

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

DOTTORATO DI RICERCA IN

Meccanica e Scienze Avanzate dell'Ingegneria

Ciclo XXIX

Settore Concorsuale di afferenza: 09-B1

Settore Scientifico disciplinare: ING-IND/16

STUDIO E OTTIMIZZAZIONE DEL PROCESSO DI
FABBRICAZIONE ADDITIVA (SLM) PER APPLICAZIONI
IN AMBITO BIOMEDICALE: PRODUZIONE DI PROTESI
E STRUTTURE RETICOLARI

Presentata da: Liverani Erica

Coordinatore Dottorato

Prof. Nicolò Cavina

Relatore

Prof. Alessandro Fortunato

Esame finale anno 2017

*"Un giorno le macchine riusciranno a risolvere tutti i problemi,
ma mai nessuna di esse potrà porne uno."*

(Albert Einstein)

Indice

Abstract	1
Introduzione	3
1. I processi additivi	5
Introduzione	5
1.1 Principi di base delle tecnologie additive	5
1.2 Processi per fotopolimerizzazione	8
1.2.1 <i>Stereolitografia</i>	9
1.3 Processo FDM.....	12
1.4 Processo di deposizione diretta (DLD)	15
1.4.1 <i>Laser e sistema di deposizione delle polveri</i>	17
1.4.2 <i>Fusione e solidificazione delle polveri</i>	20
1.4.3 <i>Microstruttura, tensioni residue e parametri di processo</i>	23
1.4.4 <i>Proprietà meccaniche</i>	27
2. Il processo di Selective Laser Melting (SLM)	33
Introduzione	33
2.1 Il processo	33
2.2 Meccanismi di fusione della polvere	39
2.3 Fattori di influenza nel processo SLM.....	41
2.3.1 <i>Scelte progettuali della macchina</i>	41
2.3.2 <i>Parametri di processo</i>	46
2.3.3 <i>Strategia di scansione</i>	48
2.3.4 <i>Supporti</i>	49
2.4 Tensioni residue	53
3. Obiettivi e motivazioni del progetto	57
3.1 Descrizione del contesto	57

3.2 Il progetto.....	59
4. Lega CoCrMo: dalla polvere alle componenti protesiche	63
Introduzione	63
4.1 Caratterizzazione della polvere.....	63
4.2 Caratterizzazione meccanica: dalle dimensioni alle proprietà resistenziali ..	66
4.2.1 <i>Densità, accuratezza dimensionale e rugosità</i>	66
4.2.2 <i>Test statici per la caratterizzazione meccanica: prove di trazione e compressione</i>	80
4.2.3 <i>Durezza</i>	87
4.3 La metallurgia	89
4.3.1 <i>Micrografie ottiche</i>	89
4.3.2 <i>Micrografie al SEM e difetti microstrutturali</i>	93
4.3.3 <i>L'influenza della distanza tra le tracce</i>	96
4.4 Resistenza ad usura e corrosione	102
4.4.1 <i>Prove di usura</i>	102
4.4.2 <i>Prove di corrosione</i>	105
4.5 Il problema delle tensioni residue	110
4.6 Dalla fattibilità del processo alla produzione delle componenti protesiche: strategia di fabbricazione e prove cinematiche.	116
5. L'interfaccia osso-protesi: utilizzo della tecnologia SLM per migliorare l'osteointegrazione negli impianti protesici	125
Introduzione	125
5.1 Strutture reticolari in medicina: dall'idea agli obiettivi.	126
5.2 Scaffold per la rigenerazione di tessuti ossei: stato dell'arte	127
5.2.1 <i>Composizione e proprietà dell'osso</i>	127
5.2.2 <i>Scaffold per osteointegrazione</i>	129
5.3 Minime dimensioni	131

5.4 Strutture reticolari tramite SLM.....	135
5.4.1 Scaffold in CoCrMo: prove di compressione.....	135
5.4.2 Prove di trazione.....	145
5.5 Campagna di vitalità e proliferazione cellulare	146
5.5.1 Scelta e fabbricazione dei campioni	146
5.5.2 Test di bio-attività.....	151
5.6 Il progetto finale della protesi	157
6. INOX 316L: caratterizzazione e applicazioni di componenti fabbricati tramite SLM	159
Introduzione	159
6.1 Caratterizzazione della polvere.....	159
6.2 Prove preliminari	160
6.2.1 Densità	161
6.2.2 Dimensioni	164
6.2.3 Rugosità	168
6.2.4 Durezza	170
6.3 Caratterizzazione meccanica: prove di trazione.....	171
6.3.1 Primo gruppo: caratteristiche meccaniche.....	173
6.3.2 Primo gruppo: le superfici di frattura e i difetti	177
6.3.3 Secondo gruppo: l'influenza della velocità.....	180
6.3.4 Approfondimenti sulla direzione di accrescimento.....	181
6.4 Applicazioni	183
7. Industrializzazione dei prodotti SLM	185
Introduzione	185
7.1 Le polveri per SLM.....	185
Introduzione	185
7.1.1 Caratteristiche delle polveri e metodi produttivi	186

7.1.2 Proprietà della polvere vs proprietà dei componenti SLM	191
7.1.3 Riciclo delle polveri	198
7.2 Progettazione dell'area di stampa: l'utilizzo di software dedicati	199
<i>Introduzione</i>	199
7.2.1 Tra progetto e processo	200
7.2.1 Progettare un'area di stampa con AutoFab	201
7.3 I costi.....	211
<i>Introduzione</i>	211
7.3.1 Esempio: analisi dei costi di una protesi di caviglia	212
7.4 Considerazioni sui processi successivi alla stampa	218
Conclusioni	221
Attività in corso e sviluppi futuri	225
Ringraziamenti	227
Riferimenti	229

Indice delle figure

Figura 1: Salvataggio del file in formato STL, con maggiore (a) e minore (b) dimensione dei triangoli.....	6
Figura 2: Errori nella generazione del formato STL: (a) verso del vettore, (b) discontinuità e (c) intersezione tra triangoli.....	7
Figura 3: Divisione dei processi additivi in base al materiale processabile e al meccanismo di unione della materia prima.....	8
Figura 4: Schematizzazione del processo di Stereolitografia (SL).....	9
Figura 5: Schema di funzionamento della tecnologia SL.....	10
Figura 6: Volume di resina curata dopo il passaggio del laser (5).....	12
Figura 7: Principio di funzionamento di una macchina FDM (a) e ingrandimento della testa di estrusione (b).....	13
Figura 8: Esempio di logica di scansione: contorno e poi riempimento.....	14
Figura 9: Strategia di scansione per migliorare la finitura (a) o la resistenza meccanica (b).....	14
Figura 10: Rimozione di supporti costruiti con materiale diverso dal componente (https://www.3dhubs.com).....	15
Figura 11: Schema di funzionamento di una testa laser per DLD.....	16
Figura 12: Fenomeni fisici e chimici che avvengono durante il DLD.....	17
Figura 13: Schema di distribuzione dell'energia.....	18
Figura 14: Schema di una testa laser per il processo DLD.....	19
Figura 15: Schema della zona di fusione.....	21
Figura 16: Andamento della temperatura e del gradiente termico lungo la direzione radiale (6).....	22
Figura 17: Posizione relativa tra laser (O) e getto di polvere (A): il laser segue il getto di polvere in (a), è allineato ad esso in (b) e anticipa il getto in (c) (7).....	25
Figura 18: Strategie di scansione più comuni: lungo linee unidirezionali (a), lungo linee a direzione invertita (b), a spirale in-out oppure out-in (c), frattale (d).....	26
Figura 19: Esempio di divisione in layer nel caso di centro di lavoro multi-asse.....	26
Figura 20: Influenza dell'orientamento dei campioni sulle proprietà meccaniche.....	27
Figura 21: Pianificazione sperimentale per valutare l'influenza del ciclo termico sui campioni DLD.....	28
Figura 22: Diagramma tensione-deformazione per i due set di campioni costruiti DLD.....	29
Figura 23: Schema della microstruttura all'interno di una traccia, dopo processo DLD.....	30
Figura 24: Schema di nucleazione della cricca (a) e dipendenza della rottura a fatica con la microstruttura (b).....	31
Figura 25: Schema di funzionamento della macchina MYSINT100.....	35
Figura 26. Sistema di specchi galvanometrici e lente f-theta per il trasporto del fascio.....	35
Figura 27: Lente di focalizzazione (a) sferica, (b) piana, (c) f-theta e (d) f-theta telecentrica.....	36
Figura 28: Fasi di lavoro durante la costruzione di un componente per SLM.....	38
Figura 29: Principali fattori di influenza sul processo SLM.....	42
Figura 30: Sistema di adduzione e distribuzione delle polveri con camera di stoccaggio (a) e con tramoggia (b).....	45
Figura 31: Distanza tra due tracce adiacenti (a) con sovrapposizione, (b) con tangenza.....	47
Figura 32: Alcune possibili strategie di scansione: (a) unidirezionale, (b) bidirezionale con percorso continuo, (c) bidirezionale, (d) a spirale e (e) a scacchiera.....	48
Figura 33: Relazione tra i percorsi laser di più layer successivi: (a) ripetitivo, (b) con rotazione della direzione e (c) con rotazione della direzione e spostamento del punto di partenza del laser.....	49
Figura 34: Geometrie utilizzate per supportare i componenti SLM: (a) cilindrica, (b) conica, (c) ad albero e (d) a muro.....	51
Figura 35: Principali utilizzi dei supporti ad albero.....	51
Figura 36: Distribuzione dei supporti sul componente (a) per contorni, (b) per linee, per area (c) regolare e (d) manuale.....	52

Figura 37: Tensioni termiche che si formano durante la fase di riscaldamento (a) e di raffreddamento (b) del processo SLM.	53
Figura 38: Andamento qualitativo delle tensioni residue al variare dell'altezza del componente.	54
Figura 39: Numero di operazioni con impianto protesico e con artrodesi.	58
Figura 40: Il mercato delle protesi di caviglia oggi.	60
Figura 41: Schema riassuntivo dell'obiettivo del progetto: protesi e maschere di taglio personalizzate.....	62
Figura 42: SEM delle polveri di CoCrMo utilizzate per le prove sperimentali, (a) 300x e (b) 1000x.	63
Figura 43: Esempio di immagine al SEM (a) e relativa analisi di immagine (b) utilizzata per il calcolo della dimensione media di particelle.	64
Figura 44: Distribuzione della dimensione delle particelle di polvere CoCrMo.	64
Figura 45: Strategia di scansione scelta per i campioni parallelepipedi in CoCrMo.....	68
Figura 46: Posizionamento dei parallelepipedi in macchina.....	68
Figura 47: Risultato della stampa dei parallelepipedi.	69
Figura 48: Densità al variare di potenza e velocità di scansione per (a) layer di 20 μm e (b) layer di 30 μm	71
Figura 49: Fluenza di soglia sopra la quale le densità sono > 99%.	72
Figura 50: 5 punti di misura scelti per valutare le variazioni di dimensione subite dai campioni.	72
Figura 51: Variazione dello spessore (a) e della larghezza (b) rispetto alla quota nominale per campioni fabbricati a 20 μm di layer.	74
Figura 52: Variazione dello spessore (a) e della larghezza (b) rispetto alla quota nominale per campioni fabbricati a 30 μm di layer.	75
Figura 53: Ipotesi relativa alla diversa variazione dimensionale tra spessore e larghezza del campione.	76
Figura 54: Variazione % delle dimensioni rispetto alla quota nominale al crescere della fluenza.	76
Figura 55: Schema relativo alle misure di rugosità.	77
Figura 56: Rugosità dei campioni al variare dei parametri di processo in caso di (a) layer a 20 μm e (b) 30 μm	79
Figura 57: Consolidamento tra tracce adiacenti e fenomeno del balling (33).	80
Figura 58: Riassunto qualitativo dei risultati trovati sulle correlazioni tra parametri di processo e proprietà dei campioni.....	80
Figura 59: Campioni per prove di compressione (a), suddivisione in layer (b) ed esempio di piattaforma fabbricata (c).	81
Figura 60: Risultati delle prove di compressione: distanza tra le tracce a confronto.	82
Figura 61: Variazione del carico di snervamento a compressione al variare della fluenza.	83
Figura 62: Geometria dei campioni utilizzati per le prove di trazione.	83
Figura 63: Risultati delle prove di trazione in termini di tensione di snervamento (YS), tensione a rottura (UTS) e allungamenti a rottura.....	85
Figura 64: Confronto tra le caratteristiche meccaniche ottenute tramite SLM e quelle di riferimento.....	86
Figura 65: Confronto tra resistenza a compressione e trazione dei campioni in CoCrMo.	87
Figura 66: Durezza al variare della distanza dalla base per due differenti set di parametri.	88
Figura 67: Micrografia ottica a basso (sx) e alto (dx) ingrandimento dei campioni 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e), 6 (f).	91
Figura 68: Micrografie a basso (sx) e alto (dx) ingrandimento dei campioni 5 (a) e 8 (b).	92
Figura 69: Direzionalità di accrescimento dei grani nei campioni SLM.....	93
Figura 70: Esempio di micrografia dove la direzione di accrescimento dei grani non segue la teoria.	94
Figura 71: Direzione di accrescimento dei grani lungo le direzioni di flusso termico. La sezione mostra grani equiassici (b-d) e colonnari (b-c) molto distinte.	94
Figura 72: Difetti microstrutturali tipici di componenti fabbricati per SLM, (a) porosità da gas, (b) ritiri, (c-d) mancata fusione.....	95

Figura 73: Schema relativo alla preparazione dei campioni micrografici.....	97
Figura 74: Micrografia a basso ingrandimento dei campioni M1 (a) ed M2 (b).....	98
Figura 75: Micrografia ad alto ingrandimento dei campioni M1 (a) ed M2 (b).....	98
Figura 76: Ingrandimento della superficie del campione M2.	99
Figura 77: Micrografia a basso ingrandimento dei campioni M3 (a) ed M4 (b).....	99
Figura 78: Micrografia ad alto ingrandimento del campione M4.	100
Figura 79: Micrografia a basso ingrandimento dei campioni M5 (a) ed M6 (b-c).....	101
Figura 80: Differenza di microstruttura tra (a) sezione iniziale e (b) sezione finale del campione M6.....	101
Figura 81: Profondità (a) e larghezza (b) media del solco di usura per i campioni SLM e la protesi espantata (REF).	103
Figura 82: Calcolo del volume di usura nelle prove pattino su cilindro.	104
Figura 83: Tasso di usura misurato per i campioni SLM e per la protesi espantata (REF).	104
Figura 84: Immagini al SEM della pista di usura del campione 1 dopo la prova a 10 N (a) e 30 N (b) e del campione 2 dopo la prova a 10 N (c) e 30 N (d)	105
Figura 85: Valori di Rp (a) ed Ecor (b) registrati durante i 15 giorni di esposizione al SBFs.	107
Figura 86: Curve di polarizzazione dopo 15 giorni di esposizione a SBFs.....	109
Figura 87: Immagine SEM (a) e relativo profilo EDS (b) in cui si riportano le concentrazioni di Mo e Co.....	110
Figura 88: Diffratometro a raggi X del C.I.G.S.....	111
Figura 89: Schema degli angoli utili nelle prove XRD.....	112
Figura 90: Costruzione dei picchi di diffrazione al variare di ψ	112
Figura 91: Dipendenza della distanza interatomica con $\sin^2\psi$ nelle prove di diffrazione.	113
Figura 92: Confronto dello stato tensionale in presenza (a) oppure no (b) dei supporti.....	114
Figura 93: Confronto dello stato tensionale al variare dell'altezza del componente: 5 mm (a), 46 mm (b).	115
Figura 94: Confronto dello stato tensionale al variare del diametro del componente: 20 mm (a), 30 mm (b) e 46 mm (c).....	116
Figura 95: Divisione del volume delle componenti protesiche.	117
Figura 96: Disegni protesici scelti per la stampa 3D. Superfici cilindriche (a), a tronco di cono con apice mediale (b), a tronco di cono con apice laterale (c) e naturale (d).....	118
Figura 97: Progettazione di due componenti protesiche (a) tibiale e (b) talare.	119
Figura 98: Componenti protesiche fabbricate tramite SLM.	120
Figura 99: Componenti protesiche in polimero e in CoCrMo fabbricate utilizzando superfici STC (a), TC (b) e CYL (c). Le parti metalliche sono state sottoposte a lucidatura.....	120
Figura 100: Set up sperimentale con la gamba e l'impianto protesico.....	121
Figura 101: Movimento delle articolazioni durante i test in vitro.....	122
Figura 102: CAD della protesi commerciale BOX ® e posizione di impianto.	123
Figura 103: Componente tibiale (a) e talare (b) della protesi fabbricata per SLM.....	123
Figura 104: Struttura gerarchica dell'osso (47).....	128
Figura 105: Immagini esemplificative relative alle dimensioni (μm) dei campioni 1 (a), 4 (b) e 8 (c) fabbricati con fluenza pari a 83,3 J/mm ³	132
Figura 106: Confronto tra dimensioni nominali e reali di tutti i campioni per i due valori di fluenza.	133
Figura 107: Variazione percentuale dalla quota nominale di tutti i campioni per entrambi i valori di fluenza.	134
Figura 108: Variazione percentuale della quota vicino e lontano dalla piattaforma.	134
Figura 109: Rappresentazione delle strutture scelte per le prime prove di compressione.....	137
Figura 110: Risultati delle prime prove di compressione in termini di tensione di snervamento, modulo di rigidità e tensione massima.....	138
Figura 111: Tensione di snervamento e rigidità delle strutture testate.....	139

Figura 112: Legame tra la tensione di snervamento (a) e il modulo di rigidità (b) con la densità della struttura.	139
Figura 113: Confronto tra densità teorica e reale delle strutture reticolari.....	140
Figura 114: Legame tra la tensione di snervamento (a) e il modulo di rigidità (b) con la densità reale della struttura.	141
Figura 115: Incremento della densità rispetto a quella teorica al variare della geometria della cella elementare. .	141
Figura 116: Rappresentazione delle strutture diagonali modificate.....	142
Figura 117: Scaffold prima delle prove di compressione (a) DX, (b) DXX, (c) DXL, (d) DXL.	142
Figura 118: Tensione di snervamento e rigidità delle nuove strutture diagonali.	143
Figura 119: Fotografia degli scaffold dopo le prove di compressione (a) DX, (b) DXX, (c) DXL, (d) DXL e modo di rottura (e).	143
Figura 120: Grafico tensione equivalente-allungamento relativo ad uno dei campioni DX.....	144
Figura 121: Variazione delle proprietà meccaniche degli scaffold testati rispetto a quelle di riferimento per l'osso corticale: esclusione di alcune strutture.	144
Figura 122: Provino di trazione per i test sulle strutture reticolari.....	145
Figura 123: Tensione di snervamento e tensione massima in relazione al modulo di rigidità dei campioni di trazione.....	146
Figura 124: Riproduzione della superficie della una protesi commerciale BOX ® (a) e di un osso trabecolare (b).	147
Figura 125: Strutture reticolari a geometria e porosità controllata scelte per le prove di colonizzazione cellulare.	147
Figura 126: Campioni fabbricati per le prove biologiche.	148
Figura 127: Immagini SEM dei campioni con struttura SG: porosità imposta (a), relativo ingrandimento (b) e dimensioni della struttura portante (c,d).....	149
Figura 128: Immagini SEM dei campioni con struttura DG: porosità imposta (a) e dimensione della struttura portante (b).....	150
Figura 129: Immagini al SEM relative ai campioni con geometria trabecolare.	150
Figura 130: Superficie di riferimento (BOX®) che mostra a basso (a) ed alto (b) ingrandimento la sovrapposizione degli strati.	151
Figura 131: Setup sperimentale delle prove di vitalità.	152
Figura 132: Esame di vitalità delle cellule dopo 24h su tutte le strutture: SG (a), DG (b), riferimento commerciale (c) e struttura trabecolare (d). A sinistra le cellule vive e a destra quelle morte (immagini a 4X).	154
Figura 133: Esame di vitalità delle cellule dopo 2 settimane: SG (a), DG (b), riferimento commerciale (c) e trabecolare (d). A sinistra le cellule vive e a destra quelle morte (immagini a 4X).	155
Figura 134: Immagine (4X) del fianco dei campioni SG (a) e trabecolare (b).....	156
Figura 135: Divisione in due volumi delle componenti protesiche.....	158
Figura 136: CAD delle componenti protesiche (a) talare e (b) tibiale con inclusa la superficie reticolare per l'osteointegrazione.	158
Figura 137: Dal CAD al componente fabbricato tramite SLM: la componente talare.	158
Figura 138: Micrografie al SEM delle polveri di INOX 316L a basso (a) ed alto (b) ingrandimento.	160
Figura 139: Esempio di spettro rilevato sulle polveri di 316L.....	160
Figura 140: Densità di INOX 316L e CoCrMo a confronto.	162
Figura 141: Variazione della densità al crescere della fluenza.	163
Figura 142: Variazione della densità al crescere della velocità di scansione.	163
Figura 143: Variazioni dimensionali dei campioni in INOX 316L, (a) spessore e (b) larghezza.	164
Figura 144: Variazione rispetto alla quota nominale dei provini al crescere della fluenza.	165

Figura 145: Dal campione a 90° (a) al campione inclinato (b): l'effetto gradino.	166
Figura 146: Variazione della dimensione dalla quota nominale che si ottiene variando l'angolo di accrescimento.	167
Figura 147: Componente cilindrico cavo utilizzato per le prove dimensionali.	167
Figura 148: Variazione dei diametri esterni (E) ed interni (I) al crescere della fluenza.	168
Figura 149: Rugosità misurate per i campioni in INOX 316L.	169
Figura 150: rugosità dei campioni in INOX 316L al variare della fluenza.	169
Figura 151: Rugosità a confronto tra campioni in INOX 316L e CoCrMo.	170
Figura 152: Durezza al variare della fluenza nei provini di INOX 316L.	171
Figura 153: Geometria dei provini di trazione.	171
Figura 154: Provini di trazione cresciuti a 45° (a) e a 90° (b).	172
Figura 155: Densità misurata sui provini di trazione in INOX 316L.	173
Figura 156: Confronto tra lo spettro XRD della polvere e dei campioni fabbricati a 90° e a 45°.	174
Figura 157: Risultati delle prove di trazione del primo gruppo di campioni.	174
Figura 158: Relazione semi-qualitativa tra parametri di processo e caratteristiche meccaniche per i campioni in cui la distanza tra i percorsi è 0,07 mm (a) e 0,05 mm (b).	175
Figura 159: Grafico tensione- deformazione esemplificativo della differenza tra accrescimento verticale e a 45°.	176
Figura 160: Valutazione della percentuale di influenza dei parametri sulle proprietà a trazione dei campioni.	176
Figura 161: Superfici di frattura relative alle prove di trazione.	177
Figura 162: Particelle di polvere non fuse all'interno delle cavità.	177
Figura 163: Meccanismo di intrappolamento delle particelle di polvere.	178
Figura 164: SEM ad alto ingrandimento che mostra la presenza dei dimples.	178
Figura 165: Presenza di nano particelle di silicati ai bordi delle pozze fuse e risolidificate.	179
Figura 166: Difetti dei componenti SLM in INOX 316L: (a) zone a parziale fusione, (b) particelle non fuse, (c) porosità e (d) strappi del materiale.	179
Figura 167: Variazione delle caratteristiche meccaniche a trazione al crescere della velocità di scansione.	180
Figura 168: Relazione semi-qualitativa tra parametri di processo e caratteristiche meccaniche per i campioni a velocità di scansione diversa.	181
Figura 169: Caratteristiche meccaniche ottenute variando la direzione di accrescimento dei provini di trazione.	183
Figura 170: Superfici di frattura relative ad un provino con direzione di accrescimento pari a 45° (a) e 90° (b) entrambi fabbricati a 150 W, 700 mm/s e distanza tra le tracce pari a 0,07 mm.	183
Figura 171: Guida di taglio utilizzata per un impianto di protesi di ginocchio.	184
Figura 172: Orientamento e scelta dei supporti per la guida di taglio.	184
Figura 173: Crescita nella vendita della materia prima per i processi additivi (57).	186
Figura 174: Morfologia delle polveri: irregolare 2D (a), dendritica (b), irregolare 3D (c) e sferica (d).	187
Figura 175: Modello di impatto per l'atomizzazione ad acqua.	188
Figura 176: Spessore effettivo teff degli strati considerando una densità della polvere pari al 60%.	191
Figura 177: Densità di componenti 316L al variare della dimensione della polvere utilizzando un layer di 30 µm.	192
Figura 178: Densità di componenti 316L al variare della dimensione della polvere utilizzando un layer di 45 µm.	193
Figura 179: Rugosità (Ra) di componenti in acciaio inox 316L al variare della dimensione della polvere (layer di 30 µm).	194
Figura 180: Rugosità (Ra) di componenti in acciaio inox 316L al variare della dimensione della polvere (layer di 45 µm).	195

Figura 181: Distribuzione della dimensione delle polveri utilizzate in (62).	195
Figura 182: Carico di rottura a trazione dei componenti ottenuti con le polveri di Tipo a e di Tipo b.	196
Figura 183: Allungamento a rottura dei componenti ottenuti con le polveri di Tipo a e di Tipo b (62).	197
Figura 184: Immagini al SEM delle polveri (a) prima e (b) dopo i 14 ricicli. Confronto della distribuzione di dimensioni delle polveri nuove, dopo 7 riusi e a fine campagna (c).	198
Figura 185: Risultati delle prove Charpy (63)	199
Figura 186: Da un foro circolare ad uno con geometria più adatta a tecnologie additive.	201
Figura 187: Livello A: gestione della geometria (AutoFab).	202
Figura 188: Esempio di schermata di ispezione e riparazione automatica (a) e semi-manuale (b) dei componenti (AutoFab).	203
Figura 189: Livello B: progettazione del componente in macchina con AutoFab.	205
Figura 190: Progettazione dei supporti in AutoFab.	206
Figura 191: Scelta del materiale su AutoFab.	207
Figura 192: Livello C: Scelta dei parametri energetici e delle strategie di scansione per la realizzazione della stampa (AutoFab).	208
Figura 193: Parametri modificabili dall'operatore inerenti al processo e alla strategia di scansione.	210
Figura 194: Progettazione del lavoro di stampa di un impianto protesico utilizzato come esempio per il calcolo dei costi.	213

Abstract

Il progetto di dottorato che verrà presentato in questa tesi è focalizzato sullo sviluppo di un metodo sperimentale per la produzione di protesi personalizzate utilizzando il processo di fabbricazione additiva di Selective Laser Melting (SLM). L'obiettivo è quello di definire una condizione di processo ottimizzata per applicazioni in ambito chirurgico che possa essere generalizzabile, ovvero che ne garantisca la riproducibilità al variare dell'anatomia del paziente e che rappresenti la base per estendere il metodo ad altre componenti protesiche.

Il lavoro si è sviluppato lungo due linee principali, la cui convergenza ha permesso di realizzare prototipi di protesi complete utilizzando un solo processo: da una parte la produzione di componenti a massima densità per il raggiungimento di elevate resistenze meccaniche, buona resistenza ad usura e corrosione e controllo di tensioni residue e deformazione delle parti stampate. Dall'altra si sono studiate strutture reticolari a geometria e porosità controllata per favorire l'osteointegrazione della componente protesica post impianto. In questo studio sono stati messe a confronto le possibili combinazioni tra parametri di processo e sono state individuate le correlazioni con le proprietà finali dei componenti stampati. Partendo da queste relazioni si sono sviluppate le strategie tecnologiche per la progettazione e la produzione dei componenti.

I test sperimentali svolti e i risultati ottenuti hanno dimostrato la fattibilità dell'utilizzo del processo SLM per la produzione di protesi personalizzate e sono stati fabbricati i primi prototipi funzionali.

La fabbricazione di protesi personalizzate richiede, però, anche la progettazione e la produzione di strumentario chirurgico ad hoc. Per questo motivo, parallelamente allo studio della lega di Cromo Cobalto, sono stati eseguiti i test anche su campioni in INOX 316L. Anche in questo caso è stato possibile individuare una finestra operativa di processo che garantisca proprietà meccaniche comparabili, e in alcuni casi superiori, a quelle ottenute con processi convenzionali.

Introduzione

Alla fine degli anni '80 è nata una nuova classe di tecnologie, chiamate additive, che si basano sul principio per cui un componente, dalla geometria più o meno complessa, possa essere fabbricato per deposizione successiva di strati di materiale, ciascuno di una forma tale da comporre, alla fine, l'oggetto desiderato (1). Queste tecnologie, inizialmente diffuse solo per materiali polimerici, sono rimaste poco utilizzate per un paio di decenni e le uniche vere applicazioni erano legate alla realizzazione di prototipi dimostrativi di supporto alla progettazione. Lo sviluppo delle macchine, la nascita di nuove materie prime e il spirito visionario di alcune aziende ed enti di ricerca ha reso possibile negli ultimi anni una forte e veloce espansione di questi processi (2). La notorietà e le prospettive di queste tecnologie sono diventate talmente di interesse che sono state inserite tra i punti chiave della ormai famosa quarta rivoluzione industriale. Essa prende il nome di "Industria 4.0" e si propone di cambiare radicalmente, tra le altre cose, i metodi di produzione e modelli di business attualmente utilizzati nei paesi industrializzati. Un aspetto chiave per rendere reali le aspettative di Industria 4.0 è quello di sfruttare i vantaggi delle tecnologie additive per la fabbricazione di piccoli lotti di prodotti personalizzati, complessi, leggeri; costruire meno prototipi, con un minor numero di stampi e meno post-elaborazione. Tutto questo, inoltre, può prevedere l'annullamento delle distanze perché le macchine possono lavorare in remoto.

Considerare, ad oggi, le tecnologie additive come sostitutive rispetto a quelle convenzionali sarebbe un errore, ma i settori in cui il loro utilizzo risulta un forte vantaggio sono ormai molteplici ed uno di questi è il settore bio-medicale (3) (4). La produzione di impianti protesici, articolari o non articolari, di strumenti chirurgici e ortesi vede nella realtà della personalizzazione un grosso passo in avanti. Il mondo della chirurgia ortopedica e dell'ingegneria dei tessuti possono considerare i processi additivi come una forte spinta verso questo obiettivo.

In questo contesto si inserisce il lavoro svolto per questa tesi di dottorato che si propone di verificare la fattibilità del processo di Selective Laser Melting (SLM) per la produzione di impianti protesici metallici personalizzati sul paziente. Si vuole quindi dimostrare che è possibile fabbricare componenti che rispettino le specifiche tecniche ottenute con i processi tradizionali, ma con la flessibilità tipica delle tecnologie additive, variando la geometria della protesi sulla base delle necessità

riferite al singolo paziente: età, sesso, statura, movimento naturale dell'articolazione ecc.

A supporto di tutta l'attività sperimentale che è stata svolta, i primi 2 capitoli di questa tesi riguardano, rispettivamente, le generalità inerenti ai processi additivi (Capitolo primo) e lo stato dell'arte del processo di SLM utilizzato per la produzione di componenti a massima densità (Capitolo secondo). A seguito di questa sezione teorica il Capitolo terzo descrive nei dettagli il contesto all'interno del quale si è sviluppato lo studio e ne descrive gli obiettivi.

La sezione sperimentale è presentata partendo dallo studio del processo SLM sulla lega CoCrMo (Capitolo quarto) per il quale sono stati affrontati diversi temi, tra cui: (a) densità e proprietà meccaniche del componente in relazione ai parametri di processo utilizzati, (b) accuratezza geometrica e dimensionale, (c) deformazione e tensioni residue sui componenti, (d) resistenza ad usura e corrosione. Dimostrata la fattibilità del processo e avendone note le potenzialità e i limiti sono state fabbricate le prime componenti protesiche ottimizzando la superficie articolare, per procedere alle prove in vitro legate alla riproduzione del movimento.

A seguito di questi primi risultati, il progetto è proseguito con l'obiettivo di utilizzare lo stesso processo anche per la costruzione della superficie a contatto con l'osso che deve favorire l'osteointegrazione. A questo proposito sono state studiate diverse strutture reticolari (Capitolo quinto), tra cui la riproduzione di un osso trabecolare, e sono stati svolti test meccanici e biologici. Per ultimo, in vista della necessità di avere strumentazioni chirurgiche adatte ad operare con queste protesi di nuova generazione e quindi a loro volta personalizzate, si è deciso di determinare le prestazioni del processo anche per l'acciaio inox 316L (Capitolo sesto), molto diffuso per queste applicazioni perché annoverato tra i materiali biocompatibili.

A conclusione del lavoro, il Capitolo settimo delinea alcuni degli aspetti importanti per l'industrializzazione di prodotti fabbricati per SLM.

Capitolo primo

1. I processi additivi

Introduzione

Con il termine processi additivi si identificano tutti quei processi che prevedono la costruzione di manufatti, a partire da modelli 3D, per unione della materia prima, generalmente strato per strato, in opposizione ai processi tecnologici sottrattivi. La nascita universalmente riconosciuta della manifattura additiva coincide con l'inizio della commercializzazione, nel 1987, della macchina per Stereolitografia (SL) da parte di 3D Systems. Inizialmente in modo univoco e tuttora ancora in maniera preponderante, i processi additivi sono stati utilizzati per costruire modelli di componenti che fossero più facilmente visualizzabili dai progettisti rispetto ai normali modelli digitali CAD. I primi prodotti additivi venivano utilizzati principalmente per rendersi conto della forma del componente e comprendere se questa fosse idonea all'utilizzo finale dello stesso. Con il miglioramento dell'accuratezza dei processi esistenti, fu possibile fabbricare i componenti 3D in tolleranza e quindi utilizzarli anche per assemblaggi. Infine, lo sviluppo di nuovi materiali e le ricerche in campo tecnologico hanno permesso di costruire componenti funzionali.

Dal 1987 ad oggi si sono sviluppate un numero sempre crescente di tecnologie e con esse le aziende impegnate nella progettazione di macchine, sia per la produzione di componenti polimerici sia, seppur con un po' di ritardo, prodotti metallici.

Di seguito verranno brevemente descritte alcune di queste tecnologie, scelte tra quelle maggiormente diffuse a livello commerciale.

1.1 Principi di base delle tecnologie additive

La fabbricazione di componenti additivi coinvolge numerosi passaggi che possono rivelarsi più o meno complessi a seconda del componente e del processo scelto e possono prevedere un approccio iterativo. Alcuni di questi passi possono essere ritenuti comuni a tutti i processi additivi (5):

1. CAD: tutti i componenti possono essere prodotti solo a partire da un modello tridimensionale, che può essere disegnato direttamente tramite un software oppure può essere ottenuto tramite una scansione del componente.
2. STL: quasi tutte le macchine per la fabbricazione additiva accettano in ingresso un file in formato STL. Questo tipo di file descrive il disegno tridimensionale costruito al CAD solo a livello geometrico, dimenticando qualunque informazione relativa alla storia del modello e ai dati riguardanti la sua costruzione. La superficie del componente viene approssimata con tanti triangoli di dimensione minima e massima scelte dall'utente tramite il software (Figura 1); tale dimensione è definita come la minima distanza tra il piano su cui giace il triangolo e la superficie che il triangolo deve rappresentare. Per discretizzare il componente in modo tale che in fase di produzione i triangoli non siano visibili, la loro dimensione deve essere minore della risoluzione della macchina utilizzata per la produzione additiva.

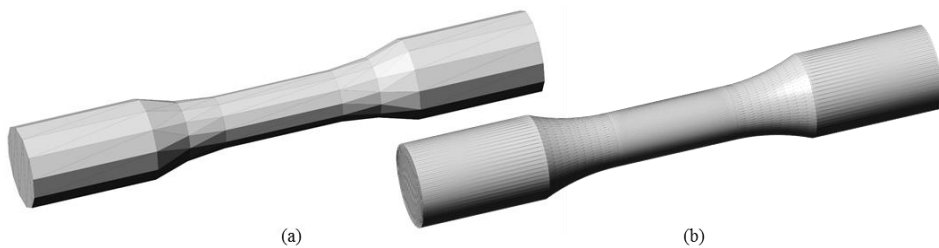


Figura 1: Salvataggio del file in formato STL, con maggiore (a) e minore (b) dimensione dei triangoli.

Essendo il formato STL una pura descrizione geometrica della superficie è possibile che durante la conversione si verifichino una serie di errori (Figura 2), tra cui:

- Verso entrante dei vettori che identificano ciascun triangolo: questo implica una distinzione scorretta tra parte interna ed esterna del componente (Figura 2a).
- Discontinuità tra i triangoli (Figura 2b).
- Intersezione tra triangoli (Figura 2c).

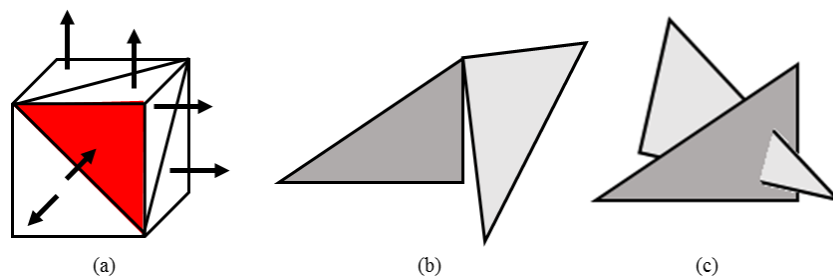


Figura 2: Errori nella generazione del formato STL: (a) verso del vettore, (b) discontinuità e (c) intersezione tra triangoli.

Questi errori devono essere corretti prima della divisione in layer. Moltissimi software, tra cui quelli sviluppati appositamente per i processi additivi, possono essere usati per intervenire sugli errori derivati dalla trasformazione in STL. File non troppo corrotti possono essere ripristinati dal software in modo automatico, mentre in alcuni casi è necessario correggere l'STL in maniera manuale.

3. **PREPARAZIONE DELLE ISTRUZIONI MACCHINA:** una volta salvato il file STL del componente, è necessario definire tutte le impostazioni corrette per procedere alla costruzione dello stesso. Trattandosi questo di un elenco di operazioni valide per tutti i processi additivi non si entrerà nei dettagli, però in tutti i casi devono essere scelti i parametri che riguardano il posizionamento del componente con i relativi metodi di supporto e i parametri energetici. Tutti questi aspetti verranno affrontati in modo dettagliato nel caso di processo additivo a letto di polvere SLM (Capitolo secondo).
4. **COSTRUZIONE:** tutte le operazioni che devono essere eseguite una volta in possesso del file definitivo del componente da costruire sono principalmente a cura di un operatore, anche se la tendenza è quella di automatizzare al massimo tutte le fasi di pre e post processo. Allo stato attuale l'operatore dovrà predisporre la macchina per una nuova lavorazione, ad esempio verificandone la pulizia, sostituendo i consumabili usurati e prevedendo il posizionamento della piattaforma sulla quale costruire il nuovo componente.
5. **RIMOZIONE:** quando il componente è stato costruito deve essere quanto meno estratto dalla macchina e liberato dai supporti. Nel caso di processi in cui la materia prima è costituita da polvere, in questa fase si inseriscono anche tutti i processi di recupero e riciclo della stessa.

6. **POST-PROCESSI:** esattamente come in caso di processi convenzionali, i componenti ottenuti per fabbricazione additiva possono essere sottoposti a lavorazioni di finitura successive, trattamenti termici o termochimici oppure altre operazioni specifiche per l'applicazione finale.

Tutte le fasi elencate devono essere contestualizzate a seconda del processo additivo scelto, per i quali varia il materiale processabile, il tipo di materia prima e il meccanismo di unione dei diversi strati (Figura 3).

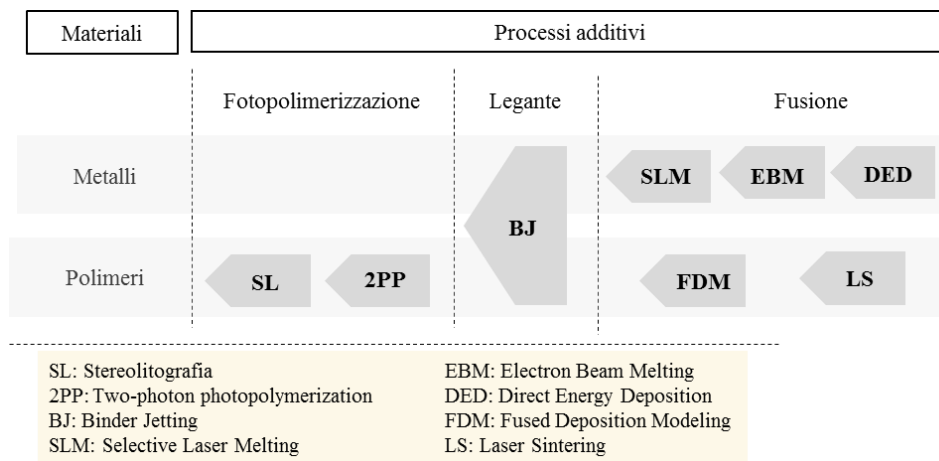


Figura 3: Divisione dei processi additivi in base al materiale processabile e al meccanismo di unione della materia prima.

Di seguito verranno descritti alcuni di questi processi, scelti tra gli altri per l'importanza storica o per il grado di diffusione a livello commerciale. Il processo di SLM, invece, verrà descritto in modo più approfondito nel Capitolo secondo, essendo la tecnologia utilizzata per svolgere questo lavoro di tesi.

1.2 Processi per fotopolimerizzazione

Sotto il nome di processi per fotopolimerizzazione sono racchiuse tutte le tecnologie che prevedono l'utilizzo di resine polimeriche allo stato liquido che reagiscono chimicamente se sottoposte a radiazioni. Solitamente si tratta di resine sensibili a lunghezze d'onda UV, ma in alcuni casi è possibile lavorare anche nello spettro del visibile.

Dal punto di vista del processo è possibile usare tre diverse configurazioni di lavoro:

- Approccio puntuale: tipico delle macchine commerciali e nello specifico del processo di stereolitografia.

- Approccio superficiale: ciascuno strato viene irradiato nello stesso istante grazie all'utilizzo di maschere che ne delimitano i contorni.
- Approccio a due fotoni: processo punto-per-punto ad alta risoluzione.

In questo paragrafo verranno descritti solamente i principi fondamentali alla base dei processi puntuali e nello specifico il processo di Stereolitografia (Figura 4).

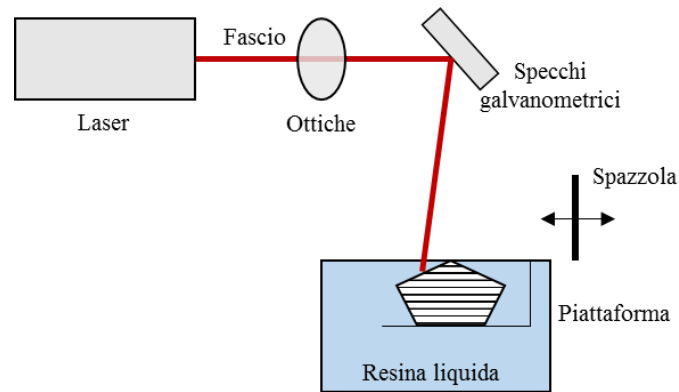


Figura 4: Schematizzazione del processo di Stereolitografia (SL).

1.2.1 Stereolitografia

Nel processo SL i componenti si ottengono per fotopolimerizzazione di strati successivi di resina liquida. Dopo la solidificazione di un strato, la piattaforma si abbassa e un nuovo strato di resina viene depositato sulla superficie e fotopolimerizzato. Tipicamente la deposizione e la distribuzione del nuovo strato di resina vengono effettuate con una spazzola; quest'ultima è internamente cava e viene riempita tramite un sistema a vuoto che porta la resina dalla vasca alla lama. La lama passa nella zona di lavoro rilasciando la resina e distribuendola in modo omogeneo. Questo ciclo continua identico a sé stesso fino alla completa polimerizzazione del componente. A processo concluso l'oggetto finale deve essere ripulito dai residui di resina, trattato ed eventualmente finito per ottenere rugosità più basse.

In Figura 5 è riportato uno schema di funzionamento del processo SL suddiviso in 5 sottosistemi:

1. Sistema di deposito della resina.
2. Piattaforma: consiste in una base di supporto per i componenti e un impianto di sollevamento azionato da un sistema vite-madrevite che alza e abbassa la base.

3. Sistema di raccolta della resina: comprende la vasca di contenimento della resina ed eventuali sistemi di livellamento.
4. Laser: vengono utilizzate sorgenti allo stato solido con lunghezze d'onda nell'ultravioletto (tipicamente 354,7 nm) e specchi galvanometrici per direzionare il fascio.
5. Sistema di controllo.

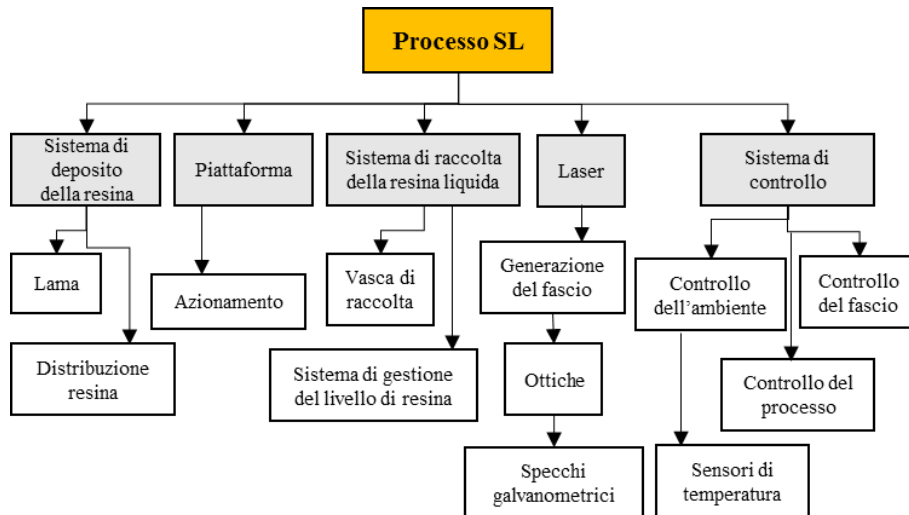


Figura 5: Schema di funzionamento della tecnologia SL.

Interazione laser-resina

Il laser, per polimerizzare la superficie relativa a ciascuno strato, deve percorrere un certo numero di tratti rettilinei adeguatamente sovrapposti tra loro. Lungo ogni linea la potenza emessa dal fascio laser verrà distribuita su un'area definibile conoscendo la dimensione dello spot; la densità di potenza sarà quindi una funzione del tipo $H(x,y,0)$. Ipotizzando che l'interazione tra sorgente laser e resina segua i principi dettati dalla legge di Beer-Lambert e assumendo una distribuzione Gaussiana dell'energia, è possibile descrivere l'irradianza tramite l'Equazione 1:

Equazione 1

$$H(x, y, z) = H(x, y, 0) \cdot e^{-\frac{z}{D_p}} = H_0 \cdot e^{-\frac{2 \cdot (x^2 + y^2)}{W_0}} \cdot e^{-\frac{z}{D_p}}$$

Dove D_p indica la profondità di penetrazione del laser nella resina, calcolata considerando una riduzione di irradianza pari a $1/e$ e dipende solamente dalla natura

della resina; w_0 è il raggio dello spot e H_0 il valore della massima irradianza, che si trova al centro della gaussiana e si calcola tramite l'Equazione 2:

Equazione 2

$$H_0 = \frac{2 \cdot P}{\pi w_0^2}$$

Con P che definisce la potenza del laser.

Per determinare il volume della resina curata da ciascuna linea è necessario conoscere la fluena E , ovvero l'energia per unità di superficie; solo al superamento della fluena di soglia E_s , specifica per ciascuna resina, infatti, si ha la reazione chimica voluta. Il valore di fluena di un certo punto può essere determinato integrando opportunamente l'irradianza dal tempo 0 iniziale al tempo finale t_f . Ipotizzando che il laser si muova lungo la direzione dell'asse x , la fluena può essere espressa come in Equazione 3.

Equazione 3

$$E(x, y, z) = \int_0^{t_f} H[x(t), 0, z] dt$$

Tramite calcoli opportuni si ottiene (Equazione 4):

Equazione 4

$$E(x, y, z) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{P}{w_0 v_s} e^{-\frac{2y^2}{w_0^2}} \cdot e^{-\frac{z}{D_p}}$$

Con v_s uguale alla velocità di scansione del laser.

Partendo da questa equazione, il luogo dei punti in cui la resina si trova allo stato di gel è definito da: $E(x, y, z) = E_s(x^*, y^*, z^*)$.

Sapendo inoltre che la sezione di una linea di resina curata può essere rappresentata da una parabola, si ottiene che la massima profondità di cura C_d (Figura 6) è calcolabile tramite l'Equazione 5:

Equazione 5

$$C_d = D_p \ln \left[\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{P}{w_0 v_s E_s} \right]$$

Mentre la massima larghezza L_w (Figura 6), che è sempre quella misurabile in superficie, si trova con l'Equazione 6.

Equazione 6

$$L_w = w_0 \sqrt{\frac{2C_d}{D_p}}$$

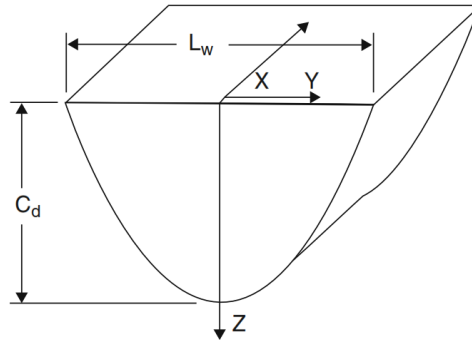


Figura 6: Volume di resina curata dopo il passaggio del laser (5).

Di queste equazioni è interessante cogliere alcuni aspetti fondamentali, che rimarranno validi anche nel caso di altri processi, seppur con le dovute specifiche:

- La larghezza della linea è proporzionale alla dimensione dello spot.
- Per ottenere una maggiore profondità di cura, anche la larghezza della linea aumenta.
- La profondità di cura aumenta all'aumentare del logaritmo della potenza e al diminuire del logaritmo della velocità di scansione.

1.3 Processo FDM

Nel processo FDM (schematizzato in Figura 7a) il materiale polimerico passa all'interno di una camera riscaldata (Figura 7b) e poi viene forzato all'interno di un ugello. Il materiale estruso fluisce dall'ugello allo stato semi-solido e il diametro

della sezione del filo uscente viene mantenuto costante eguagliando la velocità di movimentazione alla velocità di flusso. Nella maggior parte dei sistemi FDM la materia prima è in forma di filo continuo avvolto in bobine di diversa dimensione. Il filo viene forzato all'interno della testa di estrusione tramite due o più rulli che ruotano in verso opposto e, all'interno della camera, viene liquefatto per la presenza di resistenze poste attorno alla testa. La temperatura di mantenimento della resina non deve superare di molto la temperatura di fusione per evitare che il materiale si degradi o si incendi.

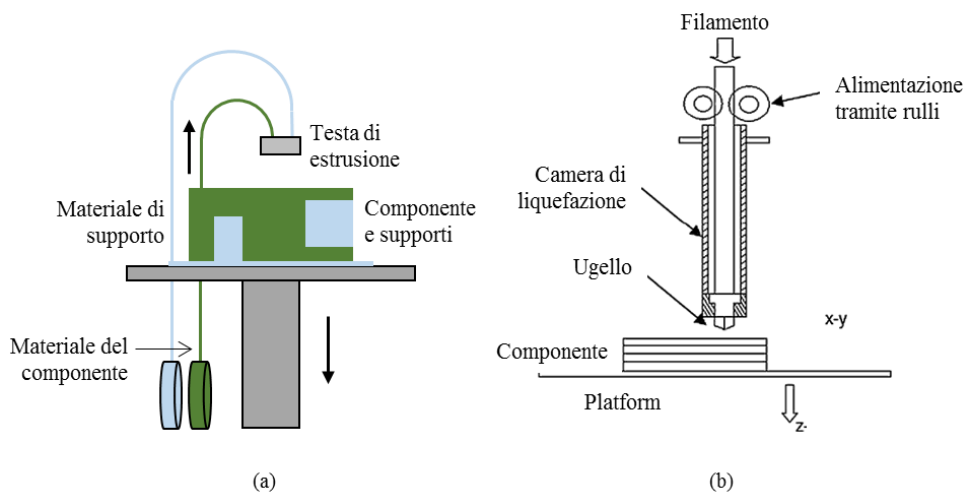


Figura 7: Principio di funzionamento di una macchina FDM (a) e ingrandimento della testa di estrusione (b).

Una volta che il filamento estruso viene depositato sulla piattaforma, la resina inizia a raffreddarsi e solidificarsi. Durante in raffreddamento si possono verificare dei ritiri che causano la distorsione del componente; per limitare questo fenomeno il gradiente termico tra la temperatura di deposizione del filamento e quella in camera deve essere minimizzato.

Come molte delle altre tecnologie additive, anche l'FDM utilizza una piattaforma che si muove lungo l'asse z per permettere la deposizione degli strati, mentre il movimento nel piano x,y è dato all'estrusore. Come accennato precedentemente, il movimento dell'estrusore deve essere coordinato con la velocità di flusso per poter ottenere superfici lisce e regolari.

La testa di estrusione rappresenta un'inerzia per il sistema e quindi ad ogni cambio di direzione si ha decelerazione e successiva accelerazione; di conseguenza la portata di materiale fuso deve tenere conto di queste variazioni per evitare un'eccessiva o

insufficiente deposizione di materiale. Il controllo della portata può però risultare complesso e quindi è necessario ottimizzare la strategia di scansione, ad esempio costruendo prima tutti i contorni del layer, utilizzando basse velocità di deposizione, e successivamente riempiendo l'interno utilizzando velocità costanti e maggiori rispetto alle precedenti (Figura 8).

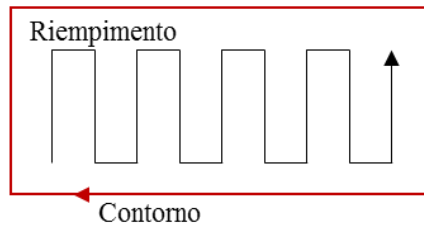


Figura 8: Esempio di logica di scansione: contorno e poi riempimento.

La scelta della strategia di riempimento di ciascun layer deve tenere conto di innumerevoli aspetti, primo tra tutti è che la zona di deposizione deve essere sempre accessibile dalla testa di estrusione e il materiale “nuovo” non deve alterare quello già depositato. Una seconda considerazione, che deriva direttamente dalla modalità di riempimento contorno-interno, è che ci sarà un certo offset tra i due percorsi che deve essere ottimizzato. La scelta può essere fatta tenendo conto degli obiettivi finali: ad esempio se si vuole ottenere una migliore finitura (Figura 9a) si eviteranno delle sovrapposizioni, a discapito di una migliore resistenza meccanica, che invece richiede di ridurre i vuoti al minimo (Figura 9b).

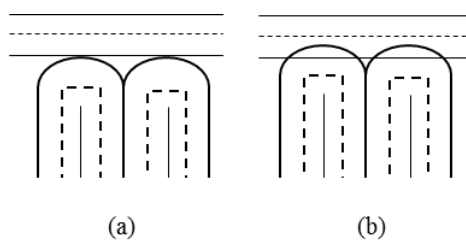


Figura 9: Strategia di scansione per migliorare la finitura (a) o la resistenza meccanica (b).

Qualunque sia la strategia scelta, l'energia termica del sistema deve essere sufficiente a far sì che in ciascuno strato il materiale depositato lungo il percorso si leghi correttamente a quello adiacente e inoltre questo legame deve essere

particolarmente stabile tra strati successivi per evitare la presenza di superfici di frattura.

Un altro aspetto sul quale vale la pena soffermarsi è legato alla presenza dei supporti: come in molti altri processi additivi l'FDM richiede che le parti del componente a sbalzo o disgiunte siano sostenute da supporti. Questi ultimi possono essere costituiti dallo stesso materiale del componente oppure da una resina diversa (come nel caso rappresentato in Figura 7a). I sistemi più economici prevedono un solo estrusore e di conseguenza supporti e componenti saranno dello stesso materiale. In questi casi è necessaria una progettazione più accurata dei supporti che dovranno essere separati dal componente alla fine del processo; è possibile in questo caso agire sulla distanza tra i layer successivi in modo da minimizzare l'adesione tra supporti e componente e facilitarne il successivo distacco. Se la macchina prevede la presenza di due ugelli separati, invece, il materiale dei supporti potrà essere diverso da quello del componente (Figura 10): in questo caso è possibile giocare con le proprietà del polimero scelto per i supporti; ad esempio è molto comune utilizzare polimeri che possono essere rimossi tramite opportuni solventi. Questa seconda opzione può essere interessante anche quando si voglia sfruttare il doppio ugello per avere, ad esempio, filamenti di colore diverso.

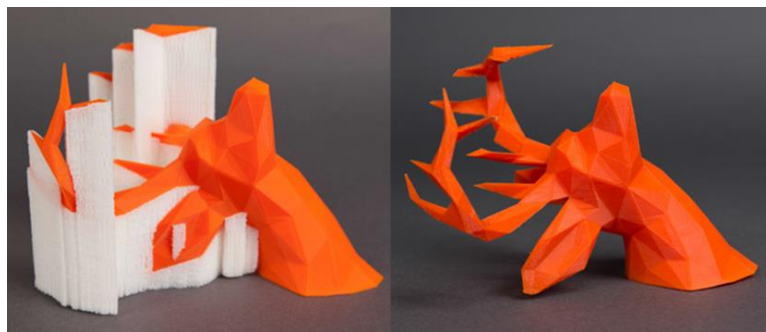


Figura 10: Rimozione di supporti costruiti con materiale diverso dal componente (<https://www.3dhubs.com>).

1.4 Processo di deposizione diretta (DLD)

Il processo DLD (*Direct Laser Deposition*) è il primo, tra quelli qui affrontati, utilizzato per la fabbricazione additiva di componenti metallici. Essendoci molta produzione scientifica su questo processo si è scelto di descriverlo basandosi prevalentemente sulle due rassegne pubblicate da Thompson et al. (6) (7).

Il DLD utilizza come materia prima filo o polvere metallica, che vengono depositati nella camera di lavoro e contemporaneamente irraggiati dal laser che ne provoca la liquefazione (Figura 11). Attualmente la maggior parte dei sistemi commerciali viene venduta per l'utilizzo di polvere, che fuoriesce da uno o più ugelli (fino a quattro nelle macchine più recenti) coassiali al fascio laser. I sistemi DLD alimentati a filo permettono un utilizzo più efficiente della materia prima, ma sono più complessi da controllare real-time (maggiori ritardi nella risposta del sistema). In entrambi i casi il processo deve essere ottimizzato tenendo conto di tutti i parametri in gioco e delle interazioni termiche e fluidodinamiche. Un riassunto di tali fenomeni è riportato in Figura 12.

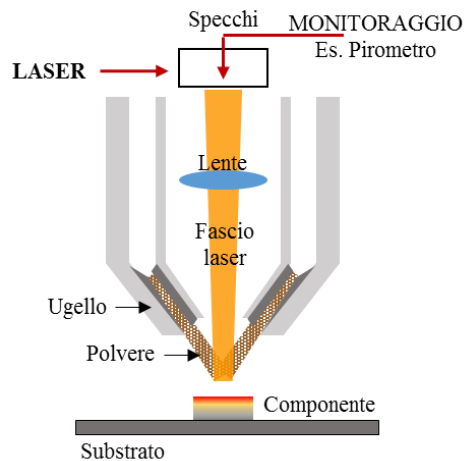


Figura 11: Schema di funzionamento di una testa laser per DLD.

Nelle macchine commerciali la movimentazione lungo gli assi x-y è data alla tavola mentre lo spostamento in z, necessario per la formazione dei diversi strati, può essere posseduto sia dalla testa laser che dalle tavole. Diverse aziende attualmente stanno integrando le teste da DLD all'interno di centri di lavoro a 5-6 assi trattandole esattamente come fossero "utensili"; su questo concetto si sono poste le basi per lo sviluppo di processi integrati additivi-sottrattivi.

L'energia cinetica della polvere, essendo alimentata dall'ugello all'interno della pozza di fusione, è maggiore rispetto alla forza di gravità che agisce sulla polvere durante il suo trasporto; la deposizione in direzione diversa da quella verticale, quindi, può essere assolutamente efficiente e per questo è possibile prevedere una deposizione multi-assiale gestita tramite il movimento della testa laser. Durante il

processo di deposizione è possibile eseguire il monitoraggio dei cicli termici tramite pirometri o termo-camere che possono fungere da sistemi di controllo in retroazione oppure fornire semplicemente i dati relativi al processo termico.

Alla fine della fabbricazione, il componente deve essere diviso dalla base sul quale è stato accresciuto, come nei casi precedenti.

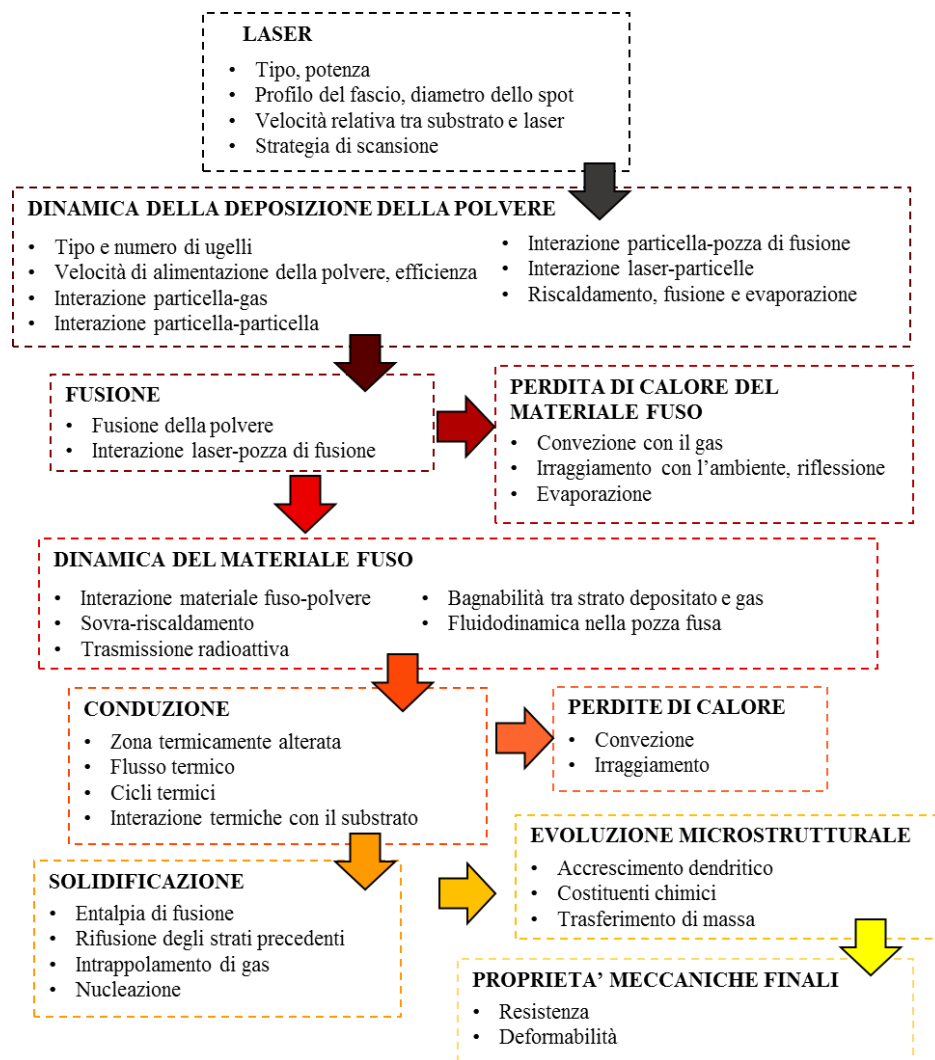


Figura 12: Fenomeni fisici e chimici che avvengono durante il DLD.

1.4.1 Laser e sistema di deposizione delle polveri

La maggior parte delle macchine per DLD utilizza quasi esclusivamente laser in continuo con lunghezza d'onda nel campo dell'infrarosso e potenze che, ad oggi, possono raggiungere i 20 kW. I primi sistemi utilizzavano un diametro del fascio nell'ordine del millimetro, con possibilità di variarne la dimensione defocalizzando

il fascio, e una distribuzione di potenza Gaussiana. A valle della necessità di aumentare la produttività degli impianti oggi vengono vendute macchine con area dello spot fino a 100 mm² e con distribuzione omogenea di tipo flat top. Questo permette la deposizione di una portata molto maggiore di materiale e temperature molto più omogenee. In quest'ottica la velocità di deposizione del metallo fuso può raggiungere dei picchi pari a 14 kg/h.

Una percentuale dell'energia del laser viene assorbita dalla nube di polvere che aleggia nell'aria e questo provoca una diminuzione dell'intensità del fascio e variazioni nella distribuzione; questa attenuazione può diventare anche molto significativa se i parametri di processo non vengono scelti correttamente (fino al 75%). La presenza di questa nube di polvere indica anche che, per garantire la quantità di materia prima corretta, sia necessario lavorare con una percentuale di polvere in eccesso, il che assicura anche una certa flessibilità e una maggiore tolleranza sugli errori.

L'intensità del fascio deve mantenersi al di sopra di una certa soglia in modo che si formi la pozza fusa sopra il substrato; quest'ultimo quindi si dovrà trovare alla giusta distanza dal piano di focalizzazione (Figura 13). All'interno del range definito dall'intensità di soglia, il volume che ne corrisponde è determinato dagli altri parametri di processo, quali potenza, velocità del laser e di alimentazione della polvere e morfologia della superficie.



Figura 13: Schema di distribuzione dell'energia.

Definito un set di parametri, l'altezza di deposito si avvicina allo spessore dello strato di offset dopo un certo numero di layer, ma se tali parametri sono intrinsecamente inadatti a produrre uno spessore di deposito iniziale almeno pari all'offset in z, gli

strati successivi saranno sempre più sottili. Per evitare questo problema il primo strato che si forma sul substrato deve essere più alto rispetto al piano focale fino a circa 1 mm. In sintesi i primi strati possono essere più spessi o più sottili rispetto allo spessore di deposito impostato dall'operatore a seconda della posizione del piano focale rispetto al piano di lavoro e dei parametri di processo. Come risultato lo spessore del layer può convergere al valore corretto solo dopo un certo numero di depositi, oppure allontanarsi da questo stato compromettendo il processo.

Fenomeni secondari di cui tenere conto per valutare la reale intensità di energia del laser sono l'evaporazione e l'effetto Marangoni che possono attenuare l'energia del laser, ma solitamente si tiene conto di questi effetti tramite un coefficiente di assorbimento che dipende principalmente dalla lunghezza d'onda del laser, dalla temperatura raggiunta e dal materiale.

In caso di applicazioni ad alta potenza il rischio è che si generi plasma, il quale assorbe energia e tende a degradare le polveri. Siccome il plasma si origina principalmente dalla vaporizzazione e ionizzazione delle particelle volatili, la sua formazione può essere eliminata o attenuata tramite una corretta calibrazione della velocità di alimentazione della polvere e della potenza laser. Inoltre tutte le teste per DLD prevedono l'utilizzo di gas di protezione (Figura 14).

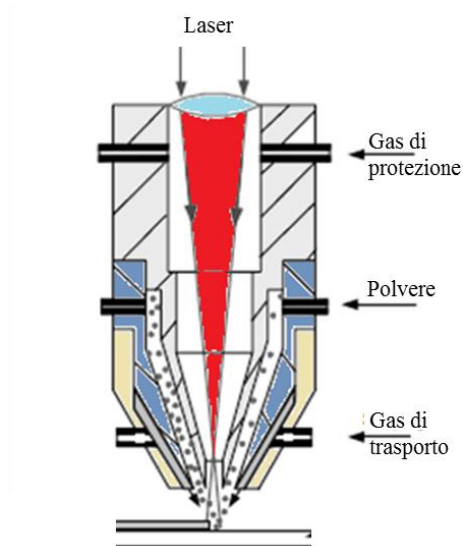


Figura 14: Schema di una testa laser per il processo DLD.

Il gas investe le particelle più volatili decelerandole e rendendole instabili, facilitando così la loro caduta verso la zona di lavoro.

L'erogazione delle polveri verso la zona di fusione avviene, come già accennato, attraverso uno o più ugelli e una linea di pompaggio di polvere e gas. La polvere metallica, infatti, viene stoccata in contenitori pressurizzati connessi con la linea di alimentazione e viene miscelata con il gas di trasporto prima di essere erogata. Gli ugelli sono progettati e posizionati in modo da assicurare che l'intersezione tra getto di polvere e fascio laser avvenga esattamente nel piano di focalizzazione, mentre gli inserti degli ugelli hanno angolazioni studiate per ottenere un getto di polvere omogenea e uniforme.

La corretta distribuzione delle polveri può essere quantificata attraverso un parametro definito "efficienza di deposizione", ovvero il rapporto tra la polvere utilizzata per la costruzione del pezzo finito e l'ammontare di polvere erogata. Tale coefficiente non dipende solo dalla geometria degli ugelli e dai parametri di processo, ma anche dalla forma e dalla dimensione media della polvere.

1.4.2 Fusione e solidificazione delle polveri

La zona di fusione è una regione in cui la temperatura supera la temperatura di liquefazione del materiale e che si forma in prossimità del punto di intersezione tra fascio laser e getto di polvere, tipicamente in forma di gocce di metallo fuso che si muovono alla velocità di traslazione. Una volta che le gocce si depositano sul substrato, formano una pozza di fusione termodinamicamente instabile costantemente alimentata da nuova polvere e tenuta in vita dall'energia del laser (Figura 15). Dato che la pozza di fusione è il precursore del solido finale, la sua morfologia, le temperature che raggiunge e la sua bagnabilità sono sintomatici della qualità del componente finale.

A causa delle limitazioni della radiazione (non esiste un corpo nero perfetto) e dell'interferenza con la polvere volatile, una parte dell'energia del laser incidente viene assorbita dalla pozza di fusione. Di questa energia una certa percentuale viene poi trasferita all'ambiente circostante per radiazione e convezione. Inoltre, le temperature raggiunte nella pozza di fusione superano quelle di liquefazione e questo provoca fenomeni di vaporizzazione localizzati. Il flusso termico depurato da queste perdite si sposta per conduzione verso gli strati precedentemente depositati e scambia calore con le zone confinanti. La quantità di flusso termico è influenzata

dall'emissività, dall'assorbitività, dalla riflettività e dal coefficiente di trasmissione del materiale e inoltre varia con la temperatura e la posizione radiale rispetto al centro del fascio.

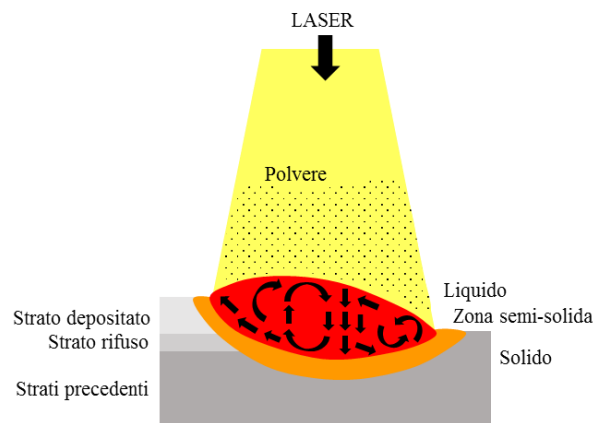


Figura 15: Schema della zona di fusione.

Lungo lo spessore e in direzione radiale della pozza di fusione, il gradiente termico è molto elevato: tra 1000 e 2000 °C/mm. Questo comportamento è dovuto ai flussi termici che si instaurano all'interno della pozza fusa: la superficie su cui insiste il laser e in cui si raggiungono temperature maggiori di quella di fusione anche del 40%, infatti, è molto piccola rispetto alla dimensione della pozza di fusione dove le temperature medie sono invece minori. In particolare, si è rilevato che l'andamento del gradiente termico è nullo al centro della pozza per circa 0,2-0,3 mm radiali, poi raggiunge il suo picco e rimane costante approssimativamente fino ad 1 mm, distanza alla quale inizia a decrescere ripidamente fino ai confini della zona liquida. Un andamento sperimentale delle temperature e del gradiente termico lungo la direzione radiale della pozza è riportato in Figura 16. La temperatura all'interno della pozza di fusione diventa più omogenea al diminuire della potenza laser mentre il picco di temperatura è proporzionale all'energia fornita; inoltre la temperatura massima varia con il numero di strati, crescendo in modo asintotico con l'altezza del componente. L'accumulo di calore, infatti, aumenta con il numero di strati depositati: man mano che ci si allontana dal substrato il suo effetto di dissipatore diminuisce. Tale accumulo modifica la temperatura iniziale della pozza di fusione durante il deposito, fino alla condizione estrema in cui la temperatura iniziale di un nuovo strato risulta molto simile alla temperatura finale dello strato precedente. Tale fenomeno, inoltre,

può portare a modificazioni microstrutturali della zona già solidificata del componente.

