

SCUOLA DI SCIENZE
Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in
Chimica Industriale
Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Sviluppo di rivestimenti PEO (Plasma Electrolytic Oxidation)
su Ti6Al4V per applicazioni biomedicali: caratterizzazione
microstrutturale e tribologica**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Andrea Garzoni

RELATORE

Chiar.ma Prof.ssa Carla Martini

CORRELATORI

Chiar.mo Prof. Alessandro Morri

Dott. Gianni Rondelli

Dott. Francesco Giovagnoni

Indice:

Introduzione e scopo.....	3
Capitolo 1- Le protesi articolari.....	4
1.1- Protesi dell'anca.....	7
1.1.1- Polietilene ad elevato peso molecolare UHMWPE.....	9
1.1.2 - Ceramici.....	9
1.1.3 - Metalli.....	10
1.2 - Protesi di ginocchio.....	11
1.2.1- Protesi monocompartimentale.....	12
1.2.2- Protesi bicompartimentale.....	13
1.2.3- Protesi totale.....	13
1.2.4 Materiali utilizzati nei dispositivi protesici.....	13
1.2.5 Componente femorale.....	14
1.2.6 Piatto tibiale.....	14
Capitolo 2- Principali leghe metalliche impiegate in impianti protesici.....	15
2.1- Acciai inossidabili.....	15
2.2- Leghe a base di Cobalto.....	17
2.3- Il titanio e le sue leghe.....	19
2.4- Correlazione tra allergie ed impianti.....	21
Capitolo 3- Attrito e usura nei sistemi tribologici.....	22
3.1- Attrito.....	22
3.2- Usura.....	25
3.2.1- Meccanismi di usura.....	25
3.2.2- Usura adesiva.....	25
3.2.3- Usura abrasiva.....	26
3.2.4- Usura tribo-ossidativa.....	27
3.2.5- Usura da fatica superficiale.....	27
3.2.6- Processo di usura da strisciamento.....	28
3.2.7- Effetto della lubrificazione.....	29
3.2.8- Effetto della rugosità iniziale.....	30
3.3- Attrito e usura nelle superfici rivestite.....	31

3.4. Usura nelle protesi.....	33
Capitolo 4- Tecnologia PEO.....	34
4.1- Parametri di processo.....	40
4.2- Effetto del bagno elettrolitico.....	44
4.3- Caratteristiche meccaniche e tribologiche del rivestimento.....	46
Capitolo 5- Realizzazione di rivestimenti PEO su lega Ti-6Al-4V.....	56
5.1 Materiali e metodi.....	56
5.2 Studio delle soluzioni elettrolitiche e del ciclo elettrico di processo.....	60
Capitolo 6- Caratterizzazione microstrutturale e tribologica.....	71
6.1 Osservazioni di superfici libere al microscopio elettronico a scansione.....	71
6.2 Osservazioni di sezioni trasversali con microscopio ottico.....	77
6.3 Osservazioni di sezioni trasversali al microscopio elettronico a scansione.....	80
6.4 Analisi di composizione delle fasi tramite XRD.....	93
6.5 Profili di concentrazione mediante GD-OES.....	97
6.6 Prove tribologiche di strisciamento non lubrificato.....	100
6.6.1 Elaborazione dei dati.....	102
6.7 Morfologia delle piste d'usura.....	108
6.7.1 Osservazione con microscopio multifocale.....	108
6.8 Osservazioni con microscopio elettronico a scansione ed analisi SEM-EDS.....	113
Conclusioni.....	122
Bibliografia.....	124
Appendice I.....	128
Appendice II.....	133

Introduzione e scopo

Lo scopo della tesi è stato quello di sviluppare mono- e multi-strati PEO (Plasma Electrolytic Oxidation) su lega di titanio Ti-6Al-4V, in sostituzione della lega CrCoMo nelle protesi d'anca e di ginocchio. Ad oggi le leghe a base di cobalto rappresentano il prodotto di riferimento nell'industria biomedicale, poiché garantiscono contemporaneamente elevate prestazioni meccaniche, grazie all'elevato modulo di Young, proprietà tribologiche di resistenza ad usura, resistenza alla corrosione e biocompatibilità. Recentemente però a tali leghe sono stati associati fenomeni di allergia da parte di un numero crescente di pazienti, a causa del rilascio ionico degli elementi di lega che la compongono, con conseguenti infiammazioni ai tessuti circostanti e successivo intervento di sostituzione della protesi. Il titanio e le sue leghe, date le ottime caratteristiche meccaniche, ma soprattutto le ottime capacità di resistenza alla corrosione e superiore biocompatibilità sono ideali per la produzione di protesi articolari. Purtroppo però il titanio presenta una scarsa resistenza ad usura, e ciò lo rende attualmente inutilizzabile per la realizzazione di protesi articolari. Il lavoro di tesi si è quindi focalizzato sulla produzione di mono- e multi-strati PEO, su substrato di Ti6Al4V, ottimizzando i parametri di processo dell'ossidazione anodica al plasma, al fine di conferire elevate proprietà di resistenza all'usura, senza compromettere la resistenza alla corrosione. Gli strati PEO sono poi stati caratterizzati attraverso analisi microstrutturali e tribologiche. L'attività di sviluppo e realizzazione dei rivestimenti è stata svolta presso l'azienda "NanoSurfaces Industries" di Cadriano (BO), mentre la caratterizzazione microstrutturale e le prove tribologiche in configurazione block-on-ring (strisciamento non lubrificato) e la successiva caratterizzazione post-prova, si è svolta presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale (DIN) dell'Università di Bologna (gruppo Metallurgia).

Capitolo 1

1. Protesi articolari

Le protesi articolari ortopediche sono dispositivi biomedicali impiantabili nell'organismo allo scopo di ripristinare una funzionalità compromessa, sostituendosi completamente o in parte ad una articolazione danneggiata, restituendone la funzionalità articolare e rispecchiando il più possibile la morfologia della zona interessata. Grazie alle conoscenze acquisite sui materiali e sulla meccanica articolare, è possibile concepire protesi in grado di riprodurre pressoché fedelmente il funzionamento di un'articolazione. Le protesi, il cui problema principale resta l'usura e la resistenza a fatica meccanica dei componenti, possono essere realizzate con diversi materiali quali acciaio inossidabile, leghe di Co, titanio, ceramica e polietilene. Gli interventi di sostituzione articolare sono sempre più frequenti e si stima che attualmente in Italia ogni anno vengano effettuate oltre 200.000 protesi, di cui oltre 100.000 di anca e 85.000 di ginocchio [1]. Nonostante i grandi successi e miglioramenti, circa il 10% degli impianti fallisce e richiede un secondo intervento chirurgico, chiamato di "revisione", per rimuovere i vecchi impianti e sostituirli. Si stima che le moderne protesi di anca e di ginocchio abbiano un tempo di vita compreso tra i 10 e i 15 anni nel 90% dei pazienti. Ciò si deve a diversi fattori:

- La maggior parte di questi interventi viene effettuato su individui anziani, i quali hanno un livello di attività minore, applicando quindi meno carichi sui loro impianti;
- Lo stato dell'arte dei materiali e le tecniche attuali hanno migliorato la qualità della fissazione dell'impianto all'osso;
- Le innovazioni tecnologiche degli impianti hanno diminuito in modo significativo la quantità di particelle di usura che si creano per l'usura delle superfici articolari.

Ma poichè un numero crescente di pazienti giovani si sottopone a questi interventi, e data l'età media più alta della popolazione, è necessario agire in modo tale che le protesi abbiano tempi di vita più lunghi. Per raggiungere questo difficile obiettivo si è cercato di migliorare la stabilità degli impianti, dopo aver osservato che, nella maggior parte dei casi, il deterioramento delle protesi è dovuto a fratture generatesi nell'interfaccia osso-impianto. La ricerca si è così mossa nel tentativo di migliorare le superfici a contatto, ma risulta difficile

evitare che ci siano eccessive sollecitazioni, dato che i sistemi articolari vengono ciclicamente caricati da pesi elevati (si pensi che, ad esempio, l'articolazione dell'anca è sottoposta, ad ogni passo, a un peso pari a sette volte quello della persona). Gli impianti protesici sono pensati per simulare il più possibile la funzione dell'articolazione naturale, tuttavia la tecnologia dei materiali e la relativa produzione impongono delle caratteristiche nei componenti protesici che possono limitare il raggiungimento di questo obiettivo [2].

I materiali impiegati per la costruzione di protesi devono possedere specifici requisiti:

- elevata resistenza meccanica;
- elevata resistenza all'usura, alla corrosione e alla fatica;
- buona biocompatibilità.

Il raggiungimento degli obiettivi appena proposti, è quindi da ricercarsi in fase di studio, nella progettazione della protesi stessa, riducendo i carichi e gli sforzi, e nella scelta di nuovi materiali in grado di ridurre al minimo l'usura e l'attrito del sistema articolare. Quando si parla di chirurgia ortopedica, non si può che far riferimento all'utilizzo di biomateriali, ovvero materiali e dispositivi che si interfacciano con i sistemi biologici per sostituire un qualunque tessuto, organo o funzione dell'organismo in modo sicuro, affidabile, economico e fisiologicamente accettabile. Un qualunque biomateriale provoca una risposta biologica dell'organismo in cui si trova ad operare, che a sua volta causa un processo di degradazione del biomateriale stesso [3]. Un aspetto fondamentale riguardo i biomateriali è quello della biocompatibilità, che indica l'attitudine di un materiale ad essere ben tollerato dai tessuti circostanti e dall'intero organismo. Infatti, un biomateriale non deve irritare i tessuti circostanti, non deve creare una risposta infiammatoria imprevista o generare reazioni immunologiche, ma soprattutto non deve risultare cancerogeno. Un biomateriale deve possedere anche adeguate proprietà meccaniche come resistenza, rigidità e resistenza alla fatica, oltre ad un determinato aspetto estetico nel caso in cui il materiale debba essere impiegato in protesi per occhi, pelle e denti. Anche la sterilizzazione, la lavorabilità e il design ingegneristico sono importanti fattori da prendere in considerazione [4]. I biomateriali si possono classificare in base alla loro natura chimica: in figura 1 sono schematizzate le principali classi.

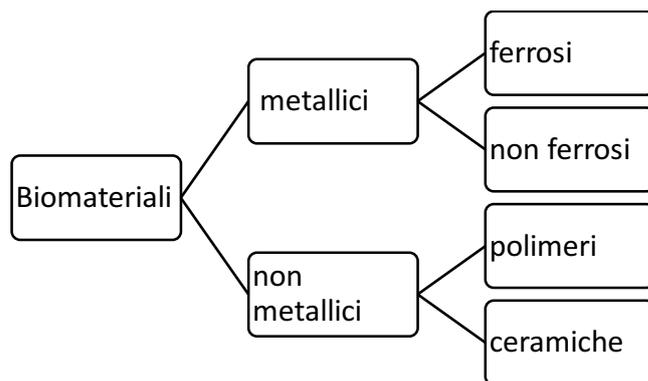


Fig. 1: Principali classi di biomateriali [3].

In tabella 1, invece è possibile osservare quali sono i principali vantaggi, svantaggi e i campi di applicazione di ciascuna tipologia di biomateriali:

Materiali	Vantaggi	Svantaggi	Applicazioni
Metallici (acciai, titanio e leghe, leghe di cobalto)	Elevate caratteristiche meccaniche, resistenza all'usura	Alta densità, corrosione in ambiente fisiologico	Mezzi di osteosintesi, protesi per ortopedia e odontoiatria
Polimerici (polietilene, UHMWPE, siliconi, acrilati)	Bassa densità, tenacità, facilità di lavorazione	Bassa resistenza meccanica, degradabilità nel tempo	Suture, drenaggi, cementi, protesi, dispositivi di filtraggio del sangue.
Ceramici (allumina, zirconia, idrossiapatite (HA))	Buona biocompatibilità, inerzia chimica, resistenza alla compressione e corrosione	Bassa resistenza meccanica, elevata densità, fragilità	Protesi ortopediche e odontoiatriche.
Compositi (carbonio-carbonio, matrici rinforzate con fibre)	Buona biocompatibilità, resistenza meccanica	Difficile lavorazione	Protesi articolari, protesi cardiovascolari.

Tab. 1: Proprietà dei biomateriali [4].

Tra i biomateriali metallici più utilizzati ci sono gli acciai inossidabili, le leghe di cromo-cobalto e le leghe di titanio. Essi trovano largo impiego soprattutto in applicazioni quali la realizzazione di strumenti chirurgici, di protesi ortopediche e dentali e di mezzi di osteosintesi. I materiali metallici infatti, presentando delle proprietà meccaniche che rendono possibile la realizzazione di protesi in grado di sopportare carichi elevati con piccole sezioni,

si prestano bene a risolvere i problemi legati alla sostituzione di tessuti duri quali ossa e denti.

I più importanti vantaggi dei biomateriali metallici sono i seguenti:

- Elevato modulo elastico (circa 100-200 GPa);
- Elevato carico di snervamento (circa 300-1000 MPa);
- Buona duttilità;
- Assenza di viscoelasticità;
- Elevata resistenza alla fatica meccanica.

In contrapposizione presentano però i seguenti svantaggi:

- Hanno mediamente un peso specifico superiore rispetto ai biomateriali polimerici;
- Sono soggetti a fenomeni di corrosione a causa del contatto con i fluidi biologici.

I biomateriali metallici però, presentano un grande vantaggio, in quanto possono essere lavorati utilizzando gran parte delle tecnologie tradizionali di lavorazione meccanica e spesso le loro proprietà meccaniche possono essere modificate opportunamente prima che il pezzo in lavorazione raggiunga la forma finale. Per garantire un'elevata biocompatibilità è necessario curare le tecnologie di fabbricazione, soprattutto per quanto riguarda la finitura superficiale. La biocompatibilità è connessa, nel caso dei metalli, al problema della corrosione *in vivo*, infatti, in questo tipo di ambiente, i fluidi organici hanno un elevato potere corrosivo nei confronti dei metalli. Le conseguenze della corrosione sono la perdita di materiale metallico da parte dell'impianto, con possibilità di perdita di funzionalità dell'impianto stesso e effetti dannosi su tessuti e organi. La resistenza alla corrosione dei metalli dipende da svariati fattori, tra cui la composizione, la microstruttura, le tensioni interne e la finitura superficiale [3-4].

1.1 Protesi dell'anca

L'anca è la seconda più grande articolazione del corpo umano dopo il ginocchio, e con il suo ruolo primario nel sostenere il carico corporeo durante le attività statiche e dinamiche, è soggetta ad elevati rischi traumatici, che possono indurre la condizione nota come osteoartrite: per questo si ricorre sempre più alla sostituzione protesica dell'anca, detta anche artroprotesi. La sostituzione totale dell'anca (total hip arthroplasty, THA) consente ai pazienti, affetti da patologie invalidanti, di migliorare la qualità di vita ripristinando la funzionalità articolare e motoria, riducendo così la sintomatologia dolorosa. L'intervento di

protesizzazione dell'anca rappresenta una soluzione reale per numerose patologie. Il notevole successo della chirurgia protesica dell'anca ha determinato un'importante evoluzione tecnologica e dei materiali.

La protesi è composta da diverse componenti:

- il cotile (componente acetabolare), a forma di coppa;
- l'inserto del cotile (polietilene, ceramica o metallo), fissato alla faccia interna del cotile, che costituisce una delle due superfici articolari della protesi;
- la testa femorale (o "testina"), che viene fissata allo stelo e, grazie alla forma sferica, si articola con l'inserto del cotile;
- lo stelo (metallico), che si inserisce all'interno del canale femorale e si integra con l'osso.

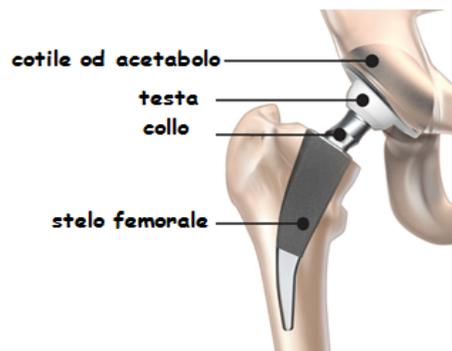


Fig. 2: Rappresentazione schematica di una protesi totale di anca [5].

I materiali attualmente in uso per la componente acetabolare sono principalmente di tre diverse categorie:

- Polietilene ad elevato peso molecolare;
- Ceramici;
- Metalli.

1.1.1 Polietilene ad elevato peso molecolare UHMWPE

L'UHMWPE è un polimero con eccezionali capacità fisiche e chimiche, tra le più rilevanti l'inerzia chimica, l'effetto lubrificante e la resistenza all'abrasione e agli impatti. Queste caratteristiche lo rendono il materiale maggiormente in uso per la componente acetabolare, grazie alle proprietà chimiche e all'elevato peso molecolare, che incidono a vantaggio delle caratteristiche di usura e di resistenza [6]. Per migliorare la qualità della componente acetabolare, sono state utilizzate diverse tecniche, quali la reticolazione chimica e l'incorporazione di fibre di carbonio [7], allo scopo di migliorare le proprietà tribologiche; infatti, l'effetto lubrificante fra le superfici riduce i fenomeni di attrito e usura. È importante cercare di ridurre l'usura dei componenti poiché essa può dare luogo a conseguenze dannose: quando le particelle di usura non vengono più riassorbite, si verifica un'osteolisi intorno alla protesi e ciò comporta molto spesso una mobilizzazione della stessa. Un ulteriore vantaggio delle componenti acetabolari in polietilene è il basso coefficiente di elasticità, non molto diverso da quello dell'osso corticale, che consente di non generare uno stress maggiore.

1.1.2 Ceramiche

L'eccellente biocompatibilità e le buone proprietà tribologiche hanno reso i materiali ceramici adatti all'impiego in campo biomedicale nella realizzazione di componenti protesici. Tra i materiali ceramici, l'allumina e la zirconia sono quelli maggiormente utilizzati nella realizzazione della coppa acetabolare, per i quali sono richieste massima purezza, elevata densità e grani cristallini di dimensioni molto piccole al fine di evitare la propagazione delle cricche e quindi le fratture del materiale (tab. 2). La principale qualità che rende l'allumina idonea alla realizzazione di protesi è la sua inerzia chimica, anche se questo materiale presenta caratteristiche di fragilità. La zirconia invece è più resistente agli urti, grazie alla maggiore durezza, alla compressione e alla flessione, ma a differenza dell'allumina è meno stabile termodinamicamente: ciò è da attribuirsi al processo di produzione. A bassa temperatura, infatti, la zirconia si presenta in forma stabile monoclinica e poi passa, a temperature intermedie, ad una forma instabile tetragonale, meno resistente all'usura e alla rottura. Alle temperature più alte, la zirconia si presenta in forma cubica. Aggiungendo una sostanza stabilizzante (es. ossido di ittrio) è tuttavia possibile stabilizzare

la forma cubica in una ampia gamma di temperature e quindi migliorare le proprietà del materiale, impedendo transizioni di fase indesiderate [8].

Property	Alumina	Zirconia
Purity (%)	>99.8	97.0
Density (g/cm ³)	3.98	6.05
Grain size (μm)	3.6	0.2 to 0.4
Surface finish (Ra, μm)	0.02	0.008
Bending strength (MPa)	595	1000
Compressive strength (MPa)	4250	2000
Young's modulus (GPa)	380	210
Hardness (Vickers hardness number)	2000	1200
Fracture toughness K_{IC} (MN/m ^{3/2})	5	7

Tab. 2: Principali caratteristiche chimico fisiche di allumina e zirconia [8].

1.1.3 Metalli

I materiali metallici impiegati prevalentemente per la componente acetabolare sono le leghe di Co e le leghe di titanio, mentre l'acciaio inossidabile è utilizzato solamente per le componenti femorali. Gli steli femorali generalmente sono realizzati in materiale metallico poiché, sono richieste proprietà elevate di resistenza ai carichi ciclici applicati, per questo i materiali ceramici e polimerici risultano inadeguati per tale applicazione. Le tre tipologie di materiali metallici utilizzati sono:

- I. Acciaio inossidabile austenitico;
- II. Leghe di cobalto-cromo-molibdeno;
- III. Leghe di titanio.

Una sostanziale distinzione tra le protesi d'anca può essere effettuata sulla base della parte di articolazione sostituita: per questo, si parla di protesi totale d'anca o artroprotesi, che consiste nell'asportazione e la sostituzione sia della testa del femore che della coppa acetabolare. D'altro canto invece le protesi parziali o endoprotesi, sostituiscono con una superficie artificiale solo metà dell'articolazione dell'anca, solitamente la componente femorale accoppiandola con l'acetabolo fisiologico del bacino. Generalmente l'artroprotesi

viene effettuata nella maggior parte dei casi anche su pazienti giovani a causa di possibili cedimenti, che richiederebbero inevitabilmente interventi di revisione. Un'altra fondamentale suddivisione si basa sul metodo di fissaggio dello stelo: si ha quindi una distinzione tra protesi cementate e non cementate. Nel caso di protesi cementate lo stelo e il cotile possono essere saldamente fissati all'osso utilizzando il cemento polimetilmetacrilato (protesi cementata), mentre nelle artroplastiche non cementate, la protesi si interfaccia direttamente con l'osso, semplicemente inserendo le componenti protesiche nella sede opportunamente preparata. Queste ultime sono generalmente realizzate in titanio e presentano una superficie porosa e un rivestimento (di solito in HA) per favorire la crescita di tessuto osseo intorno alla protesi, dando così luogo ad un fissaggio biologico. In questo modo si assicura sia la stabilità primaria (cioè a breve termine) della protesi inserita mediante press-fit, sia una stabilità secondaria a lungo termine; grazie ad un ancoraggio biologico dovuto alla crescita e al rimodellamento del tessuto osseo che circonda la protesi [2].

1.2 Protesi di ginocchio

Il ginocchio è l'articolazione più grande e robusta del corpo umano, interposto tra la coscia e la gamba: è racchiuso all'interno di una sacca protettiva piena di liquido, detta capsula sinoviale, ed è caratterizzato dalla presenza di un complesso giunto articolare, e le sue parti sono unite da tendini e legamenti. Dal punto di vista meccanico, quest'articolazione è molto complessa e ad una grande stabilità associa anche una buona mobilità, grazie all'interazione tra muscoli e legamenti, ma è sottoposto a importanti forze dovute al peso del corpo. Per questo il ginocchio è l'articolazione più facilmente soggetta a lesioni e traumi, che si manifestano nel paziente sotto diverse forme: i più frequenti sono gonfiore, dolore, debolezza e rigidità. La protesi di ginocchio è un dispositivo artificiale impiantabile che sostituisce totalmente o in parte l'articolazione, con l'obiettivo principale di riprodurre il più fedelmente possibile tutti i movimenti dell'articolazione. La sostituzione articolare protesica risulta inevitabile in caso di degenerazione avanzata e diffusa dell'articolazione. Le principali cause sono: artrosi primitiva, artrite reumatoide, infiammazioni o traumi, o quando altri trattamenti non sono realizzabili o hanno fallito [9], poiché le funzionalità dell'articolazione vengono compromesse irrimediabilmente. Tale scelta però, porta

all'inserimento di un corpo estraneo nell'organismo e ad esso possono essere connessi problemi di biocompatibilità, soprattutto in soggetti giovani. La protesizzazione del ginocchio consiste nel ricostruire chirurgicamente l'articolazione formata dai condili femorali, dal piatto tibiale ed eventualmente dalla rotula, mediante il posizionamento di componenti artificiali metalliche e di polietilene. In base alla gravità, l'articolazione può essere sostituita in parte o nella totalità, e si hanno così protesi di ginocchio monocompartimentali, bicompartimentali e totali (Figura 3).



Fig. 3: Compartimenti sostituiti, da sinistra a destra: protesi totale; protesi bicompartimentale e protesi monocompartimentale [10].

1.2.1 Protesi monocompartimentale

La protesi monocompartimentale rappresenta un'opzione per una piccola percentuale di pazienti, ossia per coloro nei quali l'artrosi coinvolge un solo compartimento. In uno studio condotto da Hendel et al. [11], con pazienti affetti da artrosi monocompartimentale mediale, con un modesto interessamento degli altri due compartimenti, questo tipo di protesi ha mostrato buoni risultati; ma è da sottolineare che i pazienti erano principalmente anziani e svolgevano attività casalinghe. In generale però l'utilizzo delle protesi monocompartimentali rappresenta dunque un intervento che rimanda il momento di una protesi totale di circa 10 anni; in questo modo, quando sarà necessario l'intervento di TKA (Total Knee Arthroplasty), la curabilità dell'impianto sarà sicuramente maggiore. Una protesi mono associata ad una totale può quindi allungare il tempo di vita dell'intero sistema di circa 20-30 anni [9].

1.2.2 Protesi bicompartimentale

Questa protesi viene scelta quando, oltre al compartimento femoro-rotuleo, viene sostituito anche uno dei due comparti femoro-tibiali.

1.2.3 Protesi tricompartimentale o totale

E' una protesi in cui vengono sostituiti tutti e tre i compartimenti, e prevede una componente femorale in lega metallica che replica i condili, una componente tibiale in metallo con una superficie piatta ed un inserto in polietilene. La rotula può essere sostituita a seconda dei casi; nel caso in cui venga mantenuta quella naturale, essa si interfaccia con il solco intercondiloideo artificiale della protesi. In caso di sostituzione con una artificiale, questa viene rivestita da un bottone in polietilene o da una sorta di *metal back* che viene cementato [9]. Un'ulteriore classificazione delle protesi può essere fatta sulla base di diversi criteri; si distinguono infatti:

- In base al vincolo presente: protesi a cerniera (vincolata), protesi posteriormente stabilizzata (semi-vincolata) e protesi di ricoprimento (non vincolata);
- In base al tipo di fissazione utilizzata: protesi cementate e non.

1.2.4 Materiali utilizzati nei dispositivi protesici

Di seguito vengono illustrati i materiali utilizzati per le tre diverse componenti protesiche: la componente femorale, l'inserto tibiale e il piatto tibiale (Figura 4).



(immagine concessa da Lima-Lto SpA)

Fig. 4: Protesi di ginocchio: dall'alto, componente femorale, inserto tibiale e piatto tibiale [12].

1.2.5 Componente femorale

La componente femorale viene generalmente realizzata in stellite (CrCoMo), una lega metallica ottenuta per microfusione a cera persa che permette di ottenere il prodotto quasi finito. La stellite presenta notevoli vantaggi dal punto di vista della biocompatibilità e resistenza alla corrosione ed è dotata di ottime caratteristiche tribologiche. A differenza delle protesi d'anca, per le componenti femorali delle protesi del ginocchio non si utilizzano gli acciai inossidabili, nonostante il minor prezzo; la principale ragione è da ricercarsi nel metodo di produzione. Gli acciai microfusi hanno infatti caratteristiche meccaniche peggiori rispetto alle stelliti, con rischio di frattura a fatica maggiore. In passato erano state prodotte componenti femorali in lega di titanio, materiale biocompatibile, biotollerabile e facilmente lavorabile, che però produce spontaneamente in superficie un sottile strato di ossido molto fragile, che rompendosi porterebbe all'aumento del tasso di usura del sistema tribologico. Date le innumerevoli caratteristiche e vantaggi delle leghe di titanio si sta tentando di risolvere questo inconveniente mediante rivestimenti superficiali del substrato, in modo tale da prevenire la formazione dell'ossido e da migliorare le caratteristiche di resistenza tribologica e a fatica. Ad oggi però, la componente femorale viene ancora realizzata in lega di cobalto ISO 5832-4, mediante la tecnica di microfusione a cera persa [9].

1.2.6 Piatto tibiale

Per la realizzazione del piatto tibiale si può scegliere di utilizzare un materiale metallico, lega di titanio (Ti6Al4V) o stellite, oppure in alcuni casi anche il polietilene. Nella maggior parte dei casi la scelta ricade sui materiali metallici rispetto a quella del PE, per le seguenti ragioni: riduzione di deformazioni di flessione sullo stelo, riduzione di sforzi di compressione sul cemento e distribuzione dei carichi all'interfaccia più uniforme [9-13]. Nonostante i vantaggi, questa scelta presenta alcuni inconvenienti, come il costo elevato dell'impianto, la riduzione dello spessore dell'inserito in PE a pari resezione ossea, l'usura, l'aumento degli sforzi di trazione a livello dell'interfaccia durante carichi decentrati. In conclusione, affinché un materiale possa essere scelto per la realizzazione di una protesi deve presentare alcuni requisiti tra i quali:

- Resistenza meccanica adeguata alle sollecitazioni imposte;

- Assenza di concentrazione delle tensioni;
- Ancoraggio stabile dei componenti;
- Minimizzazione di attrito e usura;
- Massima biocompatibilità dei materiali e dei detriti di usura;
- Restituzione della mobilità;
- Mantenimento della stabilità;
- Facilità di impianto e posizionamento dei componenti;
- Minimizzazione del trauma operatorio;
- Possibilità di revisione.

Capitolo 2

2. Principali leghe metalliche impiegate in impianti protesici

I materiali metallici utilizzati per la realizzazione delle protesi di anca e ginocchio sono generalmente leghe metalliche, che devono essere biocompatibili, resistenti sia alla corrosione localizzata che generalizzata, e possedere determinate qualità meccaniche. Le caratteristiche di resistenza e duttilità dei metalli li rendono particolarmente adatti per la costruzione di dispositivi sottoposti a carichi, per l'appunto le protesi. Come detto in precedenza, le tre grandi famiglie di materiali metallici che soddisfano tali requisiti sono le seguenti:

- Acciai inossidabili;
- Titanio e leghe a base di titanio;
- Leghe a base di cobalto.

2.1 Acciai inossidabili

Gli acciai sono leghe a base di Ferro, con un basso contenuto di Carbonio, e per definizione gli inossidabili sono acciai legati al Cr o al Cr-Ni, con un contenuto di Cromo non inferiore al 12%. Il tenore di carbonio controlla la formazione di carburi che inducono buone proprietà meccaniche, ma che sono soggetti a corrosione in ambiente biologico, mentre il cromo favorisce la passivazione, processo che converte elementi contenuti nella lega, in particolare cromo, titanio, alluminio, in ossidi che migliorano le proprietà anticorrosive. Infatti la resistenza chimica deriva dalla capacità di passivarsi (autopassivazione) in condizioni

ossidanti, coprendosi di un sottile e tenace film di ossido (Cr_2O_3), che ostacola l'ulteriore ossidazione. Un altro elemento in lega è il molibdeno, che aumenta la stabilità della pellicola passivante. Il tenore di molibdeno è modesto, in quanto questo metallo è costoso e indurisce molto la lega rendendola difficile da lavorare. Negli acciai inossidabili sono poi aggiunti altri elementi per ottenere le necessarie proprietà meccaniche, come nelle leghe per fusione, per controllare la microstruttura e per prevenire la formazione di cricche. Gli acciai inox sono utilizzati dove sia richiesta la resistenza alla corrosione e meccanica congiunta ad altre proprietà:

- resistenza meccanica ($R_m=200\div 1400$ MPa);
- lavorabilità alle macchine utensili e per deformazione plastica.

Tutti gli acciai utilizzati in chirurgia ortopedica sono forgiati, cioè lavorati per deformazione plastica, poiché gli acciai colati sono inutilizzabili, a causa delle loro eterogeneità e delle elevate dimensioni dei grani, responsabili delle loro insufficienti qualità meccaniche e della bassa resistenza alla corrosione [14-15]. Gli acciai inossidabili possono essere di tre grandi famiglie: austenitici, martensitici e ferritici. L'acciaio inossidabile di tipo martensitico è duro e tenace, risulta pertanto indicato per la fabbricazione di strumenti chirurgici, soprattutto lame per bisturi e strumenti da taglio. Tuttavia gli acciai austenitici hanno una resistenza alla corrosione superiore rispetto ai martensitici e sono quindi più indicati per la produzione di dispositivi impiantabili quali protesi articolari e soprattutto mezzi di osteosintesi. Per tale motivo, il primo acciaio impiegato per uso biomedicale è stato un acciaio austenitico, la cui composizione base è il 18% di Cr e l'8% di Ni, codificata in 18/8 (AISI 304). Questo acciaio è più robusto e resistente alla corrosione di quello al vanadio, che non viene più usato per le protesi a causa della non adeguata resistenza alla corrosione. Successivamente è stato introdotto il 18-8-3, denominato AISI 316, contenente molibdeno, che lo rende più resistente alla corrosione per vaiolatura o pitting. Negli anni '50 è stato introdotto l'acciaio AISI 316L, che contiene una minor percentuale di carbonio (0.03%): L indica infatti "low carbon", che lo rende saldabile e ancor più resistente all'ambiente salino come ad esempio le soluzioni fisiologiche del corpo umano. Le proprietà meccaniche sia del 316 che il 316L possono essere modificate solamente per deformazione plastica a freddo (rinforzo per incrudimento). La composizione degli acciai

inossidabili utilizzati in ortopedia è contenuta nelle norme ISO [15], che li classificano sulla base delle proprietà meccaniche e della composizione chimica. Nello specifico, le classi che possono essere utilizzate in tale impiego sono: ISO 5832-1 D, ISO 5832-1 E ad aumentato tenore di Mo e N, e ISO 5832-9 ad elevato tenore di N. La lega ISO 5832-1 D corrisponde all'acciaio AISI 316L, mentre la ISO 5832-1, corrisponde all'AISI 317L. Le ricerche attuali sono orientate verso la messa a punto di nuove leghe senza Ni, a causa degli effetti negativi di questo metallo sul corpo umano: a tale proposito si possono citare gli acciai inossidabili avanzati, quale l'acciaio inox 22-13-5, contenente maggiori percentuali di Cr, Mn e N, con meno Ni rispetto alla lega AISI 316L. Acciai senza Ni sono gli acciai ferritici ad alto tenore di Cr, che limita il rilascio ionico del nichel, pur presentando una notevole resistenza alla corrosione interstiziale e buona biocompatibilità. Un'altra classe è rappresentata dagli acciai a fase doppia, o duplex, con microstruttura austenitico-ferritica, con elevati tenori di Cr (20-25%), Mo (3-4%), N (0,25-0,30%) ed un basso tenore di Ni (4-7%). Questi acciai sono caratterizzati da migliori proprietà meccaniche degli acciai inox austenitici con medesimo grado di deformazione plastica a freddo, e un alto tenore di N aumenta la loro resistenza alla corrosione localizzata in vitro ed in vivo e ne migliora la lavorabilità; un esempio di tale classe è il 25Cr7Ni-Mo0,3N [15].

2.2 Leghe a base di Cobalto

Le leghe a base di cobalto sono state messe a punto da Haynes nel 1907, e sono conosciute con il nome di stelliti. Sono state utilizzate per la prima volta in ortodonzia, ma la loro buona resistenza alla corrosione, unita alla loro tollerabilità da parte dei tessuti le ha rese adatte per l'utilizzo in chirurgia ortopedica. I due elementi principali delle leghe a base di cobalto formano una soluzione solida contenente fino al 65% di Co e il 35% di Cr, mentre il Mo viene aggiunto per ridurre le dimensioni dei grani e per aumentare le proprietà meccaniche. Una delle più importanti leghe forgiate a base di cobalto è la lega CoNiCrMo (MP 35 N), contenente il 35% di Co e di Ni. Essa possiede ottime proprietà anticorrosive anche sotto sforzo, e necessita di una forgiatura a caldo, poiché incrudisce particolarmente se lavorata a freddo. Inoltre, l'elevata resistenza alla fatica la rende adatta ad applicazione in cui sia richiesta una lunga vita in esercizio; questo è il caso degli steli di protesi d'anca [15]. Le norme ASTM raccomandano quattro tipi diversi di leghe di Cobalto per applicazioni in

dispositivi impiantabili: le leghe per getti CoCrMo (F75), le leghe semilavorate CoCrWNi (F90), le leghe semilavorate CoNiCrMo (F562) e CoNiCrMoWFe (F563), le cui composizioni chimiche sono elencate in tabella 3.

Element	CoCrMo (F75)		CoCrWNi (F90)		CoNiCrMo (F562)		CoNiCrMoWFe (F563)	
	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
Cr	27.0	30.0	19.0	21.0	19.0	21.0	18.00	22.00
Mo	5.0	7.0	—	—	9.0	10.5	3.00	4.00
Ni	—	2.5	9.0	11.0	33.0	37.0	15.00	25.00
Fe	—	0.75	—	3.0	—	1.0	4.00	6.00
C	—	0.35	0.05	0.15	—	0.025	—	0.05
Si	—	1.00	—	1.00	—	0.15	—	0.50
Mn	—	1.00	—	2.00	—	0.15	—	1.00
W	—	—	14.0	16.0	—	—	3.00	4.00
P	—	—	—	—	—	0.015	—	—
S	—	—	—	—	—	0.010	—	0.010
Ti	—	—	—	—	—	1.0	0.50	3.50
Co	Balance							

Tab. 3: Composizione chimica delle leghe a base di Co [4].

Attualmente solamente due delle quattro leghe elencate vengono maggiormente utilizzate nella protesizzazione: la F75 e la F562. Gli esperimenti effettuati per determinare il tasso di rilascio di Ni nell'organismo, da parte della lega CoNiCrMo e della lega AISI 316L, in una soluzione di Ringer a 37° C (Fig. 5) hanno mostrato che, nonostante il tasso di rilascio iniziale della lega di cobalto fosse maggiore rispetto all'acciaio inox, al termine della prova il rilascio di Ni era il medesimo, nonostante le leghe di Co ne contengano una quantità tre volte maggiore [4-15]. Quindi le leghe a base cobalto mostrano un'eccellente resistenza alla corrosione, anche in ambienti fisiologici, e una buona resistenza all'usura. Le loro proprietà meccaniche sono persino superiori, soprattutto la loro resistenza a fatica. Questi materiali hanno un alto modulo elastico (220- 234 GPa), simile a quello dell'acciaio inossidabile (circa 200 GPa), e di un ordine di grandezza superiore a quello dell'osso corticale (20-30 GPa). A contatto con l'osso però, la maggior parte del carico viene applicata sui dispositivi metallici, a causa del loro alto modulo elastico, producendo così stress shielding nelle ossa adiacenti.

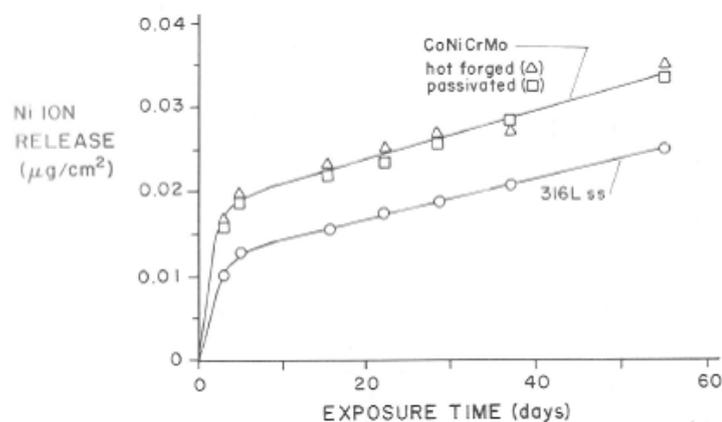


Fig. 5: confronto tra il rilascio di ioni Ni dalle leghe CoNiCrMo e AISI 316L [3].

2.3 Il titanio e le sue leghe

Le leghe di titanio sono materiali relativamente recenti, e se pur costosi sono di rilevante interesse per svariate applicazioni avanzate, dove sono richieste elevate caratteristiche meccaniche, peso ridotto e alta resistenza alla corrosione. Inizialmente il loro utilizzo era limitato al settore aeronautico, aerospaziale e militare, ma oggi il loro impiego sempre più diffuso, si sta diffondendo dall'industria chimica, galvanica, all'industria meccanica e automobilistica fino al campo biomedico.

A temperatura ambiente il titanio puro è stabile come fase alfa, con un reticolo cristallino esagonale compatto, che a 885°C si trasforma nella fase beta, cubica a corpo centrato, stabile fino a 1720°C dove fonde. È caratterizzato da un modulo di Young di 110 GPa, pari al 55% di quello dell'acciaio, presenta quindi la maggior affinità meccanica all'osso e con una eccellente duttilità. Dotato di una resistenza meccanica paragonabile a quella degli acciai, ma con circa la metà del peso, avendo una densità di $4.5\text{ Kg}/\text{dm}^3$, con un eccellente rapporto resistenza/peso fino a circa 450°C e infine, ma non meno importante un'eccellente resistenza alla corrosione. Tali caratteristiche lo rendono di grande interesse in campo ortopedico. Nelle applicazioni biomediche sono utilizzati sia il titanio cp, (commercialmente puro) sia le leghe di titanio, in particolare la lega Ti6Al4V (ISO 5832-3) e Ti6Al4V ELI, ma recentemente sono state sviluppate leghe in cui il vanadio è stato sostituito con il niobio (Ti-6Al-7Nb) ISO 5832-11, al fine di aumentare la biocompatibilità [14-15]. La lega ISO 5832-3 contiene il 6% di Al ed il 4% di vanadio (Ti6Al4V), nella quale l'Al viene aggiunto al Ti per migliorare la durezza e ridurre il peso specifico, ma ne risulta migliorato anche il modulo elastico. Inoltre, poiché i moduli elastici dell'osso e della protesi sono simili, si realizza una

più equa distribuzione del carico nelle zone interfacciali osso-impianto. L'aggiunta al titanio dell'Al e del V riduce del 50% circa la conducibilità termica e aumenta la resistenza all'usura a fatica di circa la metà [15]. L'eccezionale resistenza alla corrosione del titanio puro e delle sue leghe, anche a temperature elevate e in numerosi ambienti, è dovuta alla formazione di un ossido molto protettivo (TiO_2), aderente, continuo, con spessore nanometrico, che lo protegge da ulteriori ossidazioni e lo rende stabile in un ampio intervallo di pH. Le leghe di titanio sono in genere meno resistenti alla corrosione del titanio puro, e possono essere suscettibili, in alcune condizioni, di corrosione sotto sforzo. Una migliore resistenza alla corrosione può essere ottenuta con la presenza di specifici elementi di lega, che aumentano il potenziale di corrosione del metallo, favoriscono il raggiungimento della condizione di passività e diminuiscono anche il rischio di infragilimento da idrogeno [14].

Il titanio è alquanto sensibile all'usura, tanto da poter generare detriti indesiderati; ciò è dovuto a:

- sfregamento a livello delle superfici articolari a contatto con l'UHMWPE;
- micromovimenti nella zona di contatto con l'osso;
- abrasione con i tessuti circostanti;
- contatto metallo-metallo.

