

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI
“FEDERICO II”**



*Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della
Produzione Industriale*

**DOTTORATO DI RICERCA
IN TECNOLOGIE E SISTEMI DI PRODUZIONE
XXVII CICLO**

***TECNOLOGIE PER LA REALIZZAZIONE E
FUNZIONALIZZAZIONE DI NANOTUBI DI TITANIO***

COORDINATORE

Ch.mo Prof.
Luigi Carrino

CANDIDATO

Annalisa Acquesta

TUTOR

Ch.mo Prof.
Francesco Bellucci

CORRELATORE

Prof. Tullio Monetta

Anni Accademici 2012-2015

A Marco e Filippo

Indice

Sommario	pag. 1
Introduzione	pag. 3
Capitolo 1: Il titanio	pag. 6
1.1 Il titanio	pag. 6
1.2 Produzione di titanio metallico puro	pag. 7
1.2.1 Processo Hunter	pag. 8
1.2.2 Processo kroll	pag. 9
1.2.3 Processi elettrolitici	pag. 11
1.2.4 Processo Armstrong	pag. 11
1.3 Proprietà fisiche del titanio	pag. 12
1.4 Il titanio e le sue leghe	pag. 17
1.4.1 Il titanio commercialmente puro	pag. 19
1.4.2 Le leghe alfa	pag. 19
1.4.3 Le leghe beta	pag. 20
1.4.4 Le leghe alfa-beta	pag. 21
1.4.5 Applicazioni storiche ed attuali	pag. 22
1.4.6 Costi ed aspetti tecnologici	pag. 23
Capitolo 2: Corrosione del titanio	pag. 24
2.1 Generalità	pag. 24
2.2 Ambienti chimici	pag. 25
2.3 Caratteristica anodica dei materiali metallici	pag. 27
2.4 Corrosione sottotensione (stress-corrosion craking)	pag. 30
2.5 Corrosione galvanica	pag. 31
2.6 Corrosione-erosione	pag. 33
2.7 Corrosione interstiziale (Crevice corrosion)	pag. 34
Capitolo 3: Trattamenti superficiali del titanio	pag. 36
3.1 Trattamenti superficiali meccanici, chimici e fisici del Titanio	pag. 36
3.2 Trattamenti meccanici	pag. 36
3.3 Trattamenti chimici	pag. 37

3.3.1 Trattamenti chimici con acidi	pag. 37
3.3.2 Trattamento con perossido di idrogeno	pag. 38
3.3.3 Trattamenti con alcali	pag. 39
3.3.4 Chemical Vapor Deposition	pag. 41
3.3.5 Rivestimenti sol-gel	pag. 43
3.3.5.1 TiO ₂ coating	pag. 44
3.3.5.2 Rivestimenti con fosfato di calcio	pag. 44
3.3.5.3 Rivestimenti compositi TiO ₂ /idrossiapatite	pag. 45
3.3.5.4 Silica coating	pag. 45
3.3.6 Trattamenti elettrochimici: Ossidazione Anodica	pag. 44
3.3.7 Modificazione biochimica di titanio e delle sue leghe	pag. 48
3.4 Trattamenti fisici	pag. 49
3.4.1 Thermal Spraying	pag. 49
3.4.2 Plasma Spraying	pag. 49
3.4.3 Physical vapor deposition	pag. 50
3.4.4 Impiantazione e deposizione ionica	pag. 50
Capitolo 4: Tecniche di caratterizzazione delle superfici	pag. 51
4.1 Analisi morfologica	pag. 51
4.2 Analisi elettrochimica	pag. 53
4.2.1 Fondamenti della tecnica di polarizzazione potenziodinamica	pag. 53
4.2.2 Principi di spettroscopia di impedenza elettrochimica	pag. 55
4.3 Analisi di diffrazione ai raggi X	pag. 61
4.4 Misure di Rugosità	pag. 63
4.4.1 Parametri di rugosità	pag. 65
Capitolo 5: Nanotubi di titanio	pag. 66
5.1 Formazione dei nanotubi di titanio	pag. 66
5.1.1 Meccanismo di formazione dei nanotubi	pag. 67

5.1.2 Tre generazioni di nanotubi	pag. 73
5.1.3 Influenza dei parametri di processo	pag. 75
5.1.3.1 Influenza dei parametri sul diametro dei nanotubi	pag. 76
5.1.3.2 Influenza dei parametri sulla lunghezza dei nanotubi	pag. 77
5.2 Formazione di membrane in nanotubi di ossido di titanio	pag. 80
5.3 Applicazioni dei nanotubi di titanio	pag. 83
5.3.1 Celle solari a vernice sensibilizzata (DSSc)	pag. 83
5.3.2 Fotocatalizzatori	pag. 84
5.3.3 Rivestimenti biomedici	pag. 85
5.3.4 Drug delivery	pag. 85
Capitolo 6: Materiali e metodi d'indagine	pag. 87
6.1 Materiali	pag. 87
6.1.1 Campioni Sabbiati e Mordenzati	pag. 88
6.1.2 Campioni Anodizzati	pag. 89
6.2 Metodi d'indagine	pag. 91
6.2.1 Campioni sabbiati e mordenzati	pag. 92
6.2.1.1 Prove di polarizzazione potenziodinamica	pag. 92
6.2.1.2 Misure di rugosità	pag. 93
6.2.1.3 Analisi morfologica	pag. 95
6.2.2 Campioni Anodizzati	pag. 95
6.2.2.1 Analisi morfologica	pag. 95
6.2.2.2 Prove di polarizzazione potenziodinamica	pag. 95
6.2.2.3 Misure di Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica	pag. 96
6.2.2.4 Analisi XRD	pag. 97
6.2.2.5 Test di Drug Delivery	pag. 98
6.2.2.6 Test di umidità	pag. 98
6.2.2.7 Prove per l'immobilizzazione di enzimi	pag. 100

6.2.2.8	Formazione di nanotubi su campioni con geometria complessa	pag. 101
6.2.2.9	Formazione di membrane in nanotubi di ossido di titanio	pag. 102
Capitolo 7: Risultati sperimentali		pag. 103
7.1 Campioni sabbiati e mordenzati		pag. 103
7.1. 1	Prove di polarizzazione potenziodinamica	pag. 103
7.1. 2	Misure di rugosità	pag. 108
7.1. 3	Analisi morfologica	pag. 111
7. 2 Campioni Anodizzati		pag. 113
7. 2.1	Analisi morfologica	pag. 113
7. 2.2	Prove di polarizzazione potenziodinamica	pag. 120
7. 2.3	Misure di Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica	pag. 121
7. 2.4	Analisi XRD	pag. 129
7. 2.5	Test di Drug Delivery	pag. 131
7. 2.6	Test di umidità	pag. 134
7. 2.7	Prove per l'immobilizzazione di enzimi	pag. 135
7. 2.8	Formazione di nanotubi su campioni con geometria complessa	pag. 137
7.2.9	Formazione di membrane in nanotubi di ossido di titanio	pag. 138
Conclusioni		pag. 140
Bibliografia		pag. 144
Figure		pag 149
Tabelle		pag. 154

Sommario

La sperimentazione effettuata in questa tesi di Dottorato ha riguardato la modifica superficiale del titanio. In particolare, sono stati effettuati trattamenti chimico/fisico su titanio commercialmente puro di grado 2 (Ti Gr2) e di grado 4 (TiGr4) per la realizzazione di impianti endossei, su cui sono state effettuate prove elettrochimiche e di rugosità. Successivamente, è stata messa a punto una tecnologia per la realizzazione di nanotubi di ossido di titanio mediante trattamento elettrochimico su TiGr2.

Il primo obiettivo nello sviluppo di questo lavoro di Dottorato è stato quello di studiare l'influenza di trattamenti fisici e chimici, come la sabbiatura e la mordenzatura, sul comportamento a corrosione e sulla rugosità, di campioni di titanio commercialmente puro di grado 2 (Ti Gr2) e di grado 4 (TiGr4), utilizzati come impianti endossei.

Le prove di rugosità effettuate a seguito di trattamenti di sabbiatura e mordenzatura, hanno consentito di trarre alcune interessanti conclusioni relative all'influenza dei parametri di lavoro utilizzati nel presente lavoro, sulla morfologia dei campioni utilizzati.

Il secondo obiettivo nello sviluppo di questo lavoro di Dottorato è stato quello di individuare delle tecnologie per l'ottenimento dei nanotubi di titanio. I trattamenti di anodizzazione sono stati effettuati in soluzione inorganiche ed organiche, nonché in diverse condizioni sperimentali, al fine di studiare l'influenza dei parametri di processo sulla morfologia dei nanotubi. Successivamente sono state studiate procedure di distacco dei nanotubi dal substrato metallico e apertura della parte inferiore degli stessi per l'ottenimento di membrane da poter utilizzare per biofiltrazioni, per celle solari e tante altre applicazioni.

La caratterizzazione dei campioni nanotubolari è stata effettuata mediante prove di Polarizzazione Potenziodinamica e di Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS) nella soluzione di Hank (un tipo di soluzione fisiologica), al fine di valutare l'influenza morfologica dei nanotubi sulla resistenza a corrosione. Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) hanno consentito di studiare la morfologia della superficie. Misure XRD hanno consentito di verificare la presenza dell'ossido di titanio in

superficie anche se non hanno permesso di evidenziare la distinzione tra i vari tipi di campioni ottenuti.

Inoltre sono stati caratterizzati i nanotubi di titanio per un possibile uso come:

- sensori per l'umidità;
- impianti medici per il rilascio controllato di farmaci;
- impianti medici per immobilizzazione di enzimi.

Le applicazioni riportate in letteratura, sono effettuati su campioni piani circolari o quadrati, nell'ambito della sperimentazione condotta in questo lavoro di Dottorato, è stata messa a punto una tecnica per ottenere nanotubi su campioni con geometria complessa. In particolare è stata trattata una vite utilizzata come impianto dentale, ottenendo una uniforme distribuzione di strutture nanotubulari su tutta la sua superficie.

Come sensore di umidità, da misure di resistenza elettrica, si è dimostrato che l'ossido nanotubolare risponde elettricamente in maniera diversa a seconda se posto in ambiente completamente anidro (0% U.R.) o in ambiente completamente saturo d'acqua (100% U.R.). Infatti, la sua resistenza elettrica diminuisce istantaneamente all'aumentare della % di umidità relativa. Come dispositivo per il rilascio controllato di farmaco si è visto, mediante prove di spettroflussometria, che caricando i campioni con un farmaco chemioterapico, a parità di concentrazione di farmaco caricato, i provini ricoperti da ossido nanotubolare ne trattengono sulla loro superficie di più rispetto ai campioni di titanio ricoperti da ossido compatto. In particolare, il titanio tal quale ne trattiene circa 7 μ g, mentre i campioni anodizzati ne incapsulano 12 μ g. Inoltre, dall'analisi della cinetica di rilascio dei nanotubi, si vede chiaramente che essa, a differenza dell'ossido compatto, attraversa due step successivi: uno iniziale più veloce e uno finale più controllato. Come dispositivo per l'impiantazione di enzimi si è provato che la presenza di ossido nanotubolare superficiale determina un incremento della frazione di enzima adsorbito sulla superficie dei campioni di titanio. E' stato possibile ottenere delle membrane, anche se resta un problema fondamentale che è la loro fragilità e quindi la difficile manipolazione, che complica le loro possibili applicazioni.

Introduzione

Il titanio è uno dei materiali che sta acquistando sempre maggiore rilevanza industriale grazie alle sue eccellenti proprietà; esso mostra bassa densità, alta resistenza, basso modulo di elasticità, bassa conducibilità termica, bassa espansione termica, eccellente resistenza a corrosione, facilità di lavorazione, biocompatibilità, non è magnetico ed è in grado di sostenere temperature estreme, grazie al suo alto punto di fusione. Pur essendo già ampiamente utilizzato nell'industria meccanica, aeronautica, biomedica, etc., è oggetto di una continua ed intensa attività di ricerca, finalizzata a migliorarne le proprietà di superficie. E' infatti risaputo che un materiale quando esposto ad un qualsiasi ambiente, interagirà con esso non attraverso il bulk ma tramite la sua superficie. Questa può non essere appropriata per alcune applicazioni e necessitare di trattamenti superficiali atti a conferire al materiale mirate proprietà superficiali ed ancora proprietà che siano particolarizzate ed ottimizzate per ogni specifica applicazione. A seconda delle diverse esigenze tecnologiche, esistono tecniche di modifica superficiale. Quando il titanio, ad esempio, viene utilizzato in campo biomedico i requisiti clinici per il successo dell'impianto sono molto stringenti. L'impianto deve svolgere la funzione per la quale è stato progettato ed evitare danni all'ambiente biologico nel quale è inserito. Una delle caratteristiche più importanti di uno specifico impianto è quindi la sua capacità di creare una interfaccia con i tessuti vivi del corpo. Ciò che accade è un aspetto di grande rilevanza, poiché i fenomeni che si verificano sulla superficie dell'impianto possono determinare il suo successo o il fallimento. La risposta biologica all'interfaccia tra l'impianto e i tessuti è strettamente connessa alle proprietà superficiali dell'impianto stesso: per migliorare il legame interfacciale è necessario creare una superficie rugosa o porosa. Diversi trattamenti superficiali sono stati proposti al fine di garantire una determinata topografia e composizione chimica superficiale. Si fa riferimento in particolare a metodi volti a modificare la rugosità, oppure a conferire un effetto antibatterico alle superfici, e ancora a favorire la formazione di nanostrutture sugli impianti. Molti articoli mostrano che i trattamenti di tipo fisico e/o chimico, avendo un diretto riscontro sulla rugosità di impianti in titanio, influenzano sia la velocità di osteo-integrazione sia le proprietà biomeccaniche.

Uno degli obiettivi del presente lavoro di Dottorato è stato quello di confrontare l'effetto di un trattamento fisico, come quello di sabbiatura, e/o di un trattamento chimico con acido fluoridrico, sul comportamento elettrochimico in ambiente biologico e sulla rugosità dei dispositivi. In letteratura sono presenti diversi lavori relativi allo studio del comportamento elettrochimico delle leghe di titanio in ambiente biologico a seguito di vari tipi di modifiche superficiali, ma in essi non è riportato uno studio sistematico dell'effetto della durata del trattamento di sabbiatura e del successivo trattamento con acido fluoridrico. Questo aspetto è di notevole rilevanza al fine di individuare la durata ottimale della sabbiatura e di confrontare tra loro i risultati ottenuti su leghe di titanio di composizione diversa e comunemente utilizzate per la produzione di protesi.

Altri tipi di trattamenti superficiali, invece, mirano a modificare l'ossido particolarmente stabile, aderente e "self-healing", che formandosi naturalmente, conferisce al titanio una elevata resistenza a corrosione del titanio e contribuisce alla sua eccellente biocompatibilità. L'ossido di titanio TiO_2 è uno dei composti più studiati nella Scienza dei Materiali. Le sue straordinarie proprietà ne consentono l'utilizzo in campi anche molto lontani tra loro come ad esempio nei dispositivi fotocatalitici e in quelli biomedicali, nonché nelle celle solari a vernice sensibilizzata (DSSCs). Le prime pubblicazioni, nel 1999, mostrano la possibilità di accrescere uno strato di nanotubi di ossido di titanio altamente ordinato utilizzando un semplice trattamento di ossidazione anodica su una lamina di titanio. I risultati mostrati da questi lavori hanno stimolato un notevole interesse nella ricerca scientifica sia per le modificazioni morfologiche nonché per le possibili applicazioni di queste strutture "mono-dimensionali".

Diverse sono le tecniche utilizzate per la formazione di nanotubi, quali, l'atomic layer deposition (ALD), l'ossidazione anodica e il metodo idrotermico. Il primo utilizza un *template* che riproduce la forma tubolare e che viene riempito di un precursore di TiO_2 . Rimuovendo il template si ottengono i nanotubi di titanio. Il completo riempimento del template con il precursore dell'ossido di titanio e la formazione uniforme dei nanotubi, difficili da ottenere, rendono il processo abbastanza complicato. La sintesi mediante metodo idrotermico avviene in una soluzione acquosa in cui è inserita una polvere di ossido di titanio, che viene sottoposta ad un trattamento termico al fine di ottenere una struttura cristallina. Pur essendo un metodo semplice, produce pochi nanotubi allineati,

inoltre costituiti non da ossido di titanio, TiO_2 , ma da ossido di titanio protonato ($\text{H}_{2m}\text{TiO}_{2n+m}$). Questo ne limita l'applicazione nel campo dei dispositivi elettrici. L'ossidazione anodica, invece, è il metodo che ha suscitato più interesse per la sua semplicità, per la possibilità di effettuare il trattamento anche a temperatura ambiente, di variare facilmente i parametri di processo, di trattare superficie di forma complessa, nonché per il suo basso costo.

Pertanto il secondo obiettivo di questo lavoro, è stato quello di individuare una tecnologia per l'ottenimento di nanotubi di titanio, modificandone la morfologia tramite variazione dei parametri di processo, e di ottenere delle membrane di nanotubi di titanio, al fine di utilizzarle come sensori di gas o come biofiltri.

Capitolo 1

IL TITANIO

1.1 Il Titanio

Il Titanio è il nono elemento più diffuso all'interno della crosta terrestre, ne costituisce infatti lo 0,6% in peso, ed è, sempre per abbondanza, il quarto elemento metallico fra i metalli strutturali dopo l'alluminio, il ferro e il magnesio. Esso non si trova allo stato puro in natura, ma si presenta sotto forma di ossidi complessi, generalmente diossido di titanio cristallino (TiO_2) in cui sono presenti varie impurità (soprattutto ferro ed elementi alcalini); che gli conferiscono una colorazione scura, eliminando il bianco candido del diossido allo stato puro ed impedendone l'utilizzo diretto come pigmento bianco.

Anche se presente in piccole quantità in gran parte dei minerali, in ciottoli, nel suolo, nelle piante, nella cenere di carbone, etc., i minerali da cui effettivamente si ricava titanio, cioè quelli contenenti oltre l'1% in peso del metallo, sono per lo più rocce ignee.

Attualmente le fonti di titanio di maggior interesse sono:

- Ilmenite
- Leucoxene
- Rutilo
- Anatasio

L'*ilmenite* è presente principalmente come sabbia nera in Australia, Africa del Sud, India, USA e Malesia, ma anche in depositi di roccia dura in Canada, Norvegia ed USA. La sua composizione è molto variabile a causa dell'alto contenuto di impurità, tra cui primario è il ferro; essa contiene tipicamente percentuali di titanio del 53% e di TiO_2 variabili tra il 45% e il 60%, tenendo presente che generalmente le sabbie sono più ricche di diossido di titanio rispetto alle rocce. L'*ilmenite* può essere utilizzata direttamente in uno dei due processi per produrre diossido di titanio puro (processo dal solfato) oppure per ottenere un prodotto contenente circa 92% di TiO_2 con ferro come sottoprodotto.

Il *Leucoxene* è un'ilmeneite alterata, concentrata ad un contenuto di TiO_2 maggiore, oltre il 60%, ed è direttamente collegata alla presenza di giacimenti di ilmeneite sulla crosta terrestre.

Il *rutilo* si trova in giacimenti di sabbia situati in Australia, Sierra Leone ed Africa del Sud. Esso contiene una quantità di TiO_2 intorno al 95%, insieme ad impurità di silicio, ossidi di ferro, vanadio, niobio, tantalio, e tracce di composti di stagno, cromo, molibdeno. E' utilizzato nel processo di produzione di diossido di titanio puro dal cloruro, dato che questo tipo di processo richiede un minerale di alta purezza.

L'*anatasio* è una forma polimorfa del rutilo, vale a dire che ha la sua stessa formula chimica ma diversa forma cristallina; lo sviluppo di depositi naturali di anatasio è ancora ai primordi.

Nonostante il rutilo abbia una maggiore percentuale di TiO_2 nella sua formula rispetto all'ilmeneite, si cerca di sfruttare maggiormente quest'ultima dato che i suoi giacimenti (ignei o sedimentari) sono molto comuni (348 milioni di tonnellate sulla crosta terrestre), mentre quelli di rutilo (solo sedimentari) stanno progressivamente esaurendosi (18 milioni di tonnellate). Inoltre, il rutilo non essendo concentrato in depositi ignei come l'ilmeneite è meno utile come minerale; tuttavia, nei depositi detritici sedimentari, noti come "giacimenti detritici", possono essere entrambi presenti come minerali utilizzabili e al mondo ne esistono abbastanza da fornire titanio per decenni, se non per secoli.

1.2 Produzione di titanio metallico puro

Lo sviluppo di un processo per la produzione di titanio ad elevata purezza a partire dal minerale è il risultato di oltre un secolo di studio a causa della tendenza di tale metallo a reagire con l'ossigeno, l'idrogeno, il carbonio e l'azoto, formando soluzioni solide interstiziali. Inoltre, oltre il 95% della quantità totale di minerale di titanio estratto è utilizzato per la produzione del pigmento di TiO_2 estremamente puro, ma il grande calore dovuto alla formazione di TiO_2 , 945.4 kJ/mol, combinato all'alta solubilità dell'ossigeno nel titanio ad alte temperature, rende praticamente impossibile lo sviluppo

di un processo economico per la riduzione diretta del TiO_2 a titanio metallico avente basso contenuto di ossigeno.

I due processi fondamentali che permettono di preparare titanio ad elevata purezza furono sviluppati da *Hunter* nel 1910 e da *Kroll* nel 1937.

I processi industriali standard per la produzione di titanio metallico sono quindi basati su alogenuri di titanio, in particolar modo sul tetracloruro di titanio, TiCl_4 , *processo Dow-Howmet*, ottenuto da rutilo naturale o sintetico per clorurazione del minerale e successiva distillazione, o ricavato da ilmenite o da scorie ricche di TiO_2 prodotte da trattamenti metallurgici dell'ilmenite stessa.

Il prodotto di riduzione dei tre processi (*Hunter*, *Kroll* e *Dow-Howmet*) è poroso (spugna di titanio) e viene convertito in prodotti metallici di titanio attraverso una sequenza di operazioni di fusione e tramite un appropriato processo di deformazione o di colata.

Il pigmento di TiO_2 prodotto industrialmente, come già accennato, non è adatto come materiale di partenza per la produzione di titanio metallico puro per la presenza di impurità. La riduzione di TiO_2 con agenti riducenti contenenti carbonio è possibile solo superando i 600°C , e permette la formazione di alcuni carbonati di titanio. La riduzione con idrogeno in presenza di gas inerte è condotta per mescolamento con ossidi minori.

Una riduzione del TiO_2 più completa è possibile solo con metalli alcalino-terrosi; ad esempio, la riduzione con calcio fornisce titanio a basso contenuto di ossigeno: utilizzando reazioni sotto vuoto a temperature comprese tra i 600°C e i 1200°C , seguite poi dalla dissoluzione di un eccesso di calcio e ossido di calcio in acido cloridrico, si ottiene titanio con un contenuto di ossigeno di 0.1- 0.3%. La riduzione invece con idruro di calcio a $600- 700^\circ\text{C}$ produce idruro di titanio, che si decompone a 900°C in titanio, contenente lo 0.2% di ossigeno e idrogeno.

1.2.1 Processo Hunter

Matthew Hunter ottiene per la prima volta titanio metallico puro al 99.9% tramite il riscaldamento di tetracloruro di titanio con del sodio a $700 - 800^\circ\text{C}$. Esistono due varianti di tale processo.

Nel processo Hunter ad un unico step, per prevenire un surriscaldamento (il cloruro di sodio fonde a 797°C ed il sodio evapora a 877°C) il cloruro di sodio fuso è messo per

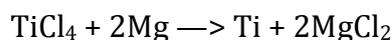
primo nel reattore. Il sodio fuso, quindi, alimenta superiormente il reattore mentre il TiCl_4 viene introdotto dalla parte inferiore insieme a gas inerte; nei comuni impianti industriali il sodio fuso ed il tetracloruro di titanio vengono messi simultaneamente nel reattore d'acciaio riempito con argon, riscaldato a 650°C . All'inizio della reazione, la temperatura può salire a 900°C , mentre quando questa si conclude viene aggiunta una maggior quantità di sodio e la temperatura sale a 950°C .

Nel processo a due stadi, il TiCl_4 viene inizialmente convertito a 235°C in un composto basso fondente di cloruri di sodio-titanio e cloruri di titanio e poi ridotto a cloruro di titanio e di sodio in un secondo reattore, dopo un'ulteriore addizione di sodio; questa tecnica distribuisce il calore di reazione e il processo è perciò più facilmente controllabile. Infine, in entrambi i processi, il cloruro di sodio è disciolto in acqua e la spugna di titanio esce centrifugata ed essiccata. Il processo Hunter è stato completamente superato dal processo Kroll; su scala industriale rimane operativo solo in Cina.

1.2.2 Processo Kroll

Nel 1937 Kroll mette a punto un processo di produzione del titanio metallico puro basato sulla riduzione di tetracloruro di titanio con magnesio (il magnesio bolle a 1120°C e il cloruro di magnesio fonde a 711°C); l'odierno processo Kroll è cambiato pochissimo da quello sviluppato agli inizi del novecento. L'elevata purezza del magnesio utilizzato e il range di temperatura coinvolto nel processo sono condizioni molto vantaggiose per la produzione industriale di spugna di titanio a partire da TiCl_4 .

Un reattore pulito ed essiccato, in cui è stato fatto il vuoto, costituito da piani di acciaio al carbonio e acciaio al cromo-nichel, con lo strato più interno rivestito in titanio, viene riempito di argon. In seguito, viene introdotta nel reattore una quantità di magnesio puro sufficiente a ridurre tutto il TiCl_4 , più un eccesso del 15 - 30%. Quando la temperatura del reattore raggiunge gli $800 - 900^\circ\text{C}$, il TiCl_4 purificato viene fatto scorrere lentamente dall'alto verso il basso o viene insufflato come vapore; il magnesio riduce il TiCl_4 secondo la reazione:



Il titanio metallico che si forma, è una massa porosa simile ad una spugna (spugna di titanio), la quale si deposita sulle pareti del reattore e forma una crosta solida sopra il

magnesio fuso; quest'ultimo sale in superficie attraverso la crosta porosa per azione capillare, dove reagisce con il TiCl_4 gassoso. La quantità di TiCl_4 reagito è pari al 10 - 15% della quantità sub stechiometrica e ciò ha come conseguenza la presenza di magnesio puro e di MgCl_2 residui nella spugna di titanio; d'altra parte, un eccesso di TiCl_4 porterebbe alla formazione di una minor quantità di cloruro di titanio e cloruro di ferro, che aumenterebbe il contenuto di ferro nella spugna di titanio. La temperatura non deve superare i 1025°C per impedire la reazione tra titanio e ferro (acciaio) di cui è costituito il reattore: il range di temperatura che può essere utilizzato nella pratica è di $850 - 950^\circ\text{C}$; temperature minori portano a tempi di reazione più lunghi, ma anche ad una spugna di titanio più pura. Successivamente, l' MgCl_2 fuso (prodotto dalla riduzione) viene allontanato e la temperatura del contenuto del reattore raggiunge temperature inferiori ai 200°C . Dopo molti giorni, variabili a seconda delle dimensioni del reattore, le reazioni vengono fermate e nel reattore si aumenta la pressione. A questo punto, circa il 30% della carica iniziale di magnesio puro deve ancora reagire; il reattore, quindi, contiene titanio metallico (spugna), magnesio puro non reagito e un po' di MgCl_2 . Queste impurità possono essere rimosse o tramite lisciviazione o con distillazione sotto vuoto. La distillazione sotto vuoto rimuove il magnesio non reagito ed il MgCl_2 con un aumento di temperatura del reattore e con l'applicazione del vuoto; ciò permette di rimuovere il magnesio più volatile e MgCl_2 , lasciando solo la spugna di titanio. Il reattore viene, quindi, aperto in ambiente anidro (dato che MgCl_2 e cloruro di titanio sono igroscopici) ed il titanio è premuto o martellato fuori. Il processo di estrazione della spugna grezza dal reattore può essere evitato utilizzando un crogiolo perforato, nel caso in cui il livello del magnesio fuso sia mantenuto sopra la base perforata; in caso contrario, la rimozione della spugna dal reattore può essere facilitata rivestendo quest'ultimo con fogli di acciaio inossidabile o acciaio ad alto contenuto di carbonio.

La spugna di titanio estratta viene tagliata in pezzi da 0.6 cm, subisce l'aggiunta di alcuni elementi metallici in lega e, a volte, di alcuni pezzi di titanio. Tutto ciò, quindi, è fuso per produrre un lingotto; per assicurare uniformità e rimuovere le inclusioni, il lingotto è rifuso una o due volte. Fin dal principio, il processo Kroll è stato giudicato costoso e poco efficiente; tuttavia, dopo più di 50 anni e molti nuovi processi annunciati, niente lo ha sostituito.

1.2.3 Processi elettrolitici

Il processo Dow-Howmet si basa sulla riduzione elettrolitica del tetracloruro di titanio. Il problema maggiore è che, per poterlo affermare processo utilizzabile commercialmente, dovrebbe risultare almeno meno costoso del processo Kroll, ma poiché entrambi partono dallo stesso composto, $TiCl_4$, ciò non avviene. Infatti, sebbene i processi elettrolitici siano stati la principale area di ricerca attiva per l'estrazione di titanio, nessuno di essi ha condotto ad una produzione commerciale del titanio su larga scala. Parte del problema può essere attribuito al tempo di sviluppo di un tale processo, che è più lungo del ciclo di mercato del titanio. Inoltre, il mercato del titanio è cresciuto così lentamente e incostantemente che non c'è mai stata l'esigenza di impianti di base completamente nuovi.

1.2.4 Processo Armstrong

Il processo Armstrong (sviluppato da International Titanium Powder ITP, Chicago, Ill.) può essere visto come una modifica del metodo Hunter, in cui la polvere di titanio è prodotta in un processo continuo.

Con tale processo si produce titanio tramite la riduzione del tetracloruro di titanio per reazione con sodio: il vapore di $TiCl_4$ è infatti iniettato in un flusso di sodio fuso. La velocità di flusso del sodio è maggiore di quella richiesta dai requisiti stechiometrici per la riduzione di $TiCl_4$ con sodio ed il sodio in eccesso raffredda i prodotti di reazione e li trasporta alla fase di separazione, dove sodio e sale eccedenti sono rimossi. Il prodotto di reazione è un continuo flusso di polvere. Con semplici modifiche al processo, inoltre, è possibile ottenere leghe di titanio vanadio/alluminio.

ITP ha ripetuto oltre 100 volte questo processo e sono state prodotte quantità significative di titanio. Il contenuto di ossigeno è arrivato allo 0.2%, come analizzato dal Dipartimento Energy's Albany Research Center in Oregon; ciò permette il paragone tra il campione ottenuto col processo Armstrong ed il titanio Grado 2. Il processo Armstrong ha il vantaggio di essere un processo continuo relativamente semplice che produce polveri. Finora, non è stato possibile abbassare il contenuto di ossigeno al di sotto dello 0.2%, valore comunque abbastanza basso per alcune applicazioni del titanio ma non per tutte. Attualmente, ITP sta sviluppando un sistema ingegneristico attraverso diversi esperimenti, tale da poter produrre circa 5 kg di titanio per ogni prova effettuata; inoltre

è in costruzione un impianto che può produrne fino a 120 kg; nella speranza che questi nuovi dispositivi possano essere in grado persino di abbassarne il contenuto di ossigeno. Il processo di ITP resta comunque poco economico dato che anche esso produce titanio metallico puro utilizzando $TiCl_4$.

1.3 Proprietà fisiche del titanio

Il titanio situato nel IV gruppo della tavola periodica con numero atomico 22, ha proprietà eccellenti dal punto di vista ingegneristico; esso infatti mostra:

- Bassa densità
- Alta resistenza (resistente quanto l'acciaio e due volte più dell'alluminio)
- Basso modulo di elasticità
- Bassa conducibilità termica
- Bassa espansione termica
- Eccellente resistenza a corrosione
- Biocompatibilità
- Periodo di dimezzamento radioattivo estremamente corto (che consente il suo uso nei sistemi nucleari)
- Non è magnetico
- E' in grado di sostenere temperature estreme (grazie al suo alto punto di fusione)
- E' immune all'attacco corrosivo dell'acqua salata o degli ambienti marini (ha quindi uso potenziale negli impianti di desalificazione, è usato per gli alberi portaelica e per componenti e parti delle navi esposte all'acqua salata; inoltre, un anodo di titanio ricoperto di platino è stato usato per assicurare la protezione catodica dalla corrosione dell'acqua salata)
- Resistenza ad una vasta gamma di acidi, di alcali, di acque naturali e di prodotti chimici industriali
- Grande resistenza agli attacchi di erosione, alla cavitazione ed agli urti.

Il titanio estratto dai minerali, una volta reso puro, si presenta bianco e brillante, è duttile solo se contiene quantità di ossigeno trascurabili, si brucia in aria ed è l'unico elemento che si brucia in azoto puro.

Il titanio naturale presenta cinque isotopi, tutti stabili, con masse atomiche da 46 a 50; inoltre, sono conosciuti altri otto isotopi instabili.

Il titanio può esistere in due forme cristalline: la fase α a cui corrisponde una struttura cristallina esagonale compatta, stabile a basse temperature, e la fase β che ha una struttura cubica a corpo centrato, stabile alle alte temperature.

Nel titanio non legato la fase alfa è stabile a tutte le temperature fino a 882°C, dove si trasforma in fase beta; questa temperatura è conosciuta come temperatura di "beta transus" e la fase beta è stabile da 882°C al punto di fusione(fig.1.1).

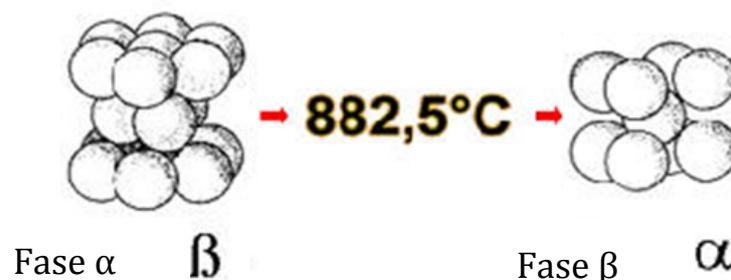


Figura 1.1: Forma cristallina α e β del Titanio.

Questo metallo ha una temperatura di ebollizione pari a 3285°C ed un alto punto di fusione (1660°C), in virtù del quale può essere considerato per applicazioni in blindature balistiche.

E' resistente ad ossidazione fino a circa 600°C ed è un metallo reattivo che può accogliere e dissolvere interstizialmente elementi quali ossigeno, idrogeno, azoto.

Generalmente, però, trova impiego fino a temperature di circa 540°C, poiché la trasformazione allotropica da struttura HCP a struttura BCC limita ulteriormente la sua massima temperatura di applicazione.

Il titanio è caratterizzato da un basso valore di densità (4.54 g/cm³), approssimativamente il 56% di quello dell'acciaio; inoltre, è il 60% più pesante dell'alluminio, ma due volte più resistente. La densità è considerevolmente influenzata dalla quantità e dalla densità degli elementi in lega. La combinazione di bassa densità

lineare ed alta resistenza produce rapporti resistenza/peso particolarmente favorevoli, superiori a quasi tutti quelli degli altri metalli.

Possiede un coefficiente di espansione termica significativamente più basso di quello delle leghe ferrose; questa proprietà gli permette di essere molto più compatibile con materiali ceramici o con vetri rispetto agli altri metalli, specialmente quando sono implicate guarnizioni metallo/vetro o metallo/ceramico.

Ha modulo di elasticità pari a 10,3 GPa, valore che è circa il 50% inferiore a quello dell'acciaio; questo basso modulo significa eccellente flessibilità, che è la proprietà basilare per il suo utilizzo in dispositivi odontoiatrici (sostegni, ecc.) e in dispositivi protesici umani (giunti dell'anca, impianti dell'osso, ecc.); tutto ciò unito ad un'eccellente biocompatibilità, fornisce un motivo supplementare per la rapida espansione del titanio nell'uso per protesi corporee.

Ha un'ottima duttilità (se contiene quantità trascurabili di ossigeno) e può essere stampato a caldo in molte forme diverse; la formabilità a freddo, invece, è scarsa a causa della forte tendenza del metallo a riacquisire la sua forma originaria.

Il titanio è virtualmente non magnetico, proprietà che lo rende ideale per applicazioni in cui l'interferenza elettromagnetica deve essere minimizzata; altre possibili applicazioni comprendono alloggiamenti per apparecchiature elettroniche e strumenti di registrazione per pozzi profondi. La permeabilità magnetica del titanio CP è $1.00005-1.0001$ a 955 H m^{-1} .

Il titanio è ampiamente usato per trattare cloro gassoso umido o bagnato e si è guadagnato una buona reputazione per le eccezionali prestazioni in questo servizio. La natura fortemente ossidante del cloro umido passiva il titanio con conseguenti basse velocità di corrosione ed offre, quindi, una soluzione ai problemi di corrosione per crevice che si possono avere quando le temperature di servizio del cloro umido eccedono i 70°C . I prodotti chimici e le soluzioni contenenti cloro e titanio sono completamente resistenti alle soluzioni dei cloriti, degli ipocloriti, dei clorati, dei perclorati e del diossido di cloro; il metallo è stato usato per trattare questi prodotti chimici nell'industria della carta per molti anni senza tracce di corrosione. Considerazioni simili si applicano generalmente ad altri composti degli alogenuri e degli alogeni; particolare interesse dovrebbe essere dato ai fluoruri acquosi acidi e agli

ambienti gassosi del fluoro, che possono essere altamente corrosivi per le leghe di titanio.

In generale, il titanio ha un'eccellente resistenza agli acidi ossidanti, come nitrico e cromico, in un vasto intervallo di temperature e di concentrazioni. Questo metallo è molto usato per trattare l'acido nitrico nelle applicazioni commerciali e presenta basse velocità di corrosione in acido nitrico all'interno di un ampio range di condizioni. Alla temperatura d'ebollizione e per temperature maggiori, la resistenza a corrosione del titanio è molto sensibile alla purezza dell'acido nitrico; generalmente, più alta è la contaminazione e maggiore è il contenuto di ioni metallici nell'acido, migliori sono le prestazioni del titanio. Questo è in contrasto con gli acciai inossidabili, che spesso sono influenzati in modo negativo dagli agenti contaminanti. Siccome il suo stesso prodotto di corrosione (Ti^{4+}) è altamente inibitore, il titanio presenta spesso alte prestazioni nei flussi di riciclo dell'acido nitrico, come i cicli della caldaia.

Molti flussi acidi industriali contengono agenti contaminanti o costituenti che sono ossidanti in natura (ad esempio prodotti di corrosione a monte del flusso) e, quindi, passivano il titanio in mezzi acidi normalmente aggressivi. I livelli di concentrazione degli ioni metallici a 20-100 ppm possono fornire un'inibizione estremamente efficace alla corrosione. Potenti inibitori per il titanio in mezzi acidi riducenti comprendono ossigeno, cloro, bromo, nitrati, cromati, permanganati, molibdati e ioni metallici cationici, come ferrico (Fe^{3+}), rameico (Cu^{2+}), nicheloso (Ni^{2+}) e molti ioni di metalli preziosi. La resistenza utile a corrosione del titanio non legato aumenta significativamente quando la concentrazione dello ione ferrico viene incrementata di quantità molto piccole; questo potente fenomeno di inibizione dello ione metallico consente al titanio di essere utilizzato con successo in apparecchiature per il trattamento di acido cloridrico (HCl) caldo e di soluzioni acide di H_2SO_4 nei processi di lisciviazione dei minerali del metallo. Anche se l'inibizione è possibile nella maggior parte degli acidi riducenti, la protezione del titanio dalle soluzioni di acido fluoridrico è estremamente difficile da realizzare. L'acido fluoridrico provoca una corrosione generalizzata molto veloce in tutte le leghe di titanio e dovrebbe, quindi, essere evitato. In condizioni di servizio, le proprietà di scambio termico del titanio si avvicinano a quelle dell'ottone ammiragliato ed a quelle delle leghe rame-nichel; soprattutto perché:

- la grande resistenza del titanio consente l'uso di apparecchiature a contatto con solventi;
- il film d'ossido superficiale sul titanio sembra avere caratteristiche insolite e vantaggiose;
- l'assenza di corrosione nei mezzi dove il titanio è generalmente usato produce superfici lucenti e lisce.

L'eccellente resistenza ad erosione-corrosione del titanio permette velocità di funzionamento significativamente più alte.

In conclusione, la resistenza ambientale del titanio dipende soprattutto da un film d'ossido superficiale (principalmente TiO_2) molto sottile, tenace ed altamente protettivo, molto stabile al di sopra di un certo range di pH, di potenziale e di temperatura, la cui formazione è particolarmente favorita quando il carattere ossidante dell'ambiente aumenta; per questo motivo, il titanio resiste generalmente agli ambienti leggermente riducenti, neutri ed altamente ossidanti fino a temperature ragionevolmente alte. Il titanio sviluppa ossidi superficiali molto stabili con alta integrità, tenacia e buona aderenza. L'ossido superficiale sul titanio, se graffiato o danneggiato, è in grado immediatamente di ricostruirsi in presenza di aria o di acqua.