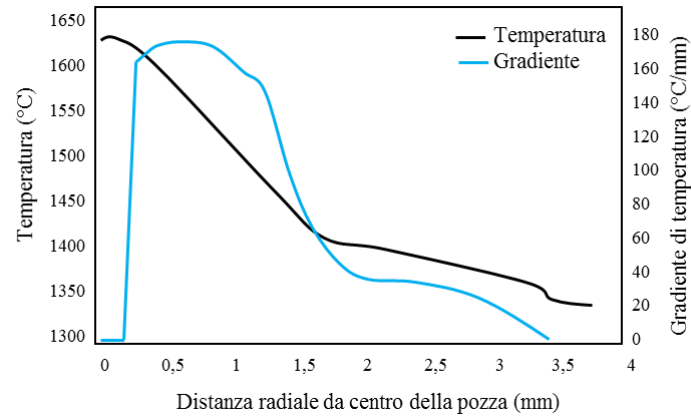


Figura 16: Andamento della temperatura e del gradiente termico lungo la direzione radiale (6).

Man mano che il materiale viene depositato e fuso lungo il percorso desiderato, questo inizia a solidificarsi ed assume una geometria strettamente legata alla fluidodinamica della pozza di fusione e della velocità di solidificazione. Il profilo sarà limitato dalla bagnabilità del materiale fuso e può essere stimato conoscendo la tensione superficiale del materiale e l'angolo di contatto del liquido con lo stato precedente. La forma dipenderà poi dai parametri di processo: maggiore energia corrisponderà a profili con dimensione maggiore sia in profondità che in larghezza; maggiori velocità di traslazione, invece, allungano la dimensione della pozza lungo la direzione di spostamento e ne diminuiscono la profondità.

La solidificazione è governata dal trasferimento termico attraverso la pozza di fusione e può essere spiegata tenendo conto di tre fenomeni distinti: nucleazione eterogenea, trasferimento di calore e di massa nella zona semi-liquida (Figura 15) ed evoluzione microstrutturale. La zona semi-liquida è una miscela a due fasi composta da particelle solide e metallo fuso che si trova ad una temperatura compresa tra solidus e liquidus e si comporta come un materiale poroso. I fenomeni termici che avvengono al confine tra solidus e liquidus sono processi fisici molto complicati da simulare, senza pensare che sono influenzati anche dalla continua adduzione di polvere nuova e dall'instabilità della pozza fusa. Questo processo è altresì accoppiato all'evoluzione microstrutturale dei grani che possono crescere e solidificarsi assumendo una conformazione colonnare, planare o dendritica. In tutti i casi le

velocità di raffreddamento sono così elevate che la struttura finale sarà costituita da grani molto fini, il cui fronte di accrescimento avverrà in direzione opposta al vettore di flusso termico.

1.4.3 Microstruttura, tensioni residue e parametri di processo

Microstruttura

Le caratteristiche microstrutturali dei componenti costruiti in DLD sono, come sottolineato nel paragrafo precedente, fortemente dipendenti dalla storia termica subita durante la costruzione e quindi molto complicate da prevedere. Molti autori stanno cercando di quantificare il legame tra la microstruttura finale e i parametri di processo: gestire queste variazioni, infatti, permetterebbe di costruire componenti con proprietà meccaniche variabili e controllabili; tuttavia si è ancora molto lontani dal governare il processo con questo dettaglio.

Ad oggi è noto che la microstruttura risultante dipende dalla velocità di solidificazione locale all'interno della pozza, dal rapporto tra velocità di raffreddamento e gradiente termico (R) e dal gradiente termico all'interfaccia solidus/liquidus (G). Questi parametri, se combinati, restituiscono due informazioni molto importanti:

- G/R per comprendere la forma dell'interfaccia solidus/liquidus
- $G \times R$ per conoscere la dimensione finale dei grani.

La tendenza a formare strutture colonnari aumenta con il crescere di G/R , mentre al diminuire del rapporto i grani tendono ad essere maggiormente equiassici. In entrambi i casi le dimensioni minori si ottengono se $G \times R$ è più elevato.

Zone a microstruttura diversa possono causare variazioni nella durezza dei componenti, in particolare nel caso di acciai le durezze decrescono dal primo strato fino ad una certa quota e poi ricominciano ad aumentare fino all'altezza massima, dove raggiungono valori paragonabili a quelli dei primi strati. Questa disomogeneità può essere dovuta alla velocità di raffreddamento, che è minore nella regione intermedia.

Tensioni residue

La distribuzione di temperatura e le velocità di riscaldamento e raffreddamento tipiche del processo DLD, comportano elevati gradienti termici e velocità (locale) di trasferimento del calore molto rapida e ripetitiva. Questo comportamento è la causa

del formarsi di tensioni residue molto elevate all'interno dei componenti (anche fino al 75% della tensione di snervamento del materiale) e di una microstruttura fortemente anisotropica. La presenza di tensioni residue può ridurre la resistenza e la vita a fatica dei componenti e causare deformazioni rilevanti che compromettono la precisione dimensionale, soprattutto nel caso di materiali ad elevato modulo di Young.

L'andamento sperimentale delle tensioni residue può essere generalizzato e riassunto con i seguenti punti:

- Le tensioni residue maggiori si verificano lungo la direzione di accrescimento.
- Con il crescere dell'altezza del componente le tensioni residue aumentano.
- All'interno di ciascuno strato le tensioni residue sono allineate con la direzione di scansione del laser e aumentano alla fine del percorso.
- Tensioni residue di compressione si trovano al centro di ciascun layer mentre ai bordi si hanno tensioni di trazione.
- Le tensioni residue di compressione sono più elevate vicino al substrato e diventano di trazione verso il punto più alto del componente.

La presenza delle tensioni residue può essere ridotta diminuendo i gradienti termici locali, controllando correttamente i parametri di processo, pre-riscaldando il substrato e selezionando accuratamente la strategia di scansione.

Parametri di processo

Come descritto nei paragrafi precedenti, i parametri che influiscono sul ciclo termico a cui è soggetto il componente durante la sua costruzione sono molti: velocità di alimentazione della polvere, potenza del laser, velocità di traslazione relativa tra laser e substrato e strategia di scansione. Tutti questi parametri influenzano la forma della pozza di fusione e le velocità di riscaldamento e raffreddamento di ciascun punto. Trasferimenti termici localizzati possono causare la rifusione di alcuni strati e numerosi cicli di riscaldamento e raffreddamento agenti sulle stesse zone; in entrambi i casi la microstruttura può variare a causa di fenomeni di rinvenimento o di invecchiamento.

Il primo parametro di processo che influenza quanto visto è la densità di energia, a sua volta proporzionale alla potenza laser e alla velocità di traslazione. Basse energie generalmente corrispondono a una microstruttura più fine ed equiassica, poiché le

velocità di raffreddamento sono meno elevate e la direzione di smaltimento del calore non è unidirezionale; elevate energie invece sono legate ad una microstruttura più grossolana e colonnare. Questa differenza di microstruttura può essere ritrovata anche all'interno di uno stesso componente utilizzando la stessa densità di energia: i primi strati sono a contatto con il substrato, generalmente freddo, e quindi smaltiscono il calore per conduzione molto velocemente e la microstruttura che si forma è fortemente colonnare. Al centro del campione, il calore accumulato dagli strati precedenti abbatte le velocità di raffreddamento e i grani diventano più equiassici.

Molto importante è l'ottimizzazione delle velocità di alimentazione della polvere, che ha un'influenza diretta sulla distribuzione della densità di polvere nella pozza di fusione. Per una velocità di alimentazione costante, la quantità di polvere immessa nella zona fusa varia con la direzione di scansione, che a sua volta modifica il punto di intersezione tra fascio laser e getto di polvere. Al variare della direzione di movimentazione, il laser si può trovare davanti al getto, sovrapposto ad esso oppure immediatamente dietro e questo corrisponde ad una pozza di fusione asimmetrica. Come si vede in Figura 17, dove la zona in ombra rappresenta la sovrapposizione tra il getto di polvere e l'area irraggiata dal laser, la zona fusa assume una forma allungata.

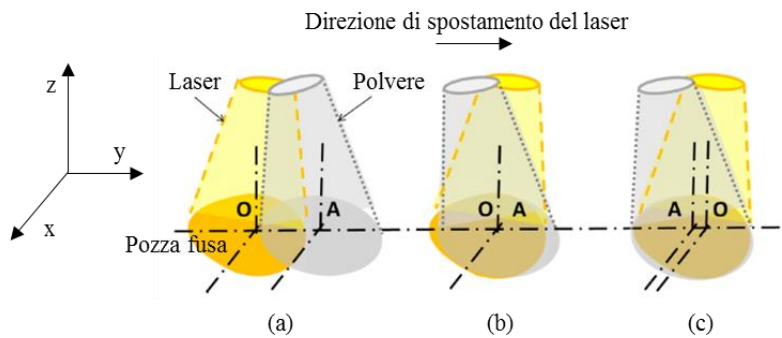


Figura 17: Posizione relativa tra laser (O) e getto di polvere (A): il laser segue il getto di polvere in (a), è allineato ad esso in (b) e anticipa il getto in (c) (7).

Quando il punto A è davanti a O la quantità di polvere rilasciata nel bagno fuso è minore rispetto al caso opposto. Questo implica che la velocità di deposizione della polvere deve essere regolata, insieme alla velocità di traslazione, tenendo conto della direzione di spostamento e della distanza tra il fascio laser e gli ugelli.

Tenere conto della direzione di spostamento chiama in causa la scelta della strategia di scansione. Come nel caso di altri processi additivi il numero di possibilità possono essere quasi infinite, ma le più comuni sono riconducibili a quelle mostrate in Figura 18. La scelta del percorso corretto riduce le tensioni residue e le distorsioni termiche e, volendo generalizzare il problema, attualmente la strategia frattale Figura 18(d) è quella che limita le deformazioni.

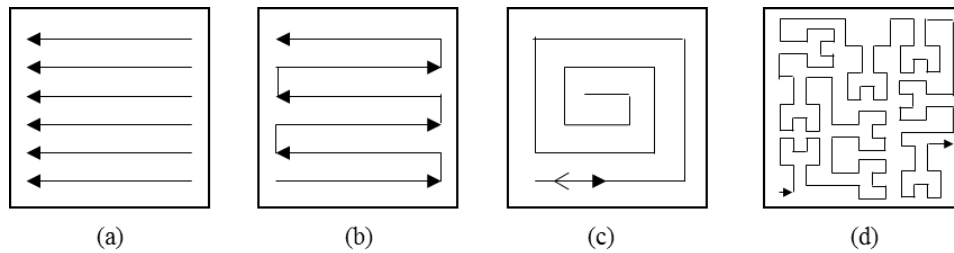


Figura 18: Strategie di scansione più comuni: lungo linee unidirezionali (a), lungo linee a direzione invertita (b), a spirale in-out oppure out-in (c), frattale (d).

Per completare la panoramica dei parametri di influenza, si deve tenere conto dello spessore di ciascuno strato depositato e della strategia con la quale il disegno 3D originale viene suddiviso in strati. Come per la maggior parte dei processi additivi la divisione in strati avviene per “tagli” successivi paralleli al substrato. Questo metodo produce il famoso effetto scala, che compromette la finitura superficiale dei componenti additivi e la necessità di successive lavorazioni meccaniche di finitura. Con l’uso dei nuovi centri di lavoro multi-asse questo effetto può essere in parte attenuato e la divisione in strati non deve necessariamente avvenire per piani paralleli alla base (Figura 19). Questo vantaggio crea però un nuovo fattore di cui tenere conto: la possibilità che l’ugello collida con la parte del componente precedentemente costruita (zona 4 in Figura 19).

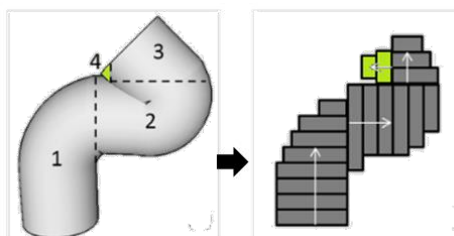


Figura 19: Esempio di divisione in layer nel caso di centro di lavoro multi-asse.

1.4.4 Proprietà meccaniche

Resistenza a trazione

Le caratteristiche a carico statico che presentano i componenti costruiti per DLD sono simili o superiori a quelle misurate per campioni ottenuti per fusione o per lavorazioni a caldo, ovvero nel caso di processi in cui le velocità di raffreddamento sono comunque elevate.

Confrontando i risultati ottenuti da diversi autori con differenti materiali in (7) sono riportati alcuni confronti. In linea generale si vede che i provini prodotti tramite DLD hanno tensioni di rottura e di snervamento maggiori rispetto a quelli ottenuti per fusione, ma gli allungamenti a rottura sono inferiori. La microstruttura particolarmente fine che si ottiene con i processi additivi, infatti, migliora la resistenza dei componenti, ma i difetti tipici di questi processi, come i micro-pori o le inclusioni di ossidi, ne compromettono in parte la duttilità.

Un parametro che influenza la proprietà finali di componenti soggetti a trazione è la direzione di accrescimento (Figura 20): campioni con asse perpendicolare (a, d') alla direzione di movimentazione del fascio mostrano minori resistenze di quelli con asse parallelo (d). Inclinazioni dell'asse tra 0 e 90° si comportano, seppur in maniera non lineare, in modo intermedio ai due casi estremi. L'effetto dell'orientamento sull'allungamento percentuale è meno studiato per quanto riguarda campioni con asse inclinato, ma si è visto che il comportamento è quasi sempre inverso rispetto a quello delle tensioni.

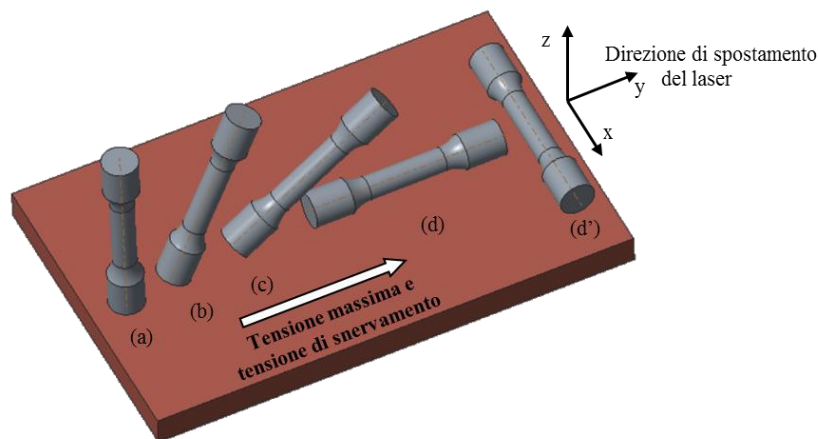


Figura 20: Influenza dell'orientamento dei campioni sulle proprietà meccaniche.

Questi risultati possono essere spiegati tenendo conto del fatto che il legame più debole è quello tra layer successivi e in caso di prove di trazione la direzione del carico è perpendicolare alla superficie di ciascuno strato solo nel caso in cui l'asse del provino sia a 90° (a). Per inclinazioni diverse da 90° le porosità non sono orientate lungo la direzione del carico e questo ne ostacola la crescita e ritarda la delaminazione tra layer adiacenti.

Un secondo aspetto di cui tener conto è il ciclo termico: il tempo che intercorre tra la deposizione di due strati successivi, infatti, aumenta passando dall'orientamento mostrato in Figura 20(a) a quello di Figura 20(d) mentre è minimo in Figura 20(d'); di conseguenza le velocità di raffreddamento aumentano e con esse diminuisce la dimensione dei grani. Come detto in precedenza a grano più fine corrispondono resistenze meccaniche maggiori.

La differenza di comportamento tra il caso rappresentato in (d) e in (d') diventa trascurabile qualora si preveda una strategia di scansione opportuna. Infine nel caso di orientamento a 90° , sempre a causa del ciclo termico, si hanno tensioni residue di trazione maggiori e questo abbassa la resistenza del provino in trazione.

Un lavoro molto interessante che ha messo in relazione le caratteristiche meccaniche di campioni DLD con il ciclo termico è stato presentato da A. Yadollahi et al. (8). Gli autori hanno valutato gli effetti della velocità di raffreddamento al variare del numero di campioni fabbricati contemporaneamente e quindi il tempo che intercorre tra la deposizione di due strati successivi per lo stesso provino. Nel primo caso hanno costruito un singolo provino cilindrico mentre nel secondo ne hanno costruiti 9 in parallelo, come mostrato in Figura 21, con una differenza di tempo intercorso tra due layer successivi pari ad un fattore 10. Il risultato delle prove meccaniche effettuate sui campioni così costruiti ha portato a considerazioni molto interessanti.

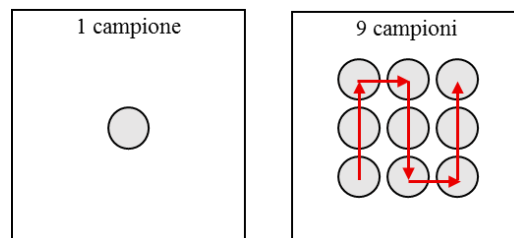


Figura 21: Pianificazione sperimentale per valutare l'influenza del ciclo termico sui campioni DLD

In primo luogo la dimensione media dei grani misurata sui 9 campioni costruiti in parallelo è 45 μm , mentre il campione costruito da solo, presenta grani la cui dimensione media è circa 80 μm . Di conseguenza, come già spiegato sopra, la resistenza dei campioni in fase di trazione è risultata maggiore per i 9 campioni rispetto al singolo (Figura 22). L'allungamento a rottura, al contrario, è molto maggiore nel caso di velocità di raffreddamento minori e quindi con la presenza di un solo campione da lavorare.

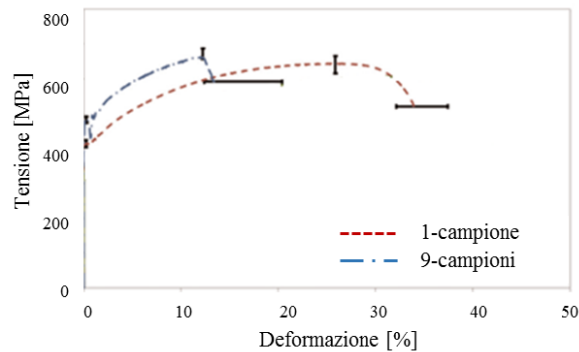


Figura 22: Diagramma tensione-deformazione per i due set di campioni costruiti DLD.

La storia termica dei 9 campioni risulta molto più uniforme e ciascuno strato subisce un ciclo termico molto simile agli altri, in quanto la temperatura iniziale (ovvero la temperatura dello strato precedente) è sempre la stessa. Il tempo intercorso tra due strati successivi di ciascun campione, infatti, è sufficientemente alto da garantire che la temperatura del layer precedente diminuisca notevolmente.

Nella realtà, nonostante la ripetibilità del ciclo termico tra layer successivi, all'interno di ciascuno strato la storia termica a livello locale può essere anche molto diversa. Per lo più le differenze sono causate dalla fluidodinamica della pozza di fusione (Figura 15): la velocità di solidificazione è minore vicino al perimetro della pozza e il flusso termico è monodirezionale e questo favorisce la presenza di grani colonnari, a differenza del centro dove sono favoriti grani equiassici. La velocità di solidificazione maggiore si ha invece verso la superficie della pozza e in quest'area i grani sono di dimensioni più piccole. Un ultimo commento può essere fatto sul tipo di microstruttura che si forma lungo l'asse del fascio laser, anche in profondità: in questo caso il metallo fuso tende a muoversi, per effetto Marangoni, verso il basso e lungo la direzione del fascio; questo favorisce la formazione di grani colonnari di dimensioni maggiori a causa delle elevate temperature mantenute dalla zona

termicamente alterata sottostante. Una mappa schematica della microstruttura che si ottiene, guardando un layer in sezione, è mostrata in Figura 23.

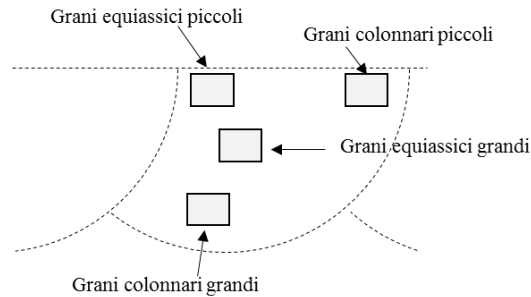


Figura 23: Schema della microstruttura all'interno di una traccia, dopo processo DLD.

Per quanto riguarda la microstruttura osservata nel campione costruito singolarmente, la storia termica degli strati, partendo da quelli più vicini alla base fino agli ultimi, è molto diversa. Ciascuno strato infatti accumula calore e il tempo tra la costruzione di due layer successivi non permette l'abbassamento della temperatura ad un valore asintotico valido per tutti gli strati. Questo ciclo termico favorisce la formazione di grani di dimensione maggiore, soprattutto nella zona centrale (lungo la direzione di accrescimento) del provino, dove manca l'effetto conduttivo dato dalla base fredda e quello convettivo e radiante della superficie libera. In conclusione, come il diagramma tensione-deformazione preannunciava, la microstruttura più omogenea e i grani più grossi del campione singolo abbassano la resistenza del campione, ma ne aumentano in modo rilevante l'allungamento a rottura. La frattura più fragile dei campioni appartenenti alle serie dei 9 è probabilmente dovuta alla presenza di maggiori difetti: l'esposizione di ciascuno strato all'ossigeno presente nell'aria è più lunga e quindi aumenta la probabilità di formazione degli ossidi; inoltre, la temperatura media di ciascuno strato è più bassa, e quindi anche il numero di strati ri-fusi dopo ogni passata è minore, con conseguente aumento del rischio di avere zone a mancata fusione.

Resistenza a fatica

Il comportamento dei componenti costruiti con DLD sottoposti a carichi ciclici, risente di tantissimi aspetti tipici di questi processi: dai difetti alle tensioni residue che si generano a causa dei cicli termici particolarmente spinti. La presenza di

tensioni locali superiori alla tensione di snervamento del materiale, causano deformazioni plastiche locali e danno origine alla formazione delle cricche da fatica. Per alto numero di cicli la fase di innesco della cricca occupa la maggior parte del tempo di vita a fatica del componente (Figura 24(a)); discontinuità microstrutturali come crepe, porosità e presenza di polvere non fusa accelerano la nucleazione della cricca e diminuiscono la resistenza a fatica.

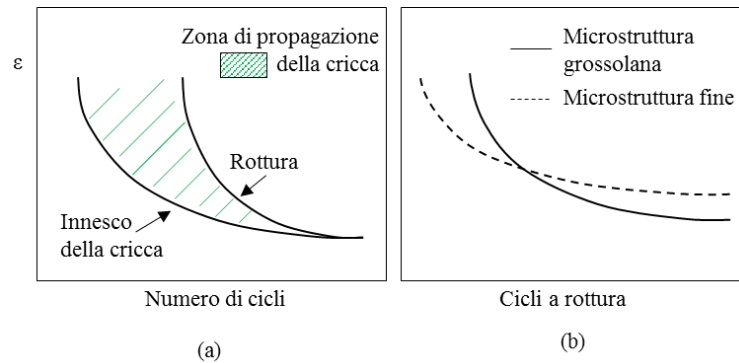


Figura 24: Schema di nucleazione della cricca (a) e dipendenza della rottura a fatica con la microstruttura (b).

Quindi, mentre per carichi statici la presenza di piccoli difetti non compromette la resistenza dei componenti, sotto carichi ciclici l'influenza è notevole. La dimensione dei grani molto fine dei campioni DLD, aumenta la resistenza all'innesco della cricca, ma ne facilita lo sviluppo sul piano e quindi la velocità di propagazione aumenta.

Risulta chiaro che l'ottimizzazione dei parametri di processo riveste un ruolo particolarmente importante per la produzione di componenti soggetti a carichi ciclici e la minimizzazione di porosità e difetti è il primo fattore da tenere in considerazione. Il ruolo dei trattamenti termici ed in particolare l'HIP assume in questi casi una certa rilevanza e può portare un aumento della vita a fatica fino a valori paragonabili a quelli ottenuti per processi convenzionali.

Le tensioni residue che si accumulano durante il processo sono un altro fenomeno dipendente dal ciclo termico e che influenza il comportamento a fatica, così come i trattamenti termici successivi.

Capitolo secondo

2. Il processo di Selective Laser Melting (SLM)

Introduzione

Il processo SLM appartiene alla categoria dei processi additivi a letto di polvere ed è utilizzato per la produzione di componenti metallici. Nonostante i fenomeni associabili a questo processo siano molto simili a quanto visto nel caso di DLD, soprattutto per quanto riguarda i cicli termici, le differenze tecnologiche sono sostanziali e i campi di applicazione spesso molto diversi. In linea generale i componenti fabbricati tramite SLM rispettano più fedelmente le geometrie in input, ma i tempi di produzione sono molto maggiori, quindi è un processo più affine alla produzione di piccoli lotti, al limite unitari, per i quali si vogliono limitare le lavorazioni post fabbricazione.

Il lavoro sperimentale fatto per questa tesi di dottorato ha come obiettivo quello di produrre prototipi di protesi personalizzate di caviglia e quindi rientra perfettamente nel campo di applicazioni conformi a questo processo. Sotto queste premesse, tutta l'attività sperimentale è stata svolta utilizzando una macchina che sfrutta i principi dell'SLM e per questo motivo l'intero capitolo sarà dedicato alla spiegazione di tale processo.

2.1 Il processo

Prima di entrare nei dettagli del processo è corretto puntualizzare che tutte le descrizioni, dal sistema di adduzione polveri, alla movimentazione, ecc... faranno riferimento alle scelte progettuali fatte da SISMA Spa per la macchina MYSINT100 in commercio, le cui specifiche sono riportate in Tabella 1. Dove possibile i concetti verranno generalizzati o estesi ad altre varianti commerciali, per garantire che la descrizione del processo non sia strettamente legata ad una sola macchina.

Tabella 1: Specifiche tecniche della macchina per SLM venduta da SISMA: MYSINT100.

Specifiche Tecniche MYSINT100	
Dimensione camera di lavoro	Φ100 mm x h 100 mm
Sorgente Laser	Laser in fibra, λ=1030 nm
Ottiche di precisione	Quartz F - Theta Lense
Diametro dello spot	50 μm
Spessore layer (regolabile)	20-30 μm
Alimentazione elettrica	230 V - 50/60 Hz - 1 Ph
Potenza massima assorbita	1,53 kW
Concentrazione Ossigeno	< 0,1%
Gas inerti	Azoto, Argon
Consumo gas inerti	<0,3 l/min @ 0,5% Ossigeno
Unità filtro	Rimovibile
Dimensioni macchina	1390x777x1600 mm (LxWxH)
Peso netto	650 Kg

In Figura 25 è riportato uno schema di massima della MYSINT100: ci sono tre camere principali, due delle quali movimentate lungo l'asse z da due pistoni collegati al motore tramite una cinghia di trasmissione. La terza camera è costituita da un contenitore cilindrico che serve solo per l'accumulo della polvere in eccesso. Nella prima camera viene depositata la materia prima, ovvero la polvere nuova o riciclata. La quantità di polvere minima da mettere in camera a inizio lavoro viene calcolata in base all'altezza (lungo Z) del componente e dei supporti, e di un fattore moltiplicativo maggiore di zero (oversupply), che tiene conto delle riduzioni di volume dovute alla fusione della polvere e dell'eventuale ablazione del materiale in superficie. La seconda camera è quella su cui viene costruito il componente ed è coassiale al fascio laser. Attualmente i principali sistemi SLM presenti nel mercato sono equipaggiati con sorgenti laser in fibra, che emettono la radiazione laser nel vicino infrarosso (1064 nm) in modo continuo e con potenze che variano tra i 100W e i 400W per i sistemi di piccole-medie dimensioni. Per sistemi di grandi dimensioni le aziende costruttrici stanno quasi tutte prevedendo sistemi multi-laser che lavorano in contemporanea e con potenze fino ad 1 kW.

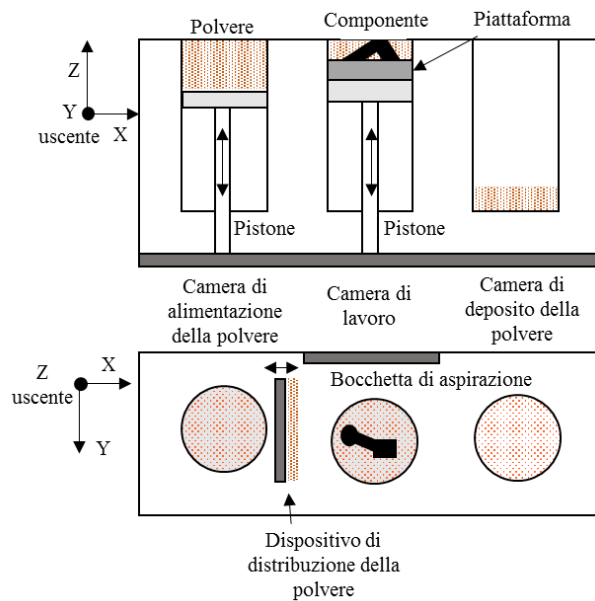


Figura 25: Schema di funzionamento della macchina MYSINT100.

Il fascio laser viene movimentato tramite specchi galvanometrici (Figura 26) e poi passa attraverso una lente f-theta che lo indirizza correttamente sulla piattaforma di lavoro.

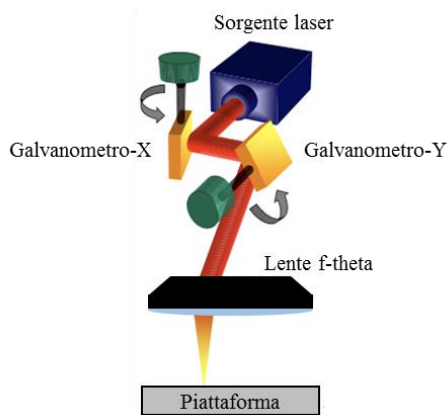


Figura 26. Sistema di specchi galvanometrici e lente f-theta per il trasporto del fascio.

In assenza della lente f-theta, il fascio riflesso dagli specchi galvanometrici verrebbe indirizzato su una lente convessa e focalizzato su una superficie cilindrica, con centro di curvatura coincidente con l'asse di rotazione dello specchio. In questa configurazione (Figura 27a), però, se gli specchi galvanometrici ruotano con velocità angolare costante, lo spot si muove con una velocità maggiore nel bordo della

piattaforma rispetto al centro. Questo effetto causa anche una variazione nella distribuzione di energia al variare dell'angolo di scansione.

Utilizzando lenti piane (Figura 27b) la focalizzazione non avviene più su una circonferenza, ma su un piano, però la relazione tra lo spostamento angolare del fascio e la posizione dello spot rimane non lineare e non viene comunque garantita l'uniformità della densità di potenza.

Le lenti f-theta (Figura 27c) hanno l'obiettivo di eliminare questi errori permettendo una relazione lineare fra lo spostamento angolare del fascio (Θ) e la posizione dello spot sul piano focale.

Nonostante questo accorgimento lo spot focalizzato non mantiene la circolarità in tutta la piattaforma, ma tende ad assumere una forma ellittica lungo i bordi. La risoluzione definitiva ai problemi di aberrazione del fascio viene risolta con l'utilizzo delle lenti f-theta telecentriche (Figura 27d) che garantiscono la perpendicolarità dell'asse ottico, rispetto al piano di lavoro, in tutta l'area di pertinenza. Gli svantaggi nell'utilizzo di questo tipo di lenti sono legati al diametro utile dell'obiettivo, che deve essere sempre maggiore o uguale del diametro dell'area da scandire, e i costi molto elevati, quindi nei sistemi attuali non sono quasi mai utilizzate.

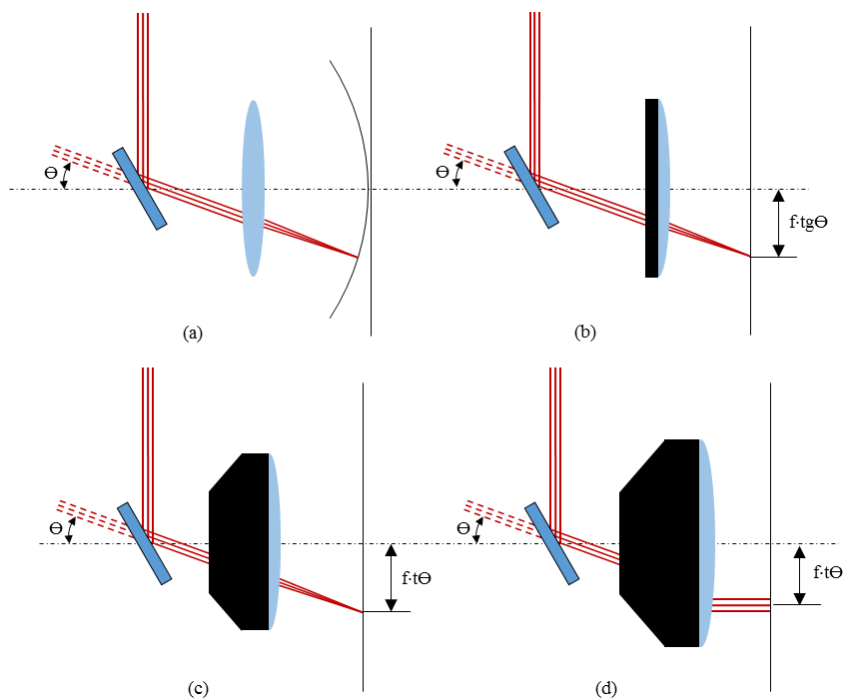


Figura 27: Lente di focalizzazione (a) sferica, (b) piana, (c) f-theta e (d) f-theta telecentrica.

Ritornando allo schema di Figura 25, la polvere viene trasportata dalla camera di accumulo alla camera di lavoro tramite una lama in materiale polimerico. Tale dispositivo si muove su una guida lineare, sfiorando il piano di lavoro, in direzione X; durante la corsa di ritorno alla camera di accumulo, la spazzola ruota di qualche grado attorno all'asse Y per evitare il contatto con la polvere e con lo strato di materiale che si sta solidificando e che si trova ancora ad altissima temperatura.

La lavorazione avviene in atmosfera controllata e nelle situazioni più comuni si lavora in presenza di Argon o Azoto con una percentuale di ossigeno residuo tra lo 0,1-0,5%. Davanti alla camera di lavoro è presente una bocca di aspirazione per la rimozione di eventuali ossidi che si formano durante il processo, quindi il flusso di gas si muove in direzione -Y all'interno della bocca di aspirazione e prosegue lungo una tubazione che porta al sistema di filtraggio delle polveri. La percentuale di ossigeno residuo viene monitorata tramite due sensori, il primo misura la percentuale di ossigeno direttamente in camera, mentre il secondo si trova lungo il condotto di aspirazione a monte del sistema di filtraggio.

Per entrare più nei dettagli del processo, lo schema di Figura 28 mostra l'istantanea delle quattro fasi principali della produzione di un componente SLM. All'inizio della stampa la camera di alimentazione dovrà contenere un volume di polvere sufficiente al completamento del componente, la camera di lavoro avrà la piattaforma con la superficie allo stesso piano della base e la camera di raccolta sarà completamente vuota (Figura 28a). Non appena la percentuale di ossigeno raggiunge i valori indicati in fase di programmazione della macchina, il pistone della prima camera si alza (direzione Z) di una quantità pari allo spessore dello strato desiderato (moltiplicato per un fattore costante scelto dall'operatore), lasciando quindi un certo volume di polvere disponibile al sistema di distribuzione. Allo stesso tempo il pistone della camera di lavoro si abbasserà (direzione -Z) di una quantità pari allo spessore del singolo layer moltiplicato per l'oversupply, lasciando libero il volume necessario ad accogliere la polvere in arrivo con il sistema di distribuzione. La lama polimerica proseguirà il percorso fino alla camera di raccolta della polvere in eccesso, ruoterà di qualche grado e poi tornerà alla posizione di partenza (Figura 28b).

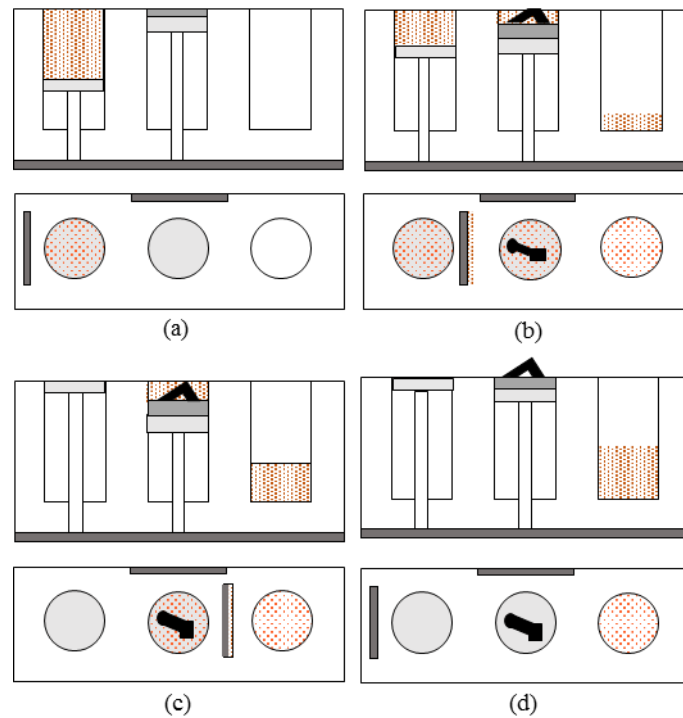


Figura 28: Fasi di lavoro durante la costruzione di un componente per SLM.

Questa operazione si ripeterà un numero di volte pari al numero di strati in cui è stato suddiviso il componente ovvero fino a quando la polvere della camera di alimentazione non sarà finita, il campione sarà stato interamente costruito nella camera di lavoro e tutta la polvere in eccesso sarà contenuta nella camera di deposito polvere (Figura 28c).

Alla fine del processo il pistone della camera di lavoro viene alzato manualmente, liberando dalla polvere il componente desiderato (Figura 28d).

Come nel caso di altri processi descritti precedentemente, anche i componenti costruiti per SLM devono essere supportati. I supporti vengono generalmente posizionati su tutta la superficie che si affaccia sulla piattaforma, in modo da rendere più facile il distacco del componente alla fine della lavorazione. Inoltre, i supporti devono essere progettati per sostenere tutte le parti a sbalzo del componente che non sono in grado di auto supportarsi con la sola presenza della polvere non fusa.

Una volta che il componente viene estratto dalla camera di lavoro deve essere separato dalla piattaforma e dai supporti, generalmente tramite metodi manuali o, quando possibile, con processi di asportazione di truciolo.

A seguito della fabbricazione additiva possono essere eseguite una serie di operazioni aggiuntive, a seconda dell'applicazione finale:

- Pulizia del componente tramite immersione in una macchina ad ultrasuoni per eliminare la polvere non fusa che rimane intrappolata all'interno di fori o alle strutture reticolari presenti nel pezzo.
- Operazioni di finitura superficiale: dalla sabbiatura alle macchine utensili a seconda della rugosità imposta.
- Trattamenti termici di distensione per abbattere le tensioni residue.
- Trattamenti termici per l'indurimento oppure la ricottura del componente.

Contestualmente devono essere eseguite tutte le operazioni necessarie per il riciclo delle polveri in eccesso raccolte nella camera di deposito. Le polveri devono essere sottoposte ad un'operazione di setacciatura meccanica, che permette di eliminare gli ossidi che non sono stati rimossi dal flusso di gas e che hanno dimensioni medie maggiori della polvere vergine. Inoltre, come verrà descritto nei paragrafi successivi è possibile che granelli di polvere distinti si uniscano tra loro durante il processo, dando origine ad agglomerati che devono essere eliminati, in quanto diminuirebbero drasticamente la scorrevolezza della polvere.

2.2 Meccanismi di fusione della polvere

Per tutti i processi additivi a letto di polvere, tra cui anche il processo SLM è possibile distinguere quattro meccanismi di coesione distinti (5): legami chimicamente indotti, sinterizzazione allo stato solido, sinterizzazione in fase liquida e fusione completa delle polveri.

I legami chimici sono dovuti a reazioni, attivate termicamente, tra due tipologie distinte di particelle o tra la polvere e il gas, che portano alla formazione di sottoprodotti in grado di unire tra loro le polveri. È un meccanismo usato tipicamente nel caso di materiali ceramici, mentre risulta irrilevante nel caso di materiali metallici.

La sinterizzazione allo stato solido è un fenomeno di aggregazione della polvere senza fusione, che avviene quando si mantengono temperature intermedie tra quella di fusione del materiale e metà della temperatura di fusione assoluta. La condizione che permette questo tipo di unione è la minimizzazione dell'energia libera totale E_s delle particelle di polvere.

E_s è legata alla superficie S_a della particella di polvere tramite l'Equazione 7, dove γ_s è l'energia di superficie per unità di area.

Equazione 7

$$E_s = \gamma_s \cdot S_a$$

Man mano che le particelle si aggregano a causa delle temperature elevate, la superficie libera diminuisce e con essa l'energia; di conseguenza anche la velocità di sinterizzazione. Per ottenere bassi livelli di porosità i tempi di sinterizzazione sono quindi molto lunghi.

Nei processi a letto di polvere la forza di sinterizzazione è legata al rapporto tra area e volume della polvere e all'aumentare di questo rapporto l'energia E_s aumenta. Questo significa che più le particelle di polvere sono piccole maggiore è la velocità di sinterizzazione. Tuttavia, anche in presenza di temperature molto elevate e di polveri di dimensioni molto piccole, il fenomeno di sinterizzazione è naturalmente molto lento e per questo motivo sono pochissimi i processi additivi che hanno come metodo di fusione primario la sinterizzazione e per lo più sono processi ormai poco utilizzati. Nonostante non sia il meccanismo primario, anche nel caso di SLM la sinterizzazione solida non deve essere dimenticata, perché influenza comunque il processo:

- La polvere non fusa all'interno della camera di lavoro, soprattutto nel caso di lavorazioni di lunga durata, può rimanere a temperature elevate durante tutto il processo. Le particelle di polvere possono agglomerarsi ed aumentare la dimensione media della polvere da riciclare con ovvie influenze sulla scorrevolezza del letto di polvere.
- Quanto scritto nel punto precedente è particolarmente rilevante per la polvere che si trova in prossimità del componente che viene fuso. L'energia delle particelle in questa regione è spesso sufficiente a garantirne la sinterizzazione, sia tra loro che e sul componente. L'oggetto finale avrà quindi una "pelle" costituita da particelle sinterizzate che ne incrementano lo spessore rispetto al disegno originale.

La sinterizzazione in fase liquida si riferisce alla fusione di una percentuale di polvere le cui particelle sono costituite da un elemento a minor punto di fusione e

che fungono da legante per le altre, che rimangono allo stato solido. Questo meccanismo è dominante nei processi che vedono l'utilizzo di polveri polimeriche e metalliche/ceramiche mescolate tra loro. Un esempio perfetto di materiale in cui la sinterizzazione liquida è primaria è il WC con matrice cobalto o nichel: gli elementi più basso-fondenti (Co e Ni) vengono fusi dal laser e uniscono tra loro le particelle di WC che fonderebbero solo a 2870 °C. Temperature così alte tra l'altro, sono paragonabili alle temperature di ebollizione di cobalto e nichel, rispettivamente pari a 2927 °C e 2913 °C, quindi tenendo conto anche del fenomeno di evaporazione superficiale non esisterebbe una finestra operativa adatta a creare un legame ottenuto per completa fusione dei due materiali.

Infine, è possibile ottenere la completa fusione delle particelle se l'energia specifica fornita è tale da riscaldare tutti gli elementi al di sopra della temperatura di fusione. In caso di SLM la fusione è il meccanismo primario e questo permette di avere densità finali dei componenti molto elevate. L'energia fornita, infatti, è tale da garantire la fusione dell'ultimo strato e la rifusione di alcuni strati precedenti con conseguente rafforzamento dei legami e riempimento dei vuoti eventualmente presenti dopo il primo passaggio del laser.

2.3 Fattori di influenza nel processo SLM

Il processo SLM vede un numero molto alto di parametri in gioco che influenzano le proprietà finali del componente e che devono essere scelti tenendo conto del risultato desiderato e delle proprietà iniziali della materia prima. Lo schema di Figura 29 si propone di dare un quadro di insieme delle relazioni esistenti tra tutte queste proprietà. Si vede chiaramente che la materia prima è un fattore determinante e al variare delle sue proprietà chimico-fisiche cambiano anche le proprietà finali del componente e le relazioni che intercorrono tra i parametri di processo. Obiettivo di questo paragrafo è quello di descrivere, in modo del tutto generale, le interazioni tra i fattori dominanti del processo e si rimanda ai capitoli sperimentali per la determinazione delle relazioni tra i parametri, al variare del materiale di partenza.

2.3.1 Scelte progettuali della macchina

In Figura 29 si distinguono innanzi tutto tre fattori relativi alla scelta della macchina: il laser, il sistema di adduzione delle polveri e la presenza di sistemi di preriscaldamento. La prima considerazione da fare riguarda la scelta della sorgente

laser e di conseguenza la lunghezza d'onda emessa. Le prime macchine utilizzate per la fabbricazione additiva montavano sorgenti CO₂ che risultavano più efficienti, meno costose (il costo per watt in uscita era circa il 50% più basso) e fornivano potenze maggiori rispetto a sorgenti allo stato solido. Lo sviluppo dei laser Nd:YAG dal punto di vista della potenza e della qualità del fascio, ne hanno consentito il successivo affermarsi. Inoltre queste sorgenti hanno due grossi vantaggi intrinseci: lunghezze d'onda minori (1,06 μm contro 10,6 μm) e quindi maggiore assorbimento della radiazione (esempio in Tabella 2) da parte delle polveri metalliche e sistemi di trasporto del fascio molto più flessibili (fibra contro specchi).

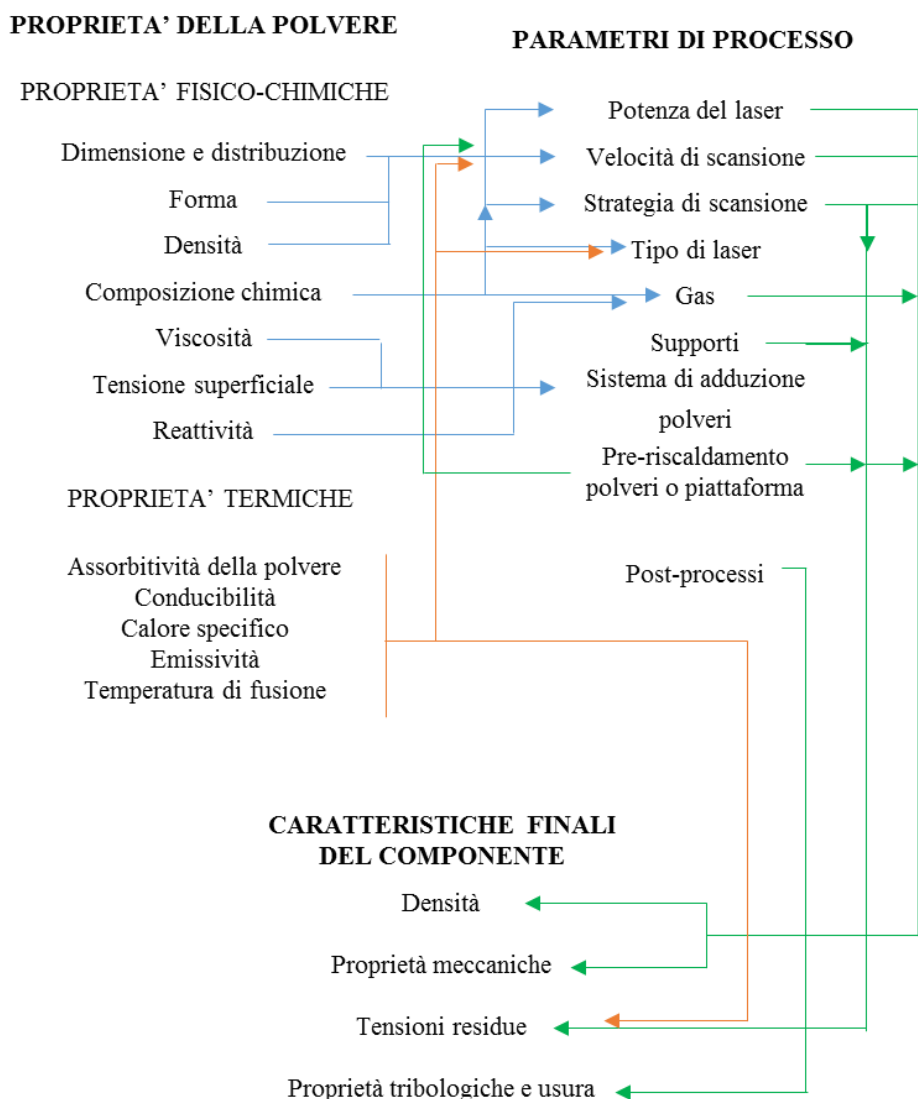


Figura 29: Principali fattori di influenza sul processo SLM.

Tabella 2: Assorbimento di alcuni materiali, in forma di polvere o di solido, al variare della lunghezza d'onda del laser (9).

Elemento	Lunghezza d'onda [μ]	Assorbimento della polvere	Assorbimento del solido
Fe	1.06	0,65	0,35
	10.6	0,45	<0,1
Cu	1.06	0,6	0,1
	10.6	0,3	0,01
Ti	1.06	0,78	0,35
	10.6	0,58	0,1

Ancora più recentemente le sorgenti allo stato solido tradizionali sono state sostituite da sorgenti in fibra che generano le stesse lunghezze d'onda, ma con qualità del fascio molto elevate.

L'evoluzione delle sorgenti laser utilizzate nelle macchine SLM ha garantito che, a parità di potenza erogata, la densità di energia e la capacità di fondere più strati con un unico passaggio siano cresciute. La flessibilità del trasporto del fascio, inoltre, ha permesso lo sviluppo di sistemi multi-laser generati da una sola sorgente: il fascio viene diviso attraverso opportuni beam splitter e trasportato alla testa di focalizzazione tramite due o più fibre ottiche.

Una seconda distinzione che andrebbe fatta è relativa al regime di funzionamento del laser, che può essere ad emissione continua (CW) o per impulsi (PW). I sistemi che utilizzano laser ad impulsi sono numericamente molto inferiori a quelli che lavorano in regime continuo anche se esistono una serie di potenziali vantaggi nel loro utilizzo. In primo luogo è stato dimostrato che, nel caso di regime impulsato, la velocità del flusso di fluido nella pozza di fusione, causato dall'effetto Marangoni, è minore e di conseguenza è più facile ottenere superfici più piatte e uniformi dopo la solidificazione (5) (10). Inoltre in caso di PW le velocità di raffreddamento raddoppiano rispetto al regime continuo e questo porta a strutture dendritiche di solidificazione più fini. Tuttavia i parametri in gioco aumentano e quindi il sistema si complica.

Il secondo fattore di influenza sulle scelte progettuali relative alla macchina è il sistema di stoccaggio e di adduzione delle polveri. Esistono diverse soluzioni commerciali nate dall'esigenza di non violare brevetti preesistenti, ma tutte devono soddisfare almeno quattro requisiti primari:

- La quantità di polvere nuova deve essere sufficiente per garantire il riempimento di tutto il volume della camera di lavoro, tenendo conto anche delle riduzioni di volume dovute alla fusione della polvere e dell'eventuale ablazione del materiale in superficie.
- Il sistema per essere efficiente deve poter trasportare il corretto volume di polvere nella camera di lavoro senza sprechi inutili.
- La polvere deve essere stesa in modo che si formi uno strato liscio, spesso e di spessore uniforme ad ogni passaggio.
- Il distributore di polvere al suo passaggio non deve generare forze di taglio che possano incidere sullo strato precedentemente depositato.

Oltre a queste caratteristiche fondamentali, la progettazione del sistema di adduzione deve tenere conto di alcune peculiarità relative alle polveri. In primo luogo le polveri di alcuni materiali possono diventare esplosive a contatto con l'ossigeno dell'atmosfera e quindi si deve eliminare qualunque circostanza che, durante la distribuzione, possa portare alla formazione di scintille. Inoltre, la presenza di particelle di dimensioni molto piccole può essere causa di due problematiche di cui si deve tener conto nella scelta del sistema: la scorrevolezza diminuisce ed aumenta la volatilità delle polveri. Nel primo caso il pericolo è quello di non avere componenti a massima densità, mentre nel secondo si possono danneggiare altri componenti della macchina: le ottiche possono sporcarsi e diventare assorbenti per la lunghezza d'onda del laser, i sensori possono comprometersi e le parti meccaniche possono essere rovinate.

Le indicazioni sopracitate hanno portato allo sviluppo di due classi principali di sistemi di adduzione e stoccaggio che sono schematicamente rappresentati in Figura 30. Il primo sistema (Figura 30a) prevede lo stoccaggio delle polveri in una o più camere che hanno una superficie allo stesso piano della camera di lavoro e si muovono lungo z. L'innalzamento di questa/e camere è contestuale all'abbassamento della piattaforma di lavoro e la distribuzione della polvere può avvenire tramite rullo o lama. Nel secondo caso (Figura 30b) la polvere è contenuta in una tramoggia rialzata rispetto al piano di lavoro, che si può muovere in direzione x. Anche in questo caso la polvere viene stesa tramite un rullo o una lama che può essere, oppure no, integrato alla tramoggia.

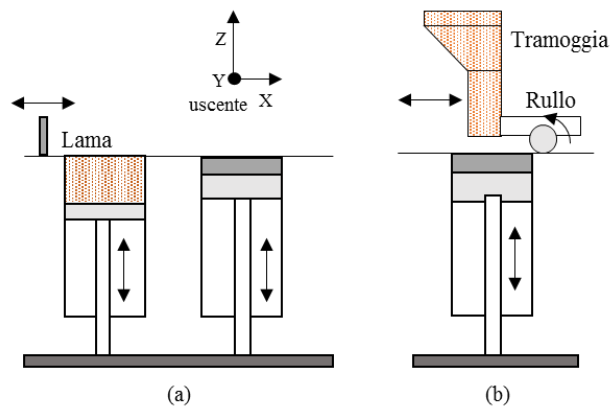


Figura 30: Sistema di adduzione e distribuzione delle polveri con camera di stoccaggio (a) e con tramoggia (b).

Infine la macchina può essere dotata di un sistema di pre-riscaldamento della piattaforma di lavoro. Durante il processo, infatti, si generano gradienti termici ingenti all'interno del componente a causa delle velocità di riscaldamento e di raffreddamento elevate. Al crescere del gradiente termico aumentano le deformazioni sul componente secondo l'Equazione 8:

Equazione 8

$$\varepsilon = \alpha \cdot \Delta T$$

In cui α è il coefficiente di dilatazione termica.

Se il componente fosse libero di deformarsi non si produrrebbero né tensioni normali né tangenziali. Nel caso di SLM il componente è vincolato alla piattaforma che rimane ad una temperatura inferiore e quindi si generano delle tensioni termiche, calcolabili valutando la variazione di dimensione che il corpo avrebbe senza vincoli e determinando le forze che sarebbero necessarie per impedire tali variazioni.

Inoltre, le strategie di scansione adottate in questi processi, creano nel componente una storia termica tutt'altro che uniforme, anche sul singolo strato, e quindi si generano forti gradienti termici locali. Le tensioni che si formano sono molto elevate e possono superare la tensione di snervamento del materiale causando la formazione di micro/macro cricche nel componente. Le tensioni residue sono particolarmente accentuate se il materiale del basamento e del componente hanno coefficienti di dilatazione termica diversi.

Per limitare gli effetti negativi di questi fenomeni è stato adottato il preriscaldamento della piattaforma che serve per diminuire il gradiente termico tra piattaforma e componente e di conseguenza anche i gradienti termici locali durante la fusione di ogni singolo strato. Attualmente i sistemi che prevedono il preriscaldamento della base raggiungono temperature fino a 400°C e sono costantemente monitorati attraverso delle termocoppie che permettono il controllo in retroazione dell'elemento riscaldante. La necessità di adottare un preriscaldamento è particolarmente sentito nel caso di macchine con camere di lavoro di grandi dimensioni, dove i gradienti termici sono molto elevati.

2.3.2 Parametri di processo

Nei processi a letto di polvere ed in particolare nell'SLM, i parametri di processo possono essere distinti in tre categorie: quelli relativi all'utilizzo del laser (potenza e dimensione dello spot), i parametri di scansione (velocità, distanza tra le diverse tracce e strategia di scansione) e una serie di altre variabili legate prevalentemente alla fisica del processo (tipo e numero di supporti, orientamento, atmosfera, preriscaldamento). Nel valutare l'effetto delle prime due classi di parametri, si prende spesso in considerazione un fattore che ne coinvolge diversi: l'energia su unità di volume (E_V), detta anche fluena (Equazione 9).

Equazione 9

$$E_V = \frac{P}{v_s \cdot h \cdot t} \left[\frac{J}{mm^3} \right]$$

L'equazione ha al numeratore la potenza del laser [W] e al denominatore il prodotto tra velocità di scansione [mm/s], la distanza tra due tracce adiacenti [mm] e lo spessore di ciascuno strato [mm].

La fluena, nonostante sia un parametro di fondamentale importanza, non permette di determinare la correlazione dei singoli parametri con il risultato finale ed è fortemente dipendente dal materiale scelto.

Quindi il giusto approccio è di conoscere preliminarmente l'effetto di ciascun parametro, per poi trovare eventuali correlazioni con la fluena.

La potenza è il primo parametro energetico che influenza fortemente la densità finale del componente. A parità di altri parametri, all'aumentare della potenza le densità aumentano, per poi diminuire leggermente se si instaurano fenomeni di *balling* o in caso di velocità di flusso nella pozza troppo elevate che favoriscono l'intrappolamento di gas (11). In generale potenze troppo basse non permettono una corretta penetrazione del calore e quindi causano la mancata ri-fusione dei layer precedenti, con conseguente minore adesione tra gli strati. Inoltre, le temperature massime raggiunte sono minori e con esse cala anche la viscosità del metallo liquido. Il metallo fuso viscoso ha scarsa bagnabilità e non riesce a penetrare all'interno dei vuoti, ma tende a formare degli agglomerati metallici circondati da zone a mancata fusione (12).

La velocità di scansione ha un effetto esattamente opposto a quello della potenza, così come avviene per la distanza tra le tracce del laser. L'aumento di velocità, infatti, aumenta la presenza di difetti di consolidamento: il tempo di interazione tra il fascio laser e la superficie diminuisce e quindi le temperature in gioco e la profondità della pozza di fusione calano. Per quanto riguarda la distanza tra due percorsi, risulta abbastanza chiaro che in mancanza di sovrapposizione tra due tracce, si creano delle zone di mancata fusione di dimensione anche ragguardevole e questo comporta una bassa densità del componente (Figura 31). Escludendo questa situazione completamente negativa, l'effetto della distanza sulla densità finale trova un andamento asintotico molto velocemente e l'influenza diventa trascurabile per quasi tutti i materiali con una sovrapposizione del 50%, o inferiore nel caso di una penetrazione sufficientemente alta da garantire la ri-fusione di più strati.

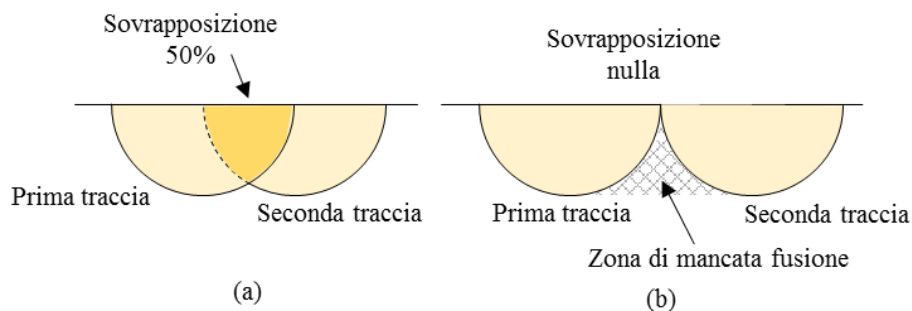


Figura 31: Distanza tra due tracce adiacenti (a) con sovrapposizione, (b) con tangenza.

2.3.3 Strategia di scansione

La strategia di scansione indica in che modo il laser si muove all'interno dei confini di ciascuno strato per fondere tutta la superficie di interesse. I software di gestione dei processi additivi permettono di definire questi percorsi in maniera quasi completamente libera e il numero di parametri che devono essere impostati è elevato. Considerando innanzi tutto la strategia di scansione di un layer N, possiamo fare riferimento alla Figura 32 che mostra alcune tra le possibilità più comunemente usate.

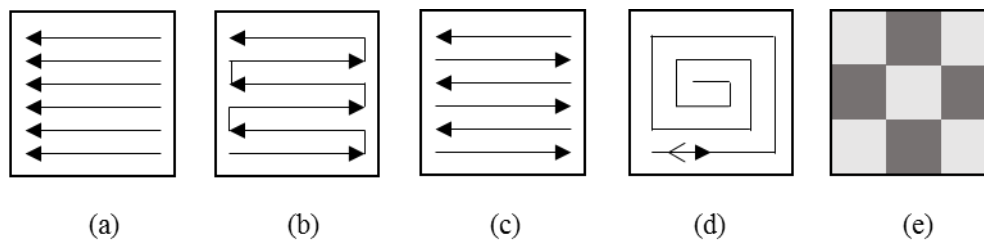


Figura 32: Alcune possibili strategie di scansione: (a) unidirezionale, (b) bidirezionale con percorso continuo, (c) bidirezionale, (d) a spirale e (e) a scacchiera.

Supponendo che l'area del layer N sia quadrata il laser può scansionarla interamente con tracce parallele e verso costante (Figura 32a) oppure con verso opposto tra le tracce adiacenti (Figura 32b,c). In alternativa il percorso può essere a spirale (Figura 32d) con un movimento degli specchi che prevede lo spostamento dello spot dal centro del campione verso l'esterno (in-out) oppure da fuori a dentro (out-in). Infine è molto comune suddividere l'area di ciascuno strato in tanti settori quadrati di dimensione uguale, seguendo una logica di fusione a isole (Figura 32e). Ciascuna di queste sottosezioni può essere scansionata dal laser seguendo una delle strategie descritte precedentemente (Figura 32a-d). L'ordine con cui il laser fonde le singole isole può essere di tipo stocastico, oppure secondo una logica a scacchiera che divide il layer in settori bianchi e neri che vengono fusi in sequenza (prima tutti i bianchi e poi tutti i neri). Scelta la strategia di scansione relativa ad uno strato è possibile decidere con quale principio il laser dovrà fondere lo strato subito successivo; in particolare si può stabilire da quale punto il laser debba ripartire e se la direzione di scansione è la stessa dello strato precedente, oppure se l'angolo formato dalle due direzioni è diverso da zero.

In Figura 33 sono schematizzate tre possibili alternative: nel primo caso (Figura 33a) i vettori che rappresentano direzione e verso di scansione sono tutti uguali tra loro, dal primo all'ultimo strato. In Figura 33b la direzione di scansione varia tra layer adiacenti ruotando ogni volta di un angolo α che, nel caso rappresentato, vale 30° .

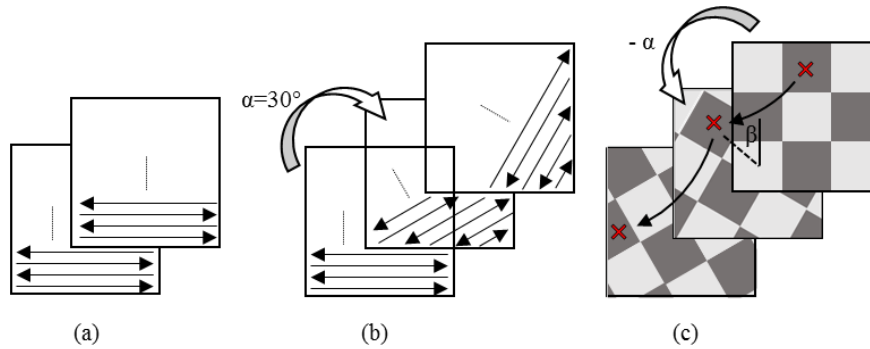


Figura 33: Relazione tra i percorsi laser di più layer successivi: (a) ripetitivo, (b) con rotazione della direzione e (c) con rotazione della direzione e spostamento del punto di partenza del laser.

Infine, la Figura 33c mostra un strategia di scansione a scacchiera in cui la direzione di movimentazione del laser varia per rotazioni successive e inoltre le coordinate da cui il laser inizia a fondere le isole cambiano ad ogni layer ruotando di un angolo β , che può essere diverso da α .

La scelta della strategia di scansione influenza fortemente le tensioni residue sul componente, come verrà descritto nel paragrafo 2.4, perché è responsabile dei gradienti termici che si formano all'interno del componente. Negli studi fatti finora la strategia più utilizzata è quella a scacchiera con rotazione successiva delle isole e del punto iniziale di accensione del laser (Figura 33c).

2.3.4 Supporti

L'ultimo fattore di cui si parlerà in questa sezione è relativa alla scelta dei supporti (13) (14). Nonostante sia un parametro che in molti casi si tende a sottovalutare, ha in realtà un'importanza diretta su numerosi aspetti del processo. In primo luogo la scelta dei supporti deve garantire che il componente rimanga ancorato alla base durante il processo. Fabricare il componente a diretto contatto della base, infatti, ne impedirebbe il distacco diretto e anche in presenza di processi adatti a questa operazione, richiederebbe che il componente venisse progettato con del sovrametallo

lungo tutta l'area di appoggio. I supporti, quindi, dovranno avere un'altezza sufficiente per separare il pezzo dalla base e per prevederne un distacco semplice e poco invasivo con il componente stesso, in modo da limitare il danneggiamento della superficie di contatto.

Riassumendo quanto detto finora i supporti dovranno avere una superficie di contatto con la base sufficientemente grande da garantirne un buon ancoraggio ed una meno estesa sul componente per consentire un distacco manuale dei supporti senza danneggiamenti al componente.

L'utilità dei supporti però non si limita a quella di interporsi tra il pezzo e la base, ma è necessario tenere conto dei motivi che talvolta ne impediscono il corretto ancoraggio: la formazione di tensioni residue e di deformazioni. La scelta dei supporti deve tenere conto di questo aspetto e favorire una corretta dissipazione del calore. In particolare le zone a maggior rischio di deformazione sono quelle a sbalzo perché la conduzione di calore verso il volume centrale del componente è limitata e la polvere ha un coefficiente di conduzione del calore, rispetto al corrispettivo materiale solido, di due ordini di grandezza inferiore (15). Per questo motivo i volumi di materiale sporgente sono soggetti a forti sovra-riscaldamenti che portano alla formazione delle tensioni residue.

La presenza dei supporti per queste aree permette al calore di dissiparsi, ma non solo: la polvere sottostante infatti, oltre a non essere un buon conduttore termico, non è nemmeno sufficiente per sostenere il componente solido. Chivel e Smurov (16) hanno eseguito una campagna sperimentale per determinare le temperature in gioco e i problemi legati al sottosquadro o alla sporgenza di alcune zone dei componenti. Gli autori sono giunti ad affermare che l'instabilità tra il materiale fuso della zona di sottosquadro e la polvere sottostante sia legata ai fenomeni di Rayleigh-Taylor per cui il materiale superiore più denso tende a scendere e a mescolarsi con quello meno denso.

Per tutti i motivi descritti sopra, le geometrie e le dimensioni che ad oggi è possibile utilizzare per supportare i componenti fabbricati SLM, anche facendo affidamento a quelle già previste nei software di gestione del processo, sono davvero numerose. A scopo esemplificativo, in Figura 34 sono riportate quattro delle geometrie più diffuse: cilindrica, conica, ad albero e a muro. Per ciascuna di queste geometrie è possibile definire singolarmente tutte le quote: altezza, diametri, angolazioni dei rami dell'albero, distanza tra i trapezi, base maggiore e minore del trapezio, spessore

del muro...ecc. In questo modo è possibile, almeno a livello teorico, simulare la miglior condizione di conduzione del calore e solidità del supporto per ciascun caso specifico.

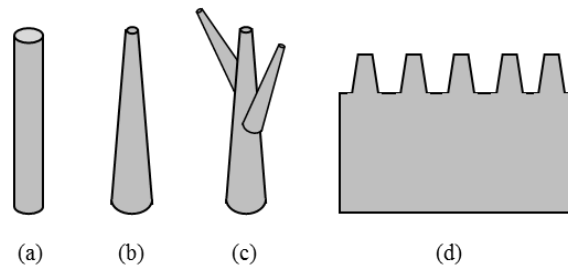


Figura 34: Geometrie utilizzate per supportare i componenti SLM: (a) cilindrica, (b) conica, (c) ad albero e (d) a muro.

La struttura ad albero (Figura 34c) è di tipo manuale: scelta la posizione del “tronco” il numero di rami e la direzione lungo la quale si sviluppano viene scelta indicando manualmente i punti che si vogliono supportare. Ciascun ramo, inoltre, può crescere lungo una singola direzione oppure lungo 2 o più direzioni diverse in cui l’angolo relativo è stabilito dall’utente. Molto spesso strutture ad albero o strutture affini vengono utilizzate a sostegno di zone in sottosquadro che non si affacciano sulla piattaforma (Figura 35c) per evitare quel che accadrebbe utilizzando dei supporti classici, ovvero che essi crescano a partire dalla superficie del componente su cui si affaccia l’area a sbalzo.

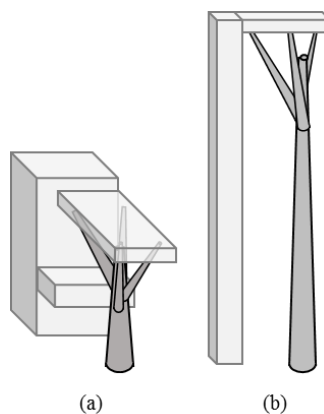


Figura 35: Principali utilizzi dei supporti ad albero.

Un altro utilizzo classico di strutture di questo tipo è per supportare zone a sbalzo molto lontane (lungo la direzione z) rispetto alla base (Figura 35b); in questo modo

è lecito costruire un unico supporto conico, particolarmente massiccio, dal quale cresceranno rami più snelli. Questa strategia consente di diminuire il volume di polvere utilizzata per i supporti, che rappresenta sempre uno scarto nei processi additivi

Oltre alla geometria dei supporti è necessario decidere come distribuirli nell'area del componente che si affaccia alla base. Anche da questo punto di vista le possibilità sono davvero numerose e la strategia andrebbe definita a seconda del materiale, della geometria del componente e dal suo volume. Tuttora sono problematiche risolte solo parzialmente, quindi di seguito verranno elencate alcune delle possibilità, in modo puramente qualitativo. La Figura 36 mostra 4 diverse strategie di distribuzione dei supporti: in (a) i supporti sono distribuiti lungo il perimetro della superficie di interesse e lungo linee di contorno che si spostano verso il centro dell'area per offset costanti.

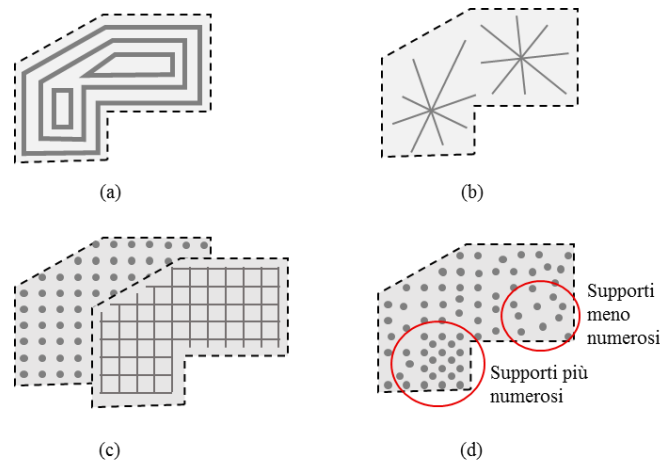


Figura 36: Distribuzione dei supporti sul componente (a) per contorni, (b) per linee, per area (c) regolare e (d) manuale.

Questa divisione può essere utilizzata sia con supporti di tipo cilindrico e conico sia con supporti a muro. La Figura 36b mostra dei supporti distribuiti lungo linee che partono a raggiera da un punto definito dall'utente; anche in questo caso le tipologie di supporti mostrate precedentemente sono tutte utilizzabili. Le Figura 36(c) e (d) mostrano infine una distribuzione per aree: l'utente definisce l'area da supportare e vi distribuisce i supporti in maniera automatica e regolare (c) oppure manualmente (d) aumentandone o diminuendone la densità a seconda delle esigenze legate al componente.

2.4 Tensioni residue

Uno dei maggiori problemi che ad oggi si riscontra producendo componenti per SLM è la presenza di tensioni residue molto elevate alla fine del processo. Lo studio e la comprensione dei fattori che influiscono sul valore finale delle tensioni residue è molto complicato, soprattutto per un processo additivo, e il facile raggiungimento di valori di tensione paragonabili a quelli della tensione di snervamento è il motivo del forte interesse che si ha oggi per queste problematiche.