I limiti tuttora connessi con l'uso del Titanio sono legati alle sue caratteristiche tribologiche: le limitate prestazioni riguardano la resistenza all'usura, al graffio ed alle rigature che possono originarsi durante l'impianto delle componenti, e che incrementano in modo esponenziale il rilascio ionico nell'ambiente protesico. Per risolvere i problemi connessi alla bassa resistenza all'usura del titanio e delle sue leghe, si effettuano diversi trattamenti superficiali tra cui i più utilizzati sono trattamenti PEO, deposizioni di rivestimenti tramite Physical Vapour Deposition (PVD), Chemical Vapour Deposition (CVD) e plasma spray, che hanno l'obiettivo di aumentare le proprietà meccaniche del titanio. Le caratteristiche tribologiche costituiscono quindi un aspetto fondamentale per un biomateriale, e generalmente la rottura avviene a causa dell'eccessiva usura dei componenti. L'accumulo dei detriti d'usura può inoltre provocare una reazione negativa da parte dell'organismo che può portare all'infiammazione, infezioni, dolore e perdita dell'impianto protesico. Una soluzione comune a tutto ciò consiste nel modificare superficialmente i materiali, variando la composizione delle leghe e infine effettuando dei trattamenti termici o rivestimenti

superficiali [16].

2.4 Correlazione tra allergie ed impianti

Il rilascio ionico da parte dei biomateriali metallici impiantati nel corpo umano rappresenta un'importante problematica che comporta sempre più fenomeni di allergia e di ipersensibilizzazione nei pazienti, a causa degli ioni rilasciati, che possono causare vari problemi, da semplici allergie ad accumuli massicci negli organi e infine nel peggiore dei casi, formazione di tumori. La resistenza alla corrosione di questi materiali dipende principalmente dallo strato passivante di ossido che si forma sulla superficie, che però a contatto con i fluidi biologici in presenza di attrito e usura viene disgregato, così la superficie metallica rimane libera e in grado di rilasciare una grande quantità di ioni nell'organismo [17]. I biomateriali metallici maggiormente utilizzati, come detto in precedenza, sono le leghe di Co, gli acciai inossidabili, il titanio e le sue leghe: risulta quindi importante capire il meccanismo di rilascio ionico alla base delle allergie e degli effetti dannosi per il corpo umano. Molto spesso il rilascio avviene a causa di fenomeni come la corrosione, l'usura del sistema tribologico, e la sinergica interazione tra processi chimici, biologici e stress meccanici, che hanno come risultato comune il rilascio di ioni metallici dalla superficie dei materiali nei fluidi e nei tessuti circostanti. Gli ioni rilasciati possono causare risposte sistemiche e locali. L'interesse verso tale problematica è stato sollevato a causa della potenziale tossicità degli ioni rilasciati come cromo, cobalto, vanadio e nichel, infatti tali ioni possono essere trasportati in organi distanti, dove accumulandosi possono portare all'insorgere di tumori, oppure accumularsi nell'intorno del sistema protesico inducendo risposte infiammatorie locali. Risulta quindi evidente la necessità di trovare una soluzione a tale problematica: a questo proposito esistono diverse strategie.

Oggi esistono diverse tipologie di modificazioni superficiali con trattamenti come ossidazioni anodiche, termiche, elettrolitiche al plasma (PEO), deposizioni di strati sottili PVD e CVD e *plasma spray*; che hanno il vantaggio di modificare la superficie del substrato in titanio o lega, con conseguente miglioramento delle proprietà di resistenza ad attrito ed usura riducendo così il rischio di danneggiamento e di rilascio ionico nell'organismo [18]. Recentemente gli studi si sono indirizzati verso lo sviluppo di nuove leghe (Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-2.5Fe), a causa della tossicità di V e Al presenti nelle leghe Ti6Al4V e Ti6Al4V ELI, con l'utilizzo di elementi di lega non tossici quali Nb, Ta, Zr, Mo e Sn che hanno

mostrato un'eccellente biocompatibilità. Inoltre le nuove leghe, caratterizzate da una microstruttura di tipo beta, rispetto a quelle maggiormente impiegate (Ti6Al4V e Ti6Al4V ELI) che mostrano invece una microstruttura alfa + beta, presentano un minor modulo elastico più vicino a quello dell'osso, maggiore resistenza e migliore resistenza alla corrosione: per questo si prospettano come futuri biomateriali in campo ortopedico [19].

Capitolo 3

3. ATTRITO E USURA NEI SISTEMI TRIBOLOGICI

3.1 ATTRITO

La tribologia è la disciplina che studia le interazioni tra superfici a contatto, in moto relativo e sotto carico, concernente lo studio di fenomeni come attrito e usura.

L'attrito può essere definito come la forza resistente al moto relativo dovuta all'interazione che intercorre tra le due superfici a contatto in moto relativo sotto carico; e si genera da fenomeni di adesione delle asperità e da fenomeni di deformazione plastica. Per avviare e mantenere il moto relativo tra due corpi tenuti in contatto da una forza normale F_N è necessario applicare una forza tangenziale F_T , detta forza di attrito, data dalla somma di due componenti, ovvero dalla forza adesiva e di quella abrasiva [20]. La componente adesiva (F_{ad}) è dovuta alla formazione di giunzioni adesive, mentre la componente abrasiva (F_{abr}) si deve all'azione di solcatura da parte del più duro dei corpi a contatto o dall'azione di particelle abrasive. La forza di attrito, nel caso in cui la componente abrasiva risulti trascurabile, ovvero nel caso in cui i corpi a contatto abbiano durezza confrontabile, risulta essere dipendente solamente dalla componente adesiva ($F_T = F_{ad}$). Dalla teoria adesiva dell'attrito si ricava che la forza tangenziale si origina dallo sforzo di taglio T_m necessario a separare le asperità a contatto, essendo $F_{ad} = T_m A_r$.

Poiché l'area reale di contatto A_r può essere espressa anche come F_N/H (ovvero carico normale/durezza del meno duro dei due materiali a contatto), e il coefficiente di attrito è definito come $\mu = F_T/F_N$, si ricava che $\mu = T_m/H$. Da quest'ultima relazione è possibile ricavare importanti implicazioni pratiche riguardo il coefficiente di attrito, ovvero, questo risulta tanto più basso quanto maggiore è la durezza del corpo più tenero fra i due e minore è lo sforzo necessario per rompere le giunzioni interfacciali. Inoltre è possibile ridurre μ utilizzando materiali a basso sforzo di taglio (grafite, polimeri) depositandoli in spessori sottili su un

adeguato substrato duro. Il coefficiente di attrito dipende anche dal lavoro di adesione W_{12} , che esprime la tendenza a formare giunzioni interfacciali: minore è W_{12} e minore sarà il valore dell'attrito; è possibile ridurre il lavoro di adesione utilizzando materiali fra loro scarsamente compatibili.

Ciò è riscontrabile nella relazione:

$F_{AD} \propto W_{12} * A_r \cong W_{12} * F_N / H$ dove:

F_{AD} = forza di adesione

W_{12} = lavoro di adesione

A_r = area reale di contatto

F_N = carico normale

H = durezza del meno duro dei due materiali a contatto

Associata alla componente adesiva esiste anche una componente abrasiva dell'attrito (F_{abr}), che risulta non trascurabile quando i corpi a contatto presentano differenze nel valore di durezza del 20-30%, e può essere definita come la forza resistente di deformazione che si sviluppa in corrispondenza delle aree in cui le asperità dure (rappresentabili come coni) solcano il materiale più tenero dell'accoppiamento secondo lo schema rappresentato in figura 6:

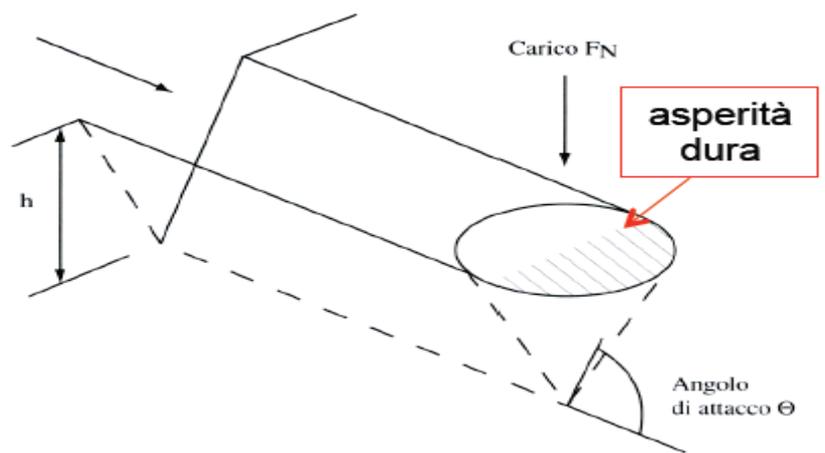


Fig. 6: schema dello sviluppo della componente abrasiva dell'attrito [20].

Il coefficiente di attrito dovuto al contributo abrasivo dipende direttamente dall'angolo di attacco che si instaura fra i 2 corpi secondo la legge:

$\mu_{abr} = 2tg(\Theta)/\pi$ e poichè $10^\circ < \Theta < 30^\circ \Rightarrow 0.2 < \mu_{abr} < 0.4$.

L'interazione abrasiva, caratterizzata da notevoli deformazioni plastiche locali, può essere divisa nella componente abrasiva a due o a tre corpi. La prima si verifica quando le asperità di uno dei due corpi a contatto siano molto più dure di quelle del materiale antagonista, o quando in uno dei due corpi siano incastonate delle particelle dure, che possono appartenere alla microstruttura del materiale (esempio i carburi negli acciai) o provenire da contaminazione esterna. L'interazione a tre corpi invece si presenta quando all'interfaccia tra i due corpi sono intrappolate particelle molto più dure di uno o entrambi i corpi che sono in grado di rotolare durante il processo di strisciamento; tali particelle possono provenire dall'esterno del sistema tribologico o dal suo interno in seguito a fenomeni di usura superficiale [20].



Fig. 7: Schematizzazione che illustra l'interazione abrasiva a due corpi (a sinistra) e a tre corpi (a destra) [20].

Per evitare l'abrasione a due corpi, è importante evitare elevate rugosità del materiale con durezza maggiore, in quanto si possono verificare fenomeni di solcatura (*grooving*) nel materiale più tenero. Nell'abrasione a tre corpi invece si manifesta il fenomeno di rotolamento (*rolling*) delle particelle, che se in grado di rotolare e non indentate su una superficie deformabile, possono generare un valore di coefficiente di attrito minore rispetto all'abrasione a due corpi.

L'attrito è influenzato da molti fattori come il carico applicato, la velocità di strisciamento, la rugosità e la temperatura. Generalmente, durante lo strisciamento i materiali metallici possono subire fenomeni di ossidazione superficiale con la formazione di uno strato di ossidi sulla superficie delle asperità, e questo comporta la modifica delle condizioni di contatto. Di conseguenza, il coefficiente di attrito risulta inferiore al valore teorico che si ha nelle normali condizioni di contatto metallo/metallo. Le caratteristiche dello strato di ossido dipendono direttamente dai parametri di processo, come severità del contatto, durezza e reattività del metallo con l'ossigeno. Un ulteriore fattore che influisce sul coefficiente di attrito è dovuto al fatto che nel caso di accoppiamento tra metalli diversi tra loro, μ è sempre determinato dal

rapporto W_{12}/H , fino a quando non si innescano fenomeni di trasferimento: il coefficiente di attrito così diminuisce al diminuire della compatibilità tra i metalli e all'aumentare della durezza del metallo più tenero.

3.2 USURA

Il secondo fenomeno tribologico da prendere in considerazione è l'usura, che può essere definita come la progressiva asportazione di materiale dalla superficie di un solido a contatto con un corpo antagonista in moto relativo e sotto un carico applicato [20]. Il fenomeno dell'usura si verifica quando la superficie di un corpo viene danneggiata da un altro corpo a contatto e il danneggiamento comporta la formazione di frammenti di usura. L'usura, come anche l'attrito, non è una proprietà assoluta dei materiali a contatto, ma dipende dalle caratteristiche del sistema tribologico e può essere misurata sia come massa che come volume di materiale, e di norma viene espressa come tasso di usura (*wear rate*) $W=V/S$, e come coefficiente di usura $k = V/(S \cdot F_N)$. L'usura può essere quantificata a fine prova attraverso il volume di usura ottenuto mediante rilievi profilometrici, oppure mediante il calcolo delle perdite di massa del materiale, oppure in continuo mediante l'impiego di trasduttori di spostamento che monitorano durante la prova tribologica l'usura di sistema.

3.2.1 Meccanismi di usura

Lo studio dell'usura ha portato all'individuazione di quattro meccanismi che determinano ogni processo:

- 1. Usura adesiva;**
- 2. Usura abrasiva;**
- 3. Usura tribo-ossidativa;**
- 4. Usura per fatica superficiale.**

La comprensione di tale meccanismi è fondamentale per prevedere e controllare in maniera adeguata ogni processo di usura.

3.2.2 Usura adesiva

Per usura adesiva si intende il meccanismo di usura tra due corpi dove sono prevalenti fenomeni di deformazione plastica e di adesione tra le asperità a contatto che svolgono

un'azione predominante nella formazione dei frammenti. Tale meccanismo è descritto dalla relazione di Archard:

$$W = V/S = K_{ad} * A_r = K_{ad} * F_N/H$$

W= tasso di usura

V/S= volume rimosso V, per unità di percorso, di strisciamento S.

La costante K_{ad} , detta coefficiente di usura adesiva, rappresenta la frazione di giunzioni adesive che danno luogo alla formazione di un frammento di usura e dipende direttamente dal lavoro di adesione W_{12} , che a sua volta dipende dal tipo di accoppiamento tribologico ed è inoltre influenzato da eventuali fenomeni di trasferimento. Inoltre si ipotizza che il coefficiente K_{ad} sia proporzionale al rapporto W_{12}/H e quindi al coefficiente di attrito μ_{ad} poichè:

$$K_{ad} \propto W_{12} \text{ e } \mu_{ad} \propto W_{12} \rightarrow K_{ad} \propto \mu_{ad}$$

Da tali relazioni si deduce che, riducendo il lavoro di adesione, è possibile ridurre sia la componente adesiva dell'usura che la componente adesiva dell'attrito.

3.2.3 Usura abrasiva

L'usura abrasiva si manifesta nel caso in cui la durezza tra il materiale più duro e il più tenero differiscano del 20-30% ed è causata da particelle dure o asperità dure che abradono la superficie del materiale con minor durezza. Anche per l'usura abrasiva è possibile distinguere fra usura a due e a tre corpi (come già indicato per l'attrito in condizioni di abrasione), e inoltre è possibile fare un'ulteriore distinzione tra usura abrasiva per materiali duttili e materiali fragili. L'usura abrasiva per materiali duttili può essere schematizzata come dovuta all'azione di un cono, che rappresenta l'asperità o la particella abrasiva, che nel suo movimento esegue una deformazione plastica del materiale abraso. Nel caso in cui tutto il materiale venga rimosso, si parla di microtaglio (*cutting*) e l'usura risulta essere massima, mentre se il materiale fluisce plasticamente ai lati del solco, siamo nel caso di aratura ideale (*ploughing*) e l'usura risulta essere nulla, nonostante la superficie del materiale risulti danneggiata [20].

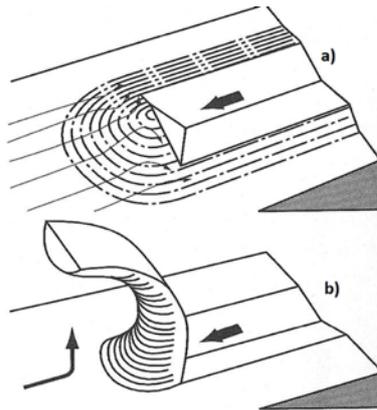


Fig. 8: schematizzazione che illustra la solcatura ideale a) (ploughing), e il micro taglio b) (cutting) [20].

L'usura abrasiva per materiali a comportamento fragile è dominata invece da fenomeni di frattura fragile con frammentazione superficiale, in quanto le asperità o particelle abrasive esercitano un'indentazione puntuale sul materiale e si può quindi verificare un contatto fragile con la formazione e propagazione di cricche radiali e perpendicolari alla superficie che possono portare alla formazione di frammenti di usura e il loro successivo distacco.

3.2.4 Usura tribo-ossidativa

Per usura tribo-ossidativa si intende un particolare caso di usura corrosiva favorita dall'interazione delle superfici a contatto con un ambiente aggressivo: in questo modo entra in gioco l'azione combinata dell'ossidazione superficiale ad opera dell'ambiente, e il contatto tribologico in corrispondenza delle due superfici a contatto. L'usura tribo-ossidativa è un tipo di usura moderata, in quanto per uno stesso accoppiamento il coefficiente di usura tribo-ossidativa (K_{ox}) risulta essere inferiore di almeno un ordine di grandezza rispetto al coefficiente di usura adesiva. Ciò avviene perchè gli ossidi superficiali che ne derivano svolgono un'azione lubrificante e protettiva, riducendo lo sforzo di taglio e quindi l'attrito e l'efficacia dei meccanismi di rimozione di materiale.

3.2.5 Usura da fatica superficiale

Un altro possibile meccanismo di usura che si può verificare è quello da fatica superficiale, che si verifica prevalentemente in condizioni di contatto ciclico, ad es. quando uno dei due corpi a contatto rotola sull'altro. Le sollecitazioni superficiali cicliche possono indurre nel materiale un danneggiamento e favorire la nucleazione e in seguito la propagazione di cricche da fatica, che possono portare alla formazione di frammenti di usura. Questo tipo di usura è caratterizzata da una limitatissima deformazione plastica nel materiale e un'evidente mancanza

di materiale, asportato nelle piste di usura. L'accumulo del danno avviene solitamente nelle zone sub-superficiali in corrispondenza della profondità Z_m dove lo sforzo T_m risulta essere massimo. Solitamente la nucleazione della cricca avviene in corrispondenza di difetti o discontinuità nella microstruttura, come per esempio inclusioni non metalliche e microporosità.

3.2.6 Processo di usura da strisciamento

Questo processo di usura verrà preso in maggiore considerazione in quanto è predominante nelle prove tribologiche svolte. I diversi processi di usura (es. strisciamento, rotolamento, erosione, etc.) possono essere ricondotti ad uno o più dei quattro meccanismi di usura precedentemente descritti. Nel caso dello strisciamento, i principali meccanismi che determinano il danneggiamento superficiale sono l'adesione e la tribossidazione. Nel caso in cui nel sistema fossero presenti anche particelle dure, si può avere usura per abrasione, che solitamente provoca un danneggiamento superiore rispetto ai soli fenomeni di adesione e tribossidazione [20]. Durante lo strisciamento tra due corpi a contatto, il volume di usura (V) aumenta con la distanza di strisciamento (s), secondo l'andamento riportato in Figura 9:

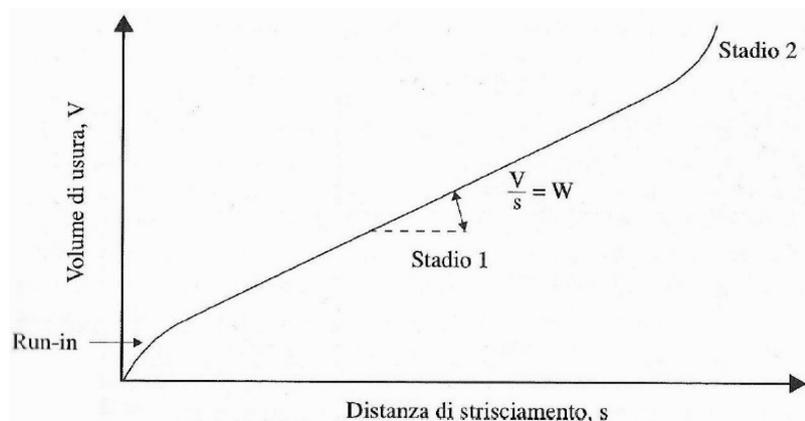


Fig. 9: Andamento del volume di usura in funzione della distanza di strisciamento [20].

Nella figura 9 è possibile distinguere tre fasi:

1. *Run-in* o rodaggio: durante questa fase il tasso di usura W è generalmente molto alto, infatti le superfici a contatto si usurano finché la conformità del contatto è ottimizzata

(si annullano possibili disallineamenti), o finché le superfici vengono liberate dalla presenza di ossidi o altri contaminanti.

2. Stadio 1. Terminata la fase di rodaggio, si raggiunge lo stato stazionario, caratterizzato da un tasso di usura solitamente inferiore rispetto alla fase di *run-in*. Questo è lo stadio principale del processo tribologico, controllato da uno dei meccanismi di usura descritti in precedenza.
3. Stadio 2. Trascorsa una certa distanza di strisciamento si può verificare una transizione nel tasso di usura, che può aumentare, come mostrato in figura, ma anche diminuire, per effetto di un cambiamento nel meccanismo di usura.

Come detto in precedenza, i meccanismi di usura principali in condizioni di strisciamento sono quelli per adesione e tribossidazione, e nel caso in cui le condizioni tribologiche di sistema facciano prevalere il secondo meccanismo, il tasso di usura è inferiore rispetto al caso di usura adesiva, e in questo caso si parla di usura moderata, in caso contrario di usura severa. In genere la formazione di uno strato ossidato sulla superficie di materiali metallici non è immediata, ma durante lo strisciamento si può osservare la presenza di una fase di *run-in* iniziale caratterizzata da usura severa (adesiva o abrasiva), seguito da uno stato stazionario caratterizzato da usura moderata (ossidativa). Quando il carico applicato (F_N) e la velocità di strisciamento (v) sono sufficientemente bassi, l'usura tribo-ossidativa dopo il *run-in* permane per tutta la durata dello strisciamento, invece se F_N e v sono particolarmente elevati, si può manifestare usura adesiva severa subito dopo il *run-in*. Come già citato precedentemente il tasso di usura (W) può essere espresso dalla relazione:

$$W = K * F_N/H$$

dove K è il coefficiente di usura, il cui valore dipende dal meccanismo che controlla il processo tribologico. La resistenza allo strisciamento di un materiale dipende dal rapporto K/H , che viene indicato con K_a e definito coefficiente di usura specifico.

Per esempio, nel caso degli acciai, il valore di K_a diminuisce fortemente all'aumentare della durezza: ciò è dovuto anche al fatto che, all'aumentare della durezza, aumenta la capacità del substrato di sostenere lo strato di ossidi superficiali.

3.2.7 Effetto della lubrificazione

La presenza di un lubrificante tra le superfici a contatto e in mutuo strisciamento riduce notevolmente l'usura del sistema tribologico, infatti esso impedisce i contatti diretti fra le

asperità, riducendo lo sforzo di taglio medio trasmesso alle singole giunzioni. Nel caso di lubrificazione fluida, l'usura per strisciamento è sostanzialmente nulla, data l'assenza di contatti tra le asperità. Invece, in condizioni di lubrificazione mista o limite si può avere usura adesiva (il lubrificante riduce di molto la disponibilità di ossigeno nelle zone di contatto: per tali motivi l'usura tribo-ossidativa è alquanto difficile), in base alla frazione di contatti metallo-metallo tra le asperità [20].

Il tasso di usura nel caso di usura da strisciamento con lubrificazione è espresso dalla seguente relazione:

$$W = (1 - \alpha) * K_{ad} * F_N / H = K_{lub} * F_N / H$$

Dove α rappresenta la frazione di area reale di contatto ricoperta dal lubrificante, e K_{lub} rappresenta il coefficiente di usura per strisciamento in presenza di lubrificazione. Il coefficiente di usura K_{lub} dipende da due fattori: la tipologia della lubrificazione e il coefficiente di usura adesiva, e diminuisce all'aumentare della durezza dei materiali e al diminuire della loro compatibilità tribologica e quindi dal lavoro di adesione W_{12} [20].

3.2.8 Effetto della rugosità iniziale

L'affidabilità e la durata di innumerevoli apparecchi e macchine dipendono oggi, oltre che da altri fattori, dalle caratteristiche superficiali di finitura delle loro superfici. Quanto più "lisce" risultano in generale le superfici che tra loro si accoppiano, tanto meno esse risultano sensibili ai fenomeni di attrito e usura. Ogni materiale riceve, in funzione della lavorazione meccanica e tipologia di rivestimento, una specifica rugosità superficiale. I parametri superficiali definiti dalle norme di rugosità DIN-ISO, consentono di determinare le caratteristiche delle superfici in modo da poterle misurare e confrontare. Uno dei parametri più importanti è rappresentato dalla rugosità media aritmetica R_a , che fornisce un valore di finitura superficiale medio che non discrimina però il tipo di irregolarità. L'indicazione di un grado di rugosità basso, comporta quasi sempre un aumento dei costi di produzione ed è quindi bene prescrivere valori di rugosità bassi solo per quelle superfici che effettivamente lo necessitano da un punto di vista funzionale (valore più grande possibile compatibilmente con le funzionalità del pezzo). In genere è richiesta una rugosità di circa $0,1 \mu\text{m}$, nel caso di utensili di precisione, ma anche per il caso specifico di protesi articolari. L'effetto della rugosità superficiale sull'attrito, ma anche sull'usura, è particolarmente importante nel caso di accoppiamento tra metalli (o ceramici) e polimeri: infatti, si osserva un valore di rugosità

ottimale, in corrispondenza del quale l'attrito è minimo. Ad esempio nel caso di accoppiamento tra UHMWPE e un acciaio inossidabile, è stato riscontrato un valore minimo di attrito per un valore ottimale della rugosità intorno a $Ra=0,2 \mu\text{m}$. Ciò si deve al fatto che quando la rugosità dell'antagonista in acciaio è troppo bassa, il trasferimento (benefico) di materiale dal polimero all'acciaio non viene innescato, mentre quando la rugosità è troppo elevata le asperità dure dell'acciaio esercitano un'azione abrasiva e l'attrito aumenta [20].

3.3 Attrito e usura nelle superfici rivestite

In presenza di superfici rivestite, le valutazioni tribologiche da prendere in considerazione risultano diverse che nel caso di sole superfici massive a contatto tra loro. Questo perché l'attrito e l'usura sono influenzate da determinati fattori come: durezza e spessore del rivestimento, durezza del substrato e rugosità della superficie rivestita. Questi parametri e le combinazioni di essi giocano un ruolo fondamentale nelle proprietà tribologiche del sistema. Il rapporto fra la durezza rivestimento e quella del substrato è uno dei parametri principali nel determinare il comportamento tribologico di un sistema rivestito. Sono diverse le combinazioni che si possono presentare [21]:

- Rivestimento *soft* su substrato *hard*.
- Rivestimento *hard* su substrato *soft*. Questa situazione è tipica per le leghe leggere (ad esempio Al, Ti, Mg), in cui l'applicazione di un rivestimento duro (come ad esempio un TiN depositato CVD/PVD; PEO) genera alcune implicazioni. Infatti il substrato a bassa durezza come nel caso del titanio, sotto l'azione del carico applicato si deforma e, conseguentemente, il rivestimento duro, per seguire l'andamento del substrato sottostante, si frattura (fig. 10). Il rivestimento duro fa diminuire la deformabilità superficiale e riduce l'usura soprattutto in condizioni abrasive, tuttavia, se il substrato *soft* si deforma nelle condizioni di contatto, il rivestimento, pur aderendo correttamente, può subire cedimenti per frattura (effetto “*ice-on-mud*”, vetro su materasso o “*crème brûlée*”). In genere quindi è importante valutare sia il tipo di rivestimento che il substrato su cui si effettua il trattamento, perché se il substrato non è in grado di sopportare il carico applicato, occorre studiare una soluzione tribologica finalizzata ad aumentare la resistenza del materiale, come ad esempio interporre uno strato a durezza intermedia o comunque superiore a quella del substrato che fungerà da supporto.

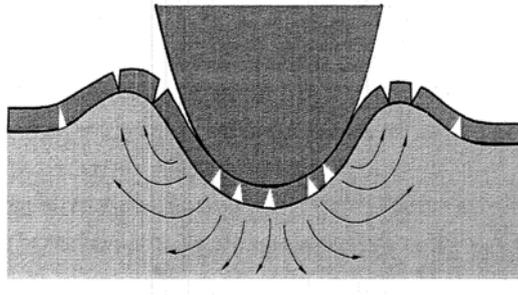


Fig. 10: modalità di deformazione del rivestimento *hard* su substrato *soft* [22].

Anche lo spessore del rivestimento gioca un ruolo cruciale nella tribologia delle superfici rivestite, infatti se lo strato depositato presenta spessori elevati, può provvedere autonomamente al supporto del carico, mentre uno strato sottile trasmette completamente al substrato tutto il carico applicato. Lo spessore del rivestimento influenza la distribuzione delle tensioni in superficie e all'interfaccia rivestimento-substrato, condizionando attrito ed usura. A riguardo possono presentarsi differenti possibilità:

- Rivestimento *soft* sottile su substrato *hard* (superfici lisce senza detriti).
- Rivestimento *hard* sottile su substrato *soft* (superfici lisce senza detriti). Come detto in precedenza, se il rivestimento è sottile, non è in grado di supportare il carico e la deformazione coinvolge il substrato. Il rivestimento duro contribuisce a interrompere il contatto substrato-antagonista (può limitare la componente adesiva) e a ridurre, grazie alla sua alta durezza, la componente abrasiva per deformazione plastica; tuttavia, l'alta resistenza allo sforzo di taglio del rivestimento duro non dà luogo ad ulteriori riduzioni dell'attrito (fig. 11b). Il rivestimento quindi si flette per seguire la deformazione del substrato; la ripetuta deflessione può portare a fenomeni di fatica superficiale con innesco di fratture nel rivestimento [21].

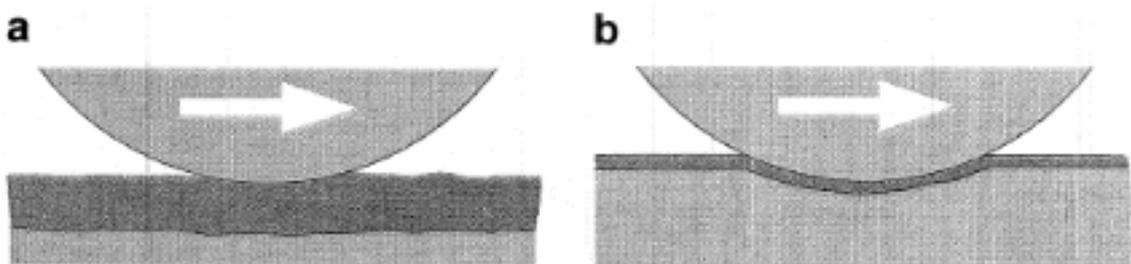


Fig. 11: Influenza dello spessore del rivestimento sull'attrito. Rivestimento *hard* su substrato *soft*: a) strato

spesso, supporto del carico da parte del rivestimento; b) strato sottile, deformazione del substrato [21].

- Rivestimento *hard* spesso su substrato *soft* (superfici lisce senza detriti). Se il rivestimento è spesso, può contribuire autonomamente al supporto del carico, per cui la deformazione non coinvolge il substrato (né il rivestimento, data la sua alta durezza). Dal punto di vista dell'attrito, quindi, la situazione è più favorevole rispetto al caso precedente. (fig. 11-a). Tuttavia, non è sempre possibile depositare rivestimenti duri e spessi: questo ad esempio è possibile con tecniche di termospruzzatura (Thermal Spray) e PEO, ma non con tecnologie PVD.

3.4 Usura nelle protesi

L'importanza della tribologia in campo ingegneristico è evidente, dato che ciascun sistema e componente è coinvolto in un'interazione tra due superfici a contatto in moto relativo sotto carico, ma anche in campo biologico tale importanza è evidente. Il termine bio-tribologia si applica a tutti i sistemi biologici in cui siano presenti componenti che in moto tra loro generino attrito e si usurino provocando frammenti e dolore. Tipici esempi di tribologia applicata ai sistemi biologici sono l'usura di protesi di ginocchio, anca, spalla, di valvole cardiache; risulta quindi importante capire come ridurre tali fenomeni e migliorare la resistenza dei materiali. Il maggior problema legato all'usura è la produzione di frammenti dovuti alla progressiva perdita di materiale da parte dell'impianto, che causano infiammazione dei tessuti, dolori articolari e infine cedimento della protesi; risulta quindi importante minimizzare i problemi legati all'usura migliorando le prestazioni dei materiali in gioco [23]. Un approccio a tutto ciò consiste nel rivestire i materiali costituenti le protesi mediante rivestimenti altamente resistenti all'usura, e più liscia sarà la superficie, e meno usura si verificherà. La relazione fra le superfici è di sostanziale importanza nel determinare il successo di una protesi di ginocchio o anca; i rivestimenti migliorano le proprietà di superficie tra cui la durezza, la bagnabilità, le deformazioni elastiche, il coefficiente di attrito e usura. I rivestimenti vengono effettuati mediante CVD (Chemical Vapor Deposition), PVD (Physical Vapor Deposition), PEO (Plasma Electrolytic Oxidation), nitrurazione laser, elettrodeposizioni, trattamenti termici in sali fusi e impiantazione ionica [24]. Mediante le tecniche di deposizione da fase vapore è possibile rivestire il substrato con rivestimenti sottili o film sottili di materiali ceramici (nitridi, carburi, ossidi, diamante policristallino),

che generalmente rientrano in un intervallo di spessore tra i 2 e 10 μm , perciò sono particolarmente adatti a migliorare la resistenza all'usura per strisciamento e all'usura abrasiva con bassi sforzi di contatto, e nel caso di applicazioni impegnative con un substrato adeguatamente duro [20]. Uno dei rivestimenti maggiormente utilizzati è il TiN, di color oro che normalmente viene depositato tramite PVD o deposizione laser, che ha dimostrato ottime proprietà tribologiche con un basso tasso di usura nell'accoppiamento con il PE: basso coefficiente di attrito, in aggiunta ad un aumento di durezza e una diminuzione nel rilascio ionico dal substrato. Lo strato ceramico infatti riduce il rilascio di ioni metallici e minimizza la proliferazione di batteri. Recentemente anche alle leghe di titanio è stata applicata con successo la tecnica di ossidazione elettrolitica al plasma (PEO) che permette di ottenere miglioramenti nella durezza anche su componenti con geometrie complesse, e incrementa significativamente la resistenza all'usura, senza però ridurre l'attrito [25]. Questo processo si basa sull'interazione tra lo strato di ossido in crescita sul metallo e le microscariche elettriche, che iniziano al di sotto del potenziale di rottura del dielettrico, che permettono di ottenere uno strato di ossido caratterizzato principalmente da fasi quali rutilo, anatasio e ossidi composti dagli elementi presenti nel bagno. Tale strato, denso e compatto, nella maggior parte dei casi permette di incrementare le scarse proprietà tribologiche del titanio e la resistenza alla corrosione, consentendone così un utilizzo in campo biomedico.

Capitolo 4

4. Tecnologia PEO

L'ossidazione elettrolitica a plasma (Plasma Electrolytic Oxidation, PEO) è un trattamento superficiale di conversione recentemente sviluppato per le leghe leggere (Al, Mg, Ti), che permette di ottenere uno strato ossidato con bassi livelli di porosità ed eccellente adesione interfacciale. In questo modo, si ottiene uno strato che può agire da barriera termica e che migliora la resistenza ad usura e a corrosione dei componenti trattati [26]. Il PEO, indicato anche con l'acronimo MAO (Micro-Arc Oxidation), consiste in un trattamento di conversione mediante ossidazione anodica, effettuato a bassa temperatura ($T < 60\text{ }^\circ\text{C}$), in un elettrolita costituito da una soluzione acquosa alcalina diluita. Tale processo si differenzia dall'ossidazione anodica convenzionale, poiché coinvolge la modificazione del film di

ossido in crescita, mediante l'applicazione di un campo elettrico alternato a bassa frequenza (circa 50 Hz). In queste condizioni si crea una successione di micro-scariche ad arco sul componente trattato (durata 0.25÷3.5 ms; volume coinvolto <0.03 mm³ secondo stime presentate nel caso di Al): le temperature raggiunte localmente danno luogo alla densificazione dello strato in via di formazione e il successivo raffreddamento rapido contribuisce a modificare lo strato prodotto, il quale sarà costituito da una combinazione di fasi amorfe e (nano)cristalline. La struttura degli strati di conversione, prodotti mediante PEO, consiste in una successione di strati, cui competono proprietà differenti: (i) strato esterno o "tecnologico" (pari al 20÷30% dello spessore totale) caratterizzato da un'elevata rugosità e di natura porosa, tale da poter eventualmente svolgere funzione di trattenimento del lubrificante; (ii) strato funzionale, che mostra i valori più elevati di durezza, in virtù della sua struttura densa e compatta. L'effettuazione di un trattamento PEO consente, quindi, di ottenere strati ossidati con spessori (fino a circa 100 µm nel caso delle leghe di Al) superiori a quelli ottenibili con ossidazione anodica convenzionale, rispetto alla quale la tecnologia PEO presenta anche il vantaggio di produrre strati di conversione relativamente uniformi caratterizzati da elevata durezza, e ottime proprietà di resistenza all'usura e a corrosione, anche su geometrie complesse. Inoltre, i costi del trattamento PEO sono comparabili con quelli dell'ossidazione anodica, con il vantaggio addizionale del basso impatto ambientale. La bassa temperatura di lavoro, inoltre, permette di estendere l'applicazione anche a substrati termosensibili, come le leghe di alluminio [26]. Il trattamento PEO è accompagnato dal verificarsi di micro scariche al plasma, e a prescindere dalla modalità di controllo dei parametri (controllo di tensione o di corrente) e dalla soluzione elettrolitica impiegata, la crescita del rivestimento avviene in modo simile. In figura 12 sono rappresentate le fasi dello sviluppo del rivestimento PEO. È noto che esiste un sottile strato di ossido protettivo sulla superficie del metallo che ha un limitato effetto protettivo, e al crescere del voltaggio, un largo numero di bolle di gas vengono prodotte: questo rappresenta il classico stadio di anodizzazione con la formazione di un film poroso isolante caratterizzata da una struttura colonnare perpendicolare al substrato. Quando si supera il potenziale di rottura del dielettrico (*breakdown voltage*), si verifica la rottura dello strato dielettrico formatosi e si verifica quindi la formazione di micro scariche elettriche. Durante questa seconda fase, il campione viene ricoperto uniformemente da scariche luminose, molto piccole e dinamiche,

che danno origine ad un elevato numero di pori piccoli ed uniformi. Successivamente il colore delle scariche gradualmente cambia dal bianco passando dal giallo, fino all'arancione-rosso, diminuendo di densità. Nel passaggio dal giallo all'arancione-rosso, la crescita del rivestimento è veloce, e tale stadio è definito come regime di micro-scariche. Contemporaneamente alla crescita del rivestimento anche la tensione raggiunge valori maggiori, con scariche più intense, ma in numero minore, che generano un rivestimento poroso. Le scariche intense provocano la formazione di crateri "a vulcano", dovuti all'espulsione di gas (in prevalenza O_2) durante la rapida solidificazione dell'ossido. Questo regime di scarica è quindi da evitare, perché dannoso per lo strato in via di formazione [27]. Infatti, l'effetto macroscopico è uno strato di ossido molto poroso e poco coeso con numerose irregolarità e crateri. Questi crateri una volta formati costituiscono dei canali preferenziali per il passaggio di corrente elettrica, quindi a quel punto le scariche tenderanno a localizzarsi in prossimità dei crateri danneggiando ulteriormente la zona circostante. Per ottenere uno strato di buona qualità è quindi necessario limitare il più possibile le scariche molto intense.

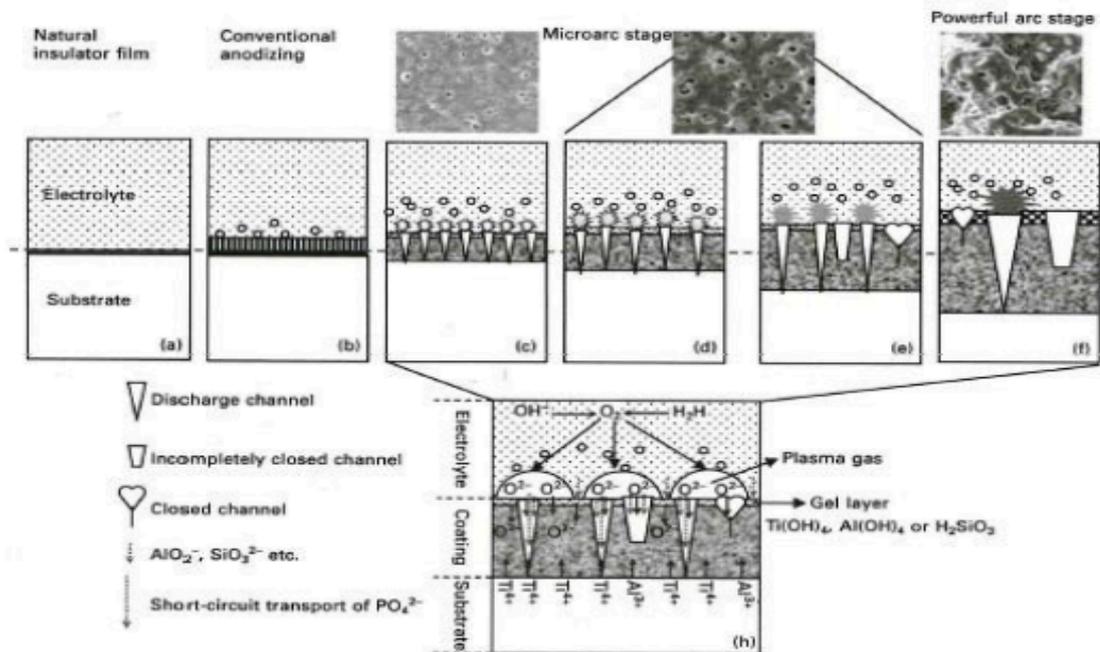


Fig. 12: Schema di crescita di strati PEO [27].