La presenza di comuni ambienti ossidanti o di specie contaminanti spesso estende i limiti utili delle prestazioni del titanio in molti ambienti altamente aggressivi; queste specie inibitrici includono aria, ossigeno, prodotti di corrosione delle leghe ferrose, altri ioni metallici specifici e/o altri composti ossidanti dissolti.

La gamma di applicazione del titanio, già vasta, può essere espansa unendolo in lega con determinati elementi nobili o imponendo potenziali anodici (protezione anodica).

Inoltre, il titanio presenta generalmente una grande resistenza ai cloruri ed alle varie forme di corrosione localizzata; il titanio è usato nelle soluzioni saline di cloruri ed in altre soluzioni saline oltre l'intervallo di piena concentrazione, in particolare quando le temperature aumentano. In soluzioni saline vicino a velocità di corrosione nulla ci si può aspettare un pH oltre il range 3–11; i cloruri metallici ossidanti, quali $FeCl_3$, $NiCl_2$, o $CuCl_2$, estendono la passività del titanio fino a livelli molto più bassi di pH. Un fattore limitante nell'applicazione del titanio in ambienti in cui sono presenti cloruri acquosi può essere la corrosione per crevice del metallo in giunti metallici, guarnizioni, su interfacce metalliche, ecc.

1.4 Il titanio e le sue leghe

Il titanio e le sue leghe sono classificati in tre grandi categorie in base alle fasi predominanti presenti nella microstruttura a temperatura ambiente. Come detto precedentemente, a temperatura ambiente il titanio ha struttura cristallina esagonale a massimo impaccamento, chiamata alfa; a circa 882°C, la fase alfa si trasforma in una struttura cubica a corpo centrato, chiamata beta, che è stabile fino al punto di fusione, che varia tra 1650°C e 1700°C circa. La temperatura di tale trasformazione allotropica è funzione del contenuto di elementi in lega ed è fortemente influenzata dagli elementi interstiziali ossigeno ed azoto; gli elementi in lega favoriscono o la fase alfa o la fase beta oppure sono neutrali. L'alluminio, che va in soluzione solida nel titanio come elemento sostituzionale, stabilizza la fase alfa, innalzando la temperatura di trasformazione alfa-beta; tra gli altri alfa stabilizzatori ci sono carbonio, ossigeno ed azoto, che formano soluzioni solide interstiziali nel titanio. Gli effetti di rinforzo di questi ultimi elementi interstiziali scompaiono nel range di temperatura da 260°C a 430°C, mentre gli effetti di rinforzo dell'alluminio rimangono fino a circa 540°C. Oltre all'effetto di rinforzo, entro questi limiti gli elementi interstiziali causano infragilimento.

I beta stabilizzanti, come idrogeno (interstiziale), rame, silicio, palladio, cromo, niobio, ferro, manganese, molibdeno, tantalio e vanadio, abbassano la temperatura di trasformazione alfa-beta, rendendo la fase beta stabile alle basse temperature; stagno e zirconio, infine, sono altamente solubili in entrambe le fasi e sono sostanzialmente neutrali nelle quantità presenti nelle leghe attuali, agendo come rinforzanti della fase alfa. A 25°C, le leghe commerciali di titanio alfa e alfa-beta hanno densità che varia nel range 4.37 - 4.56 g/cm³, mentre quelle beta raggiungono valori di 4.94 g/cm³.

I moduli di elasticità e la rigidità aumentano con l'incremento del contenuto di elementi in lega interstiziali e di alluminio, e con la temperatura di ricottura; con l'aggiunta di elementi beta stabilizzanti, invece, essi decrescono rispetto a quelli del titanio puro, poiché aumenta l'indurimento. Sia nel titanio puro che nelle leghe di titanio commerciali, modulo di elasticità e rigidità decrescono con l'aumento della temperatura.

A 25°C, le leghe di titanio usuali hanno resistività elettrica di circa 150×10^{-6} ohm*cm; il coefficiente lineare di espansione termica a 25°C per le leghe alfa e alfa-beta è di 9.5×10^{-6} K⁻¹; il calore specifico delle leghe è simile a quello del titanio commercialmente puro, mentre la conducibilità termica è solo la metà.

Siccome la struttura cubica del titanio beta contiene un maggior numero di piani di scorrimento rispetto a quelli presenti nella forma esagonale alfa, il titanio beta è più facilmente deformabile; le leghe nelle regioni beta ed alfa-beta sono, perciò, formabili a caldo. Le leghe beta e alcune leghe alfa-beta contengono, oltre a molibdeno o vanadio, elementi in lega a causa dei quali la fase beta, nel range di temperatura tra 550°C e un massimo di 860°C, subisce una decomposizione eutettoidica in fase alfa e in un composto intermetallico. Questo processo è usualmente associato ad infragilimento, e riduce la stabilità termica; deve, quindi, essere evitato durante la produzione e la lavorazione dato che ne riduce la deformabilità. Per sistemi che presentano decomposizione eutettoidica della fase beta, il processo di lavorazione procede più lentamente a temperatura inferiore.

In seguito alla fase di lavorazione, l'indurimento delle leghe di titanio può essere ottenuto in vari modi. Ad esempio, può essere precipitato un composto intermetallico dalla fase alfa per tempra e ricottura (leghe Ti-Cu); oppure, in leghe con elementi beta stabilizzanti, la fase beta metastabile può essere formata in aggiunta alla fase alfa per solubilizzazione, tempra ed ageing. Nell'ageing la lega viene trasformata, attraverso una fase intermedia omega, in fase alfa e in fase beta stabilizzata per arricchimento di elementi in lega. Entrambi questi processi sono utilizzati nell'industria per migliorare le proprietà meccaniche delle leghe di titanio.

Le leghe alfa sono saldabili, non trattabili termicamente, stabili fino a circa 540°C, resistenti e tenaci alle temperature criogeniche, resistenti all'intaglio e al creep, ragionevolmente duttili, più resistenti ad ossidazione rispetto alle leghe beta o alfa-beta e relativamente difficili da stampare. Le leghe beta generalmente sono trattabili termicamente, saldabili, resistenti al creep a temperature intermedie, stabili fino a circa 300°C, resistenti ad alte temperature per brevi periodi, relativamente fragili sotto i -70°C ed abbastanza formabili a temperatura ambiente. Le leghe alfa-beta sono più che altro un compromesso tra le leghe a singola fase alfa e quelle a singola fase beta; esse sono trattabili termicamente, stabili fino a circa 430°C, non resistono al creep ad alte temperature, hanno una buona resistenza e sono più formabili delle leghe alfa. Comunque, esse sono meno tenaci delle leghe alfa e, per la maggior parte, sono più difficili da saldare.

Il titanio commercialmente puro (non legato) costituisce circa il 35% della produzione, mentre le leghe di titanio coprono il rimanente 65%.

1.4.1 Il titanio commercialmente puro

Ci sono sei tipi di titanio commercialmente puro (CP) ed ognuno contiene una diversa quantità di impurezze; il titanio CP "Grade 1" è il più puro. In generale, sono solo tre le tipologie, che contengono dal 99.01% al 99.5% di titanio, più piccole quantità di ferro, carbonio, idrogeno, azoto ed ossigeno. Tali elementi sono presenti normalmente in forma residuale e non hanno un effetto significativo sulle proprietà meccaniche; quindi, in senso stretto, il titanio CP è una lega di titanio e di elementi interstiziali. Inoltre, contenere da 0.15% a 0.20% di palladio migliora la resistenza agli ambienti debolmente riducenti, come acido solforico ed acido cloridrico diluiti.

Nonostante le diverse tipologie di titanio CP non abbiano resistenza simile alle leghe di titanio, esse coprono un intervallo relativamente ampio di livelli di resistenza e sono utilizzate sia per applicazioni strutturali che non strutturali.

Generalmente, il titanio non legato è utilizzato in applicazioni in cui si desidera un'ottima resistenza a corrosione ed in cui l'alta resistenza non è un fattore determinante. Nel titanio CP, inoltre, l'ossigeno funziona da rinforzante controllato: la resistenza aumenta se aumenta la quantità di ossigeno ma solo all'interno di un range controllato, poiché troppo ossigeno produce un infragilimento del materiale. Questo tipo di titanio è, quindi, utilizzato per rivestimenti degli aerei, elementi di rinforzo, pareti refrattarie, pannelli per esplosione di proiettili, anelli ed elementi di fissaggio nei motori. Applicazioni commerciali comprendono scambiatori di calore, valvole, attrezzature per lavorazioni e componenti marini.

1.4.2 Le leghe alfa

Le leghe alfa sono un po' meno resistenti a corrosione rispetto al titanio non legato, ma possiedono resistenza maggiore sia di quest'ultimo che di tutte le altre leghe di titanio; inoltre, resistono all'ossidazione ad alte temperature (300°C - 540°C) e presentano miglior saldabilità rispetto ai vari tipi di titanio CP ed ottima duttilità.

La principale variabile microstrutturale delle leghe alfa è la dimensione del grano. Per una composizione fissata, la resistenza a breve termine (snervamento) e la resistenza a

lungo termine (rottura per creep) sono influenzate dalla dimensione del grano e dall'energia immagazzinata (se ce n'è) a deformazione.

Tra le leghe alfa ci sono tipologie ad alto contenuto di alluminio, con così poca quantità di beta da essere identificate come super alfa. Le leghe alfa più comuni sono la lega Ti-5Al-2,5Sn ed una lega con bassa quantità di elementi interstiziali (ELI), che ha la stessa composizione della precedente. La qualità ELI può essere ottenuta commercialmente per colata o con ogni altro tipo di lavorazione ed è usata in numerose applicazioni aerospaziali; inoltre, è utilizzata per realizzare serbatoi a riempimento di idrogeno liquido e per vasi ad alta pressione operanti al di sotto di circa -200°C , poiché essa mantiene duttilità e tenacità alle temperature criogeniche.

1.4.3 Le leghe beta

Il titanio può esistere completamente in fase beta a temperatura ambiente (fase beta metastabile); l'aggiunta di alcuni elementi in lega, infatti, può inibire la trasformazione da beta ad alfa. Le leghe beta sono abbastanza ricche di beta stabilizzanti (e povere di alfa stabilizzanti), in modo che possa essere ottenuta con velocità di raffreddamento appropriate una microstruttura in cui sia presente solo fase beta. Proprio a causa del loro alto contenuto di elementi in lega, le leghe beta hanno densità maggiore ($4,84 - 5,06 \text{ g/cm}^3$) rispetto alle leghe alfa-beta e, quindi, i valori dei loro rapporti resistenza/densità non possono essere alti come quelli delle leghe alfa o alfa-beta. Le leghe beta sono instabili e la precipitazione di fase alfa nella fase beta metastabile è un metodo usato per rinforzarle; sono, quindi, leghe in grado di acquisire una buona durezza, hanno buona lavorabilità a freddo quando sono trattate in soluzione e presentano alta resistenza quando sono invecchiate.

Le leghe beta possono essere formate prontamente a temperatura ambiente e a temperature un po' più alta; inoltre, hanno una miglior saldabilità rispetto alle leghe alfa-beta. Possono essere trattate a caldo in soluzione, formate in condizioni non eccessivamente pesanti ed indurite per invecchiamento nella parte finale della lavorazione, ottenendo alta resistenza.

1.4.4 Le leghe alfa-beta

Le leghe alfa-beta contengono sia elementi alfa stabilizzanti che beta stabilizzanti; queste leghe possono essere rinforzate con trattamento termico o con lavorazioni termo-meccaniche. Generalmente, quando si desidera un rinforzo, le leghe vengono raffreddate rapidamente a partire da alta temperatura (nel range di temperature di stabilità alfa-beta o anche sopra la temperatura di beta transus). Questo “trattamento di solubilizzazione” è seguito da un trattamento a temperatura intermedia (invecchiamento o ageing) per produrre la giusta miscela di prodotti alfa e beta trasformati; in tal modo queste leghe possono essere lavorate mentre il materiale è ancora duttile e, successivamente, subiscono il trattamento termico che permette di rinforzare il materiale. La risposta al trattamento termico dipende dalla velocità di raffreddamento adottata a partire dalla temperatura di solubilizzazione e, quindi, può essere legata alle dimensioni della sezione.

Le leghe alfa-beta hanno un'alta resistenza ma sono meno formabili delle leghe alfa; la saldatura per fusione si ottiene con efficienze del 100%. Questa classe di leghe di titanio incide su oltre il 70% di tutto il titanio impiegato commercialmente.

Dal punto di vista microstrutturale, i costituenti alfa, quelli rimasti beta e quelli trasformati in beta possono esistere in diverse forme: equiassici, aciculari o come combinazione di questi due. Le strutture equiassiche si formano durante la lavorazione della lega nel range di temperature alfa-beta e durante la ricottura a basse temperature; le strutture aciculari, invece, hanno origine da lavorazioni o da trattamenti termici a temperature prossime alla beta transus, seguiti da rapido raffreddamento. Il rapido raffreddamento dalle alte temperature nel range alfa-beta si traduce nella formazione di strutture primarie di alfa equiassico e secondarie di beta trasformato.

La Ti-6Al-4V è la lega di titanio maggiormente utilizzata (rappresenta infatti circa il 45% della produzione globale). Considerando un basso indurimento, l'alto contenuto di alluminio di quest'ultima le conferisce un'eccellente resistenza ed ottime proprietà ad elevate temperature; essa è considerata una lega di titanio per scopi generici e le può essere attribuita qualsiasi forma attraverso lavorazione o per colata. Alterando i livelli interstiziali di Ti-6Al-4V si danno nuove proprietà alla lega: la riduzione degli elementi interstiziali produce un'eccellente tenacità, un punto importante nelle applicazioni criogeniche e nelle applicazioni a profonda immersione; con un trattamento termico

appropriato, inoltre, la resistenza della lega Ti-6Al-4V aumenta fino al 35% di quella in condizioni ricotte.

1.5 Applicazioni storiche ed attuali

I primi utilizzi applicativi del Titanio riguardano il settore militare: carri armati, aerei, sommergibili. Gli studi sulle possibili applicazioni, iniziati nel periodo fra le due guerre mondiali, sfociano nel secondo dopoguerra con i primi casi d'uso del titanio (Bureau of Mines ed E.I. Du Pont de Nemours Inc.). Negli anni '50 altri cinque gruppi industriali degli Stati Uniti iniziano a produrre titanio, spinti dalla domanda proveniente soprattutto dal settore aerospaziale: nel 1952 il metallo viene impiegato per le palette e i dischi del compressore del motore Pratt&Whitney J57. Per gli stessi motivi e per la domanda proveniente dal settore militare, anche in Cina, Giappone, Unione Sovietica iniziano a svilupparsi industrie di titanio. Dalla seconda metà del XX Secolo, il suo utilizzo aumenta sempre più, grazie infatti alle sue elevate proprietà meccaniche e alla sua bassa densità, si è capaci di realizzare strutture con un peso del 50% inferiore rispetto a quello delle stesse realizzate però con acciai convenzionali. Attualmente, grazie soprattutto all'ottimo rapporto resistenza/peso, il titanio è usato nelle costruzioni aeronautiche, per la realizzazione di componenti per turbine, motori per jet, strutture aeree.

E' particolarmente indicato, inoltre, in tutti i casi in cui è richiesta una particolare resistenza alla corrosione; viene anche usato per la fabbricazione di contenitori per rifiuti nucleari, di caldaie e tubazioni per i desalinizzatori per la potabilizzazione dell'acqua marina. In seguito al suo successo come materiale di rivestimento per il museo di Guggenheim a Bilbao in Spagna, il titanio è anche valutato come materiale architettonico.

Il titanio, ancora, è utilizzato per montature di occhiali, pezzi per automobili, motociclette, biciclette, orologi.

Inoltre, il titanio e le sue leghe sono recentemente approdati al campo clinico; essi sono infatti usati in dispositivi e componenti biomedici, come sostituzione di tessuti ossei, ortopedici e odontoiatrici, e in applicazioni cardiache e cardiovascolari, per le loro ineccepibili proprietà di biocompatibilità, formabilità, lavorabilità.

1.6 Costi ed aspetti tecnologici

Nonostante la sua grande diffusione come elemento impuro in natura, il costo del titanio metallico puro utilizzabile per scopi industriali è tuttora piuttosto elevato a causa delle caratteristiche del mercato mondiale tipicamente oligopolistico. In particolare, il mercato mondiale del titanio è fortemente influenzato dalla domanda proveniente dall'industria aeronautica, che essendo piuttosto discontinua rende impossibile una quotazione ufficiale del prezzo del titanio.

Nel corso degli anni si è infatti creato un circolo vizioso di basse previsioni di vendita, bassi investimenti e basso sviluppo dell'industria, alimentato dagli alti costi che permangono quando gli investimenti sono scarsi. Inoltre, gli attuali processi industriali, basati principalmente sul tetracloruro di titanio, non permettono di ottenere il metallo puro a condizioni economiche vantaggiose.

Capitolo 2

CORROSIONE DEL TITANIO

2.1 Generalità

Il decadimento tecnologico di un metallo, prodotto da un processo corrosivo, non è soltanto connesso alla dissoluzione macroscopica del metallo, ma si riferisce anche alla riduzione dell'efficienza funzionale della struttura. In ogni caso il degrado del materiale metallico è di natura chimica ed avviene, nel tempo, con una certa gradualità, per cui si può concludere che per corrosione si intende "un processo di natura elettrochimica che determina un progressivo decadimento tecnologico ad opera dell' ambiente circostante". Per quanto concerne il titanio, un film d'ossido stabile e sostanzialmente inerte fornisce al metallo un'eccezionale resistenza a corrosione in una vasta gamma di mezzi aggressivi. Essendo un materiale estremamente reattivo, ogni volta che esso è esposto all'atmosfera o ad un ambiente contenente ossigeno libero, il titanio si ricopre immediatamente di un film d'ossido sottile e tenace; la presenza di questo film superficiale conferisce al materiale la sua eccellente resistenza a corrosione. Siccome la passivazione del titanio dipende dalla presenza del film d'ossido superficiale, questo metallo è sensibilmente più resistente a corrosione nelle soluzioni ossidanti che nei mezzi non ossidanti, in cui ci sono alte velocità d'attacco.

Il titanio non è soggetto a rottura per stress-corrosion o per pitting in soluzioni acquose di cloruri di metalli inorganici ed ha un'eccezionale resistenza ad acqua di mare.

I film d'ossido protettivi sul titanio si formano solitamente quando il metallo entra a contatto con acqua, anche se questa è presente solo in tracce o in forma di vapore; inoltre, se il titanio è esposto ad ambienti altamente ossidanti in completa assenza di acqua, possono avvenire una rapida ossidazione ed una reazione violenta, spesso piroforica. Esempi di questo tipo di comportamento si trovano nelle reazioni fra titanio ed acido nitrico secco e tra titanio e cloro secco; tuttavia, la quantità di umidità necessaria per impedire l'attacco in queste condizioni è piccola (può essere anche 550 ppm).

Le leghe di titanio sviluppate per avere alta resistenza meccanica e buona resistenza al creep hanno resistenza a corrosione inferiore rispetto al materiale commercialmente puro (CP), ma l'aggiunta di alcuni elementi in lega può migliorare le proprietà a corrosione.

2.2 Ambienti chimici

Il titanio e le sue leghe si corrodono rapidamente in ambienti che distruggono il loro film protettivo: *acido cloridrico, fluoridrico, solforico, fosforico e formico* ne sono un esempio. Comunque, l'attacco in tutti questi mezzi, eccetto quello in acido fluoridrico, è ridotto dall'addizione di sali acidi, acidi ossidanti ed altri adeguati inibitori. Il cloro secco attacca il titanio, mentre questo è abbastanza resistente al cloro bagnato (1% di umidità) e ad altri gas ossidanti, come anidride solforica (SO₂) e biossido di carbonio (CO₂).

Il titanio ha un'eccellente resistenza a corrosione a tutte le concentrazioni di acido nitrico fino a circa 180°C; anche a 290°C la velocità di attacco in acido nitrico concentrato al 20% non è eccessivamente elevata.

La resistenza del titanio all'acido cromatico è buona, come la sua resistenza all'acqua regia. Il titanio ha buona resistenza alle soluzioni diluite di alcali, mentre soluzioni caustiche, concentrate, calde attaccano il titanio non legato e le sue leghe.

Tabella 2.1: Resistenza a corrosione del titanio in ambienti chimici.

Reagente	Concentrazione (% in peso)	Temperatura (°C)	Classe	Reagente	Concentrazione (% in peso)	Temperatura (°C)	Classe
Acido acetico	5-25-50-75-99,5	ebollizione	A	Alcol metile	99	60	C
Anidride acetica	99	ebollizione	A	Cloruro di nichel	5-20	100	A
Cloruro di alluminio	5-10	100	A	Acido nitrico	tutto	ebollizione	A
	25	100	C	rosso fumante	ambiente,50,70		C
Ammoniaca anidra	100	40	A	Acido ossalico	0,5-1-5-10	35	A
Cloruro di ammonio	1-10-saturato	100	A		0,5-1-5-10	60,100	C
Iossido di ammonio	28	ambiente,60,100	A	Acido fosforico	5-10-20-30	35	A
Acquaragia (1 HNO ₃ ; 3 HCl)	-	ambiente,60	A		35-80	35	B
Cloruro di bario	5-20	100	A		10	80	C
Benzene	-	ambiente	A	Cloruro di potassio	36	111	A
Acido benzoico	saturato	ambiente,60	A	Iossido di potassio	10	ebollizione	A
Acido borico	10	ebollizione	A	Cloruro di sodio	saturato	ambiente,111	A
Bromo	liquido	ambiente	C	Dicromato di sodio	saturato	ambiente	A
Bromo saturato con acqua	-	ambiente,60	A	Iossido di sodio	10	ebollizione	A
Cloruro di calcio	5-10-25-28	100	A		73	113,129	B
	73	177	C	Ipcloruro di sodio	10 g/l Cl ₂	ebollizione	A
Ipclorito di calcio	2-6	100	A	Nitrato di sodio	saturato	ambiente	A
Gas di cloro secco	-	30	C	Fosfato di sodio	saturato	ambiente	A
Gas di cloro umido	-	75	A	Solfuro di sodio	saturato	ambiente	A
Acido cromoico	10-50	ebollizione	A	Solfito di sodio	saturato	ambiente	A
Acido citrico anidro	10-25-50	100	A	Acido stearico	100	180	A
Cloruro di rame	55	118	A	Zolfo fuso	100	240	A
Alcol etilico	95	ebollizione	A	Diossido di zolfo secco	100	ambiente,60	A
Dicloruro di etilene	100	ebollizione	A	Diossido di zolfo con acqua	-	ambiente,70	A
Cloruro ferrico	50	113,150	A	Acido solforico	1-3-5	35	AB
Acido formico anidro	10-25-50-90	100	A		10	35	B
Acido formico non anidro	10	ebollizione	A		20-50	35	C
	25-50	ebollizione	C		1-5	ebollizione	C
Acido idrobromico	30	ambiente	A	Acido tartarico	10-25-50	100	A
Acido idroclorico	1-3	60	A	Tricloroetilene	-	ebollizione	A
	2-3	100	C	Cloruro di zinco	20-50-75	150	A
	15-37	35	C		75	200	B
Acido idrofluorico	1	ambiente	C				
Acido solfidrico	-	70	A				
Iodio	-	130	C				
Acido lattico	100	ebollizione	A				
Cloruro di magnesio	5-20-42	ebollizione	A				
Solfato di magnesio	saturato	ambiente	A				
Cloruro manganoso	5-20	100	A				
Cloruro mercurico	1-5-10-saturato	100	A				

A: attacco minore di 0,13 mm per anno; materiale utilizzabile per usi in cui sono tollerabili piccole variazioni dimensionali.
 B: attacco da 0,13 a 1,3 mm per anno; materiale utilizzabile se è tollerabile un po' di corrosione.
 C: attacco maggiore di 1,3 mm per anno; materiale normalmente considerato inutilizzabile.

Il titanio è superiore all'acciaio inossidabile per resistenza a corrosione e per resistenza a corrosione da pitting in ambienti marini e nella maggior parte delle soluzioni neutre di cloruri.

Il titanio può subire corrosione per crevice in acqua marina e nel bromo; non è attaccato da soluzioni di cloruri di ferro e di cloruri di sodio in condizioni proibitive anche per l'acciaio inossidabile.

Quando una superficie di titanio appena creata, come quella dovuta ad una cricca o ad una frattura, viene esposta all'ossigeno gassoso, anche a -160°C ed a pressione di circa 0,35 - 0,70 MPa, inizia la combustione (reazione violenta); in ossigeno liquido, il titanio è meno sensibile ad impatto rispetto a molti composti organici; il titanio e le sue leghe mostrano reazioni piroforiche nell'impatto con trifluoruro di cloro, fluoro liquido e tetraossido di azoto.

La resistenza a corrosione del titanio CP in ambienti chimici semplici è ricapitolata in tabella 2.1

2.3 Caratteristica anodica dei materiali metallici

La caratteristica anodica tipica di un materiale metallico come il titanio, detto a comportamento attivo-passivo, presenta l'andamento di figura 2.1:

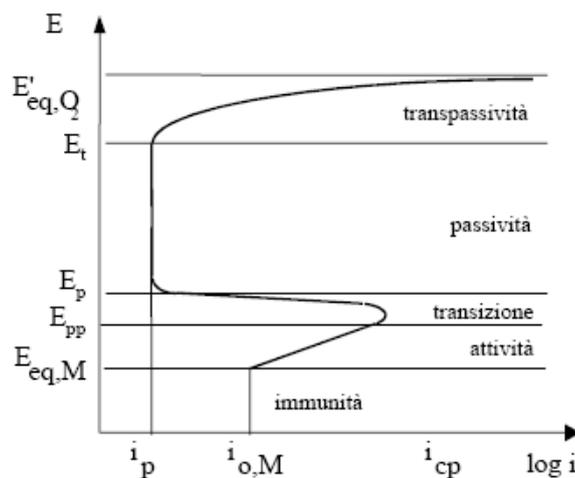


Figura 2.1 Caratteristica anodica di un materiale a comportamento attivo-passivo.

Analizzando tale grafico si possono distinguere quattro zone a cui corrispondono altrettanti comportamenti a corrosione:

- zona di **immunità**, (per $E < E_{eq}$) dove il materiale non si corrode perché la sua tendenza è, nel caso in soluzione esistessero ioni del metallo, quella di depositarsi;
- zona di **attività** (o anche **ramo attivo** della caratteristica) per ($E_{eq} < E < E_{pp}$). Il materiale non si ricopre di strati protettivi e passa in soluzione. L'intervallo di potenziale è compreso tra il potenziale di equilibrio del metallo e un valore di potenziale corrispondente al massimo della densità di corrente anodica, chiamato potenziale di passivazione primaria, E_{pp} ; la massima densità di corrente scambiata dal metallo prima di entrare nella zona successiva è chiamata densità di corrente critica di passivazione, i_{cp} ;
- zona di **transizione** per ($E_{pp} < E < E_p$) compresa cioè tra il potenziale di passivazione primaria (E_{pp}), e un valore del potenziale a partire dal quale la densità di corrente anodica cessa di diminuire che viene definito potenziale di passività (E_p), in passato detto anche potenziale di Flade. È la zona che porta alla formazione dei film superficiali. Il tratto con pendenza negativa non è mai rappresentativo di condizioni di funzionamento stabili;
- zona di **passività** (o **ramo passivo** della caratteristica) per ($E_p < E < E_{tr}$). È caratterizzata dalla bassissima velocità di dissoluzione del materiale metallico per la presenza del film superficiale protettivo, misurata dalla corrente di passività i_p . Questa velocità non varia o varia molto poco con il potenziale e risulta fino a 10^{-6} volte inferiore a i_{cp} . L'intervallo di passività è compreso tra E_p e un potenziale detto, a seconda dei casi, di transpassività o di sviluppo di ossigeno o di pitting;
- zona di **transpassività** o di sviluppo ossigeno o di pitting. Si presenta ai potenziali più nobili allorché intervengono processi anodici concorrenti a quello di dissoluzione: è il caso del processo di sviluppo di ossigeno, della produzione di ioni solubili a più alta valenza, oppure in presenza di cloruri in condizioni sufficientemente ossidanti. Nei casi in cui il film passivo non è dotato di conducibilità elettronica ma ionica, alla sua superficie non si possono produrre processi elettrodici (cioè processi che scambiano elettroni) come ad esempio quello di sviluppo di ossigeno; di conseguenza la crescita del film può continuare fino a potenziali molto elevati (a 100 V e più) e portare il film passivo a spessori notevoli, ad esempio dell'ordine delle centinaia di nm (fig. 2.2).

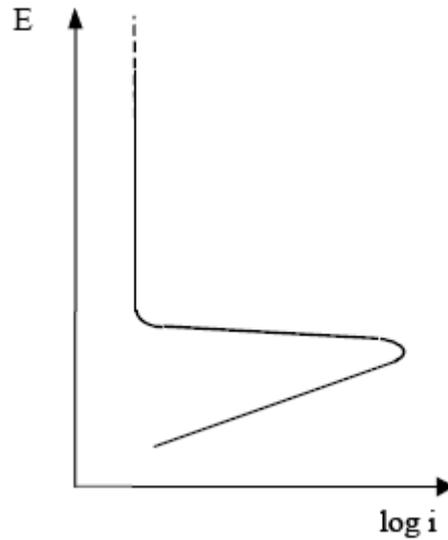


Figura 2.2: Curva caratteristica di un metallo il cui ossido non presenta conducibilità elettronica ma solo ionica.

Dalle considerazioni svolte discende che l'attitudine di un materiale metallico alla passivazione non può essere caratterizzata in modo univoco da una sola grandezza, ma dipende da una serie di parametri ricavabili dalla curva di polarizzazione anodica. Essi sono i valori delle grandezze sopra definite e cioè i_{cp} , i_p , E_{pp} , E_p , E_t (o di pittig in presenza di cloruri). Queste ultime due grandezze in particolare definiscono l'estensione ($E_t - E_p$) dell'intervallo di passività, cioè il campo passivo. Un materiale metallico ha una tendenza alla passivazione tanto maggiore quanto minore è la densità critica di passivazione i_c e le condizioni di passività sono tanto più stabili quanto più bassa è la densità di corrente circolante nel campo di passività i_p e quanto più ampio è l'intervallo ($E_t - E_p$). Ovviamente i valori di queste grandezze dipendono oltre che dalla natura, composizione e struttura del materiale metallico anche dalle proprietà ambientali. In particolari gli aumenti di temperatura, acidità, concentrazione di cloruri tendono a spostare la curva caratteristica verso destra ed ad abbassare l'intervallo di passività.

2.4 Corrosione sotto tensione (Stress Corrosion Cracking)

La corrosione sotto tensione, o anche Stress Corrosion Craking (SCC), è un tipo di corrosione localizzata, estremamente insidiosa, che si realizza tramite l'azione combinata di una tensione meccanica e di un ambiente corrosivo (fig. 2.3). Affinché un materiale sia soggetto a corrosione sotto tensione è necessaria la compresenza di tre condizioni :

- stress e cicli di impiego che sottopongono il materiale a sollecitazioni;
- caratteristiche strutturali del materiale che lo rendono sensibile a stress;
- condizioni ambientali promotrici di fenomeni corrosivi.

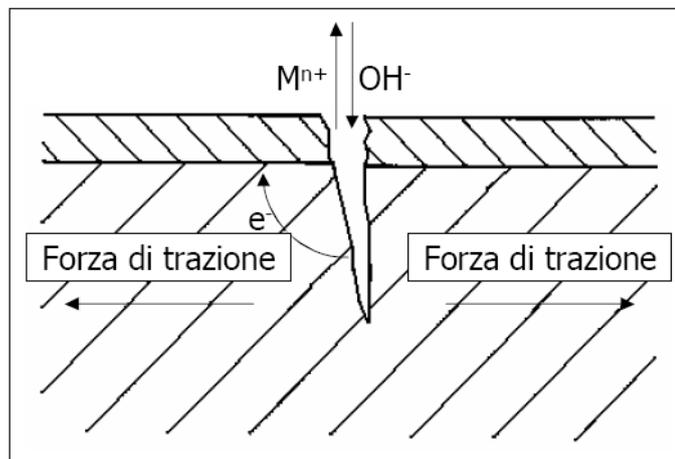


Figura 2.3: Schematizzazione Stress Corrosion Craking.

Nonostante il titanio e le sue leghe siano resistenti a corrosione in molti mezzi, comprese le soluzioni acquose di cloruri, l'SCC può avvenire in un numero limitato di ambienti altamente specifici. Il titanio e le sue leghe sono soggetti a SCC in acido nitrico fumante; in questo caso, la cricatura è principalmente intergranulare (fig. 2.4) ed il fenomeno si presenta soltanto in condizioni anidre: la presenza di una minima quantità d'acqua (anche solo 1.5-2%), infatti, inibisce completamente la reazione.

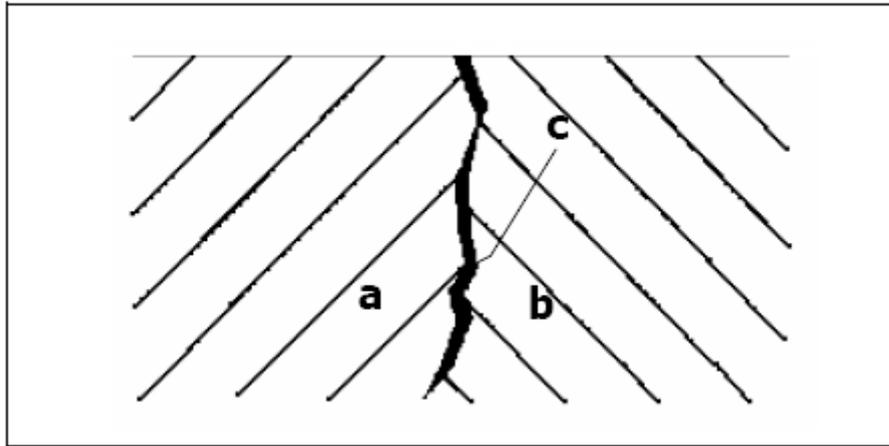


Figura 2.4: Cricca intergranulare - a, b grani metallici, c inclusione al bordo di grano

L'unico altro ambiente in cui il titanio CP e le leghe di titanio mostrano SCC è il metanolo; la rottura avviene di nuovo per cricatura intergranulare e si verifica con maggior probabilità nel caso in cui bromo, cloro o ioni di iodio siano presenti nell'alcool. La presenza di una piccola quantità d'acqua impedisce ancora completamente l'attacco, dando un'immunità del 4% al titanio CP ed a tutte le leghe. Alcune leghe di titanio possono subire Stress Corrosion Cracking in idrocarburi clorurati; il titanio CP non è interessato da tale fenomeno.

Il titanio e le sue leghe sono estremamente resistenti all'attacco per pitting in acqua di mare e ad altre soluzioni contenenti cloruri, sia a temperatura ambiente che a temperature moderatamente elevate. Tuttavia, se un campione in lega di titanio contenente una cricca per fatica preesistente è caricato in condizioni di sforzo piano, la presenza di acqua di mare ridurrà la resistenza del materiale alla propagazione della cricca.

2.5 Corrosione galvanica

La corrosione galvanica, di cui un esempio è riportato in figura 2.5, si verifica quando due materiali metallici di natura diversa in contatto elettrico tra di loro vengono esposti all'azione di un elettrolita^[1]. La spinta termodinamica al processo è data dalla differenza di potenziali elettrochimici dei materiali a contatto, mentre la velocità è regolata da molti fattori, tra i quali le concentrazioni delle specie chimiche coinvolte nel processo globale, la resistenza al passaggio di cariche nella soluzione elettrolitica e attraverso gli

eventuali film di passività, la presenza di ioni che possono alterare la stabilità termodinamica degli ossidi protettivi o i meccanismi di trasporto di carica.

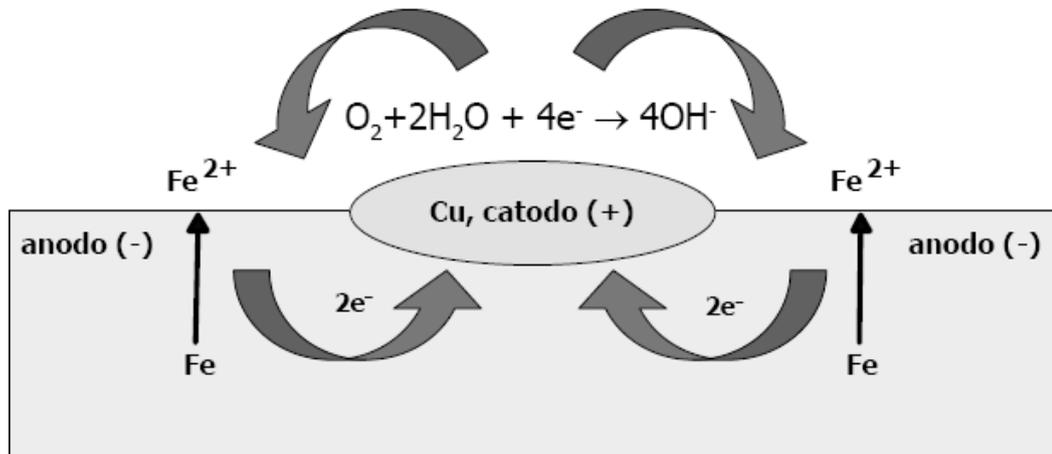


Figura 2.5: Esempio di corrosione galvanica

Nella corrosione galvanica, il componente che tenderà a corrodersi è quello meno nobile della coppia (componente anodico). L'entità dell'attacco dipende dalla differenza del potenziale elettrochimico fra i due materiali ed anche dal rapporto tra l'estensione delle aree catodiche e delle aree anodiche: quando l'area del materiale anodico è piccola rispetto a quella del materiale catodico, si verifica una forte corrosione del materiale anodico; nel caso in cui i ruoli dei due materiali siano invertiti, l'entità dell'attacco è inferiore.

Il titanio differisce dalla maggior parte dei materiali in quanto, se accoppiato ad un metallo più nobile in una soluzione aggressiva, il potenziale elettrochimico del titanio tende ad aumentare e la velocità di corrosione diminuisce.

Nelle situazioni in cui non è possibile evitare il contatto galvanico fra il titanio e un metallo meno nobile, esistono alcune tecniche per ridurre il rischio di corrosione:

- rivestire il titanio nelle vicinanze del giunto per ridurre l'effettivo rapporto tra zone catodiche e anodiche (fig.2.6 a));
- applicare una protezione catodica;
- isolare elettricamente il titanio tramite l'utilizzo di guarnizioni non conduttive e di bulloni a manicotto (Fig. 2.6 b));
- installare "short", che permettono di evitare sezioni di parete troppo spesse del metallo meno nobile (flange sacrificali);

- controllare il dosaggio chimico.

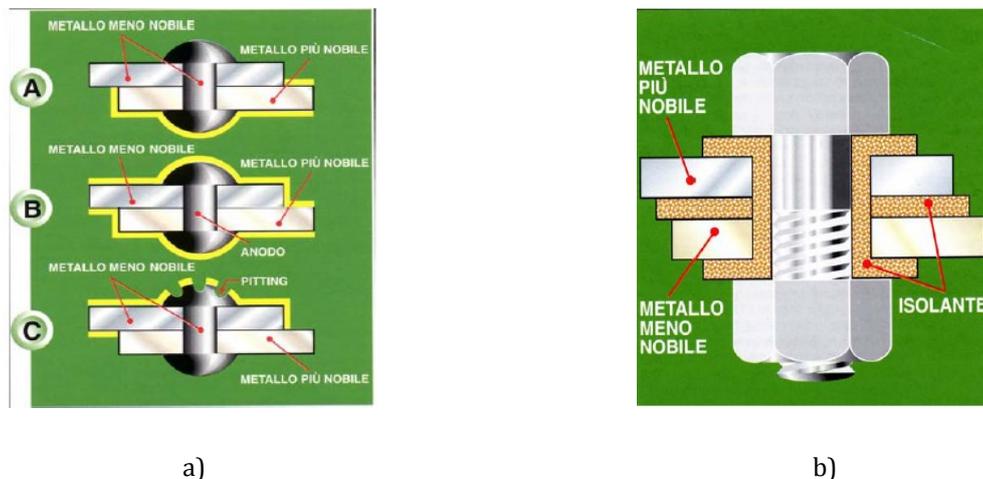


Figura 2.6: a) Protezione dalla corrosione per accoppiamento galvanico effettuata mediante rivestimenti protettivi : (A) e (B) intervento; b) Esempio di prevenzione della corrosione per accoppiamento galvanico effettuata evitando l' accoppiamento di materiali con diversa nobiltà.

2.6 Corrosione-erosione

La corrosione-erosione si verifica per azione combinata di attacco chimico e di abrasione o usura meccanica, come conseguenza del movimento di un fluido (fig. 2.7).

Potenzialmente tutti i metalli e loro leghe sono suscettibili a questo tipo di corrosione che risulta particolarmente dannosa per quei materiali metallici che si passivano formando un film superficiale protettivo; l' azione abrasiva può erodere il film, lasciando esposta la superficie metallica. Se lo strato protettivo non è in grado di riformarsi continuamente e rapidamente, si può verificare una intensa corrosione.