Le tensioni vengono causate dal gradiente termico che si forma tra la regione con la quale interagisce la sorgente termica, quindi molto calda, e l'area più fredda sottostante e adiacente. Il fenomeno è particolarmente evidente in tutti i processi in cui il calore deriva da una sorgente concentrata come il laser e nel processo SLM, in cui la dimensione dello spot è molto inferiore alla superficie da fondere, diventa una criticità. Tenendo conto solamente dell'effetto termico e guardando il processo dopo un certo tempo t dall'inizio della costruzione del componente, si possono distinguere due fasi: il laser riscalda selettivamente un volume del componente molto piccolo rispetto al volume della piattaforma e degli n strati che sono stati precedentemente fusi e si sono ri-solidificati. In questa fase (Figura 37a) il materiale caldo tende a espandersi, ma viene vincolato dal materiale adiacente più freddo e quindi si formano delle tensioni di compressione.

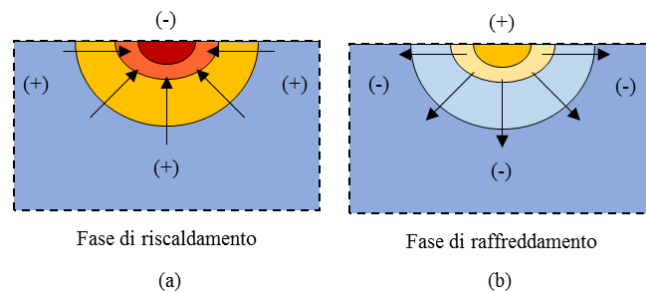


Figura 37: Tensioni termiche che si formano durante la fase di riscaldamento (a) e di raffreddamento (b) del processo SLM.

Dopo il passaggio del laser il materiale inizia a raffreddarsi e lo fa partendo dall'interno (Figura 37b), in quanto il fenomeno termico prevalente è il raffreddamento per conduzione. Il raffreddamento porterebbe alla contrazione del volume di materiale che si sta ri-solidificando, però è impedita dal materiale circostante. Le tensioni residue che rimangono risultano quindi di trazione in

superficie e di compressione all'interno. Man mano che ci si allontana dalla superficie della piattaforma e nuovi strati vengono costruiti, le tensioni termiche degli strati precedenti si riducono (17) e alla fine il profilo di tensioni residue ha un andamento come quello mostrato in Figura 38.

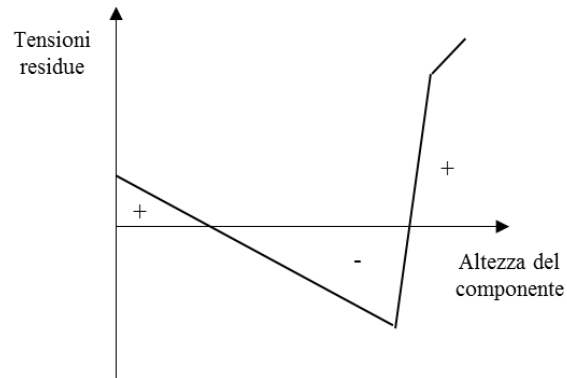


Figura 38: Andamento qualitativo delle tensioni residue al variare dell'altezza del componente.

Come è facile immaginare, questo comportamento dipende fortemente dal materiale e sperimentalmente si verificano anche situazioni diverse (18). Un primo aspetto che andrebbe considerato sono le variazioni microstrutturali che possono indurre variazioni volumetriche dei grani, come avviene per la trasformazione della martensite in acciai con contenuto di carbonio > dello 0,2%.

Sempre in relazione al tipo di materiale è opportuno fare anche qualche considerazione sulle proprietà termo-meccaniche che possiedono il componente e la piattaforma di base. Se si prende come esempio un componente in lega a base W si deve tener conto che il coefficiente di dilatazione termica è circa la metà di quello dell'acciaio ($4-7 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$) e la conducibilità termica è molto elevata (fino a $170 \text{ W/m}^\circ\text{C}$); queste differenze possono causare grossi problemi all'interfaccia tra i primi strati del campione e la piattaforma, se il materiale di quest'ultima non viene scelto accuratamente. Le tensioni residue che si generano possono facilmente portare alla rottura di queste saldature di interfaccia, specialmente in presenza di supporti troppo deboli, compromettendo tutto il processo.

Come è già stato accennato, un parametro che influenza molto il profilo di tensioni residue finale è la strategia di scansione, in quanto determina il gradiente termico locale in ciascuno strato. Un legame generalizzabile tra strategia di scansione e tensioni residue non è ancora completamente chiaro e in letteratura ci sono risultati

a volte contrastanti, ma senza pretese di univocità è possibile indentificare due corrispondenze:

- Tracce corte sono preferibili rispetto a percorsi molto lunghi (19) (20) (21).
- La strategia a scacchiera riduce le tensioni residue se si prevede la rotazione dello schema di scansione tra layer adiacenti (22) (17).

Se le tensioni residue raggiungono valori troppo alti è possibile che il campione si stacchi dai supporti nei punti più critici, compromettendo, nel caso più grave, l'intera produzione o semplicemente causando deformazioni del componente, a volte non recuperabili con successive lavorazioni. Se le tensioni residue non sono sufficientemente alte da causare la rottura dei supporti dalla base o del componente dai supporti, un trattamento termico di distensione può prevenirne la deformazione. Ottimizzare il processo per limitare la formazione di tensioni residue dannose per i componenti è quindi un tema aperto. Come spiegato poco sopra, la strategia di scansione può favorire la buona riuscita del processo, ma non può essere presa come una soluzione affidabile a prescindere dal materiale e dal componente. Diversamente è ormai confermato che il preriscaldamento della base porta sempre a benefici evidenti sul valore delle tensioni residue in quanto abbatte il gradiente termico in fase di produzione del componente (19) (23).

Capitolo terzo

3. Obiettivi e motivazioni del progetto

Questo breve capitolo ha come obiettivo quello di chiarire l'idea sulla quale si è sviluppato il lavoro svolto per questa tesi e sulla quale ancora sono in corso innumerevoli attività sperimentali. Per rispondere agli obiettivi che verranno tra poco descritti per questo lavoro sono stati affrontati due temi principali: l'ottimizzazione del processo SLM per la fabbricazione di componenti solidi e lo studio di componenti reticolari a geometria e porosità controllata. Per quanto riguarda il primo tema lo studio verrà proposto per due leghe attualmente utilizzate in campo bio-medicale: acciaio inox 316L e lega CoCrMo. L'acciaio inox è ad oggi ampiamente diffuso nella produzione di tutto lo strumentario medico, dagli utensili alle maschere di taglio utilizzate durante le operazioni chirurgiche. La lega CoCrMo, invece, è uno dei materiali più utilizzati per la fabbricazione di protesi. In merito alla lega CoCrMo verrà affrontato anche lo studio relativo alla fabbricazione di strutture reticolari per favorire l'osteointegrazione.

3.1 Descrizione del contesto

Il contesto entro il quale è nato il progetto riguarda la possibilità di produrre impianti protesici personalizzati sul paziente. Attualmente, infatti, gli impianti protesici prodotti con tecnologie tradizionali vengono commercializzati proponendo un numero discreto di taglie. Compito del chirurgo è quello di rendere l'osso del paziente idoneo per l'alloggiamento di una di queste protesi. Negli ultimi decenni sono stati fatti enormi progressi in campo biomedicale, ma si evidenziano ancora percentuali non trascurabili di insoddisfazione nei pazienti (24), a causa di dolori legati a: 1) mancata corrispondenza tra il giunto protesico e la naturale conformazione dell'articolazione; 2) trasferimento non fisiologico dei carichi; 3) osteointegrazione insoddisfacente.

Queste problematiche sono particolarmente evidenti nel caso di piccole articolazioni quali la protesi di caviglia. Quest'ultima è un'articolazione di dimensioni molto ridotta e con caratteristiche articolari uniche. Quando si trova in fase di carico l'area

di contatto tra la caviglia e le altre due articolazioni contrapposte è molto limitata, soprattutto se confrontata con il ginocchio e l'anca (25): a 500 N di carico l'area di contatto nell'articolazione della caviglia è pari a 350 mm², nel ginocchio 1120 mm² e nell'anca 1100 mm². La sollecitazione alla quale questa articolazione deve resistere è quindi particolarmente elevata.

Attualmente esistono due differenti strategie operatorie in caso di artrosi di caviglia o altri disturbi che compromettono l'articolazione: l'artrodesi, ovvero la cementazione dell'articolazione, oppure la sostituzione dell'articolazione tramite protesi; in Figura 39 sono riportate le percentuali con cui è stata scelta l'una o l'altra strategia dal 2004 al 2009: ogni anno il numero di sostituzioni dell'articolazione cresce rispetto all'artrodesi, ma ad oggi i chirurghi preferiscono ancora questa seconda opzione (26).

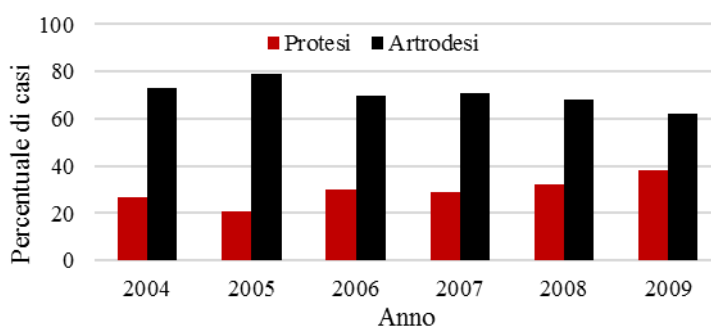


Figura 39: Numero di operazioni con impianto protesico e con artrodesi.

La mancanza di indicazioni operatorie specifiche è dovuta al numero ridotto di operazioni chirurgiche richieste per questa articolazione rispetto a quelle di anca e ginocchio: in Italia si registrano circa 100000 impianti di protesi d'anca all'anno, 85000 di ginocchio e solo 15000 impianti tra spalla gomito e caviglia. Di conseguenza anche la letteratura sul tema risulta notevolmente meno ricca.

I motivi per cui i chirurghi preferiscono ancora l'artrodesi alle protesi, però, non sono semplicemente legati alla storia di queste articolazioni, ma alla percentuale di fallimenti post-operatori che sono ancora alti rispetto ad altre sostituzioni (27).

Per comprendere come i processi additivi si inseriscono in questo contesto è necessario conoscere i motivi per cui gli impianti protesici falliscono. La Tabella 3 fornisce una lista delle cause di fallimento più comuni e la relativa percentuale.

Tabella 3: Cause di fallimento (in %) più comuni per le protesi di anca, ginocchio e caviglia (28).

Causa di fallimento	Protesi d'anca	Protesi di ginocchio	Protesi di caviglia
Mobilizzazione senza infezione	55,2	29,8	38
Instabilità/ lussazione	11,8	6,2	8,5
Cedimento con infezione	7,5	14,8	9,8
Frattura periprostatica	6	3	2
Usura patologica	4,2	8,2	8
Dolore persistente	3,7	9,5	12
Fallimento dell'impianto	2,5	4,7	5,3
Errori tecnici	3,8	4,6	4,6

Alcune di queste cause di fallimento possono essere ricondotte alla geometria della protesi e al movimento articolare post impianto. Ad esempio, la lussazione della protesi può essere causata dalla mobilizzazione dell'impianto, da tessuti molli inadeguati, da fattori neurologici, da movimenti non conformi all'impianto messi in atto dal paziente, ma anche dalla posizione scorretta delle componenti protesiche. Allo stesso modo anche il dolore può essere legato alla geometria e alla dimensione della protesi non perfettamente conforme al movimento naturale dell'articolazione per uno specifico paziente.

Tutti i motivi descritti sono una forte spinta verso la personalizzazione degli impianti protesici e la tecnologia SLM entra perfettamente a sostegno di queste nuove esigenze.

3.2 Il progetto

Entrando nel vivo del progetto è necessario descrivere cosa, ad oggi, le aziende produttrici di protesi propongono sul mercato. Nel rettangolo tratteggiato di Figura 40 sono mostrate alcune tra le più famose protesi di caviglia commerciali; in generale possono essere costituite da 2 o 3 componenti distinte e sono vendute, mantenendo gli stessi profili geometrici, in 4-6 misure.

Il numero di taglie disponibili è davvero ridotto se comparate con protesi di anca e ginocchio dove vengono proposte un numero di taglie anche maggiore di 10.

Prendendo come esempio una protesi BOX® (Figura 40 in basso) possiamo distinguerne le 3 componenti:

1. Componente tibiale in metallo.
2. Componente meniscale intermedia in polietilene.

3. Componente astragalica (o talare) in metallo.

Le due componenti articolari presentano una superficie a geometria estremamente controllata di cui si conosce perfettamente la cinematica e una superficie ad elevata rugosità che deve favorire l'osteointegrazione.

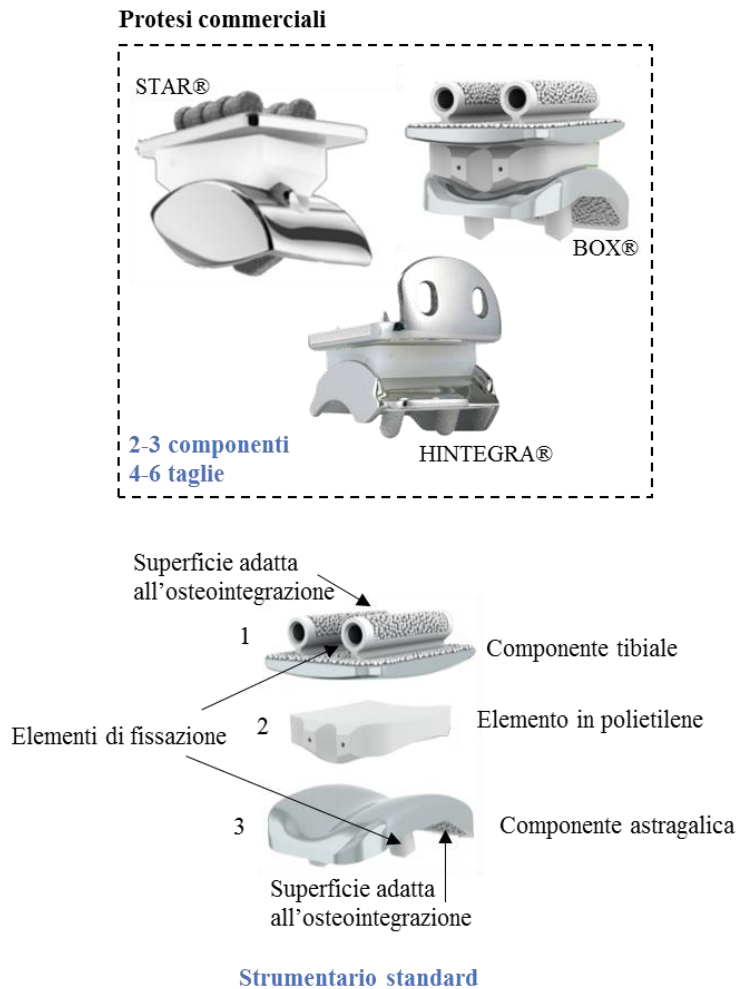


Figura 40: Il mercato delle protesi di caviglia oggi.

Ciascuna azienda, storicamente, ha simulato la cinematica del movimento articolare seguendo correnti di pensiero diverse e oggi questo si riflette nei profili delle protesi in commercio. Allo stesso modo sono differenti le strategie di ricopimento della zona a contatto con l'osso. Un breve riepilogo delle caratteristiche di alcune protesi commerciali è riportato in Tabella 4.

Tabella 4: Caratteristiche di alcune tra le più importanti protesi di caviglia commerciali (29).

®	N° COMPONENTI	COMPONENTE TIBIALE	COMPONENTE TALARE	OSTEOINTEGRAZIONE
HINTEGRA	3	CoCr	CoCr	Titanio plasma-spray e rivestimento in idrossapatite
AGILITY	2	Ti	CoCr	Sfere in CoCr sinterizzate
STAR	3	CoCr	CoCr	Titanio plasma-spray
BOX	3	CoCr	CoCr	Sfere in CoCr nel fuso e idrossapatite
ZIMMER	2	Tivanium®	CoCr	Struttura metallica trabecolare
INBONE	Sistema multi-componente (6)	CoCr e Ti		

Partendo dalla situazione commerciale descritta, questo progetto si propone di dimostrare che i processi additivi, e nello specifico il processo di SLM, permettono di fabbricare componenti che rispettano le specifiche tecniche ottenute con i processi tradizionali, ma con la flessibilità di poter variare la geometria della protesi sulla base di indicazioni specifiche riferite al singolo paziente: età, sesso, statura, movimento naturale dell'articolazione ecc.

Dal punto di vista meccanico il processo è stato quindi studiato per la lega CoCrMo, e sono state affrontate le seguenti tematiche:

- Densità del componente solido
- Resistenza meccanica a compressione e trazione
- Accuratezza geometrica e dimensionale
- Usura
- Resistenza a corrosione
- Deformazione e tensioni residue

Dimostrata la fattibilità del processo e avendone noti i limiti e i vantaggi in relazione alla fabbricazione della componente protesica a contatto con l'elemento in polietilene, il progetto è proseguito con l'obiettivo di costruire, sempre per SLM, la superficie della protesi a contatto con l'osso. Questa zona deve favorire l'osteointegrazione e quindi si è scelto di realizzarla tramite la costruzione di strutture reticolari. Sono state studiate diverse unità elementari, ripetute fino alla fabbricazione di strutture a geometria e porosità regolare e controllata. Test meccanici e biologici sono stati svolti per valutarne le proprietà resistenziali e le potenzialità dal punto di vista dell'osteointegrazione.

Parallelamente a quanto descrittoci ci si è posti anche il problema dello strumentario chirurgico: se le protesi diventano personalizzabili è necessario che a corredo ci siano le attrezzature chirurgiche adatte, anch'esse personalizzate. Per questo motivo un corposo lavoro di ottimizzazione del processo per ottenere componenti solidi con le caratteristiche desiderate è stato svolto anche per l'acciaio INOX 316L.

Quanto detto è riassunto tramite uno schema grafico in Figura 41.

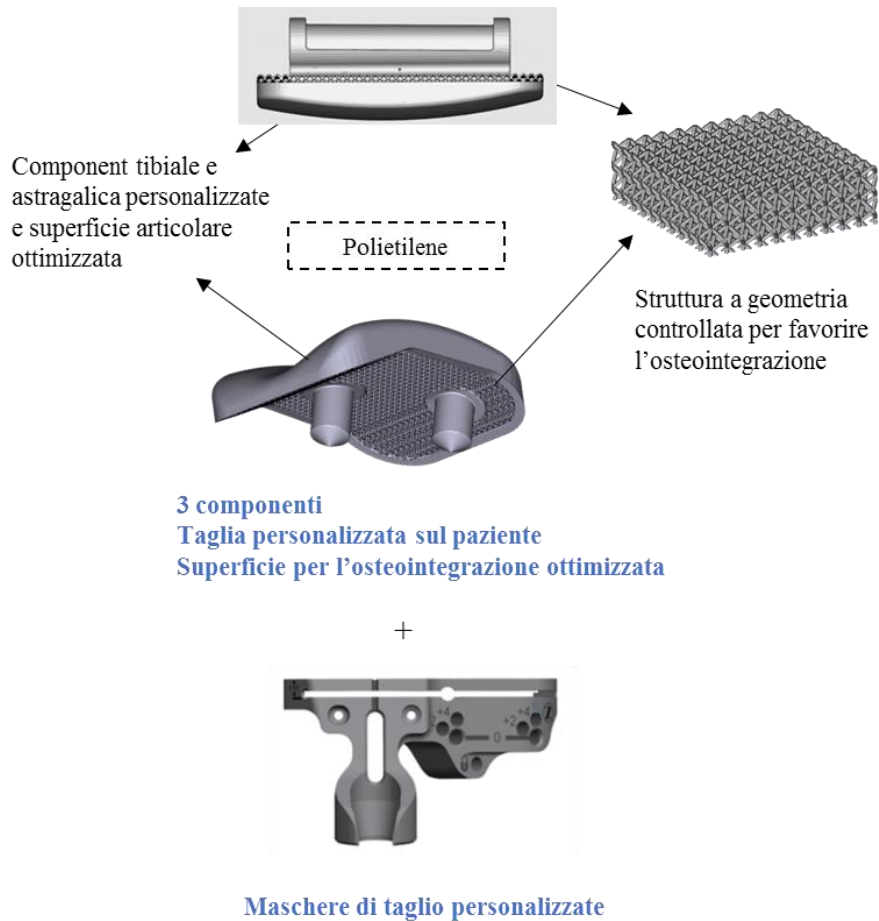


Figura 41: Schema riassuntivo dell'obiettivo del progetto: protesi e maschere di taglio personalizzate

Capitolo quarto

4. Lega CoCrMo: dalla polvere alle componenti protesiche

Introduzione

Il primo capitolo sperimentale descriverà nei dettagli le proprietà dei componenti fabbricati tramite SLM a partire da polvere in CoCrMo. L'ottimizzazione del processo in riferimento a questa lega rappresenta il cuore di questo lavoro e si prefigge come obiettivo quello di dimostrare la fattibilità del processo per applicazioni nell'ambito della protesica. Per questo motivo sono stati affrontati molti aspetti legati alla caratterizzazione dei componenti finali, dalla microstruttura alle proprietà meccaniche fino alle prove di usura e di corrosione e molte altre indagini sono ancora attive o previste per il futuro.

4.1 Caratterizzazione della polvere

Le polveri utilizzate in questo studio per la fabbricazione SLM dei campioni di caratterizzazione e dei primi modelli di protesi, sono polveri commerciali acquistate da LPW®. Le polveri vengono vendute dichiarando un diametro compreso tra 15-45 μm e una geometria sferica. Dalle immagini al SEM effettuate sulla polvere vergine (Figura 42) tuttavia, si vede che una percentuale non trascurabile di particelle ha una forma allungata e molte sono unite a satelliti di diametro molto inferiore.

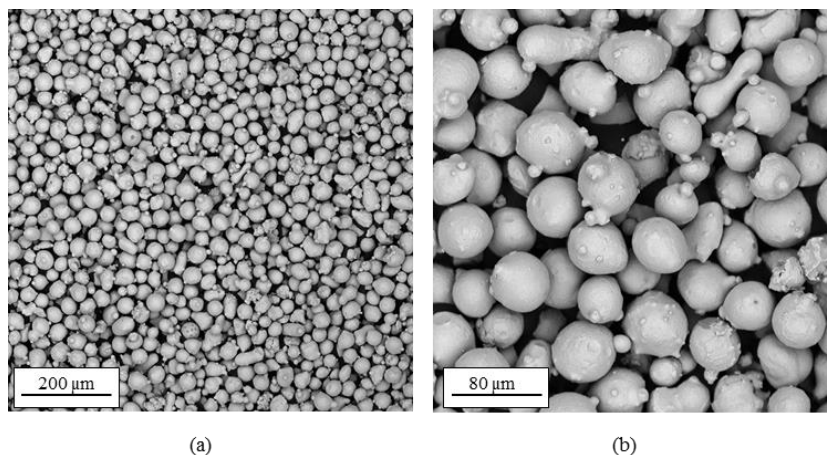


Figura 42: SEM delle polveri di CoCrMo utilizzate per le prove sperimentali, (a) 300x e (b) 1000x.

Per valutare la distribuzione della dimensione delle particelle, all'interno del range fornito dall'azienda, sono state eseguite una serie di micrografie e per ciascuna delle immagini SEM è stata fatta un'analisi di immagine utilizzando ImageJ, grazie alla quale è stata calcolata l'area di ciascuna particella (Figura 43).

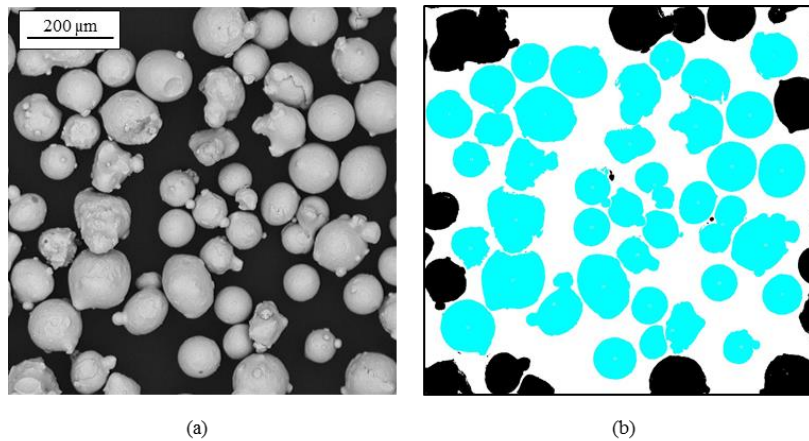


Figura 43: Esempio di immagine al SEM (a) e relativa analisi di immagine (b) utilizzata per il calcolo della dimensione media di particelle.

Dai valori di diametro equivalente ottenuti con la misura di 480 particelle si è ottenuto l'istogramma di Figura 44.

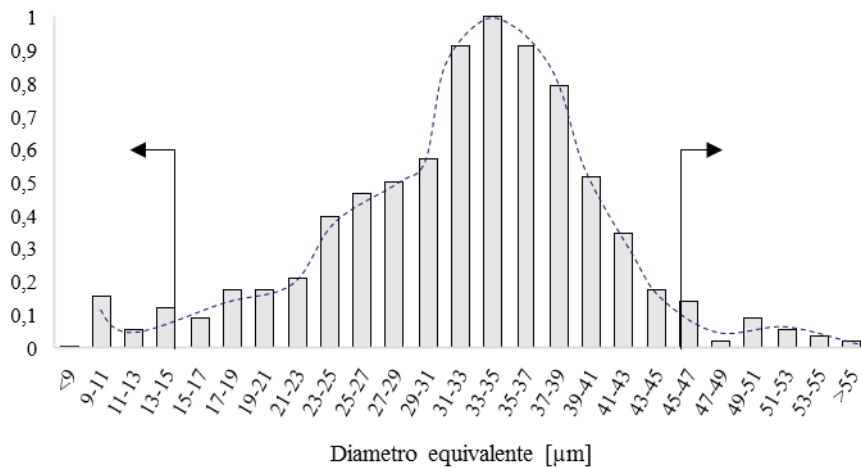


Figura 44: Distribuzione della dimensione delle particelle di polvere CoCrMo.

Da questo grafico è possibile determinare che l'80% delle polveri hanno un diametro equivalente compreso tra 23-43 μm , mentre il 9% di esse ha dimensioni fuori dal campo garantito dall'azienda. I valori minimi e massimi misurati sono, rispettivamente 9,1 μm e 55,1 μm .

La composizione chimica delle polveri è stata valutata tramite EDS e i risultati sono riassunti in Tabella 5. Questi valori sono stati poi confrontati con quelli stabiliti dalla norma ASTM F75, di cui per completezza si riportano le specifiche in Tabella 6 e il risultato ottenuto ha permesso di dichiarare che le polveri sono conformi alla normativa.

Tabella 5: Percentuale in peso (wt%) degli elementi presenti nella polvere commerciale misurati tramite EDS.

Misura	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Co	Mo
1	0.1	0.86	28.88	0.91	0.08	62.88	6.39
2	0.1	0.85	29	0.82	0	62.85	6.48
3	0.12	0.83	28.82	0.75	0	63	6.47
4	0	0.91	28.86	0.72	0.08	62.58	6.84
Media	0.07	0.86	28.89	0.80	0.04	62.83	6.55
St. Dev.	0.06	0.03	0.08	0.08	0.05	0.18	0.20

Tabella 6: Percentuale in peso e relativa tolleranza per ciascun elemento che può essere presente nelle lega CoCrMo per impianti chirurgici (ASTM F75).

Elemento	wt% minimo	wt% massimo	Tolleranza % (sotto il minimo o sopra il massimo)
Cr	27	30	0,3
Mo	5	7	0,15
Ni	-	0,5	0,05
Fe	-	0,75	0,03
C	-	0,35	0,02
Si	-	1	0,05
Mn	-	1	0,03
W	-	0,2	0,04
P	-	0,02	0,005
S	-	0,01	0,003
Ni	-	0,25	0,02
Al	-	0,1	0,02
Ti	-	0,1	0,02
B	-	0,01	0,002
Co	Balance	Balance	-

4.2 Caratterizzazione meccanica: dalle dimensioni alle proprietà resistenziali

Una volta nota la composizione chimica delle polveri e la distribuzione della dimensione, il secondo passo è stato quello di caratterizzare i primi campioni ottenuti tramite SLM. Obiettivo di questa prima fase di lavoro è stato conoscere i confini entro i quali ci si può muovere con prodotti SLM e come i parametri di processo sono correlati alle proprietà finali dei componenti (30).

4.2.1 Densità, accuratezza dimensionale e rugosità

La prima fase sperimentale è stata legata alla produzione di una serie di campioni a forma di un parallelepipedo sui quali sono state misurate la densità, le dimensioni e la rugosità superficiale. Il volume dei parallelepipedi è stato scelto eguagliandolo a quello di una componente (tra quelle commerciali) di protesi di caviglia. In questo modo è possibile presupporre che i risultati conseguiti si avvicinino a quelli ottenibili nella produzione della protesi. Il volume della componente tibiale della protesi presa in esame è $3,8 \text{ cm}^3$, quindi la dimensione dei parallelepipedi è stata stabilita pari a: $30 \times 20 \times 6 \text{ mm}^3$.

In questa fase si è scelto di variare i seguenti parametri di processo:

- Spessore del layer
- Potenza del laser
- Velocità di scansione

La distanza tra tracce consecutive è stata fissata a $0,06 \text{ mm}$, così come la distanza tra la traccia di contornatura del laser e il perimetro nominale del componente. Questo valore è stato scelto facendo alcune considerazioni relative al rapporto tra diametro dello spot e isoterma di fusione: tenendo conto che se il processo risulta ottimizzato le temperature che si raggiungono sono molto maggiori rispetto a quella di fusione e sapendo che il diametro dello spot è pari a $50 \mu\text{m}$, l'isoterma a T_{fusione} ha un raggio maggiore di $25 \mu\text{m}$ (da prove successive vedremo che può essere facilmente $> 50 \mu\text{m}$); scegliere $0,06 \text{ mm}$ garantisce quindi un certo grado di sovrapposizione tra le tracce.

In Tabella 7 sono riportate tutte le 40 combinazioni studiate e con ciascun set di parametri sono stati fabbricati due campioni per determinare la ripetibilità dei risultati.

Tabella 7: Parametri di processo utilizzati per la fabbricazione dei parallelepipedi in CoCrMo.

N°	Potenza [W]	Velocità [mm/s]	Distanza tra tracce [mm]	Spessore [mm]	Fluenza [J/mm ³]
1	70	500	0,06	0,02	116,67
2	70	700	0,06	0,02	83,33
3	70	900	0,06	0,02	64,81
4	70	1100	0,06	0,02	53,03
5	90	500	0,06	0,02	150,00
6	90	700	0,06	0,02	107,14
7	90	900	0,06	0,02	83,33
8	90	1100	0,06	0,02	68,18
9	110	500	0,06	0,02	183,33
10	110	700	0,06	0,02	130,95
11	110	900	0,06	0,02	101,85
12	110	1100	0,06	0,02	83,33
13	130	500	0,06	0,02	216,67
14	130	700	0,06	0,02	154,76
15	130	900	0,06	0,02	120,37
16	130	1100	0,06	0,02	98,48
17	150	500	0,06	0,02	250,00
18	150	700	0,06	0,02	178,57
19	150	900	0,06	0,02	138,89
20	150	1100	0,06	0,02	113,64
21	70	500	0,06	0,03	77,78
22	70	700	0,06	0,03	55,56
23	70	900	0,06	0,03	43,21
24	70	1100	0,06	0,03	35,35
25	90	500	0,06	0,03	100,00
26	90	700	0,06	0,03	71,43
27	90	900	0,06	0,03	55,56
28	90	1100	0,06	0,03	45,45
29	110	500	0,06	0,03	122,22
30	110	700	0,06	0,03	87,30
31	110	900	0,06	0,03	67,90
32	110	1100	0,06	0,03	55,56
33	130	500	0,06	0,03	144,44
34	130	700	0,06	0,03	103,17
35	130	900	0,06	0,03	80,25
36	130	1100	0,06	0,03	65,66
37	150	500	0,06	0,03	166,67
38	150	700	0,06	0,03	119,05
39	150	900	0,06	0,03	92,59
40	150	1100	0,06	0,03	75,76

La strategia di scansione scelta è quella a scacchiera (Figura 45a) con isole di dimensione pari a 3mm x 3mm (Figura 45b). Il primo strato che viene fuso segue come direzione di scansione delle rette inclinate a 30° e 120° rispetto alla direzione x, successivamente ciascuno strato viene ruotato rispetto al precedente di 45° (Figura 45c). In ciascun layer il laser fonde prima tutti gli “scacchi” bianchi e poi tutti quelli neri e l’isola dalla quale inizia la fusione varia strato per strato in modo randomizzato.

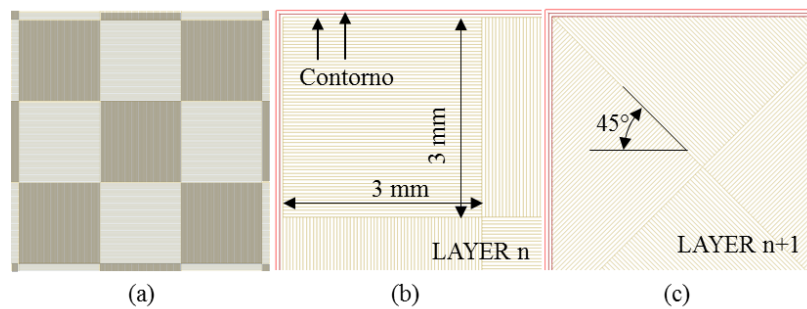


Figura 45: Strategia di scansione scelta per i campioni parallelepipedi in CoCrMo..

In ogni stampa sono stati posizionati 10 parallelepipedi, come mostrato in Figura 46, supportati tramite coni con diametro superiore pari a 0,2 mm e diametro inferiore di 0,6 mm distribuiti su tutta l’area di base. L’area è stata virtualmente suddivisa in una griglia con maglia 1 mm x 1 mm e i coni sono stati posizionati in corrispondenza di ciascun vertice.

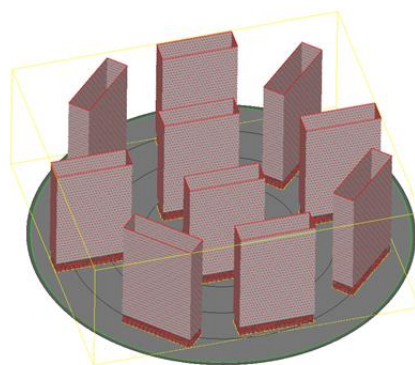


Figura 46: Posizionamento dei parallelepipedi in macchina.

Il risultato finale della stampa è mostrato in Figura 47.

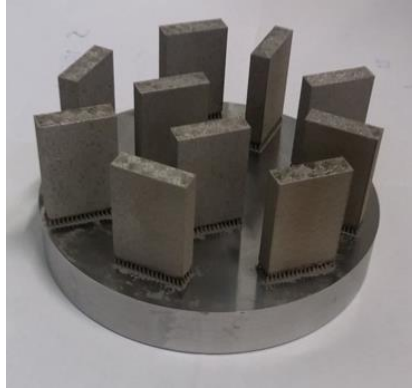


Figura 47: Risultato della stampa dei parallelepipedi.

I provini così ottenuti sono stati staccati dalla piattaforma e ripuliti dai supporti. Alla fine di questa procedura la densità di ciascuno è stata misurata tramite una prova non distruttiva di facile esecuzione, basata sul principio di Archimede: ogni corpo immerso parzialmente o completamente in un fluido riceve una spinta verticale dal basso verso l'alto uguale per intensità al peso del volume del fluido spostato. Ciascun campione è stato quindi pesato in aria e successivamente in acqua e la densità finale è stata calcolata utilizzando le Equazione 10 e 11:

Equazione 10

$$Spinta = Peso\ nell'aria - peso\ nell'acqua$$

Equazione 11

$$Densità = \frac{Peso\ all'aria}{Spinta} \cdot \rho_{Acqua}$$

I risultati sono riportati in Tabella 8 e sono espressi in termini percentuali prendendo come riferimento un densità pari a $8,3\text{ kg/dm}^3$ (31).

Tabella 8: Densità media e deviazione standard misurate per ciascun campione a forma di parallelepipedo.

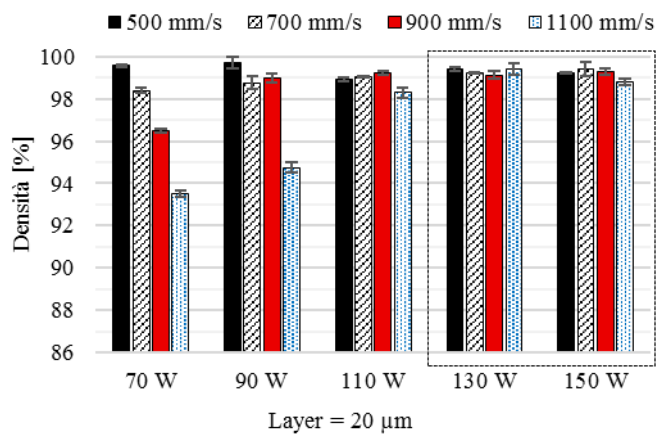
N°	Densità media [%]	Deviazione standard	N°	Densità media [%]	Deviazione standard
1	99,58	0,05	21	98,04	0,03
2	98,38	0,12	22	95,89	0,07
3	96,51	0,09	23	91,90	0,32
4	93,53	0,15	24	89,19	0,09
5	99,69	0,28	25	99,45	0,10
6	98,76	0,32	26	98,31	0,28
7	98,98	0,23	27	94,81	0,16
8	94,75	0,25	28	92,77	0,16
9	98,93	0,08	29	99,52	0,10
10	99,05	0,03	30	98,63	0,12
11	99,21	0,09	31	96,68	0,19
12	98,29	0,22	32	94,67	0,03
13	99,40	0,07	33	99,04	0,34
14	99,24	0,02	34	98,65	0,04
15	99,13	0,20	35	97,70	0,01
16	99,38	0,26	36	95,79	0,17
17	99,24	0,02	37	99,57	0,34
18	99,40	0,34	38	98,98	0,32
19	99,28	0,15	39	98,36	0,23
20	98,79	0,18	40	96,48	0,21

Per valutare l'influenza dei parametri di processo sui valori di densità, è possibile fare riferimento ai diagrammi di Figura 48. Il primo istogramma (Figura 48a) è relativo ai campioni fabbricati con lo spessore di ciascuno strato pari a 20 μm e si possono trarre le seguenti conclusioni:

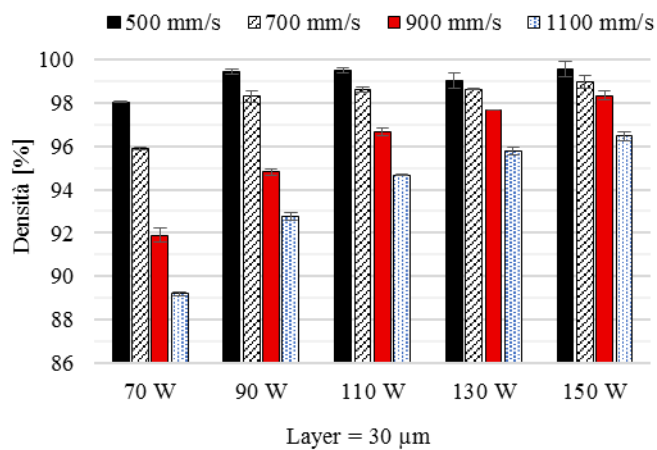
- Per $P \geq 130$ W, al variare della velocità di scansione (nel range preso in considerazione), la densità non subisce variazioni rilevanti e rimane sempre maggiore del 99%. La fluensa di processo in queste prove è compresa tra 98,5 J/mm^3 e 250 J/mm^3 .
- Per $P = 110$ W il comportamento è molto simile al caso precedente, tranne nel caso di velocità di scansione pari a 1100 mm/s, per la quale si registra una diminuzione di densità. La fluensa varia tra 83,3 J/mm^3 e 183,3 J/mm^3 .
- Per $P \leq 90$ W si hanno densità maggiori al 99% solo nel caso di velocità pari a 500 mm/s. Per tutte le altre combinazioni la densità diminuisce

all'aumentare della velocità e in maniera più accentuata nel caso di $P = 70$ W.

Nel caso di layer pari a $30 \mu\text{m}$ (Figura 48b) il comportamento generale è analogo, ma in questo caso nessuna delle potenze utilizzate è sufficiente a garantire densità costanti e superiori al 99% per velocità di scansione crescenti. Nel caso di $P = 70$ W valori di densità così elevati non vengono raggiunti nemmeno utilizzando velocità di 500 mm/s .



(a)



(b)

Figura 48: Densità al variare di potenza e velocità di scansione per (a) layer di $20 \mu\text{m}$ e (b) layer di $30 \mu\text{m}$.

Dagli istogrammi si evidenzia un generale aumento della densità al crescere della fluena, per questo motivo si è cercato di individuare un valore di soglia sperimentale

superato il quale è possibile affermare che le densità siano superiori al 99%, a prescindere dalla combinazione scelta di potenza e velocità. Tramite il grafico di Figura 49 si vede che questo valore di soglia può essere fissato pari a 100 J/mm^3 .

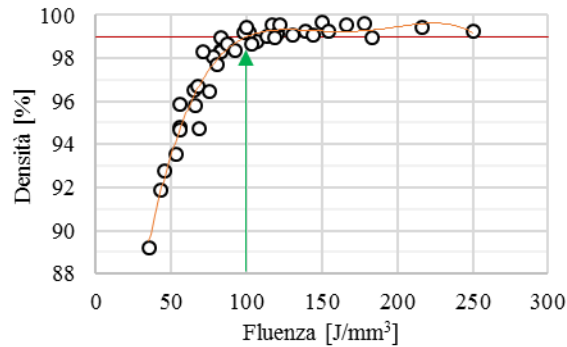


Figura 49: Fluency di soglia sopra la quale le densità sono $> 99\%$.

Specificate le densità ottenibili al variare dei parametri di processo, il passo successivo è stato quello di individuare una relazione tra le variazioni dimensionali e i parametri di processo: potenza, velocità e spessore del layer. Per questa valutazione sono stati misurati, su ciascun campione, la larghezza, a due diverse altezze, e lo spessore, con tre misure lungo la diagonale, come mostrato in Figura 50; ciascuna di queste misure è stata ripetuta 2 volte. L'altezza dei campioni non è stata presa in considerazione perché le misure sarebbero state inficiate dalla presenza dei supporti sulla superficie inferiore.

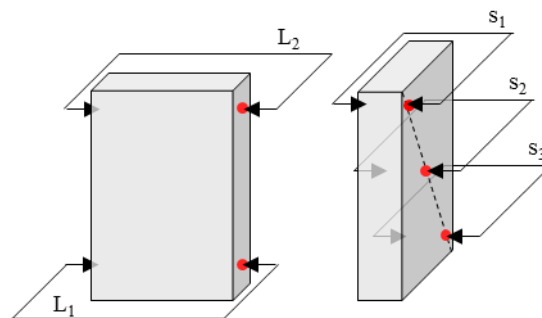


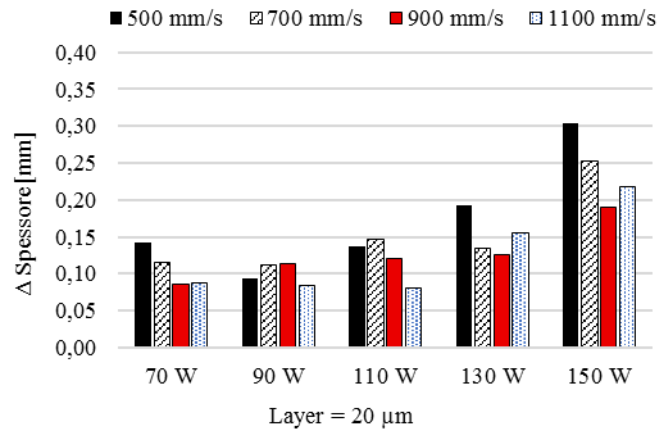
Figura 50: 5 punti di misura scelti per valutare le variazioni di dimensione subite dai campioni.

I risultati ottenuti, in termini di dimensioni medie e deviazione standard sono riportati in Tabella 9.

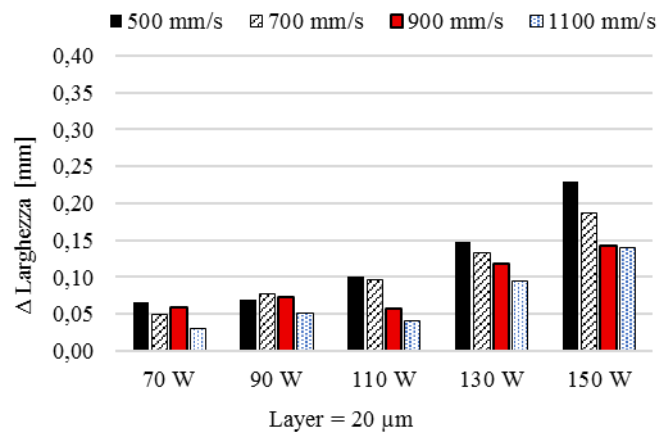
Tabella 9: Spessore e larghezza medi, con relativa deviazione standard, dei campioni.

N	s medio [mm]	Dev. Std.	L medio [mm]	Dev. Std.
1	6,14	0,060	20,07	0,03
2	6,12	0,025	20,05	0,01
3	6,09	0,035	20,06	0,02
4	6,09	0,029	20,03	0,03
5	6,09	0,015	20,07	0,01
6	6,11	0,019	20,08	0,02
7	6,11	0,023	20,07	0,01
8	6,08	0,019	20,05	0,02
9	6,14	0,018	20,10	0,01
10	6,15	0,025	20,10	0,02
11	6,12	0,022	20,06	0,01
12	6,08	0,011	20,04	0,02
13	6,19	0,044	20,15	0,03
14	6,13	0,027	20,13	0,02
15	6,13	0,018	20,12	0,01
16	6,16	0,033	20,10	0,01
17	6,30	0,028	20,23	0,01
18	6,25	0,014	20,19	0,03
19	6,19	0,025	20,14	0,01
20	6,22	0,015	20,14	0,02
21	6,15	0,02	20,06	0,01
22	6,08	0,05	20,04	0,03
23	6,13	0,03	20,04	0,02
24	6,08	0,02	20,03	0,01
25	6,17	0,02	20,08	0,01
26	6,13	0,02	20,11	0,03
27	6,15	0,02	20,04	0,02
28	6,13	0,02	20,04	0,02
29	6,21	0,05	20,14	0,03
30	6,22	0,05	20,15	0,02
31	6,19	0,02	20,07	0,02
32	6,12	0,01	20,02	0,01
33	6,28	0,01	20,22	0,03
34	6,23	0,04	20,16	0,02
35	6,23	0,03	20,11	0,04
36	6,15	0,04	20,09	0,04
37	6,35	0,02	20,24	0,07
38	6,30	0,04	20,25	0,04
39	6,24	0,01	20,14	0,04
40	6,27	0,03	20,13	0,05

Per trovare le relazioni con i parametri di processo i dati sono stati rielaborati e presentati, sotto forma di istogrammi, nella Figura 51 e nella Figura 52.



(a)



(b)

Figura 51: Variazione dello spessore (a) e della larghezza (b) rispetto alla quota nominale per campioni fabbricati a 20 μm di layer.

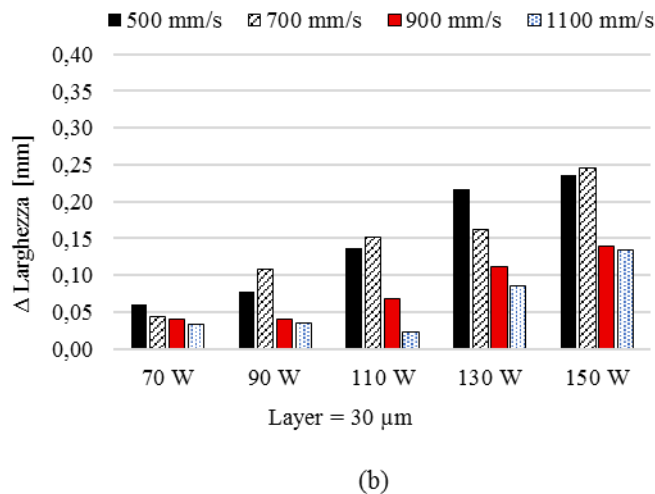
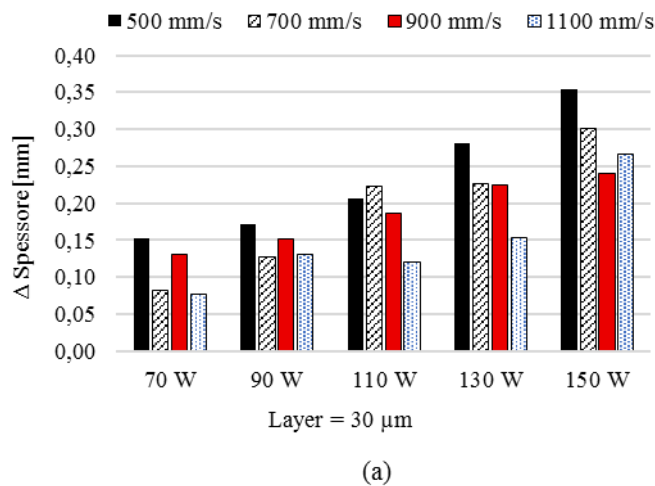


Figura 52: Variazione dello spessore (a) e della larghezza (b) rispetto alla quota nominale per campioni fabbricati a 30 μm di layer.

Guardando con attenzione i grafici è possibile trarre le seguenti conclusioni:

- Un aumento di potenza comporta sempre una differenza maggiore tra quota nominale e reale.
- L'influenza della velocità è meno esplicita rispetto a quella della potenza, ma nella maggioranza dei casi un aumento di velocità porta a dimensioni finali più precise.
- Le variazioni rispetto alla quota nominale sono più evidenti sullo spessore rispetto alla larghezza. Una possibile spiegazione è descritta a partire dalla Figura 53: la distanza tra il perimetro che deve seguire il laser e il perimetro nominale è pari alla distanza tra le tracce adiacenti, ovvero 60 μm ; ma se

l'isoterma che rappresenta la temperatura di fusione (cerchio arancione) ha un raggio maggiore di $60\ \mu\text{m}$, il laser fonderà anche una parte di polvere al di fuori dei confini stabiliti e la dimensione del campione finale sarà maggiore rispetto a quello progettato.

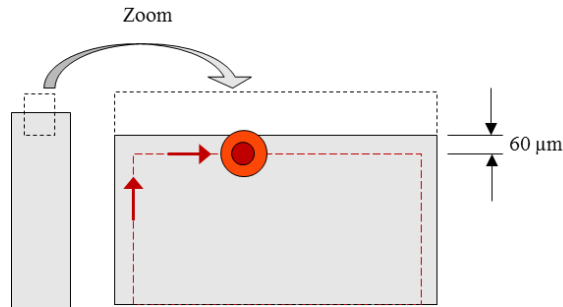


Figura 53: Ipotesi relativa alla diversa variazione dimensionale tra spessore e larghezza del campione.

In queste condizioni, durante la fase di solidificazione il ritiro sarebbe tanto maggiore, per la teoria delle deformazioni termiche, quanto maggiore è la dimensione iniziale, a parità di materiale e temperatura. Quindi la dimensione da 20 mm si ritirerebbe di più di quella di 6 mm avvicinandosi maggiormente alla quota nominale.

- La variazione, rispetto alla quota nominale, del lato di 20 mm è più evidente al crescere della fluenza (Figura 54). Questo è in accordo con l'ipotesi fatta precedentemente.

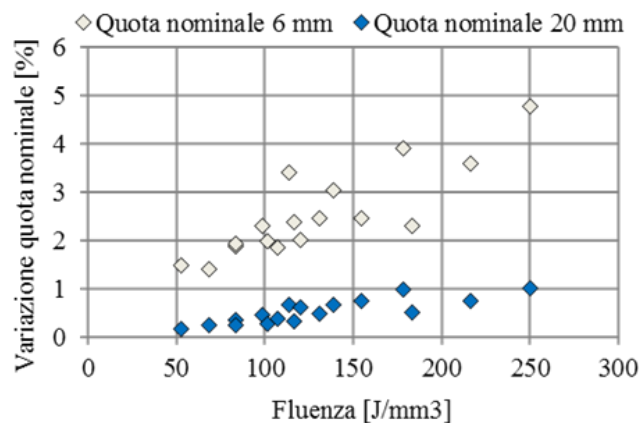


Figura 54: Variazione % delle dimensioni rispetto alla quota nominale al crescere della fluenteza.

- Le differenze sono molto maggiori nei campioni fabbricati con spessore del layer pari a 30 μm .

Mantenendo validi i concetti generali riassunti sopra, la Tabella 10 riporta i parametri energetici tramite i quali è possibile mantenere più fedelmente le quote nominali e quelli che sono causa degli scostamenti maggiori. Essendo dei valori numerici assoluti, sono da ritenersi validi solo nel campo di variazione dei parametri scelti all'inizio della campagna sperimentale, della macchina e del materiale in studio.

Tabella 10: Parametri di processo con cui si ottengono le dimensioni più simili a quelle nominali e più distanti da esse

P [W]	v [mm/s]	Layer [μm]	Δs [mm]	ΔL [mm]	Valore [mm]
150	500	20	Massimo	Massimo	0,3; 0,23
70	1100	20		Minimo	0,03
90	1100	20	Minimo		0,08
110	1100	20	Minimo		
150	500	30	Massimo		0,35
150	500	30		Massimo	0,25
150	700	30		Massimo	
70	1100	30	Minimo	Minimo	0,08; 0,03

A conclusione di questa prima parte sperimentale, la rugosità di ciascun campione è stata misurata attraverso un rugosimetro con tastatore meccanico (HOMMEL TESTER t500). La misura è stata fatta sulla superficie di area 30 mm x 20 mm lungo la direzione di accrescimento (Figura 55) ed è stata ripetuta 3 volte per ciascun campione. La corsa del tastatore è stata impostata pari a 15 mm con un range di misura pari a 160 μm .

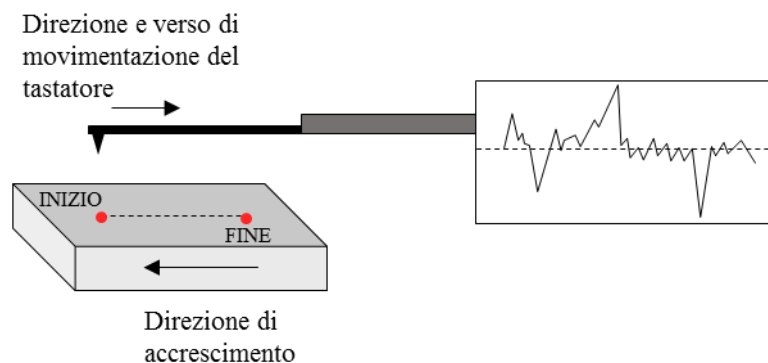


Figura 55: Schema relativo alle misure di rugosità.

I risultati sono riportati in Tabella 11.

Tabella 11: Valor medio della rugosità aritmetica e deviazione standard misurata su ciascun campione

N	Ra [μm]	Dev. Std.	N	Ra [μm]	Dev. Std.
1	11,46	1,94	21	15,61	1,22
2	12,21	1,07	22	13,81	1,78
3	11,68	0,18	23	13,23	2,19
4	10,32	1,06	24	10,11	0,32
5	11,00	0,90	25	13,16	1,03
6	13,38	1,40	26	13,36	0,24
7	13,38	0,81	27	12,15	0,68
8	11,64	0,06	28	12,79	0,35
9	15,01	0,78	29	15,49	0,85
10	11,15	0,27	30	17,40	1,61
11	13,57	0,68	31	14,77	1,08
12	11,09	0,49	32	12,41	1,59
13	16,94	1,49	33	18,24	2,17
14	13,80	1,51	34	16,45	1,57
15	13,45	1,03	35	16,79	1,00
16	13,30	0,93	36	13,87	1,63
17	19,07	0,87	37	20,60	2,55
18	17,50	1,51	38	19,13	1,18
19	16,50	0,82	39	17,80	2,28
20	16,99	0,95	40	18,63	1,56

Inserendo, come nei casi precedenti, tutti i dati all'interno di due istogrammi (Figura 56) è possibile dedurre che:

- La rugosità tende ad aumentare con il crescere della potenza mentre al variare della velocità di scansione non è possibile individuare un trend costante.
- Nonostante non ci sia un andamento definito, si vede che per velocità molto alte (1100 mm/s), a parità di potenza, la rugosità è minore mentre per velocità molto basse raggiunge quasi sempre i valori più alti. La spiegazione a questo comportamento è legata al fenomeno del “balling”: velocità troppo basse sono responsabili della formazione di pozze liquide molto grandi e incontrollate che favoriscono la formazione di agglomerati e riducono la qualità superficiale del componente (32). A conferma di questa affermazione, in (33) Olakanmi ha individuato una finestra operativa, di cui

un esempio è riportato in Figura 57, che denuncia un'eccessiva presenza di balling proprio per basse velocità ed alte potenze.

- I campioni fabbricati con spessore dello strato di 20 μm , presentano una rugosità mediamente più bassa del 10%.

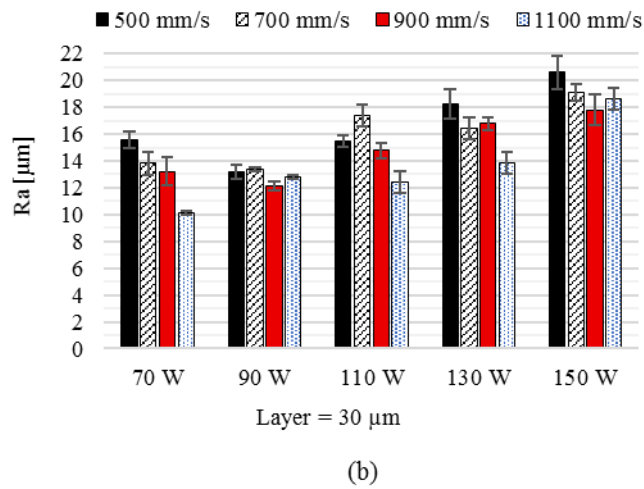
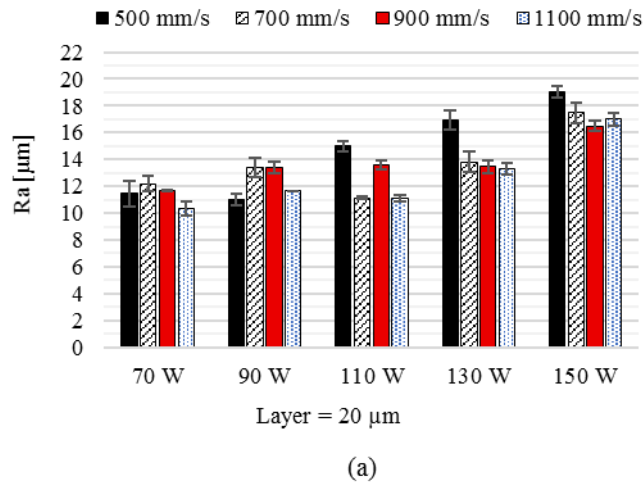


Figura 56: Rugosità dei campioni al variare dei parametri di processo in caso di (a) layer a 20 μm e (b) 30 μm .

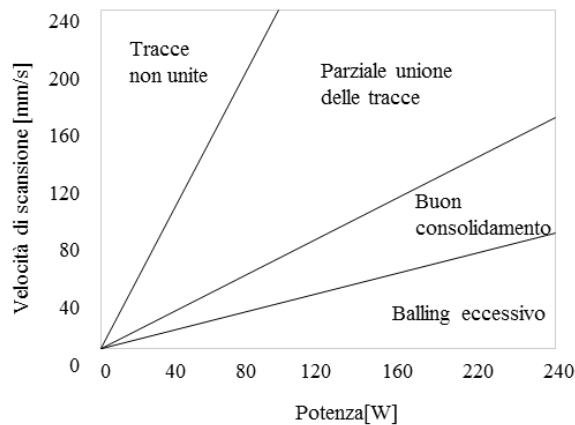


Figura 57: Consolidamento tra tracce adiacenti e fenomeno del balling (33).

A conclusione di questo paragrafo la Figura 58 riporta un riassunto qualitativo di tutti i risultati ottenuti: la spunta verde indica che la condizione è verificata, mentre il cerchio azzurro indica che la condizione è utile, ma non è necessaria.

	Alta densità	> Precisione dimensionale	< Rugosità
Alta potenza	✓		
Bassa potenza		✓	✓
Alta velocità		●	✓
Bassa velocità	✓		

Figura 58: Riassunto qualitativo dei risultati trovati sulle correlazioni tra parametri di processo e proprietà dei campioni.

4.2.2 Test statici per la caratterizzazione meccanica: prove di trazione e compressione

A valle della prima campagna sperimentale volta a definire alcuni concetti generali sulla correlazione tra parametri di processo e caratteristiche del componente, lo studio si è spostato verso la caratterizzazione meccanica dei componenti sottoposti a carichi statici.

Una prima campagna sperimentale è stata svolta in vista della necessità di conoscere il comportamento dei componenti SLM a sforzi di compressione, in quanto gli

impianti protesici di caviglia sono perlopiù sottoposti a questi carichi. Utilizzando i parametri di Tabella 12 sono stati fabbricati 4 campioni cilindrici di diametro 12 mm e altezza 19,5 (Figura 59) per ciascuna combinazione di parametri.

Tabella 12: Parametri di processo utilizzati per le prove di compressione.

Test	Potenza [W]	Velocità [mm/s]	Distanza tra percorsi adiacenti [mm]	Fluenza [J/mm ³]
1-2	90	700	0,05-0,07	128,57 91,84
3-4	90	1200		75,00 53,57
5-6	126	700		180,00 128,57
7-8	126	1200		105,00 75,00

Alcuni dei parametri proposti sono diversi da quelli studiati tramite i parallelepipedi; questa decisione è nata allo scopo di ottenere combinazioni diverse di potenza e velocità di scansione che restituissero, però, gli stessi valori di fluenza (campioni 1-6 e 3-8)

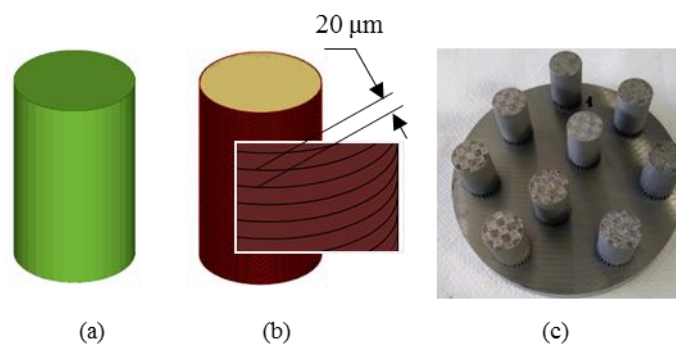


Figura 59: Campioni per prove di compressione (a), suddivisione in layer (b) ed esempio di piattaforma fabbricata (c).

Come si vede da Tabella 12 questa campagna sperimentale è stata utilizzata, inoltre, per valutare la possibile influenza che il cambiamento della distanza tra tracce adiacenti può comportare sui campioni. Per comprendere l'effetto di questo parametro di processo sono state scelte combinazioni di potenza e velocità di scansione che restituissero valori di fluenza in un campo molto ampio, in modo da

evidenziare le eventuali problematiche relative alla mancata sovrapposizione dei percorsi.

Tutte le prove sono state effettuate con una pressa idraulica con cella di carico pari a 100 kN e la velocità di prova è stata impostata pari a 0,24 mm/min per ottenere una velocità di deformazione di $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (norma ASTM E9-09).

I risultati sono mostrati in Figura 60: l'aumento della distanza porta ad una diminuzione della resistenza dei componenti minore del 10% per tutti i campioni tranne quelli fabbricati con potenze pari a 90 W e velocità di 1200 mm/s in cui la differenza si azzerava. Questo risultato non permette quindi di definire il reale impatto della distanza tra le tracce e la resistenza dei componenti. L'argomento verrà quindi affrontato tramite una specifica campagna sperimentale presentata nel paragrafo successivo.

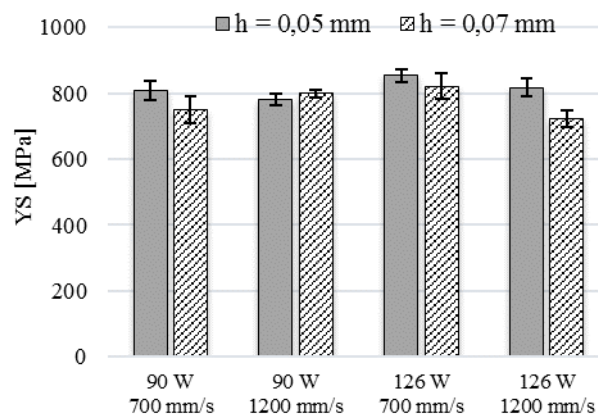


Figura 60: Risultati delle prove di compressione: distanza tra le tracce a confronto.

Per quanto riguarda la resistenza a compressione dei campioni, in generale aumenta con l'aumento della potenza e la diminuzione della velocità, ma i valori massimi hanno un'oscillazione abbastanza contenuta: tra il valore massimo e quello minimo la variazione è del 15%. L'andamento della tensione di snervamento con la fluenza (Figura 61) mette in luce quanto detto sopra.

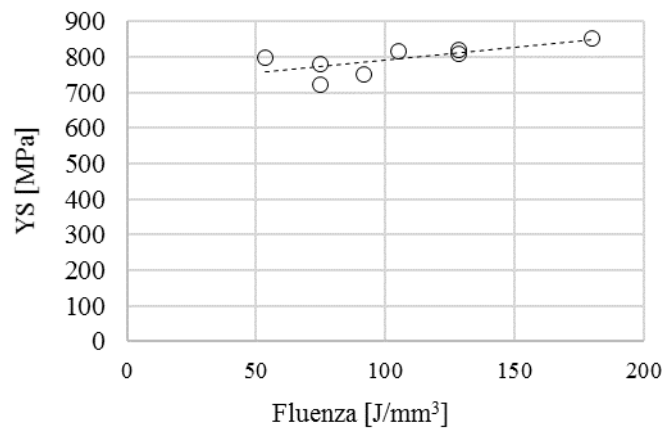


Figura 61: Variazione del carico di snervamento a compressione al variare della fluenza.

Le prove di compressione però hanno due svantaggi rilevanti per valutare le proprietà di campioni SLM: la presenza di alcuni difetti, come le porosità, hanno un ruolo marginale in compressione e inoltre la normativa per i componenti in CoCr per applicazioni chirurgiche non danno indicazione sui carichi a compressione.

Sono stati quindi fabbricati una serie di campioni per prove di trazione, seguendo le direttive della norma ISO 6892-1, con la geometria riportata in Figura 62.

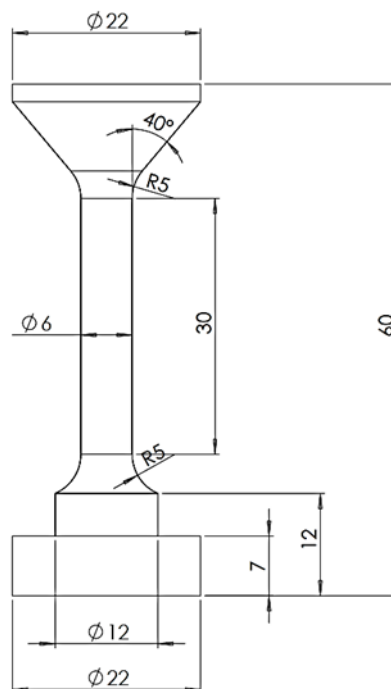


Figura 62: Geometria dei campioni utilizzati per le prove di trazione.

Rispetto al disegno finale, in fase di costruzione è stato aggiunto 1 mm di sovrametallo, che è stato successivamente asportato per tornitura. Spierings et al. in (34) affermano che, poiché la microstruttura tipica dei componenti additive è molto fine, non ci sono variazioni sostanziali nei risultati ottenuti utilizzando campioni lucidati o semplicemente finiti di tornitura. Per questo motivo in questa campagna sperimentale non sono state previste operazioni di finitura per rettifica.

Per le prove di trazione sono stati scelti i parametri riportati in Tabella 13. La distanza tra percorsi adiacenti e lo spessore del layer sono stati scelti costanti e pari, rispettivamente, a 0,05 mm e 0,02 mm. Per ciascuna combinazione di parametri sono stati fabbricati 3 campioni.

Tabella 13: Parametri di processo scelti per le prove di trazione.

Test	Potenza [W]	Velocità [mm/s]	Distanza tra percorsi adiacenti [mm]	Fluenza [J/mm ³]
1	90	700	0,05	128,57
2	90	1200		75,00
3	126	700		180,00
4	126	1200		105,00
5	150	700		214,29
6	150	900		166,67
7	150	1200		125,00

Prima di procedere con i test di trazione è stata misurata la densità di ciascun campione e i risultati sono mostrati in Tabella 14. Questi risultati confermano che potenze maggiori restituiscono campioni a densità maggiore.

Tabella 14: Misura di densità dei campioni di trazione.

Test	Potenza [W]	Velocità [mm/s]	Densità [%]
1	90	700	99,19
2	90	1200	95,08
3	126	700	99,45
4	126	1200	96,50
5	150	700	99,74
6	150	900	99,83
7	150	1200	99,81

Le prove di trazione sono state condotte con una pressa idraulica con cella di carico pari a 100 kN e l'acquisizione degli spostamenti è stata fatto tramite l'ausilio di un estensometro assiale. La velocità di prova è stata impostata pari a 1 mm/min nel rispetto della norma ISO 6892-1.

In Figura 63 sono riportati i valori medi relativi alla tensione di snervamento (YS), alla tensione a rottura (UTS) e all'allungamento percentuale a rottura con le relative deviazioni standard.

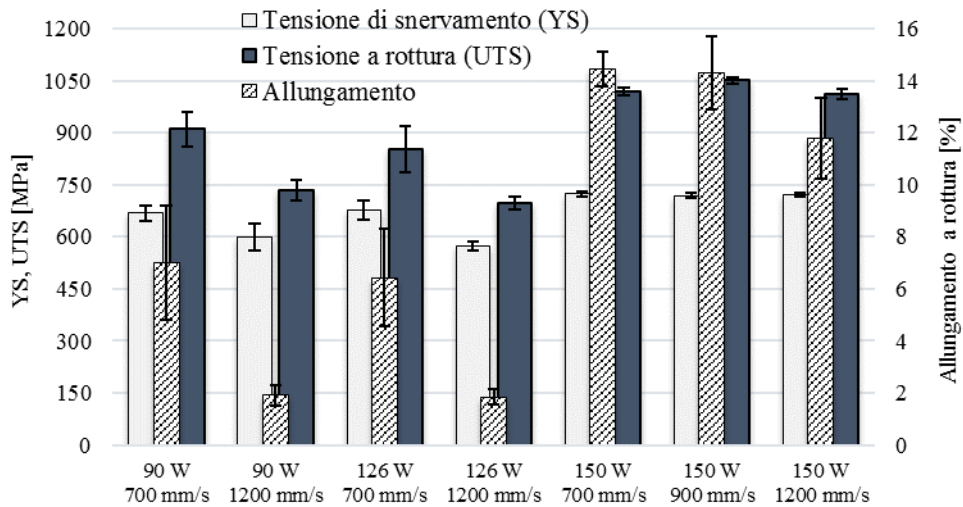


Figura 63: Risultati delle prove di trazione in termini di tensione di snervamento (YS), tensione a rottura (UTS) e allungamenti a rottura.

Prima di commentare i risultati è necessario prendere in considerazione dei valori di riferimento con i quali confrontarsi. In Tabella 15 sono stati riassunti i valori sperimentali ottenuti in questo studio e quelli, presentati da altri autori, per provini da fonderia e in ultimo i valori richiesti dalla normativa ASTM F75.

Risulta chiaro dal confronto tra i dati, anche grazie all'ausilio della Figura 64, che le resistenze e gli allungamenti misurati sui campioni fabbricati per SLM sono, nel caso di parametri ottimizzati, maggiori di quelli richiesti dalla norma ASTM e dei valori ottenuti sui campioni fusi (processo attualmente utilizzato per la fabbricazione di impianti protesici).

Tabella 15: Risultati ottenuti tramite prove di trazione e alcuni riferimenti.