Sotto l'effetto di un forte campo elettrico, gli anioni presenti nel bagno elettrolitico scelto, come (PO_4^{3-} e SiO_3^{2-}), tendono ad essere inglobati nel rivestimento in crescita mediante fenomeni elettroforetici. Il trattamento genera localmente temperature molto elevate pari a $2 \cdot 10^4$ °C e pressioni di circa 10^2 - 10^3 MPa in tempi brevissimi e questo consente agli elementi del bagno di partecipare alla formazione dello strato di ossido che, per la presenza del bagno termostato in cui è immerso, subisce una rapida solidificazione. Ciò consente allo strato PEO di crescere di spessore e contemporaneamente la maggior parte dei gas prodotti viene espulsa; ma spesso questi rimangono intrappolati nello strato di ossidi e si genera la tipica morfologia superficiale a crateri. Al procedere del processo di ossidazione queste fasi sono ripetute continuamente e ciò permette di ottenere un rivestimento uniforme nella sua interezza. In figura 13 sono mostrate le principali fasi della crescita del rivestimento correlate al regime di scarica, in particolare nella regione I), il voltaggio sale linearmente con il tempo, e ciò corrisponde alla fase di anodizzazione tradizionale, nella quale uno strato isolante sottile viene a formarsi (fig. 12b), mentre nella regione II), il voltaggio cresce lentamente assieme al tasso di crescita dello strato di ossido, e ciò si deve al processo di crescita e dissoluzione dello strato PEO. Nella regione III) il voltaggio cresce rapidamente fino al valore critico di rottura del dielettrico, e vengono prodotti innumerevoli canali di scarica (come mostrato in figura 12c), contemporaneamente al rilascio di ossigeno. Infine nella regione IV) il voltaggio raggiunge un valore stabile e si parla di stadio del micro-arco che induce la crescita dello strato, attraverso i fenomeni di dissoluzione e fusione, in cui si verificano, nel caso delle leghe di Ti, le seguenti reazioni:

1. $\text{Ti}^{4+} + 2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{TiO}_2$
2. $\text{Ti}^{4+} + x\text{OH}^- \rightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_x]^{n-} \text{ gel}$
3. $[\text{Ti}(\text{OH})_x]^{n-} \text{ gel} \rightarrow \text{Ti}(\text{OH})_4 + (x-4)\text{OH}^-$
4. $\text{Ti}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{TiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

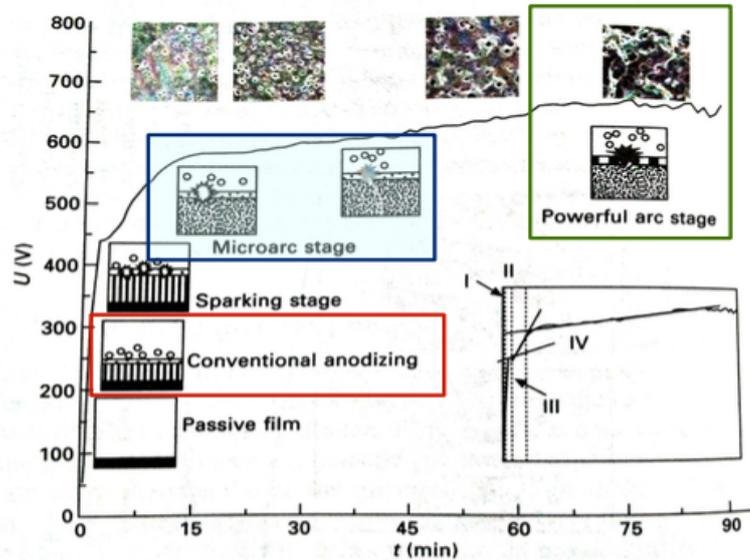


Fig. 13: Schema di correlazione tra regime di scarica e microstruttura [27].

Il rapido raffreddamento del *coating* genera uno strato nanocristallino, caratterizzato da grani piccoli ed uniformi, all'interfaccia rivestimento-substrato, e si ipotizza che tale strato possa derivare dal continuo processo di erosione del substrato ad opera delle scariche elettriche, che inducono sia un processo di crescita sia esterna che interna del rivestimento. Infatti è stato notato che i processi di crescita avvengono in maniera simultanea nelle due direzioni (fig. 14). Lo strato interno nasce dal fenomeno di erosione del substrato con formazione di un film nanocristallino, mentre gli ossidi prodotti mediante il processo di microscarica vanno a costituire lo strato esterno. Come detto in precedenza, viene prodotto anche del gas (O_2), che nella maggior parte dei casi viene espulso dai canali di scarica, ma spesso rimane intrappolato all'interno di essi, generando dei piccoli pori, come si evidenzia in figura 15.

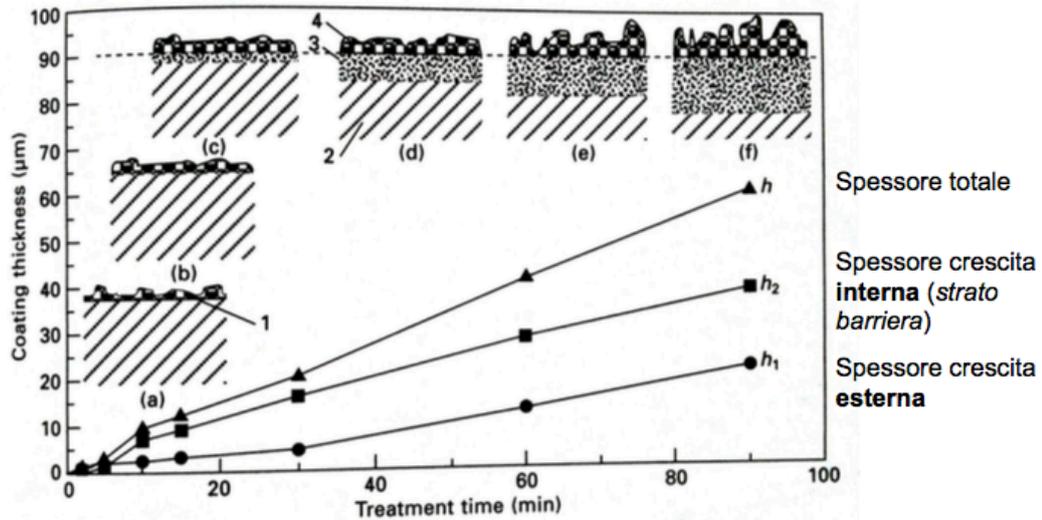


Fig. 14: Schema di crescita degli strati PEO [27].

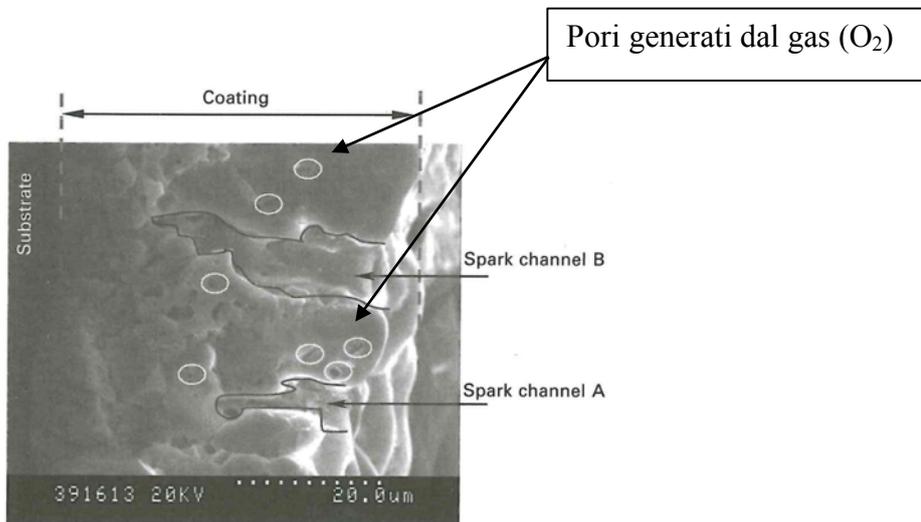


Fig. 15: Sezione trasversale di rivestimento PEO, caratterizzato dai canali di scarica e porosità [27].

È importante sottolineare che il processo di formazione del rivestimento non genera alcuna modificazione nella microstruttura del substrato, infatti i fenomeni di scarica tendono ad avvenire all'interfaccia *coating*-substrato, o comunque nelle vicinanze del substrato, generando i caratteristici canali di scarica che dissipano istantaneamente l'energia evitando così alcuna modificazione nella microstruttura del substrato. Per questo, la tecnologia PEO permette di essere applicata anche a substrati che hanno subito trattamenti termici perché non si va ad indurre alcuna modificazione microstrutturale, nella quale invece si potrebbe incorrere con altre tipologie di trattamenti superficiali.

4.1 Parametri di processo

Innumerevoli parametri e fattori influiscono sulla tecnologia PEO: da fattori intrinseci quali pH e composizione del bagno elettrolitico, a fattori estrinseci come la potenza elettrica fornita, parametri elettrici e regime di controllo; e non meno importante la temperatura del bagno. Nello specifico però, svolgono un ruolo cruciale i parametri elettrici, la composizione e la concentrazione degli elettroliti per ottenere uno specifico strato con le caratteristiche desiderate. La tecnologia PEO, a livello industriale, viene effettuata immergendo il pezzo da rivestire all'interno di grandi vasche contenenti soluzioni elettrolitiche alcaline o acide e impiegando potenti fonti di energia, in grado di fornire elevati voltaggi e quindi di generare le micro scariche elettriche che portano ad elevate temperature locali ($T = 2 \cdot 10^4 \text{ } ^\circ\text{C}$) e pressioni di circa $10^2 - 10^3 \text{ MPa}$. Ciò consente la formazione di uno strato "composito", costituito non solamente dagli ossidi del substrato, ma anche da ossidi più complessi contenenti gli elementi presenti nel bagno scelto. A livello di laboratorio invece la strumentazione è rappresentata in figura 16.

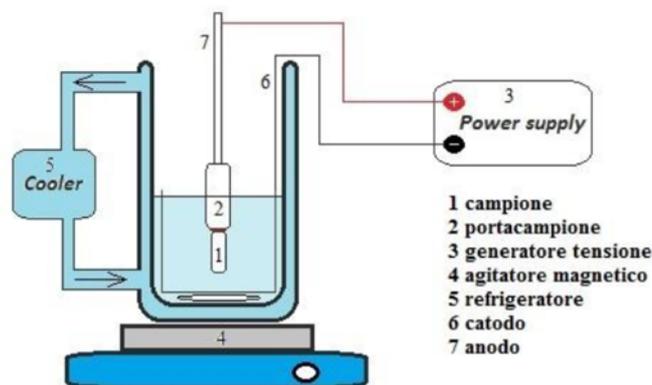


Fig. 16: Schema strumentazione per la produzione di strati PEO su scala di laboratorio.

I generatori utilizzati hanno la possibilità di raggiungere elevate differenze di potenziale (circa 700 V), e significative intensità di corrente (anche $I > 10 \text{ A}$), e possono fornire: corrente continua (DC), corrente continua pulsata (DC-*pulsed*) e corrente alternata (AC). Le caratteristiche della potenza che viene fornita al campione da rivestire influenzano profondamente la crescita, la microstruttura, le fasi presenti e le proprietà correlate [27]. Le sorgenti a corrente DC vennero sviluppate intorno agli anni '70, ma utilizzate solamente in

laboratorio per produrre sottili rivestimenti su pezzi di geometria semplice, a causa della limitata gestibilità delle scariche elettriche. Invece, con l'arrivo di sorgenti in grado di fornire corrente DC pulsata e AC, ci fu un rapido sviluppo della tecnica PEO, infatti la corrente DC pulsata (unipolare e bipolare) consente un controllo migliore sul regime di scarica e sulla durata di esso, dettato da un parametro definito come *duty cycle* (D). In questo modo è possibile usare più efficientemente l'energia e ottenere rivestimenti più densi, con una microdurezza superiore e un minor coefficiente di attrito rispetto alla semplice corrente DC, evitando il regime di scarica più intenso e distruttivo per lo strato in crescita. È stato inoltre notato che in regime di corrente DC pulsata bipolare, lo spessore del rivestimento esterno poroso si riduce attraverso l'impiego di micro scariche meno energetiche, ma più frequenti grazie all'impiego di elevate frequenze di lavoro. La corrente DC pulsata ha l'andamento di un'onda quadra come mostrato in figura 17: in questa modalità si riesce a limitare l'effetto delle scariche più intense, poiché si alternano fasi in cui si ha erogazione di corrente e fasi in cui la corrente viene interrotta o ne viene fornito il valore minimo imposto (corrente di *offset*). In regime di corrente pulsata è possibile impostare i parametri d'onda rispetto alla semplice corrente continua ovvero:

- T_{High} → il tempo per cui la macchina eroga la massima corrente/tensione necessaria a realizzare il valore impostato di corrente/tensione media;
- T_{Low} → il tempo per cui la macchina eroga la minima corrente/tensione necessaria a realizzare il valore impostato di corrente/tensione media [28] ;
- T → periodo totale ($T = T_H + T_L$), in ms;
- Duty Cycle → Rapporto tra porzione di periodo a livello alto e periodo totale ($D = T_H / T$);
- F → Frequenza, pari all'inverso del periodo $\{F = 1/(T_H+T_L)\}$, in Hertz.

Il duty cycle o ciclo di lavoro, espresso in percentuale (D%), è il rapporto tra la durata del segnale al T_{High} e il periodo totale ad onda quadra, e serve ad esprimere per quanta porzione di periodo il segnale viene erogato al livello alto; ovvero il valore di tempo della durata del segnale positivo (figura 17). Un duty cycle pari a 100% equivale ad un segnale alto continuo, mentre uno dello 0% corrisponde ad un segnale basso continuo, mentre un

D=50% significa che il tempo alto dura quanto quello basso.

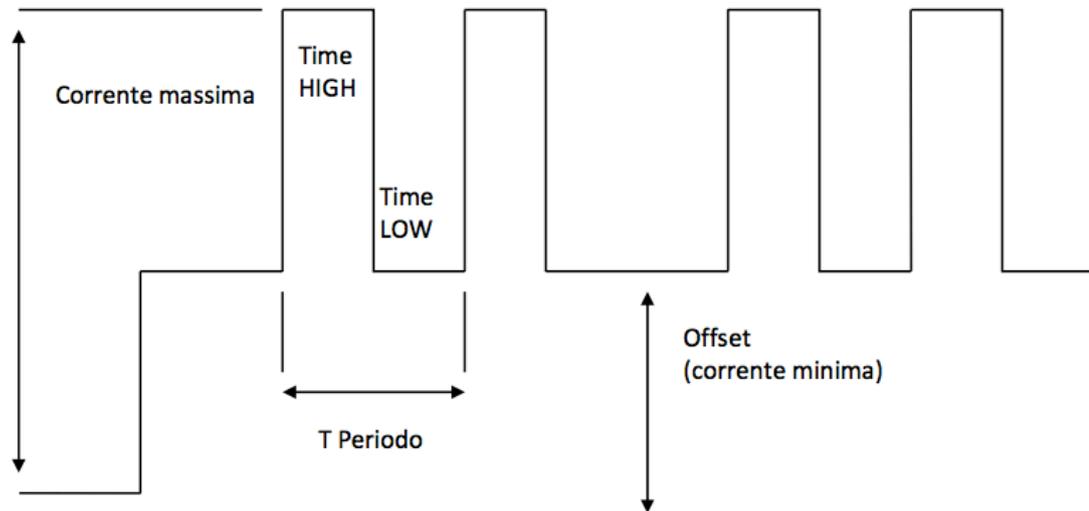


Fig. 17: Andamento di corrente DC pulsata in onda quadra [28].

La grande flessibilità nella scelta dei parametri consente di ottenere scariche di intensità adeguata ad ottenere una specifica microstruttura dello strato, influenzata maggiormente dal segnale al tempo alto piuttosto che da quello al tempo basso. Infatti, il segnale al tempo basso viene visto più che altro come l'interruzione del segnale al tempo alto, interrompendo così i fenomeni di scarica e permettendo alla superficie di raffreddarsi e inducendo una conversione degli elementi solubili negli ossidi desiderati. Inoltre quando si aumenta il voltaggio, l'energia delle micro scariche aumenta e consente allo strato di crescere raggiungendo spessori maggiori, e di conseguenza si verifica un aumento di temperatura locale, che induce un effetto plasma ancora più marcato. Tutto ciò però porta alla formazione di pori di larghe dimensioni, che determinano un'elevata rugosità superficiale, che dovrà essere ridotta attraverso processi di finitura superficiale post-trattamento. L'impiego di una corrente DC pulsata unipolare, e in misura maggiore bipolare, permette di ridurre o eliminare l'effetto delle scariche più intense che inducono una maggiore rugosità, poiché associate ad esse sono stati registrati i profili più alti di temperatura che inevitabilmente generano difetti nella microstruttura. In figura 18, è mostrata la microstruttura superficiale tipica di un processo PEO: nei casi a e b, è stata impiegata una corrente DC pulsata unipolare e si evidenziano pori di grande dimensioni, da 10 a 30 μm [29], da attribuirsi principalmente

al verificarsi di scariche molto intense denominate di tipo B. Inoltre, si nota anche la comparsa di micro-cricche superficiali causate dallo stress termico durante la fase di veloce solidificazione degli ossidi fusi prodotti nei canali di scarica più intensi. I campioni c e d, invece sono stati realizzati in corrente DC pulsata bipolare, dove registra una popolazione di pori più ridotta sia nel numero che nelle dimensioni, infatti la larghezza si aggira intorno ai 10 μm . Tale morfologia superficiale era prevedibile dato che il numero e l'intensità delle scariche B è stata ridotta grazie all'impiego di una corrente bipolare, principalmente grazie alla parte negativa e alla corrente di *offset*. Grazie alla corrente bipolare viene migliorata la qualità del rivestimento in termini di morfologia superficiale e di microstruttura in sezione trasversale, poiché si ottiene uno strato di ossidi denso, più compatto e meno poroso per effetto delle modifiche e degli aggiustamenti dei parametri di processo, riducendo principalmente le scariche più intense. Tutto ciò si riscontra in un rivestimento con maggiore microdurezza, maggiore resistenza alla corrosione e un minor coefficiente di attrito rispetto alla tradizionale corrente DC.

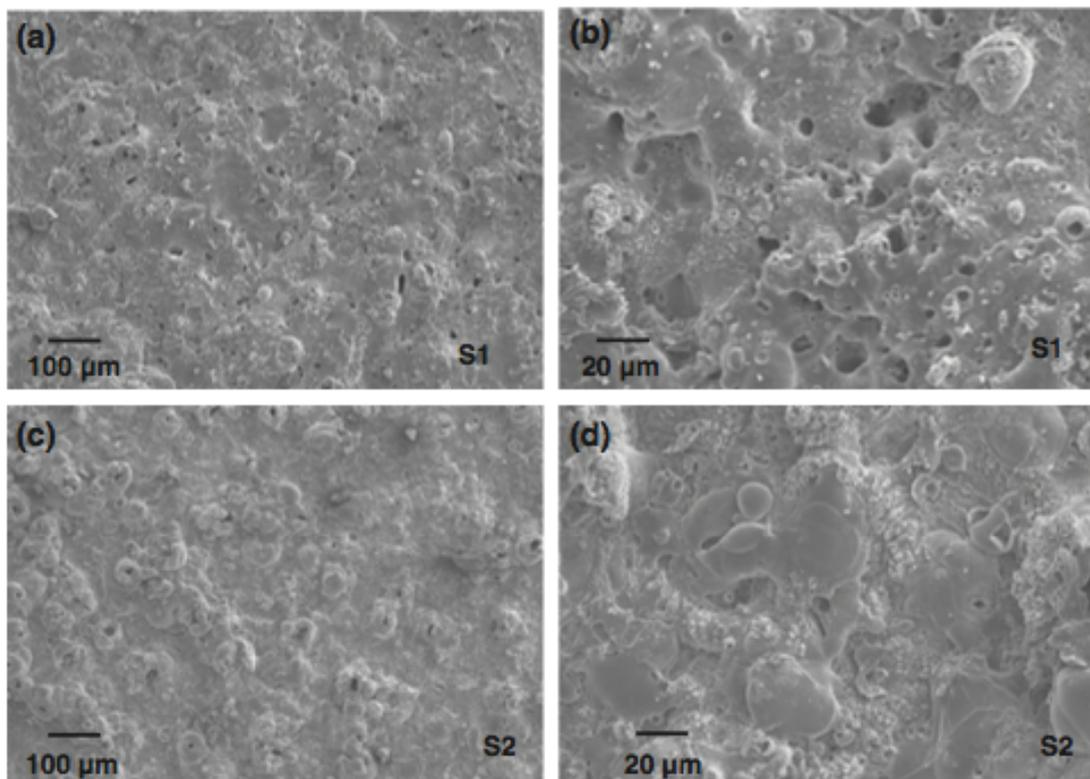


Fig. 18: micrografia SEM superficiale (a-b) in corrente unipolare (c-d) in corrente bipolare pulsata [29].

4.2 Effetto del bagno elettrolitico:

Il bagno elettrolitico è una delle componenti più importanti per la realizzazione di un'ossidazione anodica a plasma, in quanto:

- (i) promuove l'iniziale passivazione del metallo creando un sottile film isolante indispensabile per l'instaurarsi del regime di scarica;
- (ii) è il mezzo in cui la corrente fluisce per giungere dall'elettrodo al substrato;
- (iii) funge da sorgente d'ossigeno per l'ossidazione;
- (iv) consente agli elementi presenti nel bagno elettrolitico di essere incorporati nel rivestimento in crescita, modificando e migliorando le proprietà del rivestimento PEO.

Tutti questi fattori influenzano l'andamento del processo e le proprietà finali dello strato. I bagni elettrolitici sono generalmente composti da soluzioni acquose di silicati, alluminati e fosfati, poiché permettono di raggiungere in breve tempo il regime di scarica al di sopra del potenziale di rottura del dielettrico, gli anioni corrispondenti presenti in tali bagni (SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AlO_2^-) vengono facilmente incorporati negli strati PEO, aumentandone la velocità di crescita, ma soprattutto incrementando la resistenza a corrosione e usura; infine, ma non meno importante, risultano economici ed ecosostenibili [27]. Generalmente i bagni non sono costituiti da un'unica tipologia di elettroliti, ma da una combinazione delle classi sopra citate, al fine di ottenere particolari funzionalità come proprietà biocida, biomedicali e meccaniche. Per ottenere specifiche proprietà, possono essere aggiunte particelle di Na_2WO_4 o K_4ZrF_6 (per la resistenza alla corrosione e ad usura), HA per aumentare la biocompatibilità del rivestimento con i tessuti ossei e particelle di SiC e ZrO_2 per aumentare la temperatura di fusione. Dagli studi effettuati si è evidenziata la diretta correlazione tra microstruttura e fasi presenti e concentrazione della soluzione elettrolitica e densità di corrente [30]. Gli strati prodotti ad elevate densità di corrente e ad una concentrazione minore di 2 g/L mostrano una struttura densa con una morfologia a cratere (fig. 19a), mentre quelli prodotti alla stessa concentrazione, ma ad una minore densità di corrente presentano una morfologia a coralli porosa (fig. 19b). In figura 19c invece è mostrata una morfologia elettrochimicamente scolpita, realizzata ad una concentrazione di 2 g/L; sia quest'ultima morfologia che quella corallina sono caratterizzate dalla presenza di microcricche (fig. 19d).

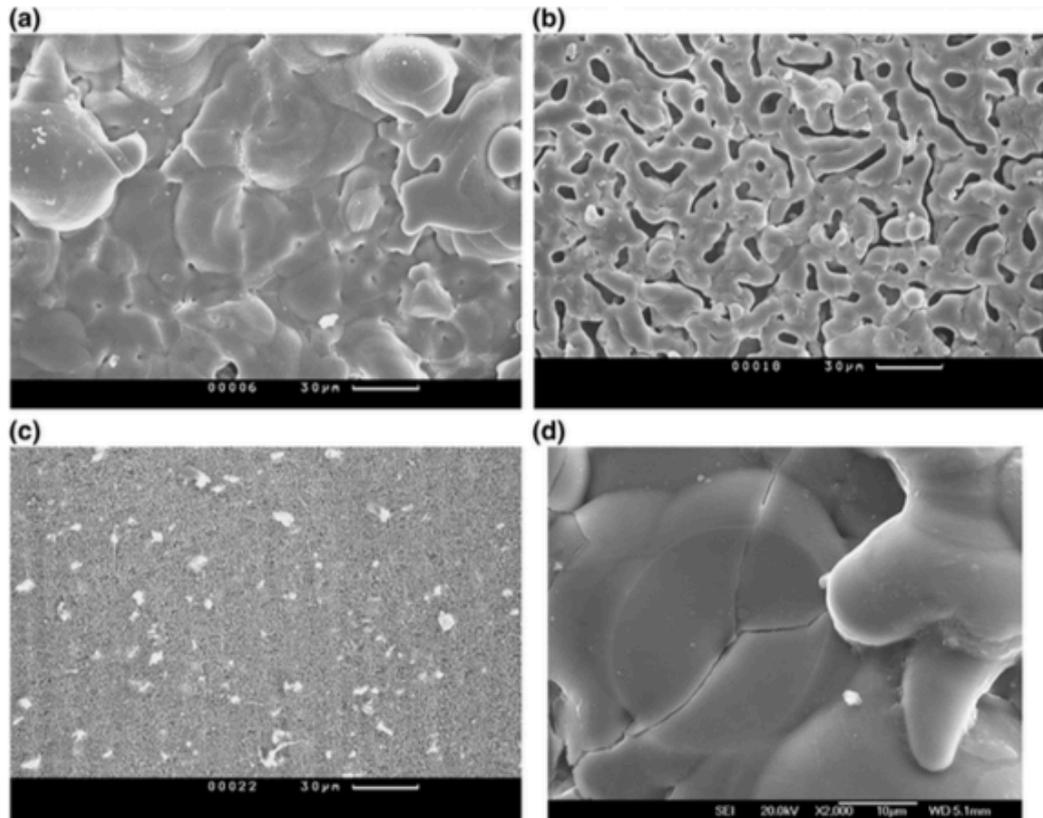


Fig. 19: Morfologia superficiale di uno strato PEO a base di allumina al variare dell densità di corrente e concentrazione dell'elettrolita: (a) denso, (b) poroso, (c) elettrochimicamente scolpita, (d) microcricche [30].

Anche le ricerche svolte da D. Krupa et al. [31], mettono in evidenza come le proprietà del rivestimento siano legate alla concentrazione della soluzione elettrolitica. Gli esperimenti sono stati eseguiti mantenendo lo stesso ciclo elettrico e la stessa soluzione elettrolitica, ma con concentrazioni differenti e hanno dimostrato che è di fondamentale importanza cercare il giusto bilanciamento tra i vari parametri di processo al fine di ottenere il rivestimento con le specifiche proprietà richieste. Liu et al. [32], hanno correlato la diminuzione del potenziale di breakdown all'aumentare della concentrazione di elettrolita (fig. 20), poiché anche la conducibilità elettrica ne risulta aumentata, richiedendo così minor energia affinché si instauri il regime di scarica ottimale.

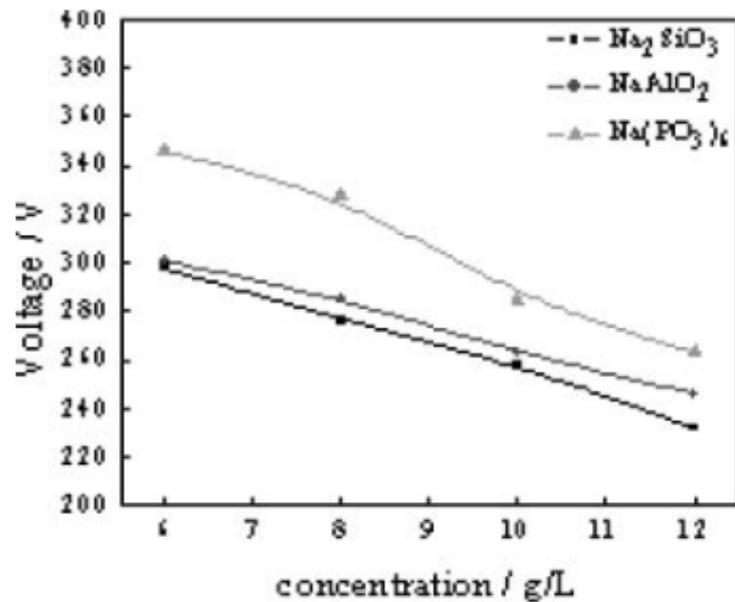


Fig. 20: Variazione del voltaggio di breakdown al variare della concentrazione di elettrolita [32].

4.3 Caratteristiche meccaniche e tribologiche del rivestimento

Gli strati realizzati mediante tecnologia PEO sono di notevole interesse in svariati settori industriali per le proprie caratteristiche di microdurezza, resistenza ad usura, corrosione, eccellente adesione interfacciale e biocompatibilità. Inoltre si possono ottenere strati che possono agire da barriera termica ed elettrica. Le proprietà di resistenza ad usura dipendono principalmente dalla durezza, che può variare dai 400 ai 2000 HV, in base al tipo di substrato e dalle fasi che compongono lo strato. Nel caso di allumina su un substrato di Al, la durezza varia tra 800-2000 HV, mentre MgO su Mg ha una durezza nettamente inferiore, 300-600 HV. Nel caso del titanio, la formazione di TiO₂ produce una durezza tra i 400 e i 700 HV. L'allumina (α -Al₂O₃) è la fase che consente di ottenere la maggior durezza (26 GPa), mentre con la fase γ -Al₂O₃ si raggiungono 17 GPa; si possono comunque aggiungere particelle di SiC o ZrO₂ per raggiungere durezza considerevoli. Per quanto riguarda la lega di Ti6Al4V di grado 5 (ricotto), utilizzata maggiormente in campo protesico e biomedicale, è stata registrata prima del trattamento una durezza di 3,5 GPa; grazie al coating PEO e allo svilupparsi principalmente di TiO₂ rutilo e TiO₂ anatasio è possibile arrivare a valori di durezza rispettivamente di 7÷11 e 3÷5 GPa consentendo quindi un discreto aumento di durezza [27].

A fronte di un incremento di durezza, lo strato PEO come detto è caratterizzato da una porosità intrinseca derivante dal processo stesso di formazione, ma al variare delle condizioni di processo e degli elettroliti scelti per il bagno, si può ridurre la dimensione dei pori. In figura 21, è evidente come un bagno a base di silicati consenta di ottenere su un substrato in Mg, una microstruttura più densa e compatta rispetto ad un bagno di fosfati caratterizzati dalla tipica morfologia a cratere determinata dal processo di scarica.

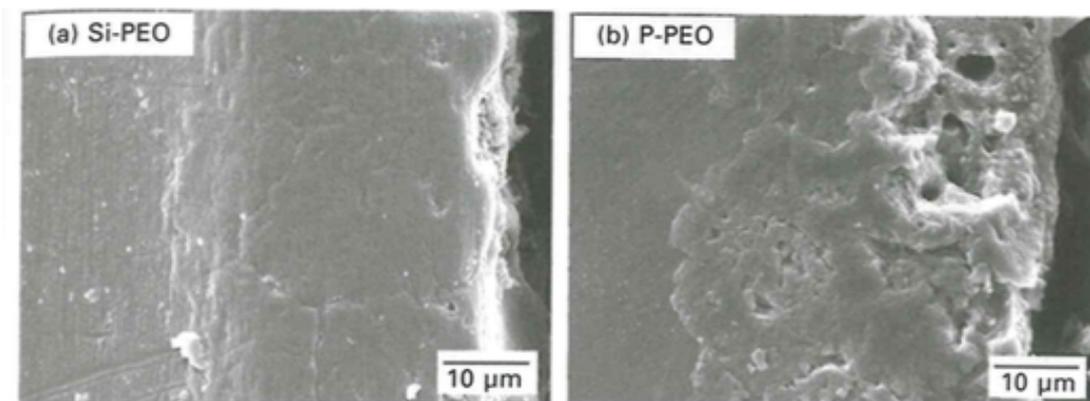


Fig. 21: Effetto dell'elettrolita sulla morfologia dello strato PEO su substrato in Mg (vista in sezione trasversale) [27].

La porosità però ha una notevole influenza sulle proprietà del rivestimento, infatti i pori sulla superficie sono ampiamente interconnessi fra loro, e come conseguenza di ciò si può registrare un calo di durezza, una bassa resistenza ad usura e alla corrosione a causa della penetrazione di liquidi corrosivi fra i pori. Per limitare la rugosità saranno quindi necessari trattamenti di finitura superficiale come sabbiatura e burattatura in grado di asportare e compattare rispettivamente lo strato poroso esterno limitando effetti di infragilimento.

L'elevata durezza e adesione consentono allo strato PEO di essere una valida alternativa al processo di anodizzazione dura per leghe di Al, infatti a seguito di studi riportati su una lega di alluminio da Krishna et al. [27] si è riscontrato che quest'ultimo trattamento riduce il tasso di usura abrasiva di un fattore 2 su una lega 6061 di Al, mentre il PEO lo riduce di un fattore 12-30, con un danneggiamento del rivestimento PEO, causato per micro frattura [27]. Negli studi condotti da Martini et al. [33], si evidenzia come il coefficiente di attrito del substrato in titanio di grado 5, nel sistema pattino su cilindro contro acciaio 100Cr6, sia di 0,5, mentre nel caso del substrato rivestito si registra un aumento fino a $0,8 \pm 1$ come mostrato in figura 22.

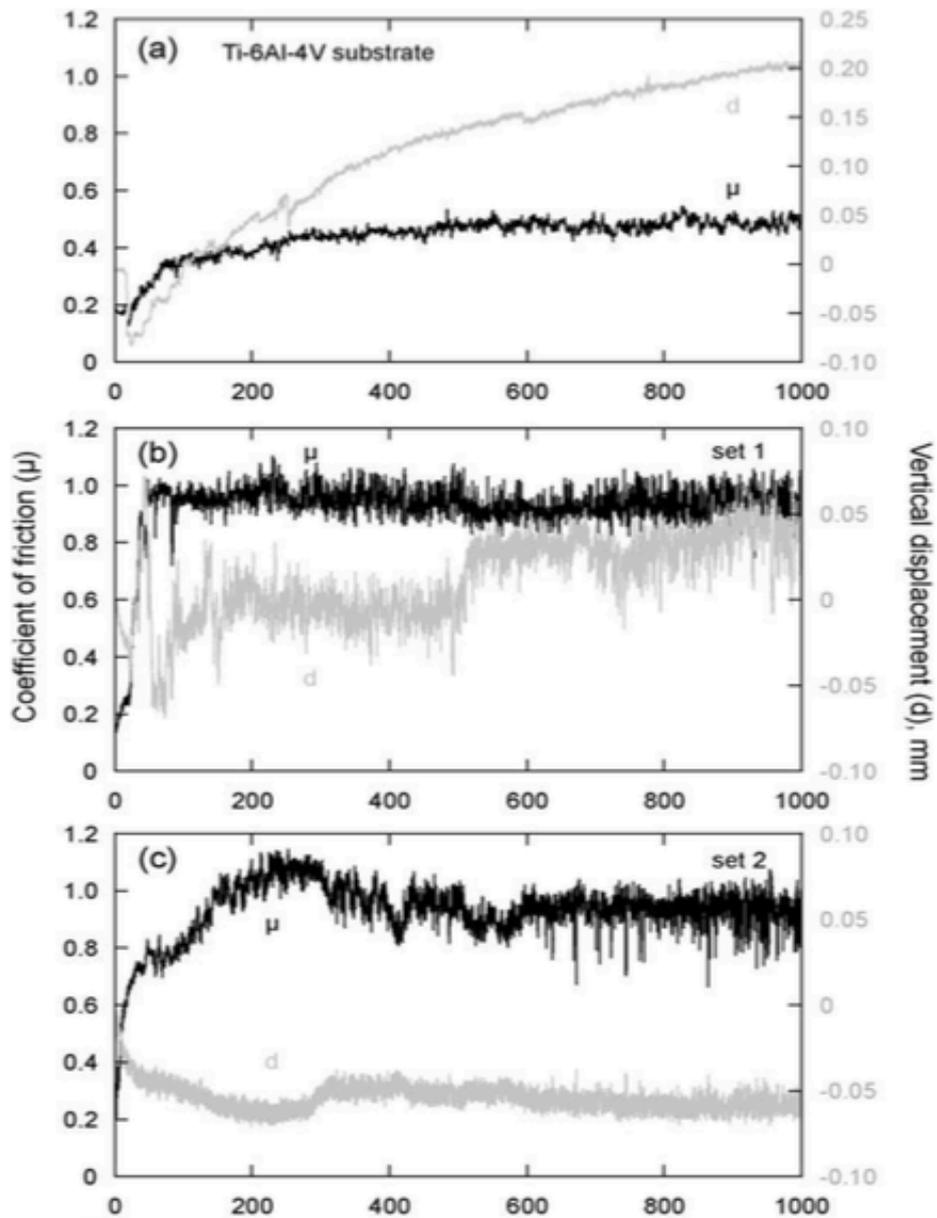


Fig. 22: Grafici coefficiente d'attrito (μ) ed usura vs distanza, (a) Ti6Al4V tal quale, (b) set1, (c) set2 [33].

Nel caso del titanio non rivestito, si è registrato un elevato tasso di usura dovuto al meccanismo di usura adesiva/abrasiva nell'accoppiamento PEO/acciaio, con conseguente deformazione plastica per solcatura e distacco di frammenti dalla lega di titanio. La morfologia del danneggiamento è mostrata in figura 23, dove i danneggiamenti sono molto più marcati a causa della pesante solcatura dovuta all'abrasione severa, e i segni di danneggiamento da adesione fra le superfici sono visibili anche tra i solchi.

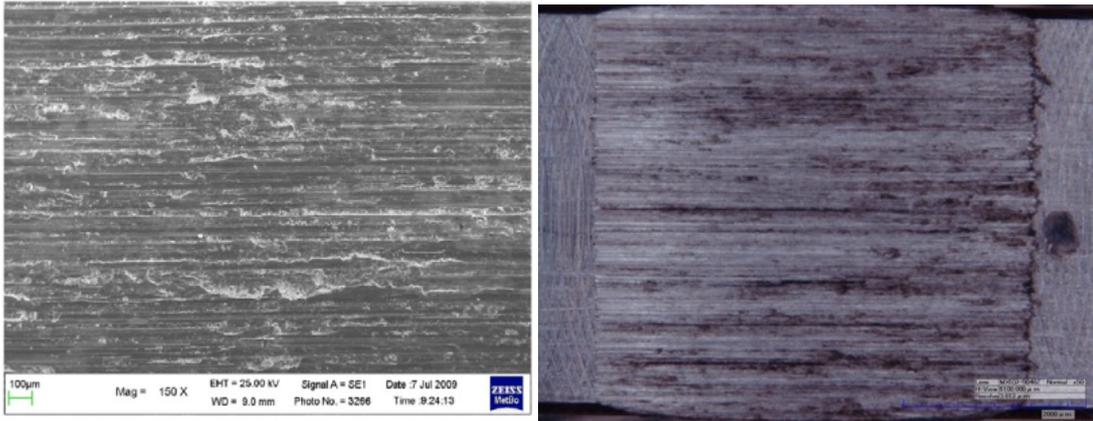


Fig. 23: Immagine SEM della pista di usura (a sinistra) e immagine HIROX (a destra) Ti6Al4V tal quale [33].

Dall'analisi delle curve di attrito ed usura (fig. 22b e c) del titanio rivestito si deduce invece che si è generato uno strato di trasferimento (ossidi di ferro) sullo strato del pattino rivestito derivanti dall'antagonista in acciaio. In fig. 24, si evince come gli eventuali segni di danneggiamento dello strato PEO siano stati ricoperti da uno strato di trasferimento verificatosi anche a bassi carichi applicati. L'osservazione degli strati di trasferimento ha permesso di spiegare la loro formazione attraverso il fenomeno di tribossidazione da parte dell'acciaio antagonista, sotto l'azione combinata di stress meccanici e calore sviluppato dall'attrito. Il trasferimento di materiale può essere limitato rimuovendo lo strato poroso derivante dal PEO, anche se tale fenomeno risulta inevitabile soprattutto sotto l'effetto di carichi elevati. Risulta comunque evidente come lo strato PEO abbia incrementato notevolmente la resistenza ad usura e la vita di un componente rivestito.

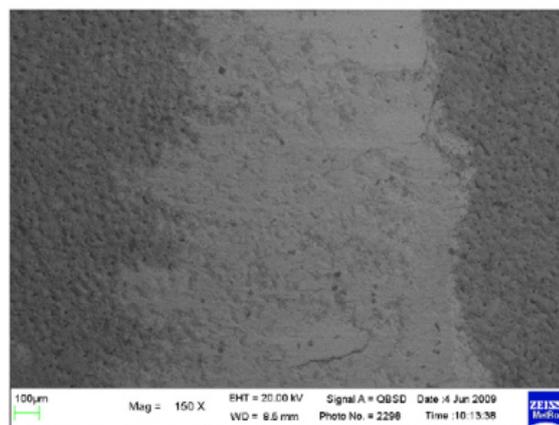


Fig. 24: Immagine SEM della pista di usura dello strato PEO-set 2 [33].

Attualmente le protesi vengono rivestite depositando mediante PVD uno strato molto sottile di TiN che consente di raggiungere notevoli durezza, anche 1200 HV, ma poiché lo strato del rivestimento è nell'ordine di pochi micron, il valore di durezza ottenuto è un valore composito rivestimento/substrato. Questo fattore influenza di conseguenza anche il comportamento tribologico del rivestimento che non consente un'adeguata resistenza ad usura, infatti dagli studi di Ceschini et al. [25], risulta che il rivestimento PVD ha ceduto a causa di fenomeni di usura abrasiva ed adesiva severa. Inoltre la presenza di detriti di forma piatta fa supporre che il fenomeno di usura sia avvenuto per delaminazione (fig. 25 a). Quindi nonostante l'elevata durezza, caratteristica indispensabile per ottenere ottime proprietà tribologiche, il sottile rivestimento di TiN non consente un'adeguata resistenza ad usura, anche a causa di un substrato non sufficientemente duro da sopportare i carichi elevati. Invece il rivestimento PEO testato sotto le medesime condizioni severe non mostra segni evidenti di usura e cedimento e la presenza di grossi detriti che potrebbero aumentare l'usura dello strato PEO (fig. 25 b) e ciò lo si deve al suo elevato spessore, che permette di sostenere in maniera adeguata il carico applicato.

