

”SUL COMPORTAMENTO ALLA CORROSIONE DEI BIOMATERIALI CoCrMo REALIZZATI MEDIANTE LA FUSIONE LASER SELETTIVA (SLM) E LE TECNICHE CONVENZIONALI NEI FLUIDI SINTETICI DEL CORPO, SIMULANDO CONDIZIONI FISIOLOGICHE ED INFIAMMATORIE”

SOMMARIO DELLA TESI

Le endoprotesi tradizionali sono ampiamente utilizzate per sostituire le superfici ossee e articolari in caso di malattia degenerativa delle articolazioni; tuttavia, i disallineamenti meccanici, biologici e strutturali tra l'osso e le endoprotesi possono causare problemi significativi come rotture dell'impianto o dolore e malessere nel paziente. Considerando il numero crescente di persone con impianti ortopedici, le implicazioni cliniche causate dalla corrosione degli impianti biomedicali devono essere considerate rilevanti per le loro gravi conseguenze.

Sebbene gli studi sul comportamento a corrosione ed elettrochimico delle leghe CoCrMo abbiano raggiunto un'ampia comprensione dei fenomeni coinvolti, molti aspetti legati ai processi di fabbricazione ed agli ambienti biologici a cui sono esposti sono ancora sconosciuti e devono essere chiariti al fine di minimizzare i problemi creati dagli impianti endoprotesici.

Pertanto, è di fondamentale importanza progettare impianti, completamente personalizzabili e scalabili, con una combinazione ottimale di proprietà e geometrie. Infatti, gli esiti clinici peggiori si osservano nei pazienti post-traumatici, dove la limitata disponibilità di dimensioni e forme delle protesi e la differenza di rigidità tra l'osso e l'impianto riducono ulteriormente l'osteointegrazione a causa della concentrazione di stress e di effetti di shielding.

Lo sviluppo della tecnica Selective Laser Melting (SLM) offre un grande potenziale nella fabbricazione di impianti personalizzati attraverso il consolidamento di polveri metalliche strato per strato. Sebbene le protesi SLM possano fornire strutture più simili all'osso ospite, il rapido processo di fusione/raffreddamento, che porta a microstrutture non in equilibrio, può modificare il comportamento a corrosione e le proprietà meccaniche ed influire sull'integrità strutturale.

Candidate Dott. ssa Mahla Seyedi

Supervisors Prof. ssa Cecilia Monticelli, Prof. Andrea Balbo

”SUL COMPORTAMENTO ALLA CORROSIONE DEI BIOMATERIALI CoCrMo REALIZZATI MEDIANTE LA FUSIONE LASER SELETTIVA (SLM) E LE TECNICHE CONVENZIONALI NEI FLUIDI SINTETICI DEL CORPO, SIMULANDO CONDIZIONI FISILOGICHE ED INFIAMMATORIE”

SOMMARIO DELLA TESI

Nell’ambito di questo dottorato sono stati studiati gli effetti di differenti parametri del processo SLM sul comportamento di campioni di CoCrMo esposti a differenti fluidi corporei sintetici (SBF). In particolare, è stata eseguita:

- Caratterizzazione microstrutturale di leghe CoCrMo fabbricate con diversi parametri di processo SLM
- Studio del comportamento a corrosione ed elettrochimico delle leghe SLM CoCrMo esposte a differenti SBF sia in presenza che in assenza di condizioni infiammatorie.
- Confronto delle proprietà delle leghe CoCrMo convenzionali con quelle di quelle fabbricate con tecnica SLM.
- Studio dell’effetto dei parametri di processo SLM sul comportamento meccanico di questi materiali rispetto a quelli delle leghe CoCrMo tradizionali.
- Studio dell’effetto dei trattamenti termici sulla microstruttura e sul comportamento corrosione di leghe CoCrMo SLM in SBF.

Nel corso di questo dottorato sono stati fabbricati, con tecnica SLM, 4 diversi tipi di campioni utilizzando differenti parametri del processo di fabbricazione.

Per affrontare i punti sopra menzionati, i cambiamenti microstrutturali di massa e di superficie, indotti dal processo SLM, sono studiati utilizzando la tecnica di diffrazione dei raggi X (XRD) e una combinazione di diverse tecniche di caratterizzazione microscopica come microscopia ottica (OM) e microscopia elettronica a scansione (SEM) accoppiata alla spettroscopia a dispersione di energia (EDX) ed alla tecnica di fascio di ioni focalizzati (FIB).

Inoltre, per fornire un’indagine approfondita sulla natura del film superficiale e sulle caratteristiche delle leghe CoCrMo SLM, sono state utilizzate anche la microscopia elettronica a trasmissione (TEM) e la microscopia a forza atomica (AFM).