Processo e/o riferimento	YS [MPa]	UTS [MPa]	Allungamento [%]
SLM (Test 1)	668	910	7,0
SLM (Test 2)	598	733	1,9
SLM (Test 3)	677	851	6,4
SLM (Test 4)	573	697	1,8
SLM (Test 5)	723	1018	14,4
SLM (Test 6)	718	1051	14,3
SLM (Test 7)	722	1012	11,8
Fusione (35)	461	741	6,25
	544	699	8
	547	650	5
	553	789	7,6
	450	665	8
ASTM F75 (36)	450	655	8

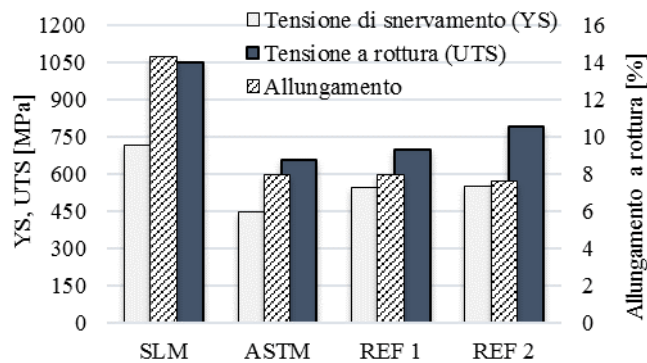


Figura 64: Confronto tra le caratteristiche meccaniche ottenute tramite SLM e quelle di riferimento.

A conclusione di questo paragrafo è possibile commentare i risultati ottenuti focalizzandosi su alcuni punti fondamentali:

- Le prove di trazione eseguite su campioni ad alta densità, hanno restituito valori di tensione di snervamento, tensione di rottura e allungamento a rottura superiori a quanto richiesto dalla norma ASTM F75.
- La resistenza dei componenti SLM in generale aumenta al crescere della densità e quindi per alte fluenze. Questo risultato è stato confermato da entrambe le prove ed è evidente in Figura 65.

- Nel range di valori selezionati la variazione della distanza tra le tracce non ha evidenziato un comportamento univoco e quindi merita una campagna sperimentale a sé stante.

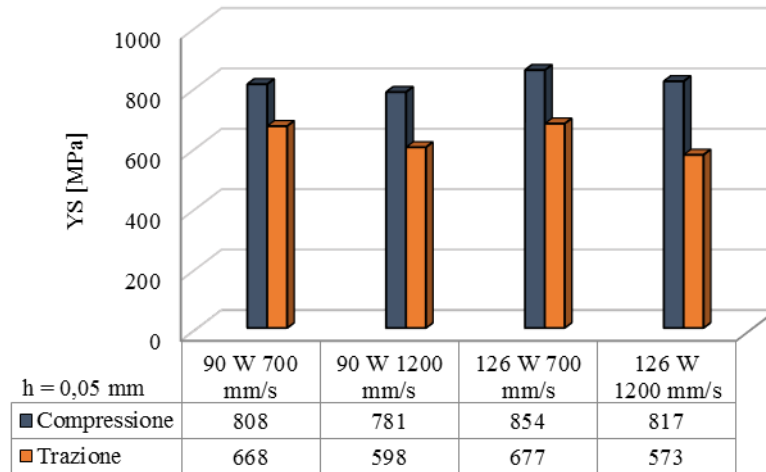


Figura 65: Confronto tra resistenza a compressione e trazione dei campioni in CoCrMo.

4.2.3 Durezza

La norma ASTM F75 afferma che i componenti in CoCr adatti a impianti chirurgici dovrebbero avere durezza compresa tra 25-35 HRC, anche se il mancato soddisfacimento di questo requisito non viene utilizzato come criterio di rigetto. Per verificare se questa condizione può essere soddisfatta da campioni fabbricati per SLM senza successivi trattamenti termici, è stata portata a termine una campagna sperimentale per valutarne la durezza. Una prima serie di prove è stata eseguita sui campioni a forma di parallelepipedo utilizzati per le misure dimensionali e per le rugosità. Tra tutti i campioni ne sono stati scelti alcuni tra quelli fabbricati con spessore del layer pari a 20 μm , in particolare sono stati selezionati quelli costruiti con velocità di processo maggiore e minore. La motivazione è legata alla possibilità di valutare le durezza per cicli termici diversi.

Sono state fatte 5 prove di durezza per ciascun campione analizzato e la posizione delle indentazioni è stata scelta in maniera casuale sulla superficie da 30 mm x 20 mm. I risultati sono riassunti in Tabella 16 e si può notare che le durezza assumono valori molto simili tra loro per tutte le combinazioni di parametri ad esclusione di quelli fabbricati con fluensa molto bassa ($\ll 100 \text{ J/mm}^3$).

A valle di questa prima prova sono stati fabbricati 3 campioni a forma di parallelepipedo di base 5 mm x 5 mm e altezza 60 mm (equivalente all'altezza dei campioni di trazione) utilizzando gli stessi parametri dei Test 5 e 8, indicati in Tabella 15. I risultati ottenuti sono riportati in Figura 66.

Tabella 16: Risultati delle prove di durezza.

N°	Potenza [W]	Velocità [mm/s]	Spessore [mm]	Fluenza [J/mm ³]	Durezza media [HRC]	Dev. Std.
1	70	500	0,02	116,7	36,5	0,44
4	70	1100	0,02	53,0	27,0	1,58
5	90	500	0,02	150,0	34,3	0,69
8	90	1100	0,02	68,2	27,7	1,31
13	130	500	0,02	216,7	34,2	1,20
16	130	1100	0,02	98,5	34,8	0,90
17	150	500	0,02	250,0	34,0	0,67
20	150	1100	0,02	113,6	32,9	0,77

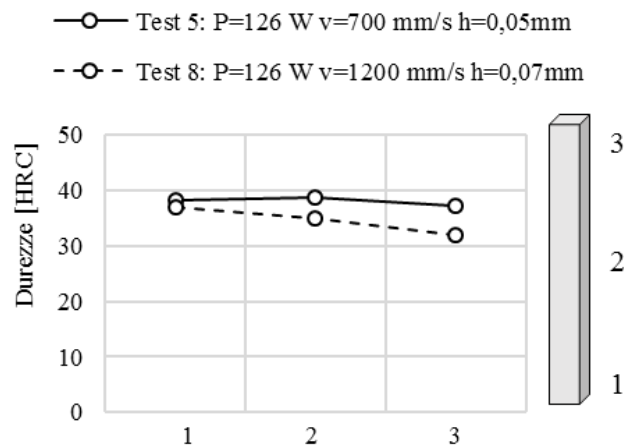


Figura 66: Durezza al variare della distanza dalla base per due differenti set di parametri.

Dal grafico si possono trarre alcune conclusioni:

- La durezza di campioni SLM non sottoposti a trattamenti termici successivi hanno durezze comprese tra 30 HRC e 45 HRC.
- La durezza tende a crescere man mano che ci si avvicina alla base.
- Le differenze di durezza che si registrano lungo l'altezza del campione sono più evidenti nel caso di provini fabbricati con fluenze più basse, dove è

possibile ipotizzare che i cicli termici locali risentano maggiormente della distanza dalla piattaforma.

4.3 La metallurgia

La microstruttura dei componenti costruiti per SLM è molto diversa dalla microstruttura che può essere osservata nel caso di processi convenzionali. Questa difformità è dovuta alle velocità di raffreddamento molto elevate e alle modalità con cui avviene lo scambio termico. Per questo motivo uno studio della microstruttura e dei difetti microstrutturali tipici di questo processo è necessario, anche per poter giustificare e comprendere le caratteristiche meccaniche viste precedentemente.

4.3.1 Micrografie ottiche

Le prime indagini metallografiche sono state eseguite su alcuni dei campioni a forma di parallelepipedo descritti precedentemente; nello specifico sono stati selezionati i campioni di cui si riportano nuovamente i parametri di processo in Tabella 17.

Tabella 17: Campioni sui quali sono state fatte le prime metallografie: parametri di processo e densità misurata.

Campione	Potenza [W]	Velocità [mm/s]	Spessore del layer [μm]	Densità misurata [%]
1	70	1100	20	93,42
2	90	500	20	99,89
3	150	1100	20	98,92
4	70	1100	30	89,13
5	90	500	30	99,52
6	110	500	30	99,45

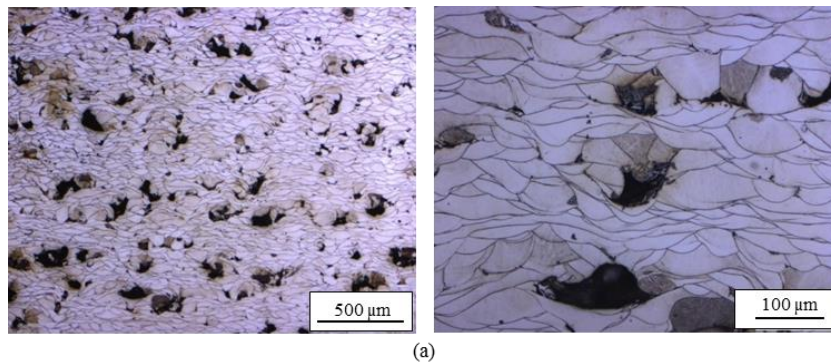
Nell'ultima colonna sono stati inseriti anche i valori di densità dei campioni specifici in quanto precedentemente (Tabella 8) si era indicato solo il valor medio. La selezione è stata fatta in modo tale da valutare:

- Gli effetti legati allo spessore del layer: campioni 1-3 fabbricati a 20 μm e campioni 4-6 fabbricati a 30 μm .
- La differenza, a livello microstrutturale, dei campioni sui quali è stata misurata la massima (2-6) e la minima (1-4) densità.

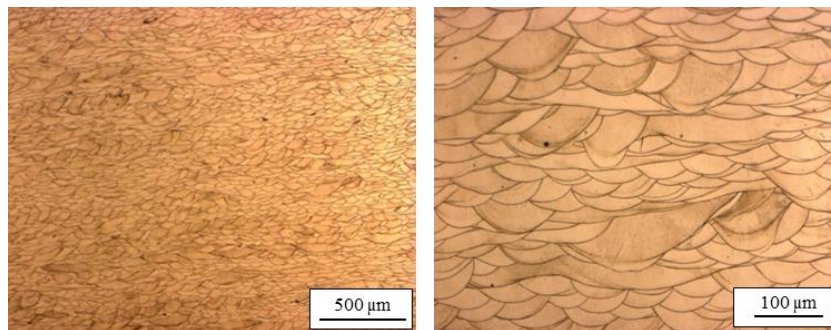
- La geometria della sezione delle tracce solidificate ad alte (1-3-4) e basse (2-5-6) velocità di scansione.
- La geometria della sezione delle tracce solidificate al variare della potenza.

I campioni scelti sono stati sezionati lungo il piano z-x (sistema di riferimento di Figura 25), inglobati in resina termoindurente e infine lucidati. Per mettere in evidenza la microstruttura i provini sono stati attaccati tramite processo elettrolitico con una soluzione composta da 5mL di HCl e 10 gr di cloruro ferrico diluito in 100 mL di acqua distillata, applicando 4V per 10s.

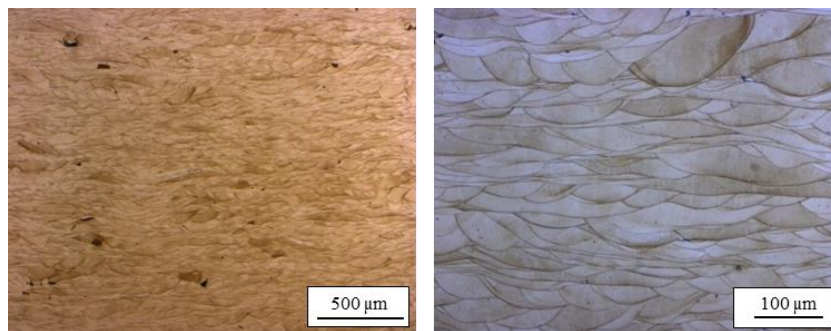
Di ciascun campione è riportata in Figura 67 una micrografia ottica a basso ingrandimento e una ad alto ingrandimento.



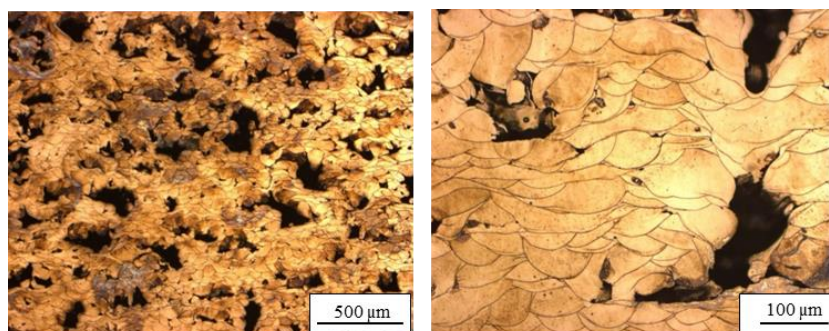
(a)



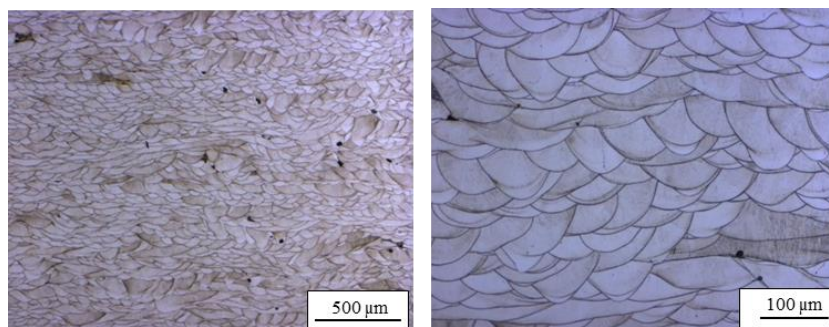
(b)



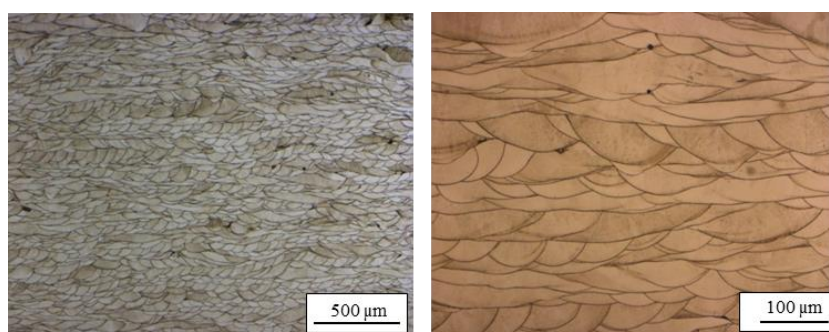
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 67: Micrografia ottica a basso (sx) e alto (dx) ingrandimento dei campioni 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e), 6 (f).

Da queste prime immagini è possibile fare qualche affermazione:

- Basse densità (campioni 1 e 4) sono evidenti nella microstruttura per la presenza di porosità diffuse e distribuite per tutta la sezione fotografata. Si distinguono ampie zone di mancata fusione, in particolar modo nel campione 4 (Figura 67d).
- I campioni 2 e 5, nonostante siano stati prodotti utilizzando stessa velocità e potenza presentano una dimensione delle pozze risolidificate molto diversa: le micrografie del provino 2 (Figura 67b) mostrano tracce molto più sottili.

La spiegazione in realtà è evidente se si prende in considerazione che la profondità per la quale il laser riesce a fondere la polvere è tipicamente molto maggiore dello spessore di un singolo layer. Questo fa sì che nei campioni costruiti con spessori più alti, la superficie della traccia che non viene nascosta dalla sovrapposizione con le tracce dello strato successivo, è maggiore.

- Quanto affermato nel punto precedente è confermato dal confronto tra le micrografie dei campioni 3 e 6 (Figura 67c,f) che sono stati costruiti con combinazioni di parametri molto diverse ma con fluenze paragonabili (rispettivamente pari a 113 J/mm^3 e 122 J/mm^3): il provino costruito con layer di $30 \mu\text{m}$ mostra tracce più spesse.
- Dal confronto tra campione 2 e 3 (Figura 67b,c), infine, si vede che velocità maggiori sono responsabili di una minor penetrazione della fase liquida (tracce più sottili).

A valle di queste prove sono state fatte le micrografie ottiche di alcuni campioni identici a quelli utilizzati per le prove di compressione. Per continuità con i risultati mostrati nei paragrafi precedenti in Figura 68 sono mostrate le immagini relative ai campioni 5 ed 8 descritti in Tabella 12.

Le due micrografie sulla sinistra mostrano il bordo dei campioni dove si può distinguere la differenza di strategia di scansione: il fascio laser segue il perimetro di ciascuno strato lungo due linee, per meglio definire la superficie del pezzo finale.

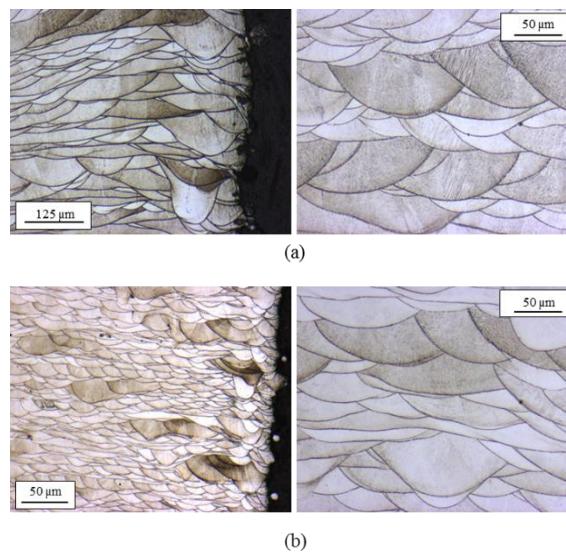


Figura 68: Micrografie a basso (sx) e alto (dx) ingrandimento dei campioni 5 (a) e 8 (b).

4.3.2 Micrografie al SEM e difetti microstrutturali

Per entrare più nel dettaglio della microstruttura e valutare sia la direzionalità di accrescimento dei grani sia le tipologie di difetti che possono essere riscontrati da questa classe di processi, sono state svolte sui campioni di CoCrMo una serie di micrografie SEM.

Il primo passo è stato quello di verificare se i flussi termici e le turbolenze della fase liquida, di cui si è parlato in relazione al processo DLD, avessero sulla microstruttura dei componenti SLM lo stesso effetto. In Figura 69 è stata messa a confronto una micrografia SEM con lo schema qualitativo già proposto nel Paragrafo 1.4.4.

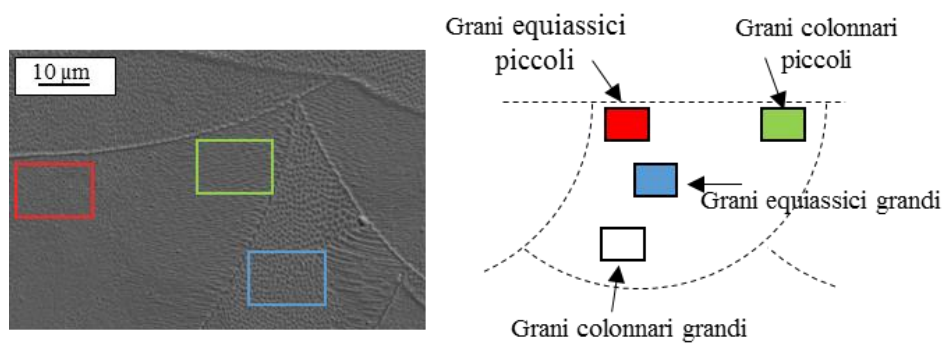


Figura 69: Direzionalità di accrescimento dei grani nei campioni SLM.

Tre delle zone precedentemente descritte sono state individuate anche sperimentalmente: grani equiassici di diametro maggiore (rettangolo blu) al centro della traccia e minore al bordo superiore (rettangolo rosso) e grani colonnari al confine tra due tracce adiacenti.

Tuttavia individuare univocamente queste zone risulta spesso complesso perché la sovrapposizione tra le tracce e la rifusione multipla di ciascuno strato, altera bruscamente i cicli di raffreddamento e i flussi termici. Guardando ad esempio la Figura 70 si vede che in zone dove gli strati sono molto sovrapposti le tracce perdono la loro geometria complessiva e la direzione di accrescimento dei grani non è più riconoscibile per aree distinte.

Nonostante la difficoltà nell'individuare con precisione le aree, è indubbio che le direzioni di accrescimento seguano le direzioni di conduzione del calore.

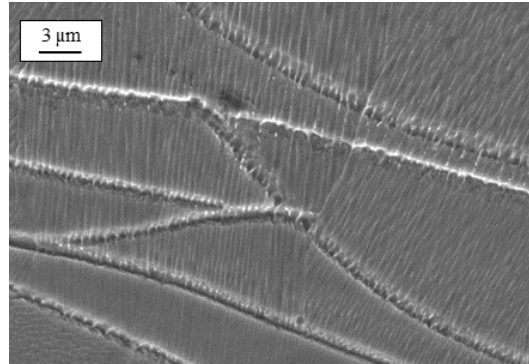


Figura 70: Esempio di micrografia dove la direzione di accrescimento dei grani non segue la teoria.

La Figura 71, partendo da un'immagine micrografica ad ingrandimento più basso (a) mostra, tramite ingrandimenti successivi, il dettaglio relativo alla presenza di grani allungati (c) ed equiassici-poligonali (d).

In particolare la Figura 71(b-d) permette di fare una stima del diametro dei grani: nessun cella ha una dimensione superiore a $2\ \mu\text{m}$ e mediamente le misure sono comprese tra $0,4\ \mu\text{m}$ e $1\ \mu\text{m}$.

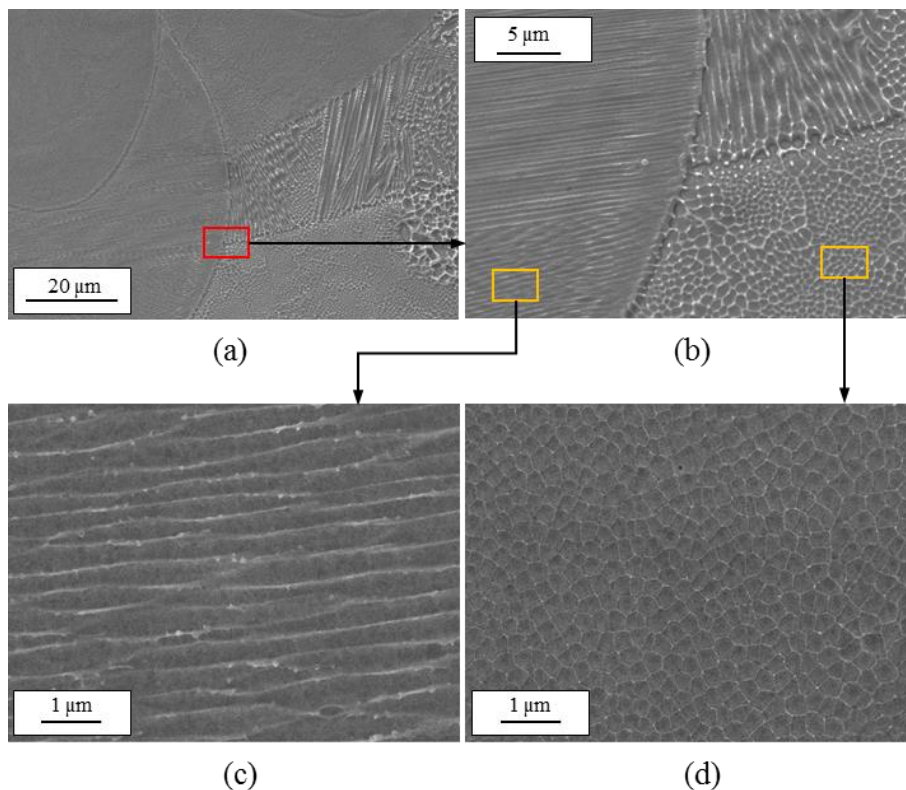


Figura 71: Direzione di accrescimento dei grani lungo le direzioni di flusso termico. La sezione mostra grani equiassici (b-d) e colonnari (b-c) molto distinte.

Il secondo aspetto che si voleva affrontare con l'ausilio delle micrografie al SEM era la distinzione delle tipologie di difetti tipiche di campioni fabbricati tramite SLM. In Figura 72 sono mostrati i più rilevanti:

- Porosità da intrappolamento di gas (Figura 72a). Il processo SLM a differenza dell'alter ego in cui la sorgente termica è a fascio elettronico (EBM), non lavora a vuoto, ma in presenza di un gas inerte, tipicamente argon o azoto. Le bolle di gas possono rimanere intrappolate tra le tracce adiacenti di ciascuno strato. Inoltre, durante il processo le temperature in gioco sono superiori a quelle di fusione del materiale e raggiungono localmente anche le temperature di vaporizzazione del metallo. La pressione dovuta alla presenza di vapore sulla pozza di fusione si equilibra con le forze che si generano nel fluido, ma l'instabilità delle tracce fuse porta a periodici collassi del metallo liquido che intrappolano il vapore all'interno del bagno fuso.

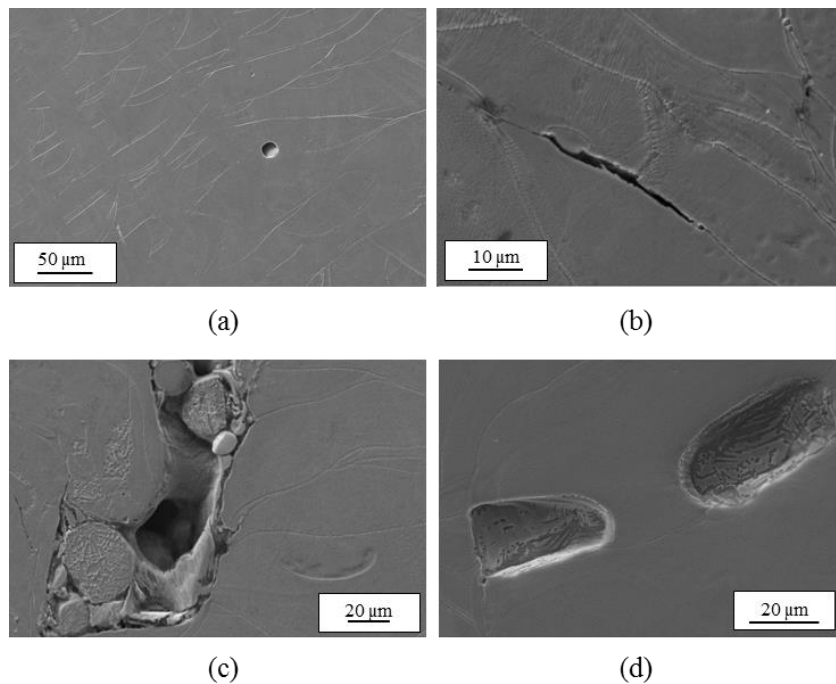


Figura 72: Difetti microstrutturali tipici di componenti fabbricati per SLM, (a) porosità da gas, (b) ritiri, (c-d) mancata fusione.

- Crepe (Figura 72b). All'interno del materiale è possibile individuare delle crepe che si formano prevalentemente al bordo della traccia fusa. Questo difetto è dovuto principalmente alle tensioni residue molto elevate a cui può essere sottoposto il componente alla fine del processo, che provocano veri e propri strappi del materiale laddove la resistenza è minore, ovvero nella zona di giunzione tra le tracce.
- Zone di parziale o mancata fusione della polvere (Figura 72c-d). Questi difetti sono dovuti principalmente ad un'errata scelta dei parametri di processo che non garantiscono una corretta fusione di tutta la materia prima. Alcune indicazioni sono state date nei paragrafi precedenti basandosi sulle proprietà dei componenti sottoposti a prove di densità e test meccanici. Per riassumere, evitare questi difetti o ridurli notevolmente è possibile accertandosi che: (1) la distanza tra tracce adiacenti sia tale da garantirne una certa sovrapposizione, (2) lo spessore del layer non sia troppo alto in relazione alle caratteristiche della macchina in uso ed in particolare alla potenza, (3) la fluenza sia abbastanza alta da permettere la rifusione degli strati precedenti.

4.3.3 L'influenza della distanza tra le tracce

Durante le prove di caratterizzazione dei campioni CoCrMo non era stato possibile comprendere in modo univoco e diretto l'effetto della distanza tra tracce adiacenti e si era rimandato il problema ad una campagna sperimentale dedicata che verrà descritta in questo paragrafo.

Per questo studio sono stati fabbricati 6 campioni a forma di parallelepipedo con volume pari a 10 mm x 20 mm x (h) 3 mm utilizzando i parametri di Tabella 18.

Tabella 18: Parametri di processo utilizzati per studiare l'effetto della distanza tra tracce adiacenti.

Campione	Potenza [W]	Velocità [mm/s]	Distanza tra le tracce [mm]	Spessore del layer [mm]	Fluenza [J/mm ³]
M1	150	800	0,04	0,02	234,4
M2			0,1		93,7
M3	90	800	0,04		140,6
M4			0,1		56,3
M5	150	1200	0,04		156,3
M6			0,1		62,5

La particolarità nella fabbricazione di questi provini è stata la scelta della strategia di scansione. Ciascuno strato, infatti, è stato fuso seguendo una strategia per tracce parallele bidirezionali (Figura 32c) senza nessuna variazione di direzione tra layer successivi. Questa modalità garantisce una buona regolarità tra la “tessitura” delle tracce, adatta alle valutazioni richieste. Da ciascun campione sono state ricavate due sezioni, come si vede in Figura 73, e la microstruttura è stata osservata tramite microscopio ottico.

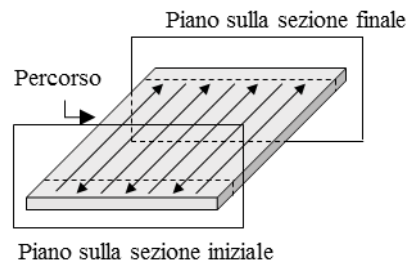


Figura 73: Schema relativo alla preparazione dei campioni micrografici.

In Figura 74 sono mostrate le sezioni relative al piano iniziale dei campioni M1 (a) ed M2 (b) per i quali è stata variata solo la distanza tra le tracce consecutive. In entrambi i casi la fluensa è sufficientemente alta da garantire densità molto elevate (Paragrafo 4.2.1) e le porosità sono quasi assenti, ad esclusione di qualche zona di mancata fusione in M1. Quindi per fluense elevate una distanza tra tracce adiacenti fino al doppio del diametro nominale dello spot permette di avere campioni densi. Ingrandendo la microstruttura (Figura 75) si vede però una forte differenza nella geometria delle tracce risolidificate. Nel caso di distanza tra le tracce molto piccola (b) la struttura appare assolutamente regolare con sezioni della pozza molto simili l'una dall'altra, mentre impostando distanze maggiori (a) le tracce hanno geometrie diverse a colonne alterne. Questo effetto può essere spiegato facendo riferimento al ciclo termico a cui è sottoposto localmente il componente. Nel caso di tracce molto distanti, quando il laser torna indietro (tracce dispari guardando la Figura 73) si trova a contatto con una zona già raffreddata, quindi la penetrazione del calore sarà limitata. Questa situazione si verifica, però, solo in modo alternato: per le tracce adiacenti sulla sezione in cui il laser finisce e ricomincia subito la sua corsa, la temperatura sarà mantenuta molto alta nonostante la distanza tra le tracce sia

maggiore e quindi la fase liquida penetrerà molto più a fondo. Quando detto è visivamente molto chiaro in Figura 75a.

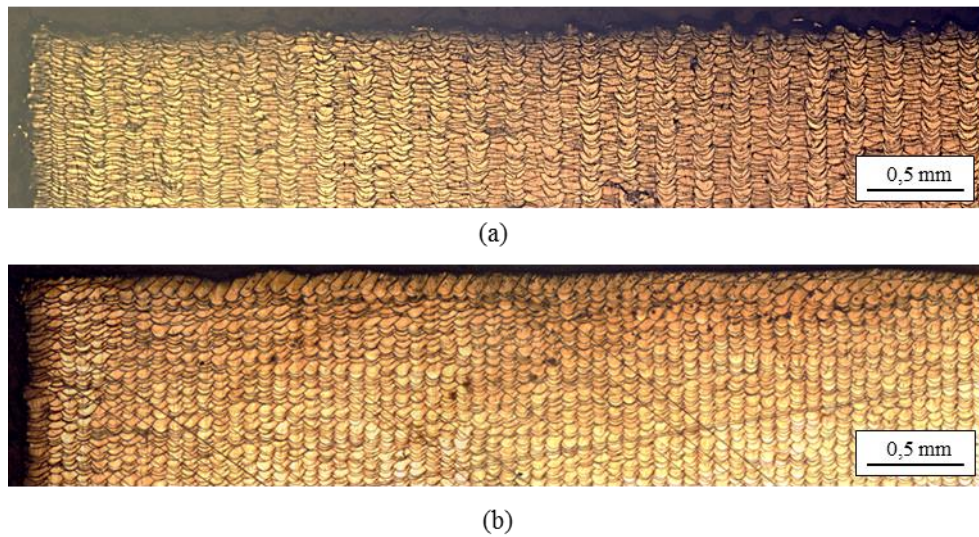


Figura 74: Micrografia a basso ingrandimento dei campioni M1 (a) ed M2 (b).

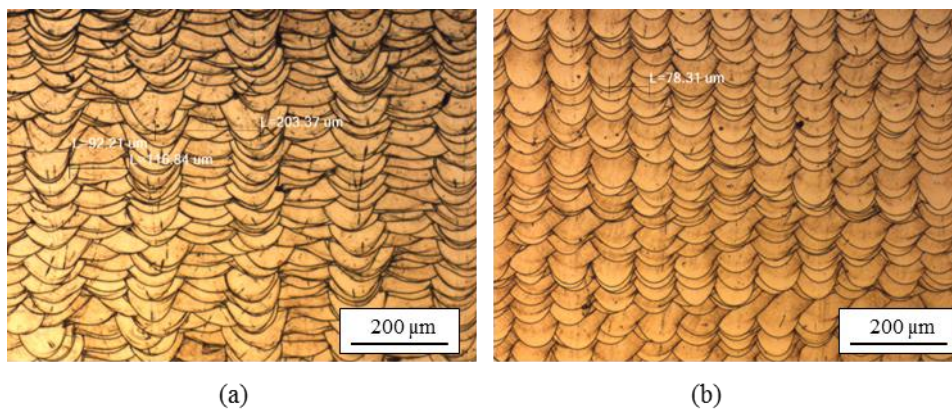


Figura 75: Micrografia ad alto ingrandimento dei campioni M1 (a) ed M2 (b)

Prima di passare allo studio della microstruttura degli altri campioni vale la pena notare che questa strategia di scansione ci permette di stimare la dimensione reale della traccia fusa al variare dei parametri di processo (potenza e velocità) scelti. Guardando la Figura 76, relativa ad un ingrandimento della superficie del campione M2, è possibile misurare la larghezza della traccia e di conseguenza calcolare la sovrapposizione reale tra percorsi adiacenti. I dati sono riportati in Tabella 19.

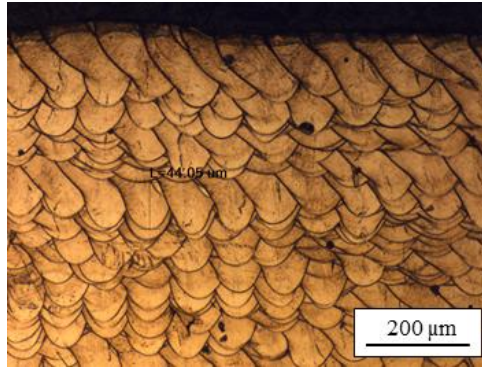


Figura 76: Ingrandimento della superficie del campione M2.

Tabella 19: Sovrapposizione teorica e reale tra tracce adiacenti nei campioni M1 ed M2.

Campione	Dimensione media della traccia [μm]	Sovrapposizione teorica [%]	Sovrapposizione media reale [%]
M1	110	20	64
M2		-100	10

A seguire sono state fatte le micrografie dei campioni M3 ed M4 di cui si riporta l'immagine della sezione relativa al piano iniziale in Figura 77.

Rispetto ai casi precedenti la potenza è stata notevolmente ridotta e la fluenza con cui è stato fabbricato il campione M4 (b) è molto minore di 100 J/mm^3 , scelto come valore di soglia per ottenere alte densità.



(a)



(b)

Figura 77: Micrografia a basso ingrandimento dei campioni M3 (a) ed M4 (b).

L'immagine micrografica mostra una superficie piena di porosità a conferma delle precedenti affermazioni. Il campione M3 (a) costruito con distanza tra le tracce minore presenta una porosità notevolmente inferiore, ma non trascurabile come si potrebbe supporre dal valore di fluenza. Inoltre la divisione degli strati risulta difficilmente distinguibile e la superficie è molto turbolenta.

Entrando più nel dettaglio sulla distribuzione dei vuoti presenti nel campione M4, grazie alla Figura 78 si può notare che le porosità sono presenti principalmente lungo i bordi delle tracce e in modo preponderante ogni due colonne. La spiegazione è strettamente legata a quanto già visto per il campione M1: la temperatura che incontra il laser all'inizio del percorso è alternativamente molto alta e molto bassa. Nella situazione in cui deve fondere il materiale partendo da una temperatura minore l'energia non è sufficiente a generare un bagno di fusione abbastanza ampio da ricoprire tutto il divario tra le tracce e lascia dei vuoti consistenti. Come prima è possibile calcolare la dimensione reale della pozza fusa per capire se l'abbassamento di potenza ha quale effetto. Dalle misure eseguite si è trovato che la larghezza della traccia ha le stesse dimensioni ottenute nel caso di potenza pari a 150 W quindi il grado di sovrapposizione non varia. Questa misura ci permette di fare una considerazione molto importante: le zone di mancata fusione sono dovute principalmente alla bassa penetrazione del bagno fuso e alla mancata rifusione degli strati precedenti e più marginalmente all'aumento della distanza tra tracce adiacenti.

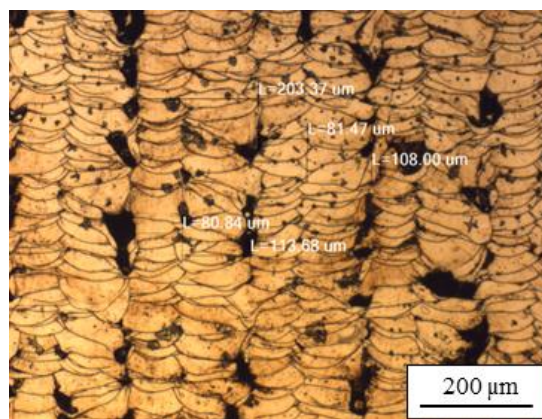


Figura 78: Micrografia ad alto ingrandimento del campione M4.

Per ultimo, in Figura 79, sono mostrate le micrografie a basso ingrandimento dei campioni M5 (a) ed M6 (b-c). Oltre alle considerazioni fatte nei casi precedenti e

che sono completamente confermate da queste nuove micrografie, in questo caso è opportuno mettere in evidenza un ulteriore aspetto: tra la sezione del piano iniziale (b) e quella finale (c) del campione M6 la microstruttura è assolutamente diversa.

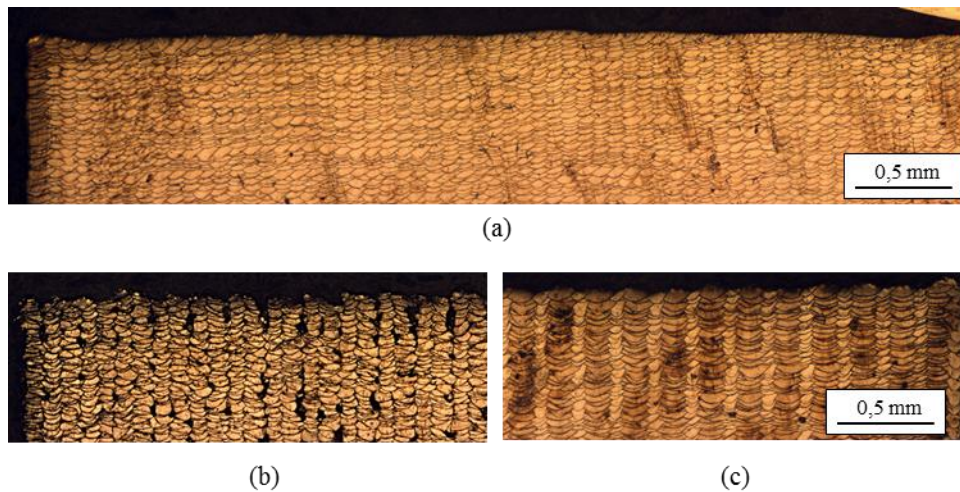


Figura 79: Micrografia a basso ingrandimento dei campioni M5 (a) ed M6 (b-c).

La velocità molto alta con la quale si sono costruiti questi campioni, infatti, ha evidenziato una forte differenza di ciclo termico anche lungo la direzione di movimentazione dello spot. La potenza, infatti, sarebbe sufficientemente alta da garantire una buona rifusione tra i layer, ma con queste velocità, nella sezione iniziale (Figura 80a) questo avviene solo in modo alternato come per M4. Alla fine del tragitto (Figura 80b), invece, il contributo energetico della potenza elevata prevale sulla velocità compensandone l'effetto negativo.

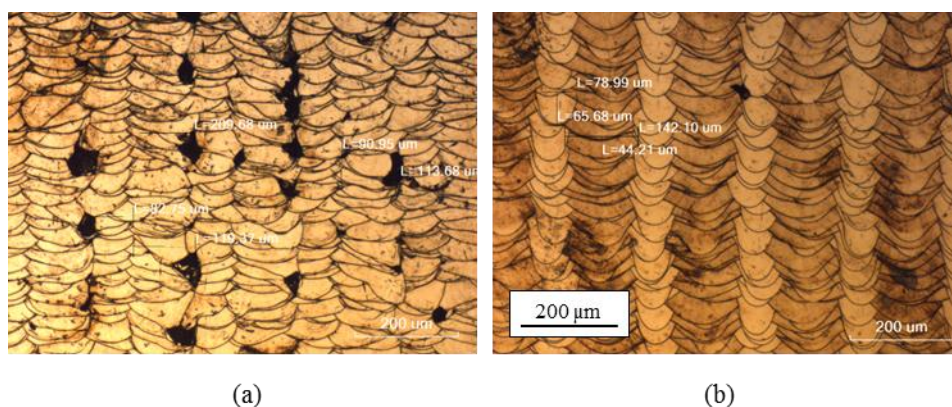


Figura 80: Differenza di microstruttura tra (a) sezione iniziale e (b) sezione finale del campione M6

4.4 Resistenza ad usura e corrosione

Ricordando che l'obiettivo dello studio è quello di dimostrare la fattibilità nell'utilizzo di processi additivi per la fabbricazione di protesi personalizzate, è chiaro che la dimostrazione delle elevate proprietà meccaniche di questi componenti e la flessibilità nel governare il processo, non è sufficiente per assicurare l'idoneità della tecnologia SLM per questa applicazione. I dispositivi protesici infatti devono garantire principalmente una buona resistenza ad usura e a corrosione. Scopo di questo paragrafo è valutare il comportamento di campioni in CoCrMo, fabbricati tramite SLM, dal punto di vista degli aspetti sopracitati.

4.4.1 Prove di usura

Le prove tribologiche (pattino su cilindro) sono state effettuate su diversi campioni rappresentativi, fabbricati volutamente con fluenza bassa ed alta per capire se la combinazione dei parametri di processo potesse avere una qualche ripercussione sulla resistenza ad usura. In questo paragrafo si riporteranno i risultati relativi ai provini fabbricati con i parametri di Tabella 20. Si è scelto di fabbricare un unico provino, per ciascuna combinazione di parametri, di dimensione 5 mm x 5mm x 60 mm dal quale sono stati ricavati successivamente 3 campioni di altezza pari a 18 mm.

Tabella 20: Parametri utilizzati per le prove di usura.

Campione	Potenza [W]	Velocità [mm/s]	Fluenza [J/mm ³]
1	150	900	138,8
2	90	1200	53,6

Il materiale antagonista scelto è un cilindro di diametro 40 mm di acciaio 100Cr6 trattato termicamente per raggiungere una durezza pari a 63 HRC. Per avere un dato di riferimento, sono stati ricavati dei campioni a forma di parallelepipedo da un espianto di protesi di ginocchio. Come sarà chiaro successivamente dai grafici, questo confronto non è completamente corretto perché le protesi ottenute per microfusione, prima di essere impiantate, subiscono un trattamento termico che consente di avere le durezze richieste da normativa. I campioni SLM testati in questa fase, invece, non sono stati sottoposti ad alcun trattamento successivo quindi il

materiale di partenza, seppur della stessa lega, presenta proprietà notevolmente diverse.

Le prove di usura sono state effettuate a temperatura e umidità ambiente sottoponendo i provini a carichi crescenti pari a 5, 10, 30 N e impostando la velocità del cilindro rotante a 0,3 m/s, fino a ricoprire una distanza equivalente di 1000 m.

Durante la prova sono stati misurati la forza di attrito, tramite una cella di carico, e lo spostamento verticale, tramite LVDT, che è direttamente correlato al tasso di usura.

Il tasso di usura si calcola come rapporto tra il volume di materiale perso e la distanza percorsa, quindi a valle delle prove i campioni sono stati osservati al SEM ed è stata fatta la misura della larghezza della pista di usura. La profondità, invece, viene calcolata direttamente conoscendo lo spostamento dell'LVDT. I risultati, presentati sotto forma di valor medio, sono riportati in Figura 81.

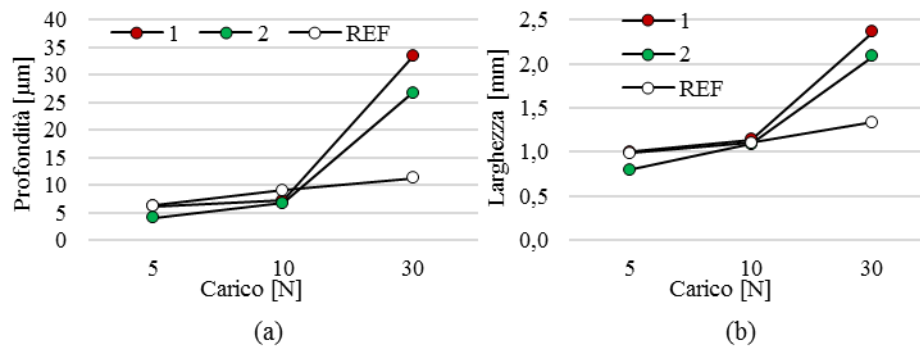


Figura 81: Profondità (a) e larghezza (b) media del solco di usura per i campioni SLM e la protesi espantata (REF).

Conoscendo profondità, larghezza della pista e larghezza del campione è possibile conoscere la perdita di volume facendo riferimento alla Figura 82 e tramite l'Equazione 12 e l'Equazione 13:

Equazione 12

$$\theta = 2 \sin^{-1} \frac{b}{D}$$

Equazione 13

$$Volume = \frac{D^2 \cdot t}{8} (\theta - \sin \theta) = \frac{D^2 \cdot t}{8} \left(2 \sin^{-1} \frac{b}{D} - \sin \left(2 \sin^{-1} \frac{b}{D} \right) \right)$$

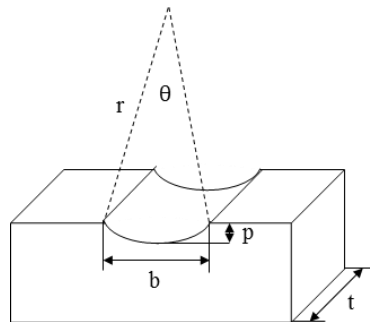


Figura 82: Calcolo del volume di usura nelle prove pattino su cilindro.

I valori così calcolati, divisi per il percorso impostato, sono rappresentati in Figura 83. Il valore di riferimento è minore rispetto a quelli relativi ai campioni SLM, in particolare al crescere del carico dove la differenza risulta molto rilevante. Confrontando invece il tasso di usura dei due campioni si vede chiaramente che il campione fabbricato con fluenza minore ha una maggiore resistenza all'usura, probabilmente per via delle durezze meno elevate. Sfruttando le immagini al SEM utilizzate per calcolare la dimensione del solco di usura, di cui in Figura 84 sono riportati due esempi, è possibile valutare anche il meccanismo di usura preponderante.

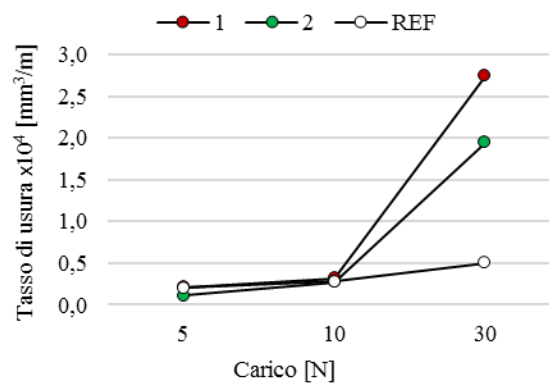


Figura 83: Tasso di usura misurato per i campioni SLM e per la protesi espantata (REF).

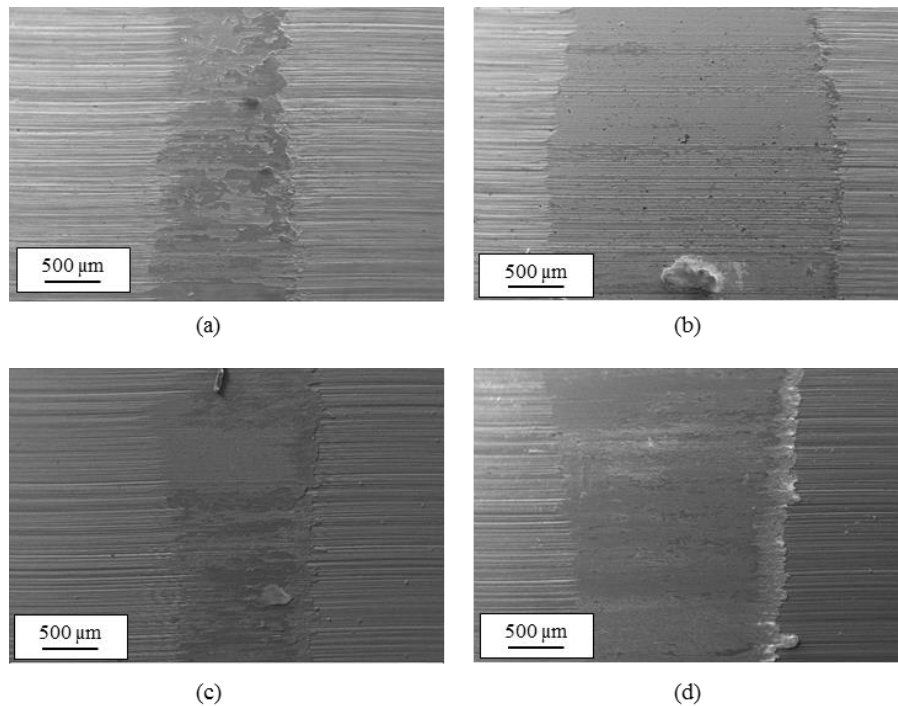


Figura 84: Immagini al SEM della pista di usura del campione 1 dopo la prova a 10 N (a) e 30 N (b) e del campione 2 dopo la prova a 10 N (c) e 30 N (d).

Dalle immagini si evince che il regime usura è di tipo tribossidativo lieve, almeno nell'intervallo dei carichi utilizzati per questa prova; le micrografie, infatti, mostrano una traccia di usura interamente coperta da uno strato di ossido compatto sia per carichi più bassi (a-c) che più alti (b-d). Inoltre le immagini mostrano la presenza di detriti tipici di questa classe di usura.

4.4.2 Prove di corrosione

Le prove di corrosione sono state condotte per verificare la resistenza di questi componenti in un ambiente simile a quello dei fluidi corporei, sia in condizioni di regime sia in presenza di processi infiammatori. Quest'ultima condizione in particolare è molto coerente con l'applicazione finale in quando molto spesso, dopo l'impianto della protesi, si verificano condizioni di infiammazione locale.

Per queste prove sono stati fabbricati 2 campioni di dimensione 50 mm x 50 mm x (h) 10 mm utilizzando gli stessi parametri delle prove precedenti (Tabella 20). La geometria del provino è stata pensata per limitare le possibili differenze di durezza e di microstruttura legate alla distanza dalla piattaforma. Da questi parallelepipedi sono stati successivamente ricavati dei provini 10 mm x 10 mm x 10 mm adatti alle

prove di corrosione. I campioni per i test elettrochimici sono stati inglobati in resina epossidica (EPOFIX, Struers), lasciando una superficie esposta di 1 cm². Le superfici sono state poi lucidate con pasta diamantata (da 6 a 1 micron), risciacquate con acqua deionizzata e poi sgrassate con acetone.

L'ambiente biologico, in assenza di processi infiammatori, è stato simulato utilizzando una tampone fosfato salino (PBS) a pH = 7,4, la cui composizione è indicata in Tabella 21.

Tabella 21: Composizione delle soluzioni utilizzate per simulare l'ambiente fluido corporeo.

	PBS (pH=7,4)	PBS (pH=4)
Na ₂ HPO ₄ (g/L)	1,42	1,42
KH ₂ PO ₄ (g/L)	0,245	0,245
KCl (g/L)	0,2	0,18
NaCl (g/L)	8,8	8,32
Cl ⁻ (M) totale	0,15	0,15
pH	7,42	3,96
Λ (ms/cm)	17,15	15,83

La condizione infiammatoria, invece, è stato simulata con una soluzione di PBS modificato a pH = 4, di cui la composizione è sempre indicata in Tabella 21. In questo caso, il pH finale è stato ottenuto aggiungendo alcune gocce di soluzione di HCl diluito al normale PBS e, per mantenere inalterata la concentrazione di cloruro, le quantità di KCl e NaCl sono state ridotte mantenendo costante il rapporto [Na⁺] / [K⁺].

I test elettrochimici sono stati eseguiti utilizzando una cella a tre elettrodi convenzionale, con un elettrodo di Pt come contatore e un elettrodo al calomelano saturo (SCE) come riferimento; ciascuna prova è stata ripetuta 3 volte.

L'evoluzione del processo di corrosione è stata monitorata per 15 giorni (mantenendo una temperatura di 37 ± 1 ° C) tramite EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) e utilizzando le seguenti condizioni sperimentali:

- Potenziale applicato = potenziale di corrosione (E_{cor}) ± 10 mV.
- Gamma di frequenza 1 MHz - 0,1 MHz.
- 10 frequenze/decade.

Da ogni spettro è stato stimato il valore della resistenza di polarizzazione (R_p) misurando la parte a bassa frequenza dello spettro e stimando il limite della parte reale dell'impedenza nel caso di frequenza tendente a 0.

Le curve di polarizzazione sono state registrate alla fine del periodo di immersione partendo da E_{cor} , con una velocità di scansione pari a 1 mV/s mentre la polarizzazione anodica è stata ottenuta tramite una scansione catodica inversa al valore di E_{cor} , dopo aver raggiunto una densità di corrente di circa 1 mA/cm².

Basandosi sull'approssimazione di Stern-Geary, la resistenza di polarizzazione è inversamente proporzionale alla velocità di corrosione. Infatti essa è legata alla corrente di corrosione attraverso l'Equazione 14:

Equazione 14

$$i_{cor} = \frac{B}{R_p}$$

dove B è una costante, tipicamente compresa tra 13-50 mV e che dipende dal meccanismo di corrosione. I valori di R_p , invece, possono essere facilmente valutati tramite gli spettri EIS registrati sui campioni esposti.

Nella forma Nyquist, gli spettri EIS solitamente mostrano un singolo ciclo capacitivo di grandi dimensioni, che in realtà sono il risultato di due costanti di tempo.

I valori di R_p e E_{cor} , raccolti durante le prove elettrochimiche sono mostrati in Figura 85.

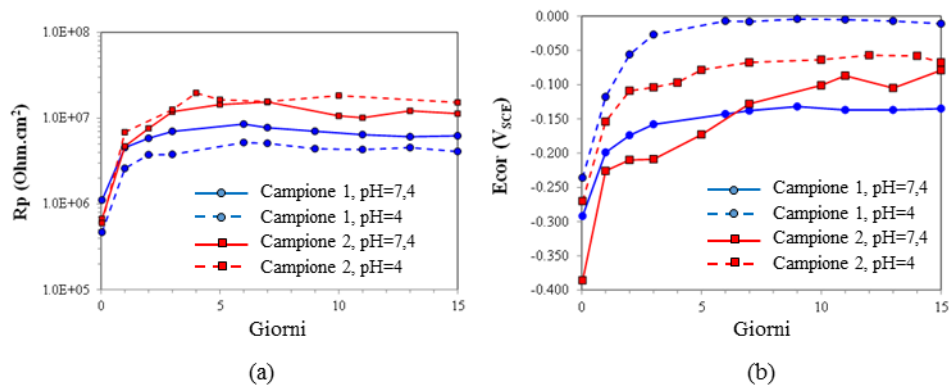


Figura 85: Valori di R_p (a) ed E_{cor} (b) registrati durante i 15 giorni di esposizione al SBFs.

Dopo un'ora di immersione in PBS a pH = 7,4, il campione 1 ha mostrato valori di R_p pari a 1 MΩ cm², mentre il campione 2 ha restituito misure inferiori, circa pari a 0,7 MΩ cm². Dal primo al terzo giorno R_p è aumentato rapidamente, rispettivamente

fino a 7 e 13 $M\Omega\text{ cm}^2$ e poi si è mantenuto pressappoco costante, con i valori del campione 2 sempre maggiori rispetto ad 1. Alla fine dell'immersione i valori misurati sono stati: 12 (per 2) e 6.6 (per 1) $M\Omega\text{ cm}^2$.

Parallelamente anche i valori corrispondenti di E_{cor} (Figura 85b) sono aumentati durante i primi giorni di esposizione, su entrambi i campioni; poi, mentre E_{cor} del campione 1 si è attestato a circa $-135\text{ mV}_{\text{SCE}}$, E_{cor} del campione 2 ha continuato ad aumentare fino a $-79\text{ mV}_{\text{SCE}}$.

Come previsto, confrontando i valori di E_{cor} SBF a pH 7,4 e quelli a pH = 4 su entrambi i campioni si è rilevato che nel secondo caso sono visibilmente maggiori: $-66\text{ mV}_{\text{SCE}}$ contro $-11\text{ mV}_{\text{SCE}}$.

I valori di R_p nella soluzione acida hanno mostrato tendenze simili a quelli registrati a pH = 7,4. Tuttavia, il campione 2 mostra valori di R_p molto simili se immerso in soluzione neutra o leggermente acida.

In generale, l'aumento simultaneo di R_p e E_{cor} durante un'esposizione prolungata, indica che il film di ossido che si forma a contatto con l'aria sta migliorando la resistenza a corrosione del componente durante l'esposizione, questo generalmente avviene quando lo strato di ossido aumenta di spessore o quando la sua presenza porta ad una diminuzione apparente della concentrazione di difetti.

In Figura 86 sono mostrate le curve di polarizzazione raccolte alla fine della prova. Entrambi i campioni hanno mantenuto un comportamento passivo e correnti di corrosione molto basse (Tabella 22), in accordo con i valori di R_p .

In particolare, il campione 2 mostra correnti di corrosione inferiori rispetto a 1 in entrambi gli ambienti e le sue prestazioni sono quasi indipendenti dal pH della soluzione. Il campione 1, invece, è caratterizzato da correnti di corrosione leggermente superiori in condizioni acide.

Nella gamma potenziale passiva, il processo di ossidazione di entrambi i campioni dipende dalla velocità di trasporto ionico attraverso il film di ossido, quindi le basse densità di corrente anodica che si sono registrate suggeriscono che i film di ossido sono molto resistenti.

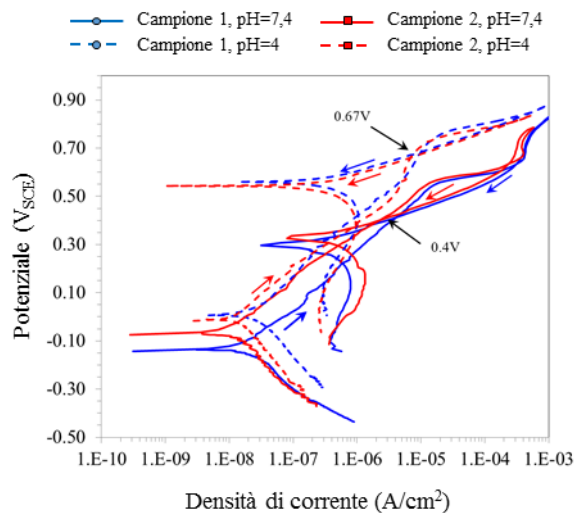


Figura 86: Curve di polarizzazione dopo 15 giorni di esposizione a SBFs.

Tabella 22: Densità di corrente raggiunta in entrambi i campioni in soluzione neutra e acida.

Campione	Densità di corrente (A/cm ²) pH = 7,4	Densità di corrente (A/cm ²) pH = 4
1	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$
2	$8 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-9}$

A circa 0,57 V_{SCE} a pH = 7,4 e a 0,74 V_{SCE} a pH = 4, si è riscontrato un rapido aumento della densità della corrente anodica, seguita da un piccolo ciclo di isteresi durante la scansione inversa. La presenza di un solo anello indica che l'aumento rapido della densità di corrente ad alti potenziali è legato all'ossidazione dell'acqua e forse ad una dissoluzione trans-passiva, ma senza la presenza di corrosione per pitting (37) (38) (39). Ciò è stato confermato mediante le analisi SEM eseguite dopo la polarizzazione anodica sulla superficie dei campioni, che ha evidenziato l'assenza di qualsiasi attacco di pitting. I risultati ottenuti indicano che i materiali studiati sono caratterizzati da un'ossidazione molto bassa fino a valori di potenziale relativamente elevati, in entrambi gli ambienti (neutro e acido).

Il miglior comportamento a corrosione, nonostante l'elevata porosità, è stato registrato sul campione 2, ovvero quello fabbricato utilizzando fluenza minore. L'utilizzo di questi parametri, avendo indotto una microstruttura più fine, ha ridotto la presenza delle micro-segregazioni del molibdeno ai bordi delle celle (Figura 87), riducendone gli effetti microgalvanici.

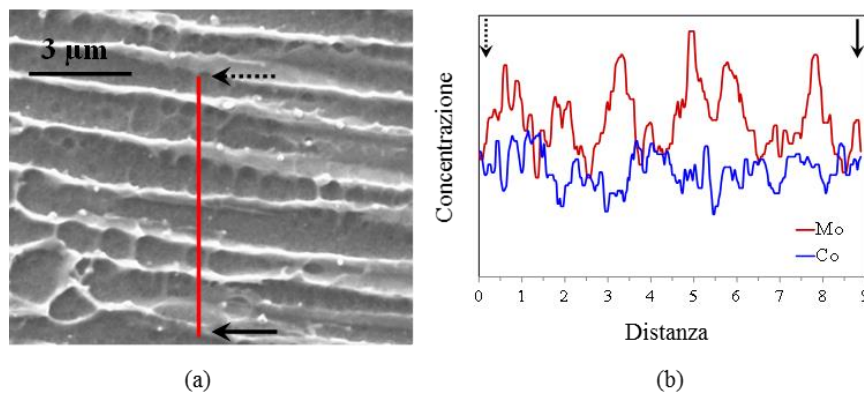


Figura 87: Immagine SEM (a) e relativo profilo EDS (b) in cui si riportano le concentrazioni di Mo e Co.

4.5 Il problema delle tensioni residue

Per valutare le tensioni residue che si generano sui componenti SLM è stata progettata una campagna sperimentale che mettesse in evidenza alcuni degli aspetti ritenuti più rilevanti: la presenza o meno dei supporti, l'altezza del componente e la dimensione della superficie di contatto con la piattaforma.

Tutti i campioni sono stati fabbricati utilizzando gli stessi parametri di processo: 150 W, 900 mm/s e distanza tra le tracce pari a 0,06 mm. Anche la strategia di scansione è stata mantenuta costante, ed è stato deciso di utilizzare la strategia a scacchiera con dimensione degli scacchi ridotta rispetto alle prove precedenti e pari a 1 mm x 1 mm. La scelta di ridurre l'area di ciascuna isola ha permesso, infatti, di utilizzare un fascio di raggi X incidente con una dimensione tale da coprire diversi scacchi contemporaneamente, annullando gli effetti di bordo. Per quanto riguarda le variabili in gioco (Tabella 23) sono state selezionate 3 diverse dimensioni dei provini, mantenendo per tutti la forma cilindrica.

Tabella 23: Parametri variati durante le prove di tensioni residue.

Campione	Diametro [mm]	Altezza [mm]	Supporti
1	20	46	Si
2	20	46	No
3	20	5	No
4	46	5	No
5	30	5	No

In caso di presenza di supporti (campione 1) è stata selezionata una distribuzione su griglia di 1 mm x 1 mm con supporti conici di base minore pari a 200 μm (a contatto con il pezzo) e base maggiore (a contatto con la piattaforma) pari a 600 μm .

Per la misura delle tensioni residue si è scelto di utilizzare il diffrattometro a raggi X ubicato presso il Centro Interdipartimentale Grandi Strumenti (C.I.G.S.) dell'Università di Modena-Reggio Emilia (Figura 88).

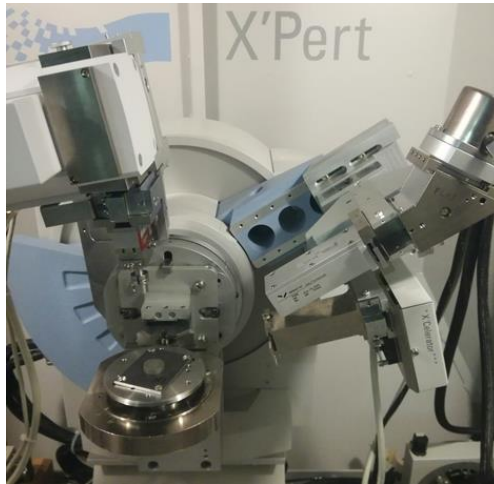


Figura 88: Diffrattometro a raggi X del C.I.G.S.

La tecnica diffrattometrica permette di eseguire prove non distruttive su tutti i materiali cristallini caratterizzati da un grano di dimensione relativamente fine, sia di natura metallica che ceramica. L'analisi delle tensioni richiede, però, che si assuma uno stato piano di tensione.

Il principio su cui si basano le misure XRD è legato all'interazione di un fascio monocromatico (con lunghezza d'onda nel campo dei raggi X) con il reticolo cristallino del componente: è stato dimostrato che esiste una chiara relazione tra il pattern di diffrazione che si genera da questa interazione, e la distanza tra i piani atomici. Se cambiano le distanze interatomiche, come nel caso di tensioni residue, il pattern di diffrazione cambia e misurandone la variazione si risale allo stato di tensione.

Il metodo più comune per il calcolo delle tensioni con l'XRD è il metodo $\sin^2\psi$, utilizzato anche per queste prove. Il metodo consiste nel calcolare la tensione che agisce lungo una certa direzione ϕ (Figura 89) per variazioni successive dell'angolo

ψ , ovvero l'angolo tra la normale al campione e la normale al piano di diffrazione (bisettrice dell'angolo tra il raggio incidente e quello diffratto).

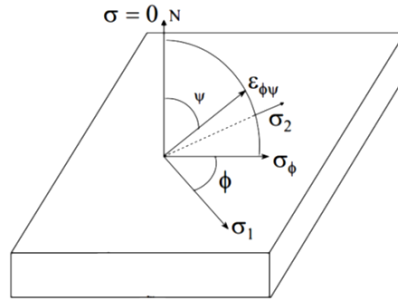


Figura 89: Schema degli angoli utili nelle prove XRD.

Per ciascuno dei rilevamenti fatti variando ψ , nel nostro caso 5, viene individuata la posizione del picco di diffrazione (2θ) e si ottiene un grafico come quello mostrato in Figura 90, relativo al campione 1 della campagna sperimentale.

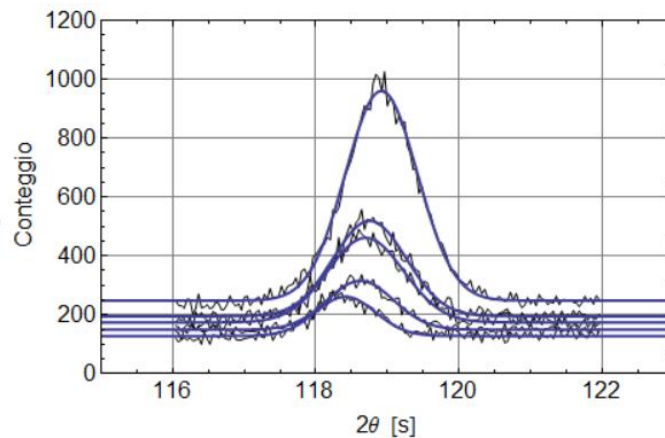


Figura 90: Costruzione dei picchi di diffrazione al variare di ψ .

Conoscendo la posizione di tutti i picchi è possibile calcolare la distanza interatomica (d) tramite la legge di Bragg (Equazione 15):

Equazione 15

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

E di conseguenza costruire il grafico di Figura 91.

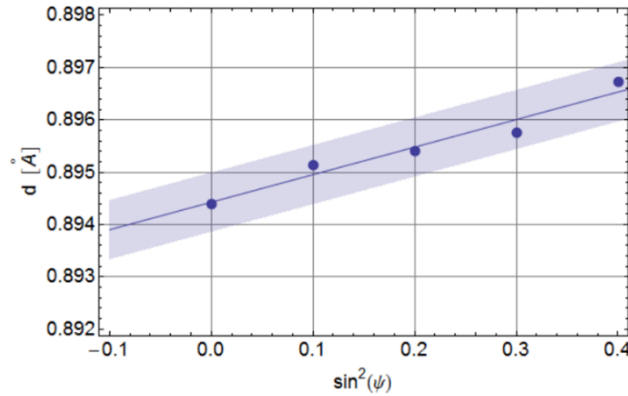


Figura 91: Dipendenza della distanza interatomica con $\sin^2\psi$ nelle prove di diffrazione.

Quando la curva che interpola questi punti può essere approssimata con una retta, le misure indicano un comportamento regolare del materiale, in cui il tensore delle deformazioni presenta degli zeri in corrispondenza di ε_{12} e ε_{23} . Calcolando la pendenza della retta mostrata in Figura 91 la tensione σ_ϕ si ottiene tramite l'Equazione 16:

Equazione 16

$$\sigma_\phi = \left(\frac{E}{1 + \nu} \right) m$$

Dove m è il coefficiente angolare della retta, E e ν sono rispettivamente il modulo di Young e il modulo di Poisson del materiale.

Per calcolare i valori delle tensioni principali (σ_1 e σ_2) utilizzando l'Equazione 17 e l'Equazione 18 le stesse misure devono essere ripetute per almeno 3 diversi valori di ϕ , nel nostro caso 0° , 45° e 90° .

Equazione 17

$$\sigma_{1,2} = \frac{\sigma_0 + \sigma_{90}}{2} \pm r$$

Equazione 18

$$r = \frac{\sigma_0 - \left(\frac{\sigma_0 + \sigma_{90}}{2} \right)}{\sin \left(\tan^{-1} \left(\frac{\sigma_{45} - \left(\frac{\sigma_0 + \sigma_{90}}{2} \right)}{\sigma_0 - \left(\frac{\sigma_0 + \sigma_{90}}{2} \right)} \right) \right)}$$

Noti i valori delle tensioni principali, che sono riassunti in Tabella 24, si è ricostruito il cerchio di Mohr relativo allo stato tensionale di ciascun campione (da Figura 92 a Figura 94)

Tabella 24: Valori delle tensioni principali in superficie calcolati tramite XRD.

Campione	σ_1 [MPa]	σ_2 [MPa]
1	1021	618
2	678	447
3	736	486
4	87	-46
5	503	168
6	-359	-518

In Figura 92, sono mostrati i cerchi di Mohr relativi ai campioni 1 e 2, per i quali l'unica differenza è legata alla presenza o meno dei supporti. Il grafico mostra chiaramente che in presenza dei supporti le tensioni residue in superficie sono molto maggiori. Questo risultato può essere spiegato considerando che la superficie di contatto tra il componente e la piattaforma è molto minore nel campione 1 e di conseguenza anche la quantità di calore trasmessa per conduzione alla piattaforma sarà inferiore. Il Campione 1 è stato soggetto ad un accumulo di calore crescente man mano che ne aumentava l'altezza con un conseguente incremento delle deformazioni termiche ad esso associate.

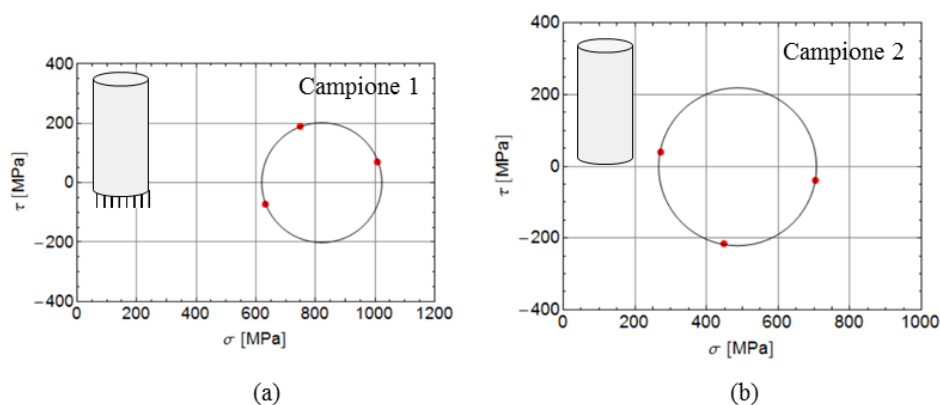


Figura 92: Confronto dello stato tensionale in presenza (a) oppure no (b) dei supporti.