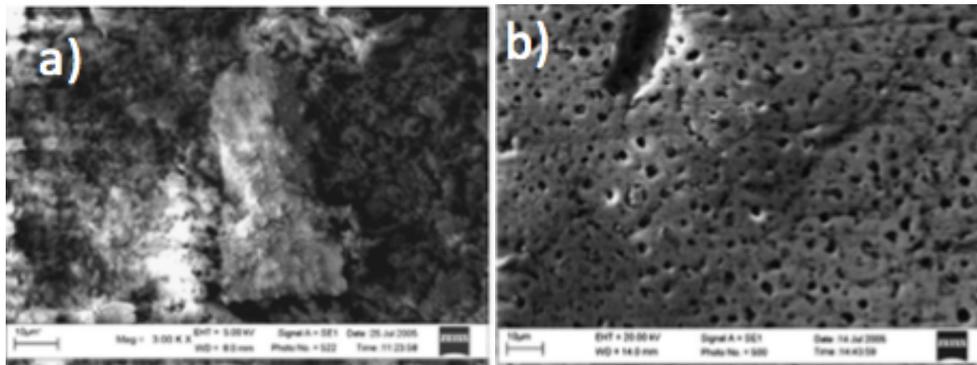


Fig. 25: Micrografie SEM della superficie usurata dello strato PVD (a) e dello strato PEO (b) [25].

I recenti sviluppi si stanno indirizzando verso la realizzazione di rivestimenti multi strato, depositando un primo strato da uno specifico bagno e successivamente un ulteriore strato da un secondo bagno appositamente scelto. Lo scopo è quello di ottenere rivestimenti più spessi e quindi in grado di sorreggere meglio il carico applicato, incrementando così le proprietà di resistenza ad usura e corrosione. La scelta però risulta ardua in quanto per ogni singolo strato occorre ottimizzare i parametri di processo come regime di scarica, controllo di corrente, di

potenziale, corrente continua o pulsata, poiché tutte queste variabili influiscono inevitabilmente sullo sviluppo di un buon rivestimento.

Altre tecniche sono state applicate allo scopo di incrementare le proprietà del rivestimento, e poiché come detto lo strato PEO risulta intrinsecamente poroso, si adatta bene ad agire come riserva di lubrificanti, con buoni risultati sulle performance tribologiche. Infatti in condizioni non lubrificate si sono registrati coefficienti di attrito di 0,8-0,9, mentre in condizioni lubrificate si sono ridotti drasticamente fino a 0,15 e si sono mantenuti stabili; ciò indica che in presenza di lubrificante gli sforzi tangenziali e adesivi tra le superfici si riducono in maniera significativa, evitando così la propagazione di microcricche [34]. Ulteriori tecniche come l'impregnazione di uno strato PEO con PTFE, la spruzzatura di uno strato superficiale di grafite, e la combinazione di uno strato depositato mediante CVD/PVD con uno PEO possono incrementare notevolmente le proprietà di questi rivestimenti. Solitamente gli strati depositati mediante PEO mostrano elevata durezza, maggiori proprietà di resistenza ad usura, ma generalmente fanno registrare anche elevati coefficienti di attrito che possono limitare la resistenza meccanica e danneggiare l'antagonista del sistema tribologico. Per questo la realizzazione di un rivestimento multistrato, combinando le eccellenti proprietà del PEO con un *top layer* a basso coefficiente di attrito CVD/PVD risulta in una possibile soluzione e miglioramento delle proprietà di un semplice strato PEO. Riguardo alla resistenza a fatica, nonostante lo strato PEO possa crescere creando uno stato tensionale residuo di compressione (parziale), il trattamento PEO porta ad un calo della resistenza a fatica, via via più marcato al crescere dello spessore dello strato (per effetto della presenza di pori e cricche nello strato), manifestando un cedimento per fatica all'interfaccia rivestimento-substrato dove si ha la nucleazione della cricca, a causa di stati tensionali di trazione. Per ovviare a questa problematica, lavorazioni a freddo come burattatura, sabbatura e pallinatura possono essere effettuati allo scopo di creare stati tensionali di compressione, che sono favorevoli per l'aumento di resistenza a fatica. Nel lavoro di Leoni et al. [35], è stato effettuato un processo di pallinatura sul substrato e poi effettuato il trattamento PEO: la morfologia dello strato ottenuto è rappresentato in figura 26, caratterizzato da una microstruttura porosa, con microcricche indicate dalle frecce bianche.

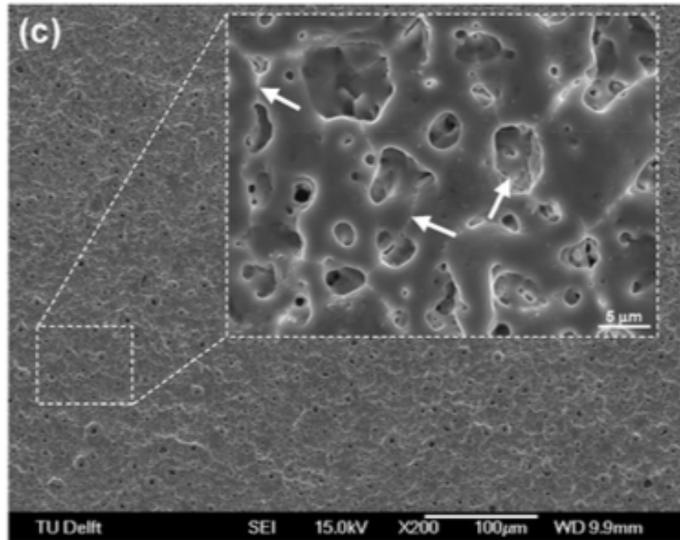


Fig. 26: Morfologia SEM di Ti6Al4V dopo pallinatura e rivestimento PEO [35].

Successivamente il campione è stato sottoposto a test di fatica che hanno evidenziato, come si evince dalle curve S-N (fig. 27), che il trattamento di pallinatura eseguito ha permesso di incrementare la resistenza a fatica del 50% rispetto ad altri trattamenti superficiali.

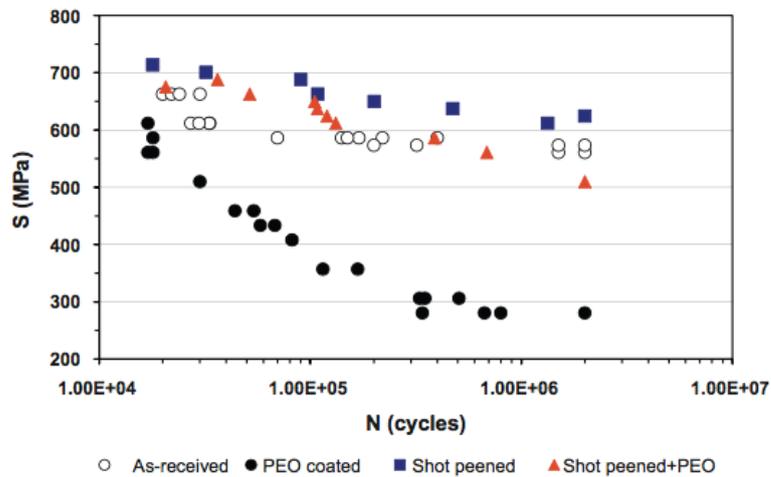


Fig. 27: curve S-N di Ti6Al4V trattato con diversi trattamenti superficiali [35].

Le lavorazioni a freddo possono essere effettuate sia pre- che post-trattamento PEO, nel primo caso per generare stati tensionali residui di compressione, nel secondo per compattare o asportare lo strato poroso più esterno migliorando quindi la morfologia del rivestimento e consentendo di evitare asperità e difetti superficiali. Oltre alle proprietà sopra citate i rivestimenti eseguiti con tecnologia PEO, consentono di ottenere altre importanti proprietà

quali barriera termica, proprietà ottiche e dielettriche, resistenza alla corrosione e osteointegrazione. Per poter agire come barriera termica un coating deve possedere particolari caratteristiche come bassa conduttività termica, buona resistenza all'ossidazione e a shock termici, e recenti studi (Curran e Clyne [27]) hanno verificato che la conducibilità termica dei rivestimenti PEO a base di mullite è di circa $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e quindi possono essere utilizzati come barriera termica. Tale proprietà è da attribuirsi principalmente alla speciale microstruttura caratterizzata da grani piccoli associata alla fase amorfa che inevitabilmente si forma durante il trattamento. Gli strati PEO possono essere realizzati in vari colori, dipendentemente dalle condizioni di processo, dal tipo di substrato, dalla composizione del bagno e ulteriori parametri, questo perché possono svolgere sia una funzione decorativa che funzionale. L'aggiunta di additivi specifici in fase di realizzazione può conferire proprietà di controllo della resistenza al calore utilizzati nel settore aerospaziale, oppure bassi valori di riflettanza ($< 0,1\%$). La porosità del coating infatti ha effetti benefici nella riflessione degli infrarossi, infatti Jin et al. [27] hanno riportato la capacità di uno strato ceramico realizzato su substrato LD31 Al di riflettere onde infrarosse attive e passive. Gli strati ceramici contenenti (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2) possiedono resistenza dielettrica superiore e risultano quindi idonei ad agire da isolanti, nello specifico i bagni contenenti SiO_2 sono quelli caratterizzati dalla resistenza maggiore (fino a 2500 V). La resistenza alla corrosione dipende fortemente dalla porosità dello strato più esterno del rivestimento, poiché permette ai liquidi corrosivi di penetrare fino al rivestimento interno più compatto, quindi risulta importante il ruolo dello strato più interno di inibire la corrosione. Le scariche più violente sono la causa dell'elevata porosità, così molti studi si sono focalizzati sullo studio dei parametri di processo come corrente alternata e pulsata al fine di limitare la formazione dello strato poroso non idoneo per finalità anticorrosionistiche. Per ovviare a questa problematica gli studi si sono focalizzati nello sfruttare il difetto più grande, ovvero le porosità, poiché queste provvedono alla formazione di siti idonei alla impregnazione da parte di liquidi sigillanti (cromati, silicati, fosfati, sol-gel e acqua bollente). Una volta sigillati, i rivestimenti PEO per esempio su substrato in Al resistono oltre 2000 ore in camera a nebbia salina, mentre analoghi rivestimenti su magnesio oltre resistono oltre 1000 ore. In figura 28 risulta evidente come il pistone non rivestito (fig. 28a), in lega di alluminio ZL108, risulti estremamente danneggiato

e corrosivo con fenomeni di ablazione del cielo dello stesso, mentre il secondo pistone rivestito non presenta alcun danneggiamento (fig. 28b) [27].

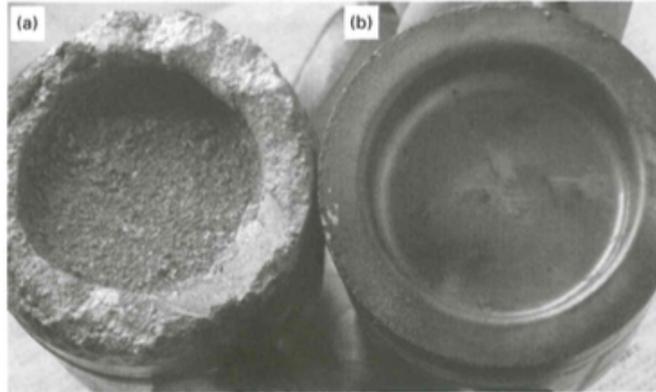


Fig. 28: Morfologia superficiale di (a) pistone danneggiato in lega di alluminio ZL108 non rivestito e (b) pistone integro rivestito con strato PEO, dopo un test di 1000 h [27].

Un'ulteriore importante applicazione degli strati PEO è quello nel settore biomedicale in applicazioni come protesi e strumenti chirurgici. Nel caso specifico delle protesi molto spesso è richiesta una adeguata biocompatibilità e integrazione con i tessuti ossei, che però non può essere raggiunta se non attraverso l'impiego di idrossiapatite, che rappresenta il 70% del tessuto osseo essendo un importante minerale costitutivo delle ossa. L'HA può essere depositata mediante diverse tecniche: può essere formata direttamente in unico stadio mediante l'aggiunta di additivi come calcio glicerofosfato e calcio acetato al bagno elettrolitico, oppure può essere formata successivamente al trattamento PEO tramite un secondo processo (sol-gel, trattamento idrotermale, trattamento termico). Quando viene prodotta tramite un unico stadio insieme alla formazione dello strato di ossidi ceramici si ottiene in superficie idrossiapatite amorfa a causa della rapida solidificazione durante il processo PEO. Questo si verifica quando la durata del trattamento è relativamente bassa, mentre per tempi più lunghi, nello strato più interno del rivestimento la fase amorfa si trasforma in fase cristallina a causa delle elevate pressioni e temperature, ottenendo così fase cristalline a base di HA e calcio apatite, mentre in superficie rimane la fase amorfa [36]. In figura 29 sono mostrate le varie morfologie che si ottengono al crescere della durata del tempo di trattamento notando anche, come mostrato in tabella 4, che al crescere del tempo di trattamento cresce lo spessore ma anche la dimensione dei pori.

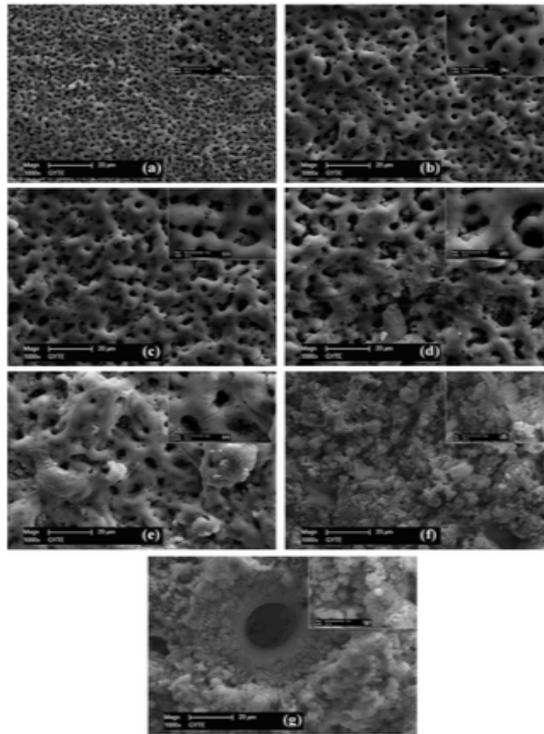


Fig. 29: Morfologia superficiale PEO: (a) 1 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 20 min, (e) 40 min, (f) 60 min and (g) 120 min [36].

Electrolyte	Current density (A/cm ²)	Duration time (min)	Average coating thickness (μm)	Average pore size of coatings (μm)
(CH ₃ COO) ₂ Ca, β-C ₃ H ₅ (OH) ₂ PO ₄ Ca, pure water	0.123	1	16.1 ± 0.32	1
		5	22.1 ± 0.48	3
		10	28.2 ± 0.57	4
		20	33.0 ± 0.72	6
		40	42.7 ± 1.70	7
		60	47.0 ± 1.90	8
		120	63.4 ± 4.10	20

Tab. 4: Parametri di processo rivestimento PEO [36].

La porosità risulta favorevole per la crescita e rigenerazione di nuove cellule ossee, in grado quindi di favorire la osteointegrazione della nuova protesi con i tessuti circostanti.

Capitolo 5

5. Produzione di rivestimenti PEO (Plasma Electrolytic Oxidation) su lega Ti-6Al-4V

Il lavoro sperimentale è stato preceduto da una attenta analisi e indagine bibliografica al fine di trovare i parametri di processo ed elettrolitici ottimali per la realizzazione di rivestimenti mono- e multi-strato PEO, per l'incremento della resistenza ad usura.

5.1 Materiali e metodi

Tutti i rivestimenti sono stati realizzati impiegando come substrato la lega di titanio Ti-6Al-4V, la cui composizione chimica, fornita dal produttore, è riportata in tabella 5:

	Al %	C%	Fe%	H%	N%	O%	V%	Ti%
Min	5,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,5	Rimanente %
Max	6,75	0,08	0,30	0,15	0,05	0,20	4,5	Rimanente %

Tab. 5: Composizione chimica nominale della lega Ti-6Al-4V utilizzata (% in peso).

La procedura operativa di rivestimento viene eseguita su provini (figura 30) caratterizzati da un diametro di 8 mm, 10 mm di altezza e un'area superficiale pari a 3 cm².



Fig. 30: immagine del provino non rivestito.

Il sistema operativo impiegato per la produzione dei rivestimenti era composto essenzialmente da una cella di anodizzazione, costituita da un becher incamiciato in cui scorreva acqua, per poter raffreddare il sistema e mantenerlo ad una temperatura prestabilita; un raddrizzatore Alintel S-7000 per la gestione dei parametri elettrici in grado di fornire fino a 10 A di corrente a 700 V, per una potenza massima pari a 7 kW. Erano presenti anche un

computer e una scheda acquisizione dati e un sistema refrigerante dotato di pompa per mantenere il bagno elettrolitico alla temperatura scelta di 5 °C. Inoltre per mantenere in costante agitazione la soluzione del bagno, la cella di anodizzazione era dotata di agitatore magnetico in modo da garantire una concentrazione uniforme degli elettroliti e una più omogenea distribuzione delle temperature.

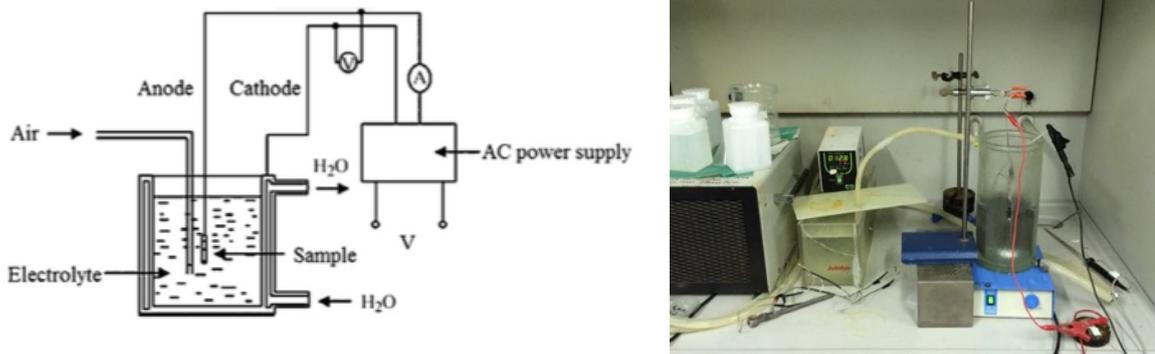


Fig. 31: schema sistema di laboratorio per la produzione di rivestimenti PEO [36].

Il PEO, essendo un processo di ossidazione anodica, impiega come anodo il provino stesso che viene rivestito, mentre il catodo è costituito da una rete di titanio commerciale puro, che avvolge per $\frac{3}{4}$ il provino immerso nella soluzione elettrolitica. Le soluzioni impiegate per la realizzazione dei campioni sono state monitorate prima di ogni esperimento tramite pHmetro "Hanna" HI 99131 e conduttimetro "Eutech". I provini prodotti presso la Nanosurfaces Industries sono stati poi caratterizzati tramite l'impiego di diverse tecniche di indagine al Dip. DIN dell'Università di Bologna. I campioni che avevano superato una prima fase preliminare, basata solamente sulla finitura superficiale, indicativa della morfologia e della compattezza dello strato PEO ottenuto, venivano successivamente caratterizzati secondo il seguente schema di lavoro:

- Preparativa metallografica e lucidatura;
- Osservazione delle superfici e delle sezioni trasversali mediante microscopio ottico e elettronico a scansione (SEM) e mappe EDS;
- Analisi delle fasi tramite diffrazione di raggi X (XRD) e profili di concentrazione in funzione della distanza dalla superficie del rivestimento mediante spettrometria di

emissione ottica GD-OES;

- Prove di durezza Vickers e misure profilometriche;
- Prove tribologiche in configurazione pattino su cilindro non lubrificato;
- Analisi delle piste di usura con microscopio ottico multifocale e SEM.

Prima dell'analisi delle sezioni trasversali, i campioni scelti sono stati inizialmente inglobati in una resina a doppia componente Technovit 4002, successivamente tagliati in sezione e nuovamente inglobati per riempire le cavità in cui la resina non era presente data la presenza di cavità filettata al centro del provino. Una volta adeguatamente inglobati, seguiva la preparativa metallografica in sezione trasversale, mediante lucidatura su lappatrice automatica Labforce 1, secondo la seguente metodica:

- Carta abrasiva 320 con acqua per 5 minuti con un carico di 8-10 N, per effettuare la prima sgrossatura e allontanarsi il più possibile dal taglio effettuato con la micro-troncatrice,
- panno da 9 μm con liquido abrasivo corrispondente per 10 minuti e 8-10 N di carico,
- panno da 3 μm con liquido abrasivo corrispondente per 5 minuti e 8-10 N di carico,
- panno da 1 μm con liquido abrasivo corrispondente per 10 minuti e 8-10 N di carico per la finitura finale;
- lavaggio con alcol delle superfici.

Terminata la procedura, le sezioni trasversali erano pronte per l'analisi al microscopio ottico ZEISS AX 10, utilizzato al fine di definire la morfologia del rivestimento, la compattezza e lo spessore dello stesso. Infatti dall'elaborazione di immagini ottenute, con opportuni programmi (IMAGE PRO PLUS), è stato possibile determinare quali strati PEO presentassero spessori maggiori, in relazione alla morfologia complessiva del rivestimento. Ciò ha permesso di determinare quali bagni elettrolitici e parametri elettrici portassero a rivestimenti di migliore qualità. Successivamente è stato utilizzato un microscopio elettronico a scansione (SEM) ZEISS EVO 50 VP, per fare una valutazione morfologica a più alto ingrandimento delle sezioni trasversali dei provini per decidere quali fossero i migliori da destinare alla caratterizzazione tribologica. Con l'aiuto della microsonda a dispersione di energia (EDS), si è potuto analizzare localmente la composizione elementare delle varie sezioni e zone esaminate. Si è inoltre utilizzato un diffrattometro di raggi X (XRD) PHILIPS PW1729, per

determinare le varie fasi presenti nei rivestimenti presi in esame. L'analisi XRD è stata eseguita in configurazione θ - 2θ e si è utilizzata una radiazione Cu K α (λ : 0,154060 nm). È stata eseguita anche un'analisi tramite GD-OES SPECTRUMA ANALITIK GDA 650, al fine di determinare la composizione chimica massiva dello strato PEO e il profilo di concentrazione degli elementi componenti il rivestimento. Per quanto riguarda le prove di microdurezza Vickers (HV), si è utilizzato un microdurometro Otto Wolpert D-6700, per determinare la durezza superficiale degli strati: le prove sono state effettuate applicando un carico di 50 g per un tempo pari a 30 secondi. Per la misurazione di rugosità dei campioni è stato utilizzato un profilometro a stilo Hommelwerke T2000. Tale profilometro è dotato di un tastatore in punta di diamante, che viene portato a contatto con il campione e viene fatto scorrere lungo la superficie per una distanza pari al percorso di esplorazione stabilito. Lo stilo (che presenta un raggio di curvatura di 5 μ m) segue il profilo e riproduce esattamente l'andamento delle asperità e degli avvallamenti secondo la rugosità del materiale [21]. In uscita dal dispositivo si ottengono la rappresentazione del profilo e una serie di parametri che caratterizzano la superficie. Tra questi i più importanti sono:

- R_a (rugosità media aritmetica): media aritmetica di tutte le ordinate del profilo, filtrato da errori di forma ed ondulazione, in valore assoluto, entro la lunghezza:

$$R_a = \frac{1}{l_m} \int_{x=0}^{x=l_m} |y| dx$$

- R_q (rugosità quadratica media): media quadratica di tutte le ordinate del profilo, filtrato da errori di forma ed ondulazione, in valore assoluto, entro la lunghezza:

$$R_q = \frac{1}{l_m} \int_{x=0}^{x=l_m} \sqrt{y^2} dx$$

Il comportamento tribologico dei rivestimenti oggetto di studio è stato valutato mediante prove di strisciamento, in assenza nominale di lubrificazione, condotte su un tribometro in configurazione pattino-su-cilindro (Fig. 32), corrispondente alla geometria di contatto block on ring descritta dalla normativa ASTM G77-05 [37]. In questo genere di prove si ottiene l'acquisizione dei dati in continuo del coefficiente di attrito, mediante una cella di carico a

flessione, e dell'usura di sistema in funzione del percorso di strisciamento, grazie ad un trasduttore di spostamento.

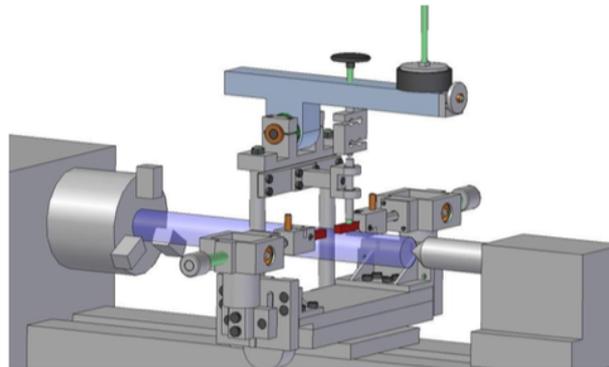


Fig. 32: tribometro pattino su cilindro [21].

Infine per effettuare una valutazione qualitativa delle varie morfologie superficiali delle piste di usura ottenute sui pattini e cilindri impiegati nelle prove tribologiche, si è utilizzato un Microscopio Multifocale Hirox KH 7700.

Il microscopio ottico multifocale permette lo studio della morfologia e della topografia delle superfici, consentendo una più elevata qualità (in termini di profondità di campo) delle immagini finali ottenute rispetto ad un microscopio ottico convenzionale. L'analisi al SEM ha consentito di determinare i processi di usura e di cedimento verificatisi durante le prove e ha permesso di determinare la composizione chimica degli elementi presenti sulle piste di usura.

5.2 Studio delle soluzioni elettrolitiche e del ciclo elettrico di processo

I bagni elettrolitici utilizzati in questo lavoro sono stati sviluppati e ottimizzati in un precedente lavoro di tesi presso la ditta “Nanosurfaces Industries” di Cadriano di Granarolo Emilia (BO): dopo un'attenta scelta dei campioni con le migliori proprietà e i promettenti risultati ottenuti, si è deciso di utilizzare principalmente bagni a base di silicati, fosfati e alluminati. Le soluzioni elettrolitiche sono state preparate partendo dai sali forniti da Sigma Aldrich (tab. 6).

Famiglia elettrolitica	Silicato	Fosfato	Alluminato
Sale	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	NaAlO_2

Tab. 6: sali adoperati per la formulazione dei bagni elettrolitici.

I bagni impiegati per la realizzazione degli strati PEO, sono stati realizzati al fine di ottenere condizioni ottimali per il regime di scarica, evitando quindi l'instaurarsi di scariche violente che porterebbero a degrado della morfologia (calo di densità) e quindi l'ottimale riuscita del rivestimento. Come detto in precedenza quando si è parlato della tecnologia PEO, le scariche di elevata intensità generano la tipica morfologia a crateri grossolani a causa dell'instaurarsi di notevoli temperature e pressioni. Affinché un bagno possa essere definito "ottimale", durante il processo deve verificarsi la presenza di molte scariche piccole e omogeneamente distribuite e molto mobili, evitando il verificarsi di scariche più intense localizzate a lungo in determinate zone del campione da rivestire; questo perché andranno a localizzarsi lì dove i crateri costituiranno dei canali di scarica preferenziali. La densità di corrente da impostare rappresenta un parametro fondamentale per il successo del trattamento: infatti, densità troppo elevate promuovono scariche violente, mentre densità troppo basse non consentono il raggiungimento del potenziale di rottura del dielettrico e quindi l'instaurarsi del regime di micro-scariche fondamentale per la formazione del rivestimento. Un aspetto fondamentale che consente di determinare se un bagno possa essere utilizzato a livello industriale è rappresentato dallo sviluppo di gas: infatti, molto spesso lo sviluppo di notevoli quantità di gas è associato ad elevate densità di corrente [38] e occorre quindi modificare i parametri di processo, poiché si sta instaurando un regime di scarica molto violento. Anche il tempo di conduzione del trattamento può influire in modo significativo sulle caratteristiche del rivestimento finale. Yao et al. [39] hanno notato una diretta correlazione tra durata del trattamento e l'aumento di spessore e di rugosità finale degli strati ceramici prodotti. Questo perché nonostante si scelga di lavorare a basse densità di corrente, se il tempo di conduzione è troppo prolungato, lo strato dielettrico in crescita può far crescere la tensione e generare scariche violente in grado di localizzarsi e danneggiare il rivestimento.

Per la realizzazione dei rivestimenti si è partiti da tre bagni precedentemente sviluppati, la cui ricetta è riportata in tabella 7, con lo scopo di ottenere rivestimenti *bi-layer* (doppio strato), combinando due trattamenti PEO su un unico substrato al fine di aumentare le proprietà di resistenza ad usura come suggerito da Diamanti et al. [40].

Tab. 7: Composizione delle soluzioni utilizzate per la realizzazione di rivestimenti PEO.

Soluzione	Composizione
Silicato Nanosurfaces *	X mL/L "Silicato NanoSurfaces" + X mL/L (H ₃ PO ₄) + X g/L (KOH)
Soluzione fosfato *	X g/L (Na ₃ PO ₄ * 12H ₂ O) + X g/L (KOH)
Soluzione alluminato *	X g/L (NaAlO ₂) + X g/L (NaOH)

* Non è possibile rivelare la formulazione delle soluzioni per motivi di riservatezza aziendale.

La densità di corrente scelta per il bagno al fosfato è di 0.02 A cm^{-2} , poiché nel precedente lavoro di tesi [41], è stata indicata come la scelta ottimale che consentiva di ottenere buoni risultati evitando l'instaurarsi di scariche di elevata intensità, incrementi di temperatura del bagno e sviluppo di gas; per il bagno al silicato si è scelto invece di operare a $0,07 \text{ A cm}^{-2}$. Dato che si lavora in controllo di corrente, ovvero si impone un valore fisso alla corrente, questa rimane costante per tutta la durata del processo, mentre per la tensione questo non accade. Infatti, come mostrato in figura 33 per il bagno al fosfato, la tensione sale molto rapidamente nelle prime fasi, fino a raggiungere un certo potenziale soglia, dove si ha un brusco rallentamento, e l'incremento di tensione da lì in poi risulta graduale. Tale fenomeno si deve al fatto che non appena si comincia a fornire corrente al sistema, il campione si ricopre di uno strato d'ossido isolante via via più spesso, così il raddrizzatore, per garantire il passaggio di corrente impostata, deve incrementare la tensione. In corrispondenza del potenziale di *breakdown*, si ha una variazione di pendenza della tensione, poiché si instaura il regime di microarco, e il passaggio di corrente è favorito dai canali di scarica generati sulla superficie.

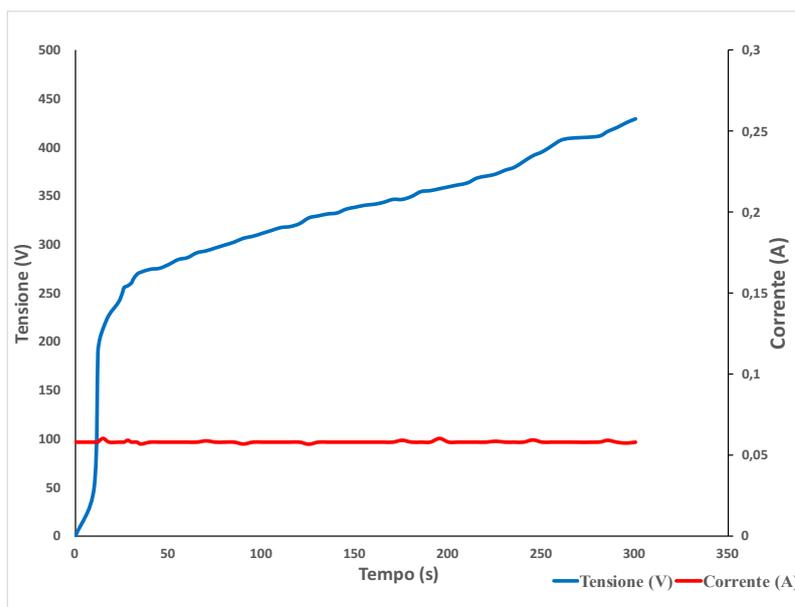


Fig. 33: Andamento di corrente e tensione durante un processo di rivestimento PEO con bagno al fosfato.

Per il bagno al silicato (fig. 34), è evidente come la tensione subisca un incremento molto più rapido rispetto a ciò che accade con il bagno al fosfato. Ciò si deve al fatto che per il bagno al silicato si applica una densità di corrente pari a $0,07 \text{ A cm}^{-2}$, molto superiore rispetto al bagno al fosfato, e quindi per consentire il passaggio di corrente la tensione subisce un incremento in maniera più repentina.

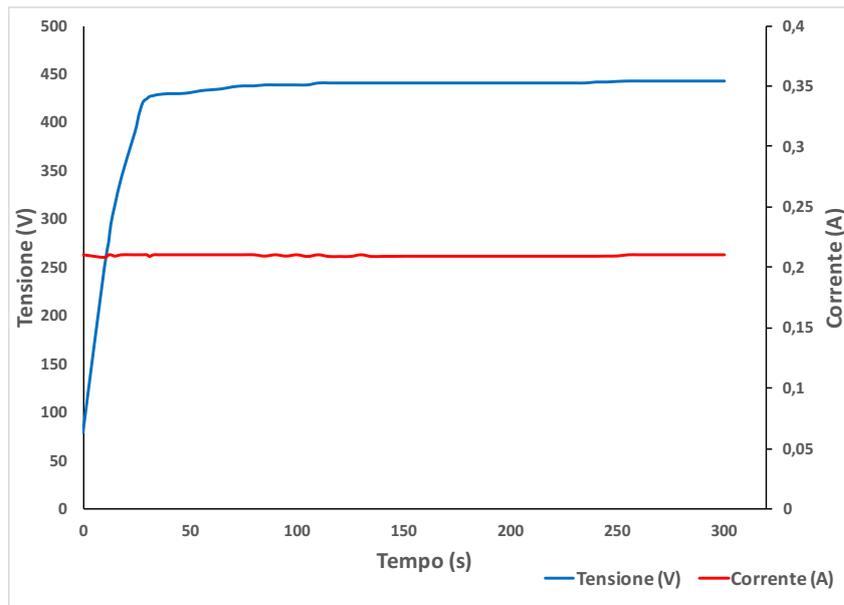


Fig. 34: Andamento di corrente e tensione durante un processo di rivestimento PEO con bagno al silicato.

Per il bagno a base di NaAlO_2 si è scelto, dopo vari tentativi in controllo di corrente, di operare in controllo di tensione, ovvero imponendo una rampa, in prevalenza di 0,25 e 1 V/s, fino alla soglia dei 430 V. Operando in controllo di tensione era possibile controllare in maniera ottimale il verificarsi delle scariche senza sviluppo eccessivo di gas e innalzamento della temperatura del bagno, invece tutto ciò non era possibile operando in corrente imposta. A conferma di ciò, la finitura dei campioni una volta terminato il processo si mostrava completamente diversa a seconda che si operasse in controllo di tensione e di corrente. Nel primo caso infatti i rivestimenti si presentavano uniformi e poco porosi, mentre nel secondo risultavano molto porosi, non uniformi e danneggiati in alcune zone dove si era riscontrato visivamente durante il processo l'instaurarsi di scariche molto intense e localizzate; fattore da evitare in questo genere di trattamento. Una volta definite la densità di corrente/tensione ottimali con cui effettuare i rivestimenti, sono state provate tutte le possibili combinazioni di rivestimenti e parametri elettrici, variando la durata dei trattamenti ed effettuando trattamenti di finitura finali e intermedi (sabbatura e burattatura), per verificarne gli effetti e i risultati. È importante sottolineare che si è cercato di mantenere una temperatura costante del bagno a 5 °C, per contrastare gli effetti di innalzamento della temperatura a causa del processo. Nelle prove di laboratorio spesso le variazioni sono risultate trascurabili, ma comunque di

fondamentale importanza per il processo industriale. Inizialmente sono stati prodotti mono- e multi-strati in condizioni di corrente continua (DC): di seguito, in tabella 8 e 9, sono riportati i principali campioni scelti per la successiva caratterizzazione microstrutturale. Una volta prodotti i campioni, questi subivano una prima fase di *screening* visivo, e se ritenuti idonei, sottoposti alla caratterizzazione microstrutturale. Un ulteriore aiuto nella scelta dei campioni viene dalla sabbiatura: infatti, questa tecnica permette di eliminare lo strato poroso, e quindi la parte non ben aderente del rivestimento, lasciando lo strato compatto (o strato “tecnologico”, cap. 4) del rivestimento PEO, come si può notare nell’immagine 35-b, mentre in figura 35-a il medesimo campione si presenta tal quale dopo il trattamento PEO e quindi non sabbiato.

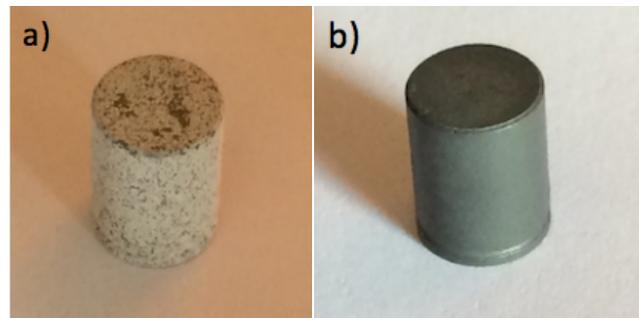


Fig. 35: campione PEO tal quale non sabbiato a) e campione PEO dopo sabbiatura b).

Tab. 8: tabella riassuntiva campioni PEO realizzati in corrente DC.

Campione	Bagno elettrolitico	Densità di corrente (A cm ⁻²)	Tasso incremento Tensione (V/s)	Durata (min)	Finitura finale
1 (bilayer)	Strato interno: fosfato	0,02	/	5	Non sabbiato
	Strato esterno: silicato	0,02	/	5	Sabbiato
2 (bilayer)	Strato interno: fosfato	/	1	7	Non sabbiato
	Strato esterno: silicato	/	1	7	Sabbiato
3 (bilayer)	Strato interno: alluminato	/	0,25	30	Non sabbiato
	Strato esterno: silicato	/	1	7	Sabbiato
4 (bilayer)	Strato interno: fosfato	0,02	/	5	Non sabbiato
	Strato esterno: silicato	0,07	/	5	Sabbiato
5 (bilayer)	Strato interno: silicato	0,07	/	5	Non sabbiato
	Strato esterno: fosfato	0,07	/	5	Sabbiato
6 (bilayer)	Strato interno: fosfato	0,02	/	5	Non Sabbiato
	Strato esterno: alluminato	/	1	7	Sabbiato
7 (bilayer)	Strato interno: fosfato	0,02	/	5	Non sabbiato
	Strato esterno: silicato	/	1	7	Sabbiato
8 (bilayer)	Strato interno: silicato	0,07	/	5	Sabbiato
	Strato esterno: fosfato	0,02	/	5	Sabbiato
I (bilayer)	Strato interno: silicato	0,07	/	10	Non sabbiato
	Strato esterno: fosfato	0,07	/	10	Sabbiato
J (bilayer)	Strato interno: alluminato	/	0,25	30	Non sabbiato
	Strato esterno: silicato	0,02	/	5	Sabbiato

Tab. 9: tabella riassuntiva campioni PEO realizzati in corrente DC.

Campione	Bagno elettrolitico	Densità di corrente (A cm ⁻²)	Tasso incremento Tensione (V/s)	Durata (min)	Finitura finale
1A (bilayer)	Strato interno: alluminato	/	0,25	30	Non sabbato
	Strato esterno: fosfato	0,02	/	5	Burattato
2A (bilayer)	Strato interno: alluminato	/	0,25	30	Non sabbato
	Strato esterno: fosfato	0,02	/	5	Non sabbato
3A (monolayer)	fosfato	0,02	/	30	Sabbato
4A (monolayer)	silicato	0,07	/	5	Burattato
5A (monolayer)	alluminato	/	0,25	30	Sabbato
6A (monolayer)	silicato	/	0,07	5	Sabbato
7A (monolayer)	silicato	0,07	/	5	Non sabbato

Dopo una prima fase di produzione dei campioni in corrente DC, si è scelto di sviluppare campioni sia mono- che multi-strato in corrente DC pulsata (riassunti in Tab. 10), visti gli effetti positivi e i buoni risultati ottenuti in letteratura (vedi capitolo 4). Anche in questo caso i parametri da prendere in considerazione sono innumerevoli: infatti, nel caso della corrente DC pulsata, oltre alla scelta di densità di corrente/ tensione, durata del trattamento e finitura superficiale, vengono introdotti nuovi parametri rispetto alla semplice DC:

- Tempo alto (Th) e tempo basso (Tl);
- Duty cycle (%);
- Frequenza (F).

Risulta quindi importante combinare in maniera ottimale tutti i sopracitati fattori, per ottenere un rivestimento dalle caratteristiche adeguate. È importante sottolineare che in

questa seconda fase si è scelto di operare solamente in controllo di corrente, poiché i rivestimenti ottenuti in controllo di tensione non hanno dato i risultati sperati in termini di spessore: infatti questi ultimi si presentavano densi e compatti nella morfologia, ma di esiguo spessore.