A seguito della sua capacità di riparare rapidamente il film d'ossido protettivo, il titanio ha una resistenza estremamente alta a questa forma d'attacco; in acqua di mare pura, ad esempio, l'erosione è trascurabile fino ad alte portate (18 m/s). Questo metallo resiste persino ad acqua di mare (fluente a 2 m/s) contenente sabbia e polvere di carborundum; la velocità d'erosione in queste condizioni corrisponde ad una penetrazione di solo 1 mm durante quasi otto anni. È necessario sottolineare, tuttavia, che con polvere di carborundum molto grezza ad alte portate, la velocità di erosione del titanio diviene superiore a quella di materiali come il cupro-nichel; ciò avviene poiché, in queste

condizioni, il film d'ossido non ha sufficiente tempo a disposizione per riformarsi ed il titanio sottostante ha durezza minore del cupro-nichel.

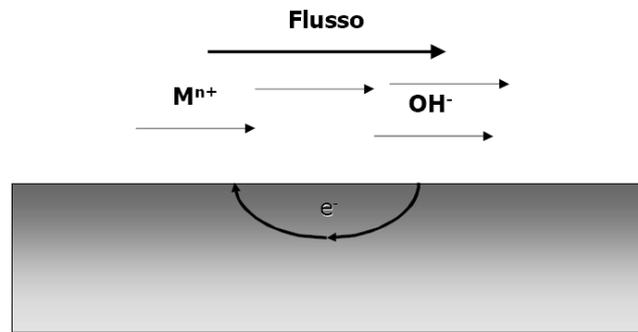


Figura 2.7: Corrosione per erosione

2.7 Corrosione interstiziale (Crevice Corrosion)

La corrosione elettrochimica può verificarsi anche come conseguenza di differenze di concentrazione, di ioni o di gas disciolti nella soluzione elettrolitica, tra due regioni dello stesso pezzo di metallo, oppure ai punti di congiunzione tra due parti metalliche, o tra parti metalliche ed un corpo non conduttore (es. guarnizione). Si verifica anche in fessure e cavità o sotto depositi di sporcizia o di prodotti di corrosione dove la soluzione diventa stagnante e vi è un esaurimento localizzato dell'ossigeno disciolto. La fessura deve essere larga abbastanza da permettere che la soluzione penetri, e sufficientemente stretta da dar luogo a ristagno; di solito la larghezza è di alcuni centesimi di millimetro. Per una tale cella di concentrazione, la corrosione si verifica dalla parte che ha concentrazione inferiore. Questo tipo di corrosione è chiamata corrosione interstiziale.

Il meccanismo proposto per la corrosione interstiziale è illustrato nella Fig. 2.8. Una volta che all'interno della fessura l'ossigeno è esaurito, si verifica, in questa posizione, l'ossidazione del metallo. Gli elettroni prodotti vengono condotti verso le adiacenti regioni esterne alla fessura attraverso il metallo, dove vengono consumati nella riduzione. Si è trovato che, in molti ambienti acquosi, la soluzione all'interno della fessura si concentra fortemente di ioni H^+ e Cl^- , che sono particolarmente corrosivi.

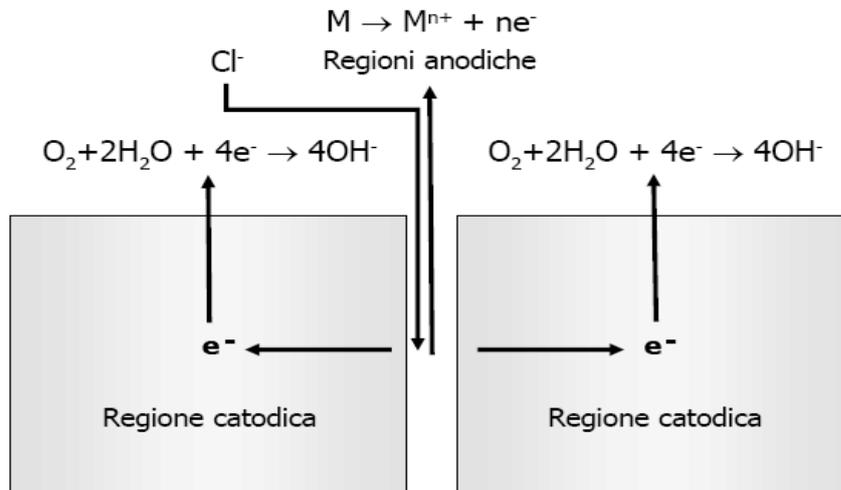


Figura 2.8: Schematizzazione Corrosione interstiziale.

Il titanio è particolarmente resistente a questa forma di attacco e lo subisce solo in determinati casi specifici. È stato individuato, ad esempio, un fenomeno corrosivo in un'applicazione che coinvolge cloro gassoso umido, ma i tentativi di riprodurlo in laboratorio sono stati in gran parte infruttuosi; questo tipo d'attacco è stato attribuito alla lenta disidratazione del cloro bagnato, che può avvenire in fessure in cui c'è un grande rapporto tra zona metallica e volume di gas. La corrosione per crevice in condizioni di scambio di calore può verificarsi in soluzioni di cloruro di sodio a temperature inferiori a 70°C, ma anche il pH della soluzione è importante; la corrosione per crevice nel titanio e nelle sue leghe avviene in soluzioni di sali di cloruri ad elevate temperature: l'attacco avviene oltre i 90°C, con un incremento di frequenza nell'intervallo 150-200°C; soluzioni acide e neutre provocano massima sensibilità a questo tipo di corrosione, mentre non è stato osservato attacco a pH 9 o maggiori; l'attacco per crevice avviene con la stessa frequenza per il titanio non legato e per le comuni leghe di titanio. Nel caso del titanio, forma e dimensioni della fessura sembrano avere un'influenza critica sul comportamento a corrosione: quando le due superfici sono così vicine da essere a contatto tra loro, esse o non sono bagnate dal corrodente o, se sono bagnate inizialmente, il flusso di soluzione è limitato e la corrosione è soffocata prima che il film d'ossido di titanio venga distrutto; quando le superfici sono troppo lontane, la diffusione di ossigeno è sufficientemente veloce da passivare il materiale.

Capitolo 3

TRATTAMENTI SUPERFICIALI DEL TITANIO

3.1 Trattamenti superficiali meccanici, chimici e fisici del Titanio

In base alle diverse esigenze tecnologiche, esistono tecniche di modifica superficiale. Tali trattamenti sono classificati in base al meccanismo di modifica dello strato superficiale del materiale in trattamenti meccanici, chimici ed elettrochimici, fisici.

3.2 Trattamenti meccanici

Classici metodi di trattamento meccanico della superficie sono:

- la *sabbiatura* è un procedimento con il quale si erode la superficie di un oggetto tramite l'abrasione dovuta ad un getto di aria e sabbia, a diverse granulometrie. Si distinguono quattro tipi di sabbiatura.

Sabbiatura a secco: consiste nel colpire la superficie da pulire con un getto di materiale abrasivo (sabbia silicea o graniglia metallica) ad alta velocità. Idrosabbiatura: consiste nel lanciare contro la superficie da pulire un getto di sabbia e acqua insieme. Sabbiatura con umidificatore analoga all'idrosabbiatura solo che l'acqua è portata all'esterno della sabbiatrice a secco.

Sabbiatura criogenia o a ghiaccio secco: consiste nello scagliare contro la superficie da pulire anidride carbonica allo stato solido (detta ghiaccio secco), utilizzata nel settore industriale in cui non sia assolutamente possibile causare polveri, offre risultati sicuramente peggiori rispetto alla sabbiatura tradizionale;

- la *fresatura*, comunemente detta pulizia meccanica del provino, è usata per rifinire la superficie per produrre topografie e composizioni superficiali specifiche che variano a seconda della scelta delle variabili di lavoro, quali la velocità a cui è sottoposto il pezzo, la pressione di utilizzo dello strumento e la scelta del lubrificante;

- la *lucidatura*, basata sulla rimozione di materiale superficiale usando paste abrasive, comunemente sono utilizzati panni in carburo di silicio (SiC), pasta di allumina e pasta diamantata, il provino è posto su un supporto mobile, ed è sottoposto man mano a gradi abrasivi sempre meno grossolani applicati in direzioni diverse e spesso in combinazione con lubrificanti, per ottenere superfici finali lisce.

L'obiettivo principale dei trattamenti meccanici è quello di ottenere specifiche topografie di superficie, definite rugosità superficiali, eliminare la possibile contaminazione superficiale, e/o migliorare l'adesione in fasi successive di incollaggio tra due superfici diverse.

3.3 Trattamenti chimici

Per metodi chimici si intendono: *trattamenti chimici*, *trattamenti elettrochimici* (ad esempio l'ossidazione anodica) e *modificazione biochimica* delle superfici. In tali tecniche si verificano all'interfaccia titanio-soluzione, reazioni rispettivamente chimiche, elettrochimiche e biochimiche. Rientra ancora nei metodi chimici il *trattamento chemical vapor deposition (CVD)*, che comporta reazioni chimiche tra sostanze in fase gassosa e la superficie del campione con conseguente deposizione di un composto non volatile sul substrato. Infine il *processo sol-gel*, dove le reazioni chimiche si verificano nella soluzione.

3.3.1 Trattamenti chimici con acidi

Sottoporre il titanio a trattamenti di etching utilizzando acidi serve ad ottenere finiture superficiali pulite ed uniformi. Si è soliti pre-trattare il titanio con una combinazione di acidi, la cui composizione standard è composta dal 10-30%vol. di acido nitrico (HNO_3) e 1-3%vol. di acido fluoridrico (HF) in acqua distillata, questo perché l'acido fluoridrico attacca lo strato di TiO_2 facendo reagire il titanio con il fluoro per formare fluoruro di titanio e lascia in soluzione ioni idrogeno liberi che possono provocare l'infragilimento dello strato superficiale. La presenza dell'acido nitrico in soluzione serve appunto a minimizzare tale reazione indesiderata. Takeuchi et al.^[2] hanno esaminato l'efficacia del trattamento con due acidi diversi: acido solforico (H_2SO_4), e acido cloridrico (HCl), e hanno rilevato che l'HCl è un ottimo agente decontaminante, poiché scioglie facilmente i sali di titanio e non lo indebolisce in superficie.

Dopo l'etching, il campione esposto all'aria si ricoprirà nuovamente dello strato di ossido, che sarà comunque formato principalmente da TiO_2 ma esisteranno in superficie anche ioni della soluzione di etching, soprattutto se si utilizzano soluzioni contenenti fluoro.

I trattamenti con acidi sono spesso usati in combinazione con altri trattamenti per conferire le proprietà desiderate al campione.

È stato dimostrato da Wen et al. [3,4] che la bioattività delle leghe di Titanio può essere migliorata dalla combinazione di due trattamenti chimici che utilizzano HCl + H₂SO₄ e una soluzione alcalina.

3.3.2 *Trattamento con perossido d'idrogeno*

Un rivestimento uniforme di TiO₂ è in grado di migliorare la bioattività degli impianti di titanio, poiché essa può indurre la formazione di apatite quando immerso in un fluido simulante l'ambiente biologico (SBF). Le superfici di titanio reagiscono con H₂O₂ producendo perossido di titanio. Da un punto di vista ingegneristico, l'interazione tra l'H₂O₂ e il titanio offre un valido metodo per effettuare una dissoluzione chimica e una ossidazione della superficie per favorire su di essa la precipitazione di apatite. [5,6] Infatti, è possibile formare uno strato amorfo di TiO₂, trattando il campione con una soluzione H₂O₂/0,1 M di HCl. Lo spessore di tale strato dipende quasi linearmente dalla durata del trattamento chimico; infatti un tempo più breve del trattamento produce uno strato più sottile di ossido con una maggiore porosità di dimensioni tipicamente sub micrometriche.

Pan et al. [5,7] hanno suggerito che l'ossido è composto da due strati: una struttura interna composta da un sottile e denso strato di ossido con spessore <5 nm ed uno strato esterno poroso come mostrato in figura 3.1:

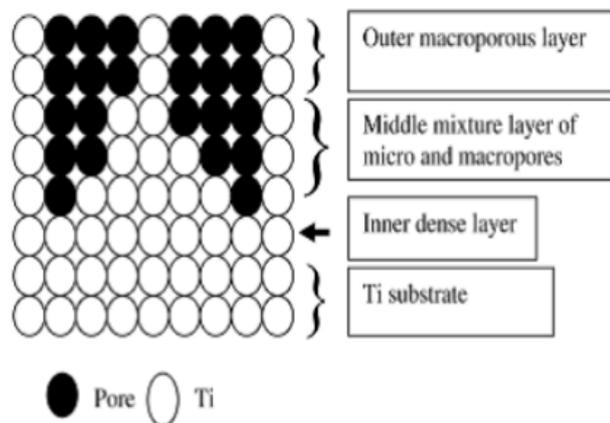


Figura 3.1: Schematizzazione dei due strati di cui è composto l'ossido superficiale.

Successivamente se si sottopone il campione a trattamenti termici per temperature maggiori di 300 °C si assiste ad una transizione dello strato superficiale di TiO₂ da amorfo a cristallino; in particolare se le temperature del trattamento sono minori di 600 °C lo strato cristallino è in fase anatasio e i pori risultano ben definiti, sferici e di dimensioni più grandi in quanto è favorita la coalescenza tra particelle di piccole dimensioni; se invece le temperature sono maggiori di 700 °C lo strato cristallino è in fase rutilo. Un ulteriore aumento della temperatura fino ad arrivare a 800 °C porta invece ad uno strato addensato di TiO₂.

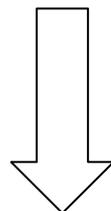
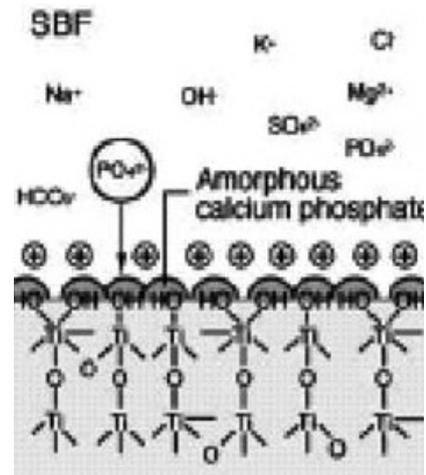
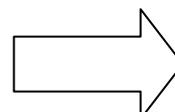
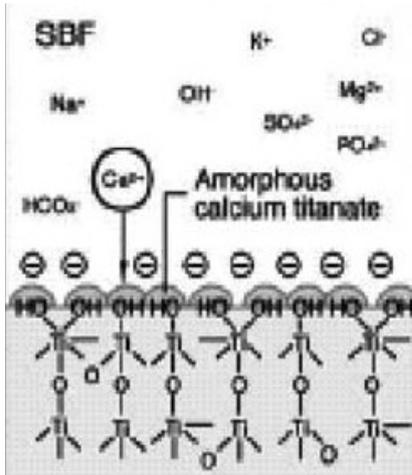
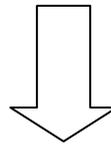
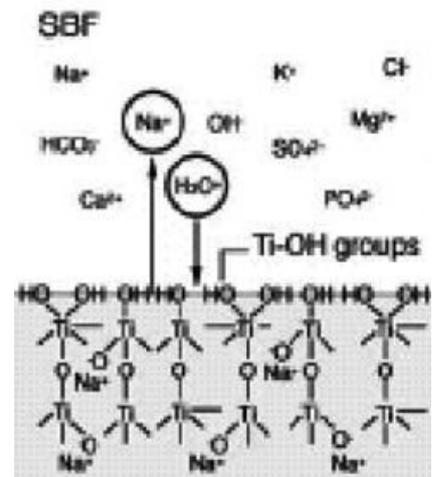
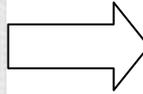
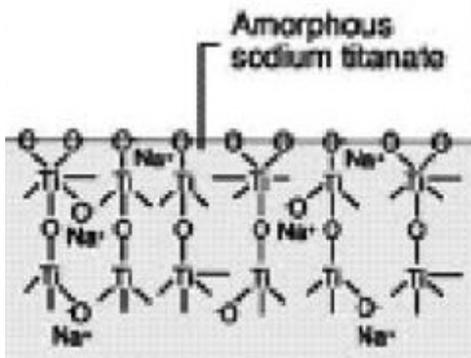
In termini di bioattività è preferibile che lo strato di TiO₂ sia in forma cristallina nella sua fase anatasio.

3.3.3 Trattamento con alcali

Kim et al. [8] sono stati i primi ad introdurre una tecnica per migliorare la bioattività del titanio basata sull'utilizzo di soluzioni alcaline: i campioni, immersi in una soluzione 5-10 M NaOH o KOH per 24 h, sciacquati con acqua distillata e puliti tramite un lavaggio ultrasonico per 5 min, vengono poi essiccati in una stufa a 40 °C per 24 h e, infine, trattati termicamente a temperature comprese tra 600-800 °C per 1 h. A causa della forte tendenza del titanio ad ossidarsi, il trattamento termico viene eseguito ad una pressione di 10⁻⁴-10⁻⁵ Torr.

Si è visto che, immersi i campioni in una soluzione SBF per 4 settimane, essi presentavano una netta formazione di apatite sulla loro superficie.

Infatti, la superficie di titanio dopo il trattamento alcalino è ricoperta da gruppi idrati Ti-OH carichi negativamente che facilmente reagiscono con gli ioni Ca²⁺ presenti nella soluzione SBF i quali si adsorbono sulla superficie, formando titanato di calcio amorfo; con l'accumulo degli ioni Ca²⁺, il titanato di calcio assume carica positiva, e quindi va a combinarsi con gli ioni fosfati presenti nella soluzione fisiologica per formare così fosfato di calcio amorfo; infine, la forma metastabile del fosfato di calcio amorfo si trasforma in apatite. Il processo descritto è schematizzato in figura 3.2:



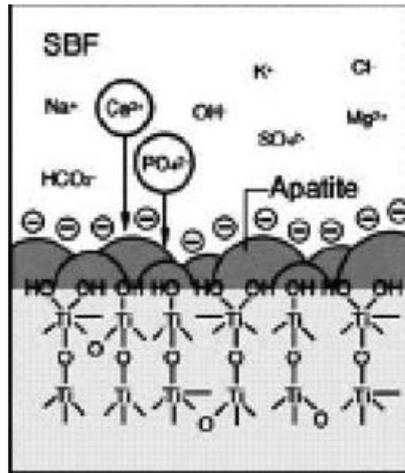


Figura 3.2: Schematizzazione del processo di formazione di apatite.

3.3.4 Chemical Vapor Deposition

La chemical vapor deposition, CVD, è un processo che comporta reazioni chimiche tra le sostanze nella fase gas e la superficie del campione con conseguente deposizione di un composto non volatile sul substrato.

La CVD è ampiamente adottata nell'industria per la produzione di rivestimenti organici e inorganici di metalli, semiconduttori e altri materiali.

Esistono molte varianti di tale processo: la deposizione chimica di vapore a pressione atmosferica (APCVD), quella a bassa pressione (LPCVD), la tecnica di deposizione chimica di vapore al plasma (PECVD) o la deposizione chimica al plasma-assistita (PACVD), e la deposizione chimica avanzata al laser (LECVD).

I passaggi che si verificano in ogni processo di CVD comprendono:

1. moti convettivi e diffusivi del gas dalla sua entrata alla zona di reazione;
2. reazioni chimiche in fase gassosa per produrre nuove specie reattive e nuovi sottoprodotti;
3. il trasporto dei reagenti iniziali alla superficie del substrato;
4. diffusione di queste specie e loro adsorbimento chimico e fisico sulla superficie del substrato;
5. reazioni eterogenee catalizzate dalla superficie che danno luogo alla formazione del film di rivestimento;
6. desorbimento dei prodotti volatili ottenuti dalle reazioni di superficie;

7. moti di trasporto diffusivo e convettivi dei sottoprodotti verso zone lontane dalla zona di reazione.

Le fasi del processo sono mostrate in figura 3.3:

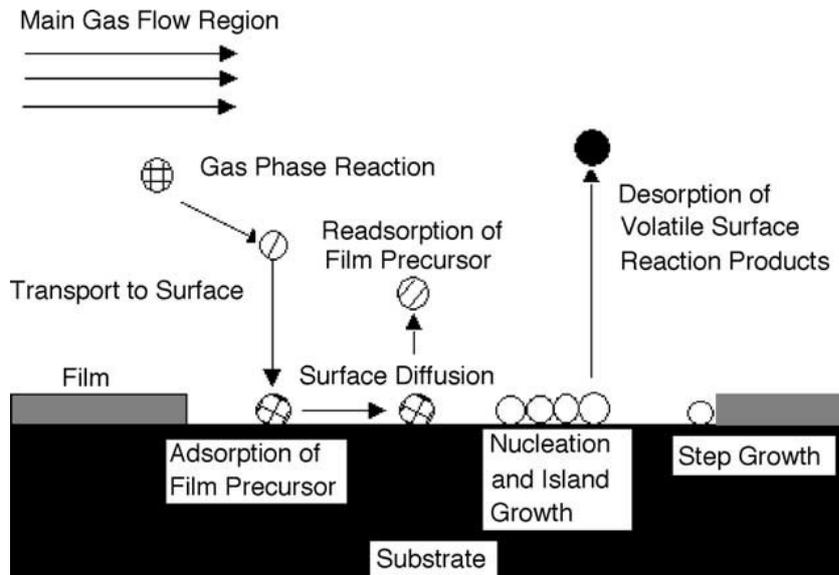


Figura 3.3: Fasi del processo CVD.

I rivestimenti ottenuti tramite tecniche CVD sono estremamente sottili e presentano in genere una migliore copertura rispetto a quelli prodotti con la Physical Vapor Deposition.

Pertanto, la tecnica è molto interessante per la fabbricazione di dispositivi microelettronici o di rivestimenti di oggetti con geometrie complesse, per i device di ambito cardiovascolare, e inoltre, è ampiamente utilizzata per modificare le proprietà meccaniche e biologiche del titanio e delle sue leghe. Si è visto che la tecnica CVD utilizzando diamante come materiale per i rivestimenti ha un elevato potenziale in campo biomedico perché riesce a fornire device capaci di mimare in modo migliore la distribuzione degli sforzi che avviene normalmente in supporti ossei, grazie alla forte aderenza dello strato superficiale al bulk. Inoltre migliora le proprietà tribologiche del substrato, minimizzando tutti i problemi legati all'usura.

3.3.5 Rivestimenti sol-gel

Si dice colloidale una sospensione in cui la fase dispersa è così piccola (1-1000 nm) che le forze gravitazionali sono trascurabili e le interazioni dominanti sono quelle a corto raggio, come ad esempio le forze d'attrazione di Van der Waals.

Un *sol* è una sospensione colloidale di particelle solide disperse in una matrice liquida, mentre un *gel* è una sostanza che contiene uno scheletro continuo solido e che racchiude una fase liquida continua.

Il processo *sol-gel* può essere suddiviso in cinque fasi principali:

1. *idrolisi e policondensazione;*
2. *gelificazione;*
3. *invecchiamento;*
4. *essiccazione;*
5. *addensamento e cristallizzazione.*

Si utilizza un'alcoossido del metallo, $M(OR)_n$, come precursore metallorganico, dove M è il metallo o atomo metalloide ed R è il gruppo alchilico.

Normalmente, l'alcoossido viene disciolto in alcool e idrolizzato con l'aggiunta di acqua.

L'idrolisi rompe i legami alcoossido-metallo a favore dei legami idrossilici, in seguito due molecole parzialmente idrolizzate possono reagire e legare tramite una reazione di condensazione, oppure una molecola idrolizzata può reagire direttamente con una molecola alcoossido, in entrambi i casi viene liberata una piccola molecola (acqua o alcool).

Quando si forma in una regione un numero sufficientemente ampio di legami M-O-M, essi reagiscono tra loro in modo cooperativo, unendosi e formando particelle colloidali singole o una soluzione sol. Le particelle colloidali gradualmente si uniscono per dar vita ad una rete tridimensionale.

Se una molecola raggiunge dimensioni macroscopiche in modo da estendersi in tutta la soluzione, si dice che la soluzione è diventata gel e il processo è chiamato *gelificazione*.

La gelificazione può anche essere ottenuta attraverso l'evaporazione rapida del solvente.

La struttura e le proprietà del gel possono essere modificate tramite processi di invecchiamento.

Generalmente si producono film sottili tramite processi Sol-gel usando come tecnica di rivestimento lo Spin coating o il Dip coating.

Il processo di rivestimento Spin è costituito da quattro fasi: *la deposizione, lo spin up, lo spin-off, e l'evaporazione*. Per produrre substrati di forma complessa, comunemente si utilizza la tecnica sol-gel dip coating: il campione è immerso nella soluzione contenente i precursori e poi estratto a velocità costante.

Il processo sol-gel è ampiamente utilizzato per depositare sottili rivestimenti in ceramica che risultano particolarmente omogenei.

3.3.5.1 TiO_2 coating

I rivestimenti sono depositati sul titanio tramite la tecnica dip coating, a temperatura stabilita e costante.

Si utilizza una soluzione di orto titanato tetraisopropile, etanolo, monoetiletere etilenglicole, acido cloridrico e acqua; il campione si estrae a una velocità di ritiro di $0,30 \text{ mm s}^{-1}$ e poi si riscalda a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ per 10 min. Dopo il trattamento termico, i campioni sono lavati ultrasonicamente in acetone ed etanolo per 5 minuti.

L'immersione, il riscaldamento e il lavaggio sono passaggi che vengono ripetuti 5 volte in sequenza per completare il processo.

Il rivestimento così ottenuto è ricco di gruppi Ti-OH che inducono la formazione dei gruppi fosfato di calcio in superficie metastabili, che portano alla formazione di apatite.

Liu et al.^[9] hanno infatti dimostrato che la precipitazione ossea sulla superficie dei rivestimenti TiO_2 ottenuta con tecniche sol-gel può raggiungere spessori di 10 nm dopo 2 settimane di immersione dei campioni in una soluzione SBF.

3.3.5.2 Rivestimenti di fosfato di calcio

I rivestimenti di fosfato di calcio, in particolare quelli di idrossiapatite, sono comunemente utilizzati in applicazioni ortopediche, la possibilità di modificare la superficie, la porosità, e quindi la capacità di assorbimento della composizione, tramite tecnica sol-gel, ha reso molto interessante tali rivestimenti nel campo della medicina in generale e soprattutto in odontoiatria.

Il problema risiede nella scelta di un adeguato precursore a base di fosforo, infatti, i monofosfati (PO_4^{3-}) non sono buoni formatori di gel a meno che esso venga preparato in soluzioni acquose di polifosfati; gli esteri fosforici, $OP(OR)_3$, sono troppo reattivi verso l'acqua, l'acido fosforico, H_3PO_4 , ha potenti capacità complessanti per formare i sali

cristallini, e quindi nessuna di queste specie può essere impiegata nel maggior numero di trattamenti sol-gel.

Brendel et al.^[10] hanno prodotto rivestimenti di idrossiapatite tramite la tecnica sol-gel utilizzando una soluzione di fenilediclorofosfina ($C_6H_5PCl_2$) in acetone, poi idrolizzata e mescolata con una soluzione di nitrato di calcio, $Ca(NO_3)_2$. Il rapporto Ca/P è impostato a 1.67 che corrisponde esattamente alla stechiometria dell'idrossiapatite pura.

3.3.5.3 Rivestimenti compositi TiO_2 / idrossiapatite

I rivestimenti di idrossiapatite sintetizzati tramite metodi sol-gel sono in genere bioattivi, ma hanno una scarsa forza di adesione al substrato. D'altra parte, i rivestimenti di biossido di titanio (TiO_2) sono fortemente aderenti al titanio, ma la loro attività biologica è limitata. Quindi, un rivestimento in composito TiO_2 / idrossiapatite sfrutta l'alta aderenza di TiO_2 e la bioattività del fosfato di calcio. Milella et al.^[11] hanno preparato rivestimenti compositi TiO_2 /HA ruvidi e porosi sul substrato di titanio omogeneo.

I due strati HA / TiO_2 aderiscono strettamente gli uni agli altri e al substrato.

3.3.5.4 Silica coating

Hench et al.^[12] hanno dimostrato che la sola presenza in superficie di gruppi Si-OH è sufficiente ad attrarre gruppi CaO e P_2O_5 presenti in soluzione SBF per ottenere la nucleazione e la crescita di uno strato di apatite.

Inoltre la resistenza del titanio è migliorata dalla presenza della resina silicea e il rilascio degli ioni di titanio Ti^{4+} dal substrato è fortemente attenuato.

3.3.6 Trattamenti elettrochimici: Ossidazione anodica

I metalli quando esposti all'aria si ricoprono naturalmente di uno strato di ossido di pochi nanometri. Un metodo che consente di aumentare lo spessore dell'ossido dei metalli è il trattamento superficiale di ossidazione anodica, che è un tipo di trattamento elettrochimico. I principali vantaggi tecnologici che comporta un ossido anodico con un dato spessore sono: alta resistenza a corrosione, alta resistenza agli acidi, alta resistenza all'usura, dielettricità, migliore adesione di eventuali vernici.

Per il processo di ossidazione anodica viene utilizzata una cella galvanica costituita dal metallo da anodizzare(anodo), collegato al polo positivo di un generatore elettrico in corrente continua, da un opportuno controelettrodo (catodo) connesso al polo negativo, una soluzione elettrolitica ed eventualmente un bagno termostatico ed un agitatore magnetico.

Nel caso dell'ossidazione anodica del titanio, al polo positivo del generatore di tensione è collegato il titanio, al polo negativo del generatore è collegato il controelettrodo, che può essere in platino come in grafite.

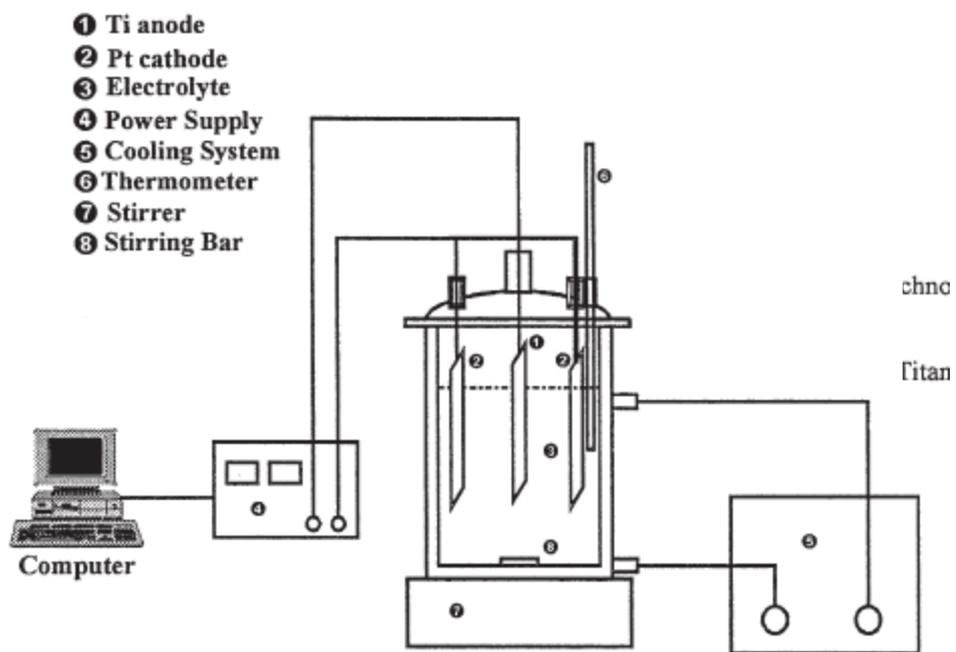
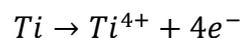


Figura 3.4: Schematizzazione della cella di anodizzazione.

Assunto che sulla superficie del titanio ci sia lo strato di ossido "naturale", è possibile individuare due interfacce: interfaccia Ti metallico/ Ti ossido e Ti ossido/elettrolita. Le principali reazioni che portano alla formazione dell'ossido anodico del titanio sono le seguenti:

- reazione di ossidazione all'anodo, o meglio all'interfaccia Ti metallico/Ti ossido:



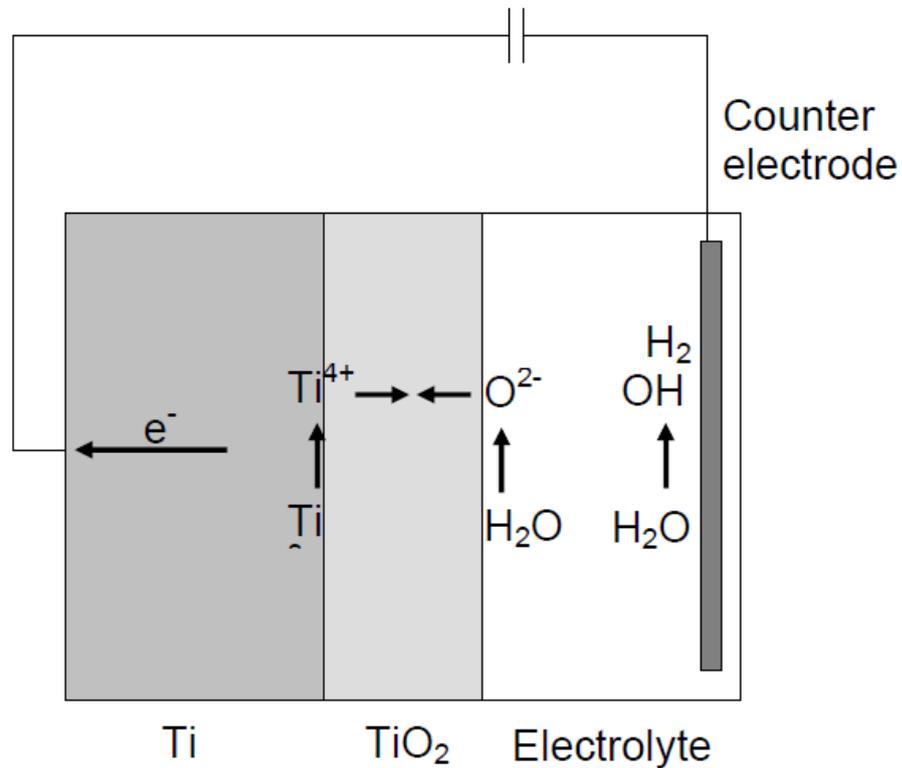
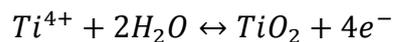


Figura 3.5: Schema della diffusione ionica sotto l'effetto del campo elettrico applicato.

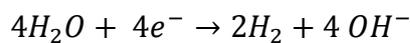
All'interfaccia Ti ossido/elettrolita, gli ioni O_2^- e OH^- , presenti nell'elettrolita, sono incorporati nello strato di ossido e migrano verso l'interno:



Gli ioni ossigeno reagiscono con gli ioni titanio per formare l'ossido:



- reazione di riduzione al catodo (controelettrodo):



Gli ioni titanio e ossigeno, che danno luogo alla formazione dell'ossido, si muovono all'interno di tale strato perché sottoposti all'azione di un campo elettrico esterno. La crescita del film continuerà finché il campo elettrico applicato sarà sufficientemente elevato da permettere un flusso di corrente all'interno dello strato.

Una particolarità dell'ossido di titanio è il suo essere self-healing, cioè capace di riformarsi facilmente nei punti in cui è stato danneggiato. La sua stabilità, che è possibile determinare dai diagrammi di Pourbaix, in cui è riportato il potenziale in funzione del

pH, dipende dall'ambiente con cui viene a contatto. Infatti l'ossido di titanio formato in soluzioni acide mostra un'alta resistenza a corrosione, che è compromessa solo nei casi in cui l'ossido venga a contatto con soluzioni molto concentrate di HCl o H₂SO₄, o con soluzioni di HF.

L'anodizzazione del titanio in soluzioni che non contengono ioni F⁻ comporta un aumento dello spessore dell'ossido, ma nessuna variazione morfologica.

Numerosi lavori hanno dimostrato che lo spessore finale dell'ossido, d , è quasi linearmente dipendente dal valore della tensione applicata, U , secondo la legge:

$$d = a * U,$$

dove a è quella che viene definita costante di crescita e il cui valore è all'interno della gamma 1,5-3 nm V⁻¹. E' stato dimostrato che la costante a dipende dalla natura dell'elettrolita.

La formazione dell'ossido di titanio è spesso limitata dal potenziale di breakdown E_{BD} , ovvero quel potenziale oltre il quale si ha la rottura del dielettrico, con intenso sviluppo di ossigeno. E' possibile sfruttare questo fenomeno per formare un ossido al cui interno contenga elementi presenti nella soluzione elettrolitica. Questo tipo di anodizzazione è definita *Anodic Spark Oxidation*.

3.3.7 Modificazione biochimica di titanio e delle sue leghe

L'obiettivo è quello di favorire le risposte specifiche delle cellule del tessuto biologico immobilizzando sulla superficie del device da impiantare peptidi, proteine, o fattori di crescita.

Ovviamente, migliorare la biocompatibilità non deve significare influenzare negativamente le restanti proprietà del materiale, è quindi importante non perdere mai di vista il concetto di superficie bio-mimetica.

Esistono una varietà di tecniche utilizzate sul titanio e sulle sue leghe per effettuare l'impiantazione e l'immobilizzazione superficiale di monostrati auto-assemblati di proteine. Queste tecnologie sfruttano sia l'adsorbimento fisico tramite i legami di Van der Waals, sia la natura idrofobica delle proteine, le forze elettrostatiche, o di tipo chimico.

3.4 Trattamenti fisici

Sono processi dove non si verificano reazioni chimiche. La formazione degli strati superficiali modificati, film o rivestimenti, sono principalmente ottenuti tramite l'utilizzo di energia termica, cinetica, ed elettrica.

Nel processo di *thermal spraying*, i materiali utilizzati per rivestire i campioni sono fusi termicamente in goccioline liquide e condensano sui substrati sfruttando le alte velocità di processo (energia cinetica).

Il trattamento *plasma spraying* utilizza un arco elettrico per sciogliere e vaporizzare i materiali di rivestimento

La *Physical vapor deposition* conduce alla crescita del rivestimento sfruttando la reazione tra una superficie del substrato e un vapore adiacente che costituisce il materiale di rivestimento in forma di atomi, molecole o ioni, trasportati alla superficie del substrato su cui condenseranno e reagiranno con gli atomi della superficie da modificare.

3.4.1 Thermal Spraying

I materiali usati per rivestire i substrati sono termicamente fusi in goccioline liquide e introdotti energicamente nell'area in cui è presente la superficie su cui poi, le singole particelle condensano. Il rivestimento si forma, da un continuo accumulo di strati successivi di goccioline liquide. Richiede un dispositivo capace di creare una fiamma ad alta temperatura o un getto di plasma. La differenza principale tra la fiamma e il plasma è la temperatura massima raggiungibile. In tecniche che utilizzano le fiamme a spruzzo, la temperatura è limitata dal calore interno della combustione del gas combustibile, raggiungendo temperatura di circa 3000 K. La polverizzazione al plasma, utilizzando energia elettrica come fonte di calore, può teoricamente fornire temperature molto alte.

3.4.2 Plasma Spraying

È una tecnica spesso utilizzata per formare rivestimenti in ceramica su materiali utilizzati nei settori aerospaziali e petrolchimici, ad oggi gran parte della ricerca è condotta al fine di estendere il suo utilizzo per modificare materiali atti ad essere utilizzati in campo medico. Il processo utilizza un arco elettrico per sciogliere e vaporizzare i materiali di rivestimento su una superficie. La densità di energia per generare l'arco, la temperatura e la velocità del fascio di plasma sono parametri

importanti per la formazione dei rivestimenti. Allo stato attuale, sono comunemente usati per il plasma, gas come Ar, He, H₂, and N₂.

Al fine di migliorare il legame tra il rivestimento e il substrato, la superficie del supporto deve essere sgrassata con solventi organici e irruvidita prima della polverizzazione al plasma.

I vantaggi del plasma spraying sono quelli di ottenere rivestimenti con alti spessori e buona rugosità, pertanto, la tecnica è ampiamente utilizzata per preparare rivestimenti biomedici, di HA, di silica coating, e TiO₂, dei devices ortopedici di titanio.

3.4.3 Physical vapor deposition

La Physical vapor deposition può essere descritta sinteticamente attraverso diversi passaggi:

1. *generazione di particelle a partire dai materiali utilizzati per il rivestimento;*
2. *trasporto delle particelle;*
3. *crescita del film.*

Sono variabili molto importanti, l'energia posseduta e la densità delle particelle, la temperatura del substrato e le proprietà reattive del gas. I processi PVD forniscono rivestimenti, anche multi-strato, fortemente adesi al substrato e caratterizzati da un'alta e uniforme densità di particelle.