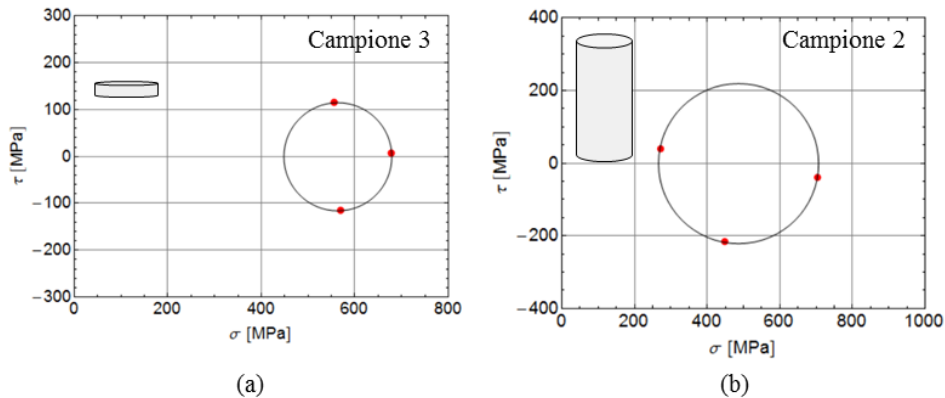


Figura 93: Confronto dello stato tensionale al variare dell'altezza del componente: 5 mm (a), 46 mm (b).

In Figura 93, invece, sono confrontati i risultati ottenuti in mancanza di supporti e per altezze dei campioni diverse tra loro. La tensione principale massima misurata è molto simile per questi due campioni, facendo presupporre una dipendenza poco evidente al crescere dell'altezza. Questo risultato, sebbene necessiti di maggiori prove, può essere spiegato ricordando Figura 38: superato un certo numero di strati le tensioni residue continuano a crescere, ma con un incremento via via inferiore. È possibile che questa condizione venga raggiunta già dopo 5 mm di altezza e l'ipotesi è verosimile tenendo conto dei risultati mostrati in (17).

Dopo aver constatato che l'altezza non fosse un parametro particolarmente rilevante si è deciso di confrontare i risultati ottenuti variando il diametro dei campioni. In Figura 94 sono mostrati i cerchi di Mohr di 3 campioni a diametro crescente, da 20 mm a 46 mm: all'aumentare del diametro le tensioni residue calano drasticamente. Il risultato ottenuto potrebbe essere una conferma di quanto ipotizzato per i campioni 1 e 2, ovvero una superficie di contatto maggiore con la piattaforma fa crollare lo stato tensionale finale del componente stampato.

In conclusione a questo paragrafo si può riassumere che il ciclo termico subito dai componenti durante la fabbricazione e gli elevati gradienti termici causano deformazioni termiche rilevanti e un rilevante stato tensionale residuo. La tensione massima superficiale è influenzata principalmente dalla superficie di contatto con la base, a sua volta legata alla quantità di calore che può essere dispersa per conduzione sulla piattaforma: maggiore è l'area, minori saranno le tensioni residue.

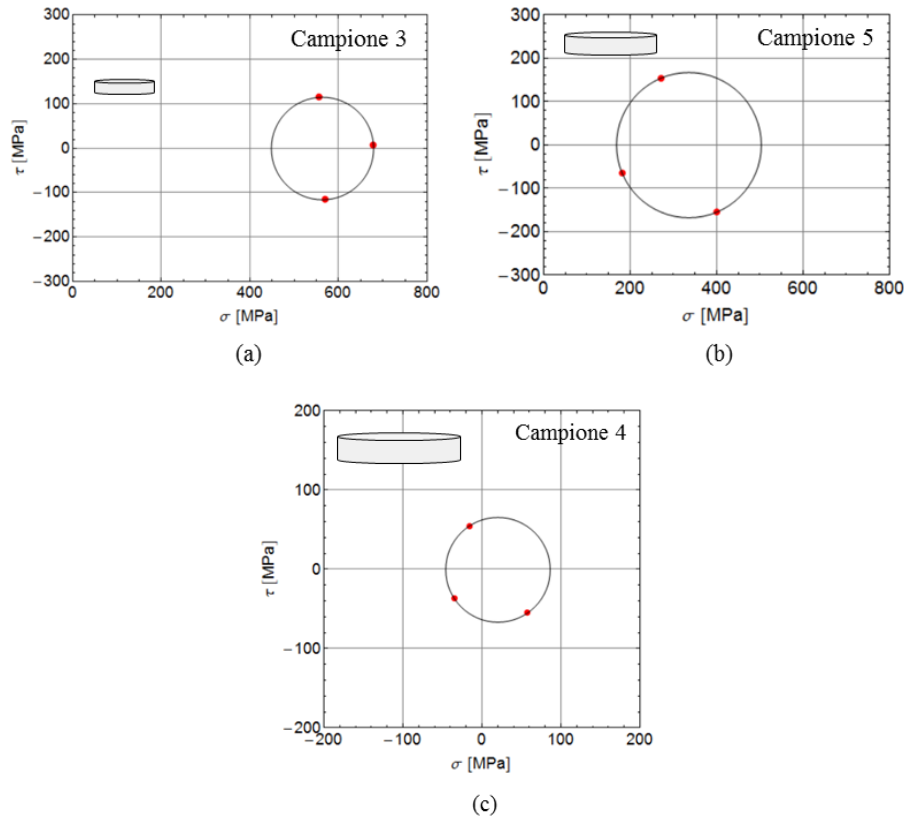


Figura 94: Confronto dello stato tensionale al variare del diametro del componente: 20 mm (a), 30 mm (b) e 46 mm (c).

Questo risultato non deve essere confuso con la difficoltà di progettare supporti che siano sufficientemente resistenti. Infatti, al crescere della superficie del provino fusa per ciascun layer, le deformazioni termiche crescono e quindi anche la forza di ancoraggio dei supporti deve essere maggiore.

4.6 Dalla fattibilità del processo alla produzione delle componenti protesiche: strategia di fabbricazione e prove cinematiche.

Raccogliendo tutti i dati delle prove precedenti è possibile riassumere le proprietà dei componenti SLM, in maniera del tutto semplificata, in alcuni punti fondamentali, che sono stati alla base delle scelte tecnologiche legate alla produzione dei primi impianti protesici:

- Densità che raggiungono valori $> 99,8\%$ si ottengono utilizzando potenze elevate; la velocità di scansione influenza notevolmente i risultati solo se le potenze non sono sufficientemente alte. È stato quindi trovato un valore di

soglia indicativo dell'energia su unità di volume (fluenza) necessaria per garantire densità elevate: 100 J/mm^3 .

- Fluenze minori garantiscono una maggiore accuratezza dimensionale dei campioni fabbricati tramite SLM, rispetto alle quote fornite dal disegno 3D.
- Rugosità minori possono essere ottenute solo utilizzando bassa fluenza e facendo attenzione a non incorrere in fenomeni di balling.
- La resistenza meccanica, in termini di tensione di snervamento e di rottura è massima per fluenze elevate.
- L'allungamento a rottura, come la resistenza, è massima per fluenze elevate perché è fortemente legato alla presenza o meno di difetti.
- Le durezze sono pressoché costanti, per volumi così piccoli, al variare dei parametri di processo, ma tendono comunque ad aumentare con il crescere della fluenza.
- La resistenza ad usura è maggiore su provini fabbricati a bassa fluenza; nel caso contrario l'aumento di durezza favorisce i fenomeni tribossidativi.
- La resistenza a corrosione è migliore nel caso di campioni costruiti con basse fluenze, sia in soluzione neutra che in soluzione acida.

Questi risultati hanno portato a rivedere la strategia di produzione dei componenti SLM in vista dell'applicazione. L'idea è stata di dividere il volume di ciascuna componente protesica in due parti: il nucleo interno della protesi e una pelle superficiale con uno spessore di 0,2 mm (Figura 95). A ciascuno di questi volumi sono stati assegnati parametri di processo completamente diversi (Tabella 25), mantenendo comunque la strategia di scansione ad isole.

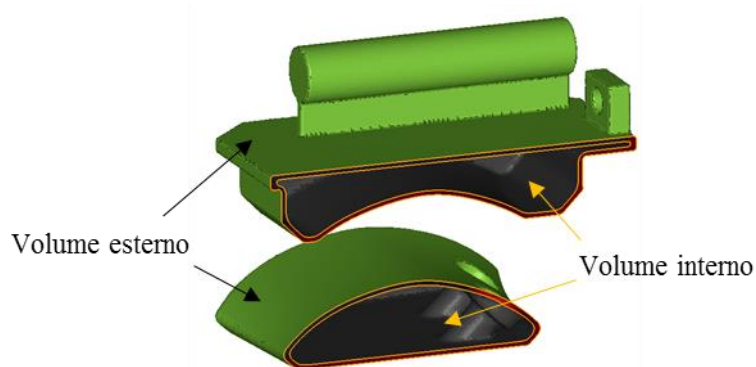


Figura 95: Divisione del volume delle componenti protesiche.

Tabella 25: Parametri di processo utilizzati per la produzione dei primi impianti protesici.

	Potenza [W]	Velocità di scansione [mm/s]	Distanza tra le tracce [mm]	Fluenza [J/mm ³]
Volume interno	126	700	0,05	180
Volume esterno	90	1200	0,07	53,6

Per testare la fattibilità del processo sono stati fabbricati 3 simulacri di protesi, progettate in modo da replicare movimenti articolari basati su 3 modelli differenti e una riproduzione anatomica dell'articolazione. Ad oggi, infatti, vengono utilizzate teorie anche molto dissimili dal punto di vista dei principi da seguire per disegnare le superfici protesiche che siano in grado di riprodurre al meglio il movimento naturale dell'articolazione.

Grazie alla collaborazione con l'Istituto Ortopedico Rizzoli si è scelto di riprodurre le 4 geometrie mostrate in Figura 96: due di esse (a-b) si basano su principi di disegno protesico utilizzati già da molti anni (stato dell'arte), una superficie è stata ottenuta tramite analisi ad immagini e calcoli funzionali di più recente sviluppo (c) (40) e l'ultima si pone come obiettivo quello di riprodurre perfettamente la geometria articolare naturale.

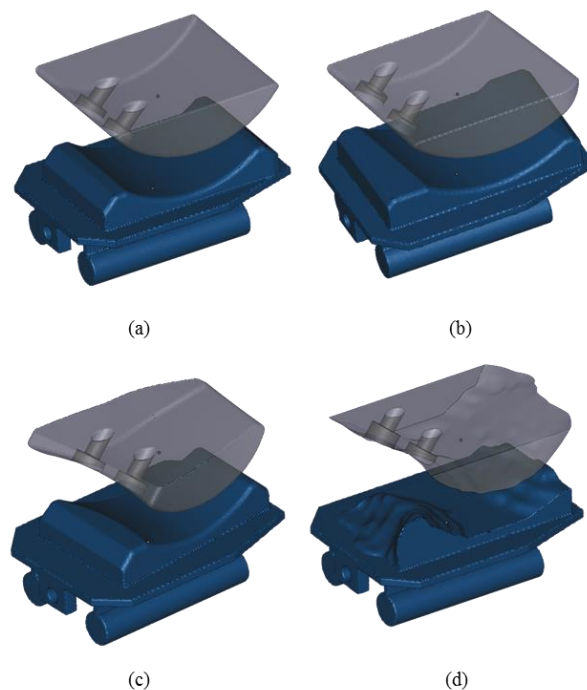


Figura 96: Disegni protesici scelti per la stampa 3D. Superfici cilindriche (a), a tronco di cono con apice mediale (b), a tronco di cono con apice laterale (c) e naturale (d)

I 3 disegni protesici (esclusa la riproduzione naturale) sono riconducibili alle seguenti superfici:

- cilindriche (CYL)
 - a tronco di cono con apice mediale (TC)
 - a tronco di cono a forma di sella con il vertice diretto lateralmente (STC)
- (41) (42).

Una gamba cadaverica è stata selezionata al fine di valutare l'effetto di queste superfici articolari sulla cinematica dell'articolazione e monitorare i carichi che si trasferiscono all'impianto protesico. La gamba è stata scannerizzata e analizzata tramite strumenti di imaging medico standard: la risonanza magnetica e la tomografia (MRI e TC). La rielaborazione dei dati è stata eseguita tramite il software Analyze Direct TM che ha permesso di ottenere i modelli 3D di ossa e legamenti. Da questi modelli sono state generate le tre superfici articolari virtuali personalizzate, cioè CYL, TC e STC.

Scelte le protesi da realizzare, per ciascuna componente è stato studiato il corretto posizionamento in fase di fabbricazione, al fine di limitare i sottosquadri e diminuire la quantità di supporti per ottimizzare le condizioni di processo sulle superfici articolari. Questo aspetto è estremamente rilevante nei processi additivi in quanto l'orientamento del componente rispetto alla direzione di accrescimento comporta una serie di implicazioni non trascurabili (Capitolo sesto).

In Figura 97 è riportato un esempio relativo alla progettazione del tronco di cono STC nella sua componente talare (a) e tibiale (b), mentre la Figura 98 riporta le componenti dopo la fabbricazione.

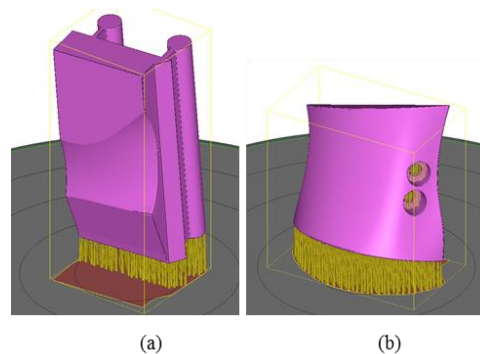


Figura 97: Progettazione di due componenti protesiche (a) tibiale e (b) talare.

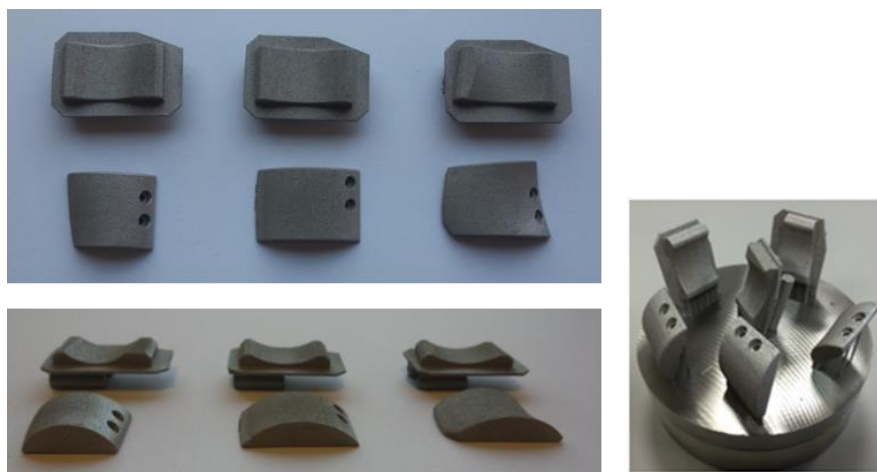


Figura 98: Componenti protesiche fabbricate tramite SLM.

A valle della fabbricazione, le componenti protesiche sono state lucidate (Figura 99) per essere sottoposte ai successivi test cinematici, durante i quali sono state testate anche componenti di egual geometria, ma fabbricate in materiale polimerico.

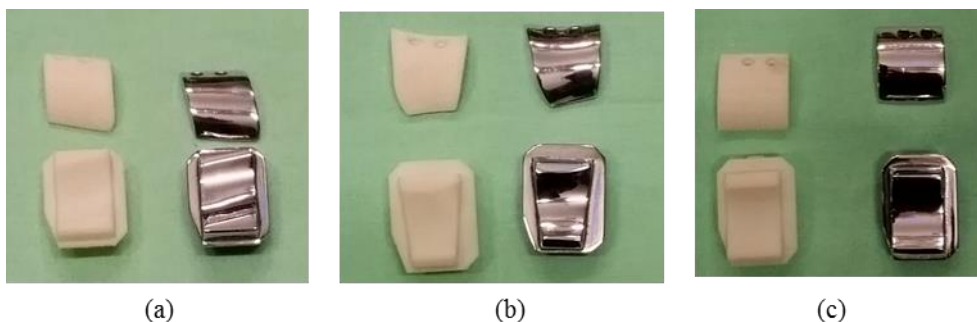


Figura 99: Componenti protesiche in polimero e in CoCrMo fabbricate utilizzando superfici STC (a), TC (b) e CYL (c). Le parti metalliche sono state sottoposte a lucidatura.

Per analizzare la capacità delle superfici artificiali a riprodurre il movimento articolare naturale è stato svolto un esperimento in vitro sulla gamba cadaverica e ciascuno dei tre modelli di protesi è stato controllato e confrontato con le superfici articolari anatomiche naturali (Figura 100). Sulla tibia sono stati fissati una piattaforma di prova (42) e un sistema di stereo fotogrammetrico (Stryker, Kalamazoo, MI-USA) grazie al quale la posizione e l'orientamento di tibia, astragalo e calcagno possono essere monitorati tramite dei gruppi di marcatori attivi collegati a telecamere optoelettroniche.



Figura 100: Set up sperimentale con la gamba e l'impianto protesico.

Al variare dell'orientamento delle ossa, sono state calcolate le rotazioni articolari della caviglia sia nella sezione tibio-astragalica che in quella sotto-astragalica.

Dopo la misurazione del movimento con le superfici naturali, ognuno dei tre prototipi protesici è stato impiantato e testato separatamente attraverso cinque prove complete di flessione-estensione passiva. Le rotazioni sui tre assi di movimento, ossia dorsiflessione plantare (DP), inv-/e versione (IE) e rotazione assiale (AR), sono state rilevate lungo un arco di flessione dell'articolazione della caviglia e della parte sotto-astragalica.

Con i test in vitro, è stato osservato un movimento intra-campione ripetibile durante i test con l'articolazione naturale e anche dopo l'artroplastica, sia alla caviglia che nella sezione sotto-astragalica.

Tabella 26: Range di movimento dell'articolazione naturale prima e dopo l'impianto per tutte le superfici testate.

Articolazione	Superficie		DP [°]	IE [°]	AR [°]
Caviglia	Naturale		32,9 ± 0,8	2,9 ± 0,3	3,8 ± 0,1
	Impianto	CYL	33,6 ± 0,5	2,4 ± 0,1	3,2 ± 0,2
		TC	34,7 ± 0,8	2,6 ± 0,3	4,3 ± 0,2
		STC	33,0 ± 1,0	2,7 ± 0,3	2,7 ± 0,2
Sub-talare	Naturale		0,8 ± 0,0	4,3 ± 0,2	2,4 ± 0,2
	Impianto	CYL	1,0 ± 0,1	3,7 ± 0,3	2,5 ± 0,2
		TC	0,8 ± 0,1	2,5 ± 0,2	2,2 ± 0,6
		STC	0,8 ± 0,0	2,9 ± 0,4	1,8 ± 0,1

Il range di movimento osservato su entrambe le articolazioni, prima e dopo l'impianto dei prototipi stampati sono riportati in Tabella 26 e rappresentati tramite i grafici di Figura 101. Tali risultati sono coerenti con la letteratura (43).

In conclusione è stata misurata una buona riproduzione del movimento naturale, in particolare per quanto riguarda i movimenti DP; sulle rotazioni relative agli altri due movimenti sono state osservate piccole differenze associabili ai diversi disegni protesici.

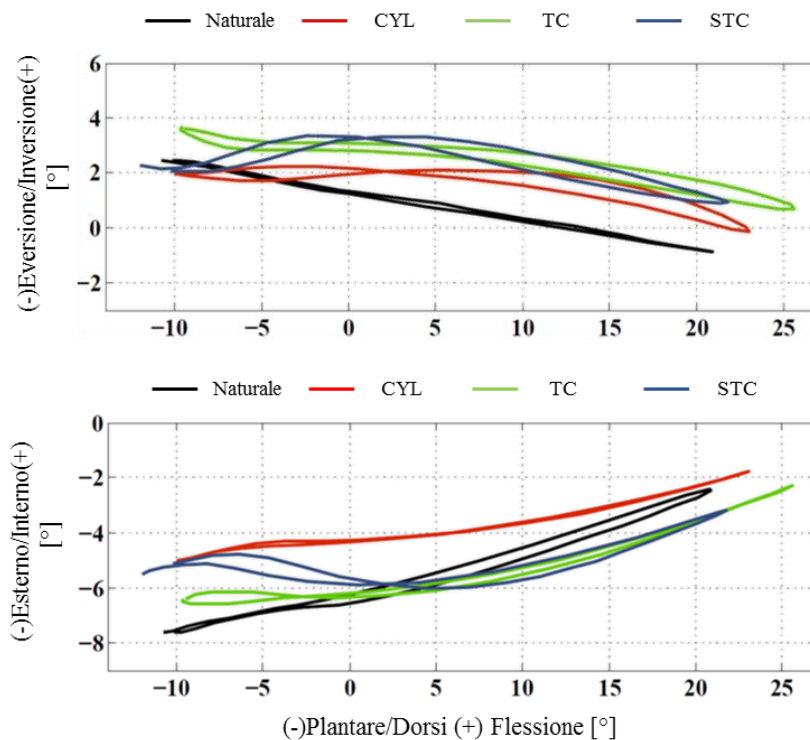


Figura 101: Movimento delle articolazioni durante i test in vitro.

Alla luce di questi risultati incoraggianti, è stata fabbricata una protesi commerciale (BOX ®) di cui in Figura 102 e Figura 103 sono mostrati, rispettivamente, i CAD e i componenti finiti.

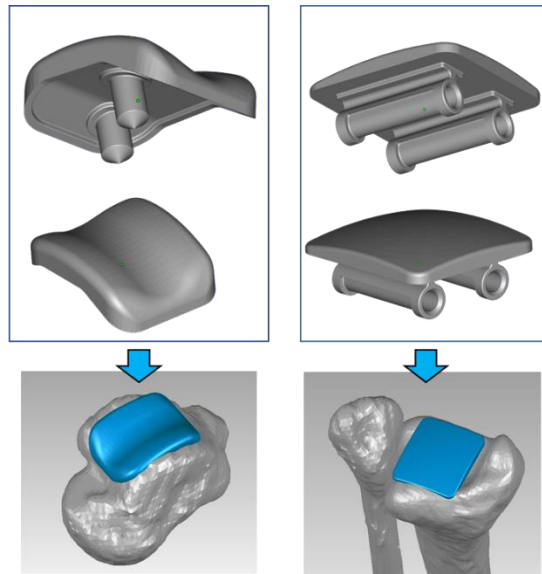


Figura 102: CAD della protesi commerciale BOX® e posizione di impianto.



Figura 103: Componente tibiale (a) e talare (b) della protesi fabbricata per SLM.

Sia la componente talare che quella tibiale sono state lucidate a mano presso un artigiano specializzato e in Figura 103b ne è mostrato il risultato. Questo prototipo rappresenta il primo passo verso la fabbricazione di protesi SLM personalizzate nonché il conseguimento del primo obiettivo di questa tesi di dottorato.

Capitolo quinto

5. L'interfaccia osso-protesi: utilizzo della tecnologia SLM per migliorare l'osteointegrazione negli impianti protesici

Introduzione

Uno dei maggiori benefici delle tecnologie additive, che le rende veramente innovative rispetto ai processi convenzionali, è la possibilità di fabbricare strutture reticolari a geometria controllata. Questa peculiarità ha permesso di trovare campi di applicazione in moltissimi settori. Nelle aziende meccaniche, soprattutto del settore automobilistico e aerospaziale, ad esempio, si può ora pensare di progettare componenti molto più leggeri; oppure sostituire ai materiali a bassa densità (come l'alluminio), materiali a maggiore densità (come l'acciaio) mantenendo lo stesso peso finale. Inoltre questo tipo di architettura permette di progettare imponendo rigidità e resistenze variabili a seconda della necessità.

La possibilità di costruire strutture ripetibili a geometria e densità controllate ha stimolato un forte interesse nel mondo medico, che ne vede una applicabilità nel campo della rigenerazione cellulare, in vitro ed in vivo. In particolare, in questo lavoro si è cercato di percorrere questa strada per risolvere i problemi di osteointegrazione per gli impianti protesici.

Il deterioramento delle protesi, infatti, è spesso causato da fratture che si generano all'interfaccia tra impianto e tessuto osseo, perciò un fattore molto importante da considerare nella progettazione di protesi è quello di ottimizzare la superficie di contatto.

Per risolvere questo problema e migliorare la stabilità per anni si è ricorso alla cementazione e solo più recentemente si è passati all'utilizzo di impianti protesici che prevedono all'interfaccia osso-protesi delle superfici porose e/o ad elevata rugosità per favorire l'osteointegrazione. Tramite l'utilizzo di queste protesi di nuova generazione, si sono ridotti i problemi relativi all'aderenza tra la protesi e i tessuti, che spesso erano causa di fallimenti dell'impianto e quindi di interventi di ripotesizzazione. La ricerca di nuovi biomateriali e di nuovi metodi per la funzionalizzazione delle superfici ha permesso lo sviluppo di numerosi metodi per

migliorare l'osteointegrazione, ma le tecnologie convenzionali non hanno permesso fino ad oggi di fabbricare strutture controllate ed ottimizzate. Come è stato ampiamente descritto nel Capitolo 1 i processi additivi hanno completamente superato questi limiti e ora è finalmente possibile ottimizzare delle strutture porose per queste applicazioni.

5.1 Strutture reticolari in medicina: dall'idea agli obiettivi.

I concetti su cui si basa la teoria delle strutture porose utilizzabili in medicina sono nati già agli inizi degli anni '90 (44) (45) e grazie a questi articoli si sono costruiti i fondamenti che hanno portato allo sviluppo dell'ingegneria tissutale.

L'ingegneria tissutale si basa quindi su di una strategia di base che è quella di isolare le cellule da una sorgente nativa, espanderle in vitro, per poi seminarle all'interno di strutture reticolari a geometria e porosità controllata dette *scaffold*. Lo *scaffold* fornisce quindi un supporto tridimensionale (o in alcuni casi bidimensionale) in grado di promuovere l'accrescimento e la diversificazione delle cellule.

La progettazione di queste strutture deve soddisfare quattro necessità principali (46):

- Devono avere una macro-geometria che possa adattarsi a zone difettose e che possano avere una dimensione in 3D anche molto complessa, allo scopo di guidare il nuovo tessuto ad assumere una forma che riproduca quella anatomica originale.
- Devono essere funzionali, ovvero devono resistere alle sollecitazioni per un tempo sufficiente a garantire la rigenerazione del tessuto.
- Devono migliorare la rigenerazione dei tessuti consentendo il passaggio di fluidi biologici e riproducendo in maniera corretta l'ambiente adatto a questi trasporti di massa; devono essere bio-compatibili e citocompatibili.
- Il chirurgo deve poter essere fissare i componenti reticolari correttamente e attaccarli al tessuto circostante.

L'elenco di questi requisiti si traduce nella possibilità di avere a disposizione tecnologie che permettano di riprodurre forme complesse, generalmente ottenute tramite tomografia (CT) o risonanza magnetica (MRI). La complessità non è solamente nella forma complessiva, ma gli *scaffold* devono avere una geometria interna adatta a sostenere carichi, generati durante la fissazione e dopo l'impianto dalla normale attività fisica e fisiologica, e favorire la rigenerazione del tessuto per

cui sono stati progettati. Un aspetto che rende la progettazione di questi reticoli complessa è la necessità di avere strutture sufficientemente resistenti da non rompersi, ma con proprietà geometriche e di rigidità simili al tessuto che dovrà ospitarlo. L'idea che le proprietà meccaniche degli *scaffold* debbano corrispondere alle proprietà del tessuto fornisce il punto di partenza per spiegare le esigenze e gli ostacoli che si affrontano in ingegneria dei tessuti. La difficoltà nasce per due motivi principali: vi è un intervallo enorme di modelli costitutivi per i diversi tessuti, (lineare elastico, elasticità non lineare, viscoelasticità...ecc.), e lo stesso tessuto è spesso modellabile solo utilizzandone più di uno. Inoltre i tessuti sono quasi sempre anisotropi, con rigidità molto diverse al variare della direzione. La meccanica dello *scaffold*, inoltre, non è l'unico fattore discriminante, ma tutti i processi chimici e biologici sono fortemente influenzati dalle proprietà del reticolo. Nonostante i progressi significativi sui processi di funzionalizzazione dell'interfaccia e lo sviluppo di nuovi materiali, ci sono ancora lacune significative sulla conoscenza dei fenomeni chimici superficiali, sul fattore di crescita, sulle caratteristiche di trasporto dei fluidi che consentano un'accelerazione nella formazione di uno specifico tessuto. Pertanto, riassumendo quanto brevemente descritto sopra, non vi sono linee guida che permettono di selezionare uno specifico materiale, una ben definita geometria e delle proprietà di permeabilità e diffusione specifiche di cui si deve tenere conto durante la progettazione dello scaffold.

Le uniche conoscenze che si hanno, ad oggi, sono requisiti generali che devono essere rispettati a seconda della categoria del tessuto: da quelli duri, come le ossa, a quelli molli o vascolari.

Le ricerche devono quindi generare competenze su queste strutture, partendo dai materiali, per poi passare alle caratteristiche meccaniche, che devono raggiungere il miglior compromesso tra tecnologie utilizzabili e riproduzione delle proprietà anatomiche, senza dimenticare gli aspetti chimici e biologici che garantiscono l'effettiva rigenerazione del tessuto.

5.2 Scaffold per la rigenerazione di tessuti ossei: stato dell'arte

5.2.1 Composizione e proprietà dell'osso

L'osso è un materiale composito naturale con una struttura fortemente gerarchica (Figura 104), per cui ogni suo livello possiede funzioni chimiche, meccaniche e biologiche differenti. Prendendo in considerazione solo la macrostruttura dell'osso

è possibile distinguere due zone principali: una parte che provvede a fornire la flessibilità ossea (osso trabecolare) e una parte che conferisce resistenza e tenacità alla struttura (osso corticale).

Entrambe le parti, in realtà, sono costituite da due tipi di tessuto che si distinguono tra loro per la disposizione delle fibre di collagene: ordinate (tessuto lamellare) o non ordinate (tessuto non lamellare). Il tessuto osseo non lamellare è più elastico e meno resistente, mentre quello di tipo lamellare risulta più organizzato, con le fibre di collagene che si dispongono parallelamente e per strati sovrapposti. Il tessuto di tipo lamellare costituisce la quasi totalità dell'osso corticale e buona parte di quello trabecolare (o spugnoso).

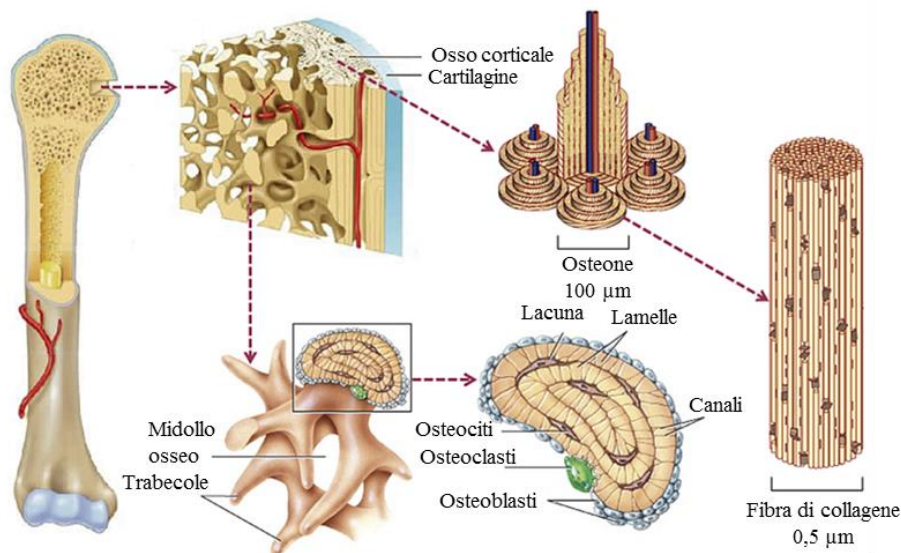


Figura 104: Struttura gerarchica dell'osso (47).

La parte trabecolare delle ossa, che rappresenta il 20% della massa scheletrica, ne garantisce la leggerezza, ma come si è detto non è adatto a sopportare sollecitazioni meccaniche forti. La porosità che può assumere l'osso spugnoso e che è riempita dal midollo osseo, può andare dal 50% al 90% ed è fortemente legata all'età, al genere o al manifestarsi di patologie ossee. L'osso corticale, invece, ricopre tutta la porzione esterna dell'osso ed è resistente e compatto, con porosità comprese tra il 3% e il 5%. Facendo riferimento a quanto detto nel paragrafo precedente, per intervenire tramite ingegneria tissutale sull'osso è necessario innanzi tutto conoscerne le proprietà meccaniche. In Tabella 27 sono riportati i valori medi relativi a modulo di rigidezza,

tensione di snervamento e tensione di rottura dell'osso corticale e trabecolare misurati da diversi autori (47) (48) (49) (50) (51) (52) (53).

Tabella 27: Caratteristiche meccaniche dell'osso corticale e trabecolare.

		Modulo di rigidezza [GPa]		Tensione di snervamento YS [MPa]		Tensione di rottura UTS [MPa]	
		Trazione	Compressione	Trazione	Compressione	Trazione	Compressione
Osso corticale	Valor medio	16,2	17,8	92,8	138,9	115,5	179,5
	Dev. Std.	2,6	1,2	7,8	12,7	15,6	25,7
Osso trabecolare	Valor medio	0,02 – 0,4				1,8-11,6	

Tra le varie proprietà biomeccaniche (rigidezza, resistenza, creep e fatica), il modulo elastico è quello che suscita il maggiore interesse per la ricerca, essendo il valore di riferimento per diagnosticare diverse patologie ossee e, soprattutto, ragione di una serie di problematiche relative agli impianti artificiali.

Gli impianti utilizzati per riparazioni o sostituzioni di parti ossee sia fisse che articolari sono prodotti in leghe metalliche e quindi hanno rigidezze che variano da 110 GPa, se il materiale è titanio o una sua lega, fino a 210 GPa per le leghe di CoCr; si parla quindi di differenze tra modulo di Young dell'osso e quello dell'impianto pari ad un ordine di grandezza. Queste differenze sono a causa dei fenomeni di stress shielding: il componente metallico ad elevata rigidezza supporta tutte le sollecitazioni, mentre l'osso risulta scarico e quindi tende ad atrofizzarsi causando la mobilizzazione e al fallimento dell'impianto.

5.2.2 Scaffold per osteointegrazione

Negli ultimi 40 anni, per realizzare sui dispositivi ortopedici una rugosità superficiale che favorisse la stabilità dell'impianto e la crescita del tessuto osseo si è ricorso prevalentemente a tecniche di deposizione di rivestimenti. Tra quelli esistenti si possono individuare: incollaggio, sinterizzazione o diffusione di sfere metalliche; spruzzatura a caldo di superfici metalliche porose; diffusione di schiume metalliche (4). Tuttavia, questi metodi di rivestimento presentano alcune limitazioni intrinseche, tra cui la scarsa aderenza con il substrato, spessori non uniformi e/o

insufficienti a favorire l'effettiva crescita di tessuto osseo e una adeguata compatibilità biomeccanica.

Fatte queste precisazioni è però necessario sottolineare che, nella maggior parte delle applicazioni ortopediche, utilizzare come superficie di contatto un componente solido comporta degli squilibri biomeccanici rilevanti tra il dispositivo di impianto e il tessuto osseo circostante, con una conseguente distribuzione delle sollecitazioni sfavorevole all'interfaccia osso-impianto.

Con lo sviluppo delle tecnologie additive si è aperta la possibilità di progettare queste strutture in modo da renderle adatte all'applicazione descritta.

I fattori chiave per la progettazione degli *scaffolds*, utilizzando tecnologie additive, sono quindi legati alla selezione del grado di porosità, della dimensione dei pori e della loro inter-connettività. La possibilità di scegliere queste caratteristiche geometriche è, infatti, la vera rivoluzione che la stampa 3D può apportare in questo tipo di applicazione.

Tuttavia gli effetti che si ottengono al variare di questi fattori sulla prestazione delle strutture reticolari sono di difficile interpretazione e talvolta sono tra loro contrastanti. La rigenerazione ossea in vivo coinvolge il reclutamento di cellule dai tessuti circostanti e una successiva vascolarizzazione che permette il trasporto di sostanze nutrienti e dei fattori di crescita, quindi un'elevata porosità può facilitare questi processi e aiutare la crescita dell'osso. Dall'altra parte, pori troppo grandi rendono la fabbricazione più complessa e meno ripetibile, compromettendo fortemente la resistenza e la stabilità delle strutture.

Nella loro ricerca Taniguchi et al. (54) hanno affrontato il problema relativo alla dimensione ottimale dei pori di impianti reticolari in titanio, ottenuti tramite SLM. Gli autori hanno studiato tre tipi di strutture caratterizzate dalla stessa densità finale (65%), ma ottenute con diversi valori di dimensione del poro e spessore degli elementi portanti. La dimensione dei pori, calcolata come diametro equivalente, era 300, 600 e 900 μm . I risultati ottenuti mostrano una maggiore capacità di fissazione nel caso di pori di diametro 600 μm e 900 μm rispetto a quelli di 300 μm ; questo risultato è stato spiegato mostrando che la vascolarizzazione del reticolo è favorita dalla larghezza dei pori. Gli autori hanno poi evidenziato che tra 600 e 900 μm la condizione ottimale si raggiungeva nel primo caso, quindi anche la superficie specifica ha un peso non trascurabile: un aumento della superficie sulla quale possono ancorarsi le cellule migliora la capacità di fissazione. Questo studio ha posto

le basi per la campagna sperimentale svolta in questo progetto di tesi, i cui risultati saranno mostrati nei paragrafi successivi.

5.3 Minime dimensioni

Come accennato nel paragrafo precedente la dimensione dei pori deve essere molto piccola ($< 1 \text{ mm}$) e di conseguenza gli elementi della cella saranno molto snelli ($< 500 \text{ }\mu\text{m}$) per garantire una certa interconnettività. Le dimensioni però sono un potenziale limite tecnologico perché il laser ha un diametro nominale dello spot di $50 \text{ }\mu\text{m}$, ma come si è visto nei capitoli precedenti le temperature in gioco sono molto alte quindi l'isoterma di fusione è molto maggiore al diametro dello spot ($\approx 110 \text{ }\mu\text{m}$ nel CoCrMo). Inoltre si deve tener conto dei fenomeni di sinterizzazione della polvere e della rugosità intrinseca dei componenti SLM. Per questo motivo prima di procedere alla progettazione dei campioni reticolari si è scelto di fare una campagna sperimentale per individuare le potenzialità di questo processo in relazione a componenti di dimensioni molto piccole. A questo scopo sono stati fabbricati dei parallelepipedi con la dimensione della base quadrata variabile e altezza costante pari a 10 mm (Tabella 28).

Tabella 28: Parametri utilizzati per le misure di dimensione minima.

Campione	Dimensioni [μm]	Potenza [W]	Velocità [mm/s]	Fluenza [J/mm^3]
1	80x80	110	1100	83,3
		150	800	156,3
2	100x100	110	1100	83,3
		150	800	156,3
3	120x120	110	1100	83,3
		150	800	156,3
4	150x150	110	1100	83,3
		150	800	156,3
5	200x200	110	1100	83,3
		150	800	156,3
6	250x250	110	1100	83,3
		150	800	156,3
7	300x300	110	1100	83,3
		150	800	156,3
8	400x400	110	1100	83,3
		150	800	156,3
9	500x500	110	1100	83,3
		150	800	156,3

Per ciascuna geometria sono stati utilizzati due set di parametri a fluenza minore e maggiore di 100 J/mm^3 e per ogni combinazione sono stati costruiti 2 campioni.

Durante la fase di progettazione della prova è stato scelto di orientare i campioni in direzione verticale senza l'utilizzo di alcun tipo di supporto, mentre la strategia di scansione è stata studiata ad hoc su ciascun campione mantenendo, dove possibile, una distanza tra centro dello spot e bordo di $60 \mu\text{m}$, mentre nei provini con lato $< 120 \mu\text{m}$ si è previsto un solo passaggio del laser.

Dopo avere fabbricato i provini, le dimensioni reali della base del parallelepipedo, sia nella zona vicino alla piattaforma sia in prossimità della base superiore, sono state misurate tramite microscopio ottico. Dalla Figura 105 si vede chiaramente che sulla superficie dei campioni rimangono attaccati, per sinterizzazione, dei granelli di polvere non fusa che aumentano il volume del parallelepipedo e ne rovinano la qualità superficiale. I risultati di tutte le misurazioni sono riportate in Tabella 29.

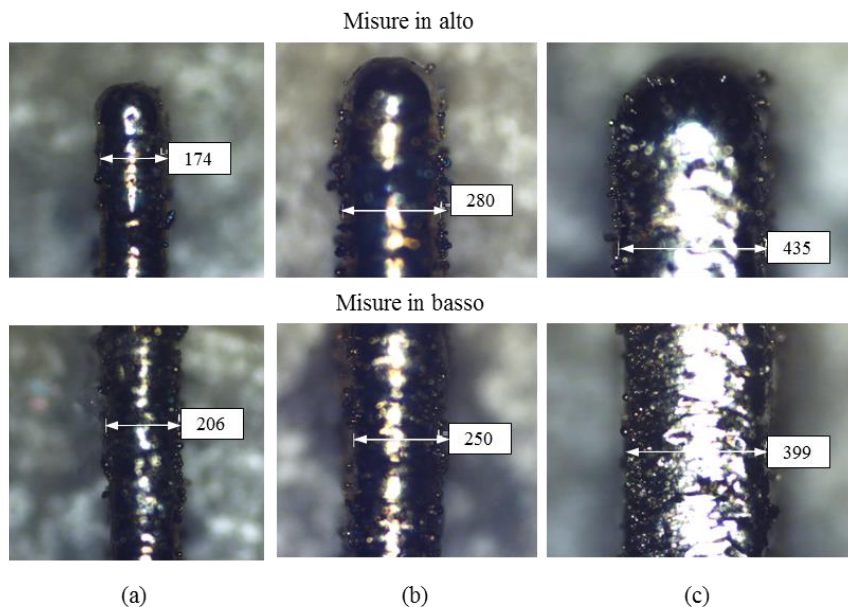


Figura 105: Immagini esemplificative relative alle dimensioni (μm) dei campioni 1 (a), 4 (b) e 8 (c) fabbricati con fluenza pari a $83,3 \text{ J/mm}^3$.

Tabella 29: Misure eseguite per valutare le minime dimensioni ottenibili con SLM.

Campione	Lato [μm]	Fluenza [J/mm^3]	Lato reale in alto (media) [μm]	Lato reale in basso (media) [μm]
1	80	83,3	172,5	209
		156,3	175	230
2	100	83,3	211,5	221,7
		156,3	183	205
3	120	83,3	179,3	176,8
		156,3	206	209
4	150	83,3	283,5	242,5
		156,3	260	285
5	200	83,3	317	292
		156,3	329,7	303
6	250	83,3	282	331
		156,3	387	408
7	300	83,3	401	367,5
		156,3	463,3	419
8	400	83,3	429	389,5
		156,3	492	477,5
9	500	83,3	573	540
		156,3	563	549

Dai dati contenuti in Tabella 29 e tramite l'ausilio dell'istogramma di Figura 106, in cui i valori ottenuti tra misura in alto e in basso sono stati mediati, si vede subito che in nessun caso sono state mantenute le quote nominali e che i valori minimi misurati sono nell'intorno di 200 μm . Inoltre, per tutti i campioni, ad esclusione di quello con lato 100 μm , un incremento della fluenza causa un incremento delle dimensioni.

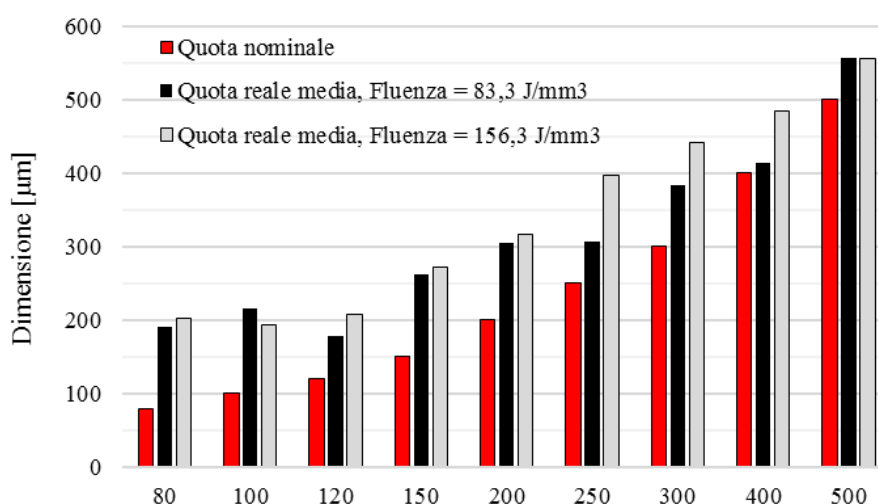


Figura 106: Confronto tra dimensioni nominali e reali di tutti i campioni per i due valori di fluenza.

I dati ottenuti sono stati successivamente ricalcolati come variazione percentuale dalla quota nominale e confrontati tra loro in Figura 107. Questo grafico mette in evidenza che all'aumentare della dimensione iniziale (da 80 μm a 500 μm), le misure reali si avvicinano a quelle nominali a prescindere dalla fluensa utilizzata.

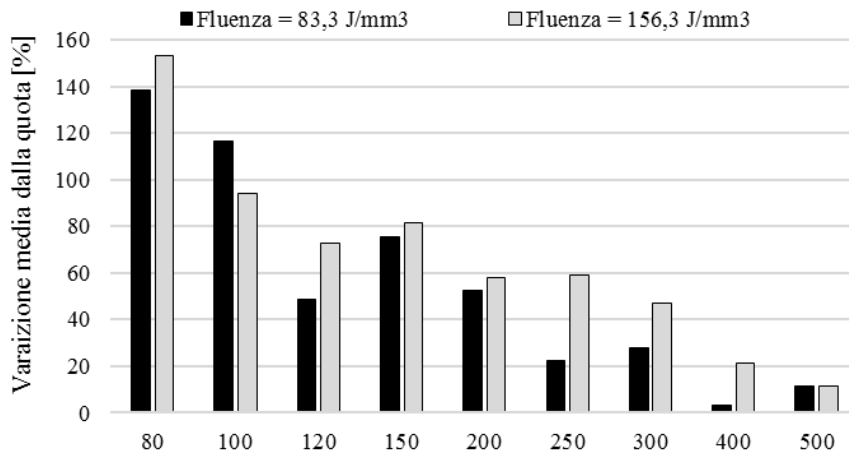


Figura 107: Variazione percentuale dalla quota nominale di tutti i campioni per entrambi i valori di fluensa.

La variazione dalla quota nominale passa dal 150 % a valori prossimi al 10 % per fluense pari a 156,3 J/mm³, e dal 140 % al 5 % per fluense pari a 83,3 J/mm³. Infine, l'ultimo aspetto che si voleva mettere in evidenza è la differenza di dimensione tra la zona vicina alla piattaforma e quella in alto.

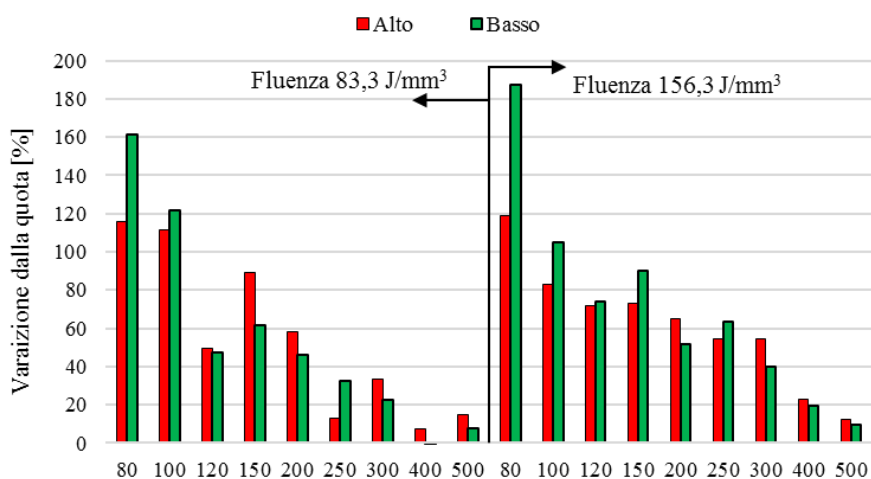


Figura 108: Variazione percentuale della quota vicino e lontano dalla piattaforma.

Come si vede dalla Figura 108, nel caso di fluenze pari a $156,3 \text{ J/mm}^3$ le dimensioni misurate in prossimità della piattaforma sono generalmente maggiori di quelle misurate in alto per i campioni di piccole dimensioni, mentre negli altri casi si hanno dimensioni crescenti verso l'alto. Ad esclusione dei campioni di lato $80 \text{ }\mu\text{m}$, comunque, è possibile trascurare questa variazione in quanto difficilmente controllabile.

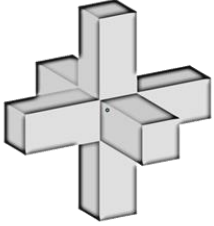
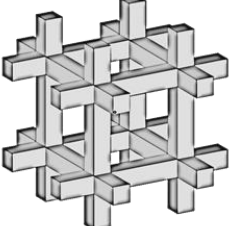
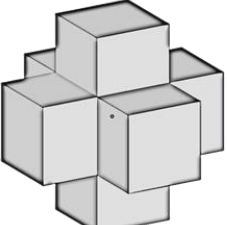
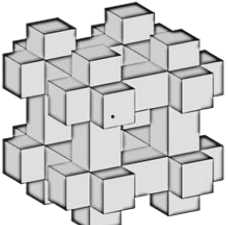
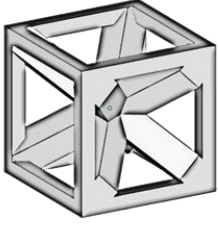
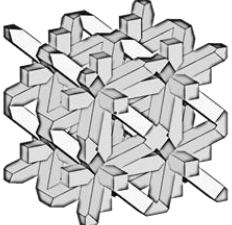
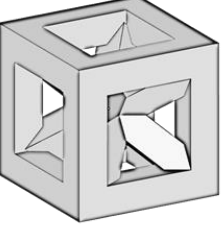
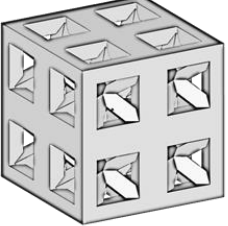
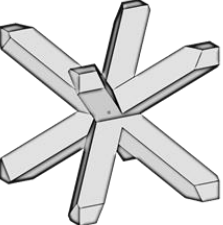

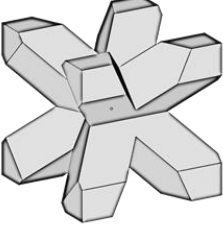
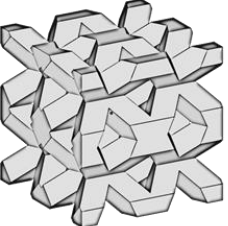
5.4 Strutture reticolari tramite SLM

Noti i limiti sulle dimensioni minime che possono essere ottenute tramite SLM, ovvero circa $200 \text{ }\mu\text{m}$, si è passati alla progettazione delle strutture reticolari. Questa fase sperimentale è legata principalmente alla creazione di una banca dati relativa alla variazione delle proprietà meccaniche delle strutture, a seconda della geometria scelta per la cella elementare e della porosità. Un paragrafo finale sarà invece dedicato alle prime prove di rigenerazione cellulare in vitro volte a testare alcune soluzioni di *scaffold* di cui si parlerà in seguito.

5.4.1 Scaffold in CoCrMo: prove di compressione

Le prime prove che sono state scelte per testare le strutture reticolari sono quelle di compressione e per progettare la campagna sperimentale si è fatto riferimento alla norma ISO 13314. La norma prevede la possibilità di utilizzare provini a base quadrata di lato maggiore o uguale alla dimensione massima dei pori, moltiplicata per un fattore 10 e un'altezza compresa tra la dimensione del lato e il doppio di questa. Seguendo queste indicazioni tutti i campioni sono stati fabbricati con dimensione della base pari a $12 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ e altezza di 15 mm , utilizzando i seguenti parametri di processo: potenza 130 W , velocità di scansione pari a 700 mm/s e distanza tra le tracce $0,06 \text{ }\mu\text{m}$. Le prove sono state eseguite tramite una pressa idraulica con cella di carico pari a 250 kN , impostando una velocità di spostamento pari a 1 mm/min per garantire una velocità di deformazione iniziale di $\approx 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Nella prima fase sperimentale sono state testate 9 strutture reticolari diverse che si differenziano per tipo di geometria e densità, mantenendo però la stessa dimensione della cella elementare, ovvero un cubo di lato uguale a 1. In Figura 109 sono riportati i disegni 3D di ciascuna unità elementare utilizzata e, per meglio comprenderne il reticolo finale è stata salvata anche un'immagine che rappresenta l'unione di 4 celle per ciascuna struttura.

	Cella elementare	Unione di 4 celle	Nome e Dimensioni
1			Nome cella: C^G Cella: 1 mm x 1 mm Dimensione della base dei montanti: 200 μm x 200 μm
2			Nome cella: C^P Cella: 1 mm x 1 mm Dimensione della base dei montanti: 300 μm x 300 μm
3			Nome cella: CD^G Cella: 1 mm x 1 mm Dimensione della base dei montanti: 200 μm x 200 μm
4			Nome cella: CD^P Cella: 1 mm x 1 mm Dimensione della base dei montanti: 300 μm x 300 μm
5			Nome cella: D^G Cella: 1 mm x 1 mm Dimensione della base dei montanti: 200 μm x 200 μm
6			Nome cella: D^P Cella: 1 mm x 1 mm Dimensione della base dei montanti: 300 μm x 300 μm

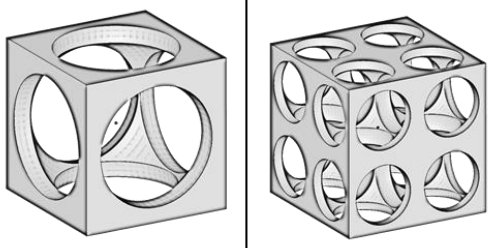
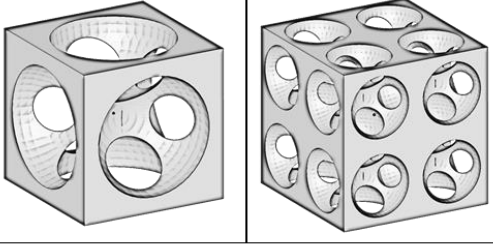
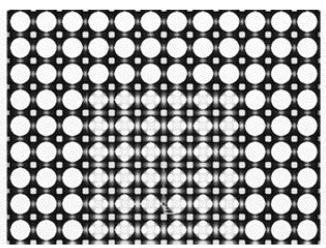
7		<p>Nome cella: S^G</p> <p>Cella: 1 mm x 1 mm</p> <p>Sfera al centro $\Phi = 1,1$ mm Sfere sui lati $\Phi = 0,8$ mm</p>
8		<p>Nome cella: S^P</p> <p>Cella: 1 mm x 1 mm</p> <p>Sfere sui lati $\Phi = 0,8$ mm</p>
9		<p>Nome campione: SU</p> <p>Utilizzo di S^P in un'area interna allo scaffold di 6 mm x 6 mm x h9 mm, mentre di S^G al contorno</p>

Figura 109: Rappresentazione delle strutture scelte per le prime prove di compressione.

Ciascuna di queste unità elementari è stata utilizzata per fabbricare 4-6 campioni per le prove di compressione e in Tabella 30 sono riportate la superficie, il volume e la densità.

Tabella 30: Caratteristiche relative a ciascuno scaffold fabbricato per le prove di compressione.

N°	Nome struttura	Superfici [mm ²]	Volume [mm ³]	Densità [%]
1	Cubica (C^G , C^P)	4188	224,6	10,4
2		6382	760,3	35,2
3	Cubica con diagonali (CD^G , CD^P)	11075	635,4	29,4
4		11052	1062,1	49,2
5	Diagonale (D^G , D^P)	9043	474,0	21,9
6		9818	927,7	42,9
7	Cubica a pori sferici (S^G , S^P)	5156	476,2	22,0
8		8498	617,4	28,6
9	Cubica a cerchi uniti (SU)	5657	497,4	23,0

Le prove di compressione hanno restituito i risultati mostrati in Figura 110. I valori della tensione di snervamento, del modulo di rigidezza e della tensione massima sono

calcolati come media di tutte le prove svolte, mentre la deviazione standard è stata aggiunta solo in relazione al modulo di rigidezza, in quanto negli altri due casi la deviazione calcolata è < 12 per tutti i gruppi di campioni e quindi difficilmente leggibile nell'istogramma.

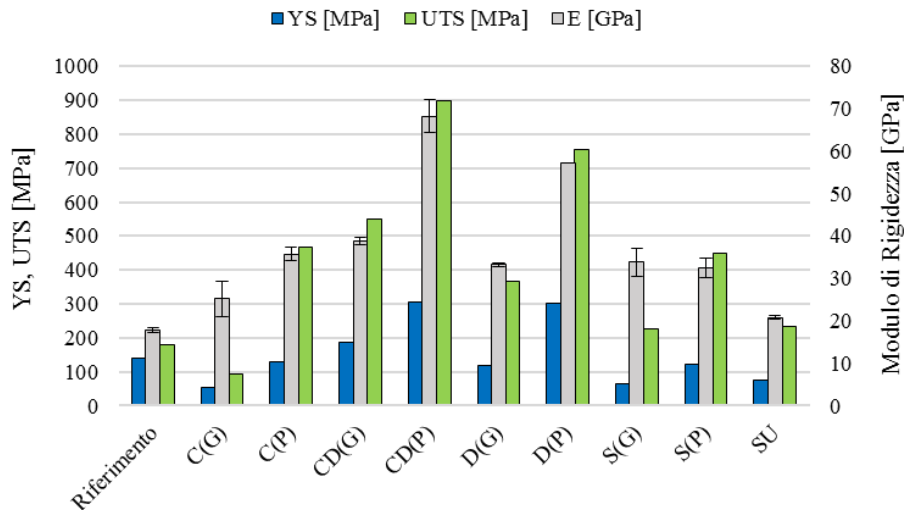


Figura 110: Risultati delle prime prove di compressione in termini di tensione di snervamento, modulo di rigidezza e tensione massima.

Come dati di riferimento sono stati utilizzati quelli di Tabella 27.

Per visualizzare più facilmente i dati, la Figura 111 propone un grafico a punti che mette in relazione la tensione di snervamento e il modulo di rigidezza di tutte le celle che sono state testate. Da questo diagramma è possibile affermare che:

- Aumentando la dimensione dei montanti di ciascuna cella elementare da 200 μm (G) a 300 μm (P) la resistenza dello *scaffold* aumenta qualunque sia la geometria di partenza. L'effetto è particolarmente pronunciato per le strutture diagonali.
- Considerazioni analoghe a quelle del punto precedente valgono anche per la rigidezza, ad esclusione della geometria cubica a pori sferici (S). In quest'ultimo caso, in effetti, non cambia solo lo spessore del montante, ma la geometria della cella elementare nel suo complesso.
- Per l'applicazione di interesse i risultati ci portano ad escludere la necessità di fabbricare la struttura CD. Questa scelta deriva da fatto che le resistenze

e le rigidzze ottenute sono eccessivamente alte, quindi la complicazione geometrica (e di conseguenza tecnologica) non è giustificabile.

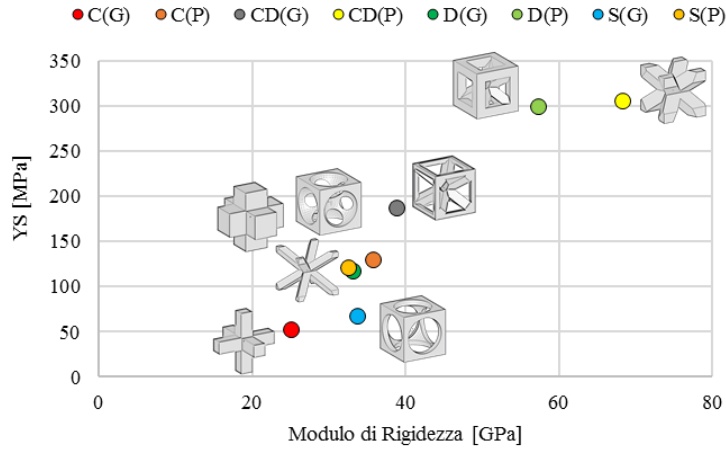


Figura 111: Tensione di snervamento e rigidzza delle strutture testate.

Un passo ulteriore per la comprensione dei dati ottenuti è quello di definire un legame tra la densità iniziale della struttura e le caratteristiche meccaniche ottenute. Per questo motivo in Figura 112 sono mostrati i diagrammi di correlazione tra la tensione di snervamento (a) e il modulo di rigidzza (b) con la densità di ciascuna struttura. Dai diagrammi si vede chiaramente che un aumento di densità implica un aumento delle proprietà meccaniche, ma non in modo lineare come ci si aspettava.

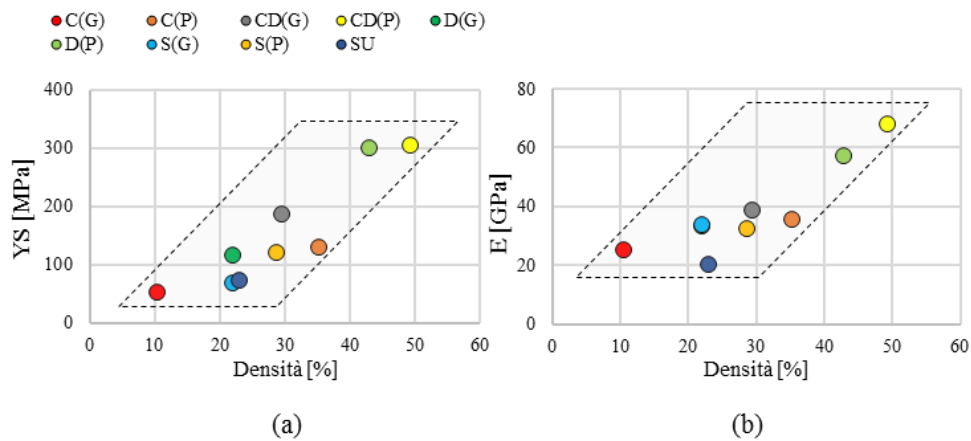


Figura 112: Legame tra la tensione di snervamento (a) e il modulo di rigidzza (b) con la densità della struttura.

Per questo motivo è stato scelto di fare una campagna sperimentale per valutare quali fossero le densità reali di queste strutture e con quale peso la geometria iniziale della cella elementare potesse influire sulla variazione di densità.

I campioni, fabbricati esattamente con gli stessi parametri e le stesse geometrie descritte per le prove di compressione sono stati accuratamente pesati e da questa misura sono stati fatti i calcoli relativi alla densità reale delle strutture. I risultati, confrontati con quelli teorici, sono riportati in Figura 113.

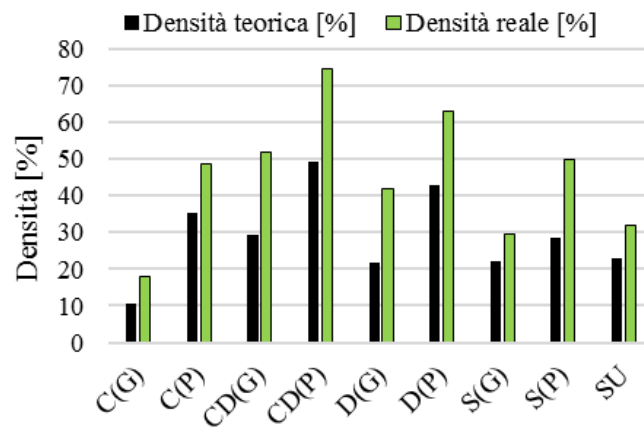


Figura 113: Confronto tra densità teorica e reale delle strutture reticolari.

Il grafico mette in evidenza che i campioni reali hanno una densità sempre maggiore di quella teorica, a causa dei limiti tecnologici già descritti nel paragrafo relativo alle dimensioni minime ottenibili. Le variazioni raggiungono picchi del 24% per la struttura cubica con diagonali nella versione (P).

Noti questi risultati sono stati nuovamente plottati i valori della tensione di snervamento e del modulo di rigidità in funzione della densità, questa volta reale: come si vede in Figura 114 la correlazione è evidentemente più lineare.

Guardando il diagramma di Figura 115 è possibile dividere le strutture in 3 categorie:

- Il reticolo cubico e quello cubico con pori sferici nelle versioni ‘G’ mantengono la densità molto vicina a quella teorica (variazioni < 10 %). Questo significa che sono geometrie adatte alla fabbricazione SLM.
- I reticoli diagonali e la versione più densa di quello cubico si trovano in una situazione intermedia, in cui la variazione di densità è compresa tra il 10 - 20 %. Questa situazione deve essere ottimizzata.

- Le strutture in cui la variazione di densità è $> 20\%$ possono ritenersi poco adatte alla fabbricazione SLM e quindi possono essere escluse.

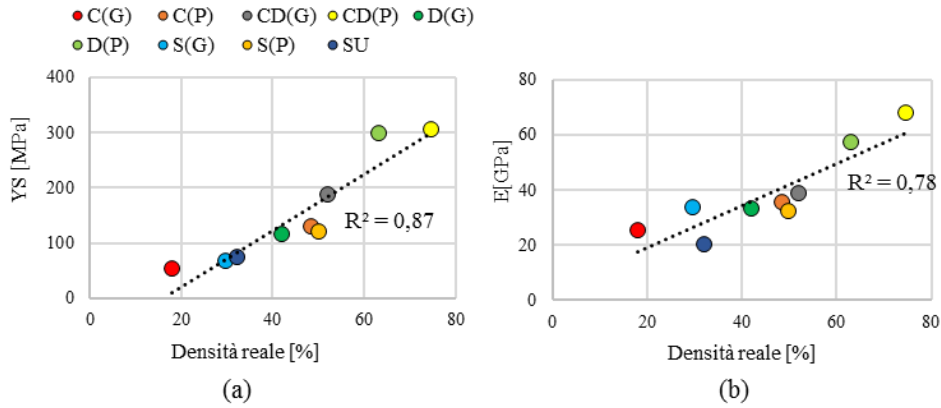


Figura 114: Legame tra la tensione di snervamento (a) e il modulo di rigidezza (b) con la densità reale della struttura.

Riassumendo i dati raccolti fino a questo momento si è scelto di indagare con maggiore attenzione la struttura di tipo diagonale perché rispetto alle altre non si allontana eccessivamente dai valori di riferimento e soprattutto è quella che geometricamente permette delle variazioni che possono avvicinarsi alle esigenze tecnologiche. La struttura D è stata quindi modificata e disegnata in 4 ulteriori versioni, che sono mostrate in Figura 116, e le caratteristiche geometriche degli *scaffold* corrispondenti sono specificate in Tabella 31.

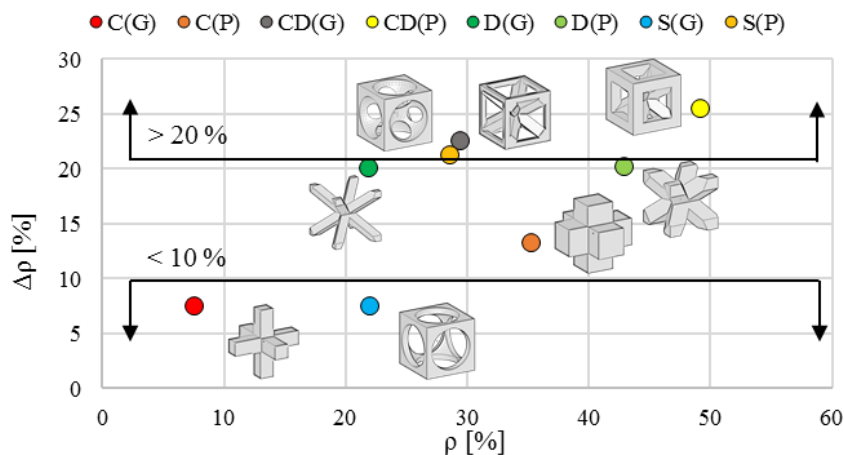


Figura 115: Incremento della densità rispetto a quella teorica al variare della geometria della cella elementare.

Sono stati nuovamente fabbricati 4 campioni per ciascuna struttura reticolare (esempio in Figura 117) utilizzando gli stessi parametri di processo e sono state eseguite le prove di compressione.

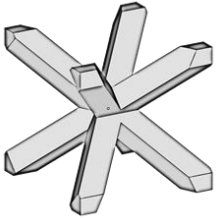

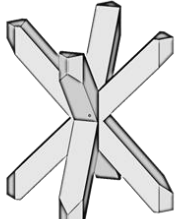
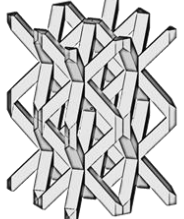
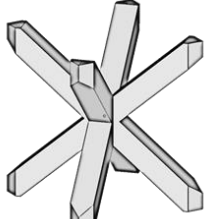
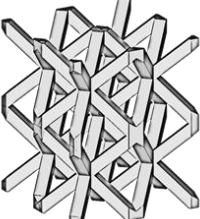
10-11			<p>Nome cella: D^X-D^{XX}</p> <p>Cella: 1,2 mm x 1,2 mm 1,5 mm x 1,5 mm</p> <p>Dimensione della base dei montanti: 200 μm x 200 μm</p>
12			<p>Nome cella: D^{XL}</p> <p>Cella: 1,2 mm x 1,2 mm x 1,5 mm</p> <p>Dimensione della base dei montanti: 200 μm x 200 μm</p>
13			<p>Nome cella: D^L</p> <p>Cella: 1 mm x 1 mm x 1,5 mm</p> <p>Dimensione della base dei montanti: 200 μm x 200 μm</p>

Figura 116: Rappresentazione delle strutture diagonali modificate.

Tabella 31: Caratteristiche relative a ciascuno scaffold fabbricato per le prove di compressione.

N°	Nome struttura	Superfici [mm^2]	Volume [mm^3]	Densità [%]
1	Diagonale (D^X)	6230	343,9	15,9
2	Diagonale (D^{XX})	4263	229,2	10,6
3	Diagonale (D^{XL})	5549	303,7	14,1
4	Diagonale (D^L)	7430	387,2	17,9

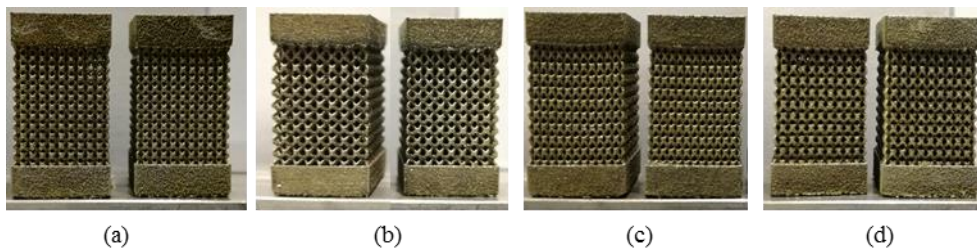


Figura 117: Scaffold prima delle prove di compressione (a) D^X , (b) D^{XX} , (c) D^{XL} , (d) D^L .

I risultati di queste prove sono riassunti tramite il grafico di Figura 118. Aumentando la dimensione della cella elementare senza variare lo spessore degli elementi portanti della cella, la densità diminuisce e questo porta ad una diminuzione di rigidità e resistenza. Cambiando il rapporto tra i lati della cella, che da cubica diventa a forma di parallelepipedo, l'effetto è analogo ma meno accentuato. Tutti i campioni hanno evidenziato lo stesso modo di rottura (Figura 119) e guardando i grafici tensione equivalente-allungamento (esempio in Figura 120) si conferma che le strutture portanti hanno una rottura fragile e questa avviene prima dell'effetto di densificazione tipico di strutture porose sottoposte a compressione.