Campione	Bagno elettrolitico	Densità di corrente (A cm⁻²)	Regime di controllo	Pulsazioni (ms)	Frequenza (Hz)	Duty cycle (%)	Durata (min)	Finitura finale
A (bilayer)	Strato interno: silicato	0,03	corrente	Th=0,5 Tl=1,5	F=500	25	10	Non sabbiato
	Strato esterno: fosfato	0,03	corrente	Th=15 Tl=7	F=45,5	68	10	Sabbiato
B (bilayer)	Strato interno: silicato	0,03	corrente	Th=0,5 Tl=1,5	F=500	25	10	Non sabbiato
	Strato esterno: fosfato	0,03	corrente	Th=15 Tl=7	F=45,5	68	10	Non sabbiato
C (monolayer)	Silicato	0,03	corrente	Th=0,5 Tl=1,5	F=500	25	10	Sabbiato
D (monolayer)	Silicato	0,03	corrente	Th=0,5 Tl=1,5	F=500	25	10	Non sabbiato
E (monolayer)	Silicato	0,03	corrente	Th=0,5 Tl=1,5	F=500	25	6	Non sabbiato
F (monolayer)	Silicato	0,03	corrente	Th=0,5 Tl=1,5	F=500	25	6	Sabbiato
G (monolayer)	Fosfato	0,03	corrente	Th=15 Tl=7	F=45,5	68	10	Sabbiato
H (monolayer)	Fosfato	0,03	corrente	Th=15 Tl=7	F=45,5	68	10	Non sabbiato
I (bilayer)	Strato interno: silicato	0,07	corrente	/	/	/	10	Non sabbiato
	Strato esterno: fosfato	0,07	corrente	/	/	/	10	Sabbiato
K (bilayer)	Strato interno: fosfato	0,03	corrente	Th=18 Tl=7	F=40	72	10	Non sabbiato
	Strato esterno: silicato	0,03	corrente	Th=0,4 Tl=1,6	F=500	20	10	Sabbiato

L (bilayer)	Strato interno: fosfato	0,03	corrente	Th=18 Tl=7	F=40	72	10	Non sabbiato
	Strato esterno: silicato	0,03	corrente	Th=0,6 Tl=1,4	F=500	30	10	Sabbiato
M (monolayer)	fosfato	0,03	corrente	Th=18 Tl=7	F=40	72	10	Sabbiato
N (monolayer)	fosfato	0,03	corrente	Th=28 Tl=7	F=28,6	80	10	Sabbiato
N (monolayer)	fosfato	0,03	corrente	Th=28 Tl=7	F=28,6	80	10	Burattato
O (bilayer)	Strato interno: silicato	0,03	corrente	Th=11 Tl=7	F=55,6	61	10	Non sabbiato
	Strato esterno: fosfato	0,03	corrente	Th=0,6 Tl=1,4	F=500	30	10	Sabbiato
P (monolayer)	fosfato	0,03	corrente	Th=11 Tl=7	F=55,6	61	10	Sabbiato
Q (bilayer)	Strato interno: silicato	0,03	corrente	Th=28 Tl=7	F=28,6	80	10	Non sabbiato
	Strato esterno: fosfato	0,03	corrente	Th=0,4 Tl=1,6	F=500	20	10	Sabbiato
R (bilayer)	Strato interno: silicato	0,03	corrente	Th=11 Tl=7	F=55,6	61	10	Non sabbiato
	Strato esterno: fosfato	0,03	corrente	Th=0,4 Tl=1,6	F=500	20	10	Sabbiato
S (bilayer)	Strato interno: silicato	0,03	corrente	Th=28 Tl=7	F=28,6	80	10	Non sabbiato
	Strato esterno: fosfato	0,03	corrente	Th=0,6 Tl=1,4	F=500	30	10	Sabbiato

Tab. 10: tabella riassuntiva campioni PEO realizzati in corrente DC pulsata.

Di tutti i provini realizzati e presentati nelle tabelle precedenti, sono stati scelti i campioni che presentavano una buona compattezza e uniformità, unita a spessori elevati dei rivestimenti, e ciò è stato possibile dopo un'attenta fase di caratterizzazione microstrutturale mediante microscopia ottica e indagini al SEM. I rivestimenti scelti sono riportati in tabella 11.

Campione	Bagno elettrolitico	Densità di corrente (A cm⁻²)	Regime di controllo	Pulsazioni (ms)	Frequenza (Hz)	Duty cycle (%)	Durata (min)	Finitura finale (Ra μm)
A (bilayer)	Strato interno: silicato	0,03	corrente	Th=0,5 Tl=1,5	F=500	25	10	Non sabbiato
	Strato esterno: fosfato	0,03	corrente	Th=15 Tl=7	F=45,5	68	10	Sabbiato 0,4±0,1
B (bilayer)	Strato interno: silicato	0,03	corrente	Th=0,5 Tl=1,5	F=500	25	10	Non sabbiato
	Strato esterno: fosfato	0,03	corrente	Th=15 Tl=7	F=45,5	68	10	Non sabbiato 0,8±0,2
5 (bilayer)	Strato interno: silicato	0,07	corrente	/	/	/	5	Non sabbiato
	Strato esterno: fosfato	0,07	corrente	/	/	/	5	Sabbiato 0,6±0,1
M (monolayer)	fosfato	0,03	corrente	Th=18 Tl=7	F=40	72	10	Sabbiato 0,4±0,1
N (monolayer)	fosfato	0,03	corrente	Th=28 Tl=7	F=28,6	80	10	Sabbiato 0,5±0,1
N (monolayer)	fosfato	0,03	corrente	Th=28 Tl=7	F=28,6	80	10	Burattato 5,4±0,1
P (monolayer)	fosfato	0,03	corrente	Th=11 Tl=7	F=55,6	60	10	Sabbiato 5,4±0,1

Tab. 11: tabella riassuntiva campioni PEO scelti per la successiva caratterizzazione.

Capitolo 6

6. Caratterizzazione microstrutturale e tribologica

6.1 Osservazione superfici libere tramite microscopio elettronico a scansione (SEM)

Terminata la preparativa metallografica, i campioni scelti (presentati in tabella 11) sono stati esaminati tramite microscopia elettronica a scansione, per valutare la morfologia delle superfici libere e correlare la topografia alla rugosità rilevata.

Superficie libera substrato Ti-6Al-4V non rivestito:

L'immagine 36 riporta una visione generale in elettroni secondari ad un ingrandimento di 2000 x, della superficie libera del substrato in lega di titanio non rivestita, dove sono presenti chiari segni della rettifica effettuata in fase di finitura del provino.

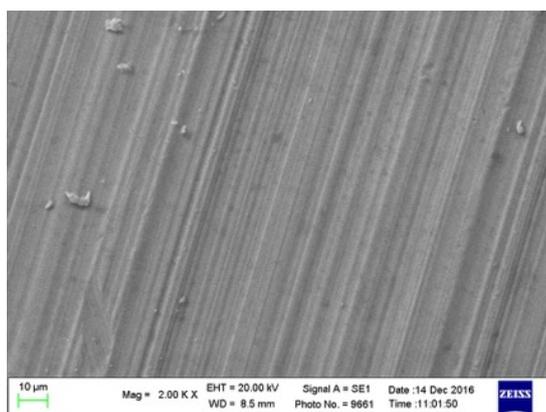


Fig. 36: immagine SEM della superficie libera del provino non rivestito.

Superficie libera campione A:

Dall'immagine (Fig. 37) della superficie del campione A, è evidente come il trattamento di finitura finale (sabbatura) abbia influito notevolmente sulla topografia dello strato PEO, che si presenta molto liscia e senza asperità, con la classica morfologia a vulcano quasi completamente asportata. Infatti, è stata registrata una rugosità $R_a = 0,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$, non molto diversa da quella del substrato non rivestito dopo rettifica ($R_a = 0,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$). Dall'analisi EDS si riscontra la presenza degli elementi costituenti i due bagni con cui il rivestimento è stato prodotto: in prevalenza Si, P e Na.

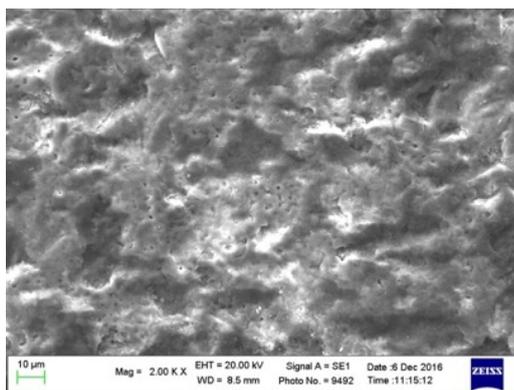


Fig. 37: immagine SEM della superficie libera del provino A.

Tab. 12: Microanalisi EDS (% in peso) sulla superficie libera del campione A.

Spectrum	C	O	Na	Al	Si	P	Ti	V
Spectrum 1	2.31	51.25	0.54	1.72	8.29	5.83	29.12	0.94

Superficie libera campione B:

Il campione B, nonostante non sia stato sabbiato presenta una struttura molto fine, in cui è comunque possibile distinguere la morfologia a crateri: ciò permette di determinare che le condizioni di processo impiegate nella sua realizzazione sono state ottimali, senza il verificarsi di scariche violente. Poiché non è stato fatto alcun trattamento di finitura finale, la rugosità registrata risulta maggiore rispetto ai casi precedenti ($R_a = 0,8 \pm 0,2 \mu\text{m}$), in quanto lo strato molto poroso non è stato rimosso in alcun modo.

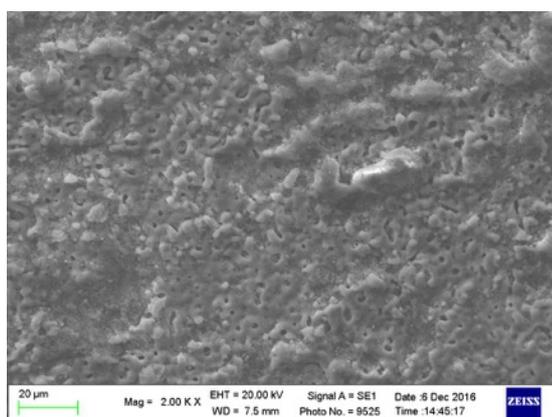


Fig. 38: immagine SEM della superficie libera del provino B.

Tab. 13: Microanalisi EDS (% in peso) sulla superficie libera del campione B.

Spectrum	C	O	Al	Si	P	Ca	Ti	V	Fe
Spectrum 1	8.53	49.00	1.35	7.49	4.88	0.32	26.41	0.86	1.15

Superficie libera campione 5:

Anche in questo caso il rivestimento si presenta molto levigato, poiché un effetto molto marcato della sabbiatura ne ha asportato le asperità e la morfologia irregolare. Quanto detto è infatti riscontrabile in base al valore di rugosità, poiché è stato registrato un valore di Ra pari a $0,3 \pm 0,1 \mu\text{m}$.

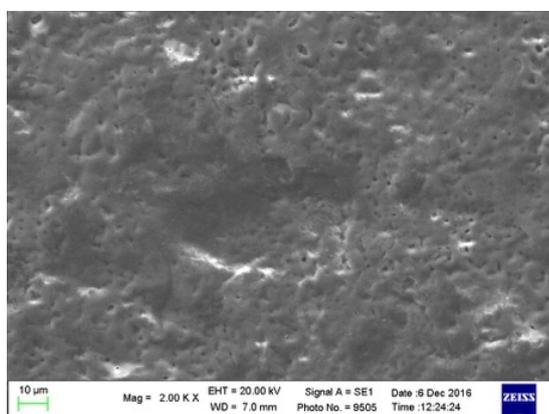


Fig. 39: immagine SEM della superficie libera del provino 5.

Tab. 14: Microanalisi EDS (% in peso) sulla superficie libera del campione 5.

Spectrum	C	O	Al	Si	P	K	Ti	V
Spectrum 1	2.76	47.81	1.95	5.98	5.53	0.18	34.77	1.03

Superficie libera campione M:

L'effetto della sabbiatura è ancora più evidente nel campione M, come è possibile vedere in Fig. 40, dove la superficie risulta completamente levigata, segno che durante la finitura finale è stata rimossa gran parte della porzione più esterna, porosa, dello strato PEO. Come è possibile dedurre, quindi, la finitura superficiale svolge un ruolo cruciale sulla morfologia finale del campione rivestito: per questo motivo sarebbe più idoneo avvalersi, soprattutto a livello industriale, di sabbiatrici automatiche, in grado quindi di massimizzare la

riproducibilità della finitura. A conferma della bassa rugosità del rivestimento è stato registrato un valore di $Ra = 0,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$.

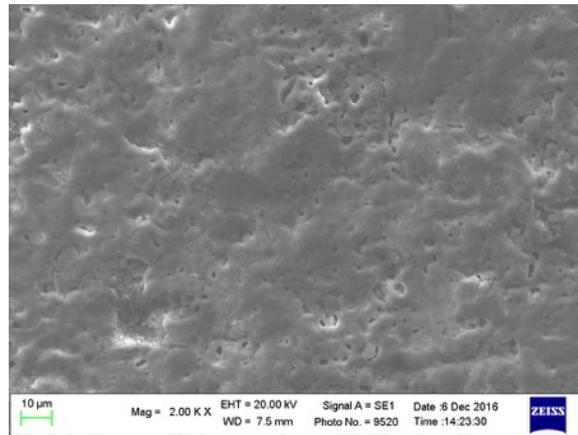


Fig. 40: immagine SEM della superficie libera del provino M.

Tab. 15: Microanalisi EDS (% in peso) sulla superficie libera del campione M.

Spectrum	C	O	Na	Al	Si	P	Ca	Ti	V	Fe
Spectrum 1	3.28	47.58	0.41	2.05	1.49	7.42	0.55	35.40	0.87	0.96

Superficie libera campione N sabbato:

Il campione presenta una superficie molto levigata, come è possibile notare dai pochi crateri rimasti, mentre si evidenzia la presenza del solo strato denso. Per quanto riguarda la rugosità è in linea con gli altri campioni, con valori Ra di $0,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$.

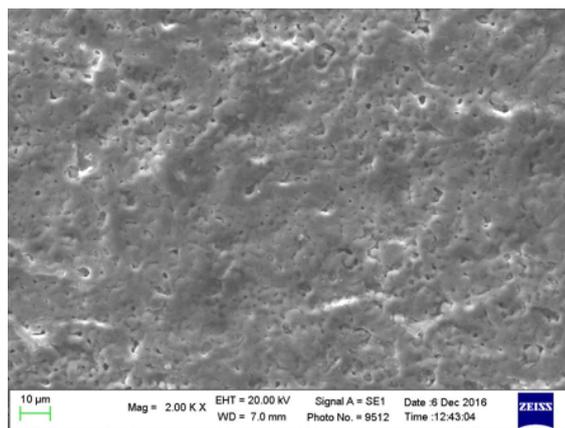


Fig. 41: immagine SEM della superficie libera del provino N sabbato.

Tab. 16: Microanalisi EDS (% in peso) sulla superficie libera del campione N sabbiato.

Spectrum	C	O	Al	P	Ti	V	Fe
Spectrum 1	3.19	46.21	2.13	8.55	38.39	0.68	0.84

Superficie libera campione N burattato:

Il campione N burattato, ha subito un diverso trattamento di finitura superficiale, optando per la burattatura mediante l'impiego di corpi macinanti anziché la tradizionale sabbatura. Questo è stato fatto perché a livello industriale entrambe le tecniche vengono ampiamente utilizzate, si volevano quindi indagare gli effetti dei diversi trattamenti sullo stesso campione realizzato nelle medesime condizioni. Dalle mappe EDS condotte su tre diverse zone è stata evidenziata la presenza di Ca, Mg e K elementi estranei al bagno, ma dovuti ai corpi macinanti utilizzati nella burattatura, come mostra l'analisi EDS condotta su di essi.

Tab. 17: Microanalisi EDS (% in peso) sugli abrasivi della burattatrice.

Spectrum	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Zr
Spectrum 1	48.55	1.62	2.00	27.64	14.59	1.01	0.37	4.80

A differenza della sabbatura che agisce rimuovendo gli strati non adesi, la burattatura agisce compattando gli strati presenti, favorendo così rugosità più alte ($R_a = 5,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$) e spessori più elevati.

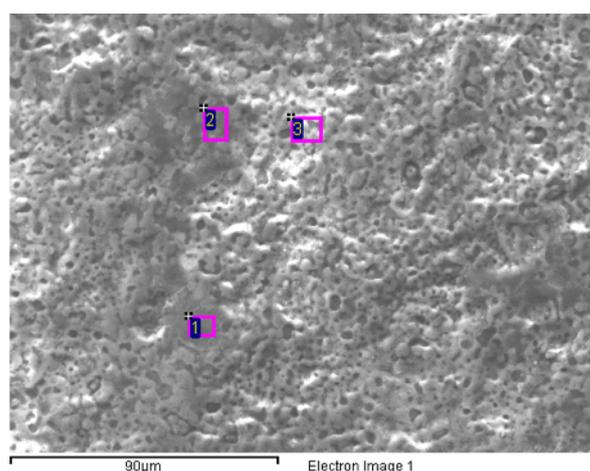


Fig. 42: immagine SEM della superficie libera del provino N burattato.

Tab. 18: Microanalisi EDS (% in peso) sulla superficie libera del campione N burattato.

Spectrum	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	V
1	11.38	49.59	0.58	0.53	8.23	5.35	4.76	0.37	0.23	18.49	0.49
2	9.33	50.19	0.45	0.33	5.98	3.34	5.54	0.20	0.16	23.76	0.71
3	5.25	49.46	0.36		3.10	1.02	7.64			32.58	0.60

Nelle zone più lisce (spettri 1 e 2), quindi maggiormente compattate dalla burattatura, lo spessore risulta comunque probabilmente leggermente inferiore che nelle zone che conservano ancora l'originaria morfologia a crateri (spettro 3), come indicato dall'inferiore concentrazione di Ti misurata mediante EDS (Tab. 18).

Superficie libera campione P:

La Fig. 43 mostra la caratteristica morfologia degli strati PEO, con la morfologia a cratere, ben evidente a differenza degli altri campioni, nonostante anch'esso sia stato sabbato, ma evidentemente in maniera più leggera. A conferma di quanto appena detto, la rugosità ha registrato il valore più alto in assoluto, al pari del campione burattato ($R_a = 5,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$)

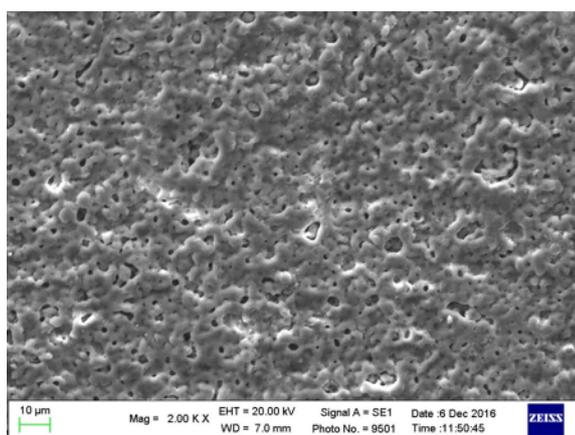


Fig. 43: immagine SEM della superficie libera del provino P.

Tab. 19: Microanalisi EDS (% in peso) sulla superficie libera del campione P.

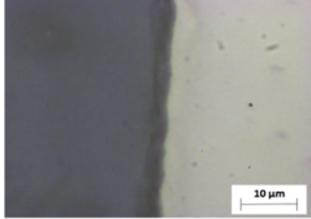
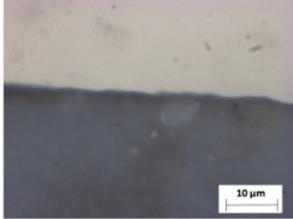
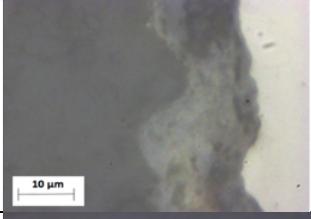
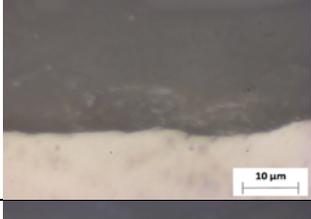
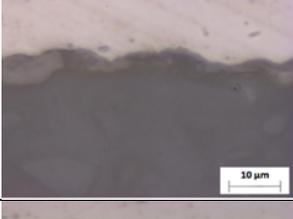
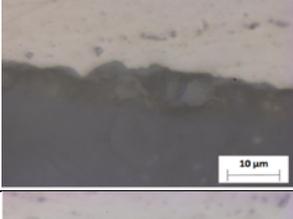
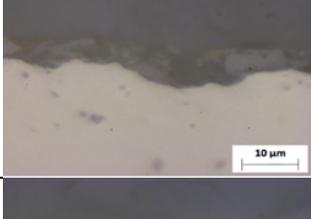
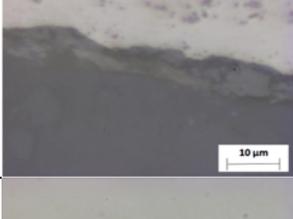
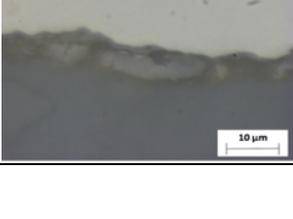
Spectrum	C	O	Al	Si	P	Ti	V	Fe
Spectrum 1	2.99	47.57	2.01	0.19	7.25	37.63	1.04	1.32

6.2 Osservazione di sezioni trasversali con microscopio ottico:

Vengono riportate in tabella 20 le immagini ottenute in microscopia ottica (ingrandimento 100x) delle sezioni trasversali dei sette campioni rivestiti che sono stati scelti come i più idonei alla successiva fase di caratterizzazione tribologica. Tali immagini permettono di osservare la caratteristica morfologia degli strati PEO, densi e compatti nella porzione più interna, che si sviluppano maggiormente verso il substrato piuttosto che verso l'esterno. Dall'elaborazione delle micrografie ottenute (mediante il software Image Pro-Plus), si sono ricavati i valori dello spessore medio di ciascun dei rivestimenti oggetto di studio. È importante sottolineare che le misure ottenute offrono una stima dei reali spessori, poiché l'analisi di immagine è una tecnica soggettiva, e i risultati possono dipendere dall'operatore che la esegue, dalla modalità di preparazione dei campioni, e anche dalle zone prese in esame, data la non totale uniformità dei rivestimenti riscontrata nei campioni analizzati. Operativamente si è proceduto analizzando tutte le superfici trasversali del provino inglobato, in maniera tale da avere una panoramica completa dello strato PEO; e l'analisi completa di tutti i rivestimenti prodotti è riportata in appendice I. Dall'analisi delle sezioni trasversali è possibile notare la differenza nello spessore tra gli strati ottenuti dei campioni A e B, campioni realizzati nelle medesime condizioni, ma differenziati dal trattamento di finitura superficiale: il campione A infatti è stato sabbiato, mentre B è stato analizzato tal quale. La sabbiatura nel caso del campione A ha rimosso in gran parte lo strato esterno e quindi poroso del rivestimento, lasciando solamente lo strato compatto di quest'ultimo, facendo registrare uno spessore medio di circa 4,5 μm , mentre B in alcune aree ha raggiunto spessori di oltre 19 μm . Il provino 5, rivestimento multistrato, è stato realizzato in condizioni di corrente continua, a differenza degli altri campioni scelti che sono stati realizzati in condizioni di corrente DC-pulsata, e ha registrato uno spessore medio di circa 6 μm . I rivestimenti classificati con le sigle M, N e P, sono tutti monostrati PEO caratterizzati dallo stesso bagno elettrolitico (fosfato), con la stessa densità di corrente, ma con diversi parametri

elettrici che comportano un diverso duty cycle (Tab. 11). Infine la distinzione tra il campione N sabbiato e N burattato, come detto in precedenza, deriva solamente dal diverso trattamento di finitura superficiale dello stesso provino, nel primo caso per l'appunto la sabbiatura, nel secondo la burattatura. Caratteristiche comuni dei seguenti rivestimenti sono la compattezza e l'uniformità degli strati PEO ottenuti, unita a spessori sufficientemente elevati per l'applicazione in campo biomedicale.

Tab. 20: micrografie ottiche in sezione trasversale dei campioni PEO.

Sezioni trasversali		
Campione	Lato destro	Lato sinistro
A (bilayer)		
B (bilayer)		
5 (bilayer)		
M (monolayer)		
N sabbato (monolayer)		
N burattato (monolayer)		
P (monolayer)		

6.3 Osservazione di sezioni trasversali al microscopio elettronico a scansione (SEM):

Dopo essere stati caratterizzati tramite microscopia ottica, i campioni ritenuti più promettenti sono stati studiati tramite microscopia elettronica a scansione.

Campione A multistrato:

Dall'immagine SEM di figura 44, che si riferisce al rivestimento multistrato del campione A, ottenuto in corrente pulsata e sabbiato, si può notare come esso sia omogeneo e uniforme su tutta la superficie, con uno spessore di circa 6 μm . Si nota come lo strato d'ossido risulti omogeneo, compatto e coeso, non si nota la presenza nè di vuoti, nè di fratture dovute a scariche violente durante la fase di trattamento. La distribuzione degli elementi nello strato PEO è descritta dalle mappe EDS in figura 45. Partendo dal substrato si nota la notevole quantità di Ti, Al e V, che sono gli elementi costitutivi della lega, mentre il Si è l'elemento principale del bagno al silicato che è stato prodotto come strato intermedio a contatto con il substrato. E' interessante notare che il P derivante dallo strato PEO più esterno, invece di presentarsi sulla superficie, ha subito una migrazione verso l'interno per effetti di corto circuito in prossimità dell'interfaccia substrato-rivestimento, che inducono PO_4^{3-} a concentrarsi nella zona più interna del rivestimento data la sua elevata mobilità [21].

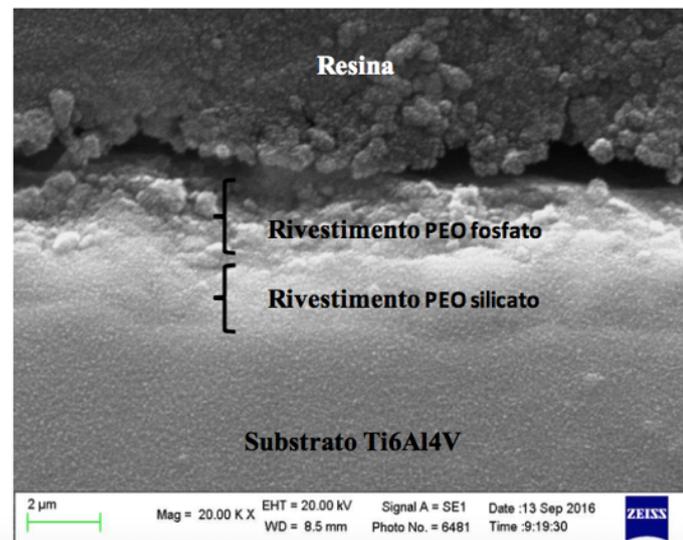


Fig. 44: Micrografia SEM in elettroni secondari del campione A multistrato.

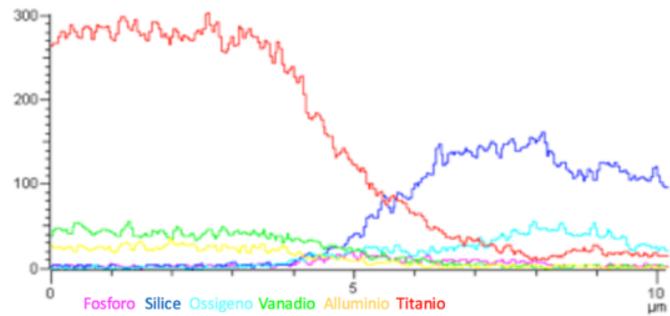
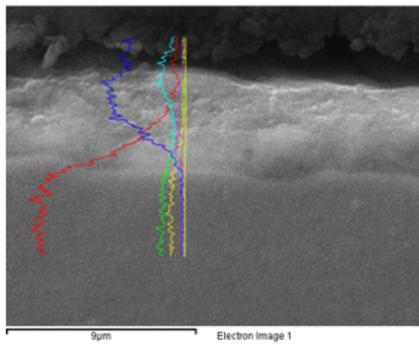
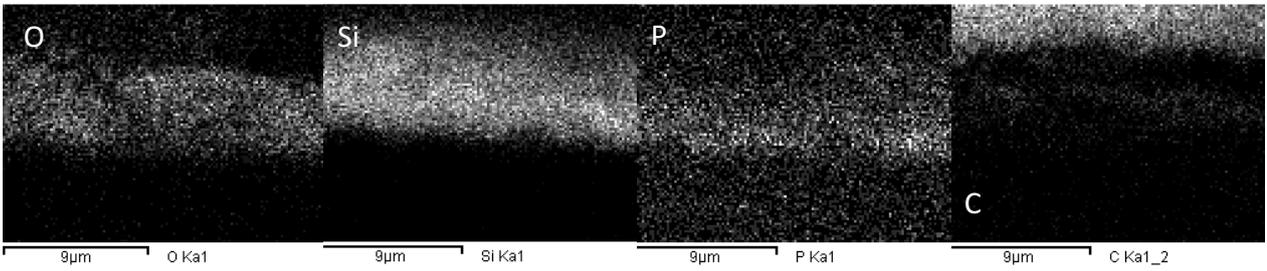
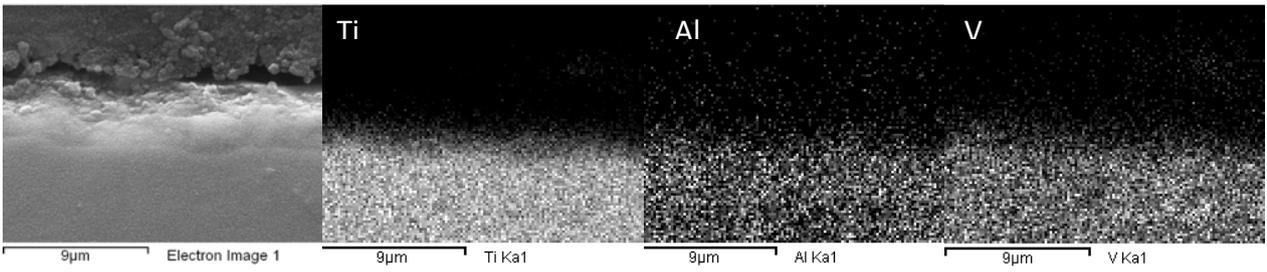


Fig. 45: Mappe EDS di distribuzione e profilo di concentrazione degli elementi nel campione A multistrato.

Campione B multistrato:

L'immagine 46 mostra chiaramente la presenza di uno strato poroso, non adeso e poco compatto, separato da una linea netta di frattura dal rivestimento compatto. Questo si deve al fatto che il campione è stato sottoposto ad analisi tal quale: non essendo stato fatto alcun trattamento di finitura superficiale post-deposizione, lo strato poroso prodotto dalle condizioni di processo non è stato rimosso. Dalle mappe EDS (fig. 47), è possibile notare la notevole densificazione del Si in entrambi gli strati, nonostante il Si provenga solamente dal primo bagno elettrolitico. Il P anche in questo caso è migrato verso l'interfaccia, ma è comunque presente, anche nello strato superiore del campione.

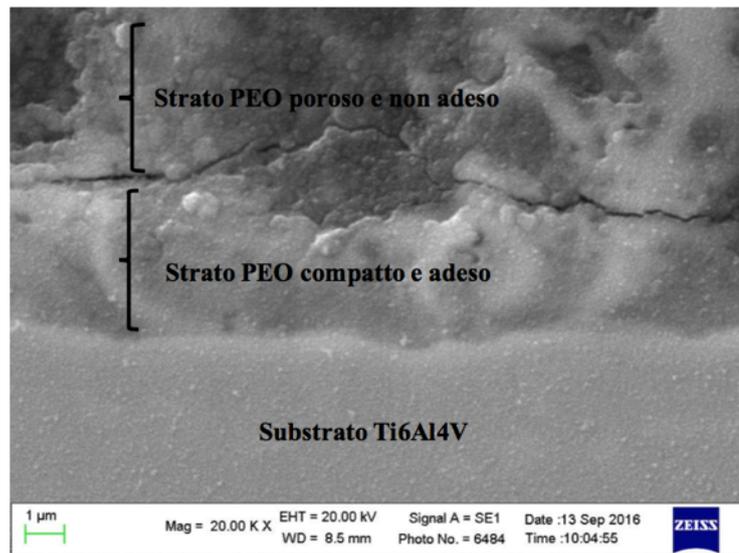


Fig. 46: Micrografia SEM in elettroni secondari del campione B multistrato.

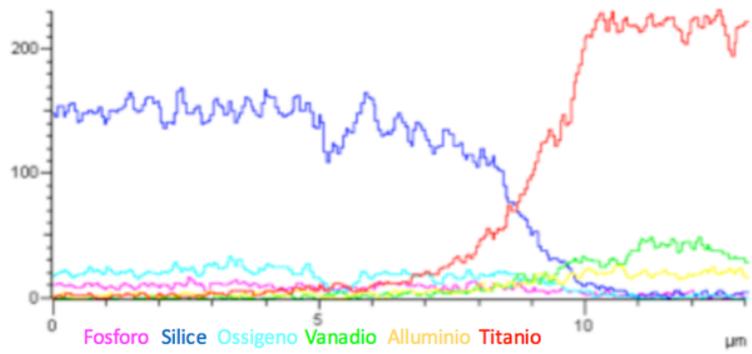
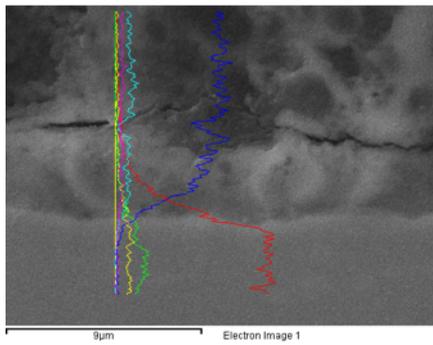
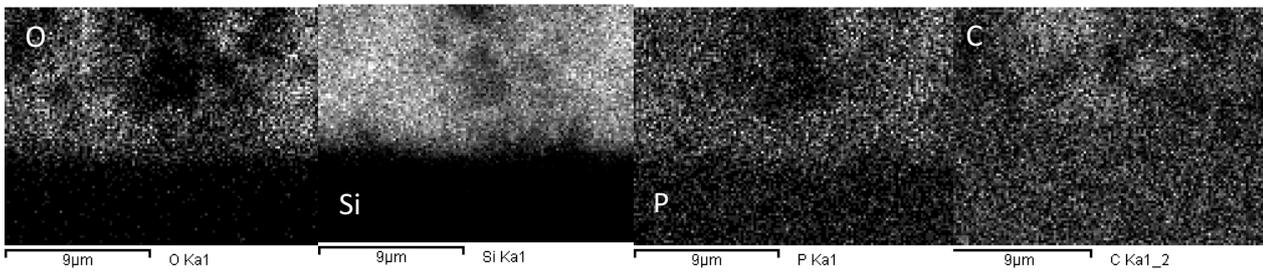
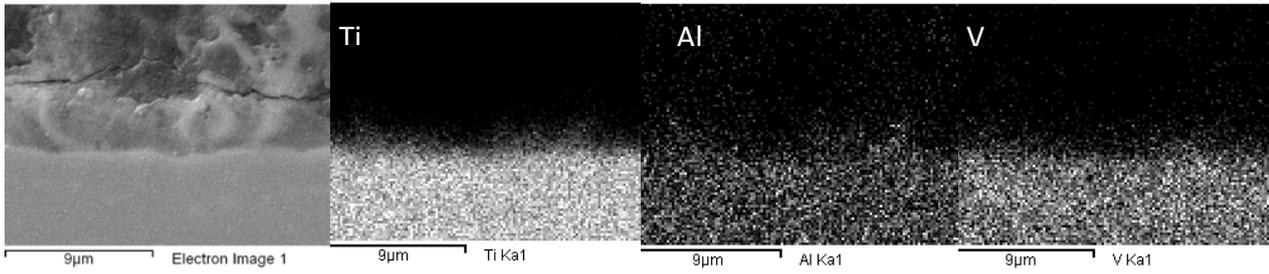


Fig. 47: Mappe EDS di distribuzione e profilo di concentrazione degli elementi nel campione B multistrato.

Campione 5 multistrato:

L'immagine 48 relativa al campione multistrato 5, ottenuto utilizzando prima un bagno di silicati e successivamente di fosfati, entrambi in condizioni di corrente continua, evidenzia come questo sia omogeneo e uniforme su tutta la superficie, con uno spessore costante di circa 6 μm . Si nota la tipica struttura di un rivestimento PEO, e non si evidenziano segni di danneggiamento come cricche e crateri. La distribuzione degli elementi nello strato PEO è riportata nelle mappe EDS in figura 49. Si nota l'elevata quantità di ossigeno dovuto al fatto che sostanzialmente lo strato PEO è composto da ossidi di titanio e, nonostante il campione sia un rivestimento multistrato, non è possibile distinguere nettamente i due interstrati. Il Si infatti risulta omogeneamente distribuito lungo tutto lo spessore dello strato PEO, e il P che dovrebbe localizzarsi in superficie, in realtà risulta maggiormente concentrato all'interfaccia rivestimento-substrato come riscontrato nei campioni precedenti.

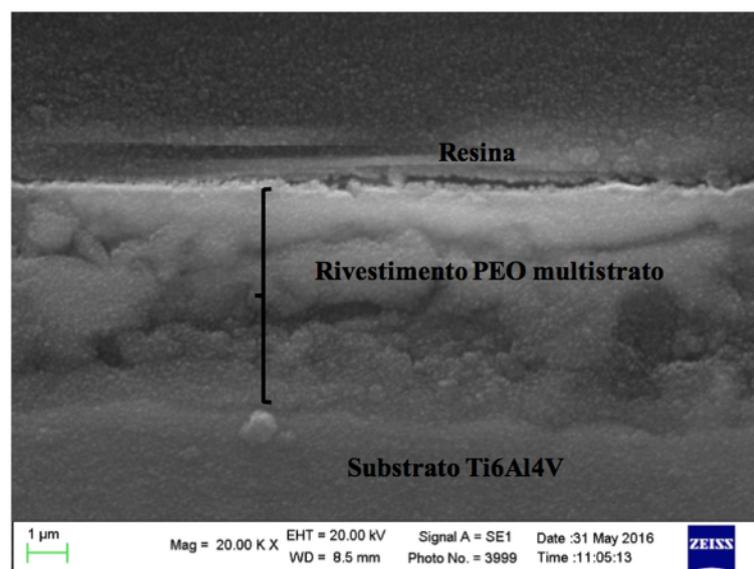


Fig. 48: Micrografia SEM in elettroni secondari del campione 5 multistrato.

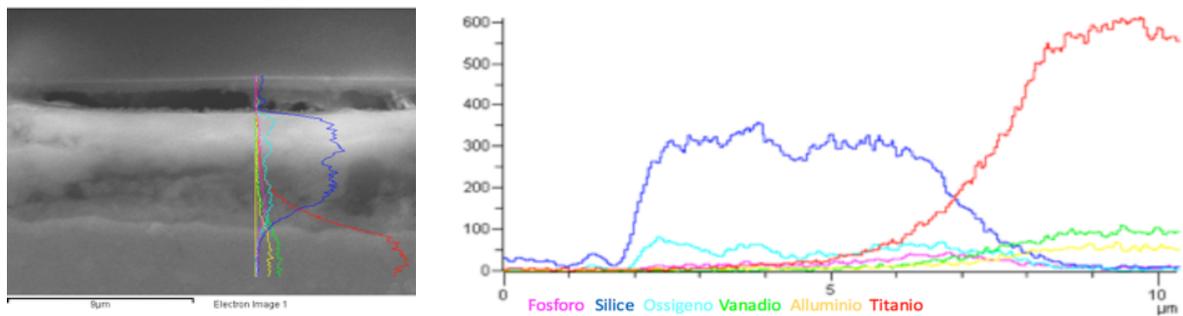
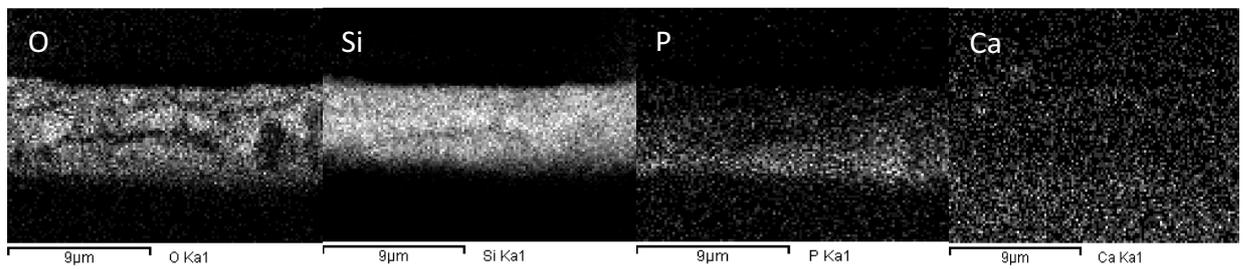
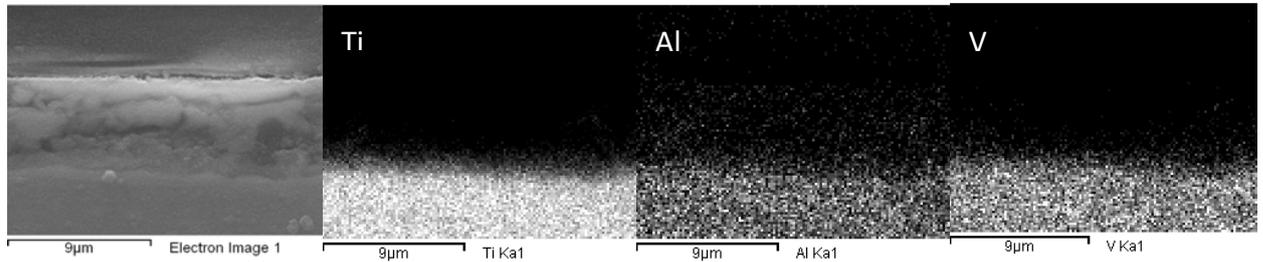


Fig. 49: Mappe EDS di distribuzione e profilo di concentrazione degli elementi nel campione 5 multistrato.

Campione M monostrato:

Il rivestimento in figura 50 è stato realizzato in condizioni di corrente pulsata, imponendo un duty cycle del 72%, e si nota come lo strato PEO si presenti più spesso rispetto ai campioni precedenti, infatti è stato valutato uno spessore medio di circa 7 μm . Inoltre lo strato d'ossido appare ancora più compatto e denso, rispetto al campione 5 realizzato in regime di corrente DC, confermando quanto riportato in letteratura [27]. Il campione non mostra fratture o vuoti, dovute ad eventuali scariche violente durante la fase di rivestimento, confermando che durante il processo si è riusciti a mantenere il regime di micro-scariche ottimale. La distribuzione degli elementi riportata nelle mappe EDS conferma la presenza di P dovuto al bagno elettrolitico, mentre le tracce di Si (concentrate in zone specifiche come mostra la mappa RX in Fig. 51) sono attribuibili al processo di sabbiatura finale.