Il comportamento corrosione ed elettrochimico è stato studiato mediante la registrazione curve di polarizzazione (PC), spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) e tecniche di voltammetria

Candidate Dott. ssa Mahla Seyedi

Supervisors Prof. ssa Cecilia Monticelli, Prof. Andrea Balbo

”SUL COMPORTAMENTO ALLA CORROSIONE DEI BIOMATERIALI CoCrMo REALIZZATI MEDIANTE LA FUSIONE LASER SELETTIVA (SLM) E LE TECNICHE CONVENZIONALI NEI FLUIDI SINTETICI DEL CORPO, SIMULANDO CONDIZIONI FISIOLOGICHE ED INFIAMMATORIE”

SOMMARIO DELLA TESI

ciclica (CV) durante l'esposizione a SBF sia in presenza che in assenza di condizioni di infiammazione.

Per comprendere l'effetto del processo SLM sul comportamento meccanico e per esplorare l'effetto reciproco dei processi elettrochimici e meccanici sul comportamento della lega, sono stati utilizzati metodi meccanici come prove di microdurezza Vickers (VH), prove di trazione e prove di trazione a bassa velocità di deformazione (SSRT).

I principali risultati di questo lavoro di tesi sono raggruppati in quattro studi sperimentali, ciascuno dei quali descrive e discute i cambiamenti microstrutturali e i meccanismi di corrosione in modo completo.

Il primo studio ha avuto come obiettivo quello di esplorare l'evoluzione della microstruttura e le caratteristiche delle leghe CoCrMo prodotte mediante tecnica SLM. Le leghe SLM e le loro controparti tradizionali (WRO) sono state esaminate utilizzando diverse tecniche di caratterizzazione. I risultati di questo lavoro hanno mostrato che la rapida fusione e raffreddamento inducono, nei campioni fabbricati con tecnica SLM, una microstruttura di non equilibrio caratterizzata da una struttura cellulare e dendritica.

I campioni SLM hanno evidenziato una microstruttura fine, caratterizzata da un arricchimento di Mo al bordo delle microcelle. Al contrario, la lega CoCrMo tradizionale ha mostrato una tipica struttura FCC monofasica a grana fine.

Il secondo studio ha affrontato analizzato il comportamento a corrosione ed elettrochimico delle leghe SLM in soluzioni PBS sia in presenza che in assenza dei processi di infiammazione. I risultati di questo lavoro hanno portato ad una migliore comprensione dell'effetto dei parametri di processo SLM sulle proprietà di corrosione delle leghe.

I materiali fabbricati con tecnologia SLM si sono mostrati molto promettenti in termini di resistenza alla corrosione, anche in presenza di condizioni infiammatorie, simulate con l'aggiunta di H₂O₂, ma si è riscontrato che il comportamento alla corrosione dipende in modo apprezzabile dalla microstruttura della lega: il campione con microstruttura più fine ha evidenziato un migliore

Candidate Dott. ssa Mahla Seyedi

Supervisors Prof. ssa Cecilia Monticelli, Prof. Andrea Balbo

”SUL COMPORTAMENTO ALLA CORROSIONE DEI BIOMATERIALI CoCrMo REALIZZATI MEDIANTE LA FUSIONE LASER SELETTIVA (SLM) E LE TECNICHE CONVENZIONALI NEI FLUIDI SINTETICI DEL CORPO, SIMULANDO CONDIZIONI FISILOGICHE ED INFIAMMATORIE”

SOMMARIO DELLA TESI

comportamento alla corrosione, grazie alla distribuzione uniforme degli elementi alliganti e alle minori micro-segregazioni di Mo.

Le leghe studiate hanno mostrato un’ottima resistenza a corrosione legate proprietà di barriera del film passivo, principalmente attribuite alla capacità protettiva di Cr₂O₃. In presenza di condizioni di infiammazione, è stata osservata una minore resistenza alla corrosione in tutti i materiali studiati rispetto a quella misurata a pH=7.4 e a pH=4.

Successivamente, il terzo studio si è concentrato sullo studio dell'effetto dei parametri di processo SLM sulle proprietà meccaniche delle leghe studiate. I risultati hanno mostrato che attraverso la tecnica SLM si possono realizzare parti con proprietà meccaniche paragonabili a quelle delle leghe tradizionali.

In fine, il quarto studio ha analizzato l'effetto di diversi parametri di processo SLM e trattamenti termici sulle caratteristiche microstrutturali e sul comportamento alla corrosione delle leghe SLM CoCrMo. Il campione fabbricato con una potenza del laser inferiore ha evidenziato una microstruttura cellulare più fine. Il trattamento termico a 850°C per 180 min ha indotto una progressiva modificazione della struttura cellulare, che si è scomposta in particelle globulari fini ed omogeneamente disperse. I test elettrochimici hanno evidenziato una buona resistenza alla corrosione complessiva delle leghe SLM as-built, paragonabili o superiori a quelle delle leghe convenzionali. Il trattamento termico ha aumentato notevolmente la resistenza alla corrosione del campione fabbricato con una potenza laser inferiore. È probabile che questo risultato sia da attribuire alla formazione, in questo campione, di precipitati più fini e più uniformemente distribuiti.

Candidate Dott. ssa Mahla Seyedi

Supervisors Prof. ssa Cecilia Monticelli, Prof. Andrea Balbo