I processi di Physical Vapor Deposition sono tre, tutti atti a fornire uguali caratteristiche al substrato ma che utilizzano 3 diversi principi di funzionamento: *l'evaporazione*, effettuata nel vuoto, gli atomi evaporati collidono tra loro prima di condensare sul substrato; *lo sputtering*, utilizza un plasma di atomi di argon di carica positiva che bombarda i materiali utilizzati da rivestimento scindendoli in particelle che entrano nella fase vapore e poi condensano sul substrato; e *la placcatura ionica*, i materiali sono vaporizzati allo stesso modo del processo di evaporazione, ma prima di condensare sul substrato sono costretti ad attraversare un plasma di gas che aumenta la loro ionizzazione.

3.4.4 Impiantazione e deposizione ionica

È un processo in cui gli ioni energetici sono introdotti nello strato superficiale di un substrato solido tramite un bombardamento. L'utilizzo di ioni energetici offre la

possibilità di introdurre, indipendentemente da fattori termodinamici, una vasta gamma di specie atomiche, rendendo così possibile ottenere concentrazioni e distribuzioni di impurità di particolare interesse. Tale tecnologia ha contribuito significativamente alla modifica di biomateriali^[13].

Le tecniche di modifica della superficie possono essere suddivise in due categorie: *la formazione di una superficie modificata e la formazione di una sottile pellicola che può essere completamente diversa dal substrato*. Utilizzando l'impiantazione ionica di azoto è possibile migliorare la resistenza all'usura dei campioni in titanio rendendoli adatti per protesi ortopediche migliorandone la loro resistenza all'usura e all'affaticamento; impiantando invece ioni calcio si favorisce fortemente la osseointegrazione dei devices. L'impiantazione di ossigeno può migliorare la emocompatibilità, con una minima aderenza dei globuli rossi al substrato e senza la formazione di fibrina che favorisce la formazione di coaguli sanguigni in quanto lega con le piastrine presenti nel plasma, rispetto a quella dello strato TiO_2 naturale. Tuttavia, la debole adesione del sottile film al substrato è un problema soprattutto nel caso di stress dovuta alla formazione di nuovo osso all'interno del device che si traduce in un'elevata distribuzione di sforzi, di trazione o di compressione, a cui il substrato deve far fronte.

Capitolo 4

TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE DELLE SUPERFICI

4.1 Analisi morfologica

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) è uno strumento operante in condizioni di vuoto spinto nel quale il campione viene fatto interagire con un fascio di elettroni ad elevata energia (elettroni primari). Dalle modificazioni provocate dagli elettroni nella struttura atomica del preparato vengono originati e raccolti numerosi segnali, utilizzabili per la formazione d'immagini della struttura morfologica del campione e della sua composizione chimico-fisica. Per l'esecuzione dell'analisi chimica il principio di funzionamento del SEM si basa sull'interazione tra un fascio di elettroni che bombarda il campione ed il campione stesso. Per effetto di questa interazione il campione emette una serie di segnali che sono caratteristici della sua composizione chimica. Infatti, quando elettroni veloci bombardano un materiale, entrano in esso e lo ionizzano causando l'emissione di un elettrone dagli orbitali interni; l'atomo, che è quindi energeticamente instabile, decade tramite passaggio di un elettrone appartenente ad un orbitale più esterno il quale va ad occupare la lacuna formatasi: il salto energetico effettuato si traduce nell'emissione di un fotone X di energia pari alla differenza di energia tra gli orbitali interessati. Tale processo determina una lacuna in un orbitale ancora superiore, per cui si ha un'ulteriore transizione a questo livello con emissione di un nuovo fotone X di energia pari a questo nuovo salto. Le transizioni tra livelli atomici danno dunque luogo ad un insieme di raggi X distribuiti secondo uno spettro discreto di energie dette "righe caratteristiche" univocamente attribuite a quell'elemento essendo così possibile rilevare la presenza dell'elemento stesso in un campione. L'ingrandimento che può essere sviluppato da un SEM è dato dal rapporto tra la lunghezza del display e l'area sottoposta a scansione e varia da 10 a 200000 volte. La risoluzione, definita come distanza minima osservabile tra due oggetti presenti sul campione, è funzione di vari fattori: il più importante è la lunghezza d'onda della radiazione usata; infatti due oggetti separati da una distanza inferiore a quella della lunghezza d'onda vengono interpretati come un unico centro di diffusione e non vengono quindi riprodotti separatamente sull'immagine.

E' possibile in definitiva considerare il S.E.M. composto da diversi sistemi:

- *un sistema di illuminazione del campione;*
- *un sistema di rilevazione e trasferimento del segnale;*
- *un sistema di produzione e registrazione dell'immagine;*
- *un sistema del vuoto.*

Un SEM può essere caratterizzato sia da un rivelatore per elettroni secondari sia da un rivelatore per gli elettroni retrodiffusi. In particolare, le immagini ottenute con gli elettroni retrodiffusi consentono il contrasto di fase, quindi sono adottate soprattutto nell'osservazione di materiali compositi e rappresentano una buona opportunità di analisi per i materiali nanocompositi. Il campione emette elettroni retrodiffusi in misura tanto maggiore, quanto maggiore è il numero atomico medio del materiale, producendo immagini di colore grigio sempre più chiaro: in questo modo è possibile individuare regioni con numero atomico medio differente. Lo svantaggio delle immagini ottenute con elettroni retrodiffusi è rappresentato dalla risoluzione inferiore rispetto alle immagini ottenute con elettroni secondari. Nel SEM viene adoperato uno spettrometro a dispersione di energia. L'analisi richiede che il campione sia stabile alla bassa pressione presente all'interno del microscopio e che possieda una buona conducibilità elettrica. La prima richiesta viene soddisfatta essiccando il campione, la seconda, in caso di materiali non conduttivi come la plastica, ricoprendo il campione con uno strato conduttivo, solitamente d'oro; questo ultimo accorgimento consente anche lo smaltimento degli elettroni che si accumulerebbero in grande quantità sul campione e andrebbero ad influire negativamente sui rilevatori.

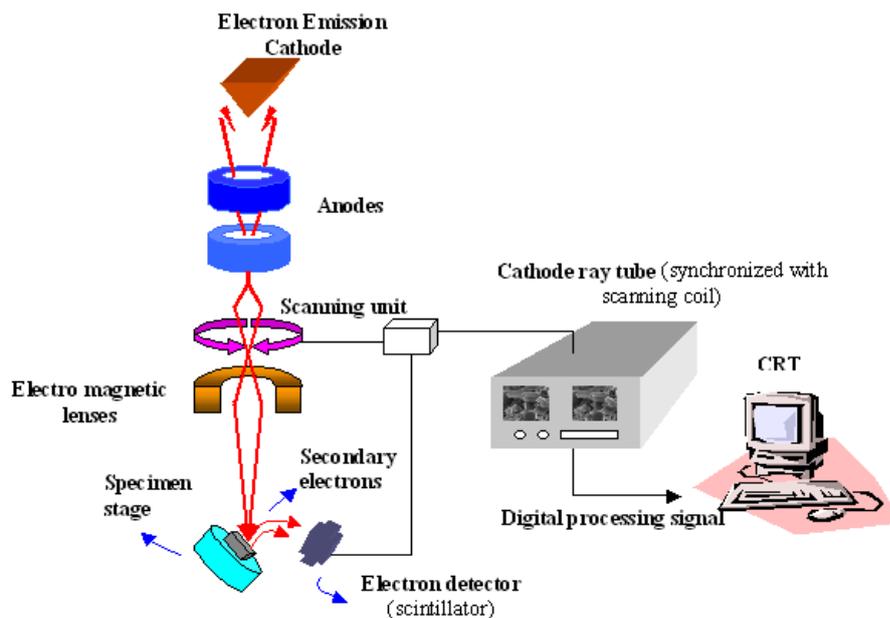


Figura 4.1: Schematizzazione di un Microscopio a Scansione Elettronica.

4.2 Analisi elettrochimica

4.2.1 Fondamenti della tecnica di polarizzazione potenziodinamica

Le misure di polarizzazione in D.C. sono le più classiche misure elettrochimiche a cui si ricorre per la caratterizzazione e la classificazione di materiali metallici. Queste consentono di ottenere le cosiddette curve di polarizzazione potenziodinamiche attraverso le quali è possibile descrivere il comportamento del materiale in oggetto per diversi valori del potenziale applicato.

Dall'analisi delle curve potenziodinamiche si possono dedurre informazioni sulla natura e sull'entità dei fenomeni in corso quali passivazione o pitting e, sotto opportune ipotesi, è possibile valutare la velocità di corrosione del materiale nell'ambiente aggressivo.

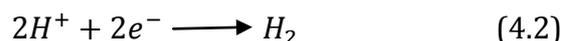
Illustriamo ora, in base a quanto detto nel precedente paragrafo, la teoria alla base della tecnica della polarizzazione potenziodinamica. Un metallo immerso nella soluzione di prova viene applicato un certo potenziale che polarizza l'interfaccia metallo-soluzione e genera correnti di ossidazione (anodiche, definite positive) o di riduzione (catodiche, definite negative) a seconda che sia maggiore o minore rispetto al potenziale d'equilibrio del metallo considerato (potenziale di libera corrosione E_{corr}). Se tale potenziale viene fatto variare nel tempo, impostando un andamento a rampa che parte dal potenziale di

libera corrosione e arriva a valori più bassi rispetto a questo, le correnti scambiate dal metallo con l'ambiente saranno catodiche; allo stesso modo se la rampa parte dal valore del potenziale di libera corrosione e arriva a valori più alti rispetto a questo, le correnti saranno anodiche. Le caratteristiche potenziale-corrente così ottenute vengono rispettivamente definite curva caratteristica catodica e anodica, combinandole si ottiene la curva di polarizzazione completa. Tali curve sono rappresentate con il potenziale (riferito ad un elettrodo a potenziale noto) sull'asse delle ordinate ed il logaritmo decimale del valore assoluto delle correnti sull'asse delle ascisse.

Il ramo catodico descrive, in sintesi, la velocità dei processi di riduzione sulla superficie del metallo, dove tali processi rappresentano la forza termodinamica spingente (driving force) dei fenomeni corrosivi. Il processo che si osserva dipende dal valore del potenziale: per valori di potenziale pari a $-1,2$ V vs SHE e per valori più bassi, il processo osservato è quello di scissione dell'acqua. Per valori crescenti del potenziale ($>-1,2$ V vs SHE) si osserva dapprima il processo di riduzione catodica dell'ossigeno, descritto dalla reazione (4.1):



e, successivamente, quello di evoluzione dell'idrogeno per riduzione degli ioni, descritto dalla reazione(4.2)



Il ramo anodico descrive la velocità dei processi di ossidazione, i quali rappresentano la vera e propria cinetica di dissoluzione del metallo, ovvero la vera e propria velocità di corrosione. La caratteristica anodica per le leghe di alluminio presenta solitamente una brusca transizione in corrispondenza del potenziale di pitting (o di breakdown) accompagnata da un incremento delle correnti anodiche di alcuni ordini di grandezza: il metallo passa da una condizione in cui risulta immune a corrosione, perché protetto dallo strato di ossido, ad una condizione in cui uno o più pits si formano e si propagano. Pertanto, la suscettibilità a corrosione localizzata di una lega viene solitamente caratterizzata attraverso il suo potenziale di pitting, in particolare maggiore è il valore di tale potenziale maggiore è la resistenza della lega. Il potenziale di pitting di una lega di alluminio può essere facilmente misurato tramite prove di polarizzazione in soluzione

deaerata: la rimozione dell'ossigeno dalla soluzione, mediante flusso costante di inerte, provoca l'abbattimento della reazione (A) e di conseguenza un abbattimento del potenziale di libera corrosione; in tal caso l'insacco del pitting è chiaramente visibile a causa di una brusca diminuzione della pendenza della curva potenziale-corrente. Nel momento in cui il metallo viene testato in condizioni di aereazione naturale la transizione non è più visibile in maniera così netta in quanto le correnti anodiche si portano rapidamente a valori caratteristici del pitting; in quanto il contenuto di ossigeno disciolto in soluzione è in grado di portare il valore del potenziale di libera corrosione a valori prossimi a quelli del potenziale di pitting. Per quanto detto, quindi, in condizioni di aereazione il potenziale di libera corrosione è, in qualche modo, una misura indiretta del potenziale di pitting.

Inoltre è importante sottolineare che la velocità con cui una lega d'alluminio si degrada dipende, oltre che dalla sua suscettibilità intrinseca alla dissoluzione (potenziale di pitting) anche dalla capacità di ridurre ossigeno o altri agenti riducenti. Le correnti catodiche misurate sul metallo in presenza di ossigeno rappresentano proprio tale caratteristica: maggiori sono tali correnti, maggiore è la forza spingente per i processi corrosivi sul metallo.

4.2.2 Principi di spettroscopia di impedenza elettrochimica

L'uso della spettroscopia di impedenza (EIS) si è sviluppato rapidamente in numerosi campi di ricerca, in virtù della disponibilità di una vasta gamma di strumentazioni ad elevate performance e bassi prezzi di acquisto. Inizialmente questa tecnica è stata impiegata per l'analisi di reti elettriche, ma in seguito si è sviluppata come metodo di indagine per lo studio delle proprietà elettriche dei materiali. Applicazioni tipiche sono lo studio delle batterie e sorgenti di energia elettrica, elettrodeposizione di metalli, proprietà elettriche di polimeri, passività di metalli, studi di corrosione. Di seguito sono illustrati i principi di base su cui è fondata la EIS.

Teoria delle misure

Un sistema in stato stazionario sottoposto ad una perturbazione esterna $x(t)$ (dove la variabile "t" è in genere il tempo) reagisce con una risposta caratteristica $y(t)$, e nel caso più generale la relazione tra perturbazione e risposta può essere scritta:

$$f(x(t), x'(t), x''(t), \dots) = g(y(t), y'(t), y''(t), \dots) \quad (4.3)$$

$x(t)$ può essere un campo magnetico, un campo di deformazione, un campo elettrico, mentre la risposta caratteristica $y(t)$ può essere rispettivamente il campo di induzione che viene a crearsi nel sistema, gli stati tensionali che ivi si generano, o l'intensità di corrente che lo percorre. Nei metodi di indagine basati sull'analisi di risposte in frequenza lo stimolo $x(t)$ è di tipo sinusoidale.

Nella spettroscopia di impedenza la perturbazione sinusoidale è di natura elettrica e le analisi sono effettuate sulla relazione tra tensione e corrente.

Esistono due distinte tecniche di spettroscopia di impedenza:

la tecnica galvanostatica, in cui viene imposta una corrente sinusoidale (perturbazione) e misurata la tensione indotta (risposta),

la tecnica potenziostatica, in cui è una tensione sinusoidale ad essere utilizzata come perturbazione mentre la corrente indotta viene rilevata come risposta.

Salvo casi specifici, la tecnica potenziostatica è quella maggiormente impiegata per le indagini di corrosione. Tale tecnica è stata utilizzata in questo lavoro e ad essa si farà riferimento nel seguito della tesi.

Se la relazione tra tensione imposta, $v(t)$, e la corrente indotta, $i(t)$, può essere descritta mediante un'equazione differenziale lineare, del tipo:

$$a_0 \cdot v(t) + a_1 \cdot \frac{dv(t)}{dt} + a_2 \cdot \frac{d^2v(t)}{dt^2} + \dots = b_0 \cdot i(t) + b_1 \cdot \frac{di(t)}{dt} + b_2 \cdot \frac{d^2i(t)}{dt^2} + \dots \quad (4.4)$$

allora *il sistema in esame si dice lineare*.

In questo caso alla sinusoide di potenziale, $v(t) = v_0 \sin(\omega t)$, corrisponde una corrente, $i(t) = i_0 \sin(\omega t + \phi)$, di eguale pulsazione ω , e sfasata di un angolo ϕ . Pertanto, si possono impiegare le trasformate di Laplace per risolvere la (4.2). In particolare se la relazione corrente-tensione contempla solo derivate del primo ordine il sistema può essere descritto mediante la seguente legge di Ohm generalizzata:

$$\underline{V}(\omega) = \underline{Z}(\omega) \cdot \underline{I}(\omega) \quad (4.5)$$

dove le grandezze sono riportate sotto forma di numeri complessi. La funzione di trasferimento \underline{Z} si definisce impedenza e rappresenta dunque il rapporto tra la tensione applicata al sistema e l'intensità di corrente generata. Tale funzione varia al variare della frequenza dello stimolo sinusoidale e le sue variazioni forniscono informazioni sui meccanismi di conduzione elettrica (ed elettrochimica) del sistema oggetto di studio. La spettroscopia di impedenza fa dunque un'analisi delle variazioni dell'impedenza al variare della frequenza dello stimolo ed interpreta tali analisi alla luce di meccanismi chimico-fisici. La rappresentazione della funzione $\underline{Z}(\omega)$ in un certo range di frequenza si definisce spettro di impedenza e risulta l'impronta del sistema in esame.

In un sistema elettrochimico la relazione tra tensione ed intensità di corrente è generalmente non lineare. Tale non linearità appare già nelle misure in corrente continua. Infatti, per un elettrodo la relazione tra tensione statica imposta e corrente indotta segue, nei casi più semplici, la legge di Butler-Volmer e mostra una curva caratteristica fortemente non lineare, come si può osservare in figura 4.2. Nella pratica sperimentale è comunque consueto incontrare curve tensione/corrente più complesse.

Per riportare l'analisi dei sistemi elettrochimici al semplice caso lineare, si impiegano perturbazioni di ampiezza sufficientemente piccola tale da poter linearizzare la relazione stimolo-corrente nell'intorno dello stimolo. Si può dimostrare, infatti, che per sinusoidi di potenziali di ampiezza minori di 25 mV ca., le equazioni di base che governano la risposta di un sistema elettrochimico sono lineari con un eccellente approssimazione.

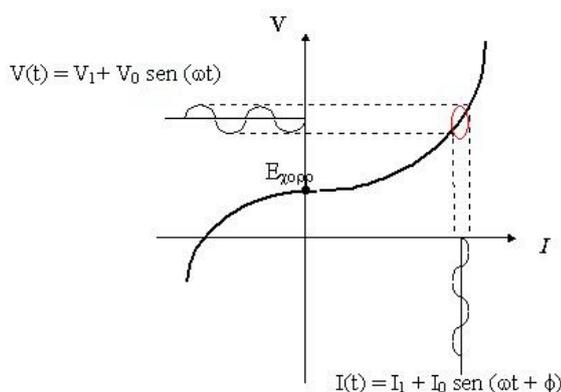


Figura 4.2: Approssimazione lineare per piccole perturbazioni.

L'impedenza può essere rappresentata graficamente come vettore su un piano complesso, in base alle sue componenti reali ed immaginarie, come riportato nell'equazione (4.4). Nella convenzione elettrochimica il vettore viene rappresentato mediante la parte reale (o resistiva), $Z' = \text{Re}(Z)$, e l'opposto della parte immaginaria (o reattiva), $Z'' = -\text{Im}(Z)$, come riportato di seguito:

$$\underline{Z}(\omega) = Z' - jZ'' \quad (4.6)$$

Il cambiamento di segno viene adottato per semplificare la rappresentazione nel piano complesso, in quanto nei sistemi elettrochimici sono frequenti elementi di tipo capacitivo (parte immaginaria negativa).

La rappresentazione della parte immaginaria in funzione della parte reale del vettore impedenza, al variare della frequenza dello stimolo, è denominato "diagramma di Nyquist".

Una seconda rappresentazione prevede l'impiego di due diagrammi, "diagrammi di Bode", dei quali uno riporta il logaritmo del modulo dell'impedenza in funzione del logaritmo della frequenza e l'altro che riporta l'angolo di sfasamento in funzione del logaritmo della frequenza. Nelle figure 4.3, 4.4 e 4.5 vengono riportati i diagrammi di Nyquist e Bode per una resistenza, un condensatore ed un circuito RC parallelo, al fine di aiutare l'interpretazione dei dati sperimentali.

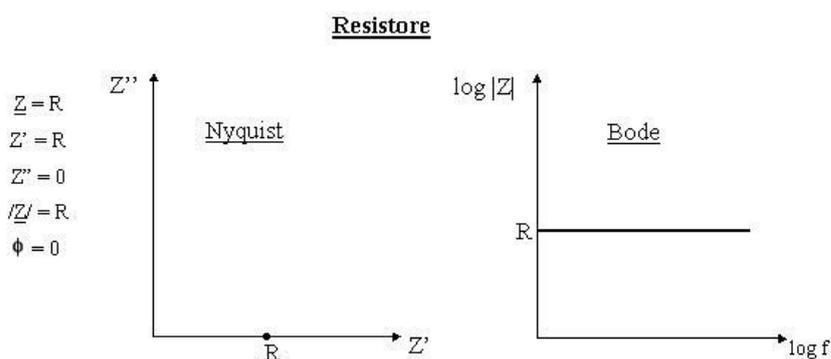


Figura 4.3: Diagrammi di Nyquist e Bode per un resistore.

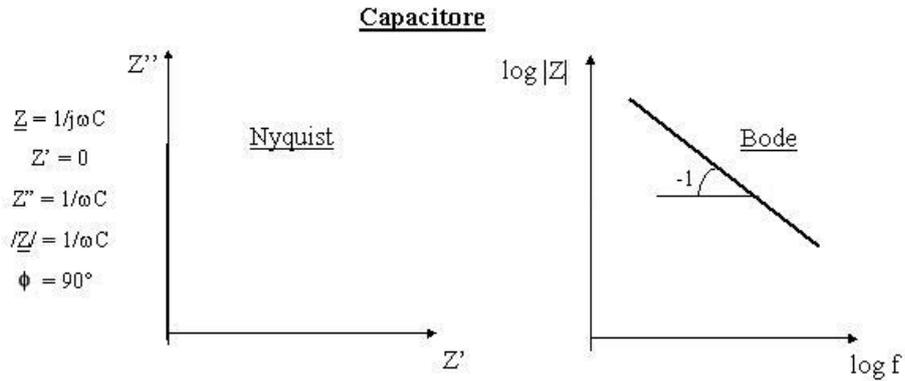


Figura 4.4: Diagrammi di Nyquist e Bode per un condensatore.

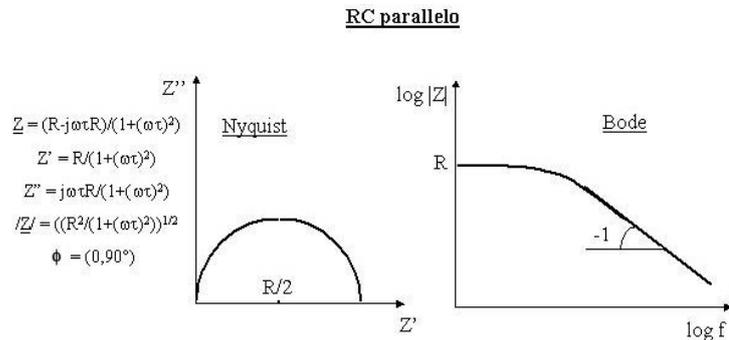


Figura 4.5: Diagrammi di Nyquist e Bode per un RC parallelo.

La versatilità della spettroscopia di impedenza nell'interpretazione dei fenomeni di natura elettrica è in larga parte dovuta all'utilizzo di circuiti ideali equivalenti al sistema in esame. Due sistemi A e B si dicono avere impedenze equivalenti in un certo range di frequenze quando in tale range presentano spettri di impedenza uguali, ossia:

$$A \text{ equivalente } B \text{ in } [f_1, f_2] \Leftrightarrow Z_A(f) = Z_B(f) \quad \forall f \in [f_1, f_2] \quad (4.7)$$

In analogia una rete di dipoli ideali è equivalente ad un dato sistema fisico quando presenta uno spettro di impedenza uguale al sistema reale considerato nel range di frequenze indagato. Tale rete di dipoli si dice *circuito equivalente* (CE). I sistemi elettrochimici possono essere descritti mediante dipoli più o meno semplici. I più comuni dipoli impiegati per questo scopo sono riportati in tabella 4.1.

Tabella 4.1: Elementi circuitali comunemente impiegati nella spettroscopia di impedenza elettrochimica.

σ = Coefficiente di Warburg.

Elemento	Simbolo	Impedenza
Resistenza	R	R
Capacità	C	$-j/\omega C$
Induttanza	L	$j\omega L$
Warburg	W	$1/\sigma(j2\omega)^{1/2}$
CPE	CPE	$A(j\omega)^n$

Il *fitting* dei dati sperimentali all'impedenza del circuito equivalente scelto si può effettuare mediante un software appositamente sviluppato, che applica un algoritmo ai minimi quadrati non lineari. L'uso di tale software ha prodotto due differenti approcci all'interpretazione dei dati di impedenza: *un approccio fondamentale*, in cui il circuito equivalente è scelto mediante considerazioni di carattere fisico, sulla base di meccanismi elettrochimici noti; *un approccio fenomenologico*, in cui il circuito è scelto in base alla sua capacità di fittare adeguatamente i dati sperimentali. Il primo approccio è sicuramente più potente in quanto permette di individuare le variazioni di ben precisi parametri elettrochimici durante il processo di degradazione. La scelta del circuito è però estremamente complessa e risulta impossibile in quei casi in cui i meccanismi elettrochimici non sono noti. Il secondo approccio non riesce a dare informazioni sugli aspetti intrinseci dei fenomeni elettrochimici, però è in grado di fornire un circuito equivalente anche in quei casi in cui il meccanismo elettrochimico non è noto. Tale circuito equivalente risulta comunque un utile strumento di previsione dell'andamento fenomenologico del processo di degradazione.

Obiezioni sull'utilità dell'approccio fenomenologico nascono dalla possibilità di assegnare più di un circuito equivalente per un set di dati sperimentali. Bisogna osservare però che la condizione di equivalenza non è sufficiente ad identificare univocamente il sistema elettrico da accoppiare al sistema reale, perché circuiti diversi possono dare origine a spettri uguali.

Pertanto per una corretta modellazione mediante circuiti equivalenti sembra essere necessaria una preliminare corretta interpretazione dei fenomeni fisici che

caratterizzano il sistema ed a posteriori individuare il corrispondente fisico di ognuno dei singoli dipoli impiegati.

4.3 Analisi di diffrattometria ai raggi X

La diffrattometria a raggi X rappresenta uno dei metodi più utili per esplorare la natura della materia, essa è stata utilizzata per una prima valutazione della dispersione delle nanocariche all'interno dei polimeri.

I raggi X sono una forma di radiazione elettromagnetica ad alta energia e corte lunghezze d'onda, cioè lunghezze d'onda dell'ordine degli spazi interatomici all'interno dei solidi.

Quando un fascio di raggi X colpisce un materiale solido, una parte di esso viene diffratta in tutte le direzioni dagli elettroni associati a ciascun atomo o ione che si trova sul percorso del fascio.

La diffrazione a raggi X è basata sulla legge di Bragg, secondo la quale la radiazione raccolta da un rivelatore, che riceve il raggio diffratto da un campione cristallino di un angolo θ rispetto alla direzione del raggio incidente, presenta dei massimi di intensità legati alla lunghezza d'onda λ della radiazione incidente e alla distanza d tra i piani reticolari che generano la diffrazione, secondo l'equazione:

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

dove:

λ = lunghezza d'onda della radiazione X usata nell'esperimento di diffrazione

d = spazio fra i piani del reticolo

θ = angolo di diffrazione misurato

La legge di Bragg è una semplice interpretazione degli angoli di deviazione dei fasci diffratti da un cristallo.

Come si può vedere nella figura 4.6, quando $2d$ è uguale a $n\lambda$ la legge è soddisfatta e il rivelatore raccoglierà, in direzione dell'angolo θ , un picco di intensità della radiazione riflessa dal campione.

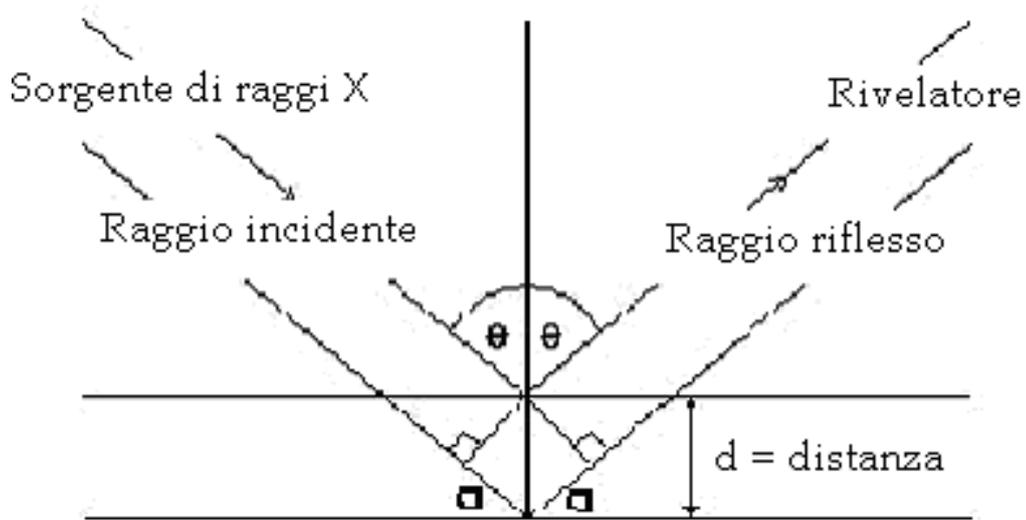


Figura 4.6: Schema di diffrazione di un fascio di raggi X.

Esistono due tecniche di diffrazione: WAXRD (wide angle) che permette la rilevazione di angoli da $1,5^\circ$ in su, e la SAXRD (small angle) che rileva diffrazioni inferiori ai 4° . Queste due tecniche complementari permettono quindi da un lato lo studio della struttura valutando la cristallinità del materiale, in quanto le zone cristalline sono individuate da picchi ben definiti mentre le zone amorfe sono individuate da aloni, i parametri di cella e le forme cristalline e dall'altro, invece lo studio dei nanocompositi valutando il tipo e l'entità della distribuzione della nanocarica all'interno della matrice. Lo schema di un tipico diffrattometro RX è presentato nella figura 4.7.

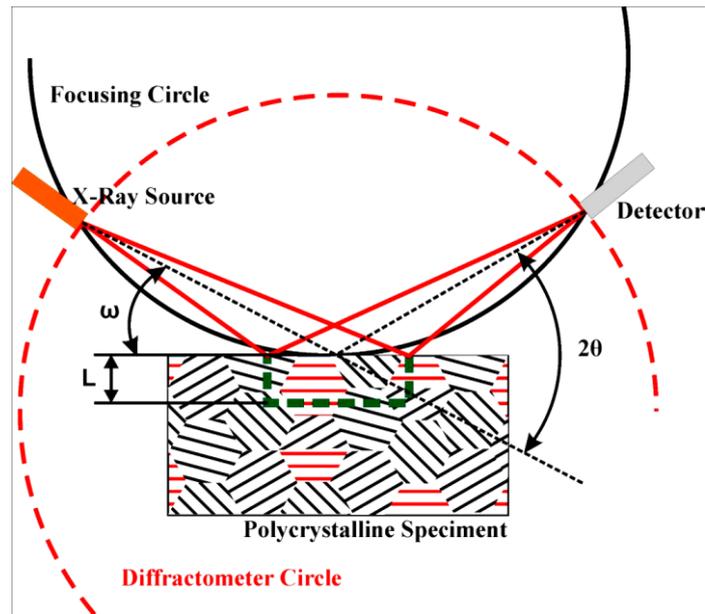


Figura 4.7: Schema del diffrattometro RX.

Vi sono comunque alcuni aspetti che introducono un certo grado di errore nelle prove di diffrazione, infatti può accadere che difetti reticolari o moti vibrazionali del reticolo cristallino forniscano una diffrazione continua interpretabile come il contributo di una porzione amorfa.

Anche la dimensione dei cristalli gioca un ruolo fondamentale sul processo di diffrazione; se il materiale, infatti, fosse costituito da cristalli molto piccoli, i picchi tenderebbero ad allargarsi fino a rendersi indistinguibili rispetto a quelli della componente amorfa.

4.4 Misure di rugosità

Le misure di rugosità consentono di rilevare e misurare le caratteristiche della superficie reale dei materiali, per i quali, attraverso la definizione di alcuni parametri si può ricostruire un profilo bidimensionale e tridimensionale della superficie stessa. Si ha in questo modo uno strumento per controllare l'entità delle asperità e dei danni superficiali, che si possono generare in seguito ad un processo di fabbricazione: fusione, formatura, asportazione di materiale o in seguito a trattamenti con agenti chimici. Si può in questo modo valutare l'effetto più o meno incisivo dei fenomeni di corrosione, dovuti all'azione di pretrattamenti chimici cui andremo a sottoporre i provini di titanio in

esame. Per introdurre l'argomento della misura del grado di finitura superficiale è necessario premettere alcune definizioni:

- *superficie ideale* è la superficie geometrica che idealmente definisce il provino;
- *superficie reale* è la superficie effettivamente ottenuta mediante la lavorazione;
- *superficie di riferimento* è la superficie che viene utilizzata per la misura degli errori geometrici;
- *superficie misurata* (o tecnica) è la superficie rilevata dagli strumenti di misura microgeometrica;
- *superficie media* è quella con forma uguale a quella descritta dal pattino, con giacitura tale che la somma dei quadrati delle distanze dalla superficie reale è minima.

Le irregolarità superficiali vengono classificate nel seguente modo (Fig 4.8):

- *errori di forma* i quali corrispondono alle deviazioni della superficie misurata dalla superficie media, depurata dagli errori microgeometrici;
- *errori microgeometrici* che sono a loro volta suddivisi in rugosità (o tessitura primaria) e ondulazioni (o tessitura secondaria).

Per rugosità si intende "il complesso delle deviazioni (errori microgeometrici) della superficie reale da quella tecnica".

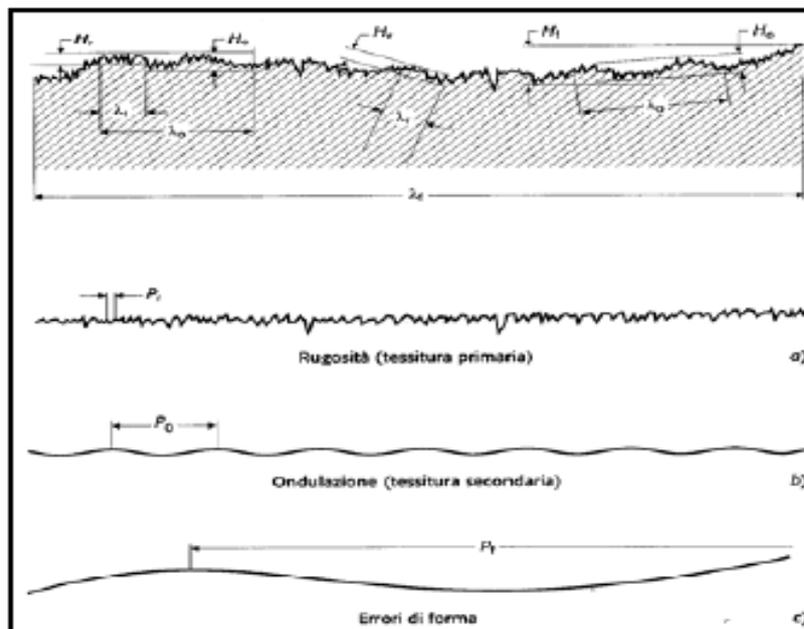


Fig 4.8: Irregolarità superficiali.

4.4.1 Parametri di rugosità

I parametri utilizzati per l'analisi della rugosità in 3D si dividono in parametri di ampiezza, parametri di superficie e di volume, parametri spaziali-ibridi-funzionali. Parametri di ampiezza: sono estrapolazioni dei parametri 2D normalizzati nella norma ISO 4287. Alcuni di essi sono elencati nella relazione EUR 15178 EN. Tutti questi parametri sono definiti per un confronto con il piano medio ottenuto tramite il livellamento del piano medio quadratico della superficie misurata e quindi tramite il centraggio delle altezze attorno alla media.

-Sa: media aritmetica della deviazione dalla media

$$Sa = \frac{1}{NM} \sum_{x=0}^{N-1} \sum_{y=0}^{M-1} |z_{x,y}|$$

questo parametro è incluso nella relazione EUR 15178 EN.

-Sq: media quadratica della deviazione dalla media

$$Sq = \sqrt{\frac{1}{NM} \sum_{x=0}^{N-1} \sum_{y=0}^{M-1} z_{x,y}^2}$$

Calcola il valore efficace per l'ampiezza della superficie (RMS). Questo parametro è incluso nella relazione EUR 15178 EN.

-St: altezza totale della superficie

Altezza tra il picco più alto e la buca più profonda. Questo parametro è fornito in conformità ai parametri 2D.

-Sp: Picco più alto della superficie

Altezza tra il picco più alto ed il piano medio. Questo parametro è fornito in conformità ai parametri 2D.

-Sv: Avvallamento più profondo della superficie

Profondità tra il piano medio e l'avvallamento più profondo. Questo parametro è fornito in conformità ai parametri 2D.

-Sz: Altezza dei 10 punti della superficie

Distanza media tra i 5 picchi più alti e le 5 buche più profonde. A viene presa in considerazione un'approssimazione di 3X 3 per identificare i picchi e gli avvallamenti. Questo parametro è incluso nella relazione EUR 15178 EN.

-Ssk: Simmetria della curva di distribuzione delle profondità

$$Ssk = \frac{1}{NMS_q^3} \sum_{x=0}^{N-1} \sum_{y=0}^{M-1} z_{x,y}^3$$

Un Ssk negativo indica che la superficie è composta principalmente da un altipiano e da avvallamenti profondi e sottili. In questo caso, la distribuzione è inclinata verso l'alto. Un Ssk positivo indica una superficie con molti picchi su un piano. In questo caso, la distribuzione è inclinata verso il basso. Per via del grande esponente utilizzato, questo parametro è molto sensibile alla campionatura e all'interferenza della misurazione. Questo parametro è incluso nella relazione EUR 15178 EN.

-Sku: Planarità della curva di distribuzione delle profondità

$$Sku = \frac{1}{NMS_q^4} \sum_{x=0}^{N-1} \sum_{y=0}^{M-1} z_{x,y}^4$$

Per via del grande esponente utilizzato, questo parametro è molto sensibile alla campionatura e all'interferenza della misurazione. Questo parametro è incluso nella relazione EUR 15178 EN.

Parametri di superficie e di volume:

-STp : rapporto di appoggio ad una data profondità

Si deve configurare questo parametro con una soglia ed un riferimento. Per esempio: 3 µm al di sotto del picco più alto, 1 µm al di sopra della media, 1µm al di sopra della soglia fissata al 20 % del Tp.

-SHTp : altezza del rapporto di appoggio

È l'altezza che separa due rapporti di appoggio. Si deve configurare questo parametro con due soglie inserite come %.

-Smvr : volume medio del vuoto

Questo è il volume totale del vuoto della superficie ottenuto misurando lo spazio tra i punti della superficie ed un piano orizzontale immaginario posizionato all'altitudine massima della superficie.

-Smmr : volume medio del materiale

Questo è il volume totale del materiale della superficie ottenuto misurando lo spazio tra un piano orizzontale immaginario posizionato all'altitudine minima della superficie ed i punti della superficie.

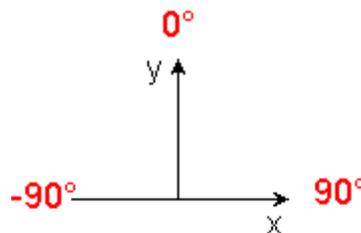
Parametri spaziali-ibridi -funzionali:

-Sds : densità dei vertici.

Questo parametro è espresso in picchi/mm². Un punto è considerato un picco se è più alto dei suoi 8 vicini.

-Std: Direzione della trama

Calcola l'angolo principale della trama della superficie. Questo parametro ha significato se Std è inferiore a 0.5. Tale angolo è espresso in gradi da -90° a 90°.



Se la superficie ha una trama circolare ("rotazione, taglio con sega"), questo parametro indicherà una direzione errata in prossimità della tangente del cerchio.

-Sdq : pendenza media quadratica della superficie.

-Ssc : curvatura media aritmetica dei vertici.

Questo parametro consente l'identificazione della forma media dei picchi: appuntiti arrotondati, secondo il valore medio della curvatura della superficie di tali punti.

-Sdr : superficie sviluppata.

La superficie sviluppata indica la complessità della superficie grazie al confronto della superficie curvilinea con la superficie di supporto. Una superficie completamente piana avrà un Sdr vicino allo 0%. Una superficie complessa avrà un Sdr con un certo valore percentuale.