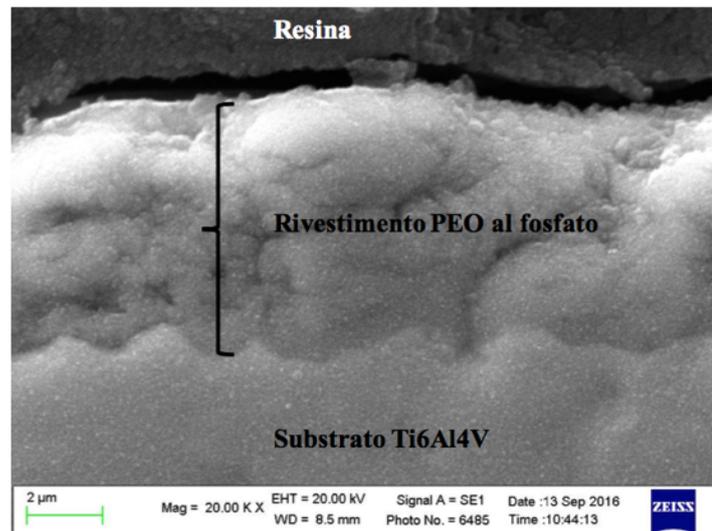


Fig. 50: Micrografia SEM in elettroni secondari del campione M monostrato.

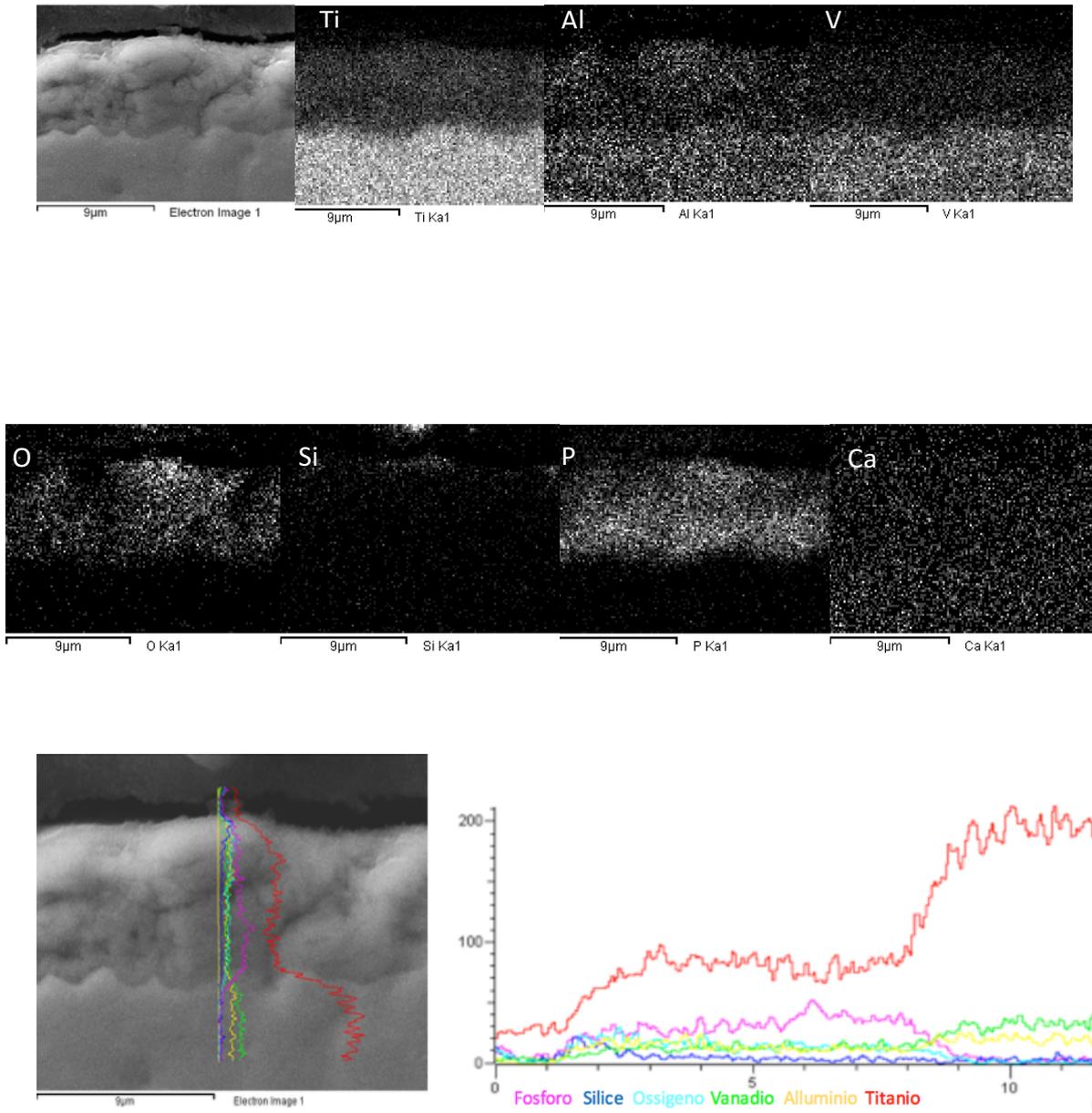


Fig. 51: Mappe EDS di distribuzione e profilo di concentrazione degli elementi nel campione M mostrato.

Campione N sabbiato monostrato:

Il campione N sabbiato (Fig. 52) sembra essere il rivestimento più compatto e denso realizzato finora, raggiungendo, dopo sabbiatura, lo spessore più elevato (circa 8 μm), costante lungo tutto la sezione. Il rivestimento è stato realizzato in condizioni di corrente pulsata in un bagno elettrolitico al fosfato, ma a differenza del campione precedente M, è stato realizzato imponendo un duty cycle superiore, pari all'80%. I risultati ottenuti quindi confermano che all'aumentare del duty cycle lo spessore del rivestimento cresce [42], e nonostante ci si potesse aspettare una morfologia più danneggiata per il verificarsi di scariche più intense; è stato ottenuto uno strato denso e compatto senza segni danneggiamento.

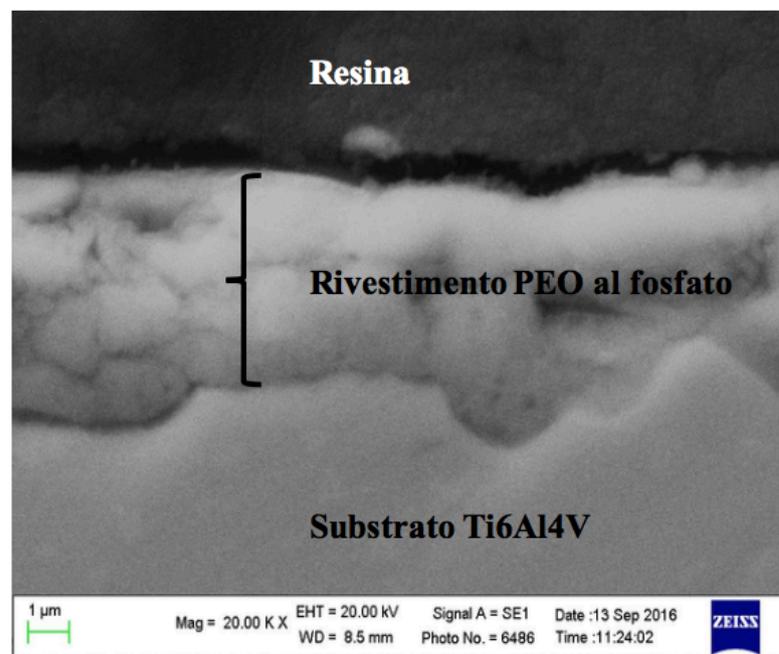


Fig. 52: Micrografia SEM in elettroni secondari del campione N sabbiato monostrato.

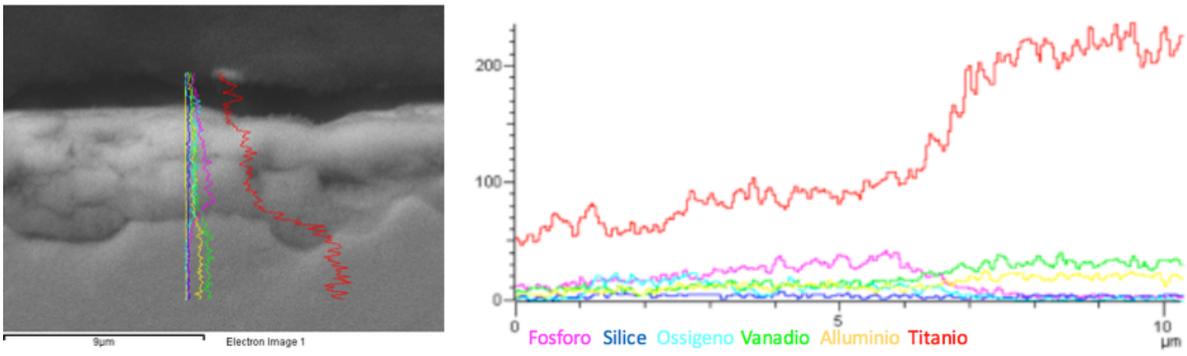
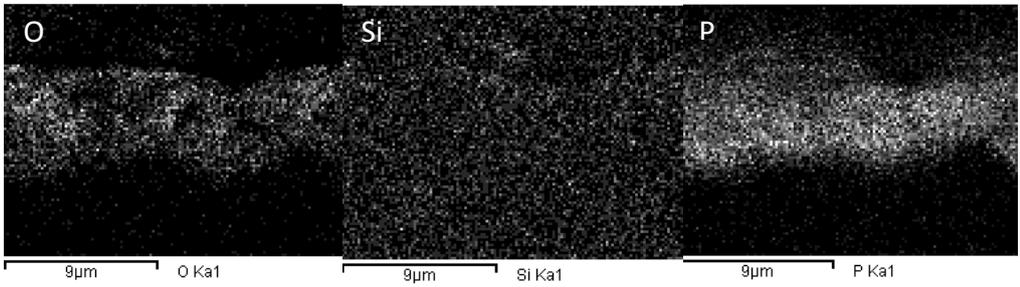
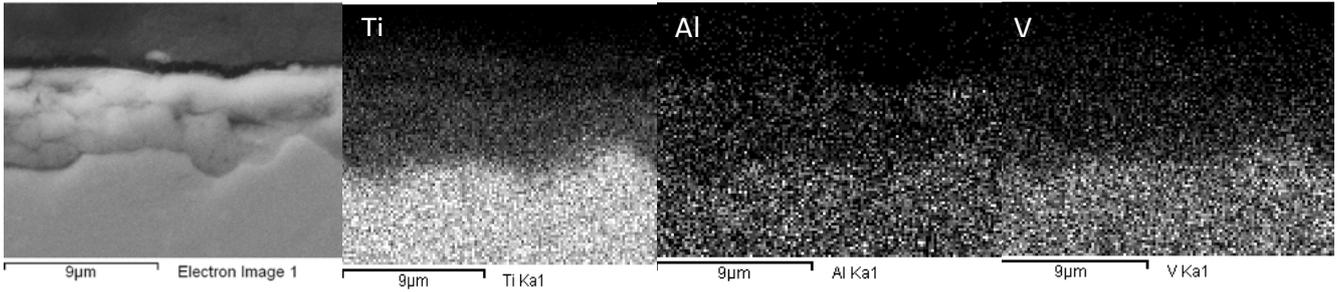


Fig. 53: Mappe EDS di distribuzione e profilo di concentrazione degli elementi nel campione N sabbiato mostrato.

Campione N burattato monostrato:

Nell'immagine 54 è possibile notare come anche il campione N burattato, variante dell'omonimo campione sabbiato, si presenti molto compatto e spesso, circa 8 μm : ciò è da attribuirsi principalmente al processo di burattatura che, invece di asportare lo strato poroso del rivestimento, agisce compattandolo, grazie all'azione di corpi macinanti presenti nel buratto. Dalle mappe EDS è possibile notare che oltre agli elementi dovuti al substrato e al bagno al fosfato, è stata riscontrata la presenza del Ca dovuto ai corpi macinanti come confermano le analisi condotte su questi ultimi.

Tab. 21: Microanalisi EDS (% in peso) sugli abrasivi della burattatrice.

Spectrum	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Zr
Spectrum 1	48.55	1.62	2.00	27.64	14.59	1.01	0.37	4.80

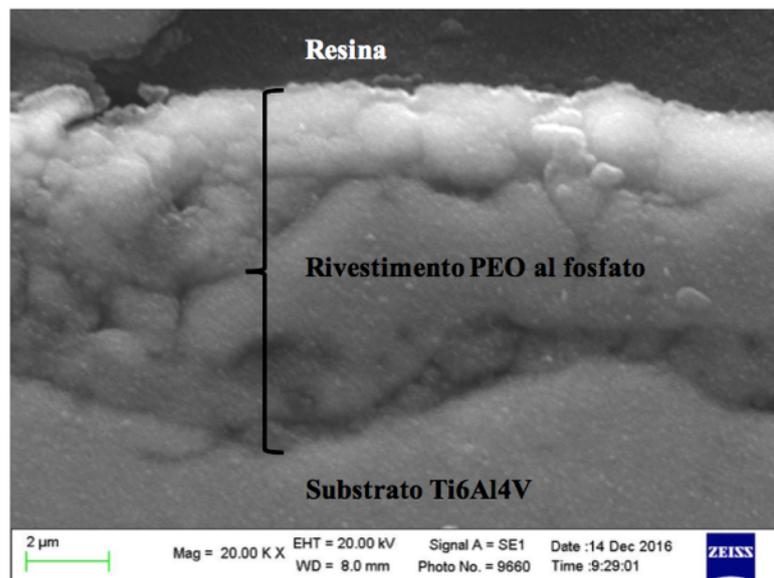


Fig. 54: Micrografia SEM in elettroni secondari del campione N burattato monostrato.

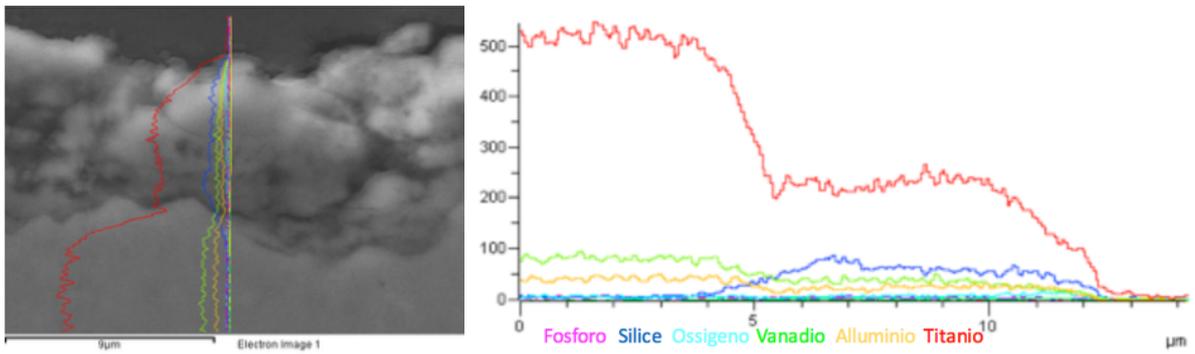
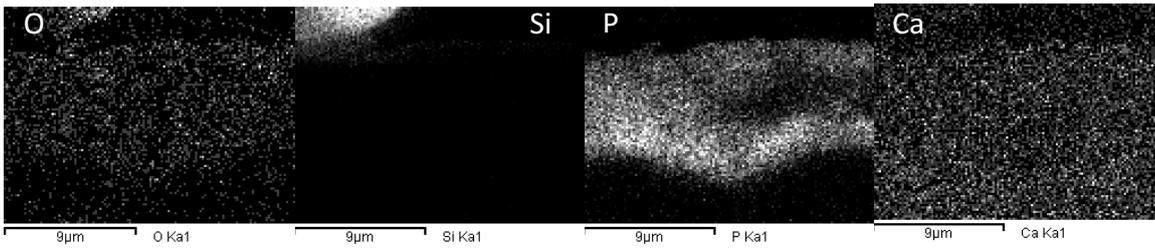
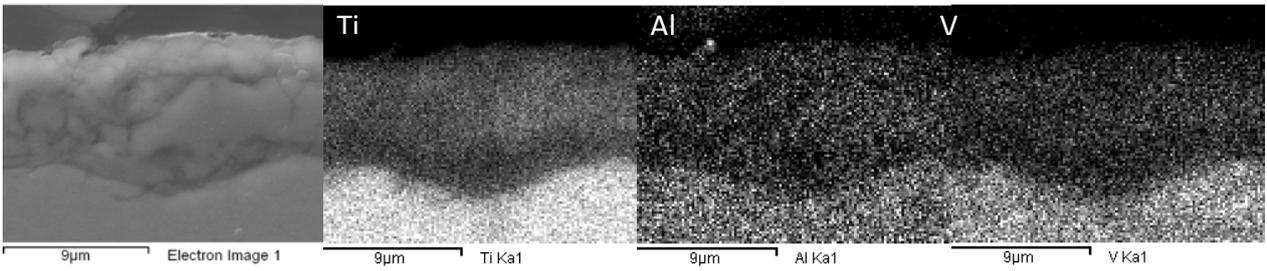


Fig. 55: Mappe EDS di distribuzione e profilo di concentrazione degli elementi nel campione N burattato mostrato.

Campione P monostrato:

Il campione P è stato realizzato partendo dal medesimo bagno al fosfato, ma applicando un duty cycle = 60%: rispetto ai campioni M ed N si presenta con una morfologia meno compatta e meno densa, e non omogenea lungo tutto il campione. La conferma arriva anche dalle mappe EDS, dove la distribuzione del P risulta non omogenea, a causa della presenza di vuoti e discontinuità nel rivestimento.

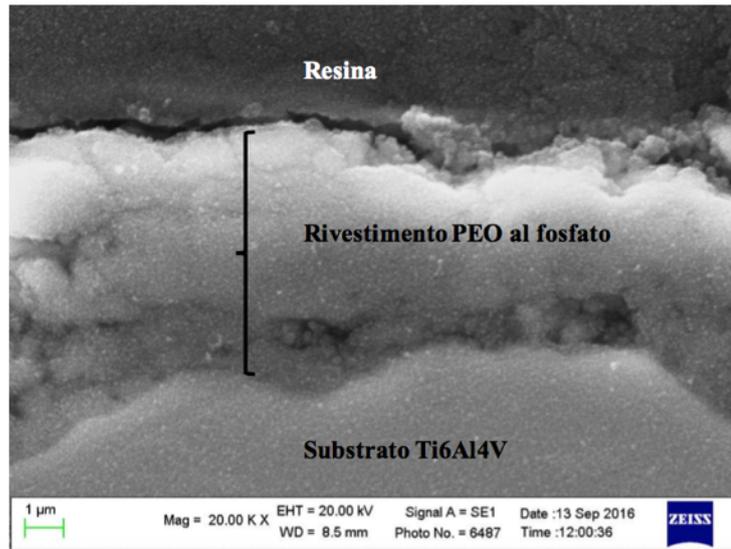
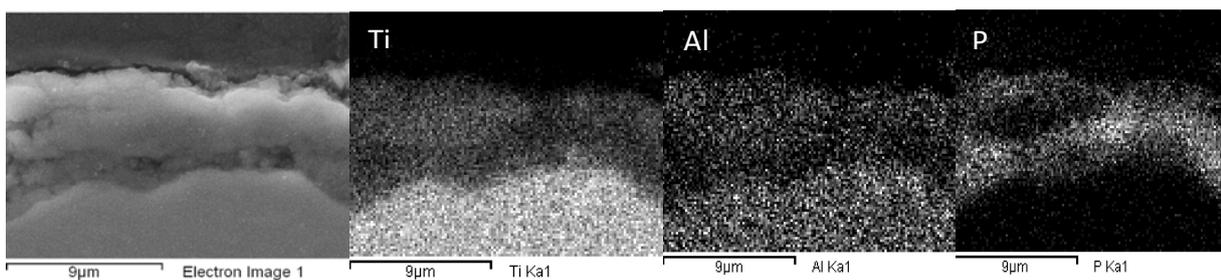


Fig. 56: Micrografia SEM in elettroni secondari del campione P monostrato.



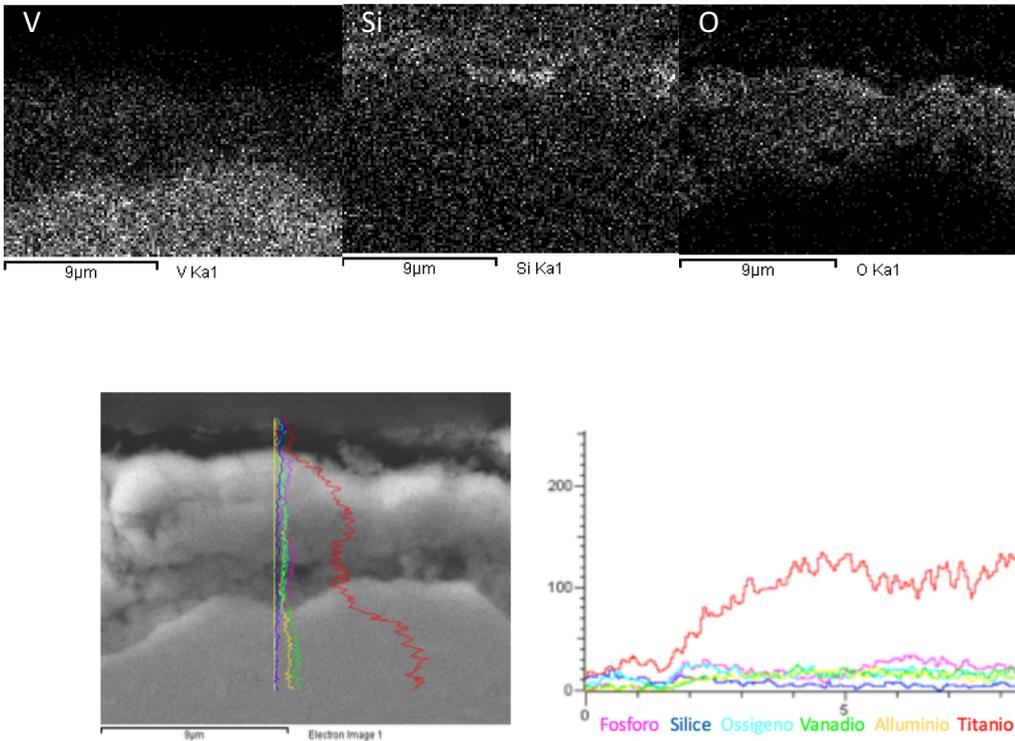


Fig. 57: Mappe EDS di distribuzione e profilo di concentrazione degli elementi nel campione P monostrato.

6.4 Analisi di composizione delle fasi tramite XRD:

Gli spettri riportati sotto mostrano i risultati dell'analisi XRD condotta sui campioni A, B, 5, M, N sabbiato e N burattato e P. Dagli spettri emerge che in tutti i campioni sono presenti picchi del titanio, dovuti molto probabilmente allo spessore relativamente basso degli strati PEO, che permette di rilevare il segnale caratteristico del substrato. Nel campione A, come si può vedere dallo spettro XRD (fig. 58), i due picchi di maggior intensità, che si trovano intorno a 25° , sono attribuibili rispettivamente all'anatasio e al rutilo, con una prevalenza del primo rispetto a quest'ultimo. L'anatasio è metastabile alle basse temperature, mentre il rutilo è stabile alle elevate temperature: facendo riferimento a quanto studiato da Yerokhin et al. [43], il rutilo è favorito da regimi di corrente AC, poiché si generano scariche più intense

sulla superficie insieme a temperature più elevate nei canali di scarica rispetto a quelle ottenute in regime DC. Il rutilo presenta caratteristiche di durezza superiori e consentirebbe quindi di incrementare le proprietà tribologiche del rivestimento, ma spesso, come già spiegato nel capitolo 4, ad alte temperature sono associate elevate porosità, dannose per la resistenza ad usura; occorre quindi trovare un giusto compromesso per ottenere le migliori proprietà finali. È stata inoltre rilevata la presenza di AlPO_4 in tutti i campioni, fase cristallina attribuibile al bagno al fosfato utilizzato per la realizzazione dello strato più esterno del rivestimento PEO [44]. AlPO_4 si ritiene che derivi da termolisi ad elevate temperature di polifosfati idratati di alluminio, nelle zone vicine ai canali di scarica. Inoltre si nota che i differenti parametri elettrici non hanno un'influenza rilevante sulle fasi presenti nel rivestimento, e in tutti i campioni dove presente, si osserva la predominanza dell'anatasio. In tutti i campioni si nota una banda intorno a 20° , attribuibile ad una fase amorfa, presente sia che i campioni siano stati sabbiati, burattati e analizzati tal quali. Il materiale amorfo si riscontra frequentemente negli strati PEO, probabilmente a causa del rapido raffreddamento del materiale fuso conseguente ai processi di scarica.

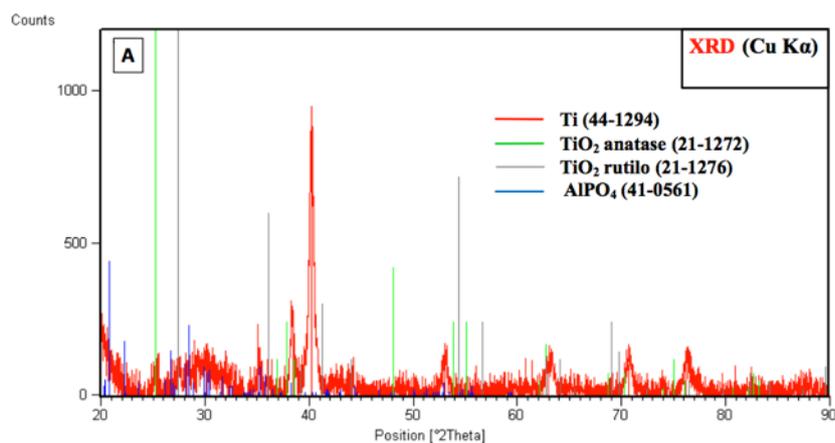


Fig. 58: Analisi XRD del rivestimento PEO A multistrato.

Nei campioni multistrato B e 5, non è stata rilevata la presenza né del rutilo, né dell'anatasio, mentre risulta dominante la fase AlPO_4 insieme al materiale amorfo. In alcuni campioni è

rilevabile la presenza di calcite (CaCO_3), probabilmente dovuta al processo di sabbiatura finale.

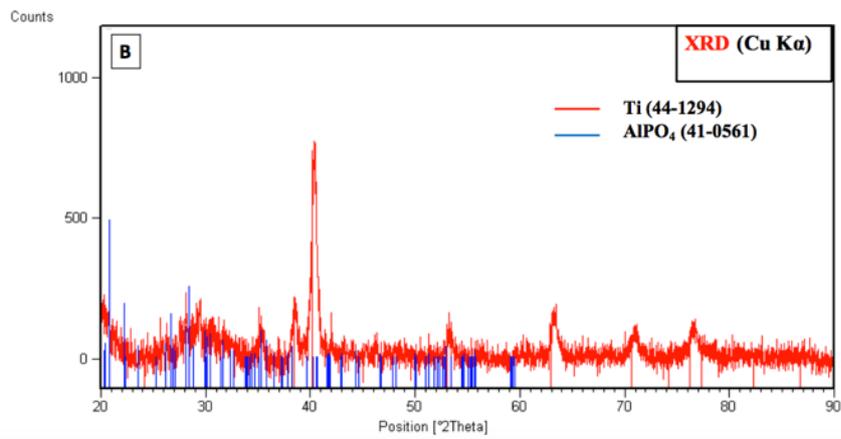


Fig. 59: Analisi XRD del rivestimento PEO B multistrato.

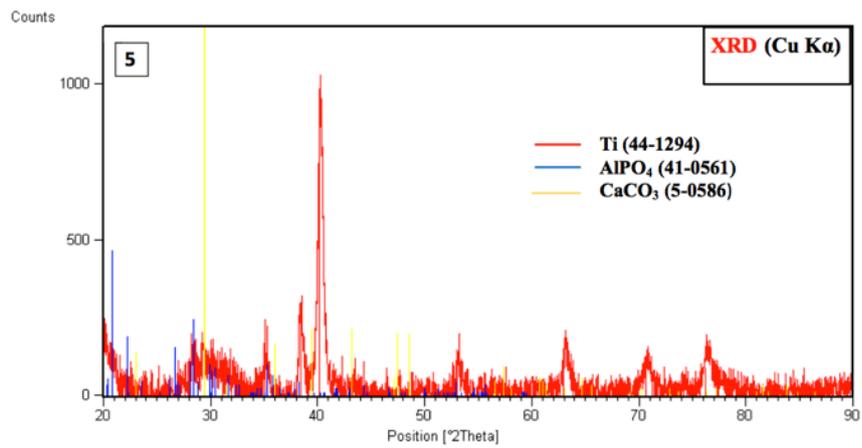


Fig. 60: Analisi XRD del rivestimento PEO 5 multistrato.

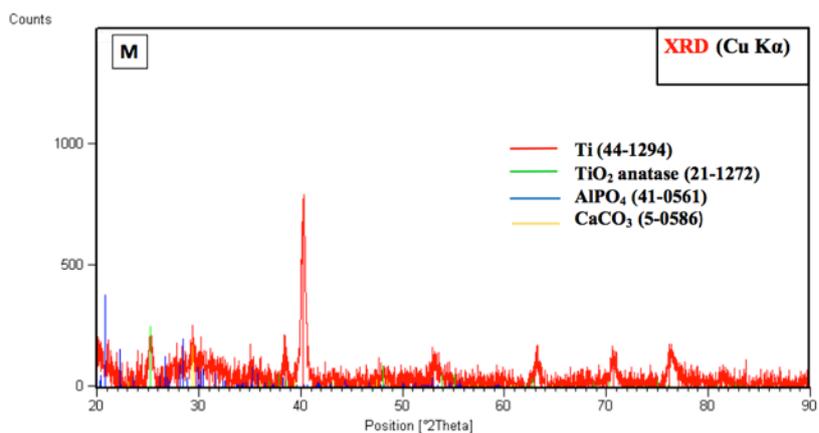


Fig. 61: Analisi XRD del rivestimento PEO M monostrato.

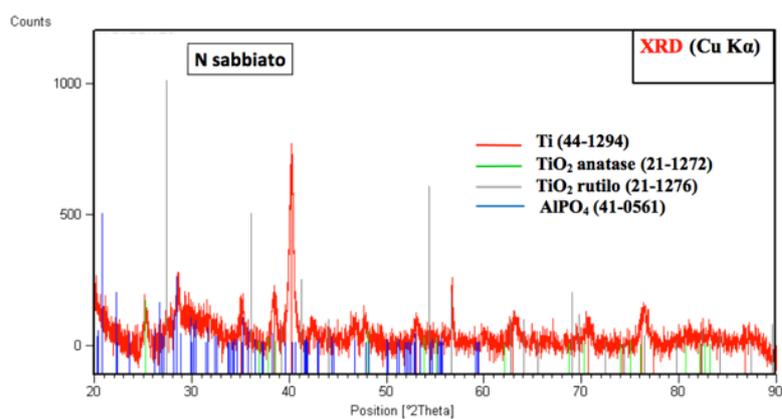


Fig. 62: Analisi XRD del rivestimento PEO N sabbbiato monostrato.

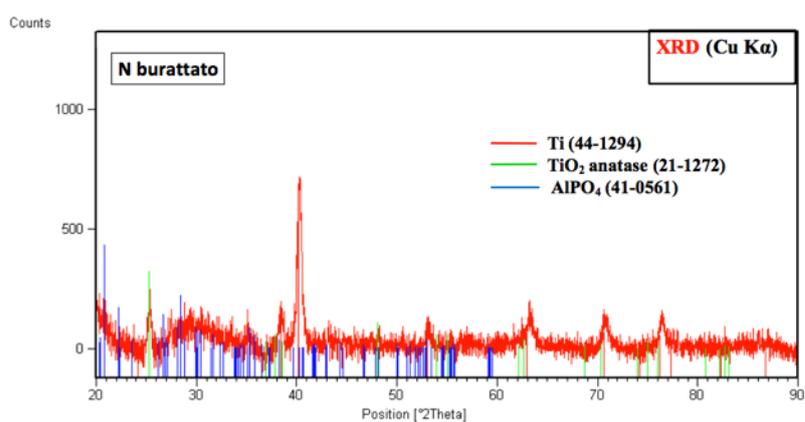


Fig. 63: Analisi XRD del rivestimento PEO N burattato monostrato.

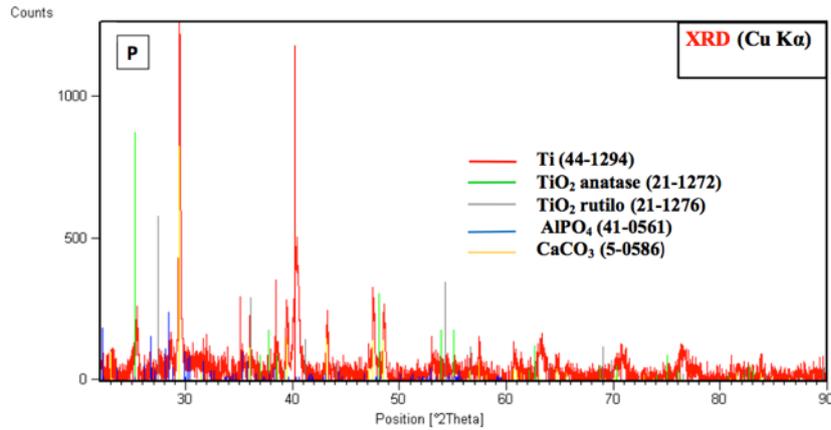


Fig. 64: Analisi XRD del rivestimento PEO P mostrato.

In tabella 22 è riportata la sintesi delle fasi presenti in ogni rivestimento analizzato:

Composizione di fase degli strati PEO valutati mediante XRD					
Campione	AlPO ₄	TiO ₂ -A	TiO ₂ -R	Fase amorfa	Calcite
A	+	+++	+	+	-
B	+++	-	-	+	-
5	+++	-	-	+	+
M	+	++++	-	+	+
N sabbiato	+	+++	+	+	-
N burattato	+	++++	-	+	-
P	+	+++	+	+	+++

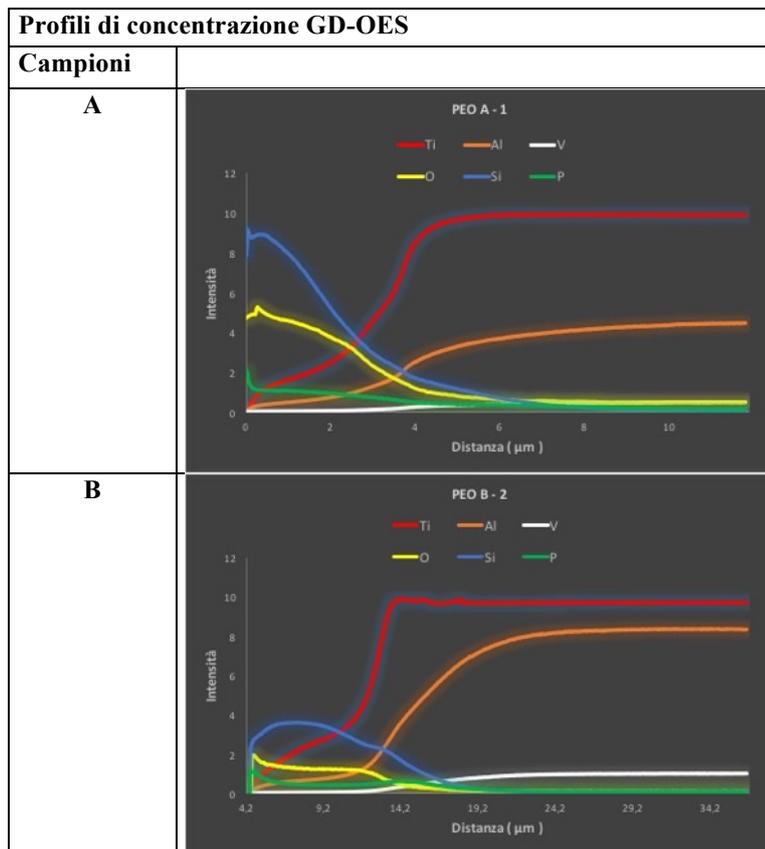
Tab. 22: sintesi delle fasi presenti nei rivestimenti PEO.

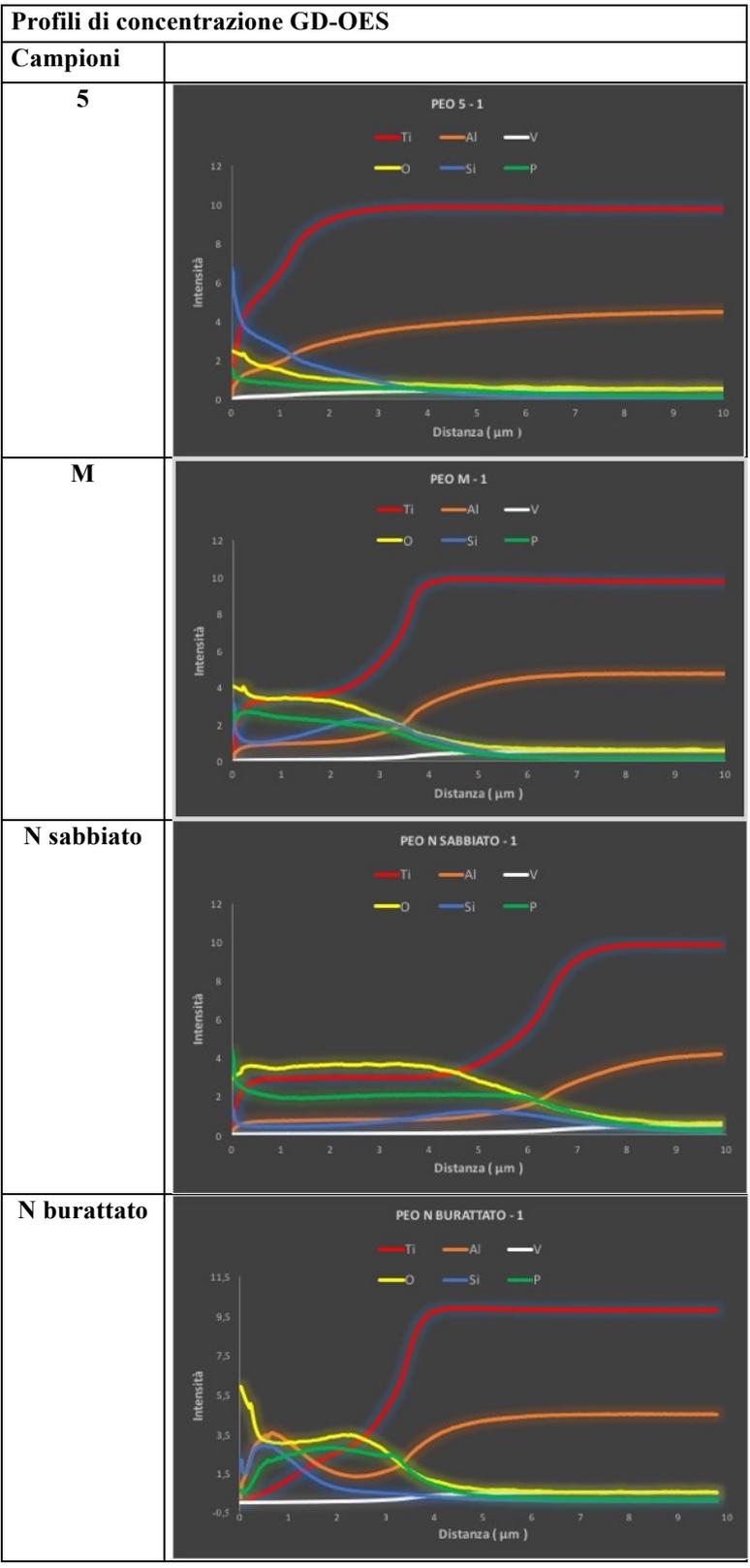
6.5 Profili di concentrazione mediante GD-OES:

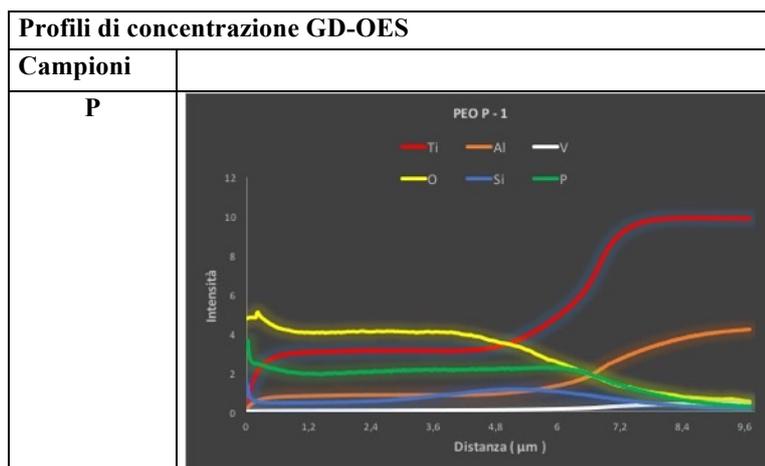
Per l'analisi GD-OES, sono state realizzate delle lamine di Ti6Al4V, di dimensioni 2x2 cm² e spessore di 0,1 mm, che successivamente sono state rivestite con i sette rivestimenti scelti e infine analizzate mediante lo strumento d'analisi Spectruma Analytik GDA 650. Per eseguire più prove sul medesimo campione occorre una superficie piana e relativamente

ampia: per questo i provini cilindrici non si sono rivelati idonei per questa analisi. Con questa tecnica è possibile identificare e determinare la distribuzione degli elementi attraverso lo spessore in rivestimenti di diversa composizione. Dai profili di concentrazione emerge come in superficie gli elementi costituenti gli strati PEO producano un segnale elevato che via via cala spostandosi verso l'interfaccia rivestimento-substrato, dove invece acquistano maggiore intensità gli elementi costituenti il substrato come Ti, V e Al. Risultano inoltre tendenzialmente confermati i dati relativi alla distribuzione di Si e P precedentemente commentati (mappe RX ottenute mediante microanalisi EDS, paragrafo 6.3).

Tab. 23: profili di concentrazione degli elementi dei rivestimenti PEO.







6.6 Prove tribologiche di strisciamento non lubrificato:

Terminata la fase di caratterizzazione microstrutturale, i rivestimenti PEO sono stati sottoposti alla caratterizzazione tribologica, mediante prove di strisciamento in condizioni non lubrificate condotte sul tribometro in configurazione "pattino su cilindro". Tali prove sono state svolte secondo la normativa ASTM G77-05 [37], allo scopo di valutare la resistenza ad usura dei rivestimenti PEO realizzati sul substrato in Ti-6Al-4V. Per fare ciò si preparano delle barrette in lega di titanio aventi lato 5 mm e lunghezza 70 mm (Fig. 65), che rappresentano il pattino nel sistema tribologico descritto nella normativa. Successivamente le barrette vengono sgrassate da eventuali residui di fluidi da taglio, e infine rivestite. I provini vengono realizzati utilizzando gli stessi parametri di ciclo elettrico e gli stessi bagni già impiegati nella realizzazione dei campioni cilindrici, così da riprodurre fedelmente i rivestimenti analizzati.