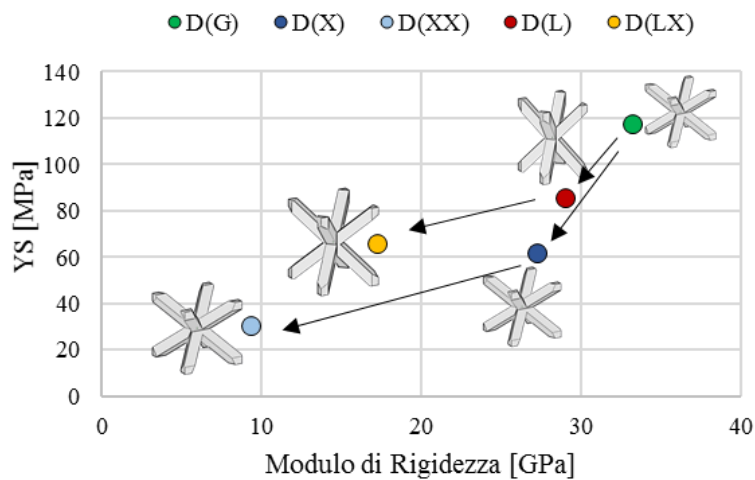


Figura 118: Tensione di snervamento e rigidità delle nuove strutture diagonali.

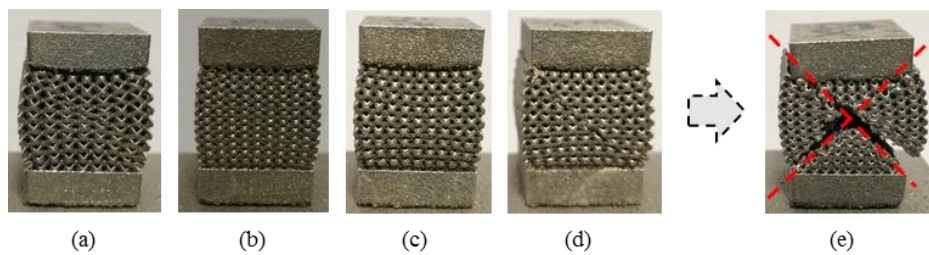


Figura 119: Fotografia degli scaffold dopo le prove di compressione (a) D^X , (b) D^{XX} , (c) D^{XL} , (d) D^{XL} e modo di rottura (e).

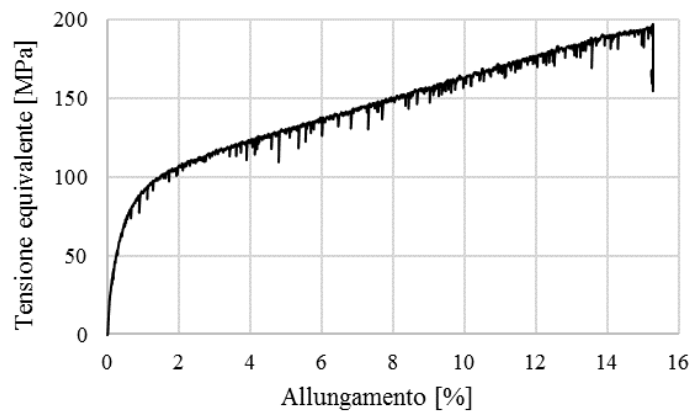


Figura 120: Grafico tensione equivalente-allungamento relativo ad uno dei campioni D^X .

Riassumendo tutti i dati ottenuti e facendo riferimento alla Figura 121, che mostra la variazione in percentuale delle proprietà meccaniche degli scaffold rispetto a quelle di riferimento per l'osso corticale, le prove di compressione ci hanno permesso di definire alcuni importanti confini:

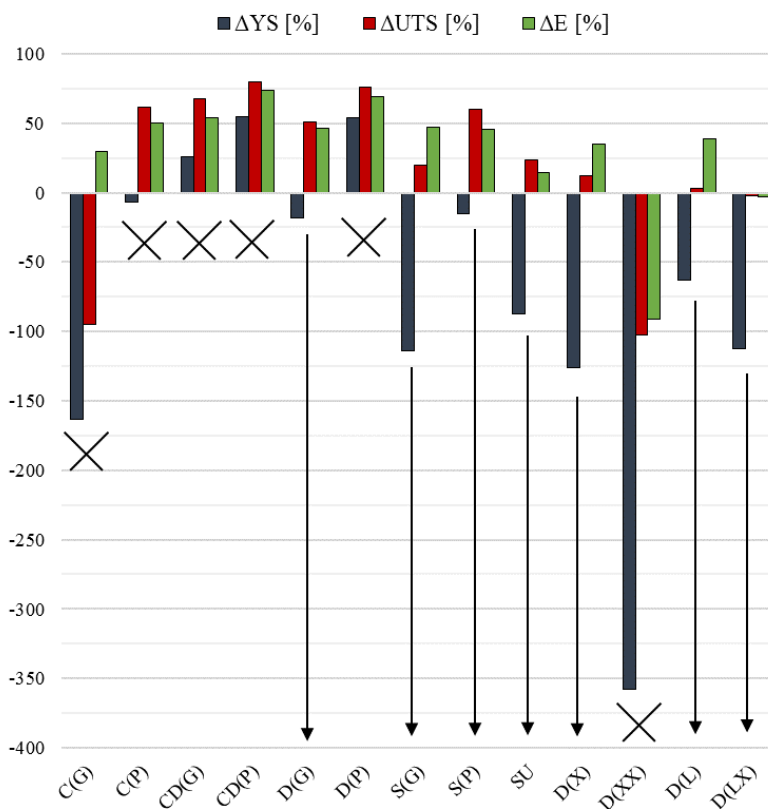


Figura 121: Variazione delle proprietà meccaniche degli scaffold testati rispetto a quelle di riferimento per l'osso corticale: esclusione di alcune strutture.

- Le strutture a densità maggiore (C^P , CD^P , CD^G , D^P) hanno resistenza e rigidità troppo elevata e quindi possono essere escluse. Alcune di esse hanno dimostrato di essere anche poco adatte alla fabbricazione SLM, in quanto la densità reale si discosta in maniera molto pronunciata da quella teorica.
- Strutture troppo porose (C^G , D^{XX}) hanno resistenze e rigidità troppo basse, quindi ancora una volta non possono essere considerate adatte a questa applicazione.
- Nessuna delle strutture con densità intermedia è in grado di riprodurre le proprietà dell'osso. Il nostro obiettivo però non è riprodurre precisamente queste caratteristiche, ma è avere un ventaglio di possibilità sul quale testare il comportamento cellulare e comprendere quale sia il miglior compromesso tra le proprietà dell'impianto metallico artificiale, quelle dell'osso corticale e infine quelle dell'osso trabecolare.
- Le strutture ritenute più adatte all'applicazione, sulla base di questi primi risultati sono quindi: D^G , D^X , D^L , DL^X , S^G e S^P

Per arricchire le conoscenze sul comportamento meccanico delle strutture reticolari alcune delle strutture considerate interessanti a valle delle prove di compressione sono state utilizzate per le prove di trazione.

5.4.2 Prove di trazione

Per effettuare le prove di trazione sulle strutture reticolari si è scelto di fabbricare dei campioni come quelli rappresentati in Figura 122, in cui la sezione relativa al tratto utile è stata sostituita con uno scaffold cilindrico di diametro 13,5 mm (per mantenere la stessa area dei provini di compressione) e altezza 15 mm. Con questa configurazione sono state testate le strutture reticolari riproposte in Tabella 32.

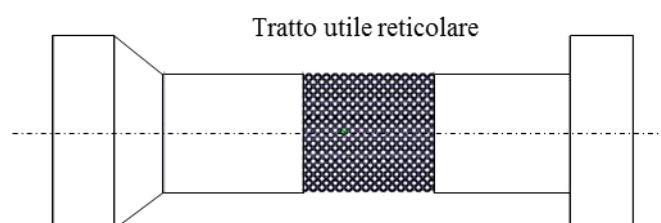


Figura 122: Provino di trazione per i test sulle strutture reticolari

Tabella 32: Strutture reticolari utilizzate per le prove di trazione.

N°	Nome struttura	Densità [%]
1	Diagonale (D^G)	21,9
2	Diagonale (D^X)	15,9
3	Diagonale (D^L)	17,9
4	Cubica a pori sferici (S^G)	22,0

I risultati delle prove di trazione sono riassunti attraverso i due grafici di Figura 123. Le strutture testate coprono un range di valori molto interessante per questo tipo di prove, avvicinandosi maggiormente ai valori di riferimento, rispetto a quando visto per le prove di compressione. In particolare le strutture D^L e S^G hanno una tensione di snervamento e una rigidezza molto simile a quelle dell'osso corticale se sottoposto a carichi di trazione. Per quanto riguarda le tensioni massime, invece tutte le strutture mostrano valori molto inferiori a quelli relativi all'osso, fino al 50% nel caso di S^G .

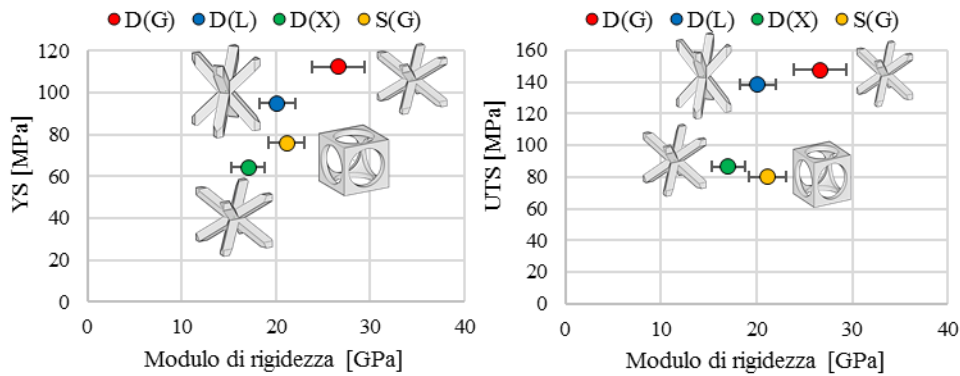


Figura 123: Tensione di snervamento e tensione massima in relazione al modulo di rigidezza dei campioni di trazione.

Unendo i risultati ottenuti con le prove compressione a quelli relativi alle prove di trazione, le strutture che più si avvicinano ai requisiti richiesti sono: D^L e S^G .

5.5 Campagna di vitalità e proliferazione cellulare

5.5.1 Scelta e fabbricazione dei campioni

A valle delle prime prove di caratterizzazione meccanica si è scelto di iniziare i test biologici per verificare l'effetto di questi ambienti sulla vitalità delle cellule. A questo proposito si è scelto di procedere utilizzando 4 geometrie:

- 1) Struttura di riferimento (Figura 124a): riproduce la superficie di una protesi di caviglia commerciale (BOX ®). Tale superficie presenta delle sfere metalliche tangenti alla componente articolare, ottenute per fusione a cera persa e poi ricoperte con resina epossidica. Il diametro di queste sfere oscilla tra 0,9 mm e 1 mm e la distribuzione è casuale. Sulla base di queste misure la superficie è stata riprodotta come mostrato in Figura 124a.
- 2) Riproduzione di un osso trabecolare (Figura 124b).

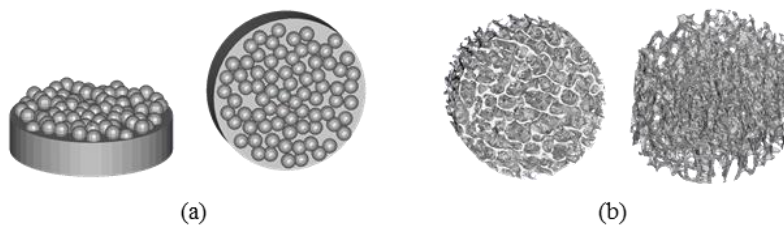


Figura 124: Riproduzione della superficie della una protesi commerciale BOX ® (a) e di un osso trabecolare (b).

La geometria dell'osso trabecolare è stata ottenuta tramite micro-CT ed è stata scelta, tra le diverse scansioni effettuate, la trabecola di un osso sano che potesse essere rappresentativa di una condizione anatomica standard. Dalla micro-CT si sono ottenute le seguenti informazioni:

- Densità dell'osso trabecolare = 17,02%
- Spessore medio della trabecola = 150 μm
- Dimensione media dei pori = 670 μm

- 3) Dato che la produzione di questi campioni è stata fatta contemporaneamente alla seconda fase di caratterizzazione meccanica, le due geometrie a reticolo controllato che sono state scelte appartengono al primo gruppo di prove (Tabella 30); tra le strutture note sono state selezionate la D^G e S^G (Figura 125) in quanto la densità teorica risultava più vicina a quella della trabecola.

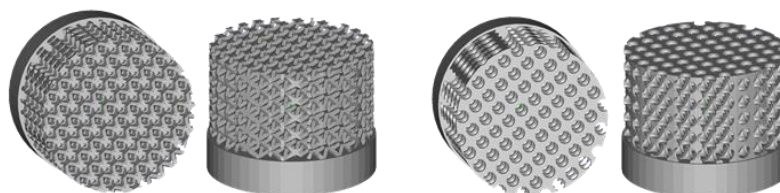


Figura 125: Strutture reticolari a geometria e porosità controllata scelte per le prove di colonizzazione cellulare.

In questa prima fase sperimentale si è quindi scelto di procedere valutando se, a parità di densità della struttura, le cellule preferiscono un ambiente a porosità variabile, come nel caso delle trabecole, o se la colonizzazione è agevolata da una struttura reticolare regolare.

Utilizzando le 4 geometrie selezionate sono stati fabbricati 20 campioni di diametro 9 mm e altezza 5 mm con una base di supporto alta 2 mm, per facilitare la rimozione del campione dalla piattaforma (Figura 126).

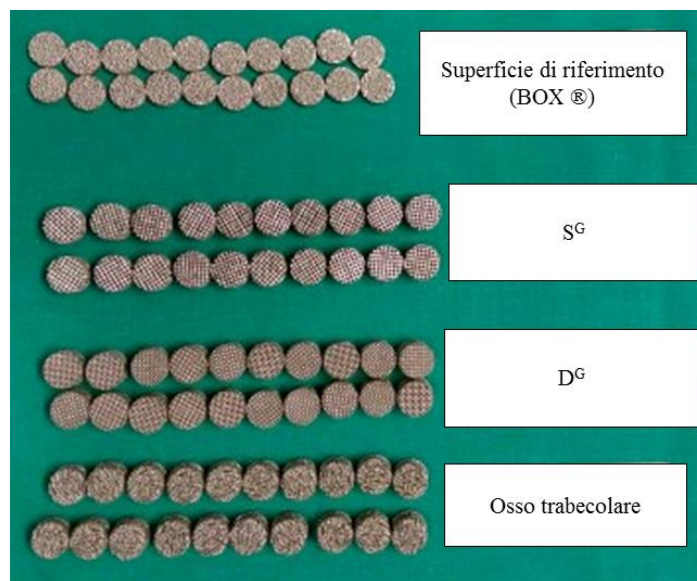


Figura 126: Campioni fabbricati per le prove biologiche.

Dopo la stampa tutti i provini sono stati lavati tramite pulitrice ad ultrasuoni con un ciclo di 1 ora e poi sono stati osservati al SEM per misurare le dimensioni reali dei pori e delle strutture portanti. In Figura 127 sono mostrate alcune immagini relative ai provini S^G; la dimensione media dei pori circolari (di cui un esempio è riportato in Figura 127a) è risultata pari a 785 μm quindi molto vicina al valore impostato da disegno (800 μm). Tutta la superficie libera del reticolo, però, è caratterizzata dalla presenza di particelle di polvere non fusa che si sono sinterizzate alle pareti (Figura 127b). Questo difetto di processo è stato riscontrato in tutti i provini e per tutte le geometrie fabbricate e quindi dovrà essere affrontato prevedendo una lavorazione successiva alla fabbricazione additiva. Tale tematica non verrà affrontata durante questa fase sperimentale, ma rivestirà un ruolo fondamentale negli sviluppi futuri legati al progetto.

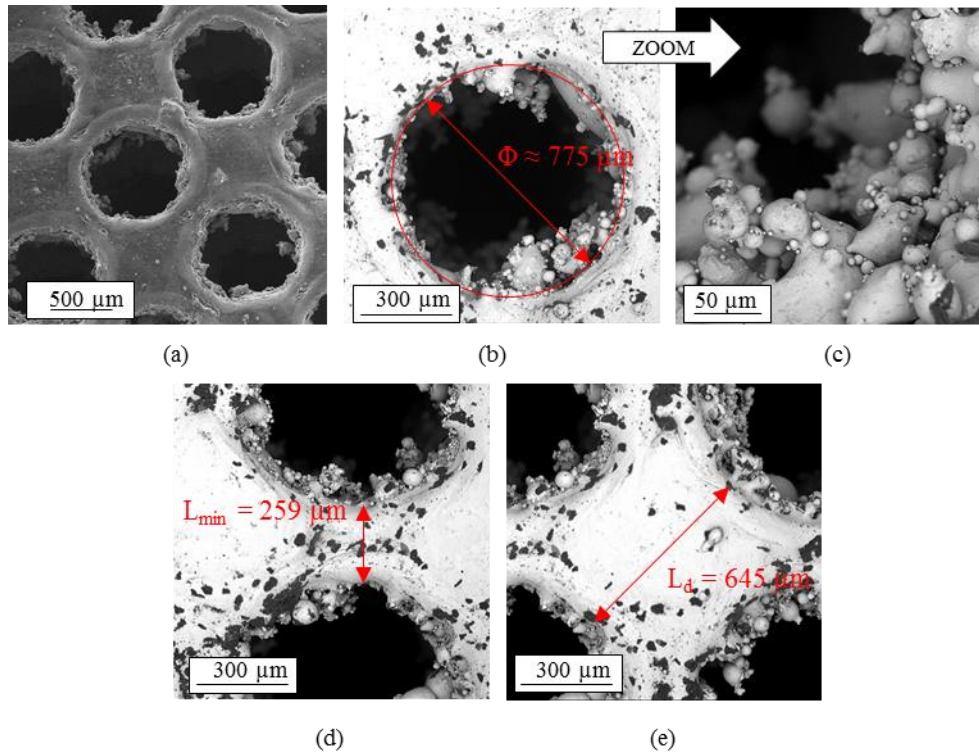


Figura 127: Immagini SEM dei campioni con struttura S^G : porosità imposta (a-b), relativo ingrandimento (c) e dimensioni della struttura portante (d-e).

Per quanto riguarda la dimensione della struttura portante del reticolo la variazione media rispetto al progetto originale oscilla tra il 30 e il 40 %, sempre in positivo rispetto al riferimento, nelle zone di dimensione minore, mentre nelle zone a superficie maggiore la variazione è inferiore al 10%. Le Figura 127(c,d) mostrano un esempio relativo a queste quote e il confronto deve essere fatto, rispettivamente, con lo spessore nominale pari a 200 μm e la diagonale pari a 620 μm .

Per quanto riguarda i reticoli diagonali (D^G) due immagini sono mostrate in Figura 128: in questo caso il poro dovrebbe avere una forma quadrata con diagonale pari a 720 μm , ma l'immagine (a) mostra che, anche escludendo il volume occupato dalle particelle non fuse, una delle due diagonali ha lunghezza inferiore a quella nominale con un errore dell'80%. Questa variazione, rilevata anche per altre porosità, evidenzia un limite tecnologico non trascurabile nel riprodurre vuoti a base quadrata di piccole dimensioni. Come nel caso precedente, invece, la dimensione delle strutture varia nell'intorno del 30% (Figura 128b).

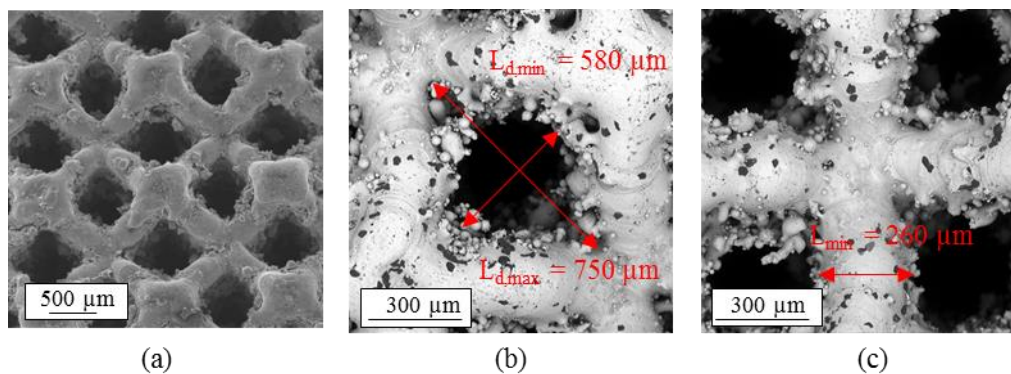


Figura 128: Immagini SEM dei campioni con struttura D^G : struttura a basso ingrandimento (a), porosità imposta (b) e dimensione della struttura portante (c).

Passando alla geometria che riproduce la forma dell'osso trabecolare si possono osservare le stesse problematiche messe in luce precedentemente. In questo caso inoltre non è possibile fare confronti diretti relativi alla dimensione media delle trabecole rispetto al disegno originale, quindi la Figura 129 mostra in modo più qualitativo la struttura ottenuta.

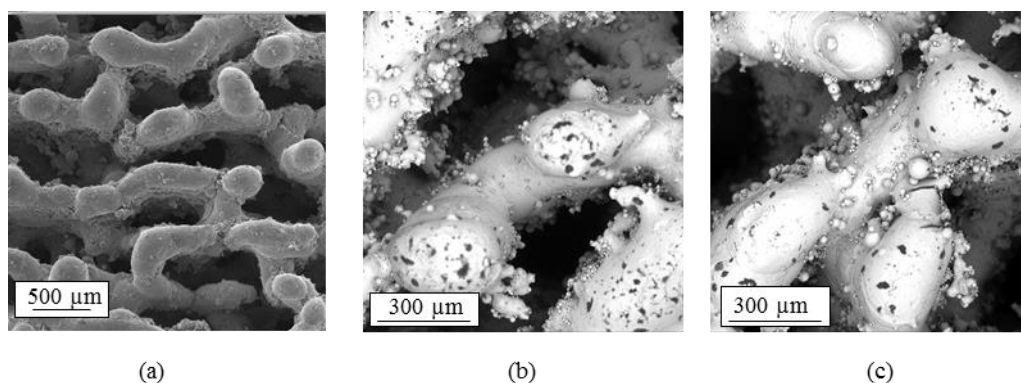


Figura 129: Immagini al SEM relative ai campioni con geometria trabecolare: struttura a basso (a) e alto (b-c) ingrandimento.

Infine, in Figura 130 sono mostrate due immagini relative alla superficie utilizzata come riferimento dello stato dell'arte e relativa alla protesi commerciale BOX®. In questo caso, vista la semplicità geometrica della forma rispetto alle altre strutture, si evidenziano anche un minor numero di difetti legati ai granelli di polvere non fusi, seppure la loro presenza non è trascurabile. Per questo tipo di geometria è interessante notare come la conformazione del componente per fusione di strati successivi sia evidente alle analisi al SEM: la sfera mostrata in Figura 130b è

un'approssimazione geometrica data dalla sovrapposizione di tante superfici circolari a diametro decrescente con l'altezza.

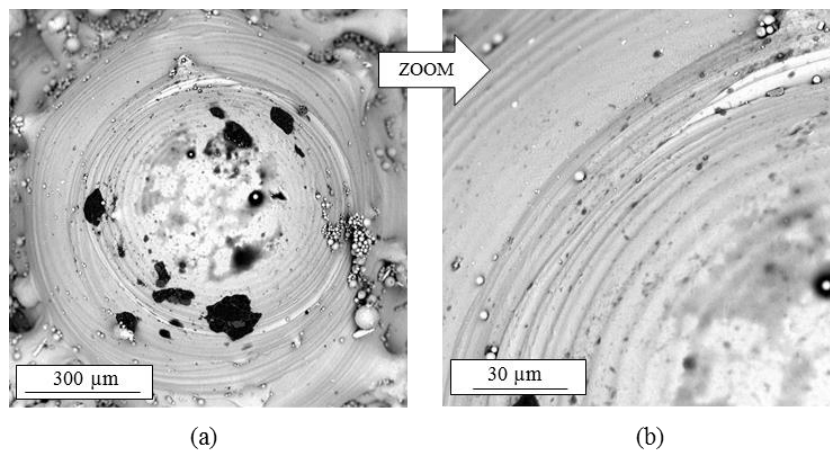


Figura 130: Superficie di riferimento (BOX®) che mostra a basso (a) ed alto (b) ingrandimento la sovrapposizione degli strati.

A valle dell'analisi micrografica, i campioni sono stati sterilizzati a vapore, per poi essere sottoposti alle prove biologiche descritte nel prossimo paragrafo.

5.5.2 Test di bio-attività

Per eseguire i test di vitalità cellulare sono state utilizzate delle colture cellulari, ovvero dei sistemi semplificati utilizzati per mantenere vive le cellule in vitro. Queste culture sono generalmente di facile reperibilità e sono relativamente economiche, inoltre rendono più facile la standardizzazione e la riproducibilità sperimentale. In un sistema in vitro è possibile mantenere cellule di diversa origine, dai batteri ai lieviti fino a colture primarie di cellule animali e linee cellulari; naturalmente cellule di organismi diversi richiedono condizioni di crescita specifiche. Poiché all'interno dell'organismo esistono specifici sistemi di controllo che regolano funzioni vitali come la nutrizione, il controllo del pH e il mantenimento della giusta temperatura, la coltivazione di cellule in vitro deve avvenire assicurando il mantenimento delle stesse condizioni chimico-fisiche. Per garantire che queste condizioni elementari vengano mantenute, le cellule rimangono immerse in opportuni terreni di coltura e mantenute all'interno di incubatori.

Per queste prove sono state utilizzate delle cellule simil-osteoblastiche (Saos-2:ATCC) mantenute in terreno DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium)

modificato con l'aggiunta del 10% di siero fetale bovino (FBS), 100 U/ml di penicillina, 100 µg/ml di streptomina, 2mM L-glutammina (Sigma-Aldrich, Arklow, Ireland), 50 µg/ml

di acido ascorbico e 2 µg/ml di β-glicerofosfato. Il terreno è stato mantenuto in condizioni standard: 37°C, 5 % CO₂ / 95% aria e atmosfera umida.

Prima della semina cellulare tutti i campioni sono stati lavati con acqua distillata e immersi nel terreno di coltura per 2 ore.

Ciascuno scaffold è stato posizionato all'interno di una capsula di diametro 10 mm contenente 2 mL di terreno di coltura (Figura 131) e la biocompatibilità cellulare è stata valutata seminando 5·10⁵ cellule su ciascun campione.

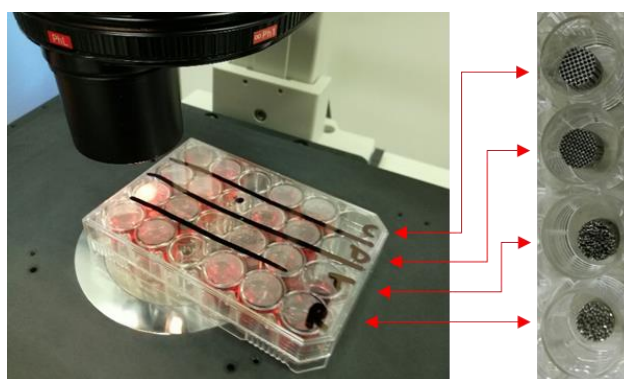


Figura 131: Setup sperimentale delle prove di vitalità.

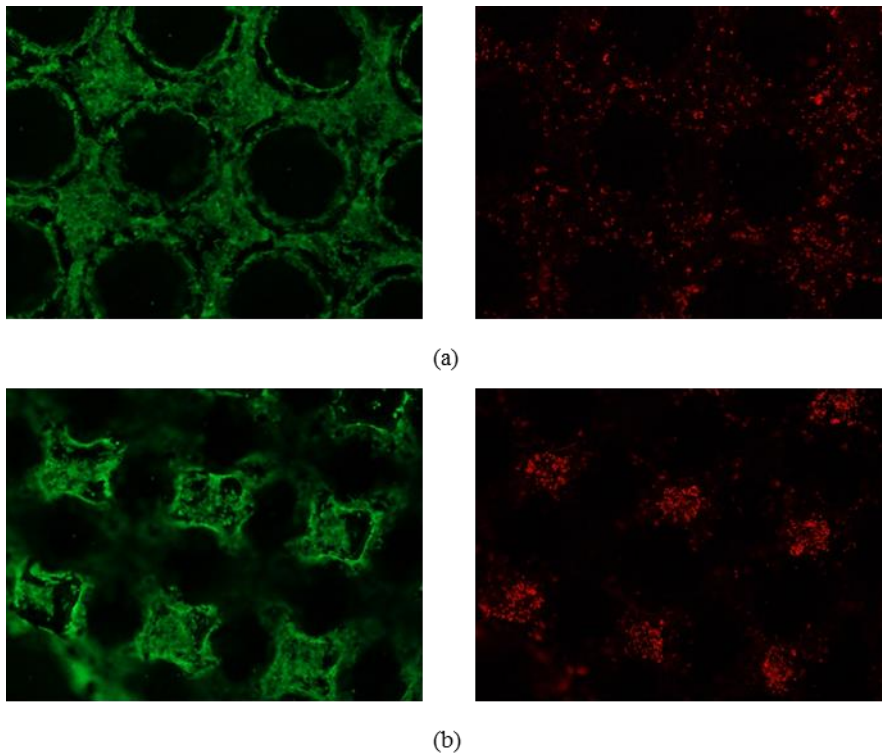
Dopo 24 h dalla semina ciascun campione è stato spostato in una nuova capsula e mantenuto in coltura per 2 settimane; in questo modo tutti i test sono stati fatti considerando solo le cellule adese al materiale e non quelle rimaste sul fondo della prima capsula.

La vitalità cellulare è stata osservata dopo 24 h e dopo 2 settimane dalla semina tramite il metodo LIVE/DEAD® (Molecular Probes, Eugene, OR, USA), ovvero basando i dati su misure di fluorescenza. I campioni sono stati osservati al microscopio impostando parametri di prova adatti all'osservazione della fluorescenza: eccitazione/emissione a 488/530 nm per la visualizzazione della fluorescenza verde (cellule vive) e 530/580 per vedere la fluorescenza rossa (cellule morte).

Per quantificare la vitalità cellulare è stato additivato alla cultura dei campioni e ad un terreno di riferimento, il reagente AlamarBlue; poi le piastre sono state mantenute in incubatore per 4 h a 37 °C.

AlamarBlue è un colorante che incorpora un indicatore per ossidoriduzione (REDOX) che cambia colore in risposta alla riduzione chimica del mezzo di crescita, provocata dalla crescita cellulare. La fluorescenza è stata letta tramite un lettore di piastre (Victor X2030, Perkin Elmer) con una lunghezza d'onda compresa tra 530-590 nm da parte di un lettore di micro piastra ed è espresso in unità di fluorescenza relativa (RFU).

I risultati ottenuti dopo 24 h dalla semina sono mostrati in Figura 132.



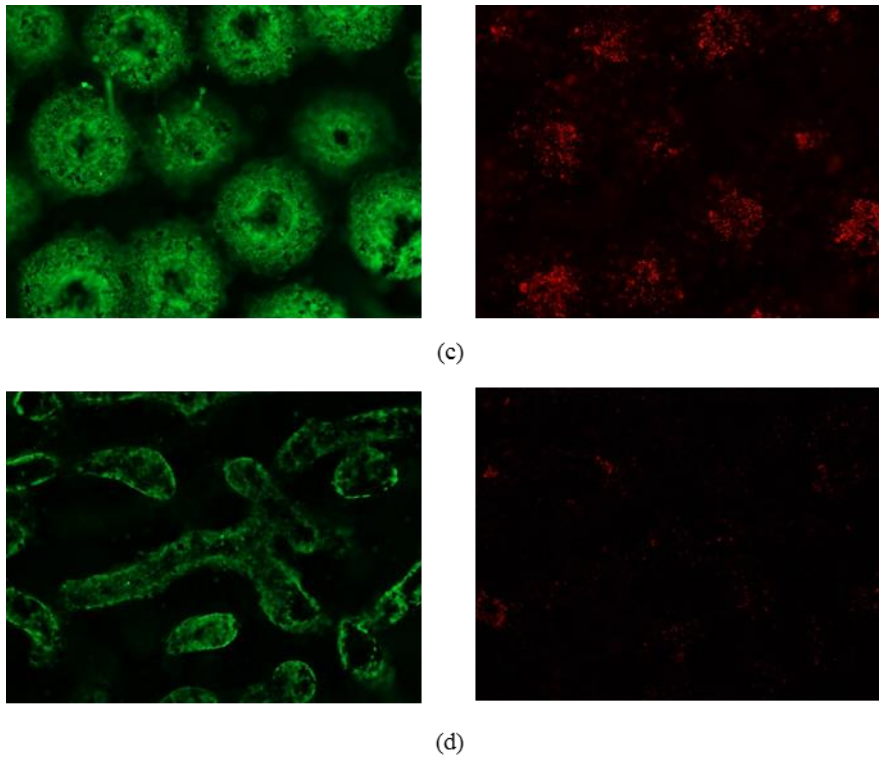


Figura 132: Esame di vitalità delle cellule dopo 24h su tutte le strutture: S^G (a), D^G (b), riferimento commerciale (c) e struttura trabecolare (d). A sinistra le cellule vive e a destra quelle morte (immagini a 4X).

Dalle prime immagini si desume che tutti gli ambienti sono in prima istanza idonei allo sviluppo cellulare, sebbene la struttura S^G mostri delle disomogeneità nella distribuzione delle cellule sulla superficie.

A 2 settimane dalla semina la situazione osservata era quella di Figura 133. Per ciascuna struttura sono riportate, come nel caso precedente, le immagini relative alla stessa area, in cui si vedono le cellule vive (in verde) e le cellule morte (in rosso). Inoltre, a sinistra è stata inserita l'immagine salvata a 24 ore per confrontare i mutamenti temporali.

Le micrografie evidenziano che c'è stato un effettivo aumento del numero di cellule vive e questo indica che il substrato risulta adatto alla loro crescita. I risultati meno positivi sono stati rilevati nel caso di geometria S^G , mentre le altre 3 famiglie di *scaffold* non mostrano differenze significative.

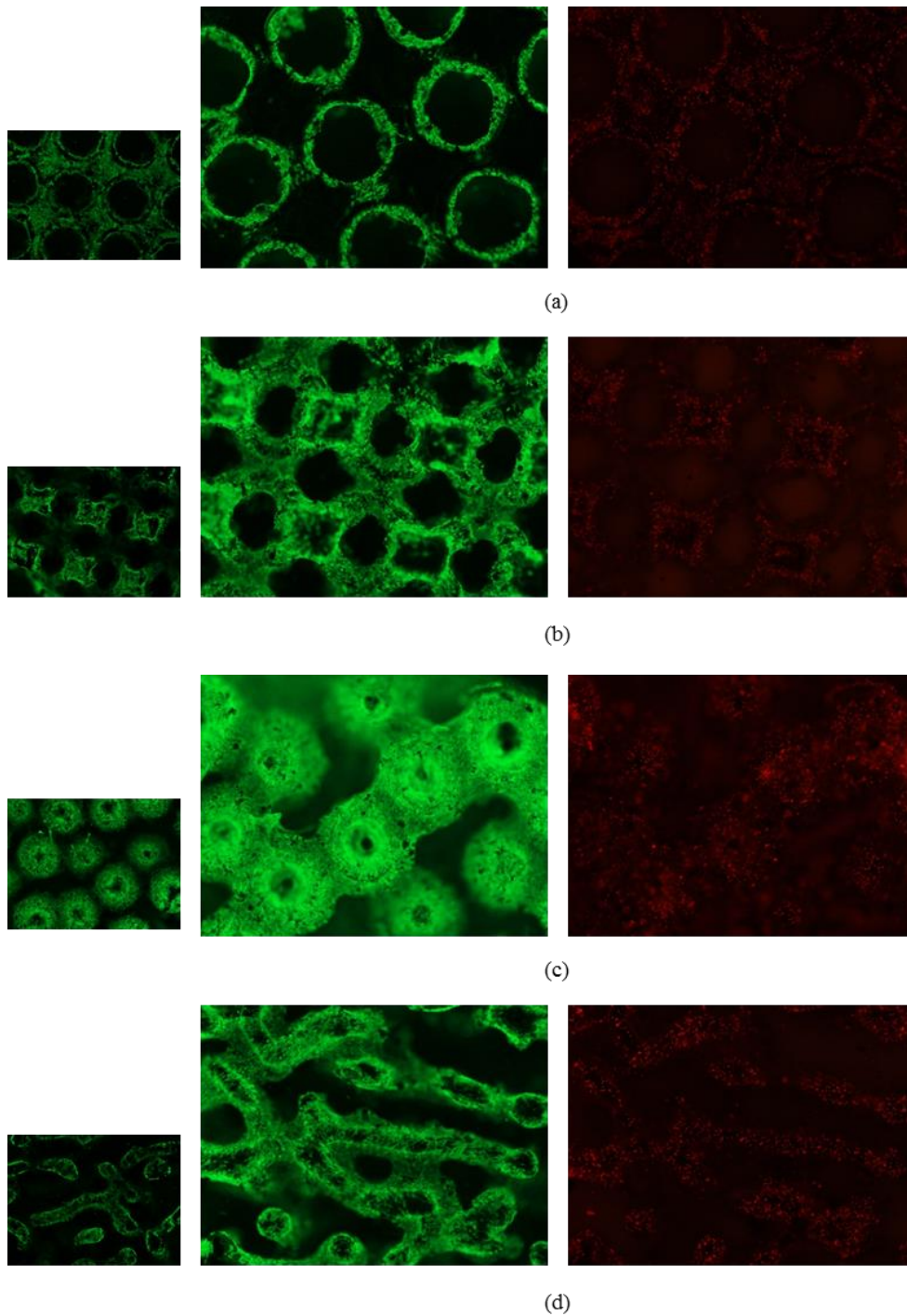


Figura 133: Esame di vitalità delle cellule dopo 2 settimane: S^G (a), D^G (b), riferimento commerciale (c) e trabecolare (d). A sinistra le cellule vive e a destra quelle morte (immagini a 4X).

Per fare una prima valutazione sulla possibilità che le cellule trovino realmente adatto l'ambiente tridimensionale fabbricato e quindi che decidano di penetrarvi all'interno, sono state scattate una serie di fotografie anche al fianco dei campioni e

in Figura 134 sono riportati due esempi relativi alla geometria S^G e a quella trabecolare. In entrambi i casi si vede che le cellule si sono aggrappate a tutta la superficie a disposizione.

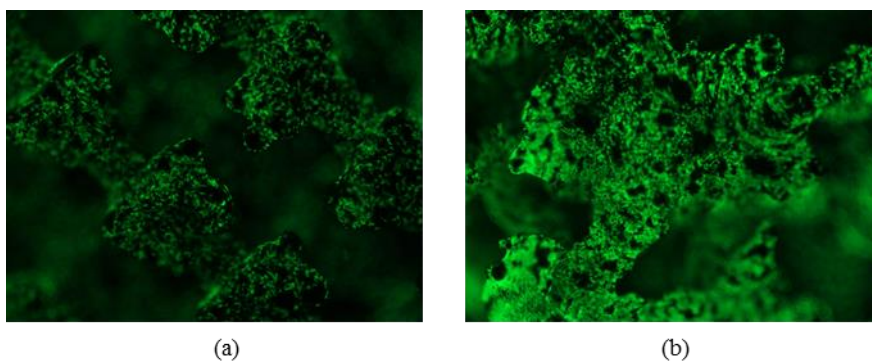


Figura 134: Immagine (4X) del fianco dei campioni S^G (a) e trabecolare (b).

Alla luce di questi risultati si è scelto di confrontare la superficie totale delle 3 strutture reticolari per valutare se esiste una possibile correlazione tra vitalità e area di ancoraggio; i campioni con la superficie di riferimento sono stati esclusi per via della forma “quasi bi-dimensionale” di questa geometria rispetto alle altre. I risultati sono mostrati in Tabella 33.

Tabella 33: Superficie utile dei campioni reticolari utilizzati per le prove di vitalità.

Struttura	Superficie [mm ²]
S^G	970,96
D^G	1603,035
Trabecola	1388,74

Come ci si aspettava da quanto riportato nel Paragrafo 5.2.2 (54), i risultati sembrano fortemente correlati alla superficie libera totale.

Le strutture che rispondono meglio dal punto di vista dell’interfaccia cellula-reticolo, risultano quelle che hanno una superficie totale maggiore: la trabecola e la diagonale. Questo risultato, che comunque necessita di maggiori conferme, si pone come obiettivo nella corretta progettazione dei reticoli per l’osteointegrazione.

5.6 Il progetto finale della protesi

Tutti i risultati ottenuti fino a questo momento sono stati integrati per disegnare, progettare e fabbricare un prototipo di protesi completa. Riassumendo quanto dimostrato con le prove sperimentali svolte è possibile affermare che:

- Il miglior compromesso tra resistenza meccanica, qualità superficiale (rugosità) e accuratezza dimensionale è stato ottenuto dividendo il volume della protesi in due parti, ciascuna da stampare con parametri di processo differenti. Il volume superficiale, più sottile, viene fabbricato utilizzando basse fluenze che garantiscono minori variazioni di quota, rispetto al disegno originale (Figura 54), e minori rugosità (Figura 56). Inoltre utilizzando questi parametri energetici sono state evidenziate una maggior resistenza ad usura (Figura 81) e a corrosione (Figura 85). Il volume interno, invece, viene fabbricato utilizzando fluenze elevate che assicurano una maggior densità del manufatto e di conseguenza resistenze meccaniche superiori (Figura 63).
- Dallo studio delle strutture reticolari, un buon risultato nel riprodurre le proprietà meccaniche dell'osso corticale (Figura 110) è stato ottenuto con i reticoli diagonali (D^G) e sferici (S^G). Queste strutture sono state sottoposte a prove biologiche per valutare la vitalità cellulare e sono state confrontate con una riproduzione fedele di osso trabecolare. I primi risultati hanno messo in evidenza che il reticolo D^G , caratterizzato da una superficie libera totale maggiore rispetto a S^G , è un ambiente più adatto alla proliferazione cellulare.

Per i motivi elencati sopra il prototipo di protesi finale è stato progettato con le seguenti caratteristiche:

- Volume interno: 150 W, 900 mm/s e distanza tra le tracce di 0,06 mm.
- Volume esterno, di spessore pari a 200 μ m: 90 W, 1200 mm/s e distanza tra le tracce pari a 0,06 mm (Figura 135).
- Superfici a contatto con l'osso estruse di 1 mm e riempite con strutture reticolari diagonali (D^G) fabbricate con gli stessi parametri della superficie solida della protesi.

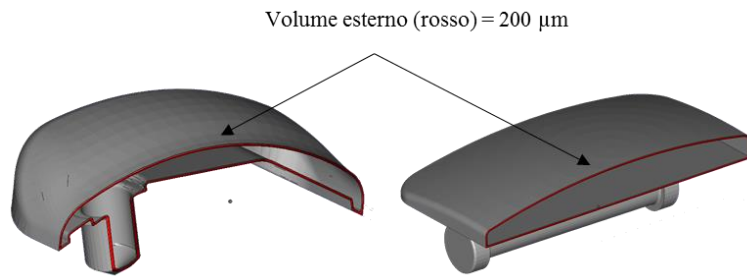


Figura 135: Divisione in due volumi delle componenti protesiche.

Il disegno 3D definitivo delle due componenti protesiche è mostrato in Figura 136, mentre il componente ottenuto è visibile in Figura 137.

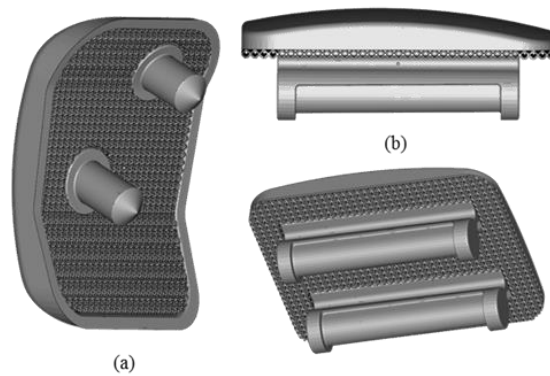


Figura 136: CAD delle componenti protesiche (a) talare e (b) tibiale con inclusa la superficie reticolare per l'osteointegrazione.

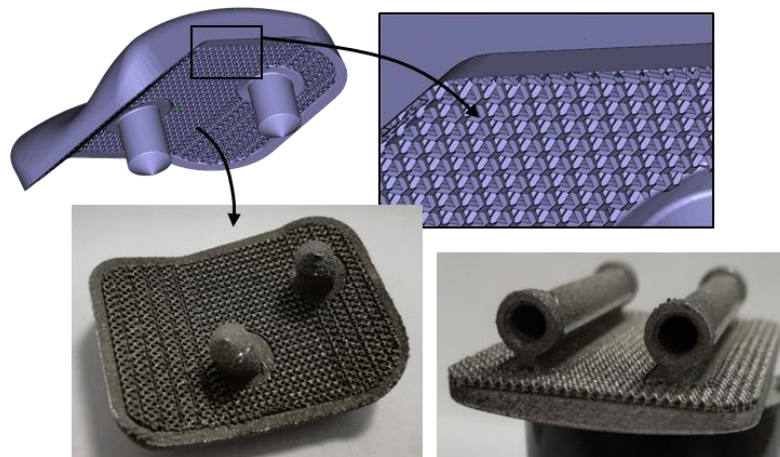


Figura 137: Dal CAD al componente fabbricato tramite SLM: la componente talare.

Capitolo sesto

6. INOX 316L: caratterizzazione e applicazioni di componenti fabbricati tramite SLM

Introduzione

L'acciaio inossidabile a basso contenuto di carbonio AISI 316L ha trovato, nel campo della fabbricazione additiva, un campo di applicazioni molto ampio. Questo materiale, infatti, è conforme alla normativa sui prodotti alimentari e quindi è storicamente molto utilizzato nell'industria del packaging alimentare e allo stesso tempo è considerato un acciaio biocompatibile quindi ha largo utilizzo in campo medico. Entrambi i settori sono particolarmente interessanti alla stampa 3D e quindi l'esigenza di studiare le caratteristiche di prodotti 3D fabbricati in INOX 316L è alta. Nello specifico, in questa tesi lo studio dell'INOX 316L è legata allo strumentario chirurgico che, nell'ottica della personalizzazione delle protesi, dovrà adattarsi a queste esigenze ed essere a sua volta fabbricato con tecniche additive.

6.1 Caratterizzazione della polvere

Le polveri utilizzate per la caratterizzazione di componenti in AISI 316L sono state acquistate da LPW® e, come nel caso precedente, sono vendute con diametri compresi tra 15-45 μm e geometria sferica. Anche in questo caso le polveri sono state osservate al SEM (Figura 138) e la composizione chimica è stata analizzata tramite uno spettrometro di massa (GDOES) (Figura 139 e Tabella 34).

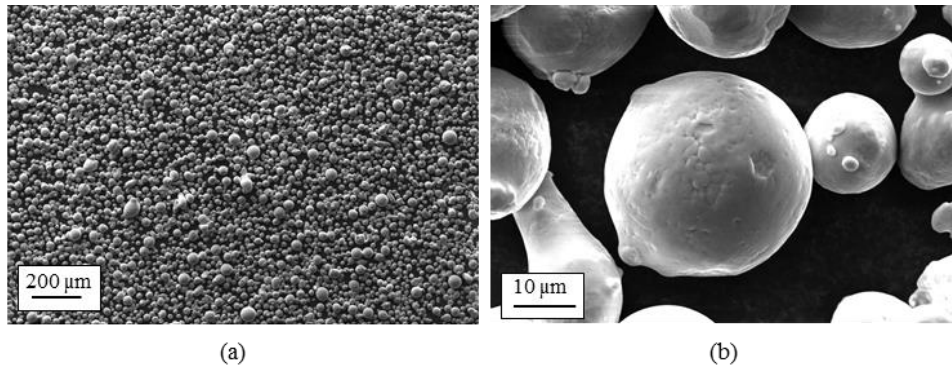


Figura 138: Micrografie al SEM delle polveri di INOX 316L a basso (a) ed alto (b) ingrandimento.

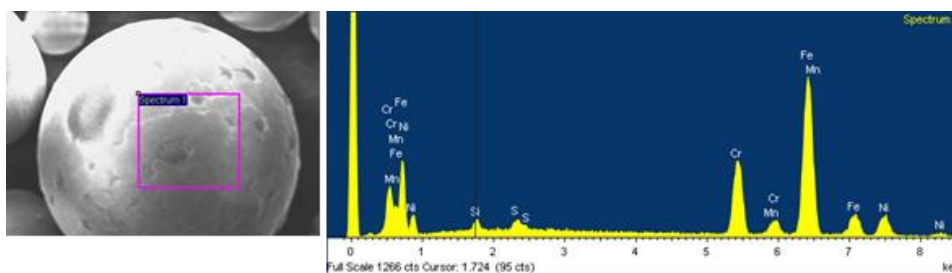


Figura 139: Esempio di spettro rilevato sulle polveri di 316L.

Tabella 34: Composizione chimica media rilevata tramite GDOES [wt,%].

C	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	P	S	Si	Fe
0.008	17.49	0.066	1.22	2.78	12.58	0.016	0.007	0.65	Bal

6.2 Prove preliminari

Come per la lega CoCrMo, anche nel caso di AISI 316L la caratterizzazione di componenti SLM è stata fatta partendo dalla fabbricazione di parallelepipedi di dimensione 20 mm x 30 mm x 6 mm.

A valle dei risultati già ottenuti precedentemente, in questo caso si è scelto di utilizzare un solo spessore del layer, pari a 20 µm.

I parametri di processo utilizzati per la produzione dei parallelepipedi sono riportati in Tabella 35 e per ciascuna combinazione sono stati fabbricati 2 campioni.

La strategia di scansione e la disposizione dei campioni sulla piattaforma è analoga a quella vista nel Capitolo quarto.

Tabella 35: Parametri di processo utilizzati per la fabbricazione di parallelepipedi in AISI 316L.

N°	Potenza [W]	Velocità [mm/s]	Distanza tra tracce [mm]	Spessore [mm]	Fluenza [J/mm ³]
1	70	500	0,06	0,02	116,67
2	70	700	0,06	0,02	83,33
3	70	900	0,06	0,02	64,81
4	70	1200	0,06	0,02	48,61
5	90	500	0,06	0,02	150,00
6	90	700	0,06	0,02	107,14
7	90	900	0,06	0,02	83,33
8	90	1200	0,06	0,02	62,50
9	110	500	0,06	0,02	183,33
10	110	700	0,06	0,02	130,95
11	110	900	0,06	0,02	101,85
12	110	1200	0,06	0,02	76,39
13	130	500	0,06	0,02	216,67
14	130	700	0,06	0,02	154,76
15	130	900	0,06	0,02	120,37
16	130	1200	0,06	0,02	90,28
17	150	500	0,06	0,02	250,00
18	150	700	0,06	0,02	178,57
19	150	900	0,06	0,02	138,89
20	150	1200	0,06	0,02	104,17

6.2.1 Densità

I provini, dopo essere stati ripuliti dai supporti, sono stati pesati in aria e in acqua distillata per misurarne la densità e i risultati sono mostrati in Tabella 36 insieme a quelli misurati sui campioni in CoCrMo fabbricati con gli stessi parametri. I dati relativi ai campioni in CoCrMo prodotti a massima velocità (1100 mm/s) non sono riportati perché in questo caso la velocità massima è pari a 1200 mm/s, quindi i risultati non sarebbero perfettamente confrontabili.

Tabella 36: Valori di densità misurati sui campioni in INOX 316L e confronto con quelli ottenuti sui campioni in CoCrMo.

INOX 316L	Densità media [%]	Deviazione standard	CoCrMo	Densità media [%]	Deviazione standard
1	98,59	0,02	1	99,58	0,05
2	97,94	0,15	2	98,38	0,12
3	97,25	0,30	3	96,51	0,09
4	93,21	0,22			
5	99,54	0,00	5	99,69	0,28
6	98,79	0,45	6	98,76	0,32
7	97,55	0,94	7	98,98	0,23
8	93,98	0,35			
9	99,51	0,11	9	98,93	0,08
10	99,34	0,03	10	99,05	0,03
11	99,33	0,09	11	99,21	0,09
12	98,31	0,04			
13	99,51	0,19	13	99,40	0,07
14	99,06	0,03	14	99,24	0,02
15	98,77	0,04	15	99,13	0,20
16	97,71	0,14			
17	99,02	0,04	17	99,24	0,02
18	98,88	0,11	18	99,40	0,34
19	98,68	0,10	19	99,28	0,15
20	98,20	0,24			

Con l'aiuto della Figura 140 si vede che mediamente i campioni in CoCrMo raggiungono densità maggiori rispetto a quelli in INOX 316L, a parità di fluenza.

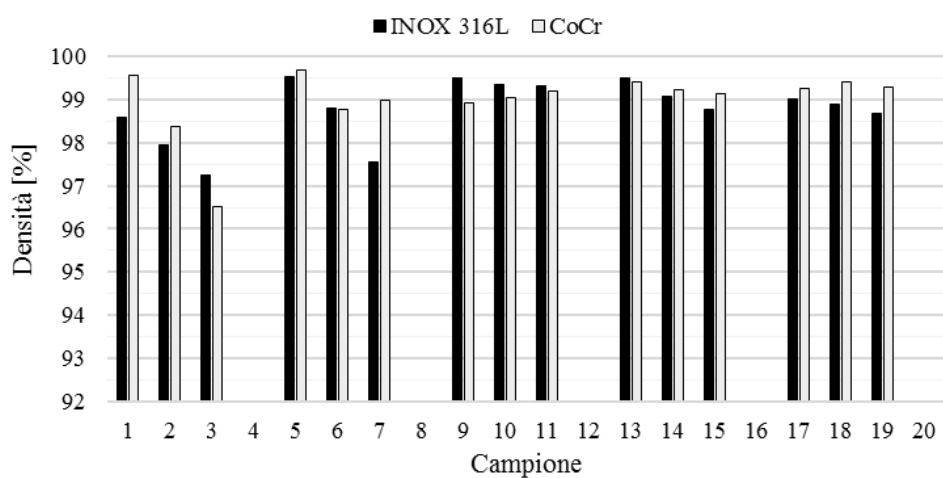


Figura 140: Densità di INOX 316L e CoCrMo a confronto.

Cercando di correlare i dati ottenuti con i parametri di processo scelti si conferma quanto già dedotto precedentemente, ovvero che esiste un valore di fluenza di soglia superato il quale le densità si stabilizzano a valori elevati, in questo caso nell'intorno del 99%. Guardando la Figura 141 possiamo fissare questo valore a 120 J/mm^2 , maggiore rispetto a quello scelto per il CoCrMo. Un secondo aspetto che vale la pena notare è la relazione con la velocità di scansione: mentre con il CoCrMo non c'era una variazione lineare dei valori densità al crescere della velocità, ma l'influenza era prevalentemente legata all'effetto integrato di potenza e velocità, per l'INOX 316L questo legame è molto più evidente.

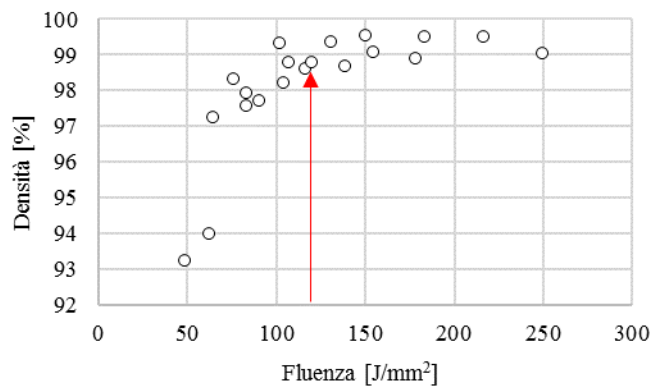


Figura 141: Variazione della densità al crescere della fluenza.

Guardando il grafico di Figura 142 si vede distintamente che la velocità di scansione influenza autonomamente la densità per tutte le potenze; l'effetto è tanto più evidente quanto minore è la potenza di processo.

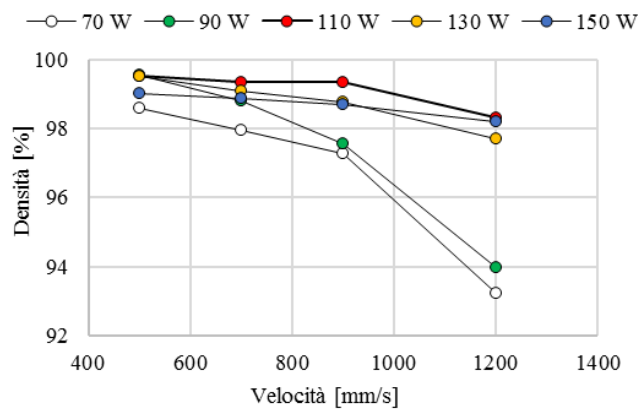


Figura 142: Variazione della densità al crescere della velocità di scansione.

6.2.2 Dimensioni

Dopo il calcolo della densità, le dimensioni reali di ciascun campione sono state misurate per verificare il rispetto delle quote nominali. Si è proceduto quindi misurando la dimensione dei campioni nelle stesse posizioni indicate in Figura 50. Il risultato, come si vede in Figura 143, è visibilmente diverso da quello ottenuto per i campioni di CoCrMo:

- Le differenze di spessore (a) e larghezza (b) rispetto alle quote nominali sono sensibilmente minori.

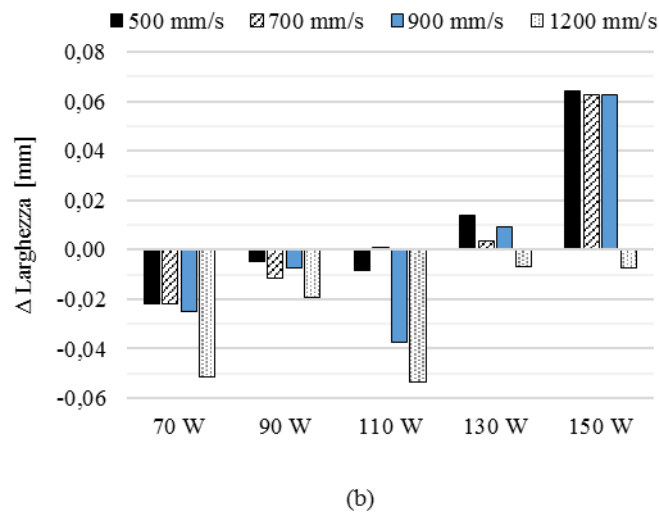
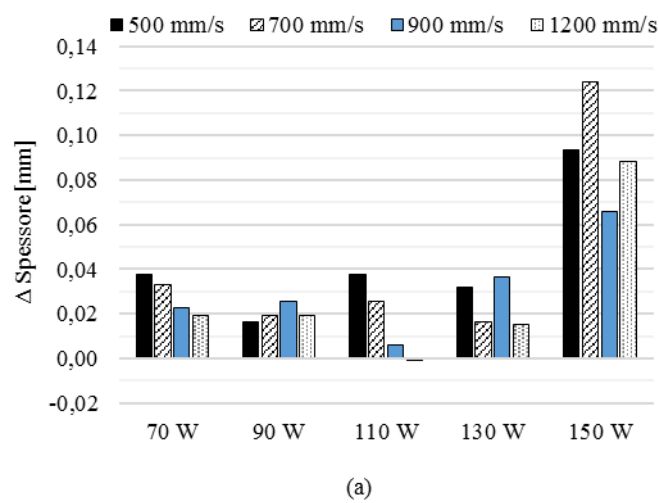


Figura 143: Variazioni dimensionali dei campioni in INOX 316L, (a) spessore e (b) larghezza.

- La larghezza reale dei campioni fabbricati con basse potenze (< 130 W) e/o alte velocità (1200 mm/s) è minore rispetto alla quota del disegno iniziale. I valori negativi sono spiegabili pensando al ritiro che subisce il materiale durante la fase di solidificazione, ma ciò che più è interessante è la differenza che si ottiene rispetto a campioni in CoCrMo ottenuti con gli stessi parametri e la stessa strategia di scansione. Nel caso precedente infatti tutti i provini presentavano dimensioni maggiori rispetto alle quote nominali, sia lungo lo spessore che in larghezza.

Mantenendo valide le considerazioni fatte precedentemente, una possibile spiegazione è legata alla dimensione reale della pozza di fusione. Se la larghezza della traccia fusa fosse inferiore a $110\ \mu\text{m}$ la superficie scansionata dal laser sarebbe a tutti gli effetti minore di quella nominale e sommando i ritiri, il fenomeno si accentuerebbe. Questo spiegherebbe anche la differenza che si ottiene a 150 W per velocità inferiori a 1200 mm/s: utilizzando fluenze molto alte, infatti, la traccia fusa ha dimensione maggiore.

Le considerazioni fatte sopra permetterebbero anche di chiarire il motivo per cui nei parallelepipedi in INOX 316L la densità, a parità di parametri di processo, è sempre minore rispetto ai campioni in CoCrMo. Utilizzando una distanza tra le tracce pari a $60\ \mu\text{m}$ e basse fluenze, la larghezza della zona fusa potrebbe non essere sufficiente a garantire la perfetta fusione di tutto il volume.

Per continuità di rielaborazione dei dati precedenti, in Figura 144 è rappresentata la variazione percentuale dalla quota nominale in funzione della fluenza.

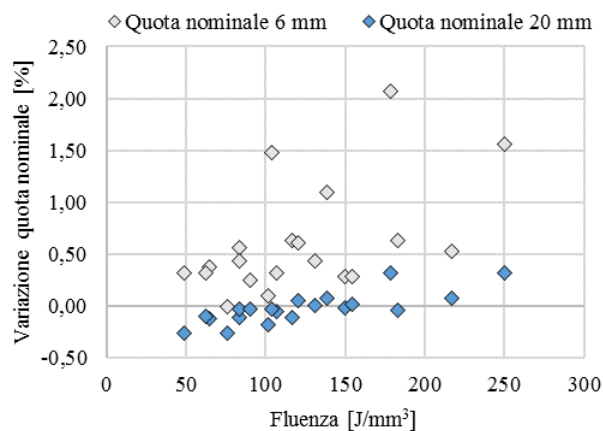


Figura 144: Variazione rispetto alla quota nominale dei provini al crescere della fluenza.

Mentre il CoCrMo mostrava variazioni comprese tra 0 - 5%, l'INOX 316L raggiunge una differenza massima pari al 2% e scende fino a -0,4%.

Rispetto alla campagna sperimentale precedente, in questo caso si è deciso di verificare anche come cambiano le dimensioni dei parallelepipedi variando l'angolo di accrescimento del campione. Passando da una condizione in cui tutte le superfici sono disposte su piani paralleli o perpendicolari rispetto alla piattaforma, ad una in cui questo non è verificato per tutte le superfici, si incorre nei problemi legati alla divisione in strati del campione. Cambiando l'angolazione, infatti, si verifica l'effetto a gradino dovuto all'approssimazione del layer (Figura 145b).

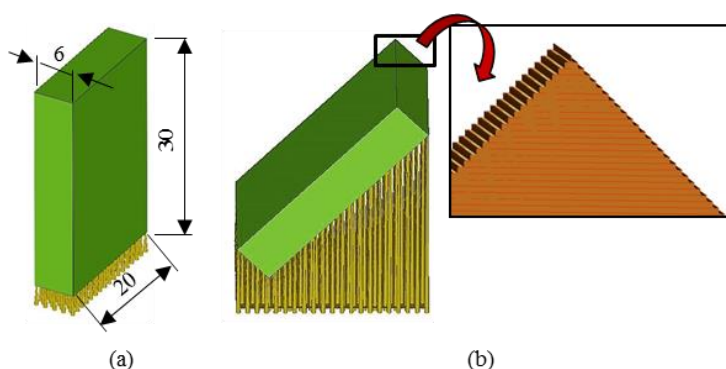


Figura 145: Dal campione a 90° (a) al campione inclinato (b): l'effetto gradino.

Siccome questo errore di approssimazione può avere un effetto negativo rilevante sulla dimensione finale del componente si è deciso di fabbricare alcuni campioni con la stessa geometria di quelli precedenti e posizionarli in macchina con una superficie su un piano a 45° rispetto alla base. I parametri utilizzati sono riportati in Tabella 37.

Tabella 37: Parametri di fabbricazione dei parallelepipedi accresciuti a 45°.

Campione	Potenza [W]	Velocità [mm/s]	Distanza tra le tracce [mm]	Spessore del layer [μm]	Fluenza [J/mm^3]
1	70	1200	0,06	20	48,6
2	90	500	0,06	20	150,0
3	110	700	0,06	20	130,9
4	150	1200	0,06	20	104,2

I risultati sono mostrati tramite istogramma in Figura 146 e sono stati confrontati con i valori misurati sui corrispondenti campioni cresciuti a 90°.

Come previsto, i campioni a 45° mostrano una variazione dalla quota nominale sempre maggiore rispetto a quelli a 90°, sia per quanto riguarda la larghezza che lo spessore. L'effetto a gradino deve essere quindi considerato ogni qualvolta i componenti abbiano superfici inclinate e se l'obiettivo è ridurre le variazioni dimensionali.

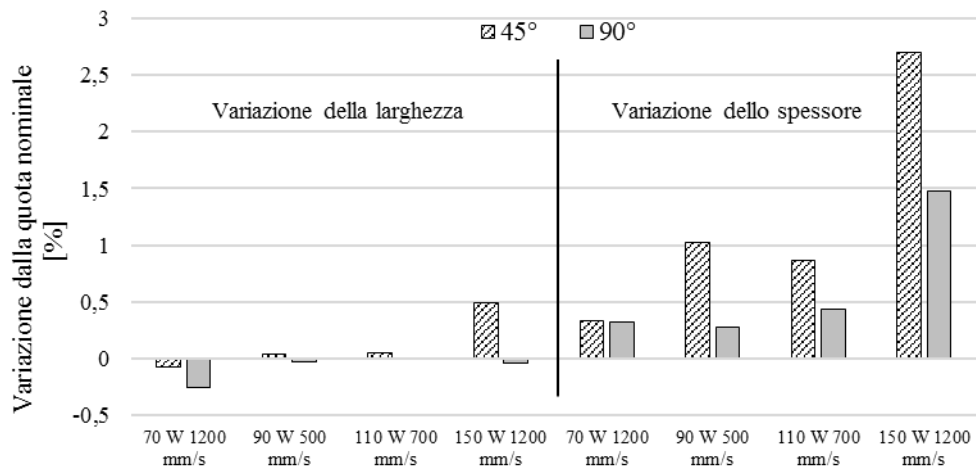


Figura 146: Variazione della dimensione dalla quota nominale che si ottiene variando l'angolo di accrescimento.

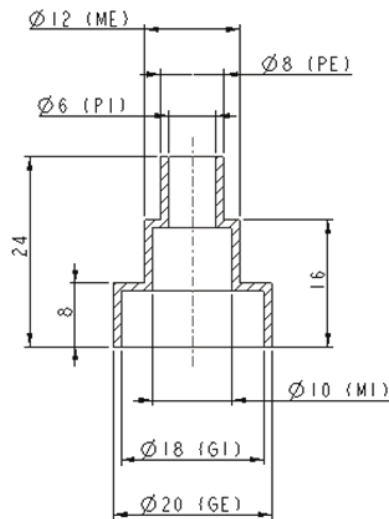


Figura 147: Componente cilindrico cavo utilizzato per le prove dimensionali.

Mantenendo sempre gli stessi parametri di Tabella 37 si è proceduto, infine, alla fabbricazione di componenti cilindrici cavi con diametri decrescenti (Figura 147) allo scopo di valutare come variano le dimensioni in componenti a spessore molto piccolo e soprattutto come avvengono i ritiri tra interno ed esterno.

I risultati sono riassunti nel grafico di Figura 148: tutti i diametri misurati hanno una dimensione minore di quella nominale: quelli esterni si discostano con percentuali inferiori all'1% mentre quelli interni fino al 5%.

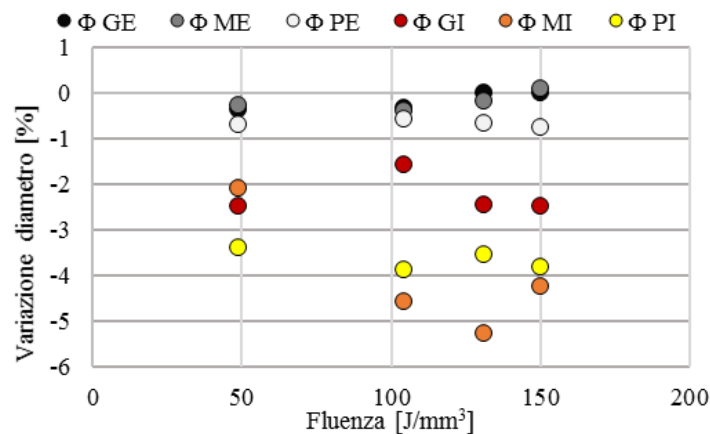


Figura 148: Variazione dei diametri esterni (E) ed interni (I) al crescere della fluenza.

Al variare della quota del diametro iniziale, invece, non si hanno comportamenti che lascino ipotizzare un possibile collegamento; in effetti sarebbe stato inaspettato, visto che lo spessore del cilindro cavo rimane invariato. Per spessori così piccoli inoltre non si registra un legame sostanziali nemmeno con l'aumento della fluenza.

6.2.3 Rugosità

A seguito delle prove relative all'accuratezza dimensionale, sono state eseguite le prove di rugosità su tutti i campioni di Tabella 35; i risultati sono mostrati in Figura 149.

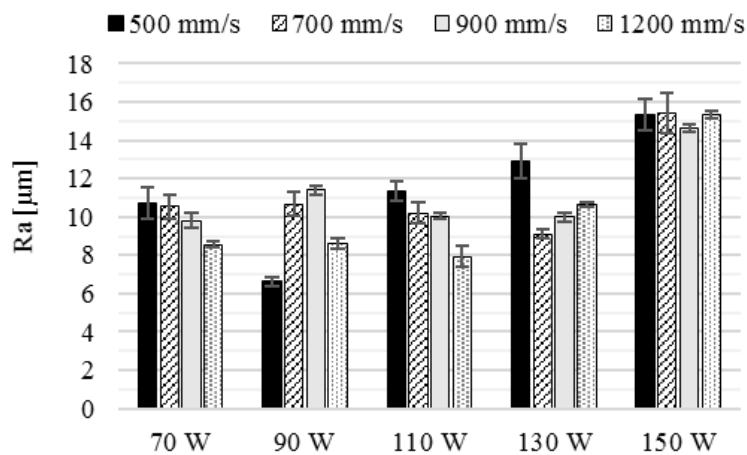


Figura 149: Rugosità misurate per i campioni in INOX 316L.

A differenza di quanto visto precedentemente la rugosità non aumenta in maniera diretta aumentando la potenza, se non nel caso di potenza massima (150 W) ed anche la diminuzione della velocità di scansione non è sempre correlabile ad una diminuzione della rugosità. Questa maggiore aleatorietà nei risultati è chiara anche guardando la Figura 150: i valori di R_a sono abbastanza dispersi al crescere della fluenza, ma mantengono comunque una tendenza di massima che è quella di aumentare con il crescere dell'energia.

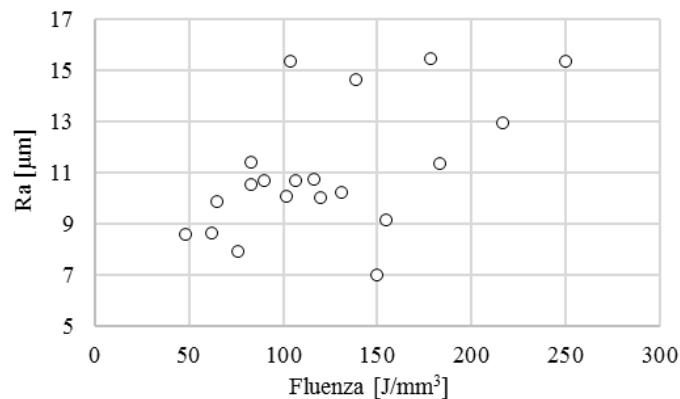


Figura 150: rugosità dei campioni in INOX 316L al variare della fluenza.

Come ultimo confronto è interessante notare (Figura 151) che, a prescindere dai parametri utilizzati, le rugosità rilevate sui campioni in CoCrMo sono sempre maggiori rispetto ai campioni corrispondenti di INOX 316L.

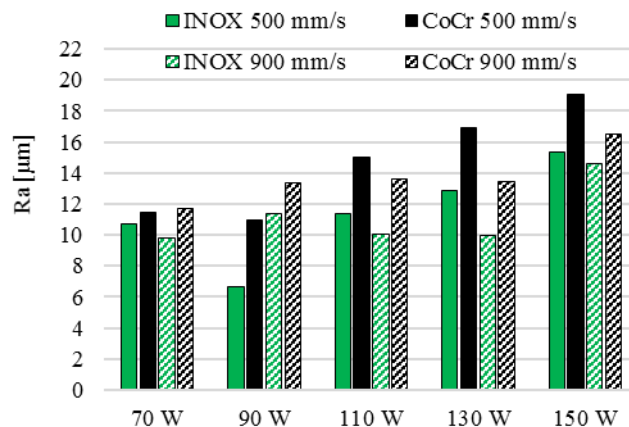


Figura 151: Rugosità a confronto tra campioni in INOX 316L e CoCrMo.