-Sk : rugosità del centro (estensione del parametro 2D Rk)

-Spk : rugosità dei picchi (estensione del parametro 2D Rpk)

-Svk : rugosità degli avvallamenti (estensione del parametro 2D Rvk)

Capitolo 5

NANOTUBI DI OSSIDO DI TITANIO

5.1 Formazione di nanotubi di ossido di titanio

Nel 1999 Zwillig et al.^[14], utilizzando una soluzione di acido cromico con l'aggiunta di acido fluoridrico, riuscirono ad ottenere per la prima volta uno strato di nanotubi di ossido di titanio, anche se con una struttura dei tubi non ben definita. Con questo lavoro dimostrarono che una piccola quantità di acido fluoridrico è sufficiente per la formazione di uno strato di nanotubi (anche se gli autori lo definiscono semplicemente strato poroso) e che è possibile ottenere uno strato di nanotubi con spessore di circa 500nm. In realtà, già nel 1979, Kelly ^[15] studiò l'influenza dei fluoruri sulla passività del titanio e scoprì che si può ottenere uno strato di ossido poroso aggiungendo alla soluzione elettrolitica piccole quantità di fluoruri, ma non eseguendo un'analisi morfologica ad alti ingrandimenti, non si rese conto che lo strato poroso di ossido formato altro non era che un primordiale strato di nanotubi. Nel 2001, Grimes^[16] riportò la formazione di veri e propri nanotubi di titanio, ottenuti per ossidazione anodica in una soluzione contenente acido fluoridrico, HF. Da quel momento la formazione dei nanotubi di ossido di titanio, cosiddetti di "prima generazione", ha suscitato un notevole interesse nella ricerca scientifica per il loro alto rapporto superficie-volume, per la particolare struttura tubolare, per la possibilità di controllarne la morfologia. Una prova evidente di tale interesse è dato dall'elevato numero di pubblicazioni presenti in letteratura su queste nanostrutture.

Ad oggi, tra le tecniche che permettono l'ottenimento dei nanotubi di titanio troviamo: l'atomic layer deposition (ALD), l'ossidazione anodica e il metodo idrotermico ^[17]. Il primo utilizza un *template* che riproduce la forma tubolare e che viene riempito di un precursore di TiO₂. Rimuovendo il template si ottengono i nanotubi di titanio. Il completo riempimento del template con il precursore dell'ossido di titanio e la formazione uniforme dei nanotubi, difficili da ottenere, rendono il processo abbastanza complicato. La sintesi mediante metodo idrotermico avviene in una soluzione acquosa in cui è inserita una polvere di ossido di titanio, a cui fa seguito un trattamento termico al

fine di ottenere una struttura cristallina. Pur essendo un metodo semplice, produce pochi nanotubi allineati, inoltre sono costituiti non da ossido di titanio, TiO_2 , ma da ossido di titanio protonato ($\text{H}_{2m}\text{TiO}_{2n+m}$). Questo ne limita l'applicazione nel campo dei dispositivi elettrici. L'ossidazione anodica, invece, è il metodo che ha suscitato più interesse per la sua semplicità, per la possibilità di effettuare il trattamento anche a temperatura ambiente, nonché per il suo basso costo. In tabella 5.1 sono riportate le differenze e analogie tra queste tre tecniche.

Tabella 5.1: Tecniche per l'ottenimento dei nanotubi di titanio.

Preparation Method	Growth Temperature (°C)	Crystal Structure	Possibility of Size Control	Template-Assisted Technique	Distribution over the Substrate	Starting Material
Electro-chemical anodization	Room temperature	Amorphous	Yes	No	Well-ordered and vertically-aligned	Metallic Ti
ALD	90–400	Amorphous/crystalline	Yes	Yes	Well-ordered and vertically-aligned	Precursor solution
Hydrothermal synthesis	300–450	Titanate, anatase	Yes	No	Chaotic distribution (powder)	TiO_2 crystalline nanoparticulate powder, precursor solution

5.1.1 Meccanismo di formazione dei nanotubi

Il trattamento di ossidazione anodica solitamente è condotto applicando un potenziale costante compreso tra 1 e 30V per soluzioni acquose oppure tra 5 e 150V per soluzioni non acquose, in cui sia presente una quantità ioni fluoruri pari a 0.1-1%wt.

Il processo di crescita dei nanotubi può essere diviso in tre fasi principali: (i) formazione iniziale dell'ossido di titanio (anche definito barrier layer); (ii) dissoluzione dell'ossido per applicazione di un campo elettrico, con formazione di pori distribuiti in maniera casuale; (iii) dissoluzione chimica dell'ossido e del titanio per la presenza dello ione fluoruro F^- , con conseguente separazione dei pori interconnessi e formazione dei nanotubi. In realtà, l'esatto meccanismo di formazione dei nanotubi di titanio non è ancora del tutto chiaro, infatti è al centro di un acceso dibattito scientifico. Sono stati

proposti diversi meccanismi di formazione di questi nanotubi. Quello proposto da Zhou^[18], la cui schematizzazione è riportata in figura 5.1, è il seguente.

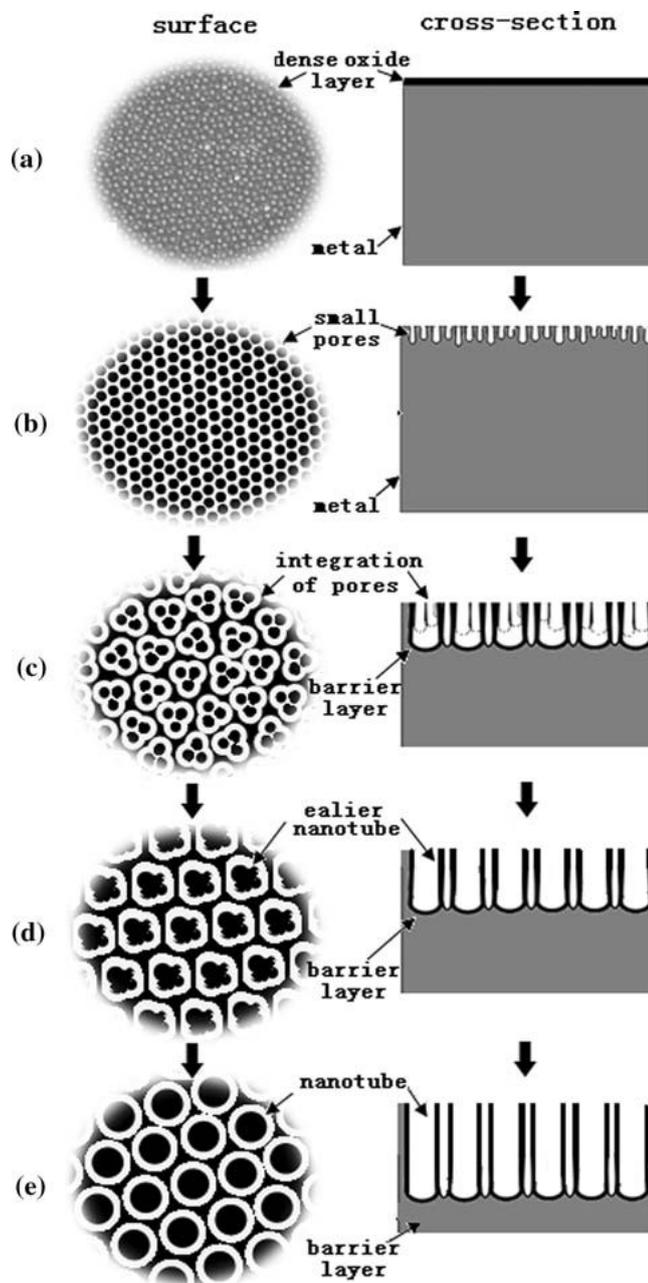


Figura 5.1: Schematizzazione del processo di produzione dei nanotubi.

Nella prima fase del processo di anodizzazione (fig.5.1 (a)), come accade per l'ottenimento di uno strato compatto di ossido di titanio, si ha la formazione di uno strato denso di ossido di titanio, indotta dall'applicazione del campo elettrico che consente il trasporto degli ioni Ti^{4+} e O_2^- attraverso lo strato di ossido. A seconda della

velocità di diffusione delle specie ioniche (Ti^{4+} e O_2^-), la crescita può avvenire o all'interfaccia Ti/ossido o all'interfaccia ossido/elettrolita (in genere, l'ossido compatto si forma principalmente sull'interfaccia Ti/ossido). La crescita dell'ossido può essere monitorata registrando la variazione di corrente o di potenziale nel tempo. Come mostrato in figura 5.2(I), la formazione dell'ossido comporta un decadimento repentino della corrente.

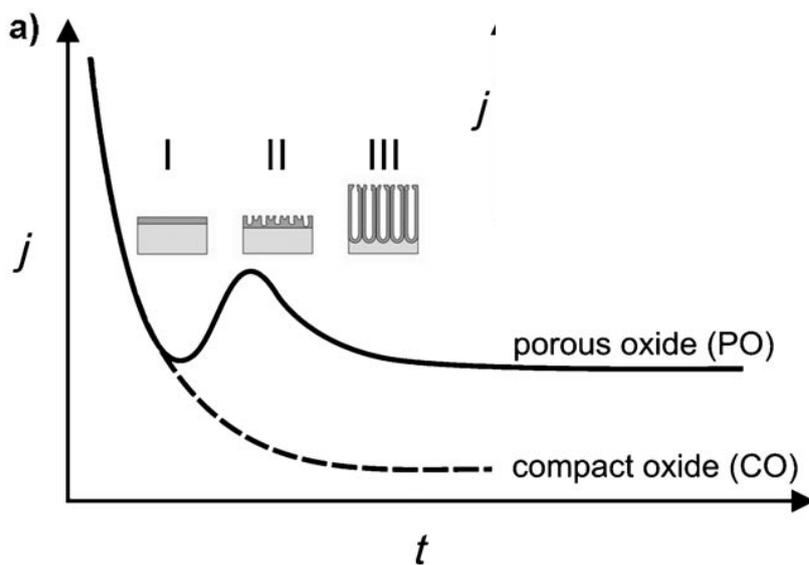
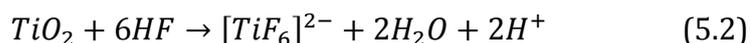
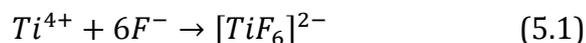


Figura 5.2: Variazione della corrente nel tempo durante il processo di anodizzazione.

La presenza nella soluzione elettrolitica dell' 0,5%wt di acido fluoridrico, comporta la formazione di esafluoruro complessi di titanio, da una parte con gli ioni titanio, che dal metallo raggiungono l'interfaccia ossido/elettrolita, dall'altra con l'ossido di titanio per attacco chimico, secondo le reazioni seguenti:



Ciò si traduce in una dissoluzione localizzata dell'ossido compatto con formazione di piccoli pori molto ravvicinati tra loro di forma irregolare (fig. 5.1 (b)). Tale dissoluzione, che è la chiave per la formazione delle strutture nanotubolari auto-organizzate, riducendo lo strato di ossido comporta un aumento della densità di corrente (fig. 5.2 (II)).

All'interno di questi pori (fig. 5.1(c)), diminuendo lo spessore dello strato di ossido alla loro base, aumenta l'intensità del campo elettrico, la concentrazione di ioni H^+ derivanti dal processo di ossidazione del metallo, nonché la concentrazione dell'acido fluoridrico, HF. L'alta concentrazione dell'acido fluoridrico comporta la dissoluzione delle pareti laterali di questi, con la conseguente formazione di pori con diametro maggiore. Contemporaneamente, l'intensificarsi dell'ossidazione per applicazione di un campo elettrico sul fondo dei pori porta ad un loro accrescimento in profondità, cominciano così a formarsi i vuoti. Il risultato è la produzione di una prima struttura tubolare (fig. 5.1(d)). Quando infine la velocità di dissoluzione diventa confrontabile con la velocità di ossidazione, le dimensioni del nanotubo restano costanti; esso cresce e si consuma con uguali velocità (fig. 5.1(e)), ovvero si raggiunge la massima lunghezza. La corrente ha nuovamente una leggera diminuzione dovuta sia alla formazione dello strato di nanotubi, a questo punto uniformemente distribuiti, sia perché è possibile trovare in superficie anche dopo il trattamento di anodizzazione il nativo ossido compatto, forato in maniera random, come riportato in figura 5.3.

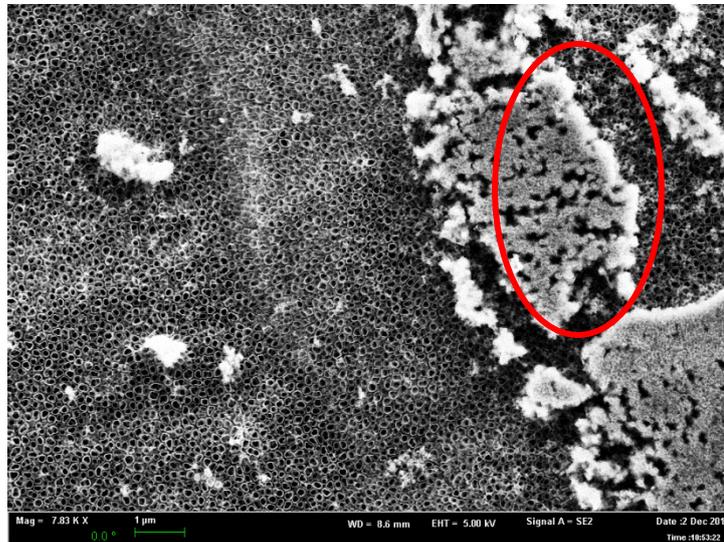


Figura 5.3: Presenza di isole di ossido compatto dopo il trattamento di ossidazione anodica.

E' utile, da questo momento in poi, precisare che data la lunghezza dei nanotubi si distinguerà la parte superiore, definendola *top*, dalla parte inferiore, definendola *bottom*, come illustrato in figura 5.4.

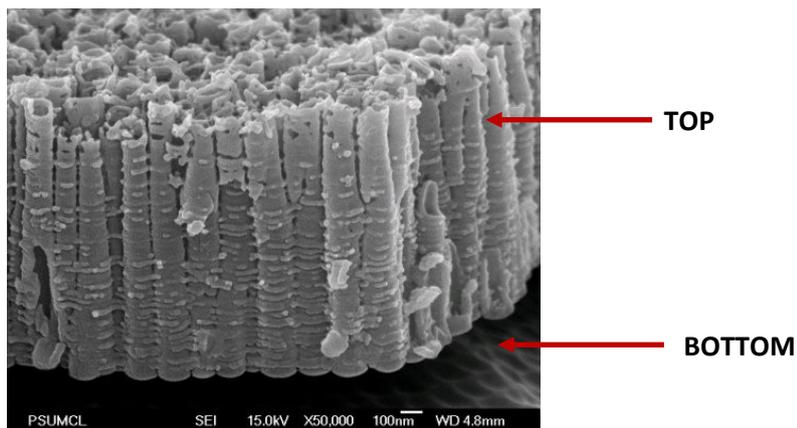


Figura 5.4: Definizione parte superiore(top) ed inferiore(bottom) dei nanotubi di titanio.

I nanotubi crescono perpendicolarmente alla superficie, a cui sono ben adesi, e sono aperti sul top e chiusi sul bottom.

Albu et al.^[19] hanno mostrato che, sebbene mediante analisi SEM i nanotubi di titanio sembrano essere uniformi, in realtà esiste una variazione dello spessore delle pareti dei nanotubi procedendo dalla parte top alla parte bottom (fig. 5.5) a causa della continua esposizione dei nanotubi formati allo ione fluoruro che attaccando le pareti ne riduce lo spessore.

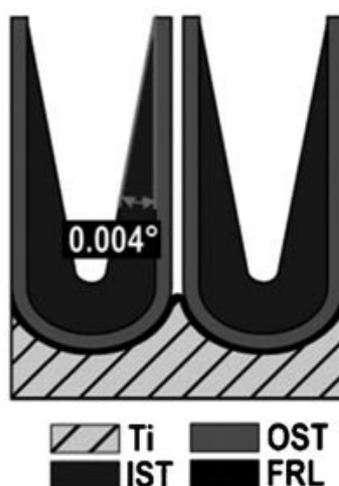


Figura 5.5: Costituzione di nanotubi ottenuti in una soluzione organica: strato interno di ossido (IST), strato esterno di ossido (OST) e strato ricco di ioni fluoruri (FRL).

E' evidente come ciascun nanotubo sia formato da un guscio esterno di ossido (OST) di tipo compatto, un guscio interno di ossido (IST) contenente elementi della soluzione elettrolitica ed uno strato ricco di ioni fluoruri (FRL) sul fondo dei nanotubi, all'interfaccia Ti/ossido. Quest'ultimo strato, di circa 20nm, si forma a causa del fatto che

lo ione fluoruro, essendo più piccolo dello ione ossigeno, diffonde più velocemente. Infatti, è stato osservato che il primo può diffondere con una velocità che è il doppio di quella con cui può diffondere lo ione ossigeno.

Le reazioni elettrochimiche, come quelle che avvengono in un processo di anodizzazione, sono rappresentabili mediante curve corrente-tensione, effettuando prove di polarizzazione potenziodinamica. Da queste curve è possibile determinare se è avvenuta la formazione dello strato di nanotubi. Nel caso in cui si effettua l'anodizzazione del titanio in una soluzione non contenente ioni fluoruro (<0.05%wt), quindi con formazione di un ossido compatto, CO, il titanio presenta un comportamento cosiddetto attivo-passivo, (curva tratteggiata CO in fig. 5.6) .

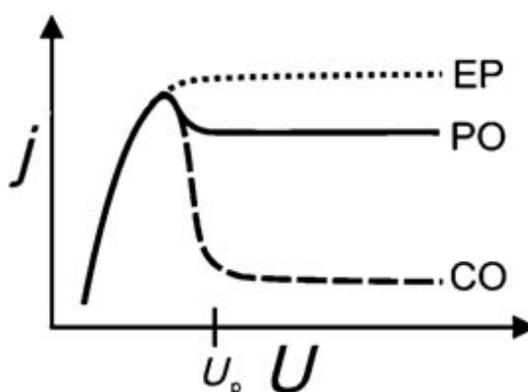


Figura 5.6: Curve di polarizzazione potenziodinamica del titanio per diverse concentrazioni di acido fluoridrico.

Se la concentrazione di acido fluoridrico è alta (>1%wt), non si forma alcun ossido, dal momento che lo ione titanio Ti^{4+} che arriva all'interfaccia ossido/elettrolita reagisce con un'abbondante quantità di ione fluoruro per formare i solubili esafluoruro complessi di titanio $[TiF_6]^{2-}$. Questo comporta, in effetti, una lucidatura elettrochimica del titanio (curva punteggiata EP in fig. 5.6). Per concentrazioni di acido fluoridrico intermedie, si ha una competizione tra le reazioni di formazione dell'ossido e solvatazione dello ione Ti^{4+} , che porta alla formazione dei nanotubi (curva a tratto continuo PO in fig. 5.6).

Un aspetto molto interessante nel processo di ossidazione elettrochimica è la colorazione del titanio. Infatti durante il trattamento per la formazione dei nanotubi, è

possibile notare come lo strato di ossido di titanio cambia dal viola scuro al blu, al giallo e infine al bronzo. L'aumento dello spessore di ossido, comporta la variazione di colore per un fenomeno di interferenza ottica tra l'onda riflessa dall'interfaccia ossido/soluzione e l'onda che, penetrata all'interno dell'ossido, è riflessa dall'interfaccia titanio-ossido di titanio (Fig. 5.14).

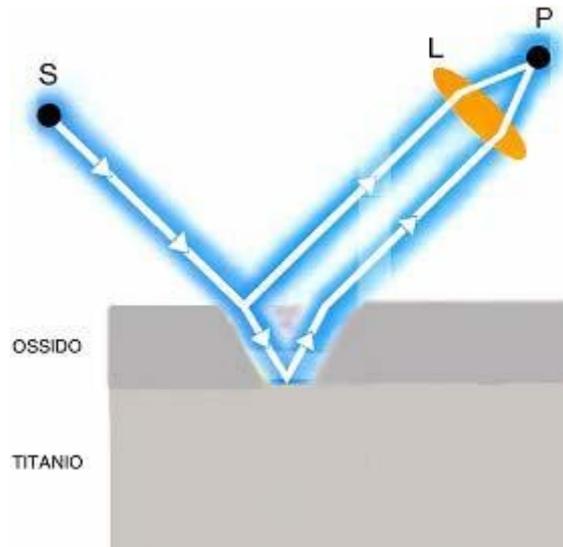


Figura 5.7: Fenomeno di interferenza ottica durante un trattamento di ossidazione anodica sul titanio.

5.1.2 Tre generazioni di nanotubi

E' possibile classificare i nanotubi in base a quello che viene definito "*aspect ratio*", ovvero al rapporto lunghezza/diametro esterno dei nanotubi.

I nanotubi ottenuti in soluzioni acquose contenenti l'acido fluoridrico, chiamati nanotubi di "prima generazione", data l'elevata velocità di dissoluzione dell'ossido, possono raggiungere lunghezze al massimo di 500nm e quindi presentano bassi valori di *aspect ratio*. Inoltre, non sono distribuiti in maniera uniforme e presentano pareti ondulate con interconnessioni di forma anulare, come mostrato in figura 5.8.

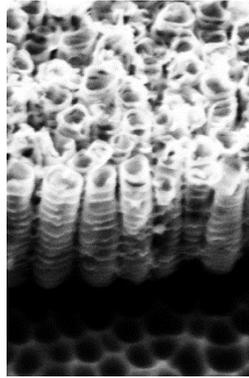


Figura 5.8: Struttura delle pareti dei nanotubi di prima e seconda generazione.

Utilizzando soluzioni meno acide, si diminuisce la velocità di dissoluzione dell'ossido. Questo consente di ottenere nanotubi, definiti di “seconda generazione”, con un *aspect ratio* di circa 50 e lunghezze dell'ordine di qualche micron. Anche in questo caso le pareti sono ondulate con interconnessioni di forma anulare.

Se, invece, si utilizzano soluzioni organiche water-free, come ad esempio etilenglicole con l'aggiunta dello ione F^- , si ottengono i nanotubi di “terza generazione”, con lunghezze molto estese, anche fino a 1000 micron^[20] ed *aspect ratio* maggiori di 200. Quest'ultima tipologia di nanotubi presenta delle pareti decisamente lisce, senza alcuna irregolarità.

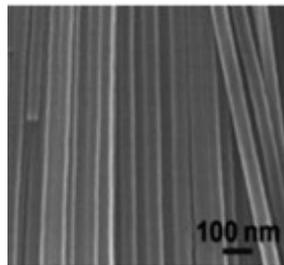


Figura 5.9: Struttura delle pareti dei nanotubi di terza generazione.

Macak^[21] sostiene che le irregolarità delle pareti sono da attribuire alle oscillazioni della corrente che si verificano durante il processo di anodizzazione.

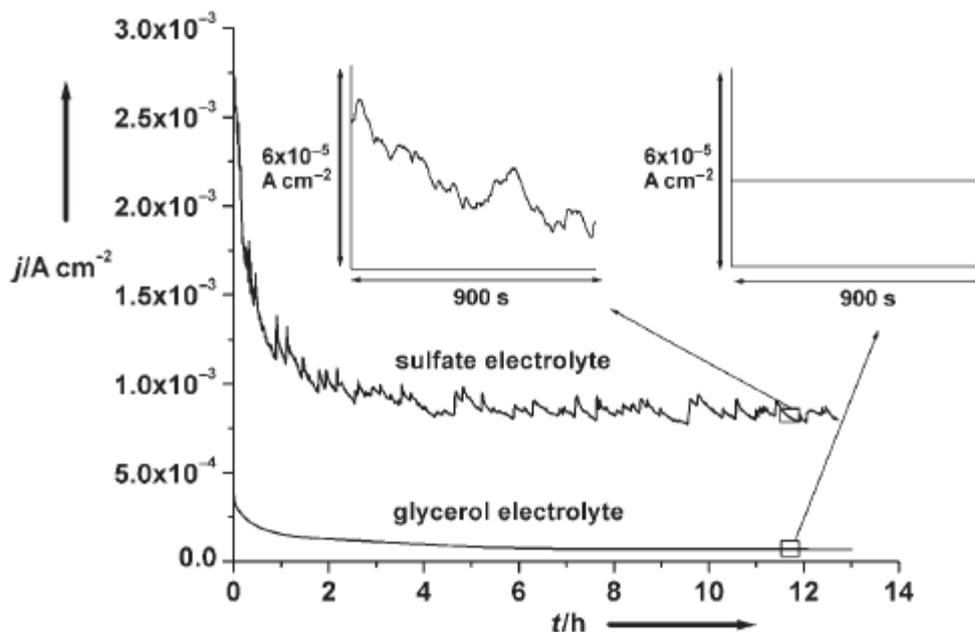


Figura 5.10: Curva Corrente-tempo ottenuta durante un processo di anodizzazione in una soluzione a base di solfati e di glicerolo.

In particolare, sostiene che è possibile confrontare la frequenza delle fluttuazioni con la distanza delle irregolarità. Le oscillazioni di corrente comportano diminuzioni di pH al top dei nanotubi. Queste acidificazioni locali portano ad un temporaneo aumento della velocità di dissoluzione ed innescano fenomeni di diffusione. Per evitare queste variazioni di pH bisogna annullare le fluttuazioni della corrente diminuendo le costanti di diffusione delle specie presenti nell'elettrolita, ovvero utilizzando degli elettrolita molto viscosi come ad esempio il glicerolo. Utilizzare una soluzione viscosa a base di glicerolo, non solo abbassa la densità di corrente, ma consente di avere nanotubi con pareti lisce, non essendoci fluttuazioni di corrente, come mostrato in figura 5.10.

5.1.3 Influenza dei parametri di processo

Il trattamento di anodizzazione per l'ottenimento dei nanotubi di titanio è quello più studiato tra i metodi di formazione, oltre che per la semplicità del processo in sé e per i costi, soprattutto per la possibilità di controllare e modificare la morfologia dei nanotubi, variando i parametri del processo.

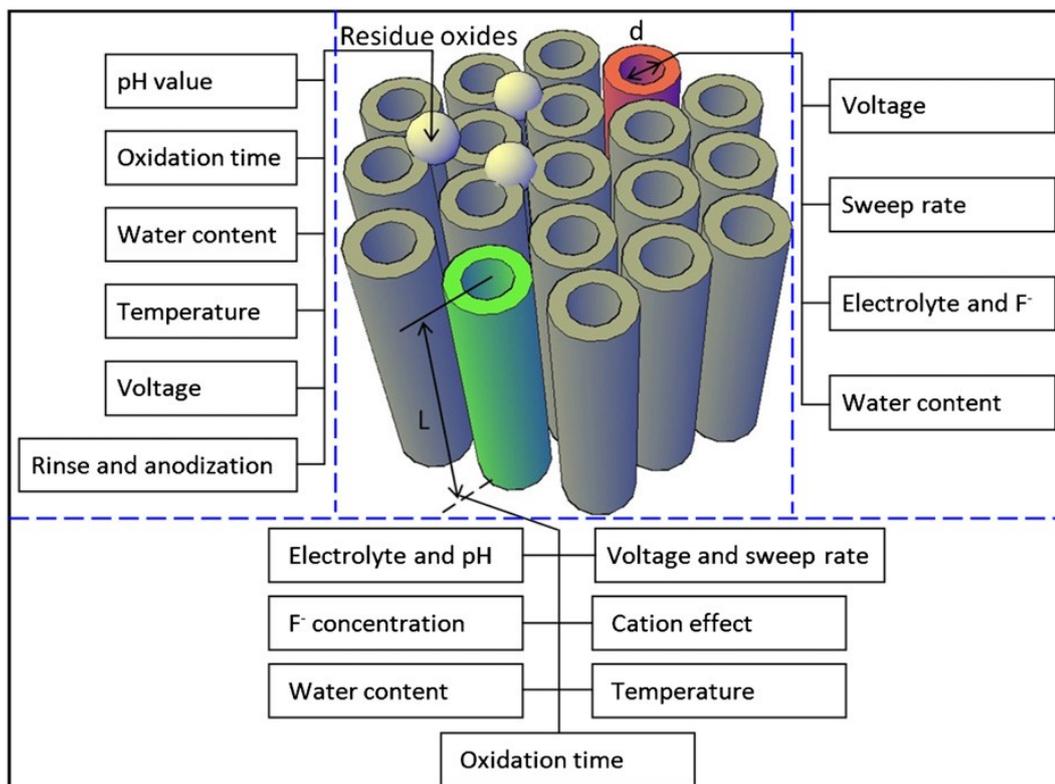


Figura 5.11: Parametri di processo che influenzano la morfologia dei nanotubi^[22].

5.1.3.1 Influenza dei parametri sul diametro dei nanotubi

Il linea di principio, il trattamento di anodizzazione può essere effettuato in potenziostatica o in galvanostatica, ma si è visto che in quest'ultimo caso, le variazioni del potenziale nel tempo limitano il controllo sul diametro dei nanotubi; pertanto il trattamento di anodizzazione viene effettuato sovente in condizioni potenziostatiche.

Il diametro dei nanotubi è influenzato dal potenziale applicato, dalla concentrazione degli ioni F^- , dal contenuto di acqua e dalla temperatura della soluzione elettrolitica. All'aumentare del potenziale, aumenta il campo elettrico e di conseguenza aumenta la velocità di dissoluzione dell'ossido. Questo comporta un allargamento dei pori che si formano inizialmente, dai quali si creeranno i nanotubi. Più precisamente, diametri maggiori si hanno per alte velocità di scansione della tensione durante le prime fasi del processo di anodizzazione. È possibile correlare il diametro al potenziale applicato mediante la formula:

$$d = k * V$$

dove K è uguale a $2f_g$ (f_g è il fattore di crescita per l'ossido anodico, pari a 2.5nm/V per TiO_2)

Bassi valori di pH e alte concentrazioni di ioni F^- intensificano la reazione di dissoluzione chimica, e quindi danno origine a pori con diametri maggiori. Si è visto che aumentando la concentrazione di HF da $0.3\%wt$ al $0.7\%wt$, il diametro dei nanotubi misurato va da 30nm a 70nm [23-24]. La presenza di acqua, con i suoi ioni H^+ e O_2^- , indispensabile per la crescita dei nanotubi in soluzioni organiche, comporta la formazione di interconnessioni di forma anulare sulle pareti dei nanotubi. La ragione di ciò risiede nel fatto che, essendosi formato uno strato ricco di ioni fluoruro tra i tubi, l'acqua fa sì che la velocità di dissoluzione chimica predomini sulla velocità di crescita dell'ossido e questo crea le irregolarità presenti sulle pareti dei nanotubi.

5.1.3.2 Influenza dei parametri sul lunghezza dei nanotubi

La lunghezza dei nanotubi è data dal bilanciamento della reazione di dissoluzione chimica e della reazione di ossidazione; aumenta all'aumentare del tempo di anodizzazione, ma una volta raggiunto uno stato stazionario, la crescita si interrompe. In soluzione non acquose, aumentando il potenziale accelera la diffusione dello ione O_2^- , e si formano nanotubi più lunghi. Si è visto che la lunghezza aumenta linearmente con l'aumentare della tensione, quando questa è in un range di $1-25\text{V}$. Un'alta velocità di scansione della tensione consente di avere spessori più alti di nanotubi. E' possibile modificare la lunghezza dei nanotubi variando la concentrazione degli ioni F^- nella soluzione elettrolitica. Un'alta concentrazione accelera il trasporto degli ioni e quindi il processo di dissoluzione, mentre una bassa concentrazione di F^- contribuisce ad un accorciamento dei nanotubi.

Il tipo di catione è un parametro che interviene sia sulla velocità di accrescimento che sulla lunghezza dei nanotubi. I nanotubi più lunghi sono stati preparati in una soluzione contenente il tetrabuttilammonio ed un contenuto di acqua minore del $5\%vol$ [25]. E' stato dimostrato che all'aumentare della temperatura da 0°C a 25°C , aumentando la conducibilità, lo spessore dello strato di nanotubi diminuisce da $90\mu\text{m}$ a $18\mu\text{m}$. Per quanto riguarda il tempo di anodizzazione, quando questo è troppo lungo e si utilizzano delle soluzioni viscosi, la prolungata esposizione della parte top dei nanotubi alla

soluzione elettrolitica contenente lo ione F^- , da luogo alla formazione di uno strati di nanofili disordinatamente intrecciati, definito anche *nanograss*, che va ad otturare i pori dei nanotubi creati (fig. 5.12).

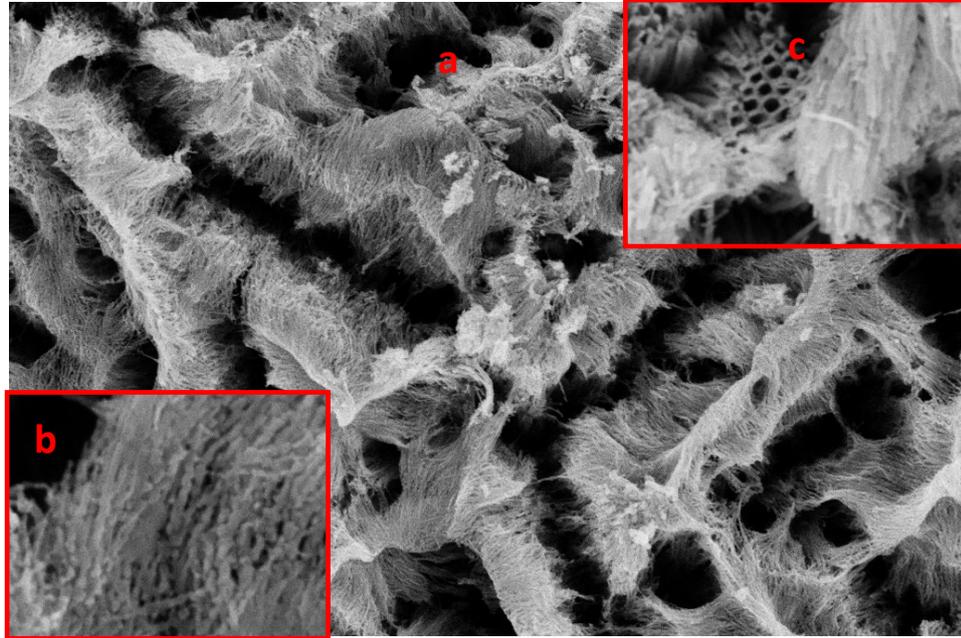


Figura 5.12: Immagine SEM di nanotubi di titanio anodizzati in soluzione organica: a) nanofili sull'intero strato di nanotubi; b) ingrandimento nanofili; c) splitting dei nanotubi.

Lim e Choi^[26] spiegano questo fenomeno secondo il modello bamboo-splitting (fig. 5.13). Loro assumono che la formazione dei nanofili sia dovuta ad una iniziale rottura verticale dei nanotubi (fig. 5.12b), a cui segue una successiva divisione dei nanofili creatisi dalla prima scissione, a causa della reazione di etching da parte del ione F^- presente in soluzione. In realtà, alcuni ricercatori hanno sfruttato questo fenomeno per l'ottenimento di nanofili di ossido di titanio.

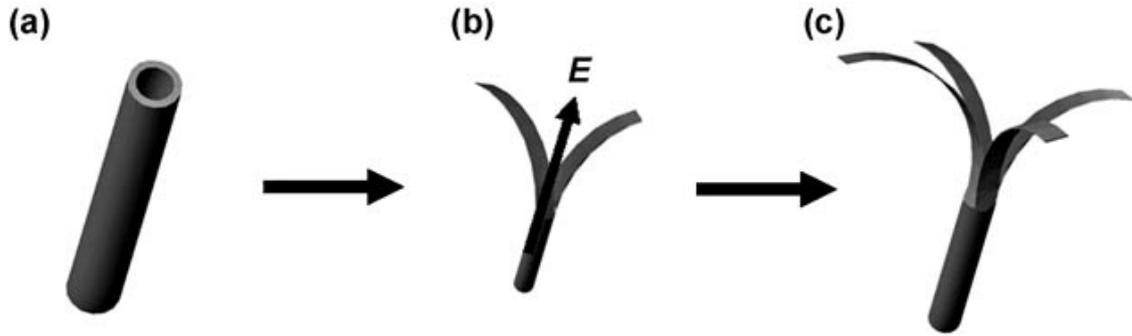


Figura 5.13: Modello Bamboo-splitting. E: direzione del campo elettrico.

Le alternative riportate in letteratura al fine di eliminare questo strato di nanograss sono le seguenti:

- Etching in una soluzione di HF
- Risciacquo in bagno ultrasonico;
- Formazione di uno strato “sacrificale”.

Schmuki et al.^[27-28] hanno mostrato come la formazione di un ossido sacrificale possa eliminare lo strato di nanograss. Si effettua una prima anodizzazione a 20V per 20 minuti in una soluzione inorganica 1M di H_2SO_4 e un successivo trattamento termico in forno a 700°C per 1 ora. L’anodizzazione comporta la formazione di un primo strato di ossido anodico amorfo con spessore di circa 50nm. Il successivo trattamento termico fa aumentare lo spessore dell’ossido ad uno spessore di circa 850nm, trasformandolo nella forma cristallina di rutilo. La scelta del tipo di struttura cristallina, ovvero rutilo piuttosto che anatasio, è dovuta al fatto che quest’ultimo è più reattivo allo ione fluoruro e quindi meno protettivo. Una parte dell’“ossido sacrificale”, così creato, è rimosso facilmente sciacquando il campione con acqua bidistillata (fig. 5.14).

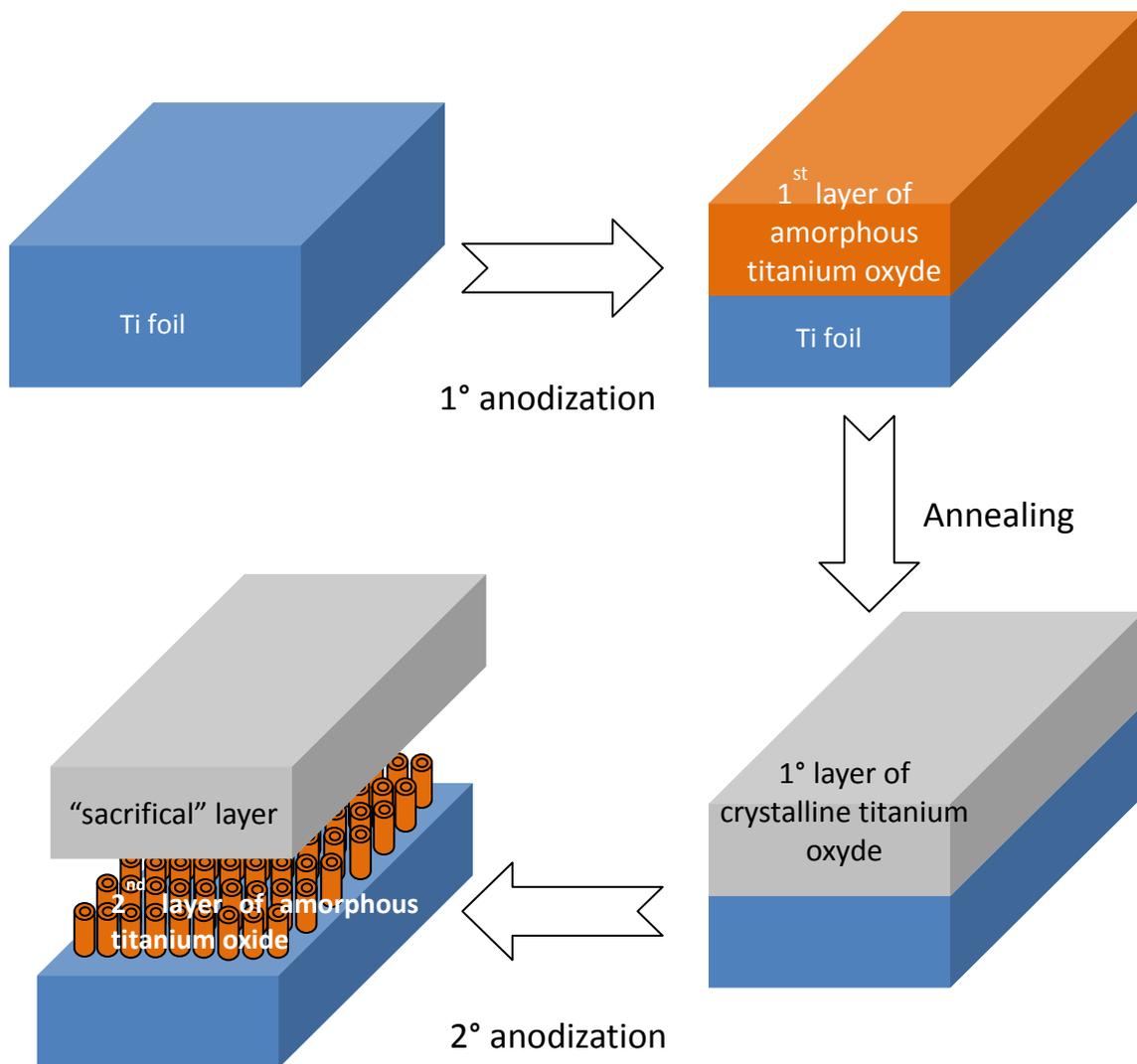


Figura 5.14: Schematizzazione del processo di formazione ed eliminazione dello strato "sacrificale".

5.2 Formazione di membrane in nanotubi di ossido di titanio

I nanotubi accresciuti sul titanio limitano le loro possibili applicazioni. Le straordinarie proprietà funzionali che li caratterizzano potrebbero essere sfruttate ad esempio per la realizzazione di celle solari *dye-sensitized*, di sensori, per la produzione di idrogeno dalla scissione dell'acqua, per la degradazione fotocatalitica di inquinanti, per la biofiltrazione^[22], come mostrato in figura 5.15.