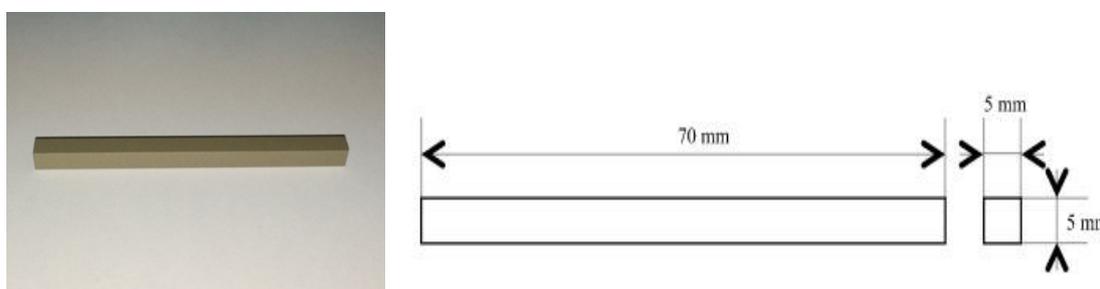


Fig. 65: provino per caratterizzazione tribologica.

In figura 66 è mostrato il tribometro pattino su cilindro, utilizzato durante le prove. Lo strumento è dotato di due celle di carico: una verticale ed una orizzontale, per il monitoraggio dei carichi applicati. La cella di carico verticale misura il carico normale applicato al pattino, mentre quella orizzontale monitora il carico tangenziale esercitato dalla forza di attrito che si sviluppa durante il contatto sul pattino. Lo strumento dispone inoltre di un trasduttore lineare di spostamento (LVDT), che consente di valutare in continuo l'usura di sistema.

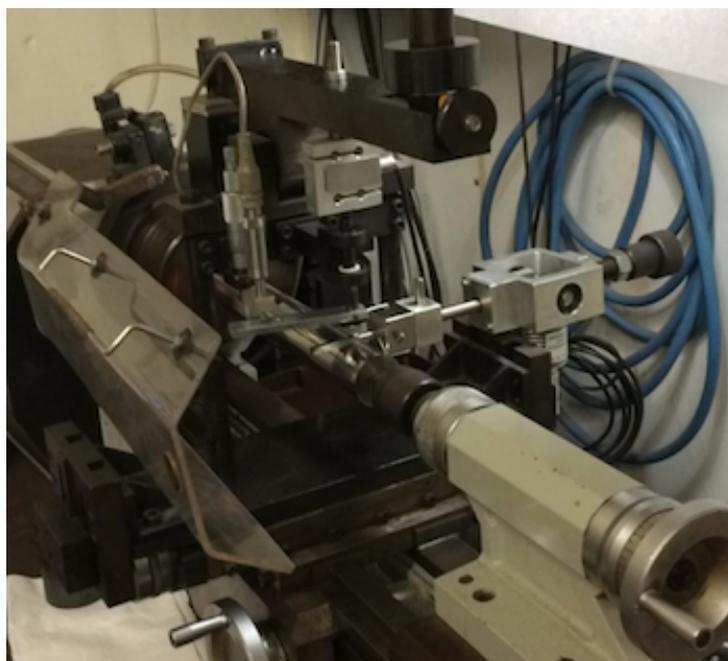


Fig. 66: Immagine del tribometro pattino su cilindro.

I parametri della prova che possono essere impostati sono: il carico normale (N), la velocità di rotazione del cilindro (rpm), e la distanza di strisciamento in metri. Il cilindro in acciaio da cuscinetti 100Cr6 (durezza 62 HRC, rugosità R_a 0.1 μm) rappresenta l'antagonista del sistema tribologico, con diametro di 40 mm e lunghezza variabile. Le prove sono state tutte realizzate in assenza di lubrificazione, con velocità di strisciamento di 0.3 m/s, su una distanza di 1000 metri, applicando in successione carichi da 5 N, 10 N, 20 N, 30 N e 40 N, così da poter confrontare i dati ottenuti con il precedente lavoro di tesi [41]. Ogni prova è stata eseguita in maniera tale da avere almeno due prove con risultati confrontabili. Le

barrette per le prove tribologiche sono state realizzate in due fasi: in una prima fase è stato utilizzato un metodo di afferraggio che si avvaleva di porta campioni in titanio, utilizzato a livello industriale, mentre in una seconda fase si è deciso di realizzare i campioni afferrandoli direttamente con il morsetto positivo del generatore mediante l'impiego di teflon per evitare danneggiamenti e scariche violente all'interfaccia aria-soluzione. Per queste ragioni i campioni classificati dalla sola sigla del campione si riferiscono alla prima fase di produzione, mentre quelli affiancati dalla lettera "N" si riferiscono alla seconda fase. I motivi che hanno dettato questa scelta sono dovuti al fatto che il primo metodo di produzione non consentiva di riprodurre in maniera ottimale i rivestimenti realizzati nella precedente fase di sviluppo degli strati PEO.

6.6.1 Elaborazione dati:

Al termine di ogni prova tribologica il sistema di acquisizione dati fornisce il coefficiente d'attrito " μ " (adimensionale) e l'usura di sistema in mm, in funzione della distanza percorsa. I valori ottenuti dal tribometro vengono mediati tramite un software, così da attenuare il rumore del segnale; e una volta elaborati vengono successivamente graficati in funzione della distanza percorsa. I grafici così ottenuti consentono quindi di studiare il coefficiente di attrito e l'usura di sistema (pattino + cilindro), consentendo di capire l'evoluzione del rivestimento, dal rodaggio fino al cedimento. Un esempio è riportato nell'immagine 67, che riporta l'andamento di attrito e usura in funzione del percorso di strisciamento (in appendice II sono riportate tutte le prove svolte).

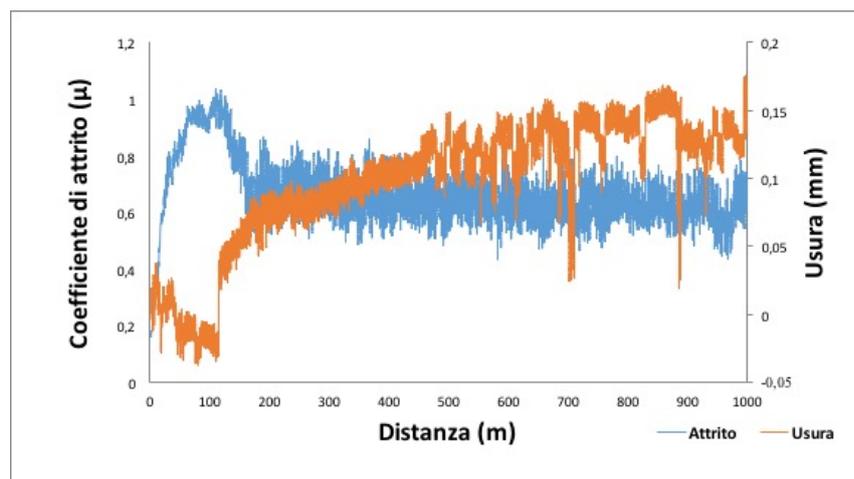


Fig. 67: Andamento del coefficiente d'attrito e usura in funzione della distanza percorsa.

Come è possibile notare dopo un brevissimo tratto di rodaggio, il coefficiente di attrito si stabilizza intorno a 1, per poi avere una brusca transizione, dopo circa 120 m, al valore di circa 0.6: questo perché il rivestimento ha ceduto sotto l'effetto del carico applicato e si è verificato l'affioramento del substrato. Infatti, in condizioni analoghe di strisciamento del substrato non trattato contro acciaio 100Cr6, si è registrato un valore analogo (circa 0.6). A questo punto il substrato non rivestito subisce un'usura severa da parte dell'antagonista, come è possibile notare dalla brusca transizione che si riscontra anche nell'andamento dell'usura di sistema, facendo così registrare piste di usura molto marcate.

Terminate le prove al tribometro, le barrette presentano delle piste di usura caratteristiche causate dal contatto con il cilindro, che a seconda del carico applicato e della resistenza del rivestimento possono essere di varia entità come riportato in figura 68.

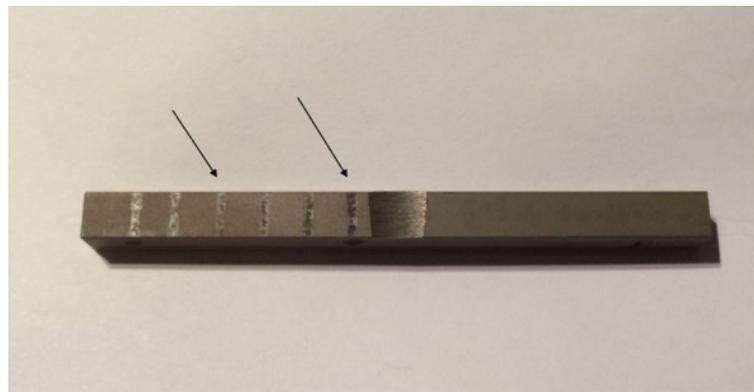


Fig: 68: Piste d'usura relative ad un campione dopo prove tribologiche pattino su cilindro.

Tramite profilometro a stilo (fig. 69) vengono quindi valutati sia la rugosità superficiale che il profilo della pista, da cui poi è possibile ricavare il valore della profondità (d), e la larghezza della pista di usura (b), come mostrato nell'immagine 70.

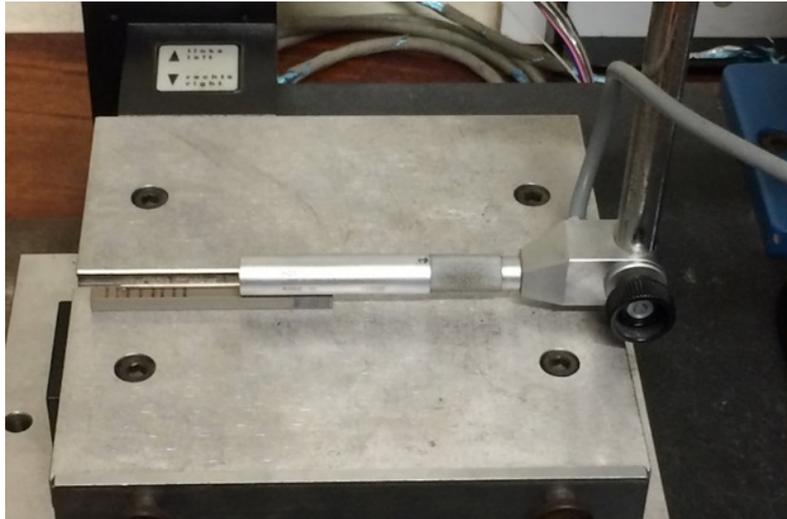


Fig. 69: Profilometro a stilo Hommelwerke.

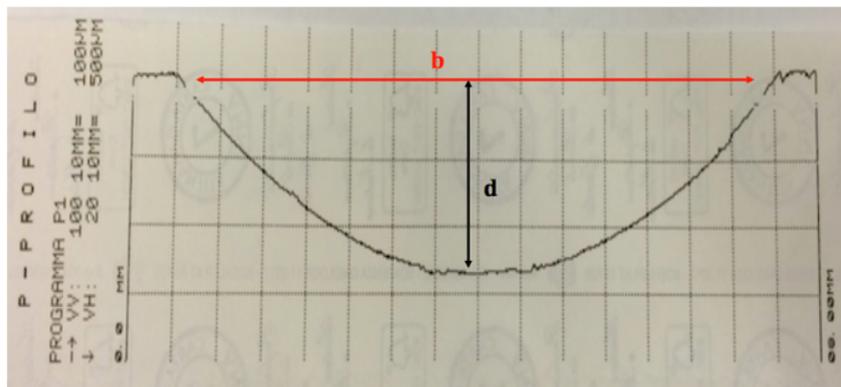


Fig. 70: Profilometria a stilo di una pista d'usura.

I valori di rugosità superficiale dei rivestimenti PEO e del substrato non rivestito sono stati riassunti in tabella 24, dove si nota che i campioni in esame, rispetto alla lega non rivestita, hanno fatto registrare valori di rugosità superiori per via del rivestimento PEO, con la caratteristica morfologia precedentemente discussa. Emerge inoltre che i campioni “nuovi”, ovvero realizzati nella seconda fase con portacampioni di teflon, presentano valori di rugosità superiori rispetto agli omonimi della prima fase, fatta eccezione per l’N burattato. Questo è probabilmente dovuto al fatto che le condizioni di deposizione adottate nella seconda fase sono tal da produrre un regime di scariche più esteso, tale da produrre una morfologia a crateri più accentuata e condizioni di lavoro maggiormente confrontabili a

quelle realizzate durante il trattamento dei cilindretti usati per la selezione degli strati PEO (Fig. 35).

Tab. 24: Rugosità medie dei campioni PEO e del substrato non rivestito.

Campione	Ra (μm)
Ti6Al4V	0,1 \pm 0,1
A	0,4 \pm 0,1
B	0,8 \pm 0,2
PEO 5	0,3 \pm 0,1
M	0,4 \pm 0,1
N sabbato	0,4 \pm 0,1
N burattato	5,4 \pm 0,1
P	5,4 \pm 0,1
A NUOVO	0,7 \pm 0,1
PEO 5 NUOVO	0,6 \pm 0,1
N sabbato NUOVO	0,5 \pm 0,1
N burattato NUOVO	0,4 \pm 0,1

Di seguito viene riportato l'andamento dei coefficienti d'attrito in funzione del carico normale applicato durante ogni prova (Fig. 71). Da questo grafico si evidenzia come tutti i rivestimenti PEO facciano aumentare il coefficiente d'attrito rispetto al substrato non rivestito, che ha fatto registrare un valore medio di 0.6: ciò è tipico degli strati PEO [27-43] ed è dovuto ai valori di rugosità superiori rispetto al substrato, che portano, unitamente all'incremento di durezza della superficie trattata, ad un incremento della componente abrasiva dell'attrito, oltre che al trasferimento di materiale abraso dall'antagonista in acciaio.

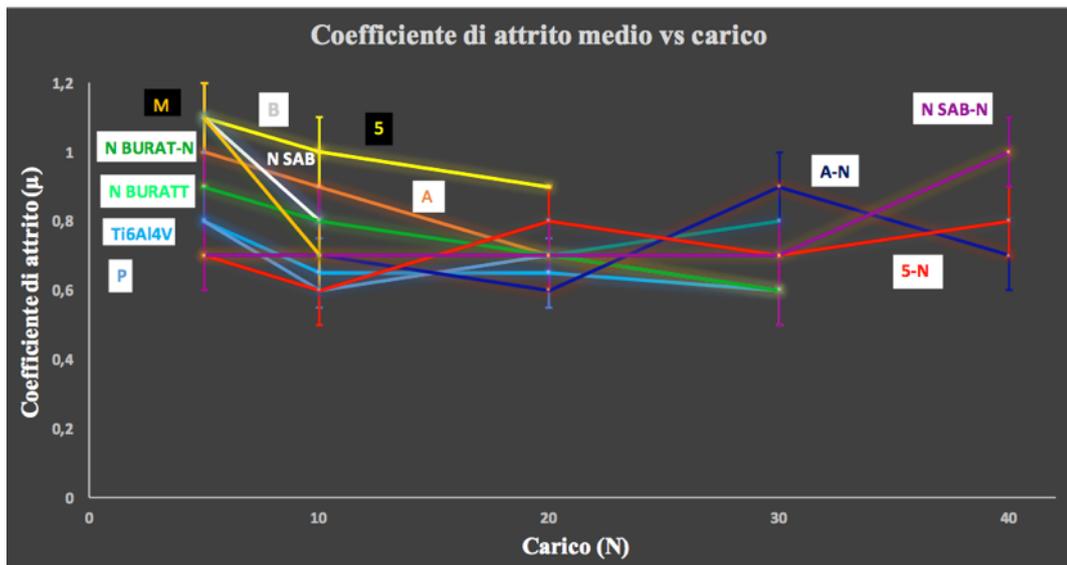


Fig. 71: Coefficiente d'attrito in funzione del carico applicato per Ti-6Al-4V non rivestito e per provini con trattamento PEO (tutte le misure sono state effettuate in regime di strisciamento a secco per 1000 m).

In figura 72 vengono riportate le profondità delle piste di usura in funzione del carico normale applicato per i vari rivestimenti a confronto con il substrato. Risulta subito evidente come la lega di titanio già a bassi carichi (5 N) venga danneggiata gravemente, presentando una pista di circa 67 μm di profondità. I campioni con rivestimento PEO invece presentano un'usura significativa e rilevabile solo con carichi applicati superiori, tali da indurre il cedimento dello strato e il conseguente affioramento del substrato. Dal grafico è possibile notare come i campioni M, B e N sabbiato presentino una notevole usura a 10 N, carico in cui si è verificato il cedimento del rivestimento PEO, mentre i campioni 5 e A realizzati nella prima fase hanno ceduto ad un carico di 20 N. I campioni N burattato e P hanno resistito fino ad un carico di 30 N, dove si è verificato il cedimento e l'affioramento del substrato in titanio. I rivestimenti realizzati nella seconda fase di produzione come A nuovo, 5 nuovo e N sabbiato nuovo, sono i rivestimenti che si sono comportati nella maniera migliore mostrando piste di usura praticamente non rilevabili tramite profilometria a stilo fino al carico di 40 N, dove poi si è verificato il cedimento dello strato PEO.

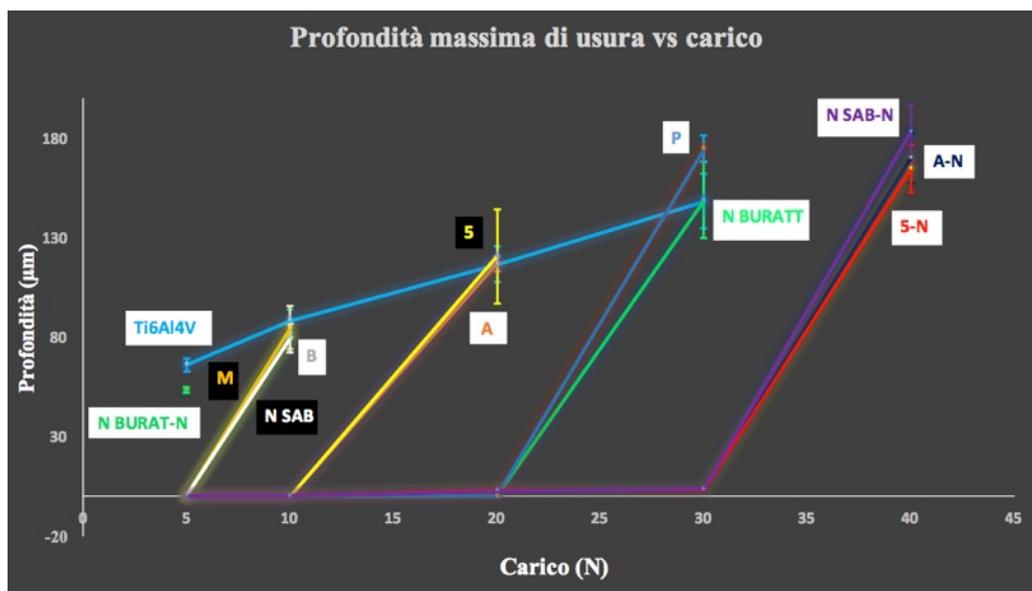


Fig. 72: Profondità massima della pista d'usura in funzione del carico applicato per Ti-6Al-4V non rivestito e per provini con trattamento PEO.

Successivamente sui campioni sono state eseguite prove di durezza Vickers ($HV_{0.05}$), al fine di correlare la resistenza registrata durante le prove tribologiche con i valori di durezza misurati. Dalle prove è emerso che i valori ottenuti non rispecchiano solamente il valore di durezza dello strato PEO, ma sono valori compositi, dipendenti sia dalla durezza del rivestimento PEO che del substrato in lega di titanio, a causa del basso spessore degli strati realizzati. Non si osserva quindi una correlazione univoca fra durezza e resistenza ad usura, dato che nel determinare il comportamento tribologico entrano in gioco anche altri fattori (in particolare la densità e la morfologia degli strati PEO, oltre alla distribuzione di durezza attraverso lo spessore, valutabile solo con tecniche di indentazione sub-micrometrica strumentata). In tabella 25 sono riportati i valori di durezza misurati:

Tab. 25: Durezza media dei campioni PEO e del substrato non rivestito.

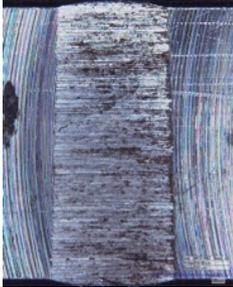
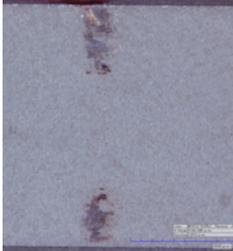
Campione	$HV_{0.05}$
Ti6Al4V	237±41,5
A	303±23,1
B	252±9,3
5	228±22,7
M	215±10,5
N sabbato	288±42,9
N burattato	150±24,5
P	222±9,1

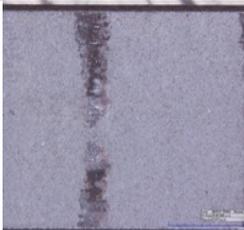
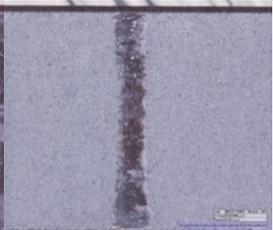
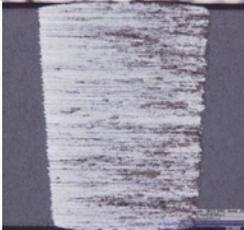
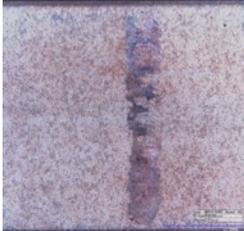
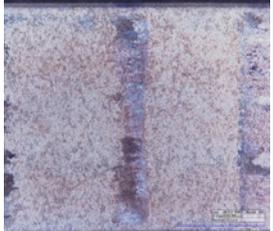
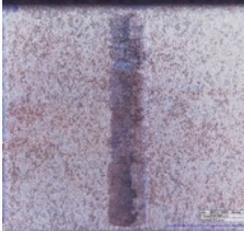
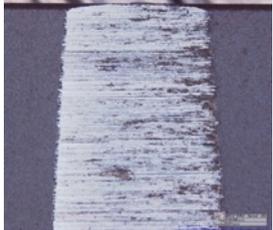
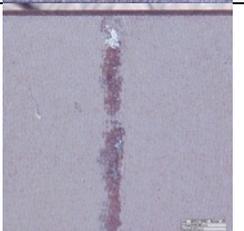
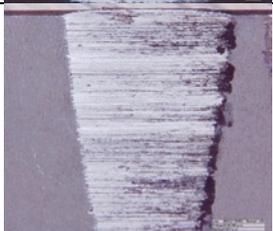
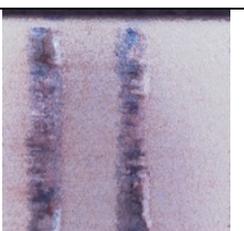
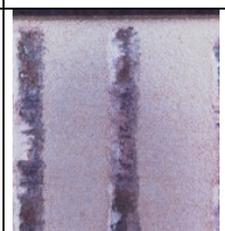
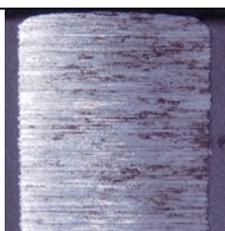
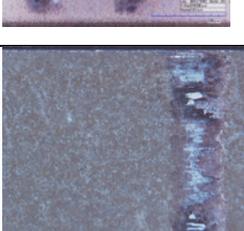
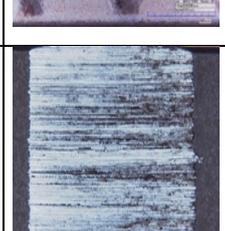
6.7 Morfologia delle piste d'usura:

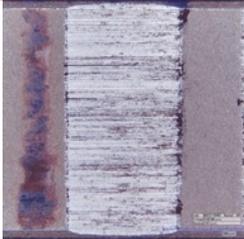
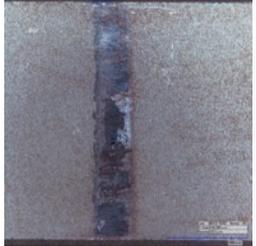
6.7.1 Osservazione con microscopio multifocale:

Successivamente, le piste di usura sono state sottoposte ad osservazione al microscopio multifocale a basso (50x, Tab. 26), e a medio ingrandimento (250x, Tab. 27), che mostrano sulle piste la presenza di detriti rossastri, per via degli strati di trasferimento a base di ossidi di ferro, dovuti molto probabilmente al meccanismo di usura tribo-ossidativa a carico dell'antagonista in acciaio [33]. L'incidenza di questi strati di trasferimento è molto marcata in molti dei campioni analizzati, come è possibile vedere nelle immagini raccolte in tabella 26 e 27. Oltre ai campioni PEO sono stati sottoposti ad indagine anche i vari antagonisti in acciaio per verificarne lo stato di usura: anche dalle misure profilometriche condotte su di essi è stata riscontrata la presenza di strati di trasferimento a base di ossidi di ferro, che confermano quindi l'usura tribo-ossidativa come meccanismo predominante per quanto riguarda l'antagonista in acciaio 100Cr6. Si nota come il substrato tal quale abbia subito un'usura severa già a bassi carichi (5 N), con una notevole quantità di materiale asportato. A carichi superiori il provino si presenta profondamente solcato, segno che ha subito l'azione di usura severa per deformazione plastica da parte del cilindro in acciaio 100Cr6. Per quanto riguarda i campioni con trattamento PEO, è possibile notare come essi non presentino piste di usura marcate fino a carichi superiori rispetto al substrato non rivestito. Quando si verifica il cedimento dello strato PEO, i campioni subiscono un'usura severa con grandi volumi di materiale asportato e deformazione plastica del substrato in Ti-6Al-4V, con piste di usura molto evidenti.

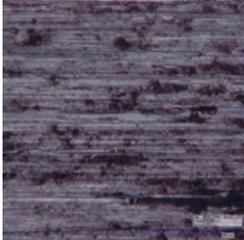
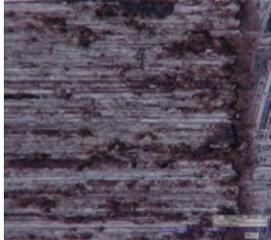
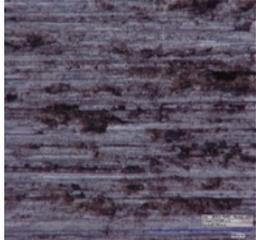
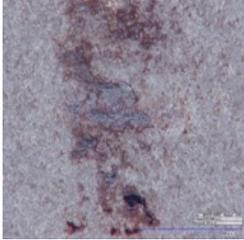
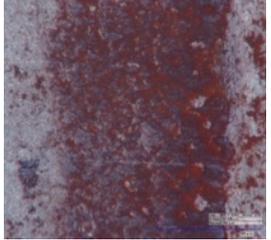
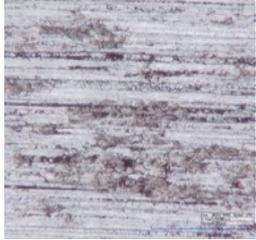
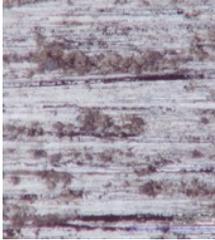
Tab. 26: Aspetto delle piste d'usura sui pattini con carichi in corrispondenza e in prossimità del cedimento, osservate con microscopio multifocale a ingrandimento 50x (N.D.: immagine non disponibile, dato che il cedimento si è verificato a carichi inferiori).

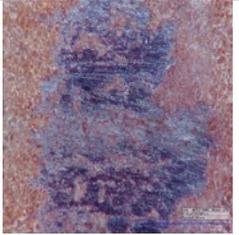
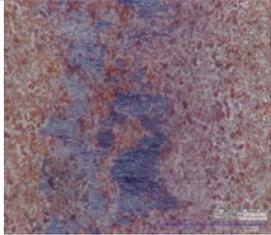
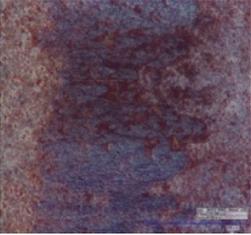
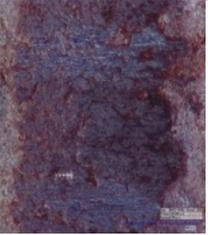
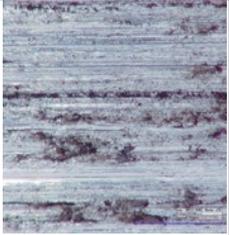
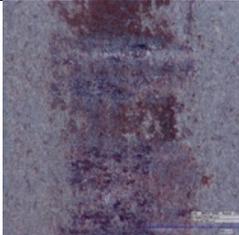
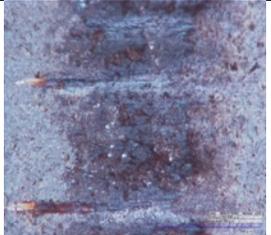
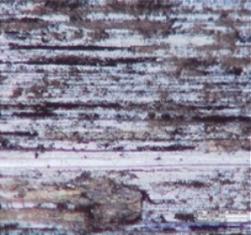
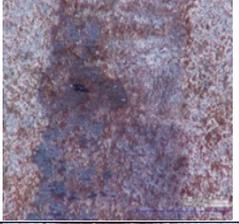
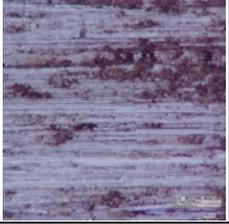
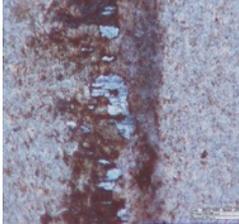
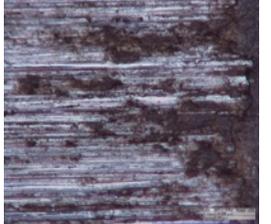
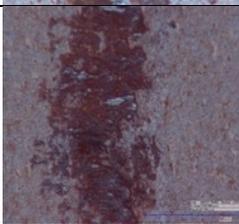
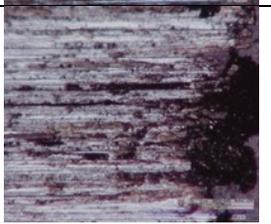
Campioni	Ingrandimento 50x				
	5 N	10 N	20 N	30 N	40 N
Ti6Al4V					N.D
A					N.D
A NUOVO					
B			N.D	N.D	N.D

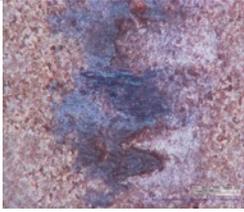
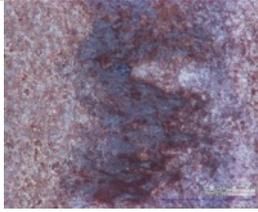
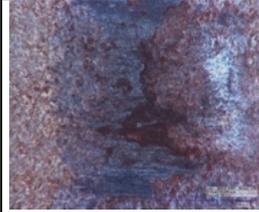
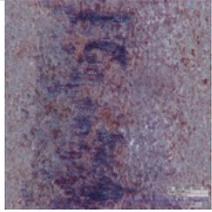
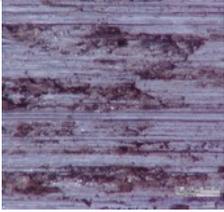
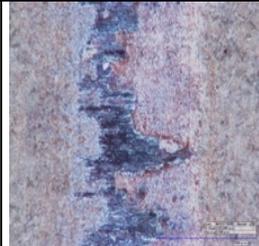
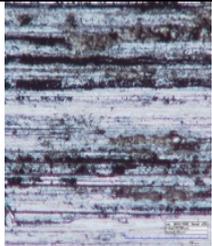
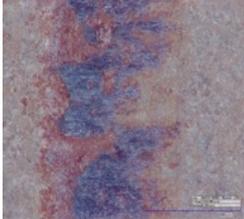
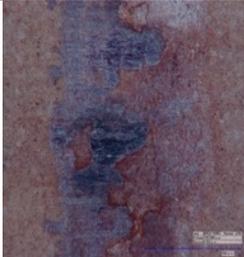
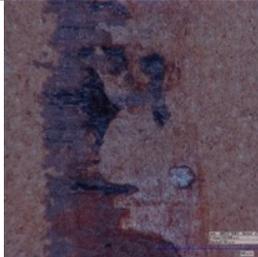
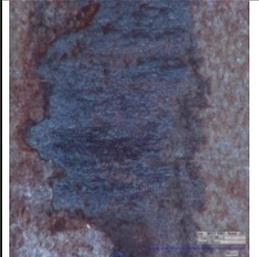
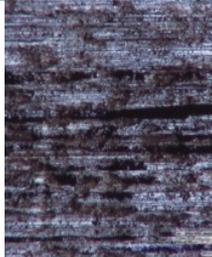
Campioni	Ingrandimento 50x				
	5 N	10 N	20 N	30 N	40 N
5				N.D	N.D
5 NUOVO					
M			N.D	N.D	N.D
N sabbiato			N.D	N.D	N.D
N sabbiato NUOVO					
N burattato					N.D

Campioni	Ingrandimento 50x				
	5 N	10 N	20 N	30 N	40 N
N burattato NUOVO		N.D	N.D	N.D	N.D
P					N.D

Tab. 27: Aspetto delle piste d'usura sui pattini con carichi in corrispondenza e in prossimità del cedimento, osservate con microscopio multifocale a ingrandimento 250x (N.D.: immagine non disponibile, dato che il cedimento si è verificato a carichi inferiori).

Campioni	Ingrandimento 250x				
	5 N	10 N	20 N	30 N	40 N
Ti6Al4V					N.D
A					N.D

Campioni	Ingrandimento 250x				
	5 N	10 N	20 N	30 N	40 N
A NUOVO					
B			N.D	N.D	N.D
5				N.D	N.D
5 NUOVO					
M			N.D	N.D	N.D
N sabbiato			N.D	N.D	N.D

Campioni	Ingrandimento 250x				
	5 N	10 N	20 N	30 N	40 N
N sabbiato NUOVO					
N burattato					N.D
N burattato NUOVO		N.D	N.D	N.D	N.D
P					N.D

N.D = non disponibile

6.8 Osservazioni delle piste di usura al SEM-EDS:

Le piste di usura sono state analizzate tramite microscopia elettronica a scansione e microsonda EDS. Si è scelto di esaminare tutte le piste sia a 5 N, carico comune a tutti i rivestimenti, che le piste corrispondenti al carico precedente il cedimento di ciascuno strato PEO. In figura 73-a è riportata l'immagine SEM del campione N burattato Nuovo, che ha ceduto sotto il carico applicato di 5 N, dove è possibile notare come si presenti la morfologia quando si verifica l'affioramento del substrato. Sono evidenti i segni di usura di tipo abrasivo, dovuta alle asperità sia dei frammenti duri provenienti dallo strato PEO che a quelle (modeste) dell'antagonista. E' possibile notare anche gli ossidi di ferro trasferiti sulla

superficie del campione PEO durante lo strisciamento. Si notano inoltre zone in cui si stanno staccando frammenti costituiti sia dallo strato PEO (indicate dalle zone tratteggiate in bianco nelle immagini SEM delle piste di usura), che dagli ossidi trasferiti sulla superficie. In figura 73-b, invece viene riportato un dettaglio ad alto ingrandimento della zona usurata, dove si nota la presenza di uno strato compatto di ossidi di ferro (spettro 1). Dall'analisi EDS condotta in questa zona, si rileva la mancanza degli elementi caratteristici del bagno elettrolitico, come Si, P e Na e la presenza invece di Fe in elevate concentrazioni ($\approx 55\%$ in peso). Studi precedenti [33] hanno dimostrato che lo strato di trasferimento è costituito prevalentemente da ossidi di ferro, in prevalenza ematite (Fe_2O_3), proveniente dall'antagonista che in queste condizioni di strisciamento è soggetto ad usura tribo-ossidativa; e, in misura minore, dagli elementi costituiti del rivestimento PEO (Si, P, Na). Lo strato di trasferimento a base di ossidi di ferro trasferito durante il contatto di strisciamento va a ricoprire in maniera efficace le irregolarità superficiali dello strato PEO. In questo modo tale strato svolge quindi un'azione protettiva nei confronti del rivestimento PEO.

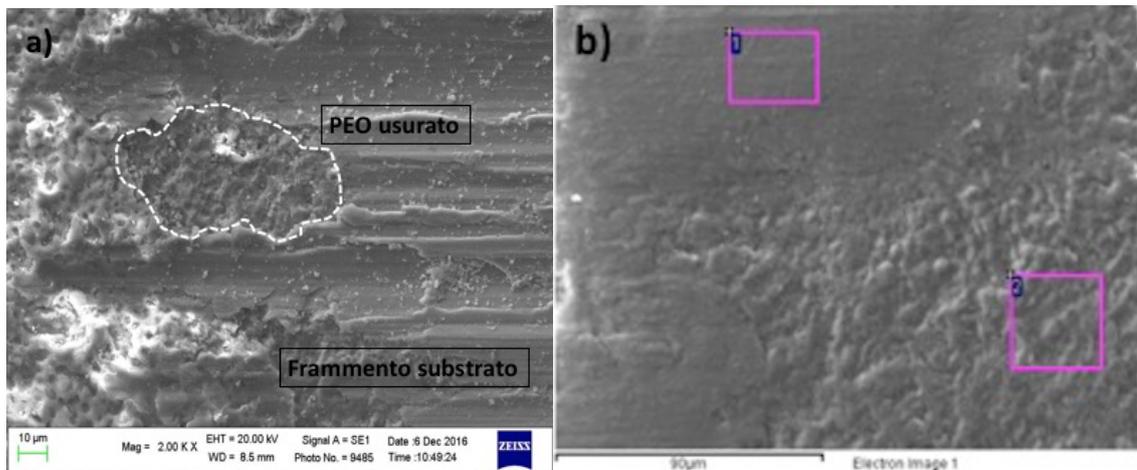
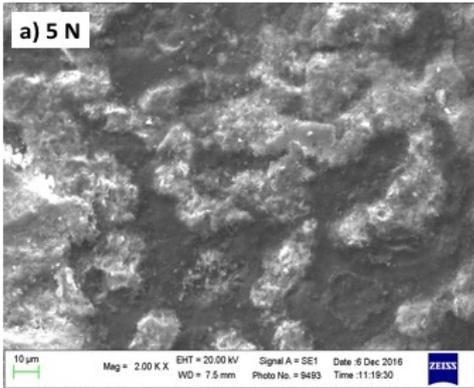
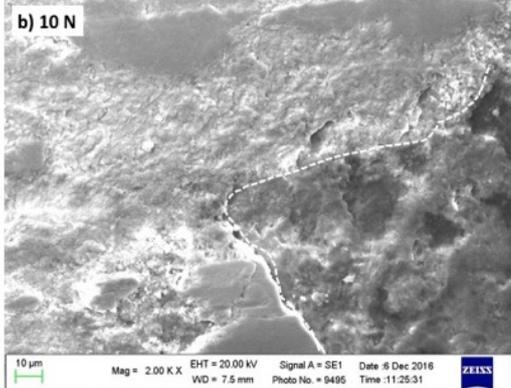
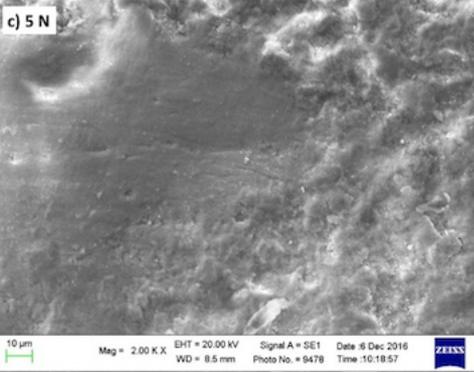
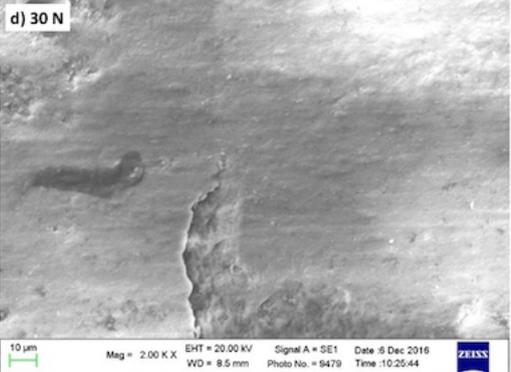
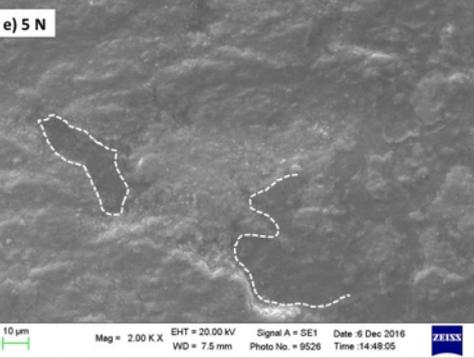
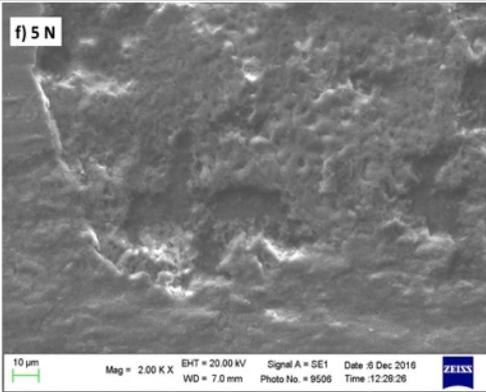
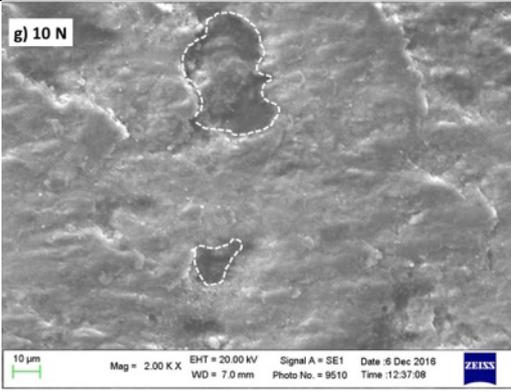
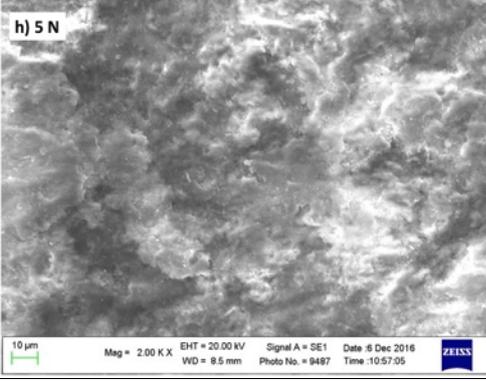
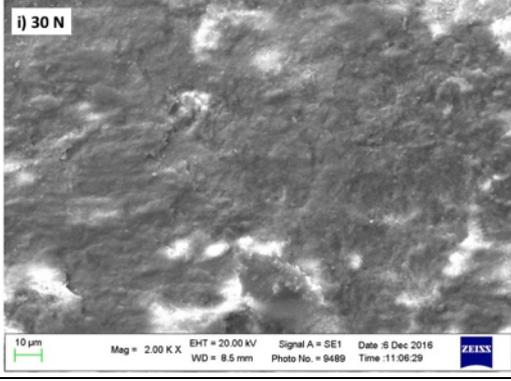
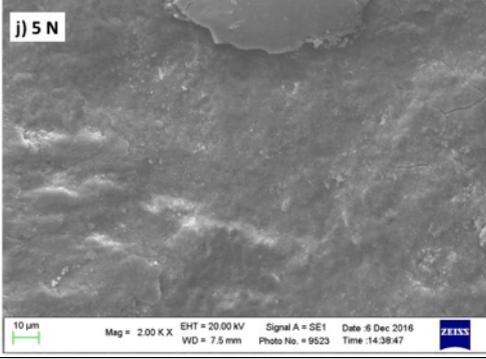
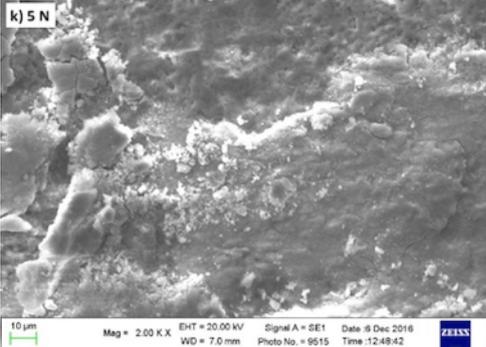


Fig. 73: micrografie SEM della pista di usura a) e dettaglio ad alto ingrandimento dello strato usurato b).