6.2.4 Durezza

Per concludere questa serie di attività sperimentali preliminari, in ciascun provino sono state fatte misure di durezza. I valori ottenuti (Tabella 38) sono il risultato di 5 indentazioni eseguite sulla superficie 20 mm x 30 mm e posizionate in maniera casuale.

Tabella 38: Valori di durezza misurati sui campioni in INOX 316L.

Campione	Durezza [HV]	Deviazione standard	Campione	Durezza [HV]	Deviazione standard
1	227	1,00	11	221	0,82
2	231	0,82	12	212	0,96
3	211	1,29	13	216	0,96
4	172	0,50	14	215	1,91
5	218	0,96	15	212	0,96
6	223	0,58	16	205	1,15
7	215	0,58	17	213	2,16
8	177	0,00	18	218	0,96
9	220	0,96	19	215	1,00
10	216	0,96	20	210	2,22

Come era già stato osservato sui campioni in CoCrMo le durezza minori si riscontrano in caso di basse fluenze (Figura 152); sopra un certo valore (100-120 J/mm³) le misure rimangono nell'intorno di 220 HV.

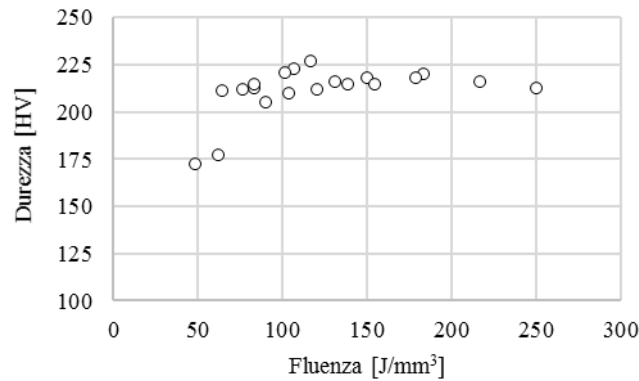


Figura 152: Durezze al variare della fluenza nei provini di INOX 316L.

6.3 Caratterizzazione meccanica: prove di trazione

Per caratterizzare i campioni SLM ottenuti con polveri di acciaio INOX 316L sono state scelte le prove di trazione. A questo scopo è stata fabbricata una serie di provini a sezione circolare con diametro di 6 mm e lunghezza del tratto utile pari a 30 millimetri seguendo le specifiche della norma ISO 6892-1 (Figura 153). I parametri scelti per la produzione sono riportati in Tabella 39 e per ciascun gruppo di valori sono stati costruiti 3 provini.

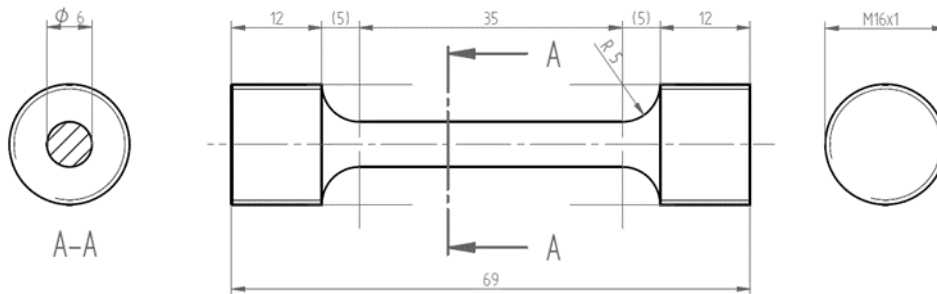


Figura 153: Geometria dei provini di trazione.

La Tabella 39 è divisa in 2 parti: i primi 8 parametri fanno parte di una campagna sperimentale progettata sotto i principi del DOE a tre fattori e due livelli in cui i parametri in studio sono la potenza, la distanza tra tracce adiacenti e l'orientamento dei campioni rispetto alla direzione z. I campioni 9 e 10 servono, invece, per studiare l'effetto della velocità e saranno direttamente confrontabili con i campioni 6 ed 8.

Tabella 39: Parametri di processo scelti per le prove di trazione.

	Potenza [W]	Velocità [mm/s]	Distanza tra le tracce [mm]	Inclinazione [°]	Fluenza [J/mm ³]
1	100	700	0,05	45	142,9
2	100		0,05	90	142,9
3	100		0,07	45	102,0
4	100		0,07	90	102,0
5	150		0,05	45	214,3
6	150		0,05	90	214,3
7	150		0,07	45	153,1
8	150		0,07	90	153,1
9	150	1200	0,05	90	125,0
10	150	1200	0,07	90	89,3

Una volta estratti dalla macchina (Figura 154) e prima di effettuare le prove di trazione, i campioni sono stati torniti per limitare eventuali effetti superficiali, ma come per le prove precedenti è stato scelto di non fare operazioni di rettifica ulteriori e sono state misurate le densità.

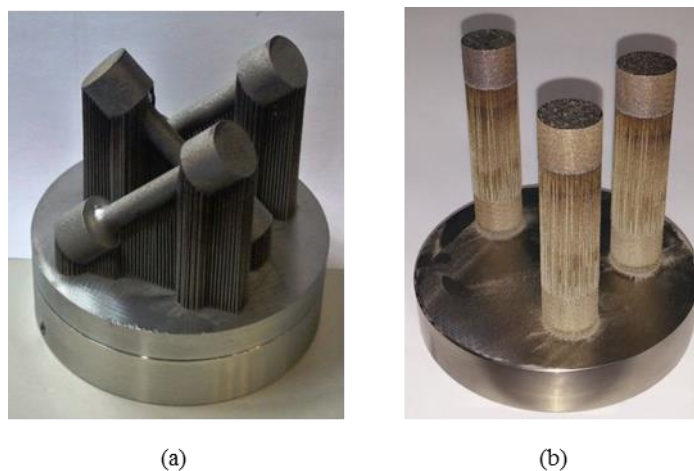


Figura 154: Provini di trazione cresciuti a 45° (a) e a 90° (b).

I test sono stati condotti utilizzando una pressa idraulica con cella di carico di 250 kN; la velocità di deformazione è stata fissata a $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e mantenuta costante imponendo la velocità di spostamento pari a 1 mm/min, come stabilito dalla norma. Dopo aver raggiunto lo snervamento, la velocità di deformazione è stata aumentata fino a $9,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, utilizzando una velocità di spostamento di 2 mm/min.

Per confrontare i risultati con un valore di riferimento, sono state fatte alcune prove di trazione su campioni di acciaio INOX 316L ricotto ricavati da un semilavorato.

6.3.1 Primo gruppo: caratteristiche meccaniche

Per caratterizzare i campioni in INOX 316L sono state fatte in primo luogo le misure di densità e i risultati sono riportati in Figura 155. Da queste misure si possono fare le prime considerazioni:

- La densità misurata sui provini di trazione a parità di fluenza è maggiore rispetto a quella rilevata nei parallelepipedi. Questo incremento potrebbe essere dovuto all'aumento di volume di materiale che, durante la fabbricazione, permette il mantenimento di temperature maggiori che agevolano la corretta fusione degli strati.
- Come evidente già in tutte le prove precedenti ad un aumento di potenza corrisponde un aumento della densità.
- La distanza tra le tracce ha un'influenza minore, ma tutti i campioni fabbricati con distanza pari a 0,07 mm presentano densità più alte dei corrispettivi con 0,05 mm.
- L'angolo di inclinazione non ha influenza diretta sulla densità dei campioni.

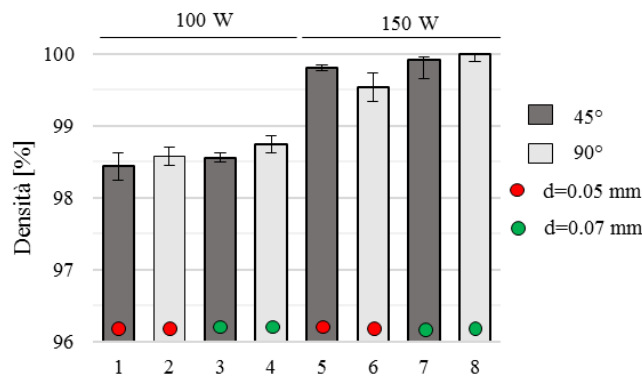


Figura 155: Densità misurata sui provini di trazione in INOX 316L.

Prima delle prove di trazione sono stati misurati gli spettri XRD dei campioni SLM e sono stati confrontati con quelli effettuati sulle polveri (Figura 156). I grafici mostrano chiaramente che sia le polveri che i campioni sono caratterizzati dalla fase austenitica FCC. Tuttavia, come è possibile osservare confrontando tra loro gli

spettri dei campioni prodotti a 45° e 90°, la variazione della direzione di accrescimento causa alcune differenze di intensità dei picchi dell'austenite. Questo comportamento può essere attribuito alla presenza di differenti orientamenti cristallografici preferenziali indotti dal processo. Si può anche notare che, rispetto alle polveri, nei campioni SLM si osserva un certo allargamento dei picchi dovuto probabilmente alle tensioni residue che provocano la distorsione del reticolo cristallino (55).

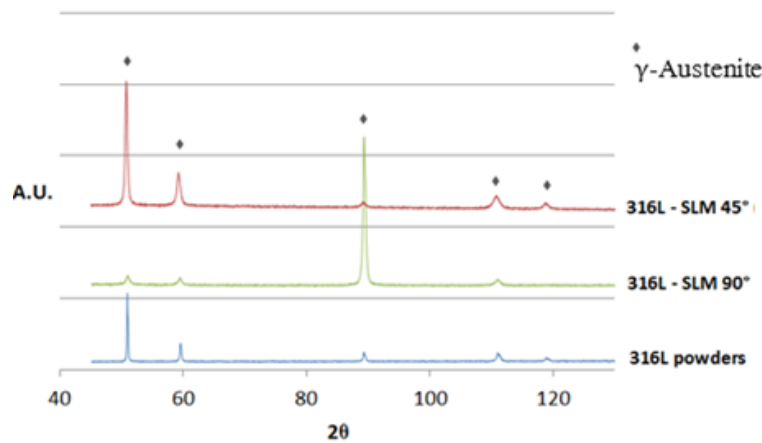


Figura 156: Confronto tra lo spettro XRD della polvere e dei campioni fabbricati a 90° e a 45°.

Una volta eseguite le prove non distruttive si è proceduto alle prove di trazione, i cui risultati sono riassunti in Figura 157.

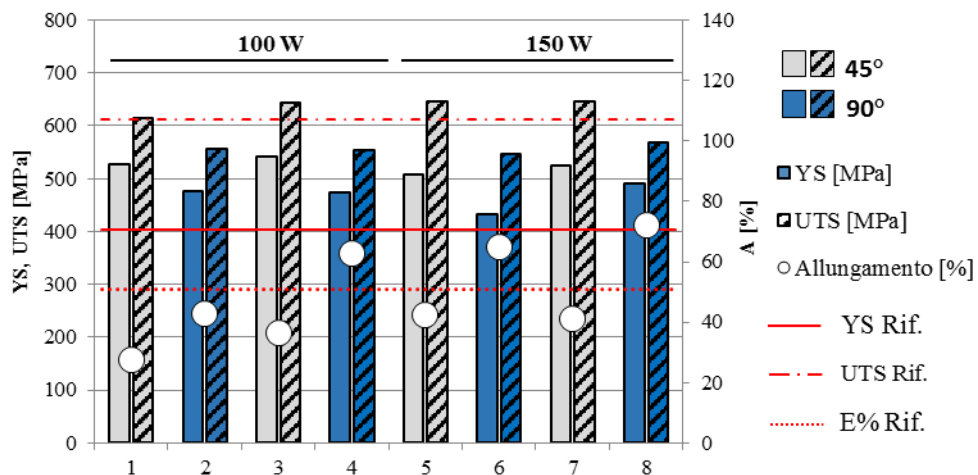


Figura 157: Risultati delle prove di trazione del primo gruppo di campioni.

Da questi risultati è possibile fare le seguenti osservazioni:

- La tensione di snervamento (barre con riempimento a tinta unita) dei campioni SLM è sempre superiore a quella di riferimento.
- La tensione di rottura (barre con trama a linee) dei campioni SLM supera quella di riferimento solo nel caso di accrescimento a 45°.
- L'allungamento a rottura è superiore al riferimento solo per i campioni 4, 6 e 8 in cui l'accrescimento è a 90°.

L'influenza dei parametri di processo sulle proprietà meccaniche dei campioni è più chiara guardando i due grafici di Figura 158: la potenza influenza l'allungamento a rottura mentre ha effetti trascurabili sulla YS e sulla UTS. In particolare, al diminuire della potenza del laser si ha una riduzione di circa il 10% dell'allungamento a rottura per entrambe le direzioni di accrescimento (45° e 90°) nel caso di distanza tra le tracce pari a 0,07 mm (Figura 158a); per distanza tra le tracce minore la differenza è ancor più evidente e si attesta intorno al 20%. Questo risultato potrebbe essere correlato alle densità più basse dei campioni prodotti a 100 W: vuoti e cavità riducono fortemente l'allungamento a rottura, come è stato evidenziato da Olakanmi (56).

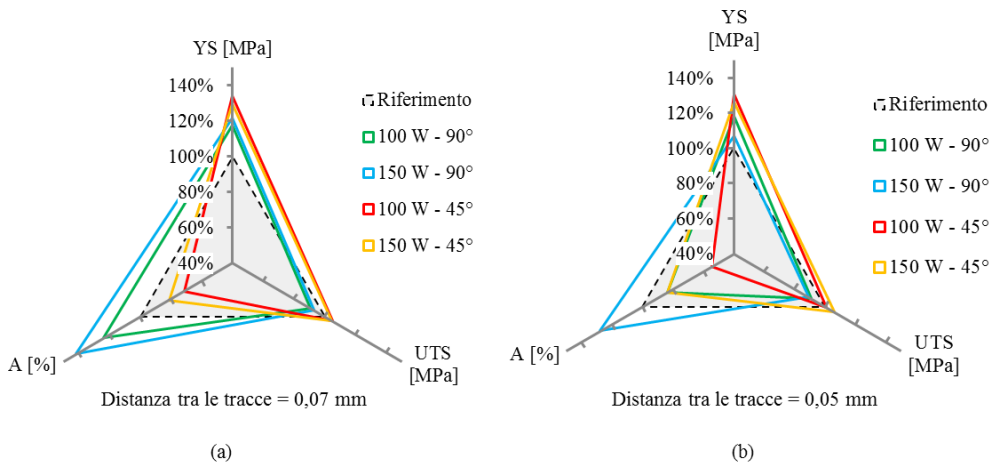


Figura 158: Relazione semi-qualitativa tra parametri di processo e caratteristiche meccaniche per i campioni in cui la distanza tra i percorsi è 0,07 mm (a) e 0,05 mm (b).

L'aspetto più importante che si riscontra in maniera ripetitiva, a prescindere dai parametri energetici, è l'effetto della direzione di accrescimento: i campioni fabbricati in verticale sono caratterizzati da allungamenti sempre maggiori e

resistenze minori. Sono stati rilevati aumenti della tensione di snervamento del 10-20% e della tensione di rottura del 12-13% per tutti i campioni cresciuti a 45° rispetto ai campioni corrispondenti cresciuti a 90°, per entrambe le potenze. Per quanto riguarda l'allungamento, i campioni costruiti a 45° mostrano valori tra il 30% e il 50% più bassi rispetto a quelli verticali. In Figura 159 sono riportati, a scopo esemplificativo, i grafici tensione-deformazione di due campioni con direzione di accrescimento diversa.

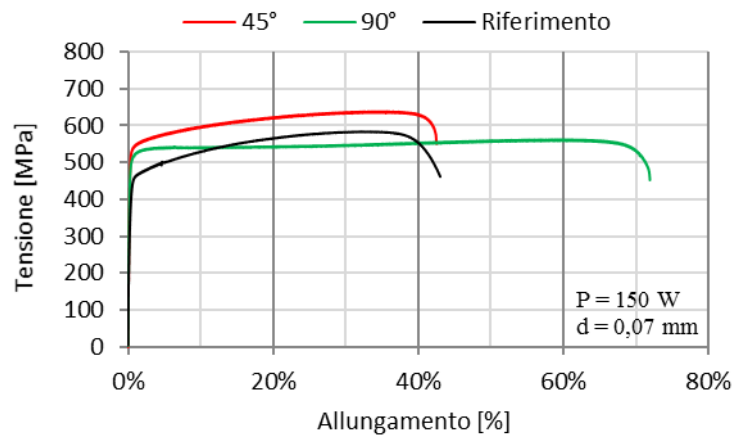


Figura 159: Grafico tensione- deformazione esemplificativo della differenza tra accrescimento verticale e a 45°.

In ultimo, in Figura 160 sono riportati tre grafici a torta che rappresentano una stima, seppur non rigorosa in quanto non basata su metodi statistici, dell'influenza che ha ciascun parametro investigato sulle caratteristiche meccaniche ottenute con le prove di trazione. Le percentuali nascono dai valori medi di tutti i campioni.

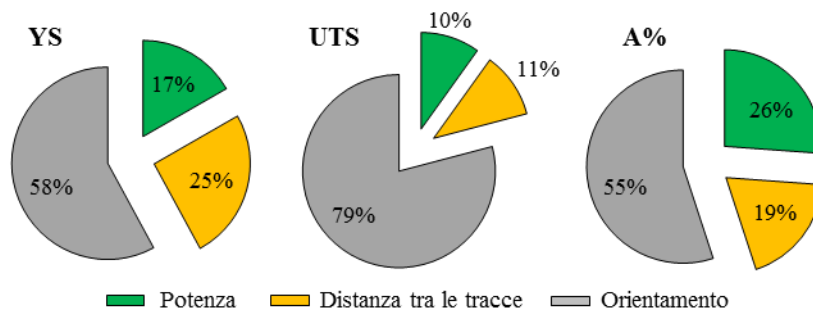


Figura 160: Valutazione della percentuale di influenza dei parametri sulle proprietà a trazione dei campioni.

6.3.2 Primo gruppo: le superfici di frattura e i difetti

Dopo le prove di trazione sono state osservate al SEM le superfici di frattura di tutti i campioni. Come si può vedere da Figura 161 le superfici presentano un numero notevole di cavità circolari di dimensione tra i 10 e i 50 μm .

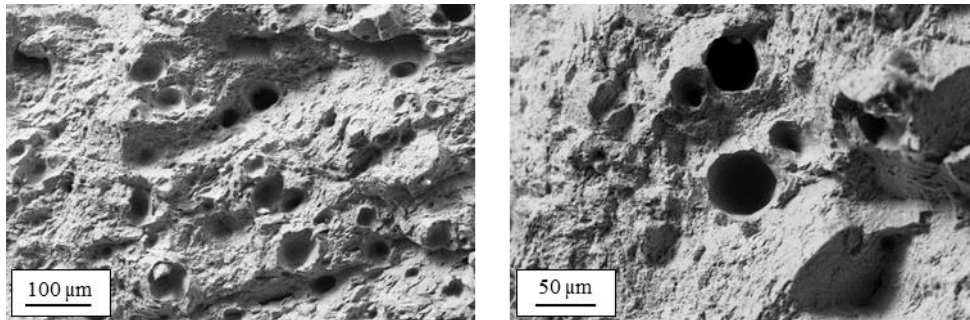


Figura 161: Superfici di frattura relative alle prove di trazione.

La presenza di questi vuoti è dovuta a difetti di solidificazione (pori e cavità) che si verificano durante il processo; durante la deformazione sotto carico di trazione, la rottura si genera a partire da tali discontinuità, provocando una concentrazione delle tensioni e la successiva rottura del provino. Guardando ad alti ingrandimenti all'interno delle cavità è possibile trovare, in alcune di esse, delle particelle di polvere non fusa (Figura 162). Questo fenomeno può essere dovuto (56) alla formazione di sottili film di ossido sulla superficie del layer, che in alcuni casi possono fungere da protezione per le particelle di polvere che vi rimangono intrappolate all'interno (Figura 163).

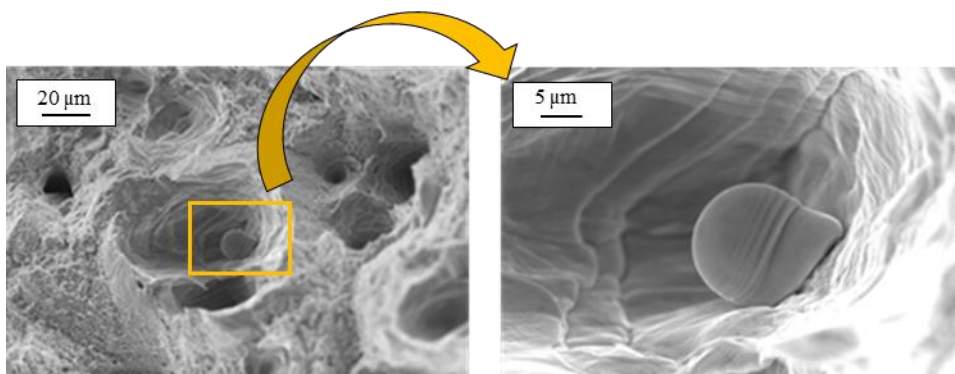


Figura 162: Particelle di polvere non fusa all'interno delle cavità.

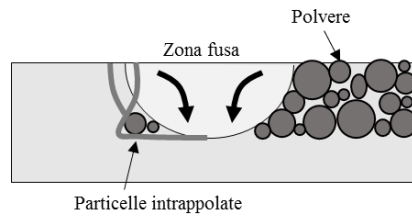


Figura 163: Meccanismo di intrappolamento delle particelle di polvere.

Guardando la superficie a ingrandimenti maggiori (Figura 164) si distinguono chiaramente, indipendentemente dai parametri di lavorazione impiegati, piccole cavità (dimples) tipiche delle fratture duttili.

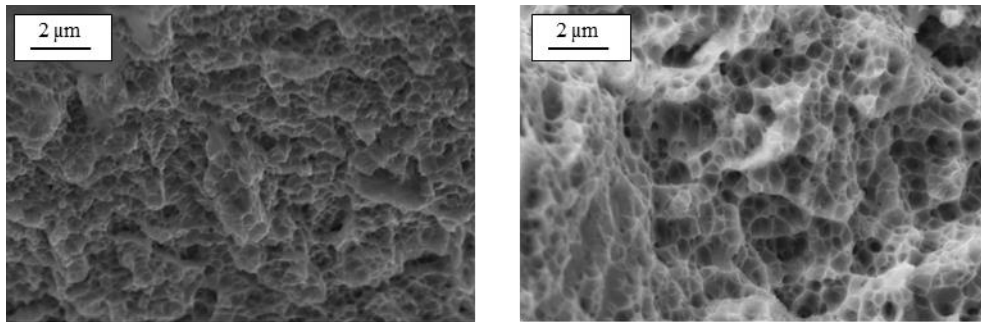


Figura 164: SEM ad alto ingrandimento che mostra la presenza dei dimples.

Le dimensioni sub-micrometriche/micrometriche dei dimples riflettono le dimensioni delle celle, tipiche della microstruttura di solidificazione di componenti SLM. La frattura duttile è legata alla coalescenza di questi nano-vuoti che si sviluppano in corrispondenza delle celle.

Un altro aspetto interessante, che meriterebbe un approfondimento ulteriore, ma che esula dagli obiettivi di questo studio, è la presenza di particelle nanometriche in prossimità dei bordi delle tracce risolidificate (Figura 165). La dimensione delle particelle è ≤ 100 nm e la composizione chimica ha messo in evidenza che si tratta di silicati (Si, Cr, (Mn) O₂) che si originano presumibilmente dalla reazione tra Si e Cr, contenuti nella polvere, con l'ossigeno residuo nella camera di lavoro. La morfologia di queste particelle è tendenzialmente sferica e questo è spiegabile tenendo conto dell'elevata viscosità dei silicati allo stato fuso che tendono a solidificare in forma sferica per ridurre la tensione superficiale.

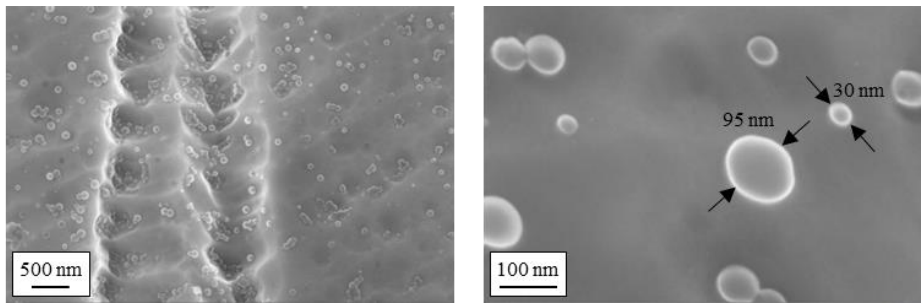
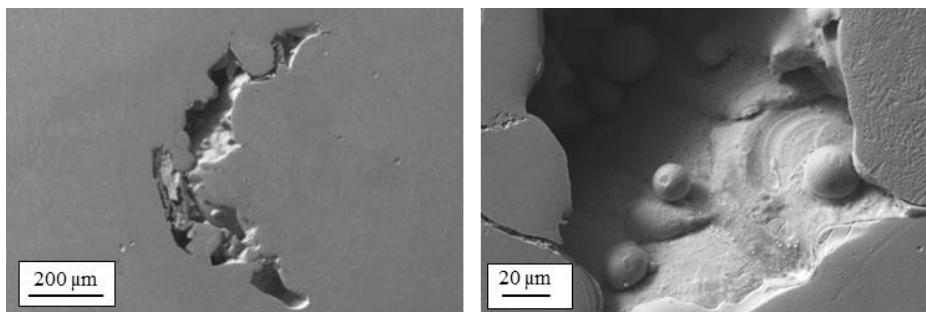


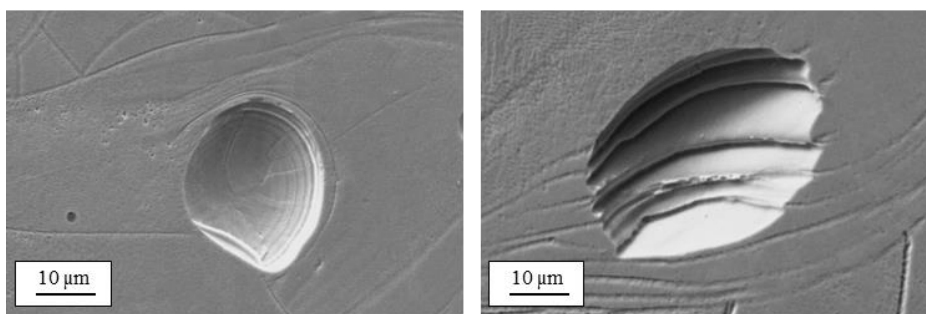
Figura 165: Presenza di nano particelle di silicati ai bordi delle pozze fuse e risolidificate.

Dalle indagini al SEM non si sono individuati difetti di natura diversa da quelli già descritti, in Figura 166 sono mostrate le immagini relative a:

- Zone di parziale o mancata fusione (a).
- Cavità con particelle metalliche sferiche non fuse all'interno (b).
- Porosità da intrappolamento di gas (c).
- Strappi del materiale dovuti alle tensioni residue nei bordi delle tracce di risolidificazione (d).



(a)



(b)

(c)

Figura 166: Difetti dei componenti SLM in INOX 316L: (a) zone a parziale fusione, (b) particelle non fuse, (c) porosità e (d) strappi del materiale.

6.3.3 Secondo gruppo: l'influenza della velocità

Con il secondo gruppo di prove si è scelto di confrontare l'effetto della velocità di scansione. I campioni costruiti con velocità pari a 1200 mm/s (fluenza $\ll 120 \text{ J/mm}^3$) sono stati confrontati con i risultati a 700 mm/s, per i quali la fluenza è maggiore di 120 J/mm^3 .

Le prove di trazione, i cui risultati sono schematizzati con i grafici di Figura 167, mostrano che la resistenza a trazione dei campioni fabbricati a velocità maggiore è comparabile a quella dei provini costruiti a 700 mm/s in caso di distanza tra le tracce pari a 0,07 mm, mentre è addirittura superiore nel caso di distanza pari a 0,05 mm. L'allungamento a rottura invece si riduce del 20-25% con l'aumento della velocità. Questi risultati sono congruenti con la teoria: velocità maggiori impediscono l'accrescimento dei grani che rimangono molto piccoli, quindi la resistenza del materiale è elevata, ma allo stesso tempo diminuisce drasticamente la densità dei componenti. I difetti fungono da innesco della rottura diminuendo la duttilità del provino.

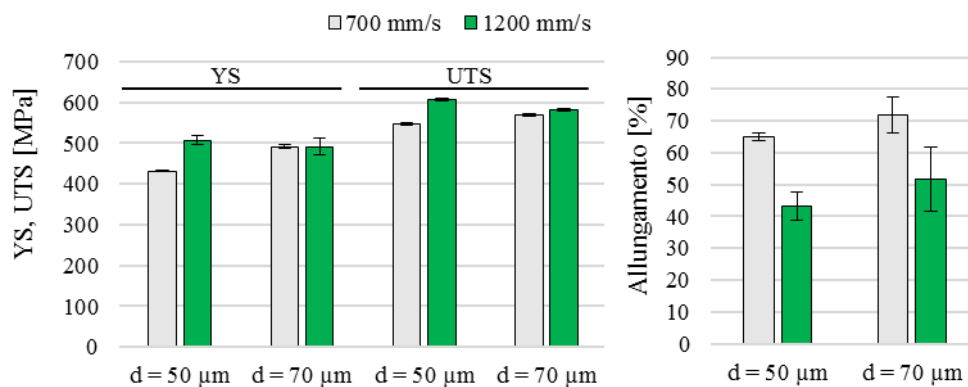


Figura 167: Variazione delle caratteristiche meccaniche a trazione al crescere della velocità di scansione.

Il grafico di Figura 168 mostra in modo semi-qualitativo quanto già detto descrivendo gli istogrammi precedenti. Guardando i vertici del triangolo si vede che i provini fabbricati a 1200 mm/s hanno allungamenti minori del 15% rispetto a quelli del materiale di riferimento, mentre la resistenza massima e la resistenza a snervamento sono, rispettivamente, paragonabili e maggiori del 20-25%.

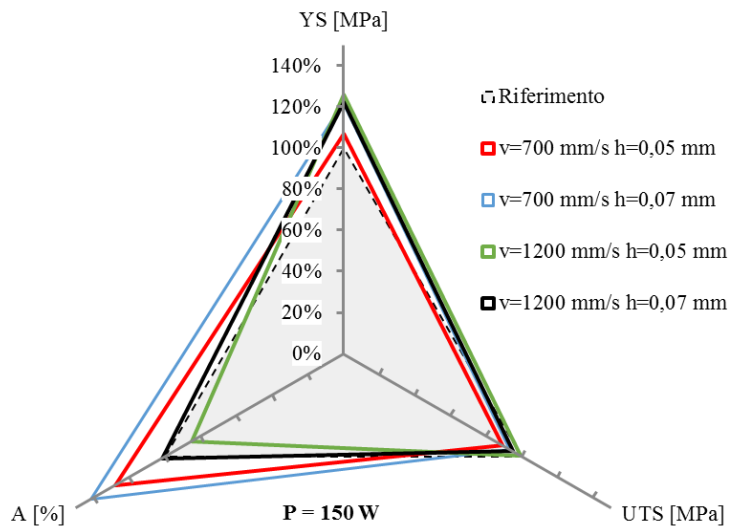


Figura 168: Relazione semi-qualitativa tra parametri di processo e caratteristiche meccaniche per i campioni a velocità di scansione diversa.

6.3.4 Approfondimenti sulla direzione di accrescimento

Considerando i risultati ottenuti con il primo gruppo di prove è evidente che la direzione di accrescimento del componente abbia un'influenza rilevante sulle caratteristiche meccaniche a trazione dei campioni (Figura 158). Per questo motivo si è scelto di completare lo studio aggiungendo due direzioni di accrescimento: 30° e 60° rispetto ad una retta passante sul piano della piattaforma. I parametri di processo utilizzati sono riportati in Tabella 40; i test b e d coincidono con le prove 7 e 8 di Tabella 28. Come nei casi precedenti sono stati fabbricati 3 provini per ciascun set di parametri e le prove di trazione sono state eseguite con una pressa idraulica con cella di carico 250 kN e velocità pari a 1 mm/min.

Tabella 40: Parametri utilizzati per i test di variazione della direzione di accrescimento.

Test	Potenza [W]	Velocità [mm/s]	Distanza tra le tracce [mm]	Inclinazione [°]	Fluenza [J/mm ³]
a	150	700	0,07	30	153,1
b				45	
c				60	
d				90	

I risultati delle prove di trazione sono riassunti con l'istogramma di Figura 169 e il grafico di Figura 170. Con le prove precedenti si era già evidenziato il

comportamento opposto dei campioni a 45° e 90°: maggiori resistenze nel primo caso e maggiore duttilità nel secondo. Con l'aggiunta di direzioni di accrescimento intermedie (30° e 60°) si voleva verificare se ci fosse una linearità di questo comportamento. Dai risultati è chiaro come il comportamento non sia lineare, ma i nuovi campioni mostrano valori di resistenza a snervamento e rottura più elevati dei casi a confronto mentre gli allungamenti sono intermedi a quelli misurati in caso di provini accresciuti a 45° e 90°. A commento dei risultati ottenuti è possibile fare le seguenti deduzioni:

- Nel caso di campioni a 90° i layer risultano perpendicolari alla direzione di carico della prova di trazione. Le tensioni che agiscono sulla sezione resistente tendono quindi a distaccare strati addiacenti tra loro, che presumibilmente hanno un legame di interfaccia più debole. Nel caso di orientamento diverso da quello verticale la rottura avviene su un piano che interseca un numero elevato di strati e quindi caratterizzato da resistenza maggiore. Questi risultati sono concordi con la letteratura (7).
- Ad aggiunta della spiegazione precedente è possibile fare anche un'ipotesi relativa alle velocità di raffreddamento: i campioni a 90° hanno un'ampiezza della sezione per layer minore e quindi il tempo che intercorre tra la fusione di due strati successivi è minore rispetto a quello dei provini cresciuti con orientamenti diversi da 90°. Questo implica velocità di raffreddamento più basse e dimensione dei grani maggiore. Il tutto riporta a resistenze più basse.
- È possibile fare un'ipotesi anche sul fatto che i campioni accresciuti a 45° abbiano resistenze minori rispetto a quelli orientati a 30° e 60°: I materiali duttili, tra i quali si può inserire anche l'acciaio INOX 316L, mostrano una frattura del tipo coppa-cono; questo significa che la frattura parte dal centro del provino e si propaga ortogonalmente alla direzione di carico fino a quando, in prossimità della superficie, non prevalgono le tensioni tangenziali che causano una rottura a 45°. I campioni fabbricati a 45°, quindi, resistono meno rispetto a quelli orientati a 30° e 60°.
- Per quanto riguarda l'allungamento a rottura si vede che i campioni a 90° hanno un comportamento evidentemente più duttile e questo implica una presenza minore di difetti che fungono da concentratori di tensione nel tratto utile del provino. Nonostante le densità medie misurate non mostrino differenze rilevanti, guardando la superficie di frattura di campioni cresciuti

a 45° e a 90° la presenza di pori è effettivamente molto maggiore nel primo caso (Figura 170).

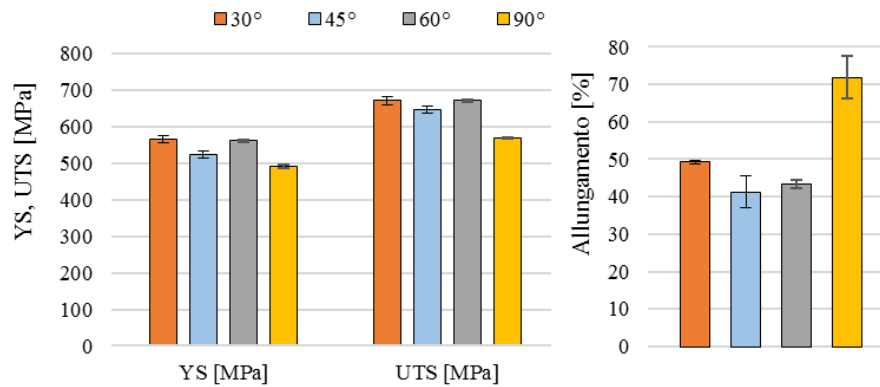


Figura 169: Caratteristiche meccaniche ottenute variando la direzione di accrescimento dei provini di trazione.

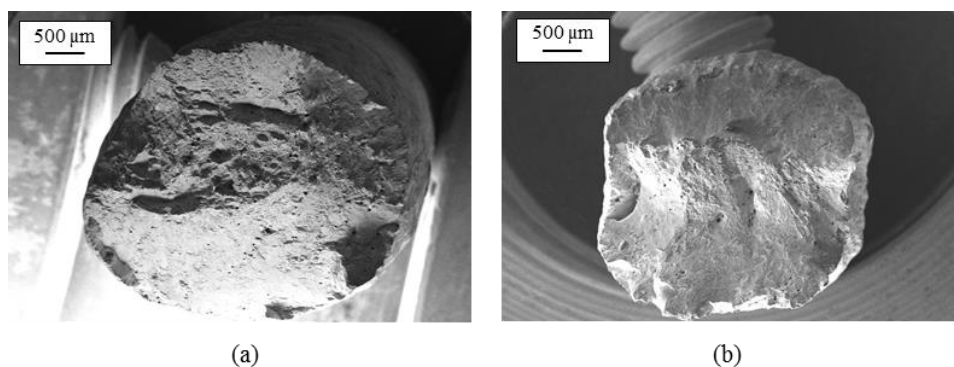


Figura 170: Superfici di frattura relative ad un provino con direzione di accrescimento pari a 45° (a) e 90° (b) entrambi fabbricati a 150 W, 700 mm/s e distanza tra le tracce pari a 0,07 mm.

6.4 Applicazioni

A scopo puramente esemplificativo in questo paragrafo verrà presentata una possibile applicazione di componenti in INOX 316L nell'ambito della chirurgia ortopedica. Una delle attività attualmente in corso, infatti, è relativa alla progettazione di guide chirurgiche personalizzate da abbinare alle protesi.

Il componente che è stato scelto per sviluppare le prime competenze in questo campo è una maschera di taglio per protesi di ginocchio Figura 171; per la quale il gruppo di Analisi del movimento dell'Istituto Ortopedico Rizzoli ha acquisito nel tempo una buona competenza.

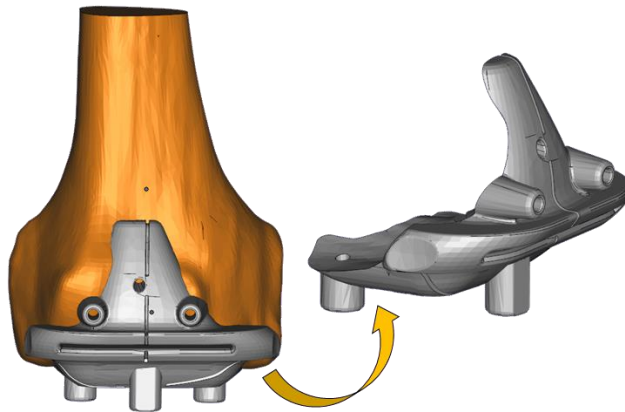


Figura 171: Guida di taglio utilizzata per un impianto di protesi di ginocchio.

Utilizzando il primo tentativo di disegno 3D, il componente è stato posizionato in macchina con l'orientamento mostrato in Figura 172, per salvaguardare la superficie a contatto con l'osso. Inoltre, la fessura di taglio necessaria per l'operazione chirurgica assume un'inclinazione, rispetto al piano della piattaforma, maggiore di 45° e quindi non necessita di supporti interni che ne comprometterebbero la qualità finale.

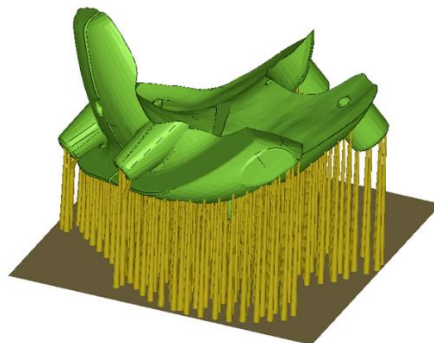


Figura 172: Orientamento e scelta dei supporti per la guida di taglio.

I parametri selezionati per la fabbricazione sono: potenza pari a 130 W, velocità di 1200 mm/s e distanza tra le tracce di 0,07 mm. Questa scelta è stata fatta per velocizzare il processo produttivo, in quanto non si hanno esigenze spinte sulla resistenza meccanica dell'oggetto finale.

Ad oggi purtroppo non è ancora possibile mostrare il prodotto stampato in quanto si stanno perfezionando delle linee guida di progettazione.

Capitolo settimo

7. Industrializzazione dei prodotti SLM

Introduzione

Questo capitolo si pone come obiettivo quello di affrontare alcune tematiche legate all'industrializzazione del processo. Alcuni aspetti, secondari in fase di ricerca, diventano di massima rilevanza nel momento in cui la tecnologia diventa uno strumento industriale. In particolare, si deve tenere conto degli aspetti economici e degli strumenti di supporto necessari per accedere alla tecnologia. Con questi presupposti il settimo capitolo affronterà in primo luogo le problematiche relative all'utilizzo di polveri, dai processi utilizzati per ottenerle fino ad alcune considerazioni inerenti al riutilizzo delle stesse. In seguito verrà analizzato uno degli strumenti di gestione del processo (AutoFab ®), per comprenderne più a fondo le potenzialità e i limiti. Infine l'ultimo paragrafo sarà dedicato alla spiegazione di un modello utile per stimare i costi di prodotti SLM, che verrà applicato alla produzione delle componenti protesiche oggetto della tesi.

7.1 Le polveri per SLM

Introduzione

Un aspetto molto importante, di cui non si può tralasciare l'effetto, è l'utilizzo e la conoscenza della materia prima utilizzata per SLM: le polveri metalliche. Attualmente le polveri sono in rapido sviluppo, sia per quel che riguarda i metodi produttivi che nella scelta della composizione chimica e gli interessi economici legati a questo campo sono in forte crescita, come mostrato in Figura 173.

Il campo delle proprietà meccaniche, termofisiche, chimiche ecc. può essere esteso enormemente, rispetto a quelle ottenibili con leghe convenzionali ad oggi presenti sul mercato, proprio studiando la composizione delle polveri. La chimica delle polveri non è però l'unico aspetto rilevante, perché le proprietà di due polveri chimicamente equivalenti possono variare enormemente al variare del processo produttivo e dei parametri scelti per la produzione additiva. Conoscere l'influenza

della qualità della polvere sul risultato finale del prodotto, sia nuova che riciclata diventa quindi un aspetto fondamentale.

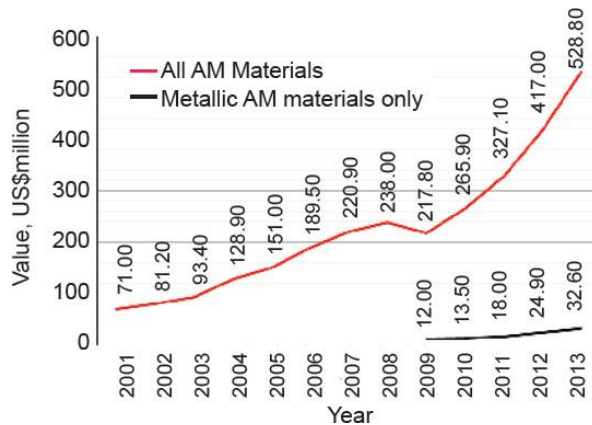


Figura 173: Crescita nella vendita della materia prima per i processi additivi (57).

7.1.1 Caratteristiche delle polveri e metodi produttivi

I processi esistenti per ottenere polveri metalliche sono numerosi e si basano sull'utilizzo di tecnologie molto diverse: elettrolisi, processi chimici, asportazione meccanica e processi di atomizzazione. Con lo sviluppo di tecnologie additive potenzialmente mature per la produzione di componenti finiti, i processi che sono stati identificati per ottenere i migliori risultati sono quelli che si basano sull'atomizzazione. Questi ultimi, infatti, permettono di ottenere polveri con geometria e dimensione più controllata rispetto agli altri processi, come verrà descritto in seguito.

I processi di atomizzazione consistono nel separare il metallo liquido in tante piccole gocce che, raffreddandosi, ri-solidificano a velocità molto elevate (10^2 - 10^7 K/s); questo significa che qualunque materiale che può esistere allo stato fuso e qualunque lega i cui elementi sono miscibili tra loro e non volatili, possono essere atomizzati.

Le polveri così prodotte vengono classificate in base alla loro dimensione, alla forma e alla densità, che a loro volta influenzano la capacità di impacchettamento e scorrimento della polvere (58) (59). Conoscere la distribuzione della dimensione della polvere è necessario per stabilire per quale processo additivo sono idonee: ad esempio, si considerano ottimali le dimensioni tra 45-100 μm per EBM e tra 15-45 μm nel caso di SLM. Tale distribuzione ha infatti un'influenza diretta sulla scelta dello spessore di polvere da depositare per ciascuno strato. Allo stesso modo è di notevole importanza conoscere la morfologia della polvere: polveri sferiche e

regolari hanno un miglior fattore di impacchettamento e scorrono in maniera più fluida. In generale le polveri ottenute tramite atomizzazione hanno una morfologia più regolare e sono più compatte rispetto a quelle ottenute con altri metodi. Polveri ottenute con processi meccanici, ad esempio, hanno forma irregolare e allungata (Figura 174a) mentre per elettrolisi assumono una morfologia dendritica (Figura 174b). Con la produzione di polvere per atomizzazione la forma diventa sempre più sferica con qualità diversa al variare del processo specifico utilizzato: più irregolare per atomizzazione ad acqua (Figura 174c), sferica in caso di atomizzazione a gas o al plasma (Figura 174d).

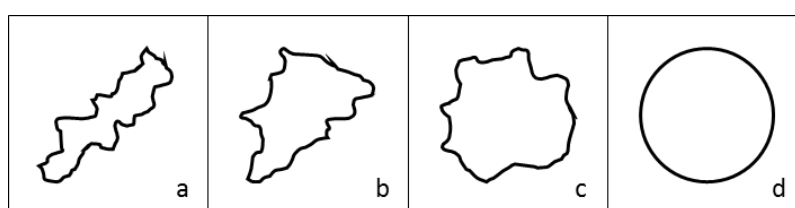


Figura 174: Morfologia delle polveri: irregolare 2D (a), dendritica (b), irregolare 3D (c), sferica (d).

Come già accennato brevemente, è possibile individuare numerosi processi industriali per l'atomizzazione delle polveri (58) (59) ed alcuni di questi sono riportati in Tabella 41.

Tabella 41: Processi produttivi per la produzione di polveri metalliche

Processo	Morfologia finale	Dimensioni tipiche [μm]	Difetti
Atomizzazione ad acqua	Irregolare	30-150	Alto contenuto di ossigeno
Atomizzazione a gas	Mediamente sferica (presenza di satelliti)	10-300	Microporosità da gas
EIGA	Mediamente sferica	10-300	Minimi
Atomizzazione centrifuga	Sferica	40-600	Minimi
Atomizzazione al plasma	Altamente sferica	5-200	Minimi
PREP	Altamente sferica	5-100	Nessuno

Atomizzazione ad acqua

La materia prima (metallo puro o lega), generalmente in forma di lingotto, viene fusa all'interno di un forno e poi colata all'interno dell'atomizzatore attraverso un ugello che ne regola direzione e flusso. Una volta che il metallo fuso si trova nella camera principale, viene investito da un getto d'acqua ad alta velocità che lo disintegra in tante gocce che, ri-solidificandosi, vengono raccolte nel fondo della camera (Figura 175).

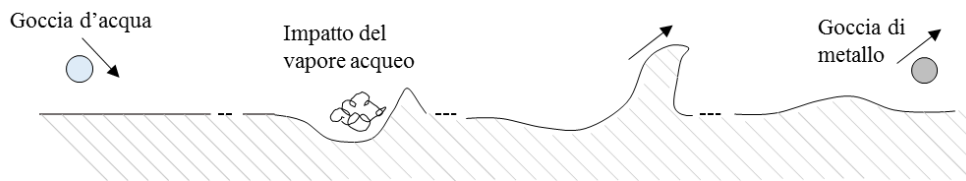


Figura 175: Modello di impatto per l'atomizzazione ad acqua.

L'atomizzazione ad acqua è meno costosa rispetto agli altri processi di atomizzazione ed ha un'elevata produttività, però le polveri ottenute hanno forma irregolare e contengono livelli di ossigeno relativamente elevati. In particolare nel caso di metalli ad alta temperatura di fusione ($> 500^{\circ}\text{C}$) l'elevata velocità di raffreddamento porta ad ottenere morfologie del tutto inadeguate per molti processi additivi.

Per quanto riguarda la dimensione media della polvere ottenibile, questa dipende principalmente dalla pressione dell'acqua (5-20 MPa) e quindi dalla velocità con cui l'acqua esce dall'ugello: velocità maggiori consentono di ottenere minori dimensioni. Altri fattori di influenza sono il surriscaldamento della polvere e l'angolo formato tra la direzione del getto d'acqua e la superficie del metallo fuso: maggiori surriscaldamenti riducono il diametro medio mentre all'aumentare dell'angolo di incidenza questo aumenta.

Atomizzazione a gas

L'atomizzazione a gas è del tutto simile a quello ad acqua dove aria o gas inerti vengono utilizzati al posto di quest'ultima. Il gas rispetto all'acqua ha capacità termica minore e quindi la velocità di raffreddamento delle gocce metalliche è più bassa, questo consente di ottenere una morfologia della polvere più sferica. Inoltre a differenza dell'atomizzazione ad acqua la pressione del mezzo non è più il fattore

maggiormente rilevante nel controllo della dimensione media della polvere, ma in questo caso si parla di rapporto gas-metallo ($0,2-4 \text{ m}^3/\text{kg}$): la dimensione media è inversamente proporzionale alla radice quadrata di tale rapporto. La forma della polvere finale è teoricamente sferica, ma nella pratica le polveri più fini tendono ad attaccarsi a quelle di dimensione maggiore dando origine a dei “satelliti” intorno a queste ultime.

Sebbene la contaminazione della polvere sia in questo caso più bassa, è possibile che si formino microporosità da gas, in particolare in presenza di argon; questi difetti possono essere ridotti diminuendo la dimensione media delle polveri. Nel caso di componenti ad alte prestazioni o per materiali reattivi, è possibile utilizzare una variante dell'atomizzazione a gas chiamata EIGA che prevede di utilizzare come materia prima il metallo (o la lega) in forma di bacchette e fonderla tramite un induttore situato all'ingresso dell'atomizzatore.

Atomizzazione centrifuga

L'atomizzazione centrifuga è un processo energeticamente efficiente in cui la rottura in gocce del metallo liquido avviene per effetto della forza centrifuga. La distribuzione della dimensione delle polveri è ridotta rispetto ai casi precedenti e dipende, in modo inversamente proporzionale, dalla velocità di rotazione; la dimensione media minima ottenibile è però superiore a quella dei processi ad acqua e gas. La qualità morfologica della polvere, tuttavia, è molto buona: le particelle hanno un'elevata sfericità.

Atomizzazione al plasma

Il processo di atomizzazione al plasma è uno dei più recenti ed è stato sviluppato per poter ottenere polveri altamente sferiche. Il metallo, in forma di filo o di polvere, viene simultaneamente fuso e atomizzato all'interno della camera tramite una torcia al plasma e un getto di gas coassiali. Una variazione a questo metodo è il PREP (Plasma Rotating Electrode Process) in cui il metallo iniziale è in forma di barra. La barra viene posta in rotazione e fatta scorrere all'interno della camera di atomizzazione dove la torcia al plasma ne fonde man mano la parte finale.

Le singole proprietà di cui si è parlato in relazione ai processi produttivi influenzano a loro volta, insieme alle condizioni ambientali, un'ulteriore caratteristica: la

scorrevolezza della polvere. In generale la densità dei componenti finali aumenta, a parità di condizione di processo, se gli strati di polvere depositati sono uniformi e quindi se la fluidità della polvere è migliore. Collegare la scorrevolezza alle altre caratteristiche della polvere, ma è possibile definire alcune regole generali (59):

- a. Polveri più sferiche migliorano la fluidità.
- b. Polveri di diametro maggiore scorrono in modo più uniforme rispetto a particelle più piccole.
- c. L'umidità riduce la scorrevolezza della polvere.
- d. Polveri con miglior impaccettamento sono meno libere di scorrere.
- e. Forze di legame deboli, come le forze di Van Der Waals e forze elettrostatiche, possono causare l'agglomerazione dei singoli grani, riducendo lo scorrimento della polvere

Una digressione che vale la pena fare sulle polveri presenti sul mercato è relativa a quelle utilizzate ogni qual volta il processo vede come meccanismo primario la sinterizzazione allo stato liquido di cui si è parlato nel Paragrafo 2.2. In questi casi si distingue sempre un materiale legante e un materiale strutturale che devono trovare una certa coesistenza nella polvere usata come materia prima. Attualmente si distinguono tre diverse tipologie di fornitura: polveri con particelle separate, particelle composite e particelle rivestite. Nel primo caso l'elemento legante e l'elemento strutturale vengono trasformati in polvere in fasi distinte e successivamente mescolati assieme. Generalmente le polveri del componente legante hanno una dimensione media minore, per facilitarne la dispersione all'interno del componente primario e migliorare la fluidità della polvere stessa. In molti casi questa tecnica di composizione è sufficiente per ottenere il prodotto voluto, ma il componente finale è spesso poroso perché le velocità di raffreddamento sono molto elevate e quindi il tempo in cui il materiale legante rimane allo stato liquido a volte non consente il completo riempimento delle intercapedini lasciate dalla polvere strutturale.

Per superare in parte questo problema vengono prodotte polveri in cui ciascuna particella è costituita da una porzione di materiale legante e una di materiale strutturale. La materia prima così formata però ha un'altra serie di problematiche, spesso legate al processo: assorbimenti di energia diversi all'interno di una stessa particella e scarse proprietà di scorrevolezza sono i due difetti principali.

Per questi motivi molto spesso vengono commercializzate polveri in cui ciascuna particella è formata da un cuore di materiale strutturale rivestito con il materiale legante.

7.1.2 Proprietà della polvere vs proprietà dei componenti SLM

Finora sono stati fatti pochi studi per valutare l'influenza delle proprietà della polvere sulle caratteristiche meccaniche e di finitura superficiale dei componenti stampati 3D. Ad oggi è noto che per ottenere componenti finali ad alta densità, sia necessario partire da strati di polvere a massima compattazione, che però hanno una minore fluidità. A sua volta la densità della polvere dipende dalla morfologia e dalla frequenza di distribuzione delle dimensioni. Se la quantità di polvere di dimensioni molto piccole è troppo alta, ad esempio, la tendenza di queste particelle ad unirsi a quelle di dimensioni maggiori diventa dominante rispetto all'aspetto positivo di riempimento dei vuoti.

Una volta nota la densità del letto di polvere è necessario capire come legare questo dato alle proprietà meccaniche finali dei componenti SLM. Un primo aspetto da considerare è il legame con lo spessore del layer (δ) e quindi il valore effettivo (t_{eff}) che assume questo parametro: supponendo che la densità della polvere sia il 60% e che lo spessore teorico dello strato sia $30\ \mu\text{m}$, la fusione della polvere del primo layer porterà ad un ritiro in direzione verticale di $12\ \mu\text{m}$. Lo strato successivo avrà quindi uno spessore pari a $42\ \mu\text{m}$ e, per lo stesso motivo, il terzo layer avrà uno spessore effettivo di $46,8\ \mu\text{m}$ e così via fino al raggiungimento del valore asintotico di $50\ \mu\text{m}$ dopo 10 strati (Figura 176).

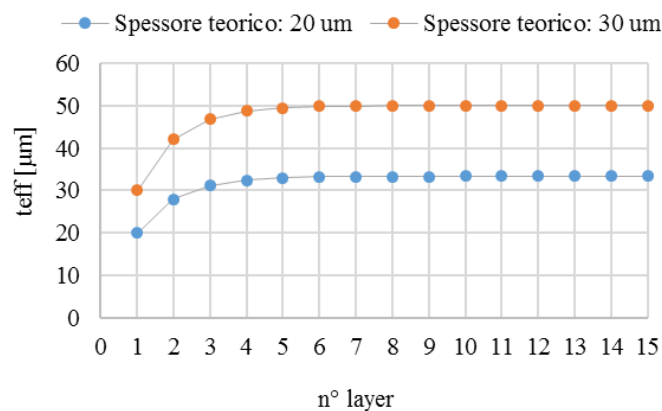


Figura 176: Spessore effettivo t_{eff} degli strati considerando una densità della polvere pari al 60%.

Questo calcolo ha due conseguenze dirette:

- La scelta dell'oversupply è fortemente vincolata a questo valore: nel caso in esempio non può essere inferiore al 167%
- Per fare valutazioni sulla fluenza minima che possa garantire una profondità di fusione tale da coinvolgere più di uno strato, si deve tener conto dello spessore effettivo e non di quello teorico.

Calcolato lo spessore effettivo di polvere, Spierings et al. (60) hanno svolto un'interessante campagna sperimentale per verificare la dipendenza della densità finale di componenti additivi con le caratteristiche della polvere. Hanno quindi individuato polveri di acciaio INOX 316L con diametri diversi, secondo i valori indicati in Tabella 42; dove D_{10} , D_{50} e D_{90} rappresentano il diametro della polvere presente con frequenza, rispettivamente, del 10%, 50% e 90%.

Tabella 42: Tipologie di polvere di 316L utilizzate per la sperimentazione.

	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3
D_{10} [μm]	7.12	19.84	15.26
D_{50} [μm]	15.12	28.26	37.70
D_{90} [μm]	24.17	41.13	55.54

Impostando uno spessore del layer pari a 30 μm i campioni costruiti utilizzando le polveri più grossolane hanno restituito densità più basse (Figura 177).

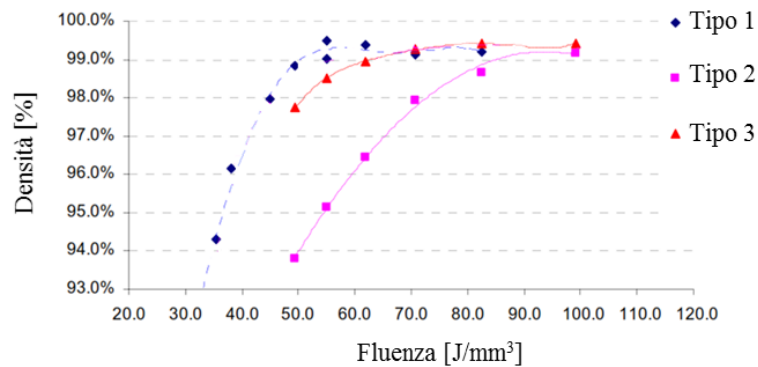


Figura 177: Densità di componenti 316L al variare della dimensione della polvere utilizzando un layer di 30 μm .

Le motivazioni legate a questi risultati sono in primo luogo l'utilizzo di fluenze troppo basse: l'energia non è sufficiente alla fusione delle particelle di diametro maggiore che quindi vengono fuse solo parzialmente generando dei vuoti. Una seconda spiegazione, più indiretta rispetto alla prima, è invece legata alla rugosità che emerge dalla fusione di layer successivi: utilizzando polveri più grossolane essa aumenta e se la quantità di polveri più fini non è sufficiente al riempimento delle valli lasciate da quelle più grandi, si generano ulteriori vuoti. Questo secondo aspetto spiega anche perché i componenti fabbricati con le polveri di tipo 3 danno densità migliori di quelli in cui vengono utilizzate le polveri di tipo 2: sebbene le particelle più grandi siano quelle di tipo 3, la presenza di una quantità maggiore di polveri molto fini permette di riempire i vuoti in modo migliore rispetto alle polveri di tipo 2, in cui la dimensione è più concentrata attorno al valor medio.

Gli stessi autori hanno poi effettuato la stessa campagna sperimentale con lo spessore del layer pari a 45 μm . Come mostrato in Figura 178 la densità di ciascun campione risulta minore di circa un punto percentuale rispetto al caso precedente; la fluenza non è sufficiente alla fusione di tutto lo strato.

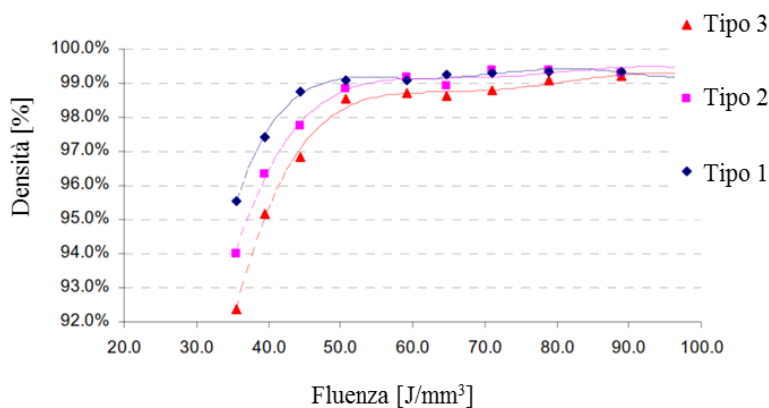


Figura 178: Densità di componenti 316L al variare della dimensione della polvere utilizzando un layer di 45 μm .

Inoltre, al contrario di quando mostrato nel caso precedente, i campioni costruiti con la polvere di tipo 3 sono meno densi degli altri. Questo comportamento è spiegabile tenendo conto dello spessore effettivo del layer che, in questo secondo caso, è pari a circa 74 μm e quindi la quantità di polveri fini ha meno influenza sulla densità finale.

Il fattore più critico è dato quindi dalla dimensione delle particelle più grandi, che richiedono fluenze maggiori per fondere.

A conclusione di questo studio gli autori mettono in evidenza tre requisiti di base:

- $t_{\text{eff}}/D_{90} \approx 1.5$. Lo spessore effettivo del layer deve essere almeno il 50% più grande del diametro del 90% delle particelle di polvere.
- $D_{90}/D_{10} \approx 5$. Deve esserci un numero sufficiente di particelle fini in modo da riempire i vuoti lasciati dalla fusione delle particelle più grosse.
- $D_{10} > 5-6 \mu\text{m}$ per evitare che vi sia agglomerazione della polvere con conseguente diminuzione della scorrevolezza.

L'influenza delle caratteristiche della polvere sui componenti finali presumibilmente si estende anche alla qualità superficiale e alle proprietà meccaniche degli stessi. Gli stessi autori hanno presentato alcuni risultati preliminari in merito a questa correlazione (61). Utilizzando le stesse polveri descritte precedentemente il legame con la rugosità è mostrato in Figura 179.

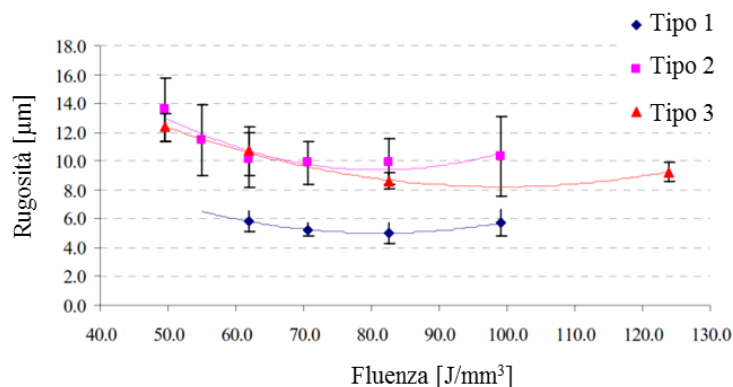


Figura 179: Rugosità (R_a) di componenti in acciaio inox 316L al variare della dimensione della polvere (layer di $30 \mu\text{m}$).

Il grafico mette in evidenza che la rugosità dei componenti aumenta se si utilizzano polveri più grossolane (tipo 2 e 3). Questa differenza evidente diminuisce se aumenta lo spessore del layer (Figura 180).

Più complesso e di difficile interpretazione risulta essere il legame con le proprietà meccaniche ottenute da test di trazione. La tensione massima e quella di snervamento, infatti, mostrano valori comparabili tra campioni ottenuti con polvere di tipo 1 e 2, mentre i dati ottenuti utilizzando la polvere di tipo 3 sono notevolmente più bassi (-20/-30%).

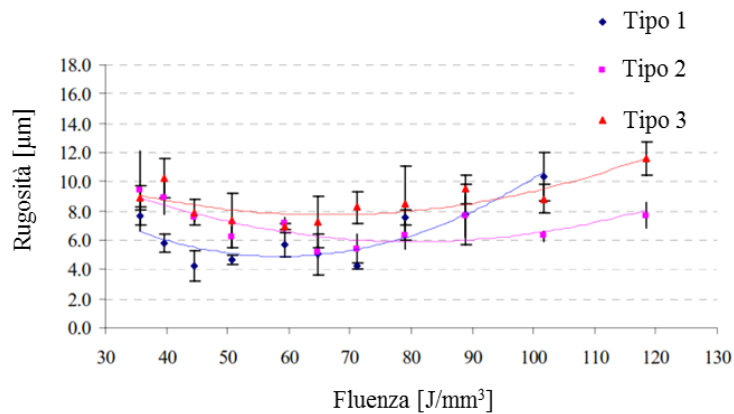


Figura 180: Rugosità (R_a) di componenti in acciaio inox 316L al variare della dimensione della polvere (layer di 45 μm).

Una situazione ancora diversa si ottiene confrontando tra loro gli allungamenti: i campioni di tipo 2 presentano allungamenti maggiori del 40% rispetto a quelli di tipo 1 e dell'80% rispetto ai campioni con polvere di tipo 3. Questa differenza nel comportamento meccanico dei campioni, in relazione alla granulometria della polvere, risulta quindi parzialmente irrisolta. Un comportamento analogo lo si riscontra, però, leggendo l'articolo di B. Liu et al. (62). Gli autori mettono a confronto le proprietà di componenti ottenuti tramite SLM a partire da polveri di INOX 316L con una diversa distribuzione delle dimensioni della polvere (Figura 181). La polvere di Tipo a presenta una distribuzione Gaussiana della granulometria con valor medio di 29,3 μm , mentre le polveri di Tipo b hanno una maggiore variazione delle dimensioni, con una percentuale significativa di polveri di piccolo diametro ($< 10 \mu\text{m}$), e un diametro medio di 27,5 μm .

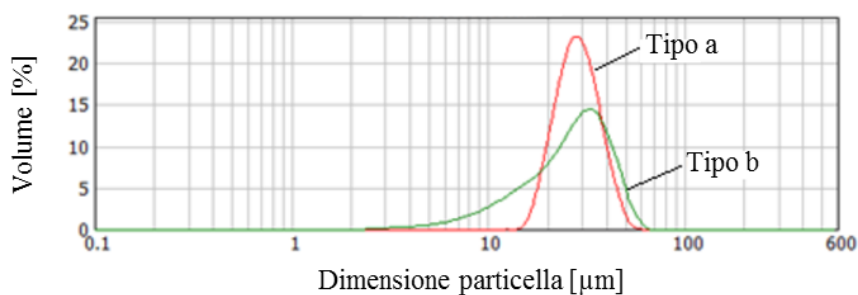


Figura 181: Distribuzione della dimensione delle polveri utilizzate in (62).

Con questa premessa vengono costruiti campioni di trazione variando la velocità di scansione e prima di eseguire i test meccanici viene fatta una misura della densità. I risultati mostrano che la densità dei provini costruiti con la polvere di Tipo b non subisce una variazione rilevante al variare della velocità, mentre i provini ottenuti con la polvere di Tipo a hanno densità che variano da 99,85% a 97,22% (Tabella 43).

Tabella 43: Densità [%] dei campioni ottenuti con le polveri di Tipo a e di Tipo b al variare della fluenza.

Fluenza [J/mm ³]	125	83	62.5	50	42
Tipo a	99.85	99.65	99.02	97.91	97.22
Tipo b	99.45	99.93	99.55	99.37	99.30

Questo significa che le polveri con una distribuzione più ampia della dimensione delle particelle, permettono di lavorare anche con fluenze minori. La presenza di particelle più piccole, infatti, facilita il riempimento dei vuoti lasciati dalle particelle più grandi, che fondono più difficilmente.

Esaminando i dati ottenuti dalle prove di trazione, i risultati si ribaltano, esattamente come rilevato da A. B. Spierings et al. (61). In Figura 182 si vede chiaramente come i provini ottenuti con polveri di Tipo a, anche in caso di densità più basse (ad eccezione dei campioni ottenuto con fluenza pari a 42 J/mm³), presentano carichi di rottura maggiori rispetto ai componenti ottenuti con le polveri di Tipo b.

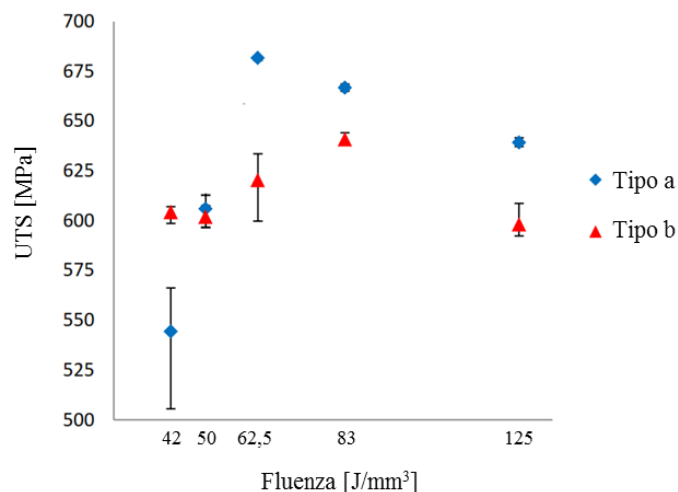


Figura 182: Carico di rottura a trazione dei componenti ottenuti con le polveri di Tipo a e di Tipo b.

Una possibile interpretazione al comportamento, che andrebbe però confermata o respinta tramite indagini metallografiche dedicate, potrebbe essere legata alla mancata fusione o alla fusione parziale delle polveri di diametro maggiore. Le polveri con distribuzione più ampia della granulometria, infatti, potrebbero facilitare il riempimento dei vuoti tramite la fusione delle particelle più piccole e quindi incrementare la densità finale dei campioni, ma contestualmente vedere una fusione incompleta delle particelle più grandi che innescano la rottura durante i test di trazione.

Per quanto riguarda la duttilità dei provini e quindi l'allungamento a rottura (Figura 183) i campioni si comportano in maniera esattamente concorde con i dati di densità.

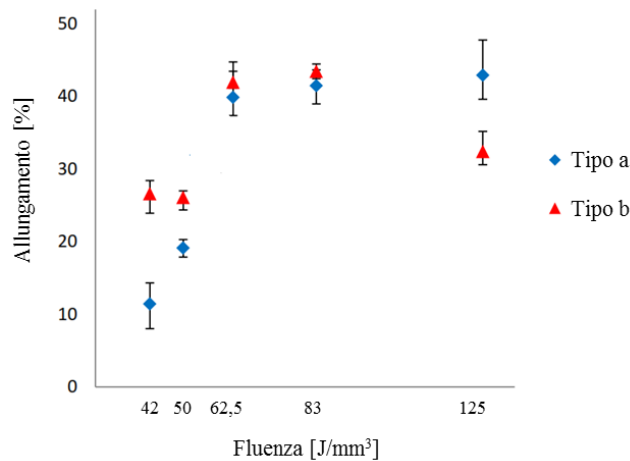


Figura 183: Allungamento a rottura dei componenti ottenuti con le polveri di Tipo a e di Tipo b (62).

Riassumendo quanto descritto in questo paragrafo è possibile trarre le seguenti conclusioni:

- Percentuali elevate (> 5%) di polveri di piccolo diametro (< 10 μm) peggiorano la scorrevolezza della polvere.
- Polveri con una distribuzione delle dimensioni poco variabile hanno una densità più bassa e di conseguenza lo spessore effettivo del layer aumenta e la fusione omogenea del letto diventa più complessa.
- Polveri con distribuzione della dimensione più ampia permettono la fabbricazione di componenti a più alta densità, perché le particelle più piccole riempiono i vuoti generati dalla fusione di quelle più grandi. I campioni finali risultano anche più duttili.

- Polveri con dimensione media troppo elevata portano più facilmente alla mancata o parziale fusione delle particelle più grandi con conseguente diminuzione della resistenza meccanica dei componenti finali. La rugosità di tali campioni sarà poi maggiore di quella ottenibile se si utilizzano polveri di diametro medio inferiore.