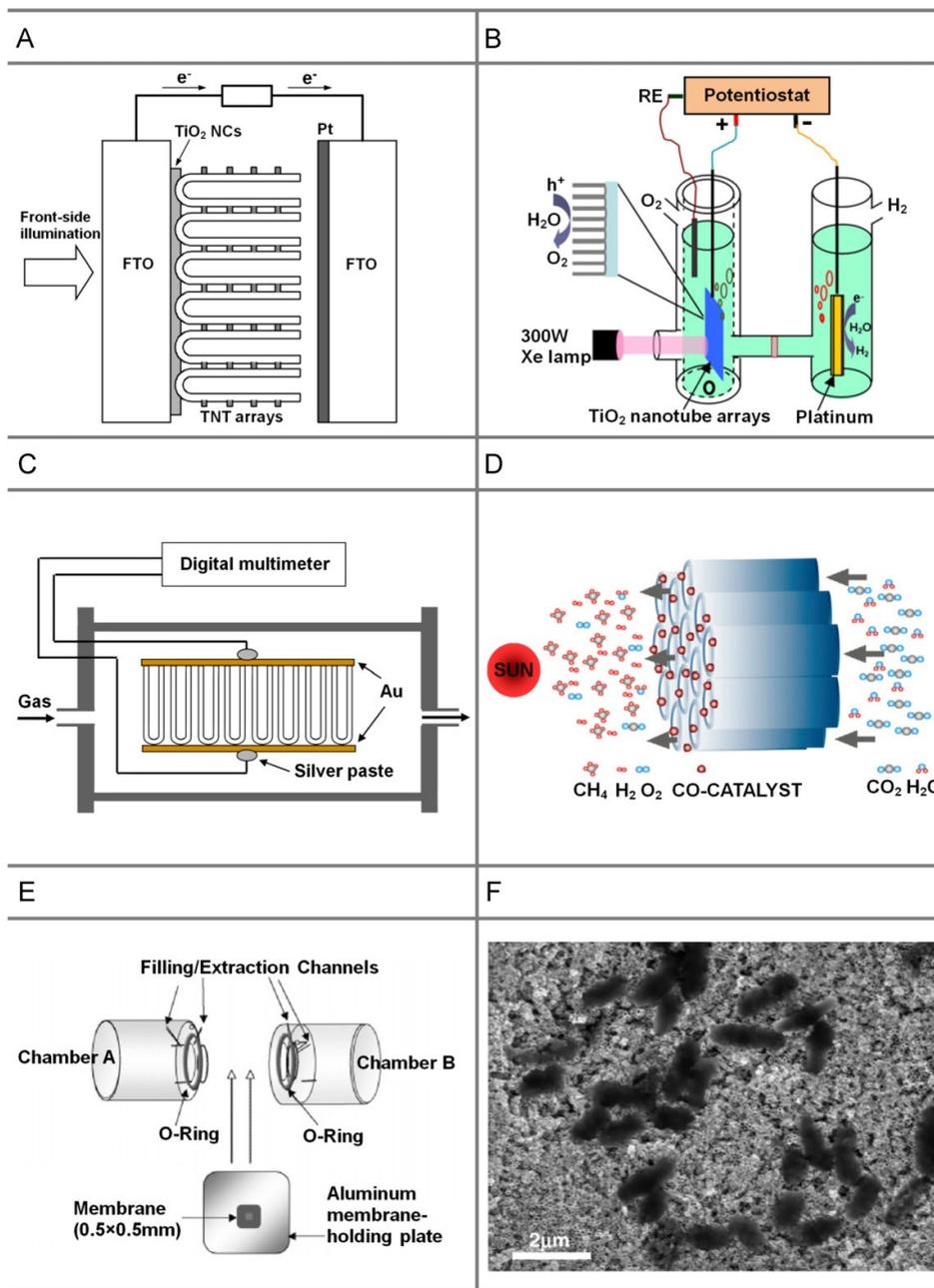


Figura 5.15: A) Dye-sensitized solar cell under front-side illumination; B) Hydrogen generation by water spitting; C) H_2 sensor; D) Photocatalytic conversion of CO_2 into hydrocarbon fuels; E) Diffusione of red phenol and F) inactivation of *E. coli* bacteria

La strategia per l'ottenimento delle membrane in nanotubi di titanio consiste essenzialmente in:

- Formazione dello strato di nanotubi;

- Distacco dello strato di nanotubi dal substrato di titanio;
- Apertura dei pori (tube bottoms).

In letteratura è possibile trovare dei lavori che presentano diversi modi di ottenere delle membrane “foro passante”, ovvero aperte sul bottom dei nanotubi, riassunte nella figura 5.16.

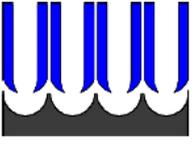
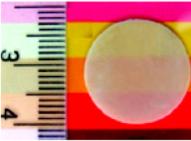
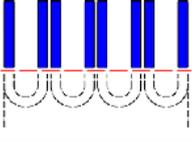
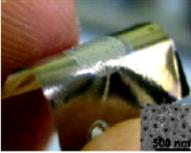
Method	Schematic	Mechanism	Example	Comments
A Mechanical delamination		Mechanical splitting		A facile and safe method, need further step to open end
B Physical parameter regulation		Electrochemical extraction		A simple and green method, open end directly
C Chemical separation		Chemical dissolution or assisted separation		Robust method to prepare free standing membranes, need further step to open end
D Selective dissolution or ICP etching		Selective dissolution or physical etching		Reliable and robust method to prepare large scale, flexible and well electrically connected nanotubular flow-through membranes

Figura 5.16: Distacco e apertura dei pori per l'ottenimento di membrane in nanotubi di titanio (A) delaminazione meccanica, (B) regolazione parametri di processo, (C) separazione chimica, (D) dissoluzione selettiva.

Il metodo (A) consiste nel trattare il campione anodizzato in un bagno ultrasonico fino a quando non si ha il distacco della membrana^[29]. Ciò accade perché le innumerevoli piccole bolle sottovuoto che immediatamente implodono inducono degli stress all'interfaccia parte porosa e parte barriera dello strato di nanotubi, costituiti da una differente struttura cristallina. Il metodo (B) prevede di variare il potenziale alla fine del trattamento di anodizzazione. E' stato verificato che una diminuzione^[30], o un aumento di potenziale^[34] al termine dell'ossidazione anodica, riduce l'adesione dello strato di nanotubi e contemporaneamente apre i pori. La ragione risiede nell'acidificazione locale e nello sviluppo di gas a seguito della variazione del potenziale. Chen e Xu^[32] sono

riusciti ad ottenere delle membrane con spessori di circa $50\mu\text{m}$, facendo un'anodizzazione in due step e disciogliendo l'ossido sul fondo dei nanotubi con una soluzione di H_2O_2 . Albu et al. [33], invece, effettuano prima una litografia su un substrato costituito da due lamine, una in titanio e l'altra in alluminio, dopo eseguono un processo di ossidazione anodica, infine dissolvono lo strato nano poroso di alluminio, che si trova sotto lo strato nanotubolare di titanio, con una soluzione acida.

5.3 Applicazioni dei nanotubi di ossido di titanio

La maggior parte delle applicazioni dei nanotubi di titanio è legata alle loro proprietà di semiconduttore e alle loro piccole dimensioni che influenzano le velocità di trasporto delle cariche. Essendo strutture che crescono perpendicolarmente alla superficie, definiscono univocamente una direzionalità al trasferimento di carica. Il fatto che siano aperti sul top ne consente l'utilizzo come membrane o come template. Qui di seguito sono riportate alcune delle più interessanti applicazioni.

5.3.1 Celle solari a vernice sensibilizzata (DSSc)

Le celle solari a vernice sensibilizzata in ossido di titanio sono state ampiamente studiate a partire dal 1970, ma solo nel 1991, Graetzel e O'regan costruiscono una cella solare, in cui il materiale fotone-assorbente è costituito da nanoparticelle di TiO_2 verniate e la cui efficienza ha raggiunto valori dell'11%. Il principio di funzionamento di una cella solare è il seguente^[34].

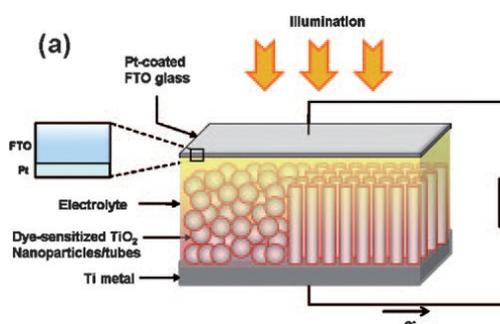


Figura 5.17: Meccanismo di funzionamento di una cella di Graetzel.

Due vetrini conduttori, che fungono da elettrodi, sono separati da uno strato di biossido di titanio (TiO_2), dal materiale attivo (*dye*) e dalla soluzione elettrolitica. Il materiale attivo, costituito da un colorante (*dye*), in seguito all'assorbimento di un fotone inietta

gli elettroni fotoeccitati in uno strato di TiO_2 . Da lì si muove per un gradiente di diffusione chimica verso l'anodo. Nel frattempo, la molecola del colorante ha perso un elettrone e la molecola si decomporrà se non viene fornito un altro elettrone. Quindi il dye ne strappa uno dallo ioduro (I^-) nella soluzione elettrolitica, ossidandolo in un triioduro (I_3^-). In questo modo viene restituito al colorante l'elettrone perso attraverso l'ossidazione e il ciclo si può quindi ripetere indefinitamente. È importante che questa reazione avvenga piuttosto velocemente rispetto a alla ricombinazione dell'elettrone iniettato nel TiO_2 con la molecola di colorante ossidata, che altrimenti, abbasserebbe fortemente l'efficienza della cella solare. Sostituendo le nano particelle di ossido di titanio con i nanotubi, si ridurrebbe la probabilità di ricombinazione ed il cammino elettronico avverrebbe in un'unica direzione. Si è visto che per avere la massima efficienza lo spessore dello strato di nanotubi deve essere compreso fra 15 e 20 μm .

5.3.2 Fotocatalizzatori

L'ossido di titanio è un materiale altamente fotocatalitico. Il TiO_2 è un semiconduttore con un'energy gap pari a $E_g = 3.2 \text{ eV}$; se viene irradiato con fotoni di energia maggiore di E_g (lunghezza d'onda minore di 388 nm), un elettrone è in grado di superare il gap energetico e viene promosso dalla banda di valenza a quella di conduzione. Una caratteristica degli ossidi dei metalli semiconduttori è il forte potere ossidante delle loro vacanze h^+ che possono reagire con l'acqua assorbita sulla loro superficie, come mostrato nella reazione (5.3).



Si ha così la formazione di un radicale ossidrilico altamente reattivo ($\text{OH}\cdot$). Le vacanze e i radicali ossidrilici sono entrambi fortemente ossidanti e come tali possono essere usati per ossidare la maggior parte dei contaminanti organici.

Nella reazione (5.4) è mostrato come l'ossigeno dell'aria agisce da accettore di elettroni per la formazione dello ione super-ossido.



Gli ioni super-ossido sono delle particelle fortemente reattive in grado di poter ossidare materiali organici.

Si è visto che l'attività fotocatalitica, data la particolare morfologia dei nanotubi, potrebbe migliorare utilizzando quest'ultimi al posto delle nanoparticelle di titanio.

5.3.3 Rivestimenti biomedici

Un'applicazione davvero interessante del titanio riguarda gli impianti biomedici. Circa il 40% dei materiali biomedicali ad oggi utilizzati sono in titanio e sue leghe, e questo grazie alla sua biocompatibilità, alla sua alta resistenza a corrosione e alla sua stabilità termica. I nanotubi di titanio, data la loro area molto estesa, consentono di studiare l'influenza della loro morfologia sulla risposta biologica dei tessuti con cui vanno a contatto. Inoltre, non solo è possibile produrre dei nanotubi di titanio con particolari caratteristiche, come un alto *aspect ratio*, ma si possono ottenere nanotubi anche su superfici particolarmente complesse, come ad esempio la vite di un impianto dentale. Un primo lavoro del 2007, ha dimostrato come la misura del diametro dei nanotubi influenzi la risposta di cellule staminali mesenchimali; infatti, diametri di circa 15nm promuovono una forte adesione cellulare, proliferazione e differenziazione, mentre diametri di 100nm causano la necrosi delle cellule. Per migliorare l'osteointegrazione, che è quel processo necessario all'integrazione degli impianti con il tessuto osseo vivente, è importante stimolare la formazione di idrossiapatite (HAp), principale minerale costituente le ossa. Numerosi lavori hanno mostrato che la formazione di HAp è maggiormente stimolata su una superficie ricoperta di nanotubi piuttosto che su una superficie liscia ricoperta di ossido non nanotubolare di TiO_2 . Infatti, si è visto che una struttura 3D è un ottimo reservoir di precursori dell'HAp.

5.3.4 Drug delivery

Per quanto innovativo possa essere l'utilizzo di materiali biocompatibili, esistono numerosi problemi da superare nel campo dell'ingegneria tissutale. Primi tra tutti il riuscire a ridurre al minimo le infezioni dopo l'impiantazione in vivo delle protesi, il miglioramento dell'adesione impianto-osso, e la prevenzione di una possibile restenosi nel caso di stents cardiovascolari. Una strategia sulla quale si sta puntando molto è quella di incorporare agenti terapeutici sulla superficie dei materiali da introdurre

nell'ambiente biologico. Si è pensato dunque di incorporare in coating polimerici gli agenti terapeutici. Purtroppo, in alcuni casi i polimeri non sono materiali adeguati, nel caso ad esempio di stents cardiovascolari la possibile delaminazione del coating polimerico può causare trombosi. E' dunque necessario avere un reservoir non erodibile dall'ambiente aggressivo e capace di non degradare. In queste ipotesi coating composti da nanotubi di ossido di titanio offrono un'interessante alternativa ai coating polimerici, è però ancora necessario riuscire a capire il loro profilo di eluzione di farmaco nel tempo.

Gultepe et al. hanno dimostrato^[35] che la superficie nano tubolare di TiO_2 , oltre a ridurre la coagulazione sanguigna e l'attivazione delle piastrine che induce restenosi, mostra un rilascio prolungato e sostenuto di farmaco (proteine e antibiotici) oltre alcune settimane, periodo simile a quello riscontrato per i devices polimerici ma senza il rischio di delaminazione o lisciviazione della superficie dell'impianto, in quanto composta da materiale non degradabile.

Peng et al.^[36] hanno verificato che i nanotubi di TiO_2 possono controllare il rilascio di piccole molecole per settimane e di grandi molecole per mesi. Inoltre hanno dimostrato la grande importanza nella velocità di rilascio dei diversi valori di diametro e di lunghezza dei nanotubi stessi: dunque, la topografia dei nanotubi è diretta responsabile dell'eluzione del farmaco. Tubi più lunghi presentano una cinetica migliore, in quanto capaci di accogliere un maggior quantitativo di farmaco.

Song et al.^[37] hanno posto molta attenzione non solo nel cercare di capire la cinetica di eluzione del farmaco dai nanotubi di ossido di titanio ma anche nell'inglobare o adsorbire sulla superficie dell'ossido proteine e farmaci sfruttando la natura anfotera dell'ossido.

Capitolo 6

MATERIALI E METODI

6.1 Materiali

Il materiale oggetto del presente studio è il titanio commercialmente puro di grado 2 (Ti Gr2) e di grado 4 (Ti Gr4), le cui composizioni chimiche sono riportate in tabella 6.1 e 6.2.

Tabella 6.1: Composizione chimica del titanio commercialmente puro di grado 2 (Ti Gr2).

ASTM GR 2 - GOST BT 1-0

Associa a caratteristiche di resistenza sufficientemente elevate una buona formabilità a freddo. E' la qualità di titanio più largamente utilizzata.
Caratteristiche e composizione:

TI	O	N	H	C	Fe
99,7	0,250	0,030	0,015	0,100	0,150

Note: nella BT 1-0 è accettato un 0,7 di Al max

T° DI TRANSIZIONE DA ALFA A BETA	T° DI FUSIONE	CARICO DI SNERVAMENTO A 20°C	CARICO DI ROTTURA A 20°C	ALLUNGAMENTO	DUREZZA SUPERFICIALE	RESISTIVITÀ ELETTRICA A 20°C
910° C	1.665° C	276 N/MM ²	345 N/MM ²	20 %	150-170 HB	0,50 MICROOHM-M

Tabella 6.2: Composizione chimica del titanio commercialmente puro di grado 4 (Ti Gr4).

ASTM GR 4

È utilizzato dove sia richiesto resistenza alla corrosione ed all'erosione e per temperature fino a 425° C:
Caratteristiche e composizione:

TI	O	N	H	C	Fe
99,5	0,400	0,050	0,015	0,080	0,500

T° DI TRANSIZIONE DA ALFA A BETA	T° DI FUSIONE	CARICO DI SNERVAMENTO A 20°C	CARICO DI ROTTURA A 20°C	ALLUNGAMENTO	DUREZZA SUPERFICIALE	RESISTIVITÀ ELETTRICA A 20°C
950° C	1.660° C	480 N/MM ²	550 N/MM ²	15 %	200 HB	0,60 MICROOHM-M

6.1.1 Campioni Sabbiati e Mordenzati

Su campioni in lega Ti Gr 2 e Ti Gr 4, con forma cilindrica di diametro nominale pari a 6 mm ed altezza pari a 20 mm, sono stati effettuati un trattamento fisico, quale la sabbiatura, e/o un trattamento chimico con acido fluoridrico.

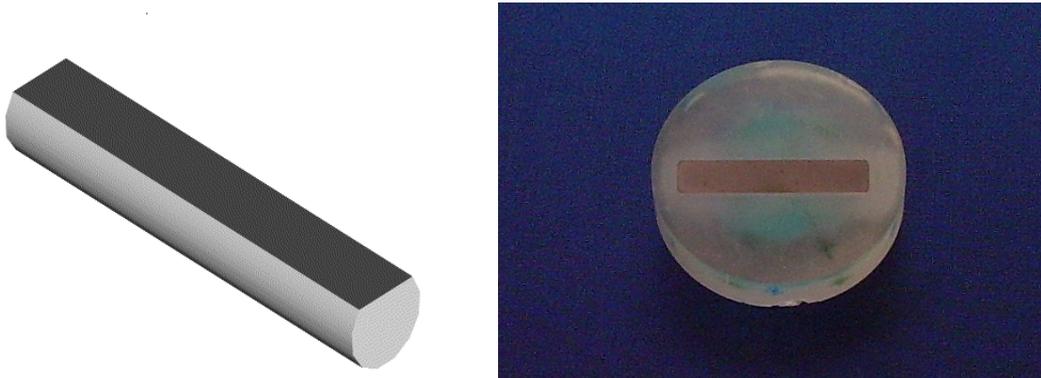


Figura 6.1: Geometria dei provini di titanio sabbiati e mordenzati.

In particolare sono stati analizzati campioni tal quali (denominati “liscio”), campioni sabbiati per tempi differenti (denominati “sabXmin”, con X durata del trattamento), campioni lisci soggetti a successiva mordenzatura (liscio+HF) e campioni sabbiati e mordenzati (sabXmin+HF). La sabbiatura dei campioni è stata eseguita utilizzando particelle di TiO_2 (diametro medio 250 micrometri) in un dispositivo dotato di un ugello di diametro pari a 2 mm. La distanza tra il supporto del campione e l’ugello è pari a 100 mm, la caduta di pressione attraverso l’ugello è di 5 atm, la durata del processo è stata variata da 1, 2, 4 e 8 minuti. In genere, gli acidi maggiormente utilizzati per un trattamento di mordenzatura su impianti biomedici sono HF, HCl e HNO_3 . Essendo HF più attivo sull’ossido di titanio, il trattamento di mordenzatura è stato eseguito immergendo i campioni in una soluzione acquosa al 2% in peso di acido fluoridrico (ottenuta dal reagente al 48% in peso, Sigma Aldrich) a temperatura ambiente, per 20 secondi, con miscelazione lenta.

6.1.2 Campioni Anodizzati

Come trattamento elettrochimico è stato effettuato un processo di ossidazione anodica al fine di ottenere uno strato di nanotubi di ossido di titanio. Per tale trattamento sono stati utilizzati campioni 5cmx 5cm ottenuti da una lamina di Ti Gr2 con spessore 0,5mm.

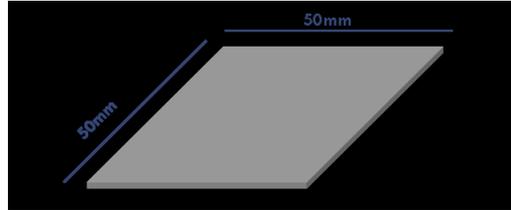


Figura 6.2: Geometria dei provini di titanio anodizzati.

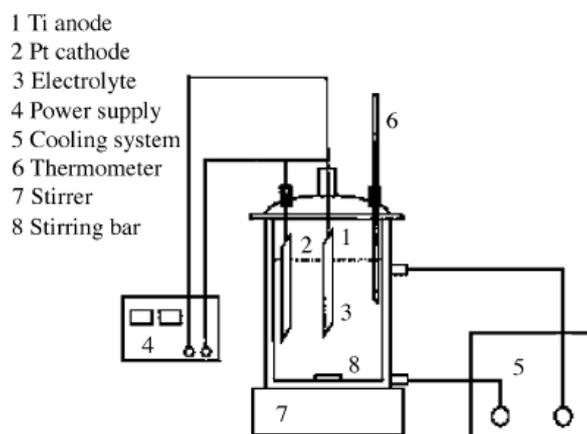
Prima del trattamento elettrochimico, i campioni sono stati lavati con acetone, etanolo e acqua bidistillata in bagno ultrasonico per 10 minuti rispettivamente. Il trattamento è stato eseguito su un'area circolare di 2,54 cm² e su un'area di 5,3cm², per verificare l'influenza dell'area di trattamento sulla geometria dei nanotubi.

I campioni opportunamente pretrattati sono stati anodizzati, a temperatura ambiente, utilizzando tre diverse soluzioni al fine di valutarne le influenze sulla morfologia dello strato di ossido nanotubolare. La prima soluzione è di natura inorganica (1M H₃PO₄ + 0.5%wt HF), mentre le seconde sono di natura organica (50% vol CH₃OH + 1%wt HF e 0.5%wt NH₄F + 2,5%vol water, definite org 1 e org2, rispettivamente. In tabella 6.3 sono riportati i parametri di processo utilizzati per ogni tipo di soluzione scelta.

Tabella 6.3: Composizione chimica delle soluzioni utilizzate e parametri di processo impostati per il trattamento di ossidazione anodica.

CAMPIONI	SOLUZIONE	VOLTAGGIO (V)	TEMPO(H)
NT inorg	1M H ₃ PO ₄ + 0.5%wt HF	30	1.5
NT org1	50% vol CH ₃ OH + 1%wt HF	30	8
NT org2 8h	Etylenglycol+ 0.5%wt NH ₄ F + 2,5%vol water	30	8
NT org2 18h	Etylenglycol+ 0.5%wt NH ₄ F + 2,5%vol water	30	18
NT org 24h	Etylenglycol+ 0.5%wt NH ₄ F + 2,5%vol water	30	24

Per il processo di ossidazione anodica è stata utilizzata una cella elettrochimica a due elettrodi la cui configurazione è riportata in figura 6.3.


Figura 6.3: Schematizzazione della configurazione utilizzata per il processo di ossidazione anodica.

L'anodo è rappresentato dal provino di titanio, il catodo è un elettrodo di platino a cui è cortocircuitato l'elettrodo di riferimento. L'anodizzazione è stata condotta agitando costantemente la soluzione elettrolitica tramite l'utilizzo di un agitatore magnetico.

L'apparecchiatura impiegata, un Power Supply (GEN 600-5.5, TDK-Lambda), è mostrata in figura 6.4:



Figura 6.4: Apparecchiatura impiegata per il processo di ossidazione anodica.

6.2 Metodi d'indagine

Nel presente lavoro di Dottorato, al fine di indagare l'influenza di trattamenti superficiali di sabbiatura e mordenzatura sul comportamento elettrochimico e sulla rugosità del Ti Gr2 e del TiGr4, è stata effettuata una caratterizzazione del metallo mediante: (i)prove di Polarizzazione Potenziodinamica; (ii)misure di rugosità e (iii)osservazioni al Microscopio Elettronico a Scansione (SEM).

Inoltre, nel presente lavoro sono stati utilizzati diversi metodi di formazione dei nanotubi e diverse tecniche di analisi delle loro caratteristiche. In particolare, sui campioni anodizzati sono state effettuate: (i)analisi morfologiche, utilizzando un Microscopio Elettronico a Scansione (SEM), (ii) misure elettrochimiche, tramite prove di Polarizzazione Potenziodinamica e di Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica(EIS) ed (iii)analisi XRD.

Per la caratterizzazione delle proprietà dei nanotubi di ossido di titanio, invece, sono state eseguiti:

- *Test per il rilascio controllato di farmaco*, tramite tecniche di Drug Delivery.
- *Test di umidità*
- *Prove per l'immobilizzazione di enzimi*

Ulteriori obiettivi sono stati quelli di ottenere nanotubi di ossido di titanio su campioni con geometria complessa e di ottenere membrane in nanotubi di ossido di titanio.

6.2.1 Campioni sabbiati e mordenzati

I campioni sabbiati e mordenzati sono stati caratterizzati mediante prove di polarizzazione potenziodinamiche, misure di rugosità e analisi morfologiche.

6.2.1.1 Prove di polarizzazione potenziodinamica

Al fine di valutare l'effetto dei trattamenti superficiali di sabbiatura e/o mordenzatura sul comportamento elettrochimico dei materiali testati, sono state eseguite prove di polarizzazione potenziodinamica in una soluzione di Hank (H6648, Sigma Aldrich), la cui composizione, riportata in tabella 6.4, simula i fluidi corporei.

Tabella 6.4: Composizione chimica della soluzione di Hank.

Componenti	Soluzione di Hank
CaCl ₂ •2H ₂ O	0.185
MgSO ₄ (anhyd)	0.09767
KCl	0.4
KH ₂ PO ₄ (anhyd)	0.06
NaHCO ₃	0.35
NaCl	8.0
Na ₂ HPO ₄ (anhydrous)	0.04788
OTHER	
D-Glucose	1.0

Le misure elettrochimiche sono state eseguite utilizzando un potenziostato Solartron 1287 accoppiato a una convenzionale cella elettrolitica a tre elettrodi, impiegando come contro elettrodo un elettrodo al platino e un elettrodo al calomelano (SCE) come elettrodo di riferimento.



Figura 6.5: Interfaccia elettrochimica Solartron 1287.

Prima di essere sottoposti alle prove elettrochimiche, i provini sono stati preventivamente sgrassati in bagno ultrasonico di etanolo a 30° C per un tempo di 10 minuti.

Successivamente si è fissata una superficie di prova pari a 2,8 cm² mediante l'utilizzo di uno smalto isolante. Dopo misure di Open Potential Circuit (OCP) condotte per 60minuti, con una velocità di acquisizione di 3pt/sec, le curve di polarizzazione potenziodinamiche sono state registrate partendo da un potenziale di -50mV fino a +1500 mV rispetto all'OCP. La velocità di scansione per tali prove è stata di 0.3mV/s. Tutte le misure elettrochimiche, sono state eseguite a temperatura ambiente, in condizioni statiche ed in ambiente aerato. Per ogni condizione di prova sono stati testati tre campioni.

6.2.1.2 Misure di rugosità

E' ben noto che le misure di micro-rugosità richiedono di essere filtrate per eliminare qualsiasi contributo dovuto alla macro-rugosità e/o per la conformazione del dispositivo in prova (il campione può non essere perfettamente piano). Per cercare di ridurre questi tipi di imprecisione, i campioni cilindrici sono stati lavorati in modo da ottenere superfici piane. Per evitare la rotazione dei campioni durante le misure di rugosità, i campioni "trattati" vengono inseriti nelle capsule riempite di resina a freddo, lasciata asciugare per 24h, senza alterare successivamente la superficie da analizzare (fig. 6.6).



Figura 6.6: Provino inglobato di titanio CP (sabbato).

La superficie di campionamento è stata fissata pari a 5 mm² (acquisendo 4 punti/micron); su ogni campione sono state eseguite tre misure e per ogni condizione di lavoro sono stati testati tre campioni.

Le misure di rugosità 3D sono state condotte a temperatura ambiente utilizzando un rugosimetro Talysurf S3F prodotto dalla Taylor Hobson (Fig 6.7) con tali caratteristiche:

- Lunghezza della corsa 50mm
- Tipo di tastatore induttivo con 1mN di forza nominale
- Campo di misura 1mm
- Risoluzione 16nm per 1mm di campo
- Precisione rettilineità 0.4µm sui 50 mm di corsa, 0.2 µm ogni 20mm di corsa
- Risoluzione dato 0.25 µm
- Dimensioni 374x114x125 mm

Il software di elaborazione dei dati consente di visualizzare sia immagini 2D che 3D.



Figura 6.7:Rugosimetro meccanico S3F Taylor-Hobson.

6.2.1.3 Analisi morfologica

Le modifiche superficiali indotte dai trattamenti di sabbiatura e/o mordenzatura sono state osservate utilizzando un Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) Leica S 440.

6.2.2 Campioni anodizzati

Sui campioni anodizzati sono state effettuate: (i) analisi morfologiche, utilizzando un Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) e (ii) misure elettrochimiche, tramite prove di Polarizzazione potenziodinamica e di Spettroscopia di Impedenza elettrochimica (EIS).

6.2.2.1 Analisi morfologica

I campioni, dopo anodizzazione, sono stati metallizzati con un film sottile d'oro per renderli più conduttivi, e analizzati al microscopio a scansione elettronica modello *Leica S 440*.

6.2.2.2 Prove di polarizzazione potenziodinamica

Al fine di valutare l'influenza della presenza dello strato di nano tubi sul substrato di titanio sulla resistenza a corrosione sono state eseguite prove di polarizzazione potenziodinamica in una soluzione di Hank (H6648, Sigma Aldrich), la cui composizione, riportata in tabella 6.4 simula i fluidi corporei.

Le misure sono state eseguite utilizzando un potenziostato Solartron 1287 accoppiato a una convenzionale cella elettrolitica a tre elettrodi, impiegando come contro elettrodo un elettrodo al platino e un elettrodo al calomelano (SCE) come elettrodo di riferimento.

Dopo misure di Open Potential Circuit (OCP) condotte per 60 minuti, con una velocità di acquisizione di 3pt/sec, le curve di polarizzazione potenziodinamiche sono state registrate partendo da un potenziale di -50mV fino a +1500 mV rispetto all'OCP. La velocità di scansione per tali prove è stata di 0.3mV/s. Tutte le misure elettrochimiche, sono state eseguite a temperatura ambiente, in condizioni statiche ed in ambiente aerato. Per ogni condizione di prova sono stati testati tre campioni.

6.2.2.3 Misure di Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica

Le prove di EIS sono state eseguite in una soluzione di Hank, la cui composizione è riportata in tabella 6.4, utilizzando come cella di misura un bicchierino in vetro, in cui è stata posta tale soluzione al di sopra dei campioni (come riportato in figura 6.8) per 2 settimane. L'area esposta dei campioni è di $2,54\text{cm}^2$.



Figura 6.8: Cella di misura per prove EIS.

L'ampiezza della sinusoide di tensione è stata impostata a 5 mV, con valore medio del segnale pari al potenziale di libera corrosione (OCP); il campo di frequenze indagato va da 10^5 a 10^{-2} Hz. L'apparecchiatura utilizzata è un potenziostato Solartron 1287 collegato ad un analizzatore di risposta in frequenza (FRA) 1260 Schlumberger, entrambi interfacciati ad un personal computer.

Le rappresentazioni grafiche degli spettri dell'impedenza vengono effettuate utilizzando i diagrammi di Nyquist e di Bode: nel primo caso sull'asse delle ascisse è riportata la parte reale mentre sull'asse delle ordinate è riportato l'opposto della parte immaginaria; nel secondo, invece, il modulo e la fase della grandezza in esame è diagrammato in funzione della frequenza su scala bilogarithmica. In figura 6.9 se ne riporta un esempio.

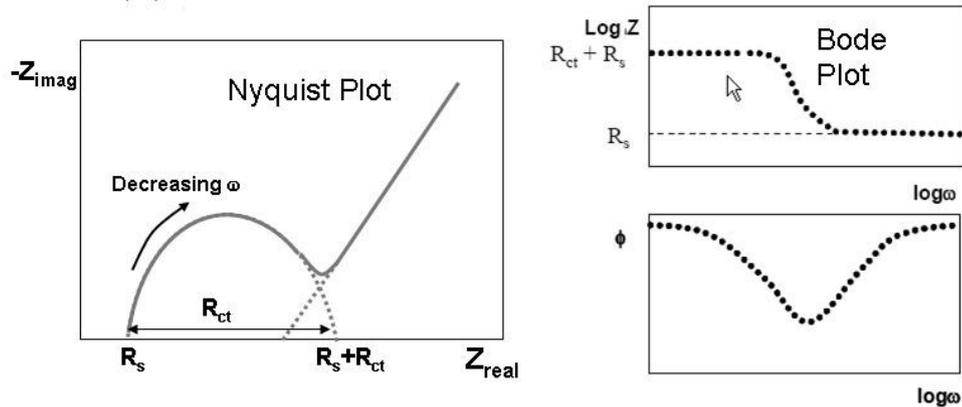


Figura 6.9: Diagrammi di Nyquist e di Bode.

I sistemi elettrochimici possono essere modellati con *circuiti equivalenti* costituiti prevalentemente da resistori e condensatori, e più raramente da induttanze o impedenze particolari quali ad esempio l'impedenza a fase costante CPE (Constant Phase Element) e l'impedenza di Warburg. Ma soltanto una corretta interpretazione dei fenomeni fisici che caratterizzano il sistema può condurre ad una corretta modellazione. Ad oggi, sono ancora pochi i lavori pubblicati sulla modellazione dei nanotubi mediante circuiti equivalenti. Sono stati caratterizzati nanotubi in soluzioni fisiologiche^[38-40], aventi diametro differente e anodizzati in soluzioni inorganiche, utilizzando il classico circuito costituito da 2 paralleli RC in serie, (R(RC)(RC)), che però non tiene conto del fatto che l'anodizzazione, quando è condotta in soluzioni organiche, crea uno strato di nanofili disordinatamente intrecciati tra loro sul top dei nanotubi. Tenendo conto dello strato di nanograss, Li et al.^[41], registrano gli spettri durante il processo di anodizzazione in una soluzione di etilenglicole con l'aggiunta dello 0.25%wt di NH₄F e del 2.5%vol di acqua. Il circuito, da questi, proposto è costituito da R(CR(R(QR)(CR))). Altri lavori considerano circuiti equivalenti di tipo Randles, R(CR(CR))^[42,43]. Data la particolarità della struttura nanotubolare, sono stati proposti anche circuiti equivalenti abbastanza complessi^[44-47].

6.2.2.4 Analisi XRD

Al fine di verificare la presenza dell'ossido di titanio sulla superficie sono state effettuate prove di XRD utilizzando uno diffrattometro PANalytical's X'Pert PRO.

6.2.2.5 Test di Drug Delivery

I campioni, sia il Ti Gr 2 tal quale che i campioni anodizzati, ovvero ricoperti dalla struttura nanotubolare di ossido di titanio, dopo essere stati tagliati sono stati caricati con *Rodamina6G* (Peso Molecolare 479 Dalton), soluzione fluorescente, prodotta da Fulka Sigma-Aldrich e con *Doxorubicina* (Peso Molecolare 543 Dalton), farmaco chemioterapico, prodotto da Dox, abur oncology,UK, utilizzando due metodi differenti: per soaking (impregnazione) e tramite un meccanismo molto simile alla liofilizzazione. Prima di entrambi i trattamenti, i campioni sono stati puliti con acqua deionizzata e asciugati con aria compressa.

I campioni caricati per soaking sono poi stati messi a contatto per 48h con due soluzioni, una a più alta concentrazione ($2 \cdot 10^{-5} M$) e una a più bassa concentrazione ($2 \cdot 10^{-6} M$) di Rodamina6G. Una volta caricati sono stati immersi in acqua deionizzata. In seguito sono state effettuate delle letture allo spettrofluorimetro (485-535 nm) per varie settimane.

I campioni caricati per liofilizzazione, invece, dopo essere stati puliti con acqua deionizzata sono stati ricoperti in maniera omogenea da $2 \mu L$ di una soluzione $92 \mu M$ di *Doxorubicina idrocloride*. Le superfici dei campioni sono state asciugate sotto vuoto a temperatura ambiente. In seguito, è stato ripetuto più volte lo step di "caricamento" del farmaco, fino a che la quantità necessaria di Doxorubicina idrocloride fosse presente nell'array di nanotubi. In questo modo sono stati caricati i campioni con $10 \mu g$. di doxorubicina. Dopo l'ultimo step di asciugatura sotto vuoto, le superfici caricate, sono state velocemente asciugate spipettando $500 \mu L$ di soluzione PBS per rimuovere il farmaco in eccesso. Infine i campioni sono stati immersi completamente in una soluzione PBS a $37^\circ C$ e per varie settimane sono state effettuate delle letture allo spettrofluorimetro (485-535 nm).

6.2.2.6 Test di umidità

I campioni anodizzati, che hanno presentato in superficie la struttura nanotubolare organizzata dell'ossido, sono stati saldati a cavi in rame per valutarne, tramite prove di capacità, la sensibilità all'assorbimento dell'acqua. E' infatti risaputo che ossidi semiconduttori, tra cui il TiO_2 , possono essere utilizzati come sensori di vari gas

tecnologici come l' H_2 , per la correlazione esistente tra il valore della resistenza elettrica dell'ossido e la concentrazione di gas nella camera di prova.

La variazione di resistenza elettrica è dovuta al fatto che le molecole di gas da testare si adsorbono chimicamente sulla superficie di TiO_2 ed è fortemente dipendente dalla lunghezza e dal diametro dei nanotubi.

Le prove sono state effettuate mantenendo in sospensione i campioni in un contenitore sigillato contenente le soluzioni a tensione di vapore nota, il tutto immerso in un bagno termostato a $25^\circ C$, utilizzando la configurazione riportata in figura 6.10.

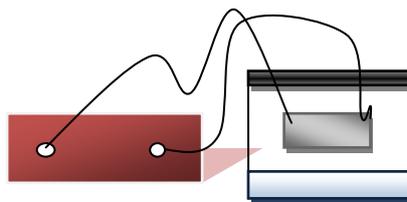


Figura 6.10: Configurazione utilizzata per le prove di misura della resistenza elettrica.

L'ampiezza della sinusoide di tensione è stata impostata a 5 mV, il valore della frequenza di oscillazione imposta è stato 104 Hz; per il tempo di prova si è aspettato che la resistenza del provino arrivasse ad un valore di regime.

Anche per queste misure l'apparecchiatura utilizzata è un potenziostato Solartron 1287 collegato ad un analizzatore di risposta in frequenza (FRA) 1260 Schlumberger, entrambi interfacciati ad un personal computer.

In tabella 6.5 sono riportati gli ambienti di umidità in cui sono stati valutati i campioni.

Tabella 6.5: Percentuali di umidità relativa degli ambienti in cui sono stati testati i campioni.

% UMIDITA' RELATIVA
100%
75%
54%
5%
0%

6.2.2.7 Prove per l'immobilizzazione di enzimi

I nanotubi di ossido di titanio sono stati caratterizzati come possibili “contenitori” per enzimi, in particolare è stata testata la possibilità di immobilizzare su un substrato di nanotubi di ossido di titanio l'enzima lipasi, esso è un enzima capace di effettuare l'idrolisi dei lipidi, trasformando i trigliceridi in glicerolo e in acidi grassi, nel processo di lipolisi^[48].

Sono stati testati dieci enzimi lipasi ottenuti da varie fonti disponibili commercialmente e riportati in tabella 5.6.

Tabella 6.6: Enzimi testati durante le prove.

Fonte	Supporto di immobilizzazione	Nome commerciale	Produttore
Rhizomucor miehei	Resine per scambio ionico	Novozyme 435	Novo Nordisk
Candida cylindracea	Resine per scambio ionico	Lipozyme IM 20	Novo Nordisk
Pancreas porcino	-	-	Sigma
Mucor miehei	-	-	Sigma
Candida cylindracea	-	-	Sigma
Rhizopus niveus	-	-	Sigma
Chromobacterium viscosum	-	-	Genzyme
Pseudomonas	-	-	Amano

I campioni sono stati immersi in 1ml di soluzione contenente 10 mg di enzima. La capacità del campione di assorbire l'enzima è stata effettuata eseguendo delle letture spettrofotometriche della soluzione. Si è determinata la concentrazione della proteina caricata in tempi prestabiliti, così da verificare la dipendenza di tale concentrazione con il tempo di osservazione.

I test di adsorbimento sui nanotubi di ossido di titanio sono stati effettuati valutando la quantità di lipasi in soluzione nel corso del tempo di contatto con i nanotubi, e calcolando poi per differenza l'ammontare di enzima adsorbito.