Tab. 28: Microanalisi EDS (% in peso) sulla pista di usura di figura 73-b.

Spectrum	C	O	Na	Al	Si	P	Ca	Ti	V	Fe
Spectrum 1	5.12	38.04						1.45		55.39
Spectrum 2	4.56	50.37	0.37	0.91	1.00	5.41	0.37	20.14	0.65	16.22

Campioni	Immagini SEM delle piste di usura	
	5 N	Carico antecedente il cedimento
A		
A NUOVO		
B		

Campioni	Immagini SEM delle piste di usura	
	5 N	Carico antecedente il cedimento
5		
5 NUOVO		
M		
N sabbiato		

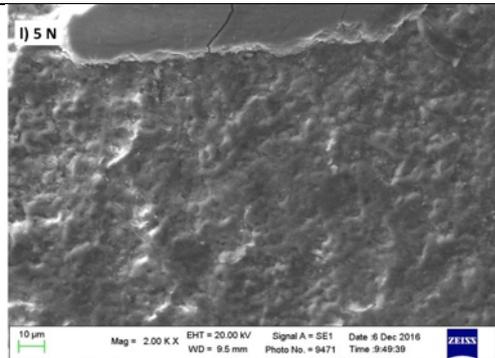
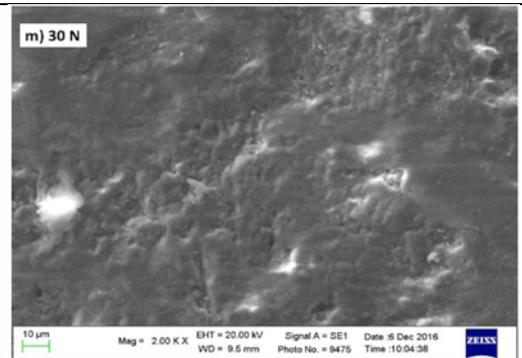
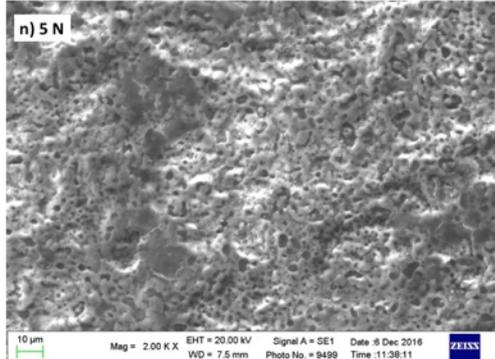
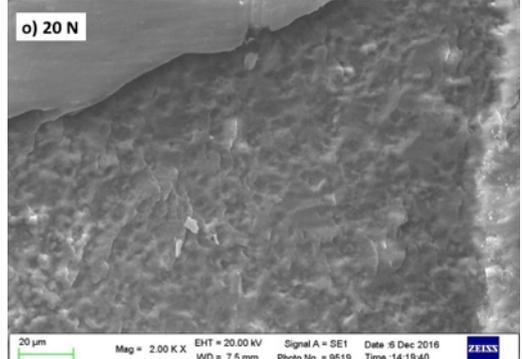
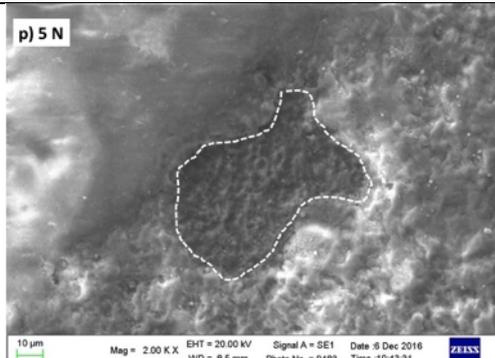
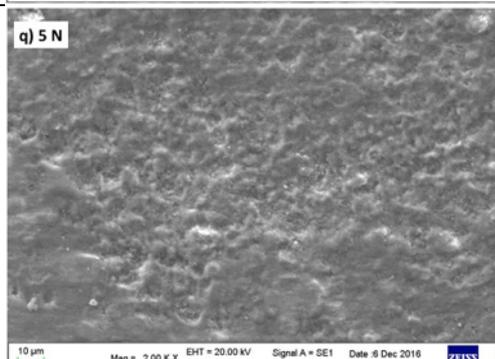
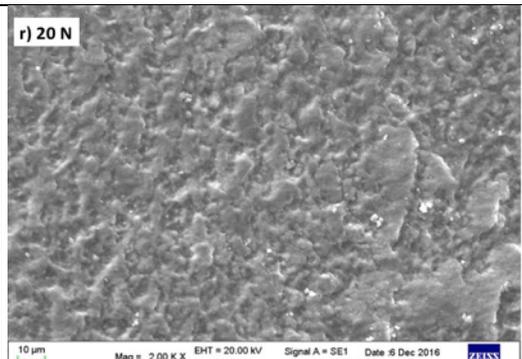
Campioni	Immagini SEM delle piste di usura	
	5 N	Carico antecedente il cedimento
N sabbato NUOVO		
N burattato		
N burattato NUOVO		
P		

Fig. 74: micrografie SEM delle piste di usura dei rivestimenti PEO a vari carichi applicati.

Analisi piste di usura del campione A:

In figura 74-a e 74-b, sono riportate le immagini delle piste di usura relative al campione A rispettivamente a 5 e 10 N. Nell'immagine a) è possibile notare come la pista si presenti coperta da una notevole quantità di ossidi di ferro derivanti principalmente dal trasferimento di materiale dell'antagonista 100Cr6. All'aumentare del carico, passando quindi a 10 N, si nota l'aumento del grado di copertura da parte degli ossidi di ferro, che come evidenziato nell'immagine (fig. 74-b), dopo una prima fase di accumulo tendono a diventare instabili e a staccarsi lasciando scoperto il rivestimento PEO. Il rivestimento quindi, privato dello strato protettivo di ossidi, va incontro al cedimento verificatosi a 20 N.

Analisi piste di usura del campione A NUOVO:

Nelle immagini 74-c e 74-d relative al campione A NUOVO, realizzato nella seconda fase di caratterizzazione, si nota in maniera ancora più marcata la presenza di uno strato compatto costituito da ossidi di ferro, derivanti come già anticipato dal meccanismo di usura tribo-ossidativa dell'antagonista, che ricopre l'intera superficie del campione. A 30 N, (fig. 74-d), non si notano segni evidenti di cedimento del rivestimento, anche se l'analisi risulta difficile a causa del denso strato di trasferimento che non consente di verificare il reale stato dello strato PEO.

Analisi piste di usura del campione B:

Il campione B è stato analizzato solamente a 5 N poiché il cedimento del rivestimento si è verificato al carico applicato di 10 N, come si vede nell'immagine 74-e, dove si evidenzia una struttura organizzata su più livelli a causa degli strati di ossidi depositati. Inoltre, il campione in questione non ha subito alcun trattamento di finitura superficiale, per cui oltre agli ossidi trasferiti dall'antagonista è probabile che sia presente uno strato molto poroso e non adeso del rivestimento stesso. Il cedimento del rivestimento è quindi causato da un processo graduale di microfrattura del rivestimento, iniziato nello strato poroso non asportato meccanicamente dopo il trattamento, che gradualmente porta alla propagazione di micro-cricche e successivamente alla micro-frattura dello strato PEO.

Analisi piste di usura del campione 5:

Dalle immagini 74-f e 74-g, si nota la presenza anche in questo caso di uno strato denso e compatto di ossidi di ferro che ricopre la superficie del rivestimento. Nella pista di usura a 10 N (fig. 74-g), come evidenziato nell'immagine è presente una morfologia stratificata, indice che non sono solamente gli ossidi dello strato superficiale a staccarsi perché diventati instabili, ma che si sta verificando anche un cedimento fragile dello strato PEO per micro-delaminazione.

Analisi piste di usura del campione 5 NUOVO:

Il campione 5 NUOVO è uno dei rivestimenti che ha resistito fino al carico applicato di 40 N, e dalle immagini relative alle piste di usura a 5 e 30 N (fig.74 i e h) non si evidenziano segni evidenti di cedimento da parte del rivestimento, anche a causa dello strato denso di ossidi che ricopre l'intera superficie. Dalle immagini è però evidente come lo strato di trasferimento si presenti frammentato, poiché a causa dell'elevato carico applicato, gli ossidi inizialmente vengono compattati, ma a seguito delle condizioni di strisciamento diventano instabili andando incontro al distacco e alla frammentazione (che però non coinvolge lo strato PEO sottostante).

Analisi piste di usura del campione M:

Nell'immagine 74-J relativa alla pista di usura del campione M, si nota che si sta verificando il cedimento del rivestimento per micro-frammentazione, per la presenza di micro-cricche che si stanno iniziando a propagare attraverso lo strato PEO. Inoltre si riscontra il distacco degli strati di ossidi che genera una morfologia a terrazze organizzata su più livelli. Il cedimento del rivestimento in maniera catastrofica con affioramento del substrato si è verificato al carico applicato di 10 N, dove le cricche propagandosi hanno portato a rottura il rivestimento lasciando il substrato in lega di titanio senza alcuna protezione.

Analisi piste di usura del campione N sabbiato:

L'immagine 74-k, relativa alla pista di usura del campione N sabbiato, mostra una pista di usura levigata e liscia, ricoperta da una notevole quantità di ossidi. Generalmente i detriti

derivanti da tribo-ossidazione si presentano con una struttura fine e pulverulenta, come è evidente dall'immagine; a differenza degli altri campioni, in questo caso lo strato di ossidi si presenta particolarmente fratturato e non omogeneo, indice dell'imminente distacco. Infatti il cedimento del rivestimento si è verificato nella prova successiva al carico di 10 N, che ha comportato l'affioramento e l'usura del substrato in titanio.

Analisi piste di usura del campione N sabbiato NUOVO:

Le immagini relative al campione N sabbiato NUOVO (fig. 74 l e m) mostrano una copertura variabile da parte degli ossidi di ferro: nella pista a 5 N è visibile, nella zona superiore della micrografia, il margine di uno strato discontinuo di trasferimento derivante dall'usura dell'antagonista, mentre a 30 N a causa del maggiore carico aumenta il grado di copertura da parte dello strato di trasferimento. Da notare che nella pista di usura a carico maggiore (30 N) non si evidenziano segni di cedimento per frattura fragile, infatti non è stata rilevata alcuna presenza di cricche nel rivestimento. Il campione però sotto il carico di 40 N ha ceduto con affioramento del substrato.

Analisi piste di usura del campione N burattato:

Il campione N burattato si differenzia dai precedenti per la tipologia di finitura superficiale: infatti, essendo stato burattato, presenta sulle superficie zone in cui, oltre agli strati di trasferimento derivanti dal contatto con l'antagonista in acciaio, è presente anche materiale dai corpi macinanti in cui è stata effettuata la burattatura del campione. La pista di usura a 5 N non si presenta particolarmente danneggiata e, nonostante il campione presenti una delle rugosità superficiali più alte, non sembra che siano stati trattenuti molti detriti. Tale ipotesi trova forse riscontro nella notevole quantità di carbonio, rilevato dalla mappa EDS, che probabilmente evita l'adesione da parte degli ossidi di ferro. Nella pista a 20 N risultano ben visibili gli strati di trasferimento, e non è stata riscontrata alcuna deformazione plastica nel materiale, ma con molta probabilità il meccanismo principale causa del cedimento del rivestimento è la micro-delaminazione dello strato PEO.

Analisi piste di usura del campione N burattato NUOVO:

Il rivestimento N burattato NUOVO, nonostante sia stato realizzato nella seconda fase di produzione, è in controtendenza rispetto agli altri campioni, mostrando caratteristiche peggiori rispetto all'omonimo campione realizzato nella prima fase. Infatti il rivestimento ha ceduto al carico applicato di 5 N: questo forse è da attribuire alle condizioni non totalmente riproducibili della burattatura. L'immagine 74-p della pista di usura mostra una morfologia levigata e abbastanza fine, con zone in cui il rivestimento e lo strato di ossidi si stanno distaccando, comportando così il cedimento dello strato PEO.

Analisi piste di usura del campione P:

Le piste di usura del campione P, a 5 e 20 N si presentano uniformi e abbastanza levigate, con presenza di strati di trasferimento principalmente a base di ossidi di ferro, che ricoprono interamente la pista di usura. Anche in questo caso non sono stati riscontrati segni evidenti di cedimento in maniera fragile, ma la successiva rottura a 30 N è dovuta ad un meccanismo di usura per microfrattura.

Conclusioni

Lo scopo di questa tesi è stato quello di sviluppare e caratterizzare rivestimenti PEO mono- e multi-strato su lega Ti-6Al-4V, al fine di migliorare le proprietà tribologiche di resistenza ad usura, per la realizzazione di protesi articolari di anca e ginocchio, in sostituzione della lega CrCoMo attualmente in uso.

Sono state prodotte diverse tipologie di rivestimenti, combinando bagni elettrolitici differenti e ottimizzando i parametri del ciclo elettrico. Tra questi, alcune modalità di formulazione e conduzione del bagno hanno consentito di ottenere rivestimenti di buona qualità, densi e compatti, con uno spessore adeguato per le applicazioni biomedicali.

Dalle prove tribologiche condotte solo sui migliori rivestimenti PEO, è emerso che tutti i campioni analizzati conferiscono un sostanziale incremento della resistenza ad usura rispetto alla lega non rivestita in titanio. Il substrato non rivestito infatti mostra segni di usura marcata già con bassi carichi applicati (5 N). Dalle prove tribologiche e dalla caratterizzazione post prova è emerso che i campioni che hanno mostrato la miglior resistenza ad usura sono i campioni: A NUOVO, 5 NUOVO e N sabbiato NUOVO. I primi due sono rivestimenti multi-strato silicato-fosfato e probabilmente la miglior resistenza è da attribuirsi all'incremento di capacità di supporto del carico, garantita dalla combinazione degli strati. Solitamente infatti è proprio il substrato che deformandosi plasticamente fa cedere il rivestimento perché non in grado di sostenere il carico applicato. Il campione monostrato N sabbiato NUOVO invece deve la sua ottima resistenza alla sua microstruttura più compatta e densa (ottenuta in condizioni di corrente pulsata in un bagno elettrolitico al fosfato, imponendo un duty cycle elevato, pari all'80%), quindi alla maggior durezza e allo spessore più elevato di tutti i rivestimenti analizzati. Per completare la verifica ed il confronto delle prestazioni tribologiche, tuttavia, occorrerà estendere lo studio tribologico al rivestimento di riferimento (lega CrCoMo rivestita al TiN, impiegato nelle protesi reali), non disponibile in tempi coerenti col presente lavoro di tesi.

In futuro si prevede di proseguire lo studio ottimizzando i parametri elettrici e sviluppando nuovi bagni per la produzione di strati PEO più spessi e densi che offrano proprietà tribologiche superiori, oltre alla deposizione di rivestimenti PEO in bagni elettrolitici

contenenti allumina e zirconia nanoparticellari in sospensione, che grazie alla loro elevata durezza potrebbero creare strati ad elevate proprietà meccaniche.

Bibliografia:

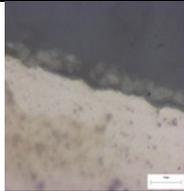
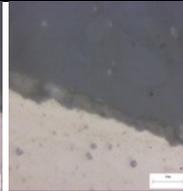
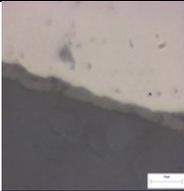
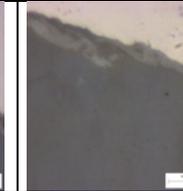
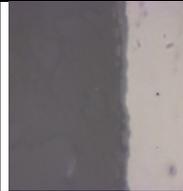
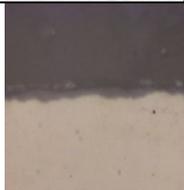
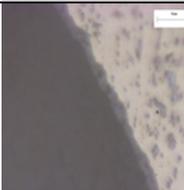
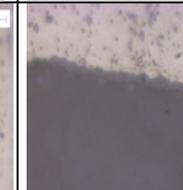
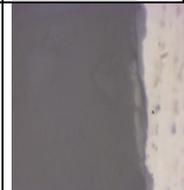
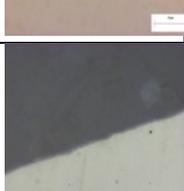
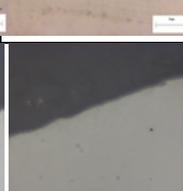
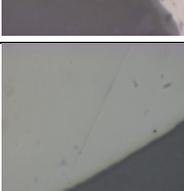
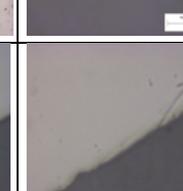
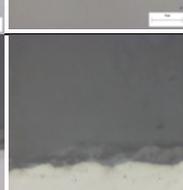
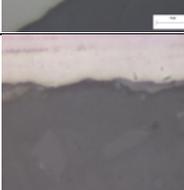
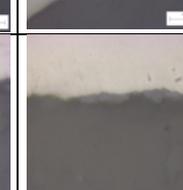
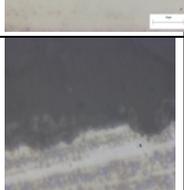
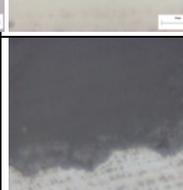
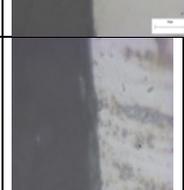
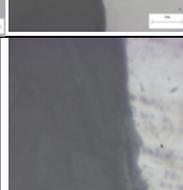
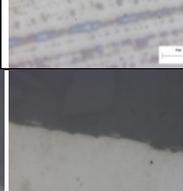
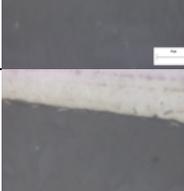
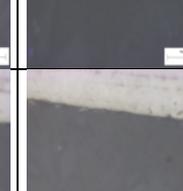
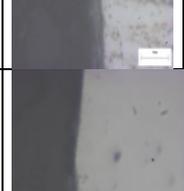
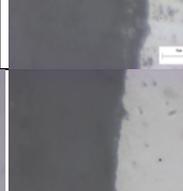
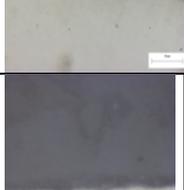
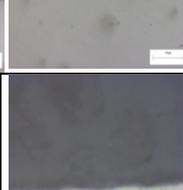
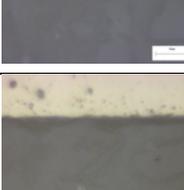
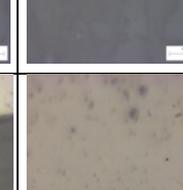
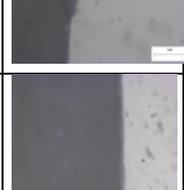
1. http://www.quotidianosanita.it/scienza-e-farmaci/articolo.php?articolo_id=33198.
2. JS Siopack, HE Jergesen. *Total Hip Arthroplasty*. Western Journal of Medicine, 1995, 162, 243-249.
3. http://www.ing.unitn.it/~colombo/COBALTO%20D_AMATO/Indice.htm#indice.
4. JB Park, JD Bronzino: *Biomaterials: Principles and applications*. CRC Press; 2002.
5. <http://people.unica.it/pau/files/2015/11/7-anca.pdf>
6. The UHMWPE Handbook: *Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint and medical devices*, 2 edition.
7. Friction and wear properties of UHMWPE composites reinforced with carbon fiber
Xiong Dangsheng, Department of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China.
8. CERAMICS IN ORTHOPAEDICS M. Hamadouche, L. Sedel *From the Hôpital Lariboisière and the Laboratoire de Recherches Orthopédiques, Paris, France*.
9. U. De Nicola, N. Pace, *Le protesi di ginocchio di primo impianto*. Springer Mailand; 2005.
10. <http://www.ortopedicomilano.it/protesi-monocompartimentale>.
11. D. Hendel, Y. Beloosesky, A. Garti, M. Weisbort (2003), *Medial unicompartimental replacement for tricompartmental disease in the elderly*, Knee 10: 363-365.
12. <http://www.ancaeginocchio.it/ginocchio/protesi%20ginocchio.html>
13. T. Cheng, G. Zhang, X. Zhang “*Metal-backed versus all-polyethylene tibial components in primary total knee arthroplasty*”, Acta Orthopædica, 82 (5): 589-595 (2011).
14. A. Cigada, T. Pastore, *Struttura e proprietà dei materiali metallici*, McGrawHill, Milano 2012.
15. F. Franchin, U. De Nicola, *Le protesi d'anca di primo impianto*. Springer; 2003.
16. S.J. Li, R. Yang, S. Li, Y.L. Hao, Y.Y. Cui, M. Niinomi, Z.X. Guo *Wear characteristics of Ti–Nb–Ta–Zr and Ti–6Al–4V alloys for biomedical applications*, Wear 257 (2004) 869-876.
17. T. Hanawa, *Metal ion release from metal implants*, Materials Science and Engineering C 24 (2004) 745–752.

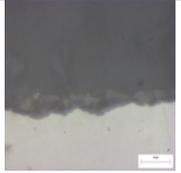
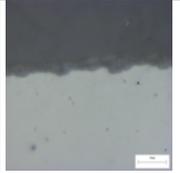
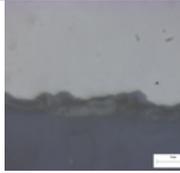
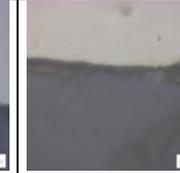
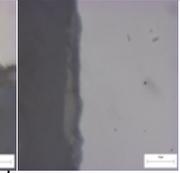
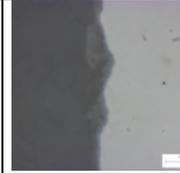
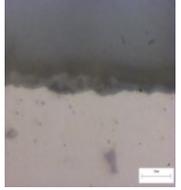
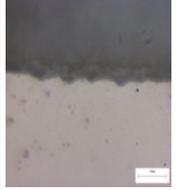
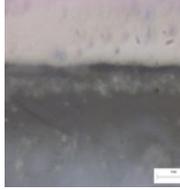
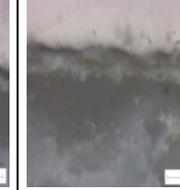
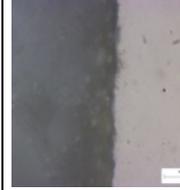
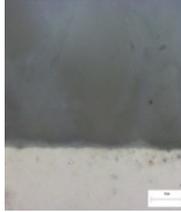
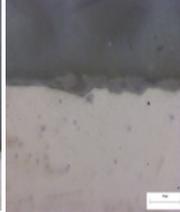
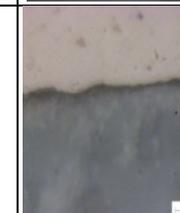
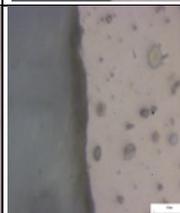
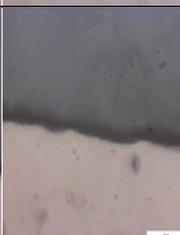
18. M. Lepicka, M. Gradzka-Dahlke, *Surface modification of Ti6Al4V titanium alloy for biomedical applications and effect on tribological performance- A review*. Reviews on Advanced Materials Science. 2016, Vol. 46 Issue 1, p86-103. 18p.
19. Mitsuo Niinomi, *Mechanical properties of biomedical titanium alloys*, Materials Science and Engineering A243 (1998) 231–236.
20. G. Straffelini, *Attrito e usura dei materiali, Metodologie di Progettazione e controllo*, Tecniche Nuove, Milano, 2005.
21. C. Martini, dispense del corso “*Trattamenti superficiali e materiali ceramici*”, dipartimento di Ingegneria Industriale, Università di Faenza.
22. K. Holmberg, A. Matthews, “*Coatings Tribology. Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*”, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, 2009.
23. Z.M. Jina, M. Stoneb, E. Inghamc, J. Fishera, (v) *Biotribology*, Current Orthopaedics (2006) 20, 32–40.
24. Hee Ay Ching, Dipankar Choudhury, Md Julker Nine and Noor Azuan Abu Osman, *Effects of surface coating on reducing friction and wear of orthopaedic implants*, Sci. Technol. Adv. Mater. 15 (2014) 014402 (21pp).
25. L. Ceschini et al. *Comparison of dry sliding friction and wear of Ti6Al4V alloy treated by plasma electrolytic oxidation and PVD coating*, Wear 264 (2008) 86–95.
26. L. Ceschini, C. Martini, G. Sambogna, F. Tarterini, *Modificazione superficiale mediante PEO (plasma electrolytic oxidation) del composto AA 2618/20 % Al₂O_{3p}: comportamento tribologico in condizioni di strisciamento non lubrificato*, La metallurgia italiana (2009) 25-32.
27. H. Dong (Ed.) (2010), *Surface engineering of light alloys: Aluminium, magnesium and titanium alloys*, Woodhead.
28. ALINTEL S-7000 - manuale d’uso.
29. R.O. Hussein, X. Nie, D.O. Northwood, *Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure*, Surface & Coatings Technology 205 (2010) 1659–1667.
30. R.H.U. Khan, A. Yerokhin, X. Li, H. Dong, A. Matthews, *Surface characterisation of DC plasma electrolytic oxidation treated 6082 aluminium alloy: Effect of current density and electrolyte concentration*, Surface & Coatings Technology 205 (2010) 1679–1688.

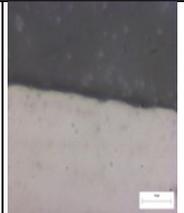
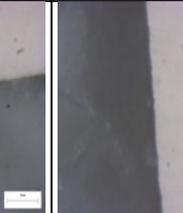
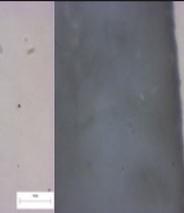
31. Danuta Krupa. *Effect of plasma electrolytic oxidation in the solutions containing Ca, P, Si, Na on the properties of titanium*, J Biomed Mater Res part B 2012:100B:2156-2166.
32. Y.J.Liu, J.Y.Xu, W.Lin, C.Gao, J.C.Zhang and X.H.Chen, *Effects of different electrolyte systems on the formation of micro-arc oxidation ceramic coatings of 6061 aluminum alloy*, Rev. Adv. Mater. Sci 33 (2013) 126-130.
33. C. Martini, L. Ceschini, F. Tarterini, J.M. Paillard, J.A. Curran, *PEO layers obtained from mixed aluminate–phosphate baths on Ti– 6Al–4V: Dry sliding behaviour and influence of a PTFE topcoat*, Wear 269 (2010) 747–756.
34. Qingbiao Li, Jun Liang and Qing Wang, *Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Lightweight Metals*, Modern Surface engineering Treatments (2013), <http://dx.doi.org/10.5772/55688>.
35. I. Apachitei, A. Leoni, A.C. Riemslog, L.E. F.Apachitei, J. Duszczyk, *Enhanced fatigue performance of porous coated Ti6Al4V biomedical alloy*, Applied Surface Science 257 (2011) 6941–6944.
36. Salih Durdu, Ömer Faruk Deniz, İbşıl Kutbay, Metin Usta, *Characterization and formation of hydroxyapatite on Ti6Al4V coated by plasma electrolytic oxidation*, Journal of Alloys and Compounds 551 (2013) 422–429.
37. ASTM international, “ASTM G77-05(2010), Standard Test Method For Ranking Resistance of Materials to Sliding Wear Using Block-on-Ring Wear Test”.
38. L.O. Snizhko, A.L.Yerokhin, A. Pilkington, N.L. Gurevina, D.O. Misnyankin, A. Leyland, A. Matthews, *Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions*, Electrochimica Acta 49 (2004) 2085–2095.
39. Zhongping Yao, Qixing Xia, Qiaoxiang Shen, Pengfei Ju, Peibo Su, Bing Hu, Zhaohua Jiang, *A facile preparation of ceramic coatings on Ti alloys for thermal protection systems*, Solar Energy Materials & Solar Cells 143 (2015) 236–241.
40. M.V. Diamanti: *Multi-step anodizing on Ti6Al4V components to improve tribomechanical performances*, Surface & Coatings Technology 227 (2013) 19– 27).
41. Scuola di Scienze, laurea magistrale in Chimica Industriale, Giovanni Barraco “Sviluppo e caratterizzazione microstrutturale e tribologica di rivestimenti su lega di titanio per applicazioni biomedicali” A.A 2014-2015.

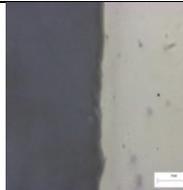
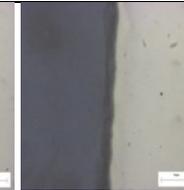
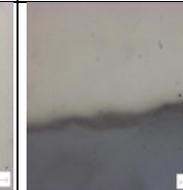
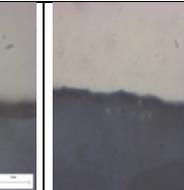
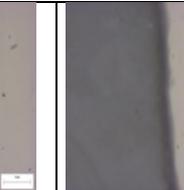
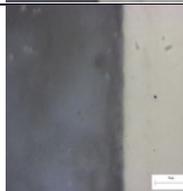
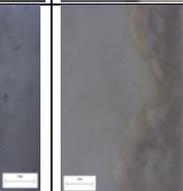
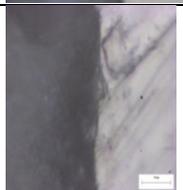
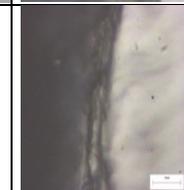
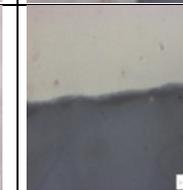
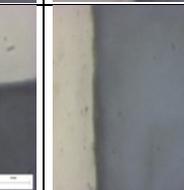
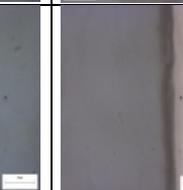
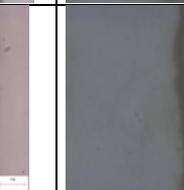
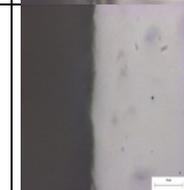
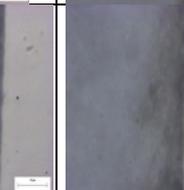
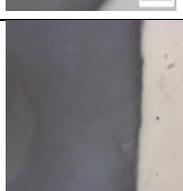
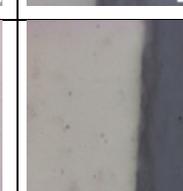
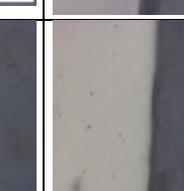
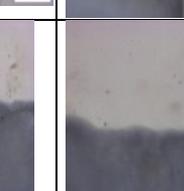
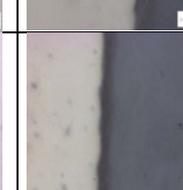
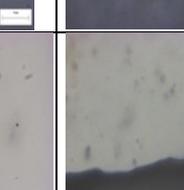
42. Y.M. Wang, D.C. Jia, L.X. Guo, T.Q. Lei, B.L. Jiang, *Effect of discharge pulsating on microarc oxidation coatings formed on Ti6Al4V alloy*, Abstract Materials Chemistry and Physics 90 (2005) 128–133.
43. A.L. Yerokhin, *Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy*, Surface and Coatings Technology 130_2000.195.206.
44. Yaming Wang, Tingquan Lei, Bailing Jiang, Lixin Guo Growth, *Microstructure and mechanical properties of microarc oxidation coatings on titanium alloy in phosphate-containing solution*, Applied Surface Science 233 (2004) 258–267.

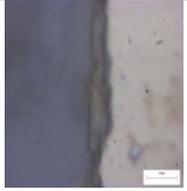
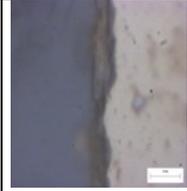
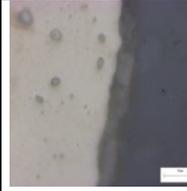
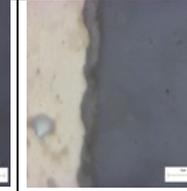
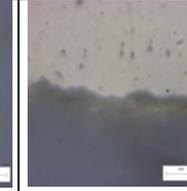
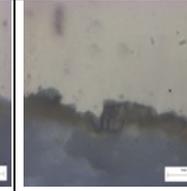
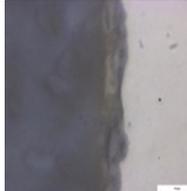
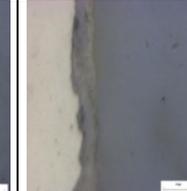
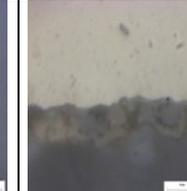
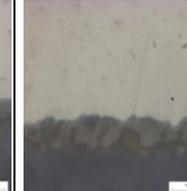
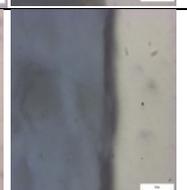
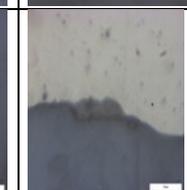
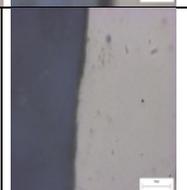
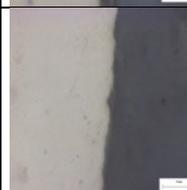
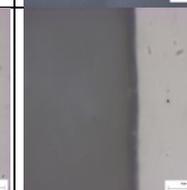
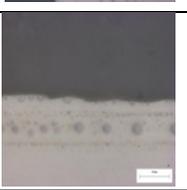
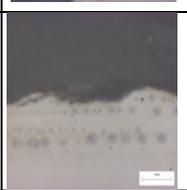
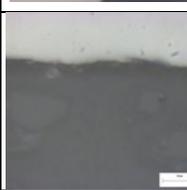
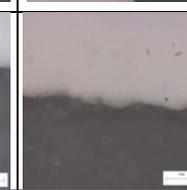
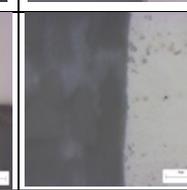
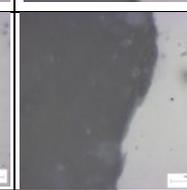
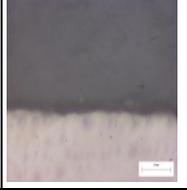
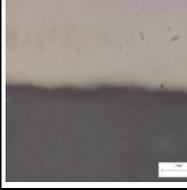
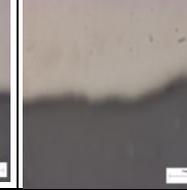
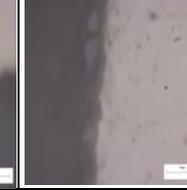
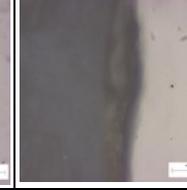
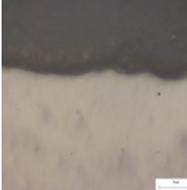
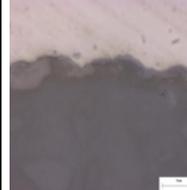
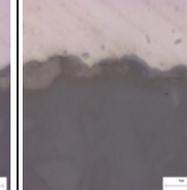
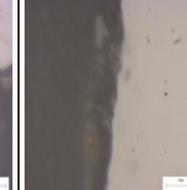
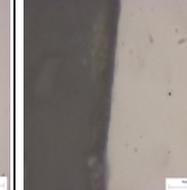
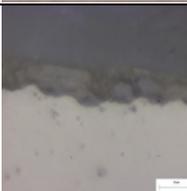
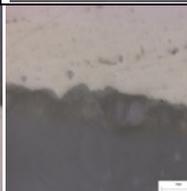
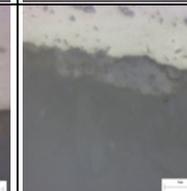
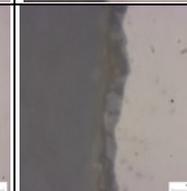
Appendice I – Immagini in microscopia ottica delle sezioni trasversali

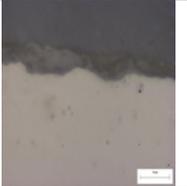
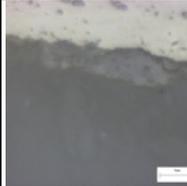
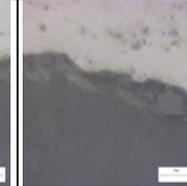
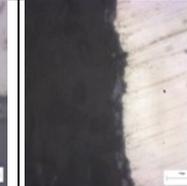
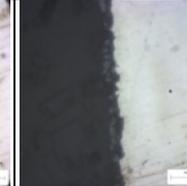
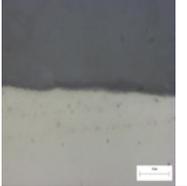
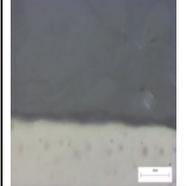
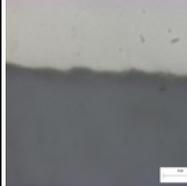
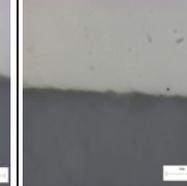
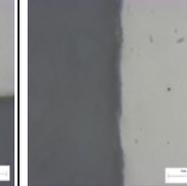
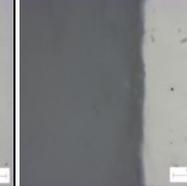
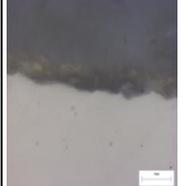
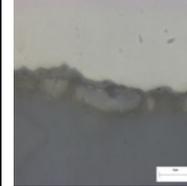
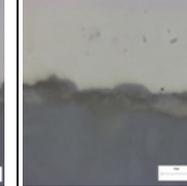
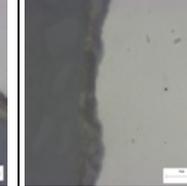
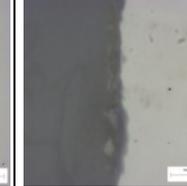
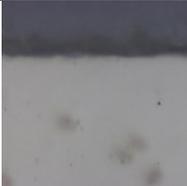
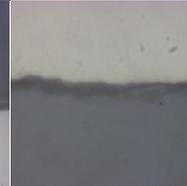
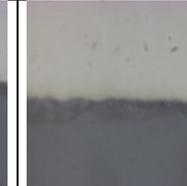
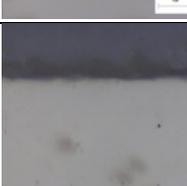
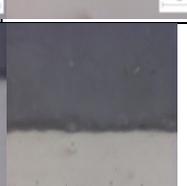
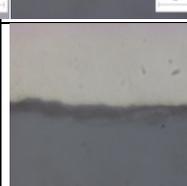
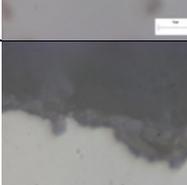
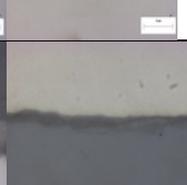
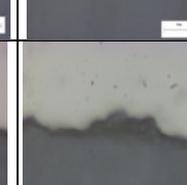
Campioni	Sezioni trasversali					
	Lato destro		Lato sinistro		centro	
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						

Campioni	Sezioni trasversali					
	Lato destro		Lato sinistro		centro	
8						
1a						
2a						
3a						
4a						
5a						
6a						

Campioni	Sezioni trasversali					
	Lato destro		Lato sinistro		centro	
7a						

Campioni	Sezioni trasversali					
	Lato destro		Lato sinistro		centro	
A						
B						
C						
D						
E						
F						

Campioni	Sezioni trasversali					
	Lato destro		Lato sinistro		centro	
G						
H						
I						
J						
k						
L						
M						
N sabbiato						

Campioni	Sezioni trasversali					
	Lato destro		Lato sinistro		centro	
N burattato						
O						
P						
Q						
R						
S						

Appendice II – Dati delle prove tribologiche pattino-su-cilindro