7.1.3 Riciclo delle polveri

La qualità della materia prima e le caratteristiche dimensionali e geometriche della polvere hanno, come descritto nei paragrafi precedenti, un impatto sulle proprietà dei componenti finali. Il riciclo delle polveri ed il loro riutilizzo diventa quindi un tema molto importante da affrontare, soprattutto nel caso si voglia realmente dare un costo ai componenti ottenuti tramite SLM. Nonostante l'importanza del tema, in letteratura ci sono pochissimi studi al riguardo. Un lavoro interessante, i cui risultati verranno discussi qui di seguito è stato presentato alla conferenza LANE 2014 da L. C. Ardila et al. (63). Gli autori analizzano gli effetti del riuso di polveri in Inconel 718 fino a 14 ricicli. Lo studio viene svolto analizzando, da una parte, le durezza, la microstruttura e le proprietà meccaniche dei componenti finali, mentre dall'altra la composizione chimica e la dimensione delle polveri. Per quanto riguarda le polveri, si vede in Figura 184b che dopo 14 riutilizzi le polveri si sono parzialmente aggregate per sinterizzazione.

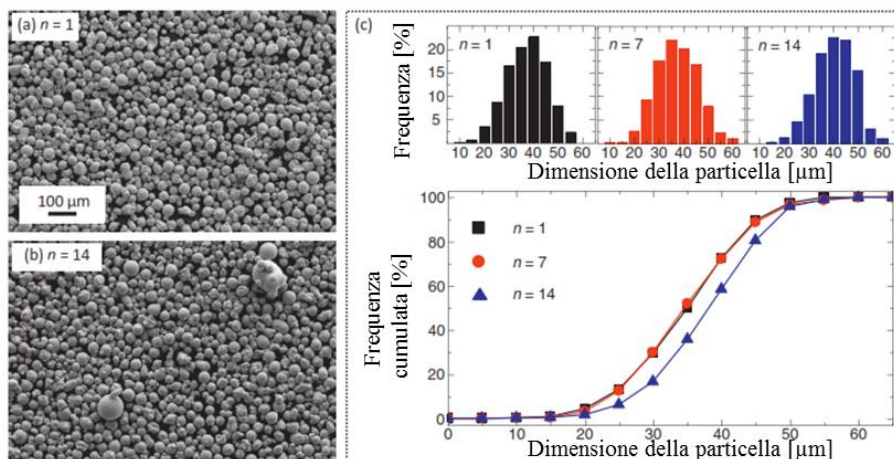


Figura 184: Immagini al SEM delle polveri (a) prima e (b) dopo i 14 ricicli. Confronto della distribuzione di dimensioni delle polveri nuove, dopo 7 riusi e a fine campagna (c).

Questo comportamento è confermato dalla distribuzione della dimensione (Figura 184c) che mostra un aumento, seppur lieve, delle dimensione media della polvere. Dalle prove di composizione chimica, effettuate tramite analisi EDS, gli autori hanno evidenziato una leggera diminuzione della percentuale di Ni (da 52.1% a 51.5%) e un aumento di Nb (da 5.1% a 5.7%). In entrambi i casi la variazione viene supposta ininfluenza sulle proprietà finali del componente. Per confermare questi dati e verificare le proprietà meccaniche finali dei componenti gli autori hanno scelto di eseguire delle prove di resilienza tramite la prova Charpy. Come osservabile in Figura 185 i risultati non mostrano alcuna correlazione con il riutilizzo della polvere.

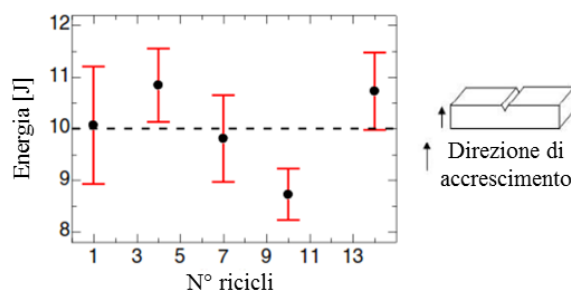


Figura 185: Risultati delle prove Charpy (63) .

In conclusione, i risultati del lavoro presentato da L. C. Ardila et al. evidenziano che utilizzare polveri riciclate (fino a 14 volte) non ha nessun effetto negativo sulle caratteristiche finali di componenti in Inconel 718. Questo lavoro, pensato in una logica industriale, dove polvere nuova viene continuamente integrata alla polvere riciclata, è già un ottimo passo verso la conferma che le proprietà dei componenti SLM non degradano con il riutilizzo della polvere.

Lo studio andrebbe ripetuto per altre leghe fortemente utilizzate nei processi SLM (come le leghe di titanio, INOX 316L e le leghe CoCr).

7.2 Progettazione dell'area di stampa: l'utilizzo di software dedicati

Introduzione

Ogni volta che si vuole produrre un nuovo componente è indispensabile conoscere le regole progettuali relative all'applicazione che deve svolgere e i limiti dei processi con i quali può essere prodotto. Questa regola generale deve essere seguita anche se si vuole industrializzare un componente per fabbricazione additiva. In questo

paragrafo verrà quindi affrontato il percorso di progettazione di un'area di stampa di componenti SLM.

Nello specifico verrà descritto il funzionamento, e di conseguenza potenzialità e limiti, di un software commerciale utilizzabile per la progettazione dell'area di stampa: AutoFab by Marcam Engineering GmbH.

7.2.1 Tra progetto e processo

Un tema di dibattito attualmente di forte interesse è il legame tra progettazione convenzionale e progettazione per componenti 3D. Ad oggi infatti l'approccio delle aziende che si avvicinano alle tecnologie additive è quello di selezionare componenti critici per i processi tradizionali e stamparli senza apportare nessuna modifica. Nelle situazioni più virtuose ci si preoccupa di riprogettare componenti esistenti selezionando dei "criteri di convenienza", come ad esempio l'alleggerimento del prodotto. Nessuno dei due metodi è ottimale quanto si vuole produrre con fabbricazione additiva, ma è necessario cambiare il metodo di progettare, dimenticando i vincoli dei processi convenzionali e tenendo conto, invece, delle criticità della stampa 3D. Spiegare i principi progettuali legati al 3D esula dagli obiettivi di questo paragrafo, ma si vogliono brevemente elencare alcuni degli accorgimenti possibili, che risulteranno utili nella spiegazione di vantaggi e limiti dei software di progettazione della stampa.

In primo luogo si devono avere bene presenti le specifiche finali legate al componente, ed in particolare rugosità e tolleranze. Tenere conto, ad esempio, della presenza di superfici in cui non è richiesta alcuna rugosità specifica aiuta nella progettazione dell'orientamento del componente per la fase di stampa e di conseguenza il posizionamento dei supporti. In caso contrario si devono preservare le superfici di interesse, oppure si devono prevedere opportuni sovrametalli che consentano di eseguire operazioni di finitura post-stampa. Come vedremo nel paragrafo successivo uno strumento a disposizione dei software di progettazione additiva è proprio legata all'aggiunta di sovrametallo dove stabilito dall'utente.

Un secondo aspetto molto importante è legato all'orientamento del componente in stampa e ai volumi in sottosquadro e a sbalzo che possono presentarsi al variare di questo parametro. La scelta è strettamente legata alla geometria e alla distribuzione dei supporti. Questa fase deve tenere conto, come accennato prima, delle specifiche di rugosità, ma non solo: alcune zone che richiedono la presenza dei supporti

potrebbero diventare inaccessibili dall'operatore a fine stampa. Questa condizione deve essere prevista ed evitata in quanto ne impedirebbe la rimozione. Alcune entità geometriche, che se orientate in maniera non ottimale potrebbero causare problemi in fase di progettazione dei supporti, dovrebbero essere progettate coscientemente nelle fasi iniziali. Un classico esempio di questa problematica è legata alla presenza di fori circolari che non possono essere orientati con asse verticale (o con inclinazione $> 45^\circ$); per esempio nel caso in cui il componente richieda la presenza di fori ortogonali tra loro. La geometria circolare dei fori è storicamente legata alla facilità con cui è possibile ricavarli con processi di asportazione di truciolo, ma non sempre è un vincolo funzionale del componente. In questa situazione progettare già per la stampa 3D consentirebbe di valutare dal principio sezioni di fori alternative, come mostrato in Figura 186.

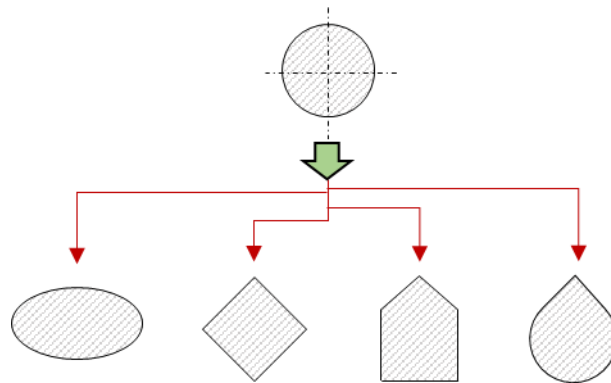


Figura 186: Da un foro circolare ad uno con geometria più adatta a tecnologie additive.

Accortezze come questa possono facilitare la successiva progettazione dell'area di stampa e a volte consentire la produzione di componenti che in caso contrario non sarebbero adatti alla fabbricazione additiva. Risulta quindi di notevole importanza che i principi su cui si basano vengano applicati già in fase di progettazione.

7.2.1 Progettare un'area di stampa con AutoFab

Il software ha 4 livelli di gestione che devono essere risolti in serie, con un'unica eccezione, che verrà spiegata in seguito, relativa ai due livelli centrali:

- A) Valutazione e modifica della geometria del componente.
- B) Orientamento del componente in macchina, gestione di gusci e volumi interni, progettazione dei supporti.

- C) Scelta dei parametri di processo.
- D) Progettazione della piattaforma.

Livello A: importazione e verifica della geometria

Il livello di gestione della geometria del componente è strutturato come in Figura 187.

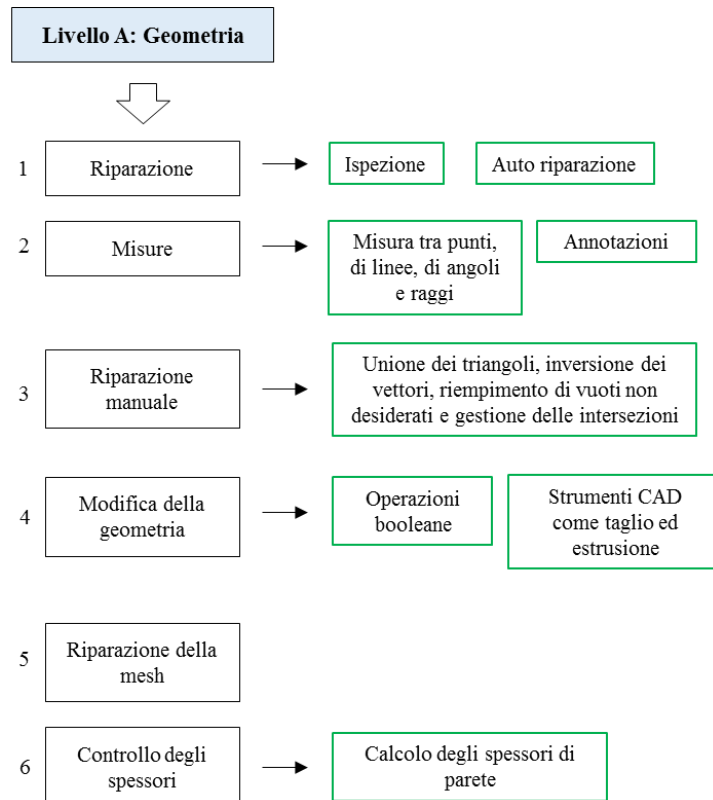


Figura 187: Livello A: gestione della geometria (AutoFab).

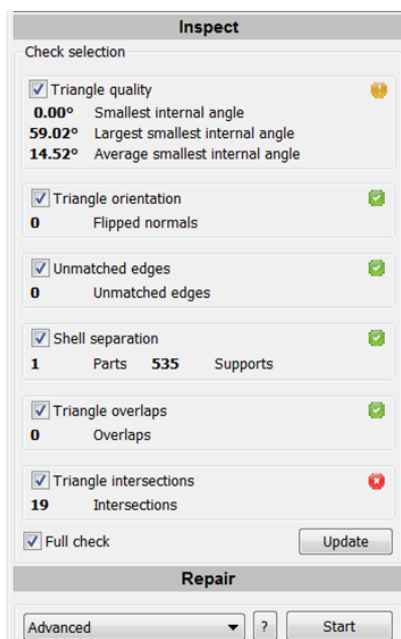
Il primo passo è quello di importare la geometria, in formato STL, del componente di cui si vuole progettare la stampa 3D. Durante la generazione del file, come già accennato nel Capitolo 1, è possibile che si verifichino una serie di errori legati alla descrizione in triangoli della superficie del componente. Per individuare la presenza di questi errori il software permette di fare un'ispezione (Figura 188) della geometria, che fornisce:

- La qualità dei triangoli, valutata tramite il calcolo degli angoli interni; la situazione teorica ottimale è quella di avere dei triangoli equilateri.

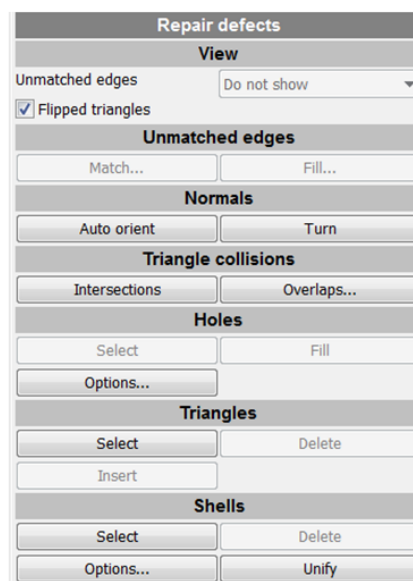
- L'orientamento dei triangoli, inteso come verso del vettore normale alla superficie. Tutti i vettori devono essere rivolti verso l'esterno altrimenti è necessario intervenire sul file.
- La mancanza di collegamento tra il perimetro di triangoli adiacenti. La presenza di questo errore indica che la superficie che si sta tentando di descrivere non è chiusa.
- La presenza di oggetti separati, sia per quanto riguarda il componente sia per i supporti.
- La presenza di intersezioni o di sovrapposizioni tra i triangoli.

Una volta individuati, il software mette a disposizione una serie di strumenti per il ripristino automatico di questi errori (Repair in Figura 188a):

- Unione dei perimetri.
- Riempimento dei fori planari e avanzati.
- Regolazione dell'orientamento dei triangoli.
- Eliminazioni degli oggetti separati.



(a)



(b)

Figura 188: Esempio di schermata di ispezione e riparazione automatica (a) e semi-manuale (b) dei componenti (AutoFab).

Se AutoFab non può correggere automaticamente tutti gli errori è possibile ripararli in modo semi-manuale tramite il gruppo funzionale 3 (Figura 187) e gli strumenti a disposizione dell'operatore sono mostrati in Figura 188b.

Oltre alla possibilità di gestione dei triangoli, si possono fare una serie di operazioni molto basilari per modificare la mesh nel suo complesso; il più utile, soprattutto quando l'operatore che si occupa della progettazione del processo non è lo stesso che ha salvato il file in .STL, sono il raffinamento della mesh, per migliorare la qualità della stampa, o l'aumento della dimensione media dei triangoli per diminuire la dimensione del file e i tempi di calcolo.

Infine, il software mette a disposizione tutta una serie di strumenti per fare modifiche di base alla geometria ed in particolare operazioni booleane, estrusione di superfici o taglio di volumi. Quando la geometria del componente è particolarmente complessa, però, gli strumenti proposti da AutoFab non ne consentono una corretta gestione.

A questi strumenti si sommano quelli che non modificano la geometria del componente ma servono solamente per fare misure, cambiare l'aspetto e nominarne delle parti.

Livello B: Progettazione del componente in macchina

Con la prima parte di progettazione si ottiene un componente geometricamente adatto alla fabbricazione additiva e con la seconda si passa alla progettazione vera e propria del componente in macchina: dall'orientamento ai supporti fino alla divisione in layers (Figura 189). Questa sezione rappresenta quindi il cuore della progettazione in macchina del componente. In primo luogo deve essere definita la dimensione della camera di lavoro della macchina che dovrà stampare i componenti, questo consente al software di fare i primi controlli sull'ingombro del componente rispetto all'area di stampa effettiva. Questo aspetto in alcuni casi può influire anche sulla scelta dell'orientamento del componente che, ad esempio, potrebbe non essere stampabile in direzione orizzontale, ma potrebbe esserlo cambiando l'inclinazione rispetto al piano della piattaforma. Il campione può essere quindi ruotato rispetto a tutti gli assi cartesiani e può traslare lungo tali direzioni in modo da sceglierne la posizione più opportuna in macchina, ad esempio in previsione della stampa di più componenti per volta.

La seconda categoria di modifiche che possono essere eseguite a questo livello riguarda la gestione del volume. Il componente può essere virtualmente suddiviso in due parti: un volume interno ed un guscio esterno il cui spessore è scelto dell'operatore. Come nel caso delle protesi stampate (Paragrafo 5.6) ad entrambe le parti è possibile, successivamente, imputare diversi parametri di processo. In aggiunta la parte interna può essere eliminata mantenendo in stampa solamente il guscio esterno del componente.

Utilizzando gli strumenti del gruppo funzionale 3 (creazione di strutture) l'intero componente, oppure uno solo dei volumi separati con il passo precedente, può essere sostituito con le strutture reticolari di cui si è parlato nel Capitolo 5. Il software ha in dotazione alcune celle elementari, ma è possibile importare, sempre in formato STL, qualunque cella progettata ad hoc, purché soddisfi le seguenti caratteristiche:

- Struttura stabile.
- Struttura simmetrica.

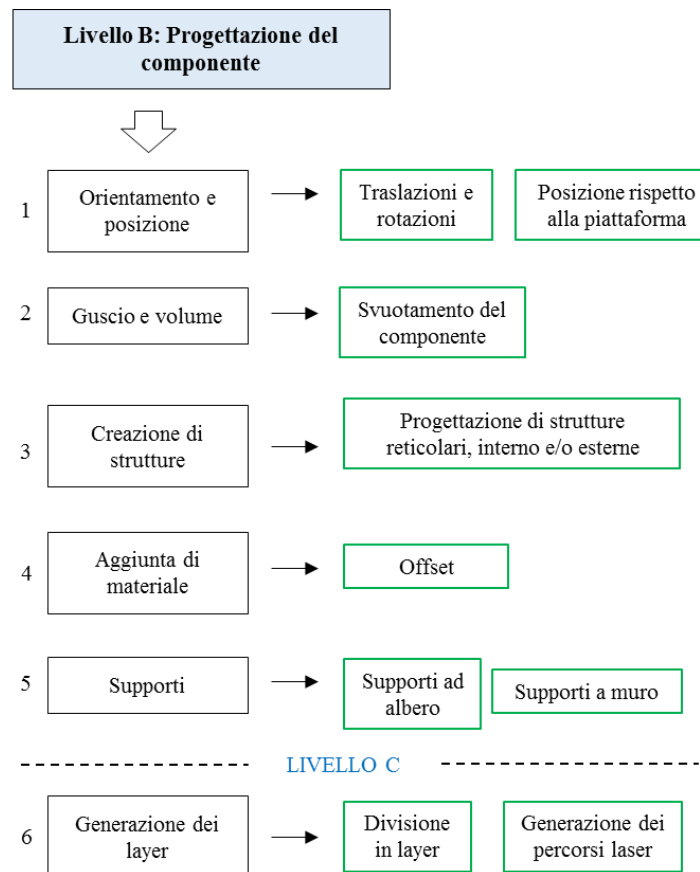


Figura 189: Livello B: progettazione del componente in macchina con AutoFab.

Un forte limite di AutoFab è proprio legato alla generazione di strutture reticolari a geometria controllata, infatti non è possibile selezionare volumi personalizzati che siano diversi da gusci e volumi.

Sempre in questa sezione è possibile impostare un sovrametallo selezionando le superfici di interesse; tale strumento però non aggiunge novità rispetto alla funzione di estrusione vista nel livello A.

Infine, prima di passare alla scelta dei parametri di processo, è possibile progettare i supporti. La geometria dei supporti più comuni è già stata descritta nel Paragrafo 2.3.4 quindi in questa descrizione verranno evidenziati solamente le variabili che ha a disposizione l'operatore per personalizzare i supporti. Prima di tutto, come si vede in Figura 190a, i supporti possono essere distribuiti lungo aree individuate dal software, lungo linee o punti impostati dall'utente, oppure all'interno di aree poligonali il cui perimetro è disegnato manualmente (area, polyline, point, polyarea).

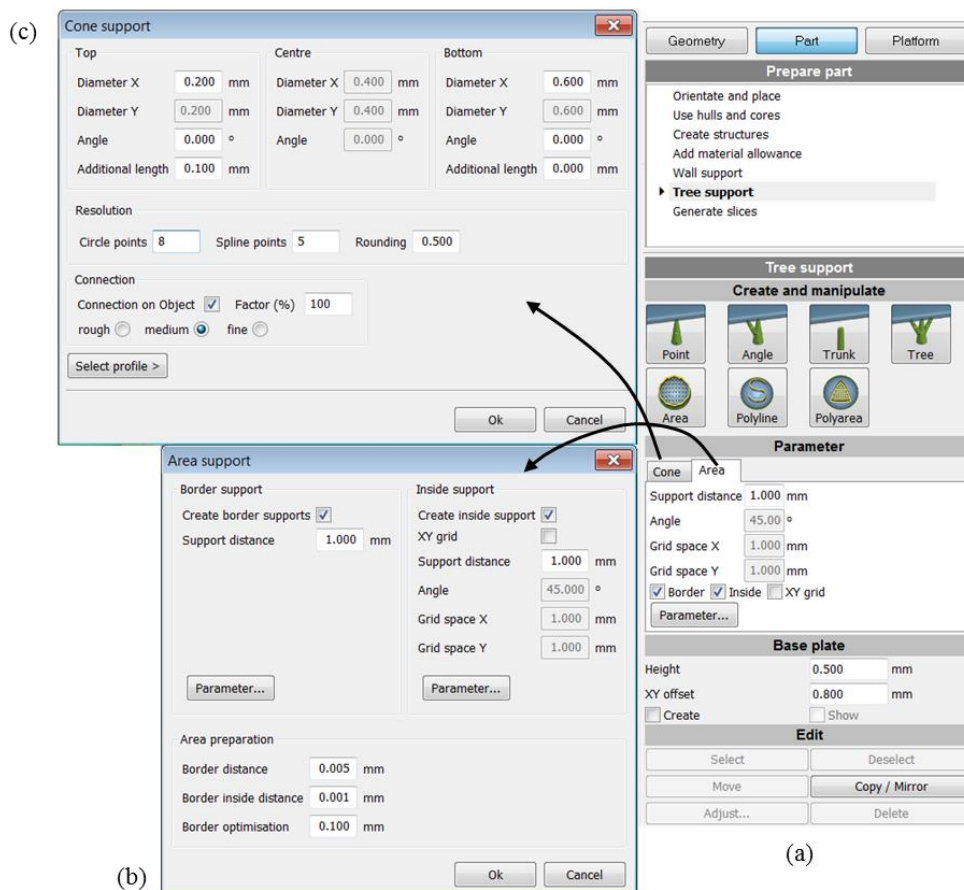


Figura 190: Progettazione dei supporti in AutoFab.

Qualunque sia la zona di interesse selezionata è necessario definire con quali logiche avviene la distribuzione dei supporti (Figura 190b), in particolare si può definire la distanza tra i supporti nel perimetro e al centro dell'area e la distanza tra i supporti e il bordo; in caso di polyline i parametri da definire saranno limitati a quelli di distribuzione bidimensionale.

In relazione a ciascun metodo di distribuzione, scegliendo la forma dei supporti si possono definire tutta una serie di parametri legati alla loro geometria specifica: in Figura 190c è riportato l'esempio relativo ai supporti a cono.

Dopo aver progettato i supporti è possibile dividere il componente in layer e calcolare il percorso che il laser dovrà compiere; per fare questo però è necessario fare un passo in avanti e definire i parametri di processo e la strategia di scansione (Livello C).

Livello C: parametri di processo e strategia di scansione

Il primo passo nella definizione di parametri tecnologici è quello di definire il materiale, o meglio è prevista la possibilità di salvare sotto un'etichetta tutti i parametri ritenuti adeguati per la stampa di un certo materiale. In questa fase si stabilisce già lo spessore del layer e questa scelta non sarà modificabile nelle fasi successive Figura 191.

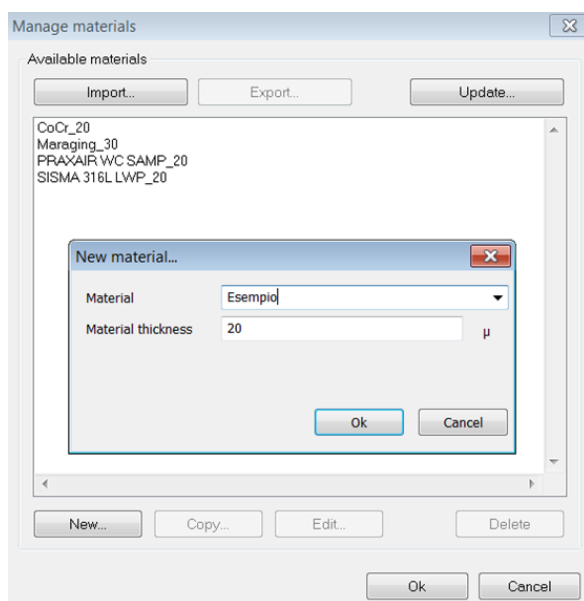


Figura 191: Scelta del materiale su AutoFab.

Salvato il materiale il passo successivo consiste nel definire tutti i parametri tecnologici e in Figura 192 sono riassunti tutti gli strumenti che il software mette a disposizione.

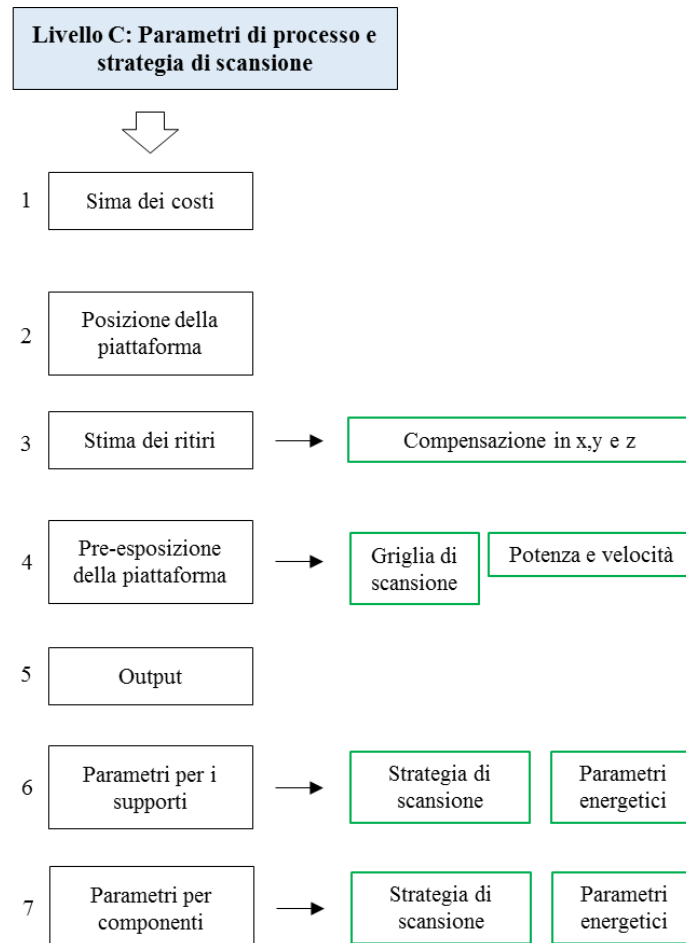


Figura 192: Livello C: Scelta dei parametri energetici e delle strategie di scansione per la realizzazione della stampa (AutoFab).

Il fulcro è rappresentato dalla scelta dei parametri relativi ai componenti (gruppo 7), ma prima di spiegare nei dettagli quali sono le variabili verranno descritti brevemente gli altri gruppi:

1. Stima dei costi: inserendo le velocità scelte per la scansione, il tempo di deposizione della polvere e i costi della materia prima e dell'utilizzo della macchina (orario) alla fine della progettazione di stampa è possibile ottenere una stima dei costi del componente. Uno strumento analogo, ma più preciso

è presente anche al Livello D, dove è possibile implementare l'intero progetto della piattaforma (uno o più componenti).

2. Posizione della piattaforma: è possibile stabilire la posizione del componente rispetto ad un sistema di riferimento solidale alla piattaforma.
3. Stima dei ritiri: è possibile, stimando i ritiri post solidificazione, compensare la distanza tra perimetro di scansione e il confine del pezzo definito con il CAD, in modo diverso lungo x, y e z.
4. Pre-esposizione della piattaforma: questo strumento permette di fare una scansione della piattaforma di lavoro con il laser acceso, prima di portarvi la polvere. Si ottiene quindi un pre-riscaldamento della base, seppur in maniera abbastanza rudimentale e difficilmente controllabile.
5. Output: questa funzione permette di selezionare una logica sequenziale con cui la macchina stampa i componenti.

Fino a questo punto le modifiche non sono particolarmente rilevanti per la progettazione tecnologica del processo, salvo in qualche situazione particolare. Con il gruppo 6, invece, si influisce fortemente sul risultato finale dei campioni. Come si è descritto nei capitoli sperimentali della tesi è possibile, variando i parametri di processo, favorire alcune proprietà a discapito di altre e non sempre l'obiettivo finale è necessariamente lo stesso. Il software, per semplificare questo approccio, permette di memorizzare configurazioni diverse. Una volta creata e nominata una finestra di editing, i parametri in gioco sono quelli schematizzati in Figura 193. Quindi per ciascuna delle zone elencate nella parte bassa dello schema (perimetro, volume interno, ecc..) è possibile scegliere quale potenza del laser utilizzare e quale strategia di scansione si desidera adottare. A seconda della strategia selezionata diventeranno modificabili tutti i parametri ad essa attinenti, come ad esempio la dimensione delle isole in caso di strategia a scacchiera. A prescindere dalla specifica strategia, invece, sarà sempre necessario indicare la distanza tra le tracce del laser e quella tra l'ultima traccia e il perimetro teorico del componente.

Tutti i parametri visti per il componente sono modificabili anche nella sezione dei supporti e le impostazioni possono essere diverse tra loro.

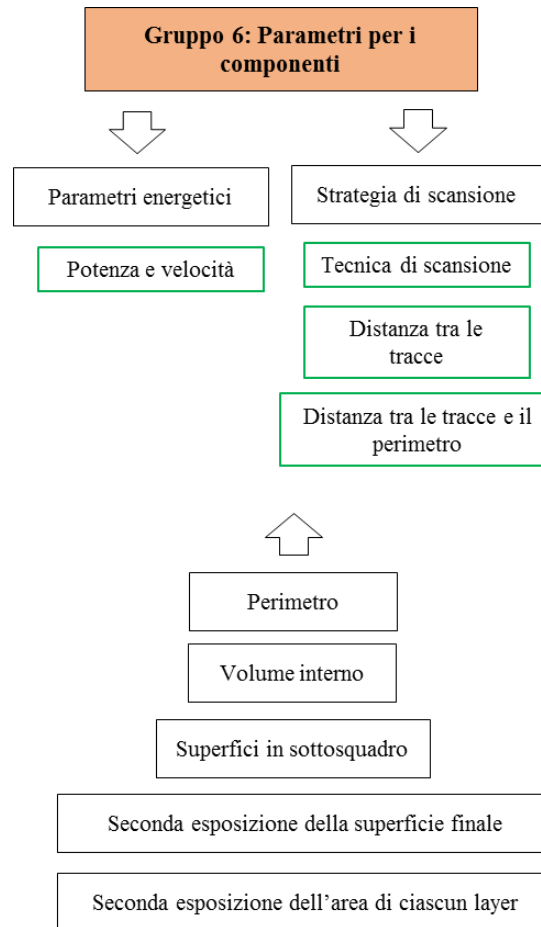


Figura 193: Parametri modificabili dall'operatore inerenti al processo e alla strategia di scansione.

Dopo aver impostato tutti i parametri descritti il file può essere salvato in formato .vfx e potrà essere interamente modificato in un secondo momento. Il passo successivo è quello di tornare al Livello C per dare al software il comando di dividere il componente in strati e calcolare il percorso del laser per ciascun layer.

Finita questa fase il file può essere salvato in formato .fab e accedere al livello D oppure esportato in formato .aff per la stampa.

Livello D: progettazione della piattaforma

In questa sezione è possibile eseguire due operazioni aggiuntive (non indispensabili):

- Il calcolo dei costi, che risulta essere molto più accurato perché il software conosce i metri lineari che deve percorrere il laser e l'esatto volume di componente e supporti quindi, con opportuni parametri di input, la stima dei tempi e dei costi è attendibile.

- Posizionare in modo automatico o lineare la posizione reciproca dei componenti che devono essere stampati contemporaneamente.

A valle di queste operazioni il file viene esportato come .aff ed è pronto per essere caricato sulla macchina SLM.

7.3 I costi

Introduzione

Lo sviluppo delle tecnologie additive, e tra queste il processo di SLM, ha contribuito negli ultimi anni alla nascita di numerose aziende, tuttavia lo sviluppo di nuovi modelli di business è ancora lontano da una completa definizione. Le previsioni che nascono da innovazioni tecnologiche, infatti, sono considerate la classe di previsioni più difficile, a causa del numero elevato di incognite e dei tanti possibili risultati (64).

Ad oggi, le ipotesi che vengono fatte sulle tecnologie additive prospettano che questi processi avranno un profondo impatto economico sul settore manifatturiero e sulla società in generale; nonostante i presupposti, però non vi è ancora una letteratura abbastanza ricca. Una revisione da Huang et al. (65) suggerisce che la ricerca sull'impatto della tecnologia si è finora concentrata su tre aspetti:

- Impatto sulla salute.
- Consumo di energia e impatto ambientale.
- Opportunità di miglioramento della catena di produzione.

Nonostante i pochi studi, vi è un generale consenso sul fatto che i cambiamenti tecnologici, in particolare quelli che conducono a progressi misurabili in termini di produttività dei lavoratori, sono centrali in termini di ricchezza e benessere sociale e quindi hanno un impatto sociale rilevante (66).

In questo contesto è opportuno notare che lo stato attuale di queste tecnologie presenta delle inerzie da non sottovalutare, legate in particolare alla diffidenza nell'adozione della novità tecnologica: è stato ipotizzato che per indirizzare un investitore verso le tecnologie additive sarebbe necessario fornire delle proiezioni sull'aumento entrate pari al 30-40%.

Ad oggi, la maggior parte degli studi che riguardano gli aspetti economici delle tecnologie additive, presuppone che tali tecnologie non presentino un'economia di scala tipica, invece, dei sistemi di produzione di massa tradizionali. Questa ipotesi

inserisce la stampa 3D tra i sistemi economici che possono operare senza subire le pressioni dovute alla logica per cui la riduzione dei costi è strettamente legata ad un aumento di produzione.

Baumers et al. (66) nella loro ricerca hanno stimato i costi relativi all'utilizzo di due tecnologie di fabbricazione additiva a letto di polvere (EBM e DMLS) e tra gli altri risultati sono giunti alla conclusione che la produzione di massa in realtà non può essere esclusa a priori nemmeno per queste tecnologie.

Fatte queste precisazioni, in questa sezione non si entrerà nei dettagli dei modelli di business, per cui si richiedono competenze che esulano dagli obiettivi preposti, ma mostrerà un modello di costo semplificato ed applicato al componente oggetto del lavoro di tesi presentato: la protesi di caviglia.

7.3.1 Esempio: analisi dei costi di una protesi di caviglia

Il modello di costo che verrà utilizzato in questo paragrafo fa riferimento a quello presentato da Baumers et al. (66). Esso tiene conto di due costi diretti legati al processo, ovvero la materia prima ed il consumo energetico, che verranno combinati al totale dei costi indiretti (dipendenti dal tempo), che si devono sostenere per la produzione.

Il costo complessivo della stampa della piattaforma può essere espresso come mostrato in Equazione 19:

Equazione 19

$$C_{stampa} = (C_{ind} \cdot t_{stampa}) + (m \cdot C_{polvere}) + (E_{stampa} \cdot C_{energia})$$

Dove C_{ind} è il totale dei costi indiretti (€/h), t_{stampa} e E_{stampa} sono, rispettivamente, la stima del tempo di fabbricazione e l'energia necessaria; m è la massa del componente sommata alla massa di materiale necessario per i supporti ed infine $C_{polvere}$ e $C_{energia}$ sono i costi della materia prima (€/kg) e dell'energia (€/kWh).

In questo studio si farà riferimento ai costi relativi all'utilizzo della macchina MYSINT100 (Tabella 1), che è stata effettivamente utilizzata per la produzione di questi componenti. In particolare, verrà mostrato il costo della protesi di caviglia finale (Figura 136) progettata in due componenti, talare e tibiale, il cui volume è tale da permetterne la stampa congiunta.

Una precisazione deve essere fatta in merito alla produttività del processo SLM: per le applicazioni bio-medicali, i processi additivi sono vincenti in quanto rendono possibile la personalizzazione dei componenti e quindi la produttività non è un obiettivo. La possibilità di fabbricare protesi, infatti, mira ad ottenere componenti patient-specific che possono essere richiesti solo all'occorrenza. La necessità di valutare una domanda di mercato per cui si debbano produrre protesi personalizzate contemporaneamente è ad oggi ancora remota. Per questa ragione non si faranno considerazioni relative allo sfruttamento poco efficiente della camera di lavoro, ma ci si limiterà a riportare i dati relativi a questo aspetto.

La piattaforma progettata per la fabbricazione delle componenti protesiche è mostrata in Figura 194. Entrambe le componenti sono orientate nella camera di lavoro per ottenere le migliori caratteristiche tecnologiche: minimizzare i surriscaldamenti, minimizzare i supporti ed evitare aree con sottosquadri complessi. Inoltre, la disposizione è stata progettata in modo tale da eliminare la presenza di supporti a contatto con il reticolo e limitarne fortemente la presenza sulla superficie articolare per non comprometterne la qualità finale.

La scelta dell'orientamento, inoltre, incide sulla superficie di piattaforma occupata, che nello specifico è pari al 24,9%.

Il primo passo è quello di definire quali sono i costi indiretti e stimarne, nel modo più preciso possibile, il valore; in Tabella 44 sono riassunte le voci di costo prese in considerazione.

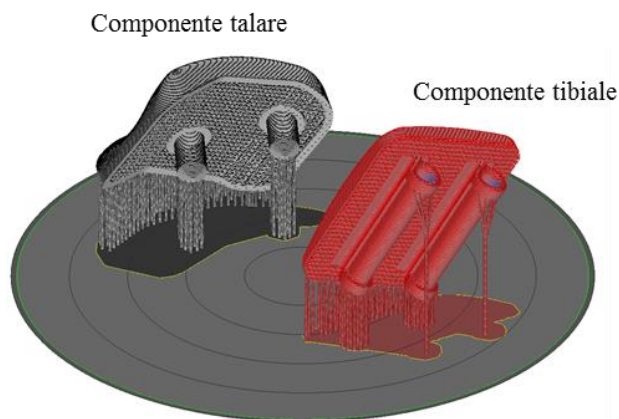


Figura 194: Progettazione del lavoro di stampa di un impianto protesico utilizzato come esempio per il calcolo dei costi.

Per il calcolo dei costi orari da imputare a ciascuna voce è necessario fare una stima del tasso di utilizzo della macchina. Come accennato precedentemente la situazione che si vuole descrivere non è legata ad interessi di ottimizzazione della produttività e quindi si ipotizzerà un solo turno di lavoro da 8h del tecnico, che potrà far partire due stampe al giorno (si veda il calcolo del tempo di fabbricazione in Tabella 46) per 220 giorni all'anno. La macchina sarà quindi funzionante 6h durante il turno di lavoro, ipotizzando un tempo di preparazione di un'ora, e 3h fuori dal turno, per un totale di 9 h/giorno. Il numero di ore di utilizzo all'anno è quindi pari a 1980.

Noto il tasso di utilizzo della macchina, la prima voce presente nel modello di costo è relativa alle spese generali di produzione, che in questo caso corrispondono all'affitto dell'area di lavoro dedicata alla macchina. L'ipotesi che si è fatta nel calcolo di questo costo è di ricavare all'interno di uno spazio commerciale già di proprietà un'area di 12 m². Quest'area tiene conto dell'ingombro della macchina (1,08 m²), dello spazio necessario per l'alloggiamento degli strumenti ausiliari e della libertà di movimento dell'operatore. Il prezzo di un locale commerciale in affitto nell'area dell'Emilia Romagna (considerando un valor medio) è pari a 8,3 €/m² al mese e quindi il calcolo finale relativo a questa spesa restituisce un costo di 0,6 €/h.

A seguire è richiesta la stima dei costi relativi a software a hardware ausiliari. Gli ausiliari ritenuti necessari sono i seguenti:

- Software di gestione del processo: 27000 €
- Setacciatore per il riciclo delle polveri e due setacci: 2100 € + 246 €
- Pulitrice a ultrasuoni: 1501 €
- Aspirapolvere con filtro HEPA: 1838 €
- PC: 1500 €
- Maschera filtrante 54,9 €

Sia il software che le attrezzature ausiliarie sono ammortizzate in 5 anni, ad esclusione della maschera che ha ammortamento pari ad 1 anno.

Tabella 44: Dati utilizzati per la stima dei costi.

<i>Utilizzo</i>	
Ore di utilizzo della macchina	1980 h/anno
<i>Spese generali di produzione</i>	
Affitto area di posizionamento della macchina	0,6 €/h
<i>Spese generali ausiliarie</i>	
Acquisto ausiliari	7239,9 €
Acquisto del software	27000 €
Costo annuo degli ausiliari	1491,9 €/anno
Costo annuo del software	5400 €/anno
Consumabili	488,8 €/anno
TOT	7380,7 €/anno / 3,72 €/h
<i>Operatori</i>	
Tecnico di laboratorio (lordi)	29120 €/anno
Contributo dell'ingegnere	50%
Quota di stipendio dell'ingegnere	17940 €/anno
TOT	26,74 €/h
<i>Ammortamento</i>	
Ammortamento della macchina	8
Ammortamento del software	5
Ammortamento dell'hardware	5
<i>Costi macchina</i>	
Acquisto della macchina	180000 €
Costo di acquisto annuo	25000 €
Manutenzione	1700 €
Consumabili	4951,5 €/anno
TOT	29151,5 €/anno /14,72 €/h
<i>TOT Costi indiretti</i>	
45,79 €/h	

Le attrezzature ausiliarie hanno necessità di una serie di consumabili di pertinenza:

- Filtri per l'aspirapolvere: 9,20 € per un pacco (10 pezzi) di filtri non certificati di ricambio mensile e un filtro HEPA (supponendo di non cambiare mai la materia prima) con ricambio annuale, certificato per polveri nanometriche, dal costo di 128,1 €
- DPI (Guanti e filtri di ricambio per la maschera): la stima viene fatta prevedendo un ricambio del filtro della maschera ogni 10 giorni lavorativi e un pacco di guanti al mese per un totale di 488,8 €/anno. Gli stessi dispositivi di protezione individuale sono utilizzati anche per la gestione delle polveri durante la preparazione della macchina SLM.

Per quanto riguarda gli operatori si è ipotizzato di pagare un tecnico esperto per 13 mensilità con uno stipendio mensile lordo pari a 2340 € e di sfruttare il 50% del tempo di un ingegnere di produzione con una spesa di 17940 €/anno. La percentuale è stata scelta valutando che l'ingegnere si dovrà occupare della generazione della superficie personalizzata delle protesi mentre la parte relativa alla progettazione della strategia di fabbricazione non richiederà cambiamenti particolari al variare dell'impianto e può essere completamente demandata al tecnico esperto.

Infine tra i costi indiretti c'è il costo della macchina che comprende:

- Il costo iniziale di investimento: 180000 €
- Il costo annuo di manutenzione ordinaria 1700 €
- Consumabili: filtri aria, spazzole per la distribuzione della polvere, bombole di gas tecnico.

La spazzola costa 0,32 € e viene sostituita ad ogni stampa. Quindi ipotizzando 440 stampe all'anno hanno un costo di 140,8 €. Il filtro in carta MANN costa 14,6 € e di media, è utilizzabile per la stampa di 6 impianti; quindi il costo annuo è pari a 1070,7 €. Infine, una bombola di argon 99,999% da 10 mc costa 85 € e le spese accessorie ad essa legate sono: le spese di trasporto di 8,50 € a bombola, la spesa per la manipolazione di merci pericolose di 4 € e il costo del noleggio (30 euro/anno). Nel complesso è possibile ipotizzare che ciascuna bombola garantisca la copertura per 15 lavorazioni con una spesa annua totale di 3740 €.

In Tabella 44 sono riassunti tutti i dati e il totale dei costi indiretti riportato è pari a 45,79 €/anno.

Per quanto compete le voci dei costi diretti, come descritto precedentemente, le spese considerate sono relative solo alla materia prima e al costo dell'energia (Tabella 45).

Tabella 45: Costi diretti relativi al processo di SLM

Costi della materia prima	150 €/kg
Costi dell'energia	0,05847 €/kWh

La polvere di CoCrMo certificata per la fabbricazione di impianti chirurgici costa 150 €/kg, mentre il costo dell'energia elettrica relativo alle ore diurne (marzo 2017) è pari a 0,05847 €/kWh.

Entrambe le voci di costo devono essere calcolate sull'impianto protesico preso in esame e quindi è necessario definire il tempo di fabbricazione e il volume di materia prima.

Il software di gestione della stampa, una volta importato il componente e definita la strategia di fabbricazione è in grado di calcolare tutti i dati utili per prevedere il tempo di fabbricazione e la quantità di polvere minima necessaria; in Tabella 46 sono riportati tutti gli output di interesse.

Il programma calcola il volume dei componenti e quello dei supporti, quindi conoscendo la densità del materiale è possibile calcolare i grammi di polvere necessaria. Per rendere il calcolo verosimile è necessario tener conto di una certa % di polvere che viene scartata (ad esempio particelle ossidate) e che non viene recuperata durante le operazioni di estrazione del componente. Una stima, confermata da alcune prove sperimentali dedicate, è il 3% del volume totale di polvere. Inoltre, come spiegato nei capitoli precedenti, il volume di polvere caricata deve essere maggiore rispetto a quella ottenuta calcolando il numero di layer per il loro spessore; questo è indispensabile per poter fare fronte alle perdite di volume dovute alla compattazione della polvere. L'oversupply che viene generalmente utilizzato è 180%.

In conclusione per fabbricare le protesi sono necessari 0,155 kg di polvere, con un costo complessivo di 21,24 € per la materia prima.

Tabella 46: Costo della polvere di CoCr per fabbricare le due componenti protesiche.

Output del software	Volume delle componenti	8,80 cm ³
	Volume dei supporti	0,40 cm ³
Dati	Densità del materiale	8,3 g/cm ³
	Scarto	3 %
	Oversupply	180 %
	Massa di polvere necessaria	0,155 kg
	Costo della materia prima	21,24 €

L'ultimo costo che deve essere stimato è relativo al consumo energetico e per far questo si deve fare una previsione del tempo di fabbricazione. Ancora una volta gli output del software sono necessari per un calcolo preciso e sono riportati in Tabella 47. Noti questi dati e stabiliti i parametri di processo, in particolare la velocità di scansione (di supporti e componenti) e la distanza tra le tracce, è possibile calcolare il tempo di fabbricazione. A questo valore deve essere aggiunto il tempo necessario

alla spazzola di distribuzione della polvere per compiere il suo movimento: 3,3 s. Il tempo di fabbricazione previsto è quindi pari a 4,523 h che moltiplicato per il costo dell'energia in kWh e il consumo massimo della macchina (1,53 kW) si ottiene la spesa relativa ai consumi elettrici: 0,4 €.

Tabella 47: Costo dell'energia per fabbricare le due componenti protesiche.

Output del software	Numero di layer	2123
	Metri lineari compiuti da laser per percorrere i contorni	457,92 m
	Metri lineari compiuti da laser per fondere i supporti	186,83 m
	Metri lineari compiuti da laser per fondere il volume dei componenti	6934,48 m
	Metri lineari di spostamenti a vuoto (laser off)	2490,31 m
Dati	Velocità di scansione dei supporti	1200 mm/s
	Velocità di scansione dei componenti	900 mm/s
	Velocità degli specchi galvanometrici a vuoto	200 m/s
	Tempo di movimentazione della spazzola	3,3 s
	Tempo totale di fabbricazione	4 h 16 min 27 s
	Costo dell'energia	0,40 €

Riassumendo tutti i costi che si sono presi in considerazione (Tabella 48), la spesa di fabbricazione di un impianto protesico è pari 217,44 €. A questo costo andranno sommati il profitto del produttore e gli eventuali processi successivi, come la lucidatura e la sterilizzazione.

Tabella 48: Riassunto dei costi per la fabbricazione dell'impianto.

Costi indiretti	45,79 €/h → 195,8 €
Costi della materia prima	21,24 €
Costi dell'energia	0,4 €
TOT	217,44 €

7.4 Considerazioni sui processi successivi alla stampa

Si vuole concludere questo capitolo facendo qualche considerazione in merito ai processi che devono essere effettuati a valle della fabbricazione additiva. A prescindere dai processi che possono essere strettamente legati all'applicazione del componente, le due classi di operazioni più importanti dopo la stampa sono i trattamenti termici e la finitura superficiale. La scelta di questi processi è infatti

legata a due problematiche specifiche della fabbricazione additiva, di cui si è parlato nei capitoli precedenti: le rugosità superficiali molto alte e le tensioni residue. Ad oggi sono entrambi limiti intrinseci alla tecnologia e, nonostante la scelta corretta dei parametri di processo può limitarne gli effetti negativi, non è possibile trascurarli.

Questo apre due strade di studio molto interessanti e ancora poco perseguite:

- L'ottimizzazione di trattamenti termici, in particolare di distensione, specifici per componenti ottenuti con stampa 3D. La microstruttura ottenuta con tecnologie additive, sia dirette che indirette, ha caratteristiche molto diverse rispetto ai componenti ottenuti per processi convenzionali e di conseguenza anche le temperature e i tempi del trattamento potrebbero variare.
- L'individuazione e/o la messa a punto di processi di finitura superficiale che permettano di abbassare la rugosità di superfici talvolta difficili da raggiungere con metodi convenzionali come la rettifica, oppure superfici a doppia curvatura che richiederebbero l'utilizzo di macchine molto costose.

Risolvere le problematiche descritte permetterebbe di ampliare il campo di applicazione di queste tecnologie.

Conclusioni

Con questo progetto di dottorato ci si è posti l'obiettivo di sfruttare i vantaggi offerti dalla tecnologia SLM per applicazioni in ambito bio-medicale. Nello specifico si è focalizzata l'attenzione sulla possibilità di fabbricare protesi di caviglia personalizzate sul paziente. La personalizzazione è uno dei temi più attuali e sensibili per l'ingegneria di processo, soprattutto dopo lo sviluppo dei processi additivi, e trova un forte interesse in molti ambiti. Nella chirurgia, in particolare quella ortopedica, la possibilità di ottenere componenti personalizzati sull'anatomia del paziente, avrebbe un impatto rilevante sulla qualità della vita postoperatoria. Su questi presupposti il lavoro si è sviluppato in forte collaborazione con l'Istituto Ortopedico Rizzoli che da anni si occupa di sviluppare modelli articolari innovativi, basati su analisi ad immagini. Le competenze già acquisite dal gruppo di Analisi del Movimento e la possibilità di studiare l'applicabilità di una tecnologia additiva su questo tema, ha portato all'evoluzione del progetto.

Le conoscenze tecnologiche sul processo SLM, ed in particolare sulle proprietà dei componenti che vengono fabbricati utilizzando questa tecnologia, sono tuttavia ancora immature. Per questo motivo, il raggiungimento dell'obiettivo descritto ha richiesto uno studio sperimentale ad ampio spettro per valutarne la fattibilità e ottimizzare la tecnologia sulla base di questa applicazione.

Ad oggi, la maggior parte delle protesi commerciali di caviglia viene fabbricata utilizzando il processo di microfusione su leghe CoCrMo; per questo motivo la scelta della materia prima si è indirizzata verso polveri con composizione chimica analoga e già prevista dalla norma ASTM F75.

Lo studio dei componenti ottenuti per SLM ha affrontato molti aspetti, ritenuti necessari per la valutazione di fattibilità e ha portato alla correlazione delle proprietà finali dei componenti con i parametri di processo. Questi risultati hanno permesso di definire un metodo ottimizzato di fabbricazione della protesi in CoCrMo.

Ciascuna componente protesica viene costruita utilizzando due set up di parametri diversi tra volume interno ed esterno in modo da favorire due classi di proprietà distinte:

- elevata densità (> 99,8 %) e resistenza meccanica nel volume interno per sopportare le sollecitazioni meccaniche.
- maggiore resistenza ad usura e corrosione in superficie, a cui si accompagnano anche rugosità più basse e minime deformazioni.

Nell'ottica di prevedere un unico processo per la fabbricazione delle componenti protesiche, lo studio si è spinto verso la caratterizzazione di strutture reticolari a geometria e porosità controllata. Queste strutture, progettate per avere rigidità intermedie tra quelle dell'osso e quelle del metallo pieno, hanno come obiettivo quello interporsi tra osso e protesi per evitare fenomeni di *stress shielding* e favorire la rigenerazione ossea e la successiva vascolarizzazione dei tessuti.

A questo scopo sono state caratterizzate meccanicamente numerose strutture, variando la geometria e la densità della cella unitaria costitutiva. Garantire le stesse caratteristiche meccaniche dell'osso si è rilevato particolarmente complesso, a causa dell'elevata rigidità del CoCrMo, ma si sono individuate delle strutture con un buon compromesso tra resistenza e rigidità. In particolare i reticoli a matrice diagonale e quelli con porosità circolari hanno mostrato proprietà meccaniche adatte all'applicazione. Queste strutture, inoltre, sono tecnologicamente affini alla produzione additiva e possono essere facilmente parametrizzate per variarne rigidità e resistenza con pochi accorgimenti progettuali.

Entrambe sono state utilizzate per fare le prime valutazioni sulla bioattività cellulare, mettendole a confronto con la struttura reale dell'osso trabecolare. I risultati hanno evidenziato che sia le strutture regolari che quelle randomizzate, tipiche delle trabecole, sono un ambiente adatto alla crescita cellulare e quindi si sono create delle ottime premesse per proseguire la campagna sperimentale.

Unendo i risultati ottenuti, per entrambe le tematiche affrontate, si è fabbricato un prototipo di protesi di caviglia, ottimizzato dal punto di vista tecnologico, in cui sono state integrate tra loro la superficie articolare e la struttura reticolare.

Per concludere si è scelto di affrontare in modo preventivo l'esigenza di legare alle protesi personalizzate anche uno strumentario chirurgico *ad hoc*.

A questo scopo è stata svolta una corposa campagna sperimentale relativa a componenti fabbricati per SLM in AISI 316L, scelto per essere un acciaio biocompatibile già ampiamente utilizzato per queste applicazioni. I dati sperimentali hanno dimostrato ottime proprietà meccaniche relative ai componenti stampati, ed è stata individuata un'ampia finestra operativa di parametri utilizzabili per questa applicazione.

Con questa attività si è concluso il progetto di tesi e si è raggiunto l'obiettivo prefissato: è stato dimostrato che questo processo produttivo potrà essere, in futuro, uno strumento reale a beneficio della chirurgia ortopedica. L'idea della protesica

personalizzata è quindi tecnologicamente realizzabile, ma le prove di validazione sono ancora numerose. I margini all'interno dei quali è possibile portare avanti questo progetto. affinché possa portare alla produzione di protesi commerciali sono molto estesi, ma le premesse sono ad oggi molto positive.

Attività in corso e sviluppi futuri

Le attività attualmente in corso sono ancora divise tra i due temi principali trattati in questa tesi: superficie articolare a piena densità e strutture reticolari. Per quanto riguarda la prima parte si stanno mettendo in piedi delle prove per valutare l'usura in ambiente corrosivo. Fino ad ora infatti ci si è preoccupati di studiare i due fenomeni in maniera separata, ma in condizioni reali la protesi e la componente in polietilene lavorano in presenza congiunta di usura e corrosione.

A valle di queste prove sarà anche necessario valutare se i rilasci provocati da questi due fenomeni possono avere effetti nocivi per l'organismo.

Dal punto di vista della progettazione di strutture reticolari, invece, al momento sono in corso delle prove per verificare l'attività cellulare all'interno di queste strutture. L'iter che è stato messo in campo ha come obiettivo quello di valutare l'effettiva efficacia dei reticoli SLM sull'osteointegrazione fino ad arrivare ai primi test in vivo.

Molte altre attività sono previste nel futuro e riguardano principalmente:

- Studio dei cicli termici ottimali per componenti CoCrMo fabbricati per SLM.
- Progettazione di strutture reticolari a rigidità variabile per facilitare l'integrazione degli impianti protesici con l'osso.
- Ottimizzazione della linea produttiva aggiungendo un metodo adatto alla rimozione dalle superfici, in particolare nella zona reticolare, dei granelli di polvere sinterizzate.

Infine si vogliono estendere i risultati ottenuti per le protesi di caviglia ad altre articolazioni. In particolare, in collaborazione con il GRAB, le conoscenze acquisite verranno applicate su protesi personalizzate di ginocchio. Questo obiettivo aprirà nuove sfide tecnologiche, legate principalmente alle dimensioni delle nuove componenti protesiche, e si apriranno nuovi temi di studio. Sotto questa spinta si è creato un team di lavoro che parteciperà alla selezione per il bando Alma Idea con un progetto dal titolo "Progettazione di protesi interne di ginocchio personalizzate: dalla modellazione matematica dell'articolazione del singolo paziente alla stampa 3D dell'impianto".

Ringraziamenti

Alla fine della stesura di questo progetto di tesi desidero ringraziare tutti coloro che ne hanno permesso la realizzazione, che ne hanno appoggiato le scelte e che hanno messo a disposizione quanto necessario per raggiungere gli obiettivi proposti.

A questo proposito il ringraziamento più sentito va al mio relatore, Prof. Alessandro Fortunato, che ha riposto la sua fiducia nel progetto e che mi ha guidata durante tutto il percorso. Accanto a lui ringrazio il responsabile del gruppo di tecnologia, il Professor Luca Tomesani e tutti i colleghi con cui ho condiviso la passione per la ricerca. Un ringraziamento speciale ad Andrea Gamberoni, collega e amico, insieme al quale mi sono avvicinata a questa nuova tecnologia e che, come me, ha scelto di dedicarci tempo e sforzi.

In questo momento, a mio avviso di forte cambiamento del modo di fare ricerca, nessun obiettivo ambizioso può essere raggiunto pensando di avere le competenze e le risorse per affrontare in maniera esauriente il problema. Per fare una buona ricerca serve prima di tutto interdisciplinarietà e quindi colgo l'occasione per ringraziare tutti coloro che hanno collaborato a questo lavoro, non solo in mio aiuto, ma prestando le proprie conoscenze nell'ottica di un obiettivo comune. In particolare ringrazio il team dell'Istituto Ortopedico Rizzoli esperti di Analisi del movimento, con i quali si è creata una fervida collaborazione e il gruppo di Studi Preclinici con cui si sono poste le basi per numerosi progetti comuni. Insieme ai colleghi dello IOR la mia gratitudine va anche al gruppo di metallurgia, ed in particolare alla Prof. Ceschini e Stefania Toschi.

Infine, giunti al traguardo il desiderio più grande rimane quello di ringraziare le persone che in tutto questo tempo non hanno mai smesso di essermi accanto, con il corpo e con il cuore. Ringrazio quindi la mia splendida famiglia, sempre presente e sempre di forte conforto. Ringrazio gli amici, quelli di vecchia data e quelli più nuovi, quelli che vedo ogni settimana e coloro che sono lontani. L'abbraccio più forte a voi Eleonora, Marco, Danilo, Daniele, Francesco, Gianmarco, Laura, Lucia e Noemi, che siete stati sempre al mio fianco in questi 3 anni, il vostro affetto è stato la mia grinta e la mia gioia.

Per concludere il ringraziamento più forte va a Paolo che ha reso tutto quello che mi circonda esattamente il posto dove vorrei stare. A lui vanno tutta la mia riconoscenza e il mio affetto, come uomo, come collega, come compagno di vita.

Riferimenti

1. **Wohlers, T. and Gornet, T.** *History of additive manufacturing*. s.l. : Wohlers Report, 2014.
2. *The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering*. **Gao, W., et al.** 69: 65-89, s.l. : Computer-Aided Design, 2015.
3. *Additive manufacturing of custom orthoses and prostheses: A review*. **Chena, R.K., et al.** 12(A): 77–89, s.l. : Additive Manufacturing, 2016.
4. *Next Generation Orthopaedic Implants by Additive Manufacturing Using Electron Beam Melting*. **Murr, L.E., et al.** s.l. : International Journal of Biomaterial, 2012, Vol. 2012.
5. **Gibson, I., Rosen, D. and Stucker, B.** *Additive Manufacturing Technologies*. s.l. : Springer, 2015, Second Edition.
6. *An overview of Direct Laser Deposition for additive manufacturing; Part I: Transport phenomena, modeling and diagnostics*. **Thomson, S. M., et al.** 8: 36-62, s.l. : Additive Manufacturing, 2015.
7. *An overview of Direct Laser Deposition for additive manufacturing; Part II: Mechanical behavior, process parameter optimization and control*. **Shamsaei, N., et al.** 8: 12-35, s.l. : Additive Manufacturing, 2015.
8. *Effects of process time interval and heat treatment on the mechanical and microstructural properties of direct deposited 316L stainless steel*. **Yadollahi, A., et al.** 644: 171-183, s.l. : Materials Science & Engineering A, 2015.
9. *Absorptance of powder materials suitable for laser sintering*. **Tolochko, N.,K., et al.** 6(3): 155-161, s.l. : Journal of Rapid Prototyping, 2000.
10. *Melt-pool motion, temperature variation and dendritic morphology of Inconel 718 during pulsed- and continuous-wave laser additive manufacturing: A comparative study*. **Simeng, L., et al.** s.l. : Materials & Design, 2017.
11. *Predictive models for physical and mechanical properties of 316L stainless steel produced by selective laser melting*. **Miranda, G., et al.** 657: 43-56, s.l. : Materials Science & Engineering A, 2016.
12. *Densification behavior of gas and water atomized 316L stainless steel powder during selective laser melting*. **Ruidi, L., et al.** 256: 4350-4356, s.l. : Applied Surface Science, 2010.

13. *Practical support structures for selective laser melting.* **Gan, M.X. and Wong, C.H.** 238: 474-484, s.l. : Journal of Materials Processing Technology, 2016.
14. *Characterization of effect of support structures in laser additive manufacturing of stainless steel.* **Järvinen, J-P., et al.** s.l. : 8th International Conference on Photonic Technologies LANE, 2014.
15. *Photopyroelectric measurement of thermal conductivity of metallic powders.* **Rombouts, M., et al.** 97(2), s.l. : Journal of Applied Physics, 2005.
16. *Temperature Monitoring and Overhang Layers Problem.* **Chivel, Y. and Smurov, I.** s.l. : Physics Procedia 12: 691-696, LiM, 2011.
17. *Residual stresses in selective laser sintering and selective laser melting.* **Mercelis, P. and Kruth, J.P.** 12: 254-265, s.l. : Rapid prototyping journal, 2006.
18. *Study of the influence of material properties on residual stress in selective laser melting.* **Vrancken, B., et al.** s.l. : Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium, 2013.
19. *Investigations on residual stresses and deformations in selective laser melting.* **Zaech, M.F. and Branner, G.** 4: 35-45, s.l. : Production Engineering, 2010.
20. *Assessing and comparing influencing factors of residual stresses in selective laser melting using a novel analysis method.* **Kruth, J.P., et al.** 226: 980-991, s.l. : Journal of Engineerign Manufacturing, 2012.
21. *Thermal stresses and deposition patterns in layered manufacturing.* **Nickel, A.H., Barnett, D.M. and Prinz, F.B.** 317: 59-64, s.l. : Material Science and Engineering A, 2001.
22. *Stress and deformation evaluations of scanning strategy effect in selective laser melting.* **Cheng, B., Shrestha, S. and Chou, K.** 12: 240-251, 2016, Vol. Additive Manufacturing.
23. *Residual Stress within Metallic Model Made by Selective Laser Melting Process.* **Shiomi, M., et al.** 53: 195-198, s.l. : CIRP Annals - Manufacturing Technology, 2004.
24. *Total ankle replacement and contralateral ankle arthrodesis in 16 patients from the Swedish Ankle Registry: Self-reported function and satisfaction.* **Henricson, A., Fredriksson, M. and Carlsson, A.** 22(1): 32-34, s.l. : Foot and Ankle Surgery, 2016.

25. *Load-bearing pattern of the ankle joint.* **Kimizuka, M., Kurosawa, H. and Fukubayashi, T.** 96: 45–49, s.l. : Archives of Orthopaedic and Trauma Surgery - Springer, 1980.
26. *Ankle Arthrodesis Versus Ankle Replacement for Ankle Arthritis.* **Baumhauer, J.F.** 471(8): 2439–2442, s.l. : Clinical Orthopaedics and Related Research, 2013.
27. **Barg, A., et al.** *Total Ankle Replacement.* s.l. : Deutsches Ärzteblatt International review article, 2015.
28. *Revision rates after total joint replacement: cumulative results from worldwide joint register database.* **Sadoghi, P., et al.** 93: 1969-1978, s.l. : Journal of Bone Joint Surgery, 2011.
29. **Zhou, B. and Tang, K.** *The Current State Trend of Total Ankle Replacement. Arthroplasty - A Comprehensive Review.* s.l. : Intech, 2016.
30. *Fabrication of Co–Cr–Mo endoprosthetic ankle devices by means of Selective Laser Melting (SLM).* **Liverani, E., et al.** 106: 60-68, s.l. : Materials and Design, 2016.
31. *In vitro biocompatibility of CoCrMo dental alloys fabricated by selective laser melting.* **Hedber, Y.S., et al.** 30: 525-534, 2014, Vol. Dental Materials.
32. *Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing .* **Kruth, J.P., et al.** 56(2): 730-759, s.l. : Annals of the CIRP, 2007.
33. *Selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of pure Al, Al–Mg, and Al–Si powders: Effect of processing conditions and powder properties.* **Olakanmi, E.O.** 213: 1387–1405, s.l. : Journal of Materials Processing Technology , 2013.
34. *Fatigue performance of additive manufactured metallic parts.* **Spierings, A.B., Starr, T.L. and Wegener, K.** 19: 88-94, 2016, Vol. Rapid Prototyping Journal.
35. *Heat treatment of cast Co-Cr-Mo for orthopaedic implant use.* **Dobbs, H.S. and Robertson, J.L.M.** 18: 391-401, s.l. : Journal of Materials Science, 1983.
36. **ASTM, F75-12.** *Standard Specification for Cobalt-28 Chromium-6 Molybdenum Alloy Castings and Casting Alloy for Surgical Implants.* 2012.
37. *Influence of metal carbides on dissolution behaviour of medical CoCrMo alloy: SEM, TEM and AFM studies.* **Bettini, E., et al.** 56: 9413-9419, s.l. : Electro Acta, 2011.
38. *Electrochemical characterisation of biomedical alloys for surgical implants in simulated body fluids.* **Vidal, V.C. and Munoz, A.I.** 50: 1954-1961, s.l. : Corrosion Science, 2008.

39. *Passive and transpassive behaviour of CoCrMo in simulated biological solutions.* **Hodgson, A.W.E., et al.** 49: 2167-2178, s.l. : Electrochimica Acta, 2004.
40. *Experimental evaluation of a new morphological approximation of the articular surfaces of the ankle joint.* **Belvedere, C., et al.** s.l. : Journal of Biomechanics, 2017, Vols. 53: 97-104.
41. *Biomechanics of the natural, arthritic, and replaced human ankle joint.* **Leardini, A., O'Connor, J.J. and Giannini, S.** 7: 8-32, s.l. : Journal of Foot and Ankle Research, 2014.
42. *Mechanics of the ankle and subtalar joints revealed through a 3D quasi-static stress MRI technique.* **Siegler, S., et al.** 38: 567-578, s.l. : Journal of Biomechanics, 2005.
43. *Additively manufactured porous tantalum implants.* **Wauthle, R., et al.** 14: 217-225, s.l. : Acta Biomaterialia, 2015.
44. *Future directions in biomaterials.* **Langer, R., et al.** 11(9): 738-45, s.l. : Biomaterials, 1990.
45. *Tissue engineering.* **Langer, R. and J.P., Vacanti.** 260(5110): 920-926., s.l. : Science, 1993.
46. *Scaffold Design and Manufacturing: From Concept to Clinic.* **Hollister, S.J.** 21: 3330-3342, s.l. : Advanced Material, 2009.
47. *Topological design and additive manufacturing of porous metals for bone scaffolds and orthopaedic implants: A review.* **Wang, X., et al.** 83: 127-141, s.l. : Biomaterials, 2016.
48. *Mechanical properties of cortical bone and their relationships with age, gender, composition and microindentation properties in the elderly.* **Mirzaali, M.J., et al.** 93: 196–211, s.l. : Bone, 2016.
49. *Tensile damage and its effects on cortical bone.* **Kotha, S.P. and Guzelsu, N.** 36: 1683–1689, s.l. : Journal of Biomechanics, 2003.
50. *The Effect of Strain Rate on the Mechanical Properties of Human Cortical Bone.* **Hansen, U., et al.** 130, s.l. : Journal of Biomechanical Engineering, 2008.
51. *Tensile material properties of human rib cortical bone under quasi-static and dynamic failure loading and influence of the bone microstructure on failure characteristics.* **Subita, D., et al.** s.l. : arXiv Prepr. arXiv1108.0390., 2011.
52. *Material Properties of Human Rib Cortical Bone from Dynamic Tension Coupon Testing.* **Kemper, A.R., et al.** 49: 199–230, s.l. : Stapp Car Crash J, 2005.

53. *Not only stiffness, but also yield strength of the trabecular structure determined by non-linear μ FE is best predicted by bone volume fraction and fabric tensor.* **Musya, S.N., et al.** 65: 808–813, s.l. : Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2017.
54. *Effect of pore size on bone ingrowth into porous titanium implants fabricated by additive manufacturing: An in vivo experiment.* **Taniguchi, N., et al.** s.l. : Materials Science and Engineering: C, 2016, Vols. 59: 690-701.
55. *Intragranular cellular segregation network structure strengthening 316L stainless steel prepared by selective laser melting.* **Zhong, Y., et al.** 470: 170-178, s.l. : Journal of Nuclear Materials, 2016.
56. *A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: Processing, microstructure, and properties.* **Olakanmi, E. O., Cochrane, R. F. and Dalgarno, K. W.** 74: 401-477, s.l. : Progress in Material Science, 2015.
57. **Wohlers Report.** *3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry Annual Worldwide Progress Report.* Fort Collins, Colorado, USA, 2014.
58. **ASM Handbook Committee.** *ASM Handbook, Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications.* s.l. : ASM International, 1998.
59. *Intruduction to the Additive Manufacturing Powder Metallurgy Supply Chain.* **Dawes, J., Bowerman, R. and Trepleton, R.** s.l. : Johnson Matthey Technology Review, 2015, Vols. 59: 243-256.
60. *Comparison of density of stainless steel 316L parts produced with selective laser melting using different powder grades.* **Spierings, A., B. and Levy, G.** SFF Symposium : s.n., 2009.
61. *Influence of the particle size distribution on surface quality and mechanical properties in AM steel parts.* **Spierings, A. B., Herres, N. and Levy, G.** 17(3):195-202, 2011, Vol. Rapid Prototyping.
62. *Investigation the effect of particle size distribution on processing parameters optimisation in selective laser melting process.* **Liu, B., et al.** s.l. : SFF, Austin, Texas, USA, 2009.
63. *Effect of IN718 recycled powder reuse on properties of parts manufactured by means of Selective Laser Melting.* **Ardila, L.C., et al.** s.l. : 8th International Conference on Photonic Technologies LANE, 2014.
64. **Schnaars, S. P.** *MEGAMISTAKES: Forecasting and the Myth of Rapid Technological Change .* New York : Free Press, 1989.

65. *Additive manufacturing and its societal impact: a literature review.* **Huang, S.H., et al.** 67(5): 1191-1203, s.l. : The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2013.
66. *The cost of additive manufacturing: machine productivity, economies of scale and technology-push.* **Baumers, M., et al.** 102: 193-201, s.l. : Technological Forecasting & Social Change, 2016.
67. *Stiffness and strength tailoring of cobalt chromium graded cellular structures for stress-shielding reduction.* **Limmahakhuna, S., et al.** s.l. : Materials & Design, 2017, Vols. 114: 633-641.