6.2.2.8 Formazione di nanotubi su campioni con geometria complessa

Le viti di titanio sono una delle tipologie di dispositivi più utilizzati nel campo della implantologia dentale. Sono stati anodizzati viti di titanio di grado medicale utilizzando come soluzione elettrolitica quella inorganica composta da 10%wt H_3PO_4 +0,5%wt HF, per un tempo di 1h e di 1h30', imponendo un potenziale di anodizzazione di 25V e utilizzando la cella elettrochimica a 2 elettrodi cortocircuitando l'elettrodo di riferimento con il catodo di platino. Al fine di riuscire a trattare tutta la superficie circolare della vite è stato utilizzato un porta anodo (la vite) rotante. In tabella 6.7 sono riportati i parametri di processo.

Tabella 6.7: Parametri di processo dell'anodizzazione di campioni con geometria complessa

CAMPIONE	POTENZIALE	TEMPO
Vite1	25V	1h
Vite2	25V	1h30'

6.2.2.9 Formazione di membrane in nanotubi di titanio

Per la formazione delle membrane in nanotubi di titanio sono state adottate le tecniche A e B, descritte nel capitolo precedente. In particolare, utilizzando il metodo A, il campione NT org2 18h, a fine processo di anodizzazione, è stato immerso in un bagno ultrasonico in una soluzione di etanolo per 20 minuti. Utilizzando il metodo B, invece, alla fine del trattamento di ossidazione anodica del campione NT org2 18h, eseguito ad un potenziale di 30V, è stato aumentato repentinamente il potenziale a 100V e mantenuto per 10minuti.

Capitolo 7

RISULTATI SPERIMENTALI

Nel presente lavoro di Dottorato sono stati effettuati e/o analizzati dei trattamenti superficiali su titanio commercialmente puro di grado 2 (Ti Gr2) e di grado 4 (Ti Gr4). In particolare, su Ti Gr2 è stata effettuata un'ossidazione anodica, che è un tipo di trattamento elettrochimico, al fine di ottenere uno strato di nanotubi di ossido di titanio, caratterizzato successivamente mediante prove elettrochimiche, analisi morfologiche e XRD. Tramite la collaborazione con altri gruppi di ricerca dello stesso Ateneo, ne sono state analizzate le caratteristiche in campo biomedico nel drug delivery, come devices per l'impiantazione di enzimi, come sensori di percentuale di umidità relativa nell'ambiente. Inoltre sono stati anodizzati campioni con geometria complessa e sono state formate delle membrane in nanotubi di ossido di titanio.

Per entrambe le leghe, invece, è stata analizzata l'influenza di trattamenti di sabbiatura e/o di mordenzatura (Campioni sabbiati e/o mordenzati) sul comportamento elettrochimico e sulla rugosità.

7.1 Campioni sabbiati e/o mordenzati

Su campioni in lega di Ti Gr 2 ed in lega di Ti Gr 4, con forma cilindrica di diametro nominale pari a 6 mm ed altezza pari a 20 mm, sono stati effettuati un trattamento fisico, la sabbiatura, e/o un trattamento chimico, con acido fluoridrico HF.

7.1.1 Prove di polarizzazione potenziodinamica

L'analisi dei dati sperimentali mostrati nelle figure successive, si basa sull'ipotesi che lo strato di ossido, formatosi spontaneamente all'aria, sia non solo della stessa composizione e struttura cristallografica, ma anche dello stesso spessore per tutti i provini oggetto di indagine, ovvero che venga influenzata solo la cinetica di formazione dell'ossido. Quindi dopo un tempo sufficientemente lungo (la letteratura riporta che la cinetica di formazione dell'ossido è molto veloce) lo spessore, la composizione chimica e la struttura cristallina è la medesima nei casi studiati, di conseguenza la differente

risposta elettrochimica del materiale è da attribuire solo all'estensione della superficie. Dai dati riportati in figura 7.1(a), relativi ai campioni TiGr2 solo sabbiati, si nota che la zona in cui il materiale si mantiene attivo è abbastanza estesa, la forma che assume la curva è quella tipica dei materiali con comportamento attivo-passivo.

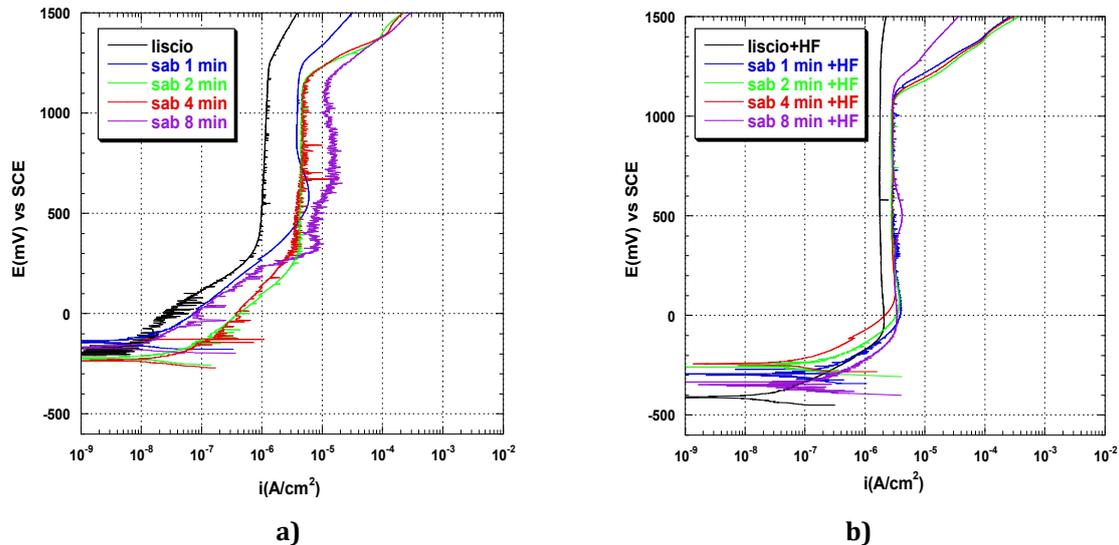


Figura 7.1: Curve di polarizzazione potenziodinamiche per il campione TiGr2: a) dopo trattamento di sabbiatura, b) dopo trattamento di sabbiatura e/o mordenzatura.

Si nota ancora che le correnti di passività, i_p , aumentano nel passare dal provino liscio a quelli sabbiati. In particolare, le i_p rimangono sostanzialmente le stesse per i provini sabbiati per $t=1-2-4$ minuti, e aumentano per la durata del trattamento di sabbiatura pari a 8 minuti. Avendo ipotizzato che lo spessore del film d'ossido è il medesimo per tutti i campioni, l'incremento della densità di corrente i_p è da attribuirsi esclusivamente alla variazione delle superfici reali dei provini prodotta dal processo di sabbiatura. Il successivo trattamento chimico di immersione in HF determina una variazione dei potenziali di corrosione, E_{corr} , come mostrato in figura 7.1(b), in particolare per il campione "liscio+HF", che presenta un valore del potenziale pari a -409 mV. E' inoltre evidente che i valori dei potenziali di passività, E_p , in seguito al trattamento acido subiscono una notevole riduzione, mostrando valori di circa -100mV, con conseguente notevole incremento della zona di passività del materiale, in questo caso le curve potenziodinamiche non presentano la doppia gobba tipica dei materiali attivo-passivi probabilmente a causa della maggiore omogeneità della superficie. Per quanto riguarda le densità di corrente di passività, i_p , il campione "liscio+HF" presenta un valore di i_p

maggiore rispetto al campione “liscio”, indice del fatto che, nelle ipotesi fatte, il solo trattamento acido comporta un aumento dell'estensione della superficie. Inoltre, se la durata del trattamento di sabbiatura influisce profondamente sulle i_p , i dati raccolti sui campioni sabbiati e mordenzati, mostrano un valore della i_p praticamente costante.

Questo implica che il trattamento in acido fluoridrico tende a influenzare quello di sabbiatura con maggiore effetto sui campioni sabbiati per tempi più lunghi, riducendo la variazione di superficie specifica prodotta dalla sabbiatura stessa. Un tentativo di valutare l'estensione della superficie reale, a seguito del trattamento di sabbiatura e/o di mordenzatura, è stato fatto ipotizzando che, se lo spessore dell'ossido è lo stesso su tutti i campioni, se è applicato il medesimo potenziale, trattandosi dello stesso tipo di materiale, la differenza della i_p non può che essere dovuta, esclusivamente, a una differenza tra le aree reali dei campioni.

Utilizzando quindi la formula seguente:

$$S_m = \frac{i_s}{i_t} S_g$$

dove i_s è la densità di corrente di passività del provino sabbiato e/o mordenzato e i_t la densità di corrente di passività del campione tal quale, è stato possibile valutare il valore dell'area misurata, S_m , che è diversa dall'area “geometrica”, S_g . Inoltre, questi dati hanno consentito di stimare l'incremento dell'area dei campioni, $\% \Delta S$, come riportato nella tabella 7.1.

Tabella 7.1: Caratteristiche elettrochimiche e geometriche di Ti Gr2

Ti Gr2						
	OCP (mV)	E_p (mV)	i_p (A/cm ²)	S_g (cm ²)	S_m (cm ²)	% ΔS
liscio	-196	380	$1,15 \cdot 10^{-6}$	2,828	2,828	0
sab 1 min	-135	495	$3,78 \cdot 10^{-6}$	2,828	9,295	228
sab 2 min	-220	290	$4,40 \cdot 10^{-6}$	2,828	10,82	282
sab 4 min	-235	320	$4,82 \cdot 10^{-6}$	2,828	11,853	319
sab 8 min	-168	336	$1,44 \cdot 10^{-5}$	2,828	35,411	1152
liscio+HF	-409	-65	$1,75 \cdot 10^{-6}$	2,828	4,303	52
sab 1 min +HF	-293	36	$2,81 \cdot 10^{-6}$	2,828	6,910	144
sab 2 min +HF	-260	85	$2,77 \cdot 10^{-6}$	2,828	6,812	141
sab 4 min +HF	-242	112	$2,89 \cdot 10^{-6}$	2,828	7,107	151
sab 8 min +HF	-332	-38	$2,87 \cdot 10^{-6}$	2,828	7,058	150

Dai dati riportati si evince che esiste una sostanziale differenza di S_m tra i vari campioni. In particolare all'aumentare della durata del trattamento di sabbiatura, l'estensione dell'area diventa sempre più rilevante. La mordenzatura acida tende, invece, ad annullare gli effetti procurati dalla sabbiatura.

Anche nel caso della lega Ti Gr4 (fig. 7.2(a)), si nota che la variazione della densità delle correnti di passività, i_p , è notevole fra il campione liscio e quelli sabbiati, ma, in questo caso, non si riscontra una differenza sostanziale tra i campioni sabbiati. Ciò è dovuto al fatto che il Ti Gr4 ha una maggiore durezza rispetto al Ti Gr2 e per tale motivo risente meno del processo di sabbiatura.

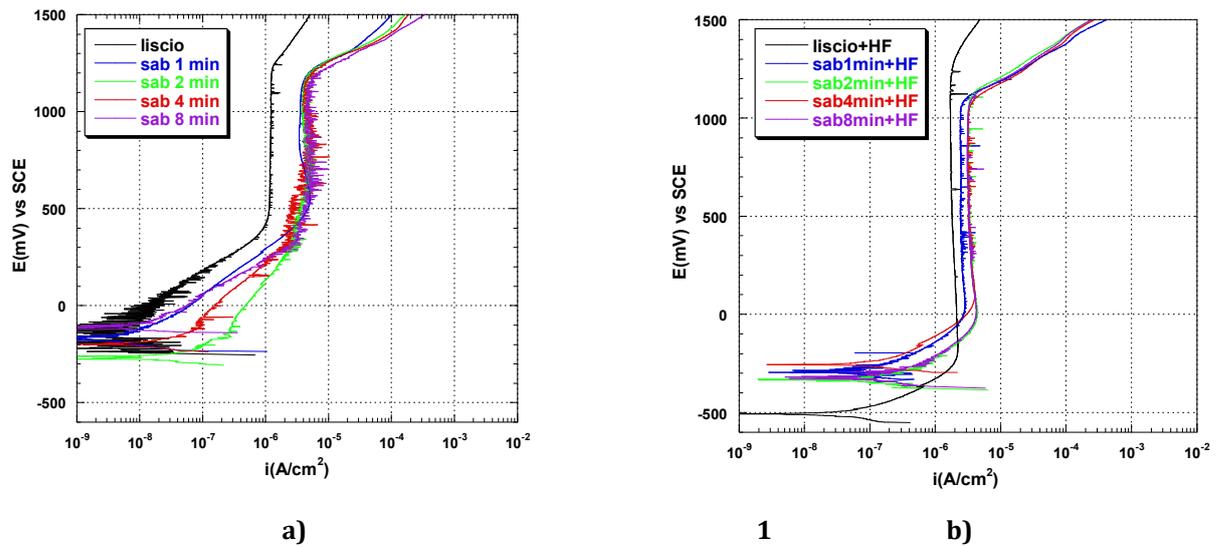


Figura 7.2: Curve di polarizzazione potenziodinamiche per il campione TiGr4: a) dopo trattamento di sabbiatura, b) dopo trattamento di sabbiatura e/o mordenzatura.

Il comportamento del Ti Gr4, a seguito del trattamento chimico di immersione in HF, è analogo a quello mostrato dal Ti Gr2. La mordenzatura acida comporta piccole variazioni dei potenziali di corrosione, E_{corr} , come mostrato in figura 7.2(b), ad eccezione del campione “liscio+HF”, che presenta un valore del potenziale, pari a -507mV e un incremento del tratto di passività del materiale. Anche in questo caso, per quanto riguarda le densità di corrente di passività, i_p , il campione “liscio+HF” presenta delle i_p superiori rispetto al campione “liscio”, indice del fatto che anche il solo trattamento acido comporta un’estensione della superficie; la durata del trattamento di sabbiatura influisce sulle i_p , ed il successivo trattamento di mordenzatura ne mitiga gli effetti. Le caratteristiche elettrochimiche e geometriche dei campioni sono riportate in tabella 7.2.

Tabella 7.2: Caratteristiche elettrochimiche e geometriche di Ti Gr4.

Ti Gr4						
	OCP (mV)	E _p (mV)	i _p (A/cm ²)	S _g (cm ²)	S _m (cm ²)	%ΔS
liscio	-264	431	1,20*10 ⁻⁶	2,828	2,828	0
sab 1 min	-177	480	3,42*10 ⁻⁶	2,828	8,059	185
sab 2 min	-261	338	3,98*10 ⁻⁶	2,828	9,379	232
sab 4 min	-198	333	4,55*10 ⁻⁶	2,828	10,723	279
sab 8 min	-107	316	5,06*10 ⁻⁶	2,828	11,924	322
liscio+HF	-507	-190	1,73*10 ⁻⁶	2,828	4,077	44
sab 1 min +HF	-295	61	2,40*10 ⁻⁶	2,828	5,656	100
sab 2 min +HF	-332	13	3,10*10 ⁻⁶	2,828	7,306	158
sab 4 min +HF	-256	102	3,18*10 ⁻⁶	2,828	7,494	165
sab 8 min +HF	-320	15	3,13*10 ⁻⁶	2,828	7,376	161

7.1.2 Misure di rugosità

Le misure di rugosità hanno consentito, attraverso l'utilizzo dei parametri S_a, S_q, S_{ku} e S_{sk}, di ottenere una valutazione quantitativa degli effetti procurati dai trattamenti superficiali. In tabella 7.3 sono riportati i valori dei parametri citati.

Tabella 7.3: Valori assunti dai parametri di rugosità S_a, S_q, S_{ku} e S_{sk}, relativi ai campioni Ti Gr2 e Ti Gr4 ottenuti nelle varie condizioni sperimentali adottate.

Campione	S _a (μm)		S _q (μm)		S _{ku}		S _{sk}	
	Ti Gr2	Ti Gr4	Ti Gr2	Ti Gr4	Ti Gr2	Ti Gr4	Ti Gr2	Ti Gr4
liscio	0,34	0,22	0,424	0,269	2,73	2,76	-0,214	-0,336
sab 1min	1,28	1,41	1,63	1,79	3,38	3,33	-0,148	-0,145
sab 2min	1,29	1,09	1,64	1,41	3,36	3,67	-0,151	-0,091
sab 4min	1,56	1,02	1,96	1,36	3,18	3,77	-0,01	0,006
sab 8min	1,74	1,08	2,21	1,39	3,28	3,56	0,05	0,008
liscio+HF	0,53	0,29	0,608	0,367	1,95	2,54	0,114	0,110
sab 1min+HF	1,23	1,24	1,57	1,65	3,46	3,93	-0,22	-0,201
sab 2min+HF	1,18	1,1	1,51	1,43	3,76	3,42	-0,209	-0,193
sab 4min+HF	1,47	1,01	1,95	1,29	3,7	3,57	-0,14	-0,13
sab 8min+HF	1,64	1,06	2,07	1,36	3,21	3,55	-0,06	-0,149

Dall'analisi dell'istogramma riportato in figura 7.3(a), è possibile osservare che per il campione Ti Gr4 i valori di rugosità media, S_a , sono mediamente minori, a parità della durata del processo di sabbiatura, di quelli ottenuti per il campione TiGr2, a causa della maggiore durezza del Ti Gr4 rispetto al Ti Gr2. In particolare, per il campione Ti Gr4, nel passare dal campione liscio ai campioni sabbiati si rileva un incremento di S_a che si attenua all'aumentare della durata del trattamento di sabbiatura, fino ad un valore quasi costante, anche se inferiore al valore mostrato dal campione "sab 1min". Analogamente, dopo il trattamento in HF si misura un incremento di S_a nel passare dal campione liscio ai campioni sabbiati e mordenzati, che si porta ad un valore costante, pur variando la durata del processo di sabbiatura; indice del fatto che l'effetto del trattamento acido ha un minor effetto sul Ti Gr4 quando confrontato con il campione non sabbiato.

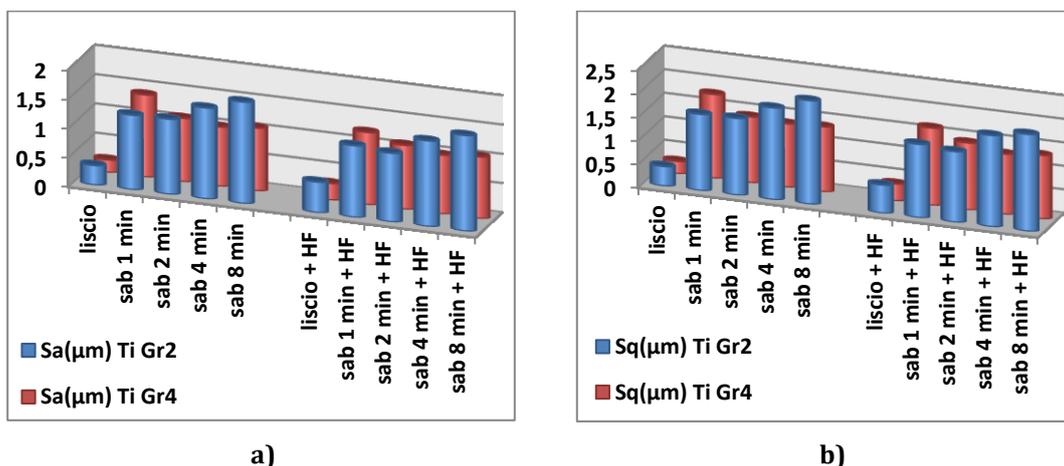


Figura 7.3: Valutazione del parametro S_a (a) e S_q (b) per i campioni Ti Gr2 e Ti Gr4 a valle dei vari trattamenti subiti.

In fig. 7.3(b) sono riportati i valori del parametro S_q (radice quadrata del valore medio degli scostamenti dal piano medio). S_q è un parametro che può essere utilizzato per amplificare l'effetto dovuto alla presenza di picchi e valli profonde; in questo caso S_q non differisce sostanzialmente dal comportamento S_a , per entrambe le tipologie di leghe, ciò implica che, in media, non ci sono sulla superficie dei campioni valli molto profonde o picchi molto elevati.

Il parametro S_{ku} permette l'analisi della forma dei picchi della superficie analizzata, se $S_{ku} = 3$, la distribuzione della forma dei picchi è assimilabile a quella gaussiana. Come si può vedere dalla fig. 7.4(a), per entrambe le tipologie di lega, i campioni "lisci" e

“lisci+HF” mostrano un valore di $S_{ku} < 3$, mentre tutti i campioni sabbiati e sabbiati/mordenzati presentano un valore di $S_{ku} > 3$, ciò significa che la forma dei picchi cambia completamente dopo il trattamento di sabbiatura. I campioni sabbiati, d'altra parte, mostrano un cambiamento della forma dei picchi a seconda della durata del trattamento, ma, l'attacco acido sembra essere più efficace su Ti Gr2 anziché su Ti Gr4, come già verificato in precedenza.

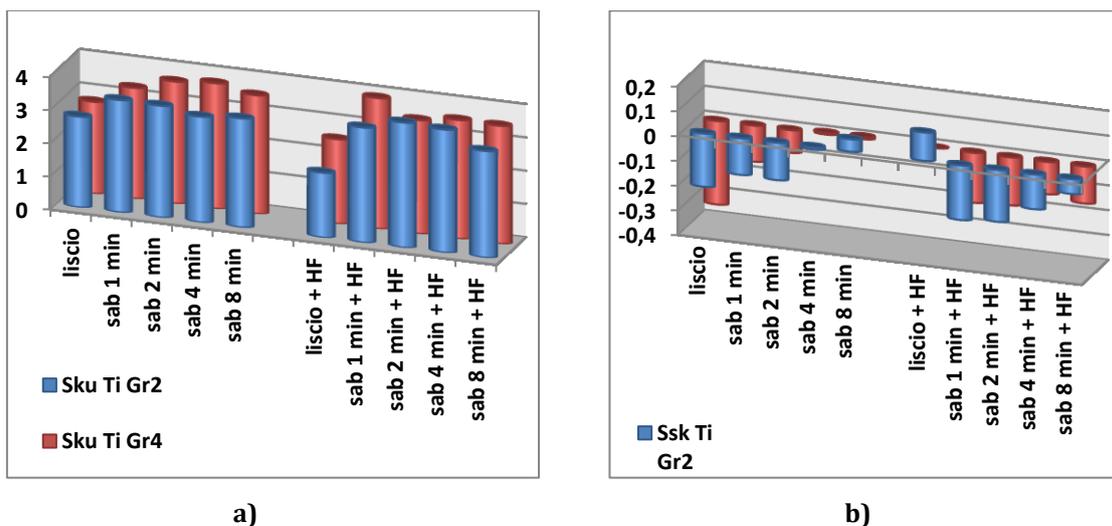


Figura 7.4: Valutazione del parametro S_{ku} (a) e S_{sk} (b) per i campioni Ti Gr2 e Ti Gr4 a valle dei vari trattamenti subiti.

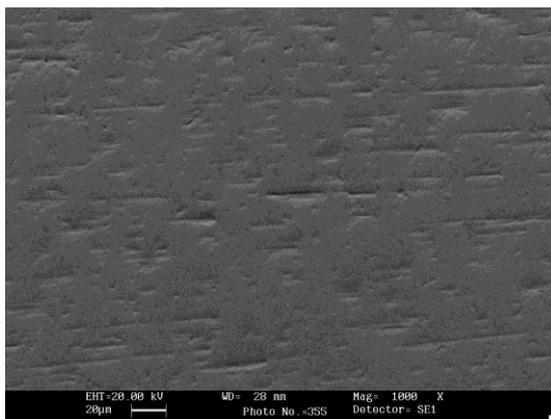
Infine viene analizzato il parametro S_{sk} (fig.7.4b), che, come detto, è una misura della simmetria del profilo in relazione alla sua linea media. Se questo parametro assume valori negativi, la superficie presenta una distribuzione di rugosità con più valli che picchi, al contrario se risulta positiva.

Come riportato nella letteratura medica è ^[49], le superfici con S_{sk} negativi sono preferibili dal momento che l'interazione tra impianto e tessuti è più efficace e riduce i periodi di riabilitazione. I valori di S_{sk} risultano di notevole interesse, dal momento che evidenziano come la durata del trattamento di sabbiatura influisce sulla micro topografia della superficie. Infatti S_{sk} mostra valori negativi per tutti i campioni, a meno dei campioni Ti Gr2 e Ti Gr4 mordenzati e di quelli Ti Gr2 sabbiati per più di 4 minuti, che mostrano un $S_{sk} > 0$. Aumentando, quindi, la durata del trattamento di sabbiatura si determina un aumento dei valori S_{sk} , ossia del numero dei picchi (rispetto alle valli) sulla superficie.

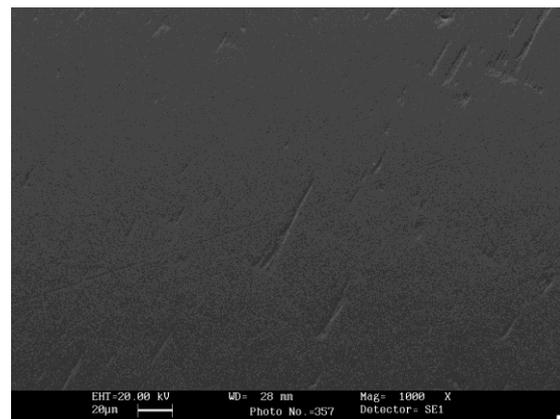
Inoltre si nota che l'azione dell'acido sui campioni sabbiati provoca la riduzione di altezza dei picchi (come si è visto discutendo i risultati relativi al parametro S_a), ma nel contempo ne aumenta il numero come dimostrano i valori negativi di S_{sk} , sia per Ti Gr2 che per Ti Gr4. La mordenzatura sui campioni lisci, invece, induce numerosi picchi, mostrando valori positivi di S_{sk} , per ambedue le tipologie di lega (campione "liscio+HF", tab. 7.3).

7.1.3 Analisi morfologica

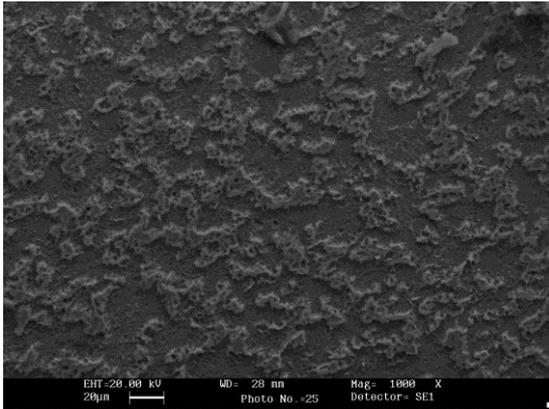
Le immagini al Microscopio a Scansione Elettronica (SEM) confermano i risultati ottenuti e dalla caratterizzazione elettrochimica e dalle prove di rugosità. In particolare, i campioni Ti Gr2 e Ti Gr4 "liscio" (fig. 7.5a e 7.5b, rispettivamente), mostrano una superficie abbastanza "flat", anche se il campione Ti Gr2 presenta alcune "valli" a causa dei processi di produzione. Come già riscontrato nelle prove elettrochimiche, il trattamento di mordenzatura altera la morfologia della superficie piana producendo molti picchi (fig. 7.5c e fig. 7.5d). La topografia, invece, creata dal trattamento di sabbiatura è decisamente più rugosa, rispetto alla sola mordenzatura, come mostrato in fig. 7.5e e 7.5g ("sab 1 min" Ti Gr2 e "sab 8 min" Ti Gr2, rispettivamente); dalle micrografie SEM, però, non si può valutare l'effetto della durata del trattamento di sabbiatura e della successiva mordenzatura.



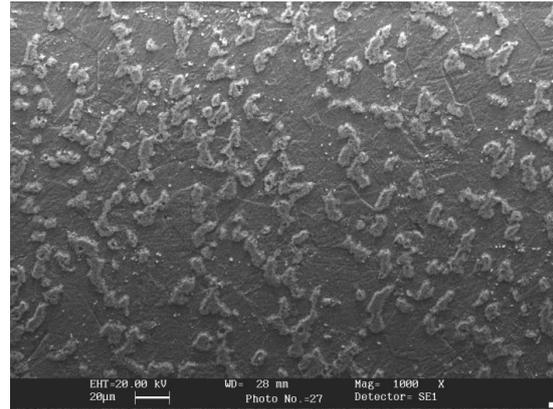
a)



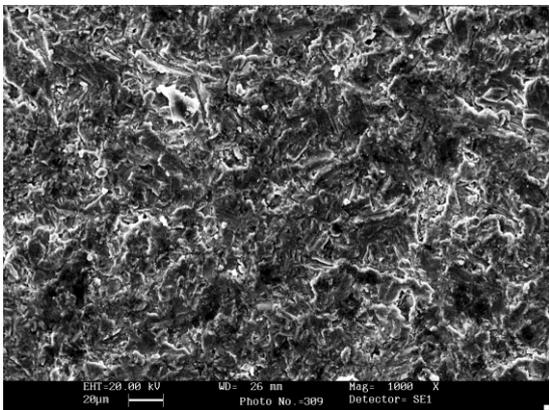
b)



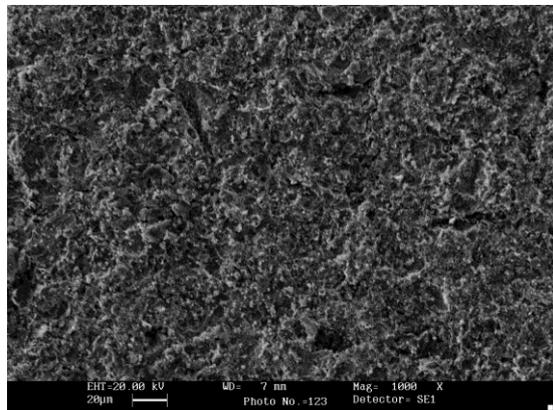
(c)



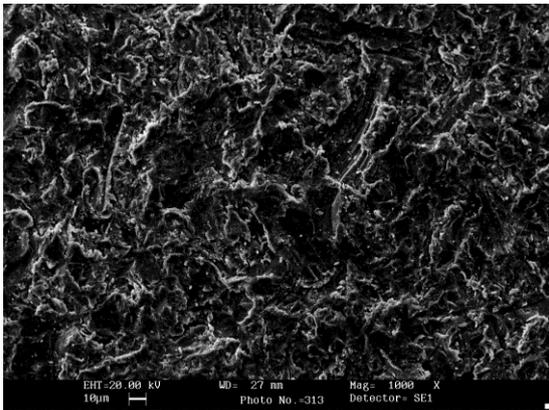
(d)



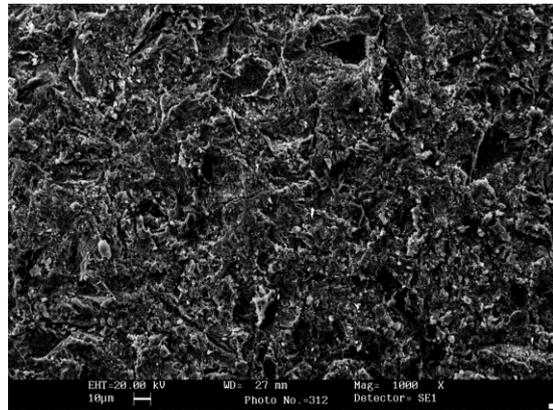
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 7.5: Immagini SEM (1000x) dei campioni Ti Gr2 “liscio”(a), Ti Gr4 “liscio” (b), Ti Gr2 “liscio+HF”(c), Ti Gr4 “liscio+HF”(d), Ti Gr2 “sab 1min”(e), Ti Gr2 “sab 1min+HF”(f), Ti Gr2 “sab 8min”(g), Ti Gr2 “sab 8min+HF”(h).

7.2 Campioni anodizzati

Campioni in lega di Ti Gr2, opportunamente pretrattati, sono stati anodizzati a temperatura ambiente utilizzando tre diverse soluzioni elettrolitiche, una di natura inorganica e le restanti di natura organica, al fine di ottenere uno strato di nanotubi di ossido di titanio con diversa morfologia.

7.2.1 Analisi morfologica

I nanotubi di prima generazione, come descritto nel Capitolo 5, posso essere ottenuti in soluzioni acquose contenenti acido fluoridrico. Nel presente lavoro di Dottorato, questa tipologia di nanotubi è stata ottenuta utilizzando una soluzione 1M H_3PO_4 + 0.5%wt HF. Le seguenti immagini SEM mostrano le diverse sezioni dei nanotubi di titanio anodizzati per 1h e 30 minuti.

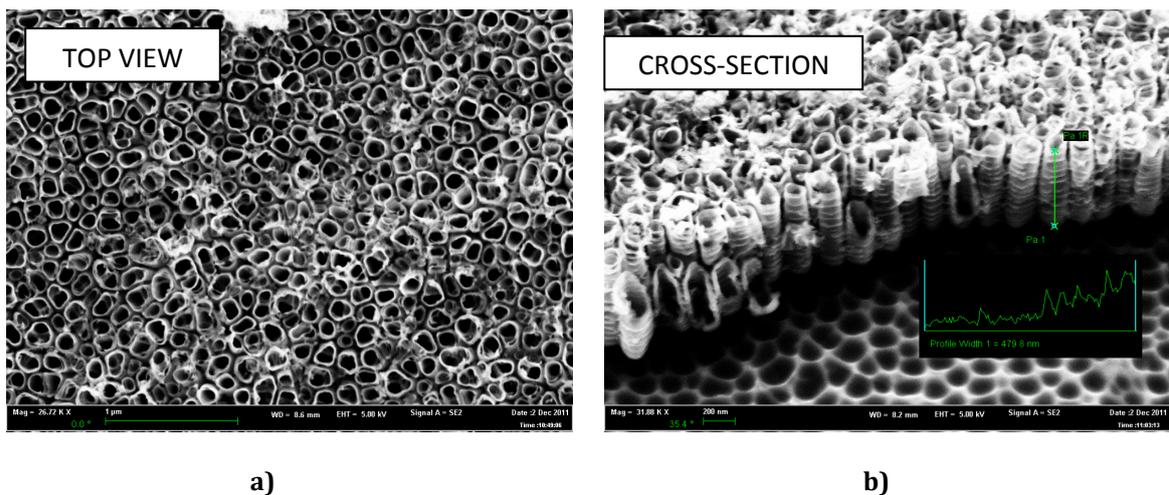


Figura 7.6: Immagini SEM dei nanotubi di titanio ottenuti nella soluzione inorganica 1M H_3PO_4 + 0.5%wt HF: a) vista dall'alto e b) vista in sezione.

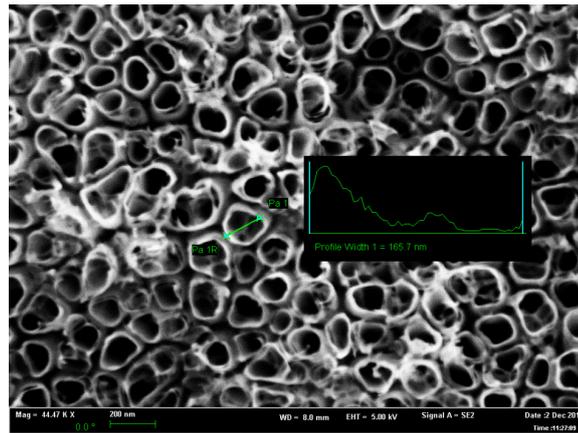


Figura 7.7: Misura del diametro interno dei nanotubi ottenuti nella una soluzione inorganica 1M H_3PO_4 + 0.5%wt HF.

Le lunghezze e i diametri raggiunti sono, rispettivamente, pari a circa 500nm e 150nm, come mostrato nelle figure 7.6 e 7.7, che quindi conferiscono un *aspect ratio* di circa 3,5. Le pareti sono ondulate e presentano una sorta di anelli equamente distribuiti su tutta la lunghezza. Questa particolare struttura è dovuta ad un continuo processo di dissoluzione chimica ed ossidazione dello strato ricco di ioni F^- (FLR), che si genera sul bottom e tra i nanotubi, a causa della elevata presenza di acqua ed alle oscillazioni di corrente^[20]. Inoltre si può notare che sul top i nanotubi sono aperti, mentre da immagini SEM non riportate, si vede che sul bottom sono chiusi.

Per studiare l'influenza dell'area di anodizzazione, è stata effettuato il trattamento di ossidazione anodica su un'area maggiore, pari a 5.3cm².

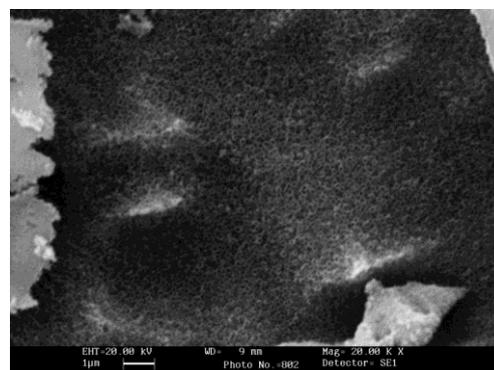


Figura 7.8: Immagine SEM dei nanotubi di titanio ottenuti nella soluzione inorganica 1M H_3PO_4 + 0.5%wt HF su un'area di 5.3 cm².

Anche in questo caso la lunghezza massima raggiunta è di circa 500nm e i diametri di circa 160nm, pertanto l'area di anodizzazione non ha alcuna influenza sulla morfologia dei nanotubi.

Al fine di studiare l'influenza della composizione dell'elettrolita sulla formazione dei nanotubi, sono state utilizzate due tipologie di soluzioni organiche, ovvero una soluzione a base di metanolo con l'aggiunta di HF(50% vol CH₃OH+ 1%wt HF) e una soluzione a base di etilenglicole con l'aggiunta di fluoruro di ammonio, come fornitore di ioni F⁻ (Etylenglycol+0.5%wt NH₄F + 2,5%vol water).

Utilizzando la soluzione organica a base di metanolo e anodizzando per circa 7h, i nanotubi raggiungono una lunghezza di circa 55 μm, ma presentano una struttura non ben definita e i diametri sono pari a circa 130nm, come mostrato nelle immagini SEM (fig. 7.9).

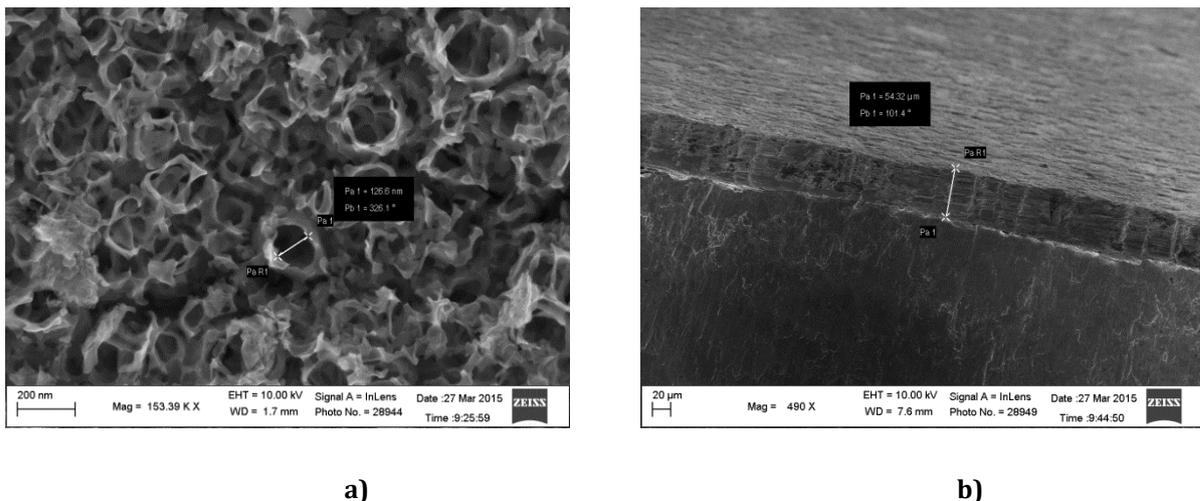


Figura 7.9: Immagine SEM dei nanotubi di titanio ottenuti nella soluzione organica 50% vol CH₃OH+ 1%wt HF.

La soluzione a base di etilenglicole (Etylenglycol+0.5%wt NH₄F + 2,5%vol water), avendo una piccola quantità di acqua, comporta un notevole cambiamento nella morfologia dei nanotubi di titanio. L'utilizzo di soluzioni elettrolitiche viscoso e neutrali, infatti, consente di controllare il processo di anodizzazione, creando due differenti zone lungo i tubi, una più inerta sul top e un'altra chimicamente reattiva sul bottom. L'inibizione della reazione di dissoluzione sul top dei nanotubi permette la formazione

di nanotubi più lunghi. E' pur vero che, con un trattamento di ossidazione anodica in una soluzione organica, come quella utilizzata, sul top accresce uno strato, definito *nanograss*, di fili di titanio disordinatamente intrecciati tra di loro che vanno ad otturare i pori (fig. 7.10a). Sul bottom, invece, i nanotubi sono chiusi e si presentano come in figura 7.10b.

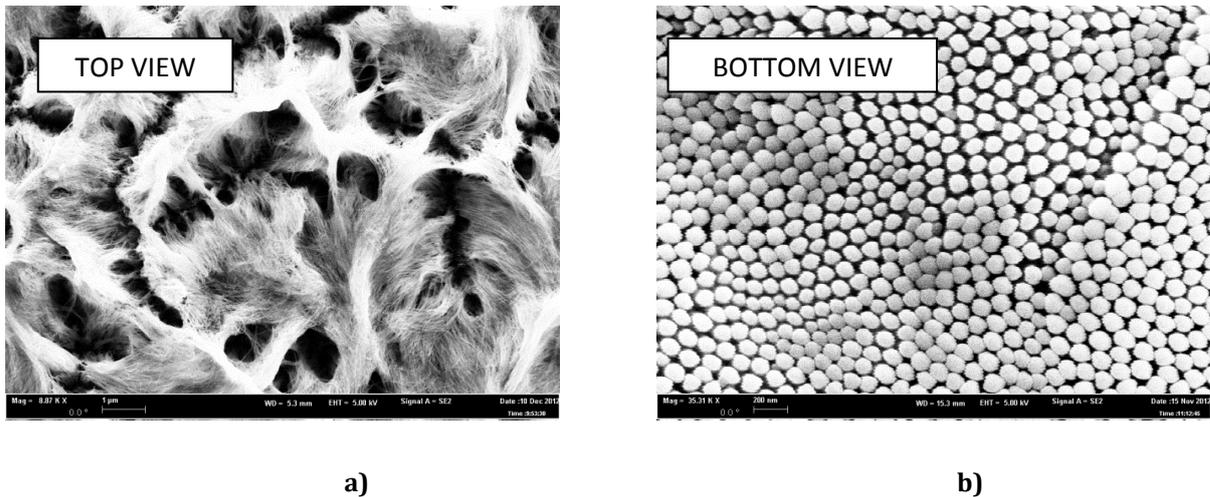


Figura 7.10: Immagini SEM dei nanotubi di titanio ottenuti in una soluzione organica di Etilenglicol+0.5%wt NH_4F + 2,5%vol water: a)nanograss sul top e b)bottom.

Nel presente lavoro di Dottorato è stato effettuato un trattamento di ossidazione anodica utilizzando una soluzione organica a base di etilenglicole con uno 0.5%wt NH_4F e con 2,5%vol di acqua e variando il tempo di anodizzazione. In particolare, è stato fissato un tempo di 8h, di 18h e di 24h, al fine di valutare l'influenza del tempo di trattamento di anodizzazione sulla morfologia dei nanotubi.

Nel caso di un tempo di processo pari a 8h, i nanotubi presentano un diametro di circa 60nm e una lunghezza di circa $6\mu\text{m}$, come riportato in figura 7.11.

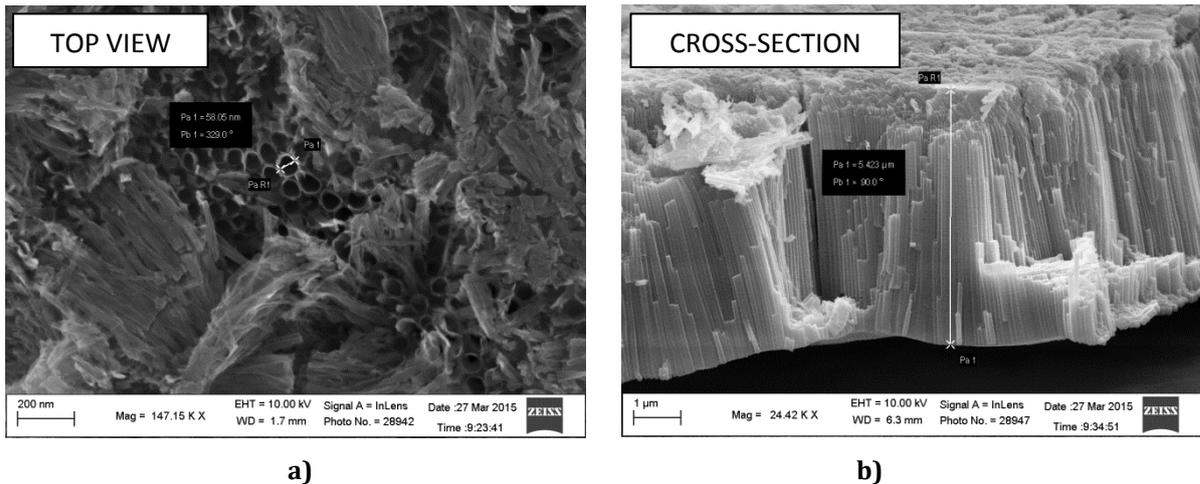


Figura 7.11: Immagini SEM dei nanotubi di titanio ottenuti nella soluzione organica Etylenglycol+0.5%wt NH₄F+ 2,5%vol water per un tempo di anodizzazione pari a 8h: a) vista dall'alto e b) vista in sezione

Anodizzando per un tempo pari a 18h, invece, i nanotubi hanno diametri di circa 80nm e lunghezze di circa 8 μm (fig. 7.12).

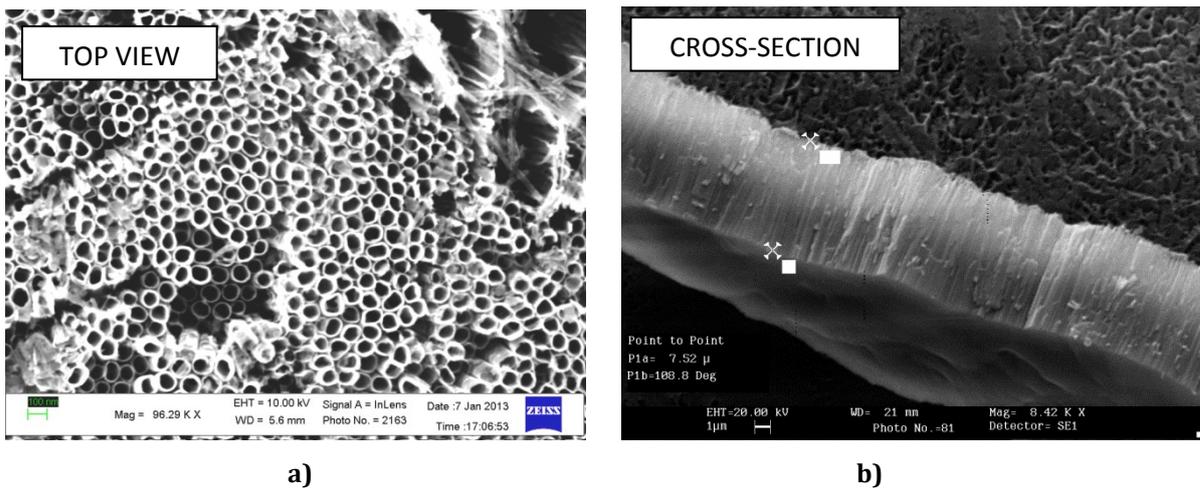


Figura 7.12: Immagini SEM dei nanotubi di titanio ottenuti nella soluzione organica Etylenglycol+ 0.5%wt NH₄F+ 2,5%vol water per un tempo di anodizzazione pari a 18h: a) vista dall'alto e b) vista in sezione

L'utilizzo di soluzione organica per una durata di 24h, continua a creare sul top lo strato di nanoglass e ad aumentare la lunghezza dei nanotubi fino a circa 12 μm.

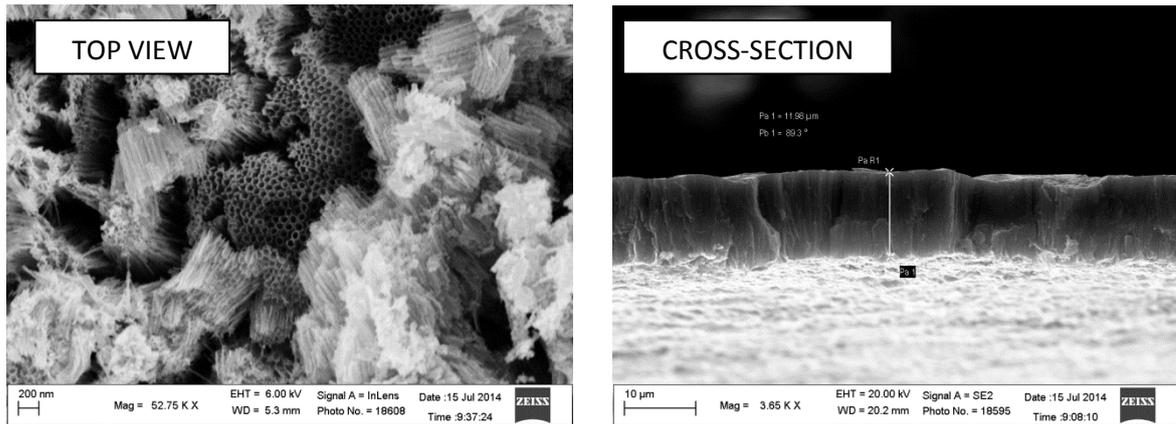


Figura 7.13: Immagini SEM dei nanotubi di titanio ottenuti nella soluzione organica Etylenglycol+ 0.5%wt NH₄F+ 2,5%vol water anodizzati per 24h: a) vista dall'alto e b) vista in sezione.

Le pareti dei nanotubi, però, continuano in ogni caso ad essere ondulate, indice del fatto che la quantità di acqua presente in soluzione è ancora troppo alta.

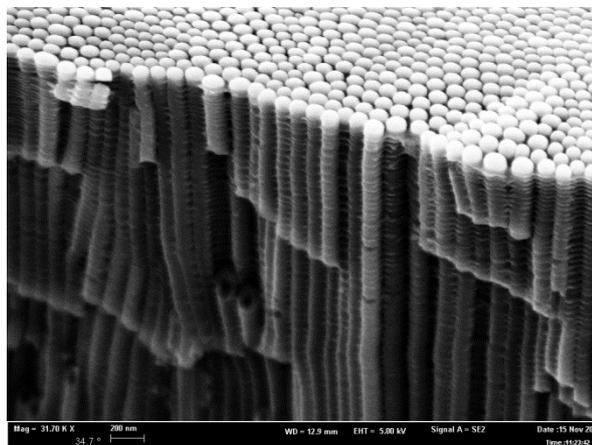


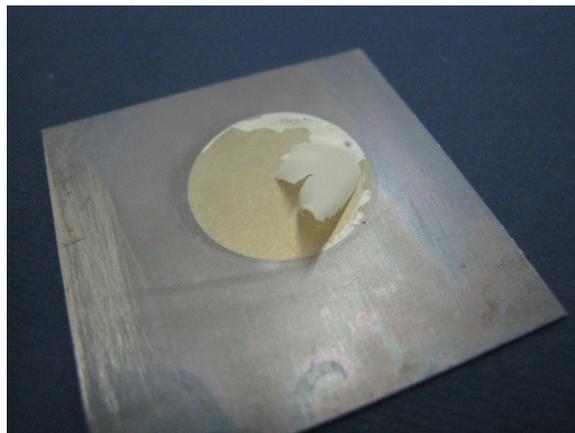
Figura 7.14: Struttura ondolata delle pareti dei nanotubi anodizzati in una soluzione organica Etylenglycol+ 0.5%wt NH₄F+ 2,5%vol water.

In tabella 7.4 sono riportate i valori delle lunghezze e dei diametri ottenuti al variare della composizione dell'elettrolita e della durata di trattamento.

Tabella 7.4: Valori delle lunghezze e dei diametri ottenuti variando alcuni parametri del processo.

CAMPIONI	SOLUZIONE	VOLTAGGIO (V)	TEMPO (H)	LUNGHEZZA (μm)	DIAMETRO (nm)
NT inorg	1M H_3PO_4 + 0.5%wt HF	30	1.5	0.5	150
NT org1	50% vol CH_3OH + 1%wt HF	30	8	55	130
NT org2 8h	Etylenglycol+ 0.5%wt NH_4F + 2,5%vol water	30	8	6	60
NT org2 18h	Etylenglycol+ 0.5%wt NH_4F + 2,5%vol water	30	18	8	70
NT org 24h	Etylenglycol+ 0.5%wt NH_4F + 2,5%vol water	30	24	12	80

Per l'eliminazione dello strato di nanograss presente sul top dei nanotubi è stato effettuato il procedimento illustrato nel capitolo 5, ovvero ad una prima anodizzazione a 20V per 20 minuti in una soluzione inorganica 1M di H_2SO_4 è seguito un trattamento termico in forno a 700°C per 1 ora. Successivamente si è effettuata l'anodizzazione nella soluzione organica di etilenglicole+0.5%wt NH_4F + 2,5%vol acqua e, a fine processo, il campione è stato sciacquato con acqua bidistillata. Quest'ultimo passaggio ha consentito il distacco dell'ossido sacrificale, come mostrato in figura 7. 15.

**Figura 7.15:** Ossido "sacrificale" staccato dal substrato di titanio.

7.2.2 Prove di polarizzazione potenziodinamica

Al fine di valutare l'influenza della presenza dello strato di nanotubi sul substrato di titanio sulla resistenza a corrosione sono state eseguite prove di polarizzazione potenziodinamica in una soluzione di Hank. In particolare sono stati caratterizzati i campioni NT inorg, NT org2 8h e 18h senza lo strato di nanograss sul top dei nanotubi, ed il titanio tal quale, TQ.

Dalle misure di polarizzazione potenziodinamica, riportate in figura 7.15, è possibile notare che le curve dei campioni anodizzati hanno un andamento tipico della formazione di ossido in superficie, come discusso nel capitolo 5. La velocità di corrosione del campione anodizzato NT inorg è più bassa del campione tal quale TQ, indice ciò di una migliore resistenza a corrosione. Il range di passività dell'NT inorg, d'altronde, è più ristretto, ciò vuol dire che l'ossido formato utilizzando una soluzione inorganica è meno stabile di quello formato utilizzando una soluzione organica. I campioni NT org 8h e 18h mostrano comportamenti analoghi, pertanto la differente lunghezza dei nanotubi non ha alcuna influenza sul comportamento a corrosione quando questa supera qualche μm .

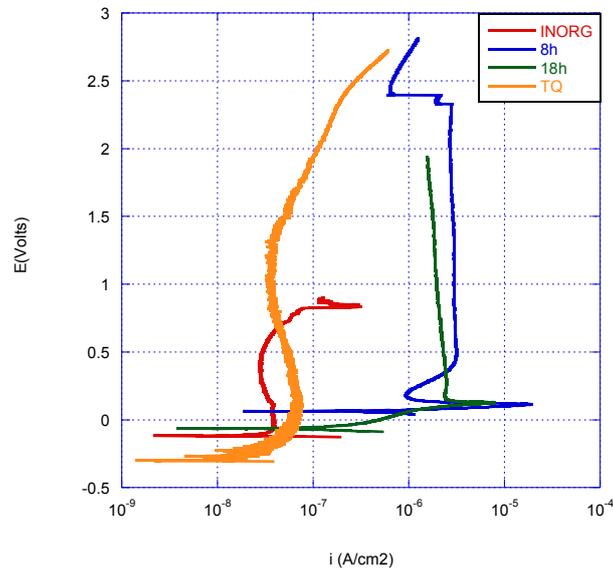


Figura 7.16: Confronto comportamento anodico dei campioni in soluzione di Hank a temperatura ambiente.

7.2.3 Misure di Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica

Le prove di EIS su campioni NT inorg, NT org 2 8h ed NT org2 18h con e senza nanograss, sono state eseguite in una soluzione di Hank, imponendo una tensione di 5mV rispetto all'OCP, per un tempo di immersione pari a 15giorni.

Nelle figure 7.17, 7.18 e 7.19 sono riportati gli spettri ottenuti per i campioni NT inorg, NT org2 8h e 18h senza nanograss, rispettivamente. In figura 7.19, invece, sono riportati gli spettri ottenuti per il campione NT org 18h con nanograss.

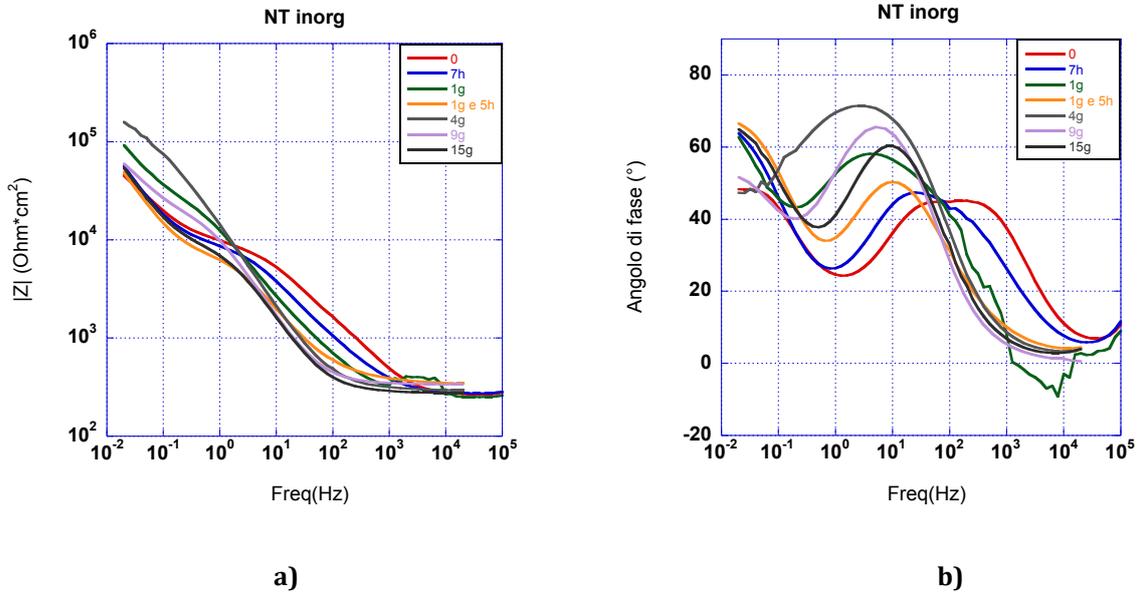


Figura 7.17: a) Modulo dell'impedenza e b)angolo di fase del campione NT inorg.

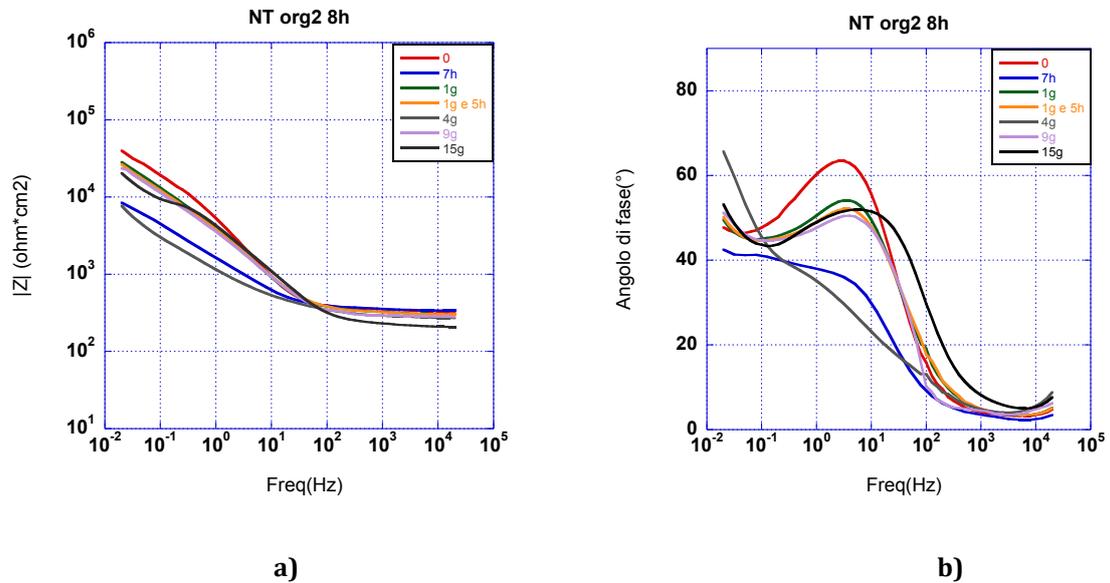


Figura 7.18: a) Modulo dell'impedenza e b)angolo di fase del campione NT org2 8h senza nanograss.

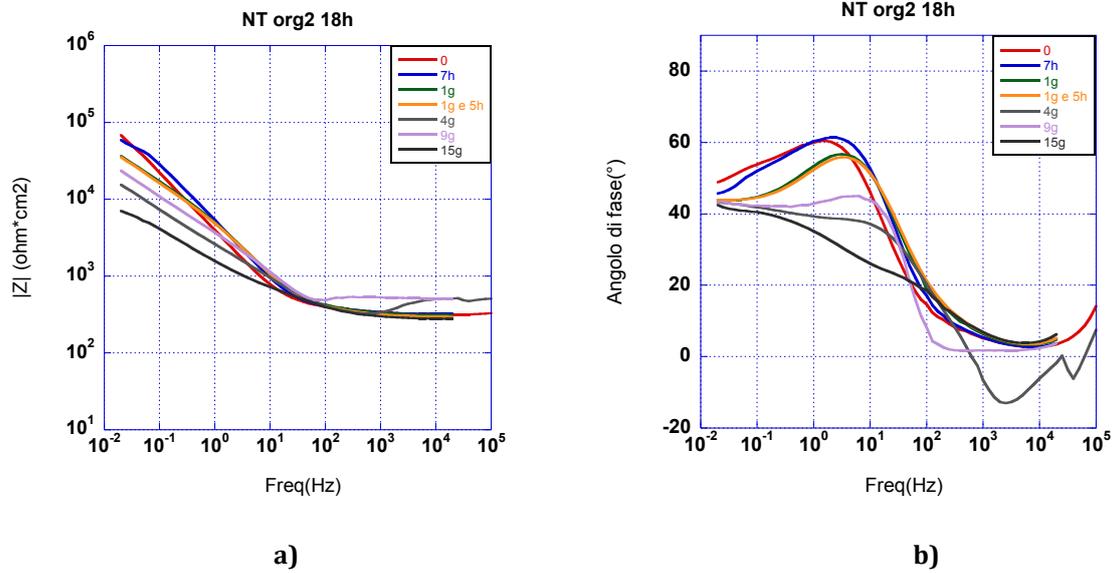


Figura 7.19: a) Modulo dell'impedenza e b)angolo di fase del campione NT org2 18h senza nanograss.

E' possibile notare come i campioni NT inorg abbiano un migliore comportamento, con un valore maggiore dell'impedenza, rispetto ai campioni NT org 8h e 18h senza nanograss. Inoltre la presenza di due costanti di tempo indica la presenza di due interfacce, ovvero l'interfaccia soluzione elettrolitica-ossido di titanio e l'interfaccia ossido di titanio-metallo.

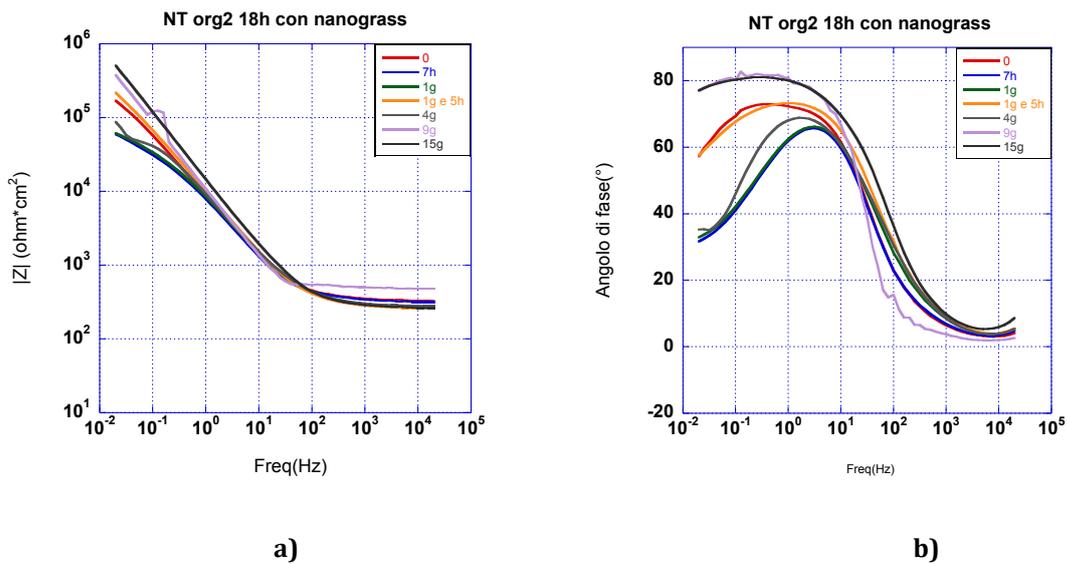


Figura 7.20: a) Modulo dell'impedenza e b)angolo di fase del campione NT org2 18h con nanograss.

Confrontando, invece, gli spettri del campione NT org2 18h senza nanograss con lo stesso campione ma con lo strato di nanograss (NT org2 18h con nanograss) sul top dei nanotubi, si vede come questo ha un evidente effetto barriera, come mostrato dagli spettri in figura 7.19. Il modulo dell'impedenza raggiunge valori superiori rispetto al campione senza nanograss, con una pendenza molto prossima a -1, indice di un comportamento più capacitivo che resistivo, come confermato dall'angolo di fase (fig. 7.20b) che aumentando nel tempo raggiunge quasi i 90° dopo 15 giorni. Questo è indice di una migliore resistenza a corrosione offerta dai nanofili che ricoprono la superficie dei nanotubi.

Modellazione tramite circuiti equivalenti

I sistemi elettrochimici possono essere modellati con *circuiti equivalenti* costituiti prevalentemente da resistori e condensatori, e più raramente da induttanze o impedenze particolari quali ad esempio l'impedenza a fase costante CPE (Constant Phase Element) e l'impedenza di Warburg. Soltanto una corretta interpretazione dei fenomeni fisici che caratterizzano il sistema può condurre ad una corretta modellazione. Nel caso in esame, utilizzando il programma ZView™ e EIS Analyser, è stato preso in considerazione per primo uno schema molto semplice che tenesse conto della struttura del sistema in esame, caratterizzato dall'aver uno strato nanotubolare poroso più esterno e uno strato compatto e denso più interno. Quando la soluzione elettrolitica viene messa a contatto con il campione, è possibile individuare due interfacce, l'interfaccia soluzione-ossido e l'interfaccia ossido-metallo (fig.7.21).

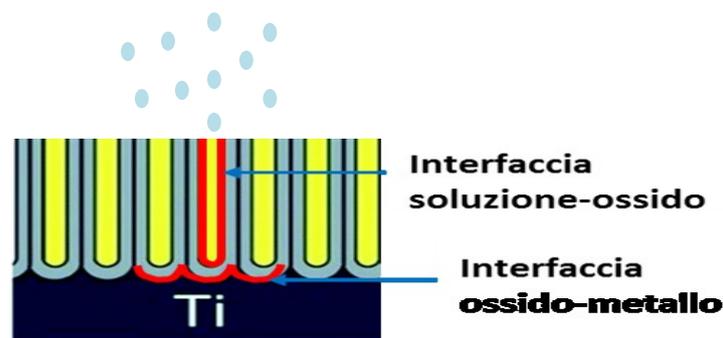


Figura 7.21: Rappresentazione schematica dell'ossido di titanio nanotubolare.

Il primo di questi circuiti è costituito da un circuito R(RC)(RC):

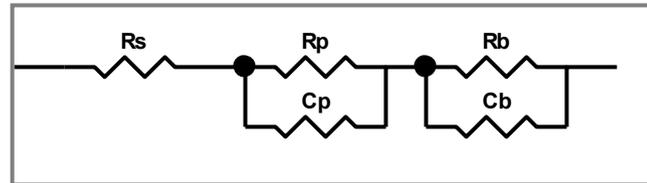


Figura 7.22:Circuito equivalente (R(RC)(RC))usato per fittare gli spettri EIS.

dove con R_s si intende la resistenza della soluzione, R_p la resistenza dello strato più esterno poroso e con R_b la resistenza dello strato più interno.

Il fitting, utilizzando il programma ZView™, di tale modello circuitale ha fornito per tutti e tre le tipologie di campioni al tempo $t=0$, i seguenti risultati:

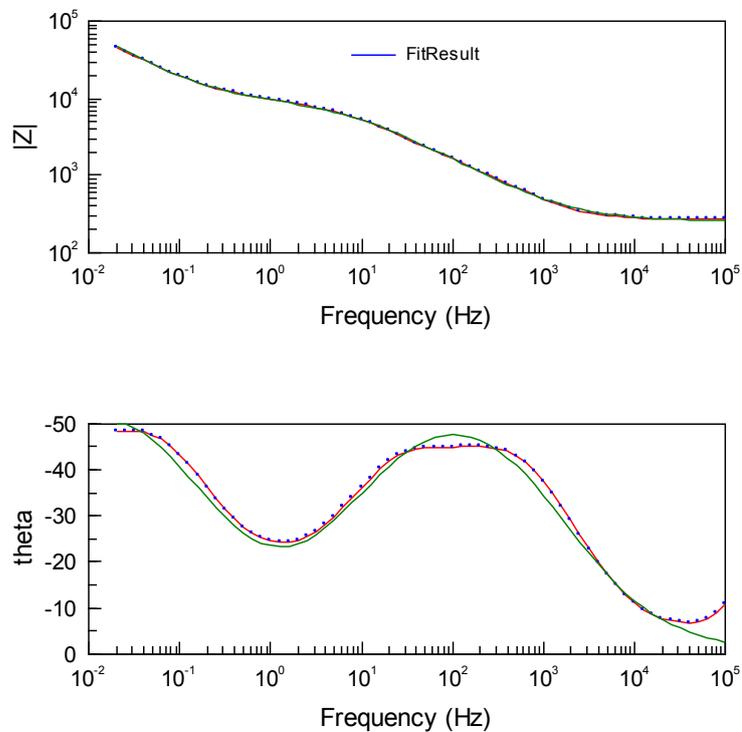


Figura 7.23: Fitting dei diagrammi di Bode utilizzando un circuito equivalente del tipo R(RC)(RC).

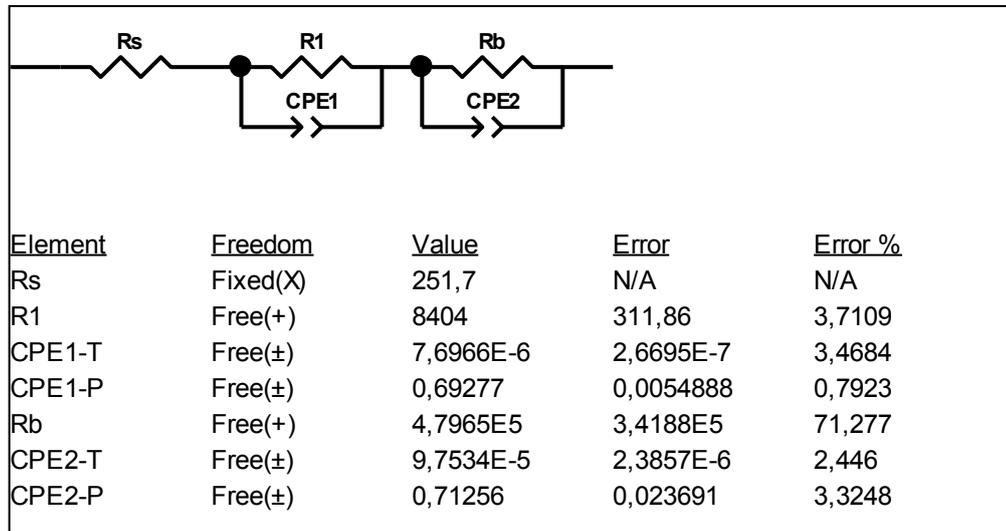


Figura 7.24: Fitting dei diagrammi di Bode utilizzando un circuito equivalente del tipo R(RC)(RC).

Come si può notare in figura 7.21 il fitting dei dati non è ottimale, infatti R_b ha un errore elevato(fig. 7.24).

Allora, è stato utilizzato un secondo tipo di circuito equivalente:

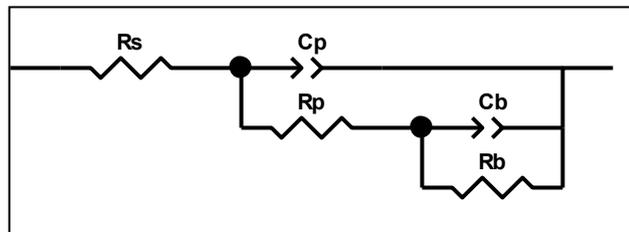


Figura 7.25: Circuito equivalente (R(CR(CR)))usato per fittare gli spettri EIS.

Ma anche in questo caso il fitting non è ottimale(fig. 7.26) ed otteniamo un valore di errore su R_b molto grande (fig. 7.27).

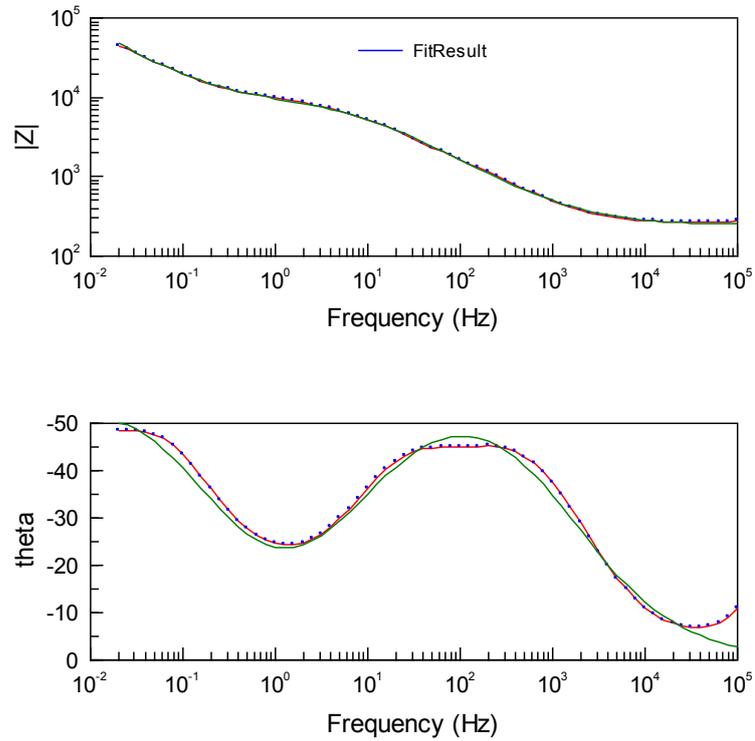


Figura 7.26: Fitting dei diagrammi di Bode utilizzando un circuito equivalente del tipo R(RC)(RC).

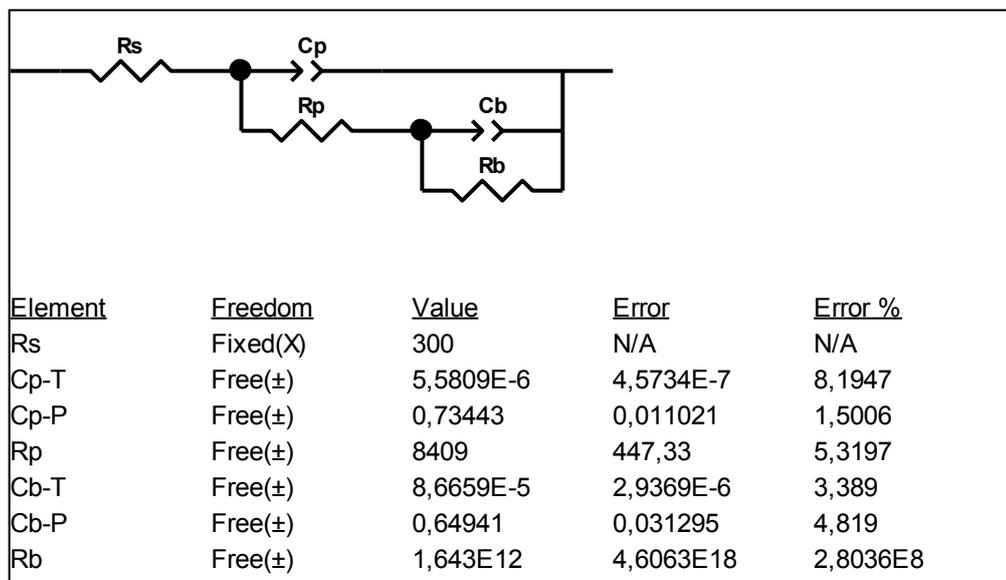


Figura 7.27: Fitting dei diagrammi di Bode utilizzando un circuito equivalente del tipo R(CR)(CR).

Visto i risultati, in un secondo momento, analizzando meglio la fenomenologia fisica del sistema, ci si è accorti che bisognava probabilmente tener conto della struttura più complessa dei nanotubi, ovvero del fatto che i pori hanno un diametro maggiore dello spessore delle pareti, per cui la soluzione va all'interno dei pori con una resistenza $R_{s,pore}$, e che come interfaccia va considerata anche quella riportata in rosso nella figura 7.28:

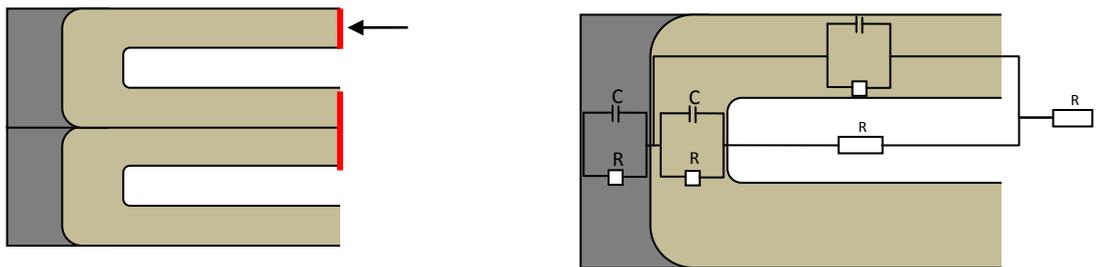


Figura 7.28: Schematizzazione del circuito equivalente utilizzato.

In realtà, più che una resistenza come elemento circuitale all'interno dei pori, è opportuno considerare un elemento di Warburg per tener conto dei fenomeni diffusivi che avvengono all'interno di essi. L'impedenza di Warburg è dipendente dalla frequenza, infatti a valori alti di frequenza, ha valori esigui, poiché le specie che possono diffondere sono poco mobili. Mentre, la sua importanza si fa sentire a bassa frequenza proprio perché le specie possono diffondere con maggiore facilità.

In effetti, utilizzando questo modello di circuito il fitting, eseguito con il programma EIS Analyser, restituisce buoni risultati, ma ancora non ottimali.

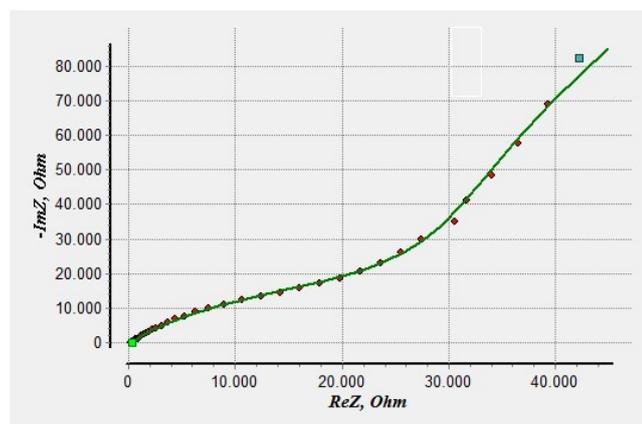


Figura 7.29: Fitting del diagramma di _Nyquist per il campione NT inorg a t=0.

Pertanto, un altro modello preso in considerazione, è il Transmission line model (TLM)^[50]:

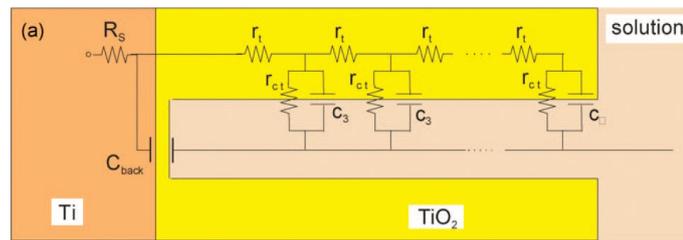


Figura 7.30: Modello di circuito equivalente "transmission line".

Questo modello, in realtà, pur tenendo conto della complessità della struttura, risulta più difficile da utilizzare visto il copioso numero di variabili che entrano in gioco.

Dunque, la Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica è senza dubbio una tecnica utile per la caratterizzazione elettrochimica. E' un tipo di indagine non distruttiva, e questo ne costituisce uno dei principali vantaggi. Ma la complessità della struttura nanotubolare, richiede un maggior approfondimento dei fenomeni fisici/chimici che si verificano quando i nanotubi vengono in contatto con una soluzione elettrolitica.

7.2.4 Analisi XRD

Da misure di XRD, effettuate sui campioni NT inorg, NT org2 8h e 18h senza nanoglass, si riscontra sicuramente la presenza di ossido di titanio in superficie ma non è possibile riscontrare una evidente differenza tra i vari tipi di campioni, come riportato nei seguenti grafici(fig. 7.31, 7.32, 7.33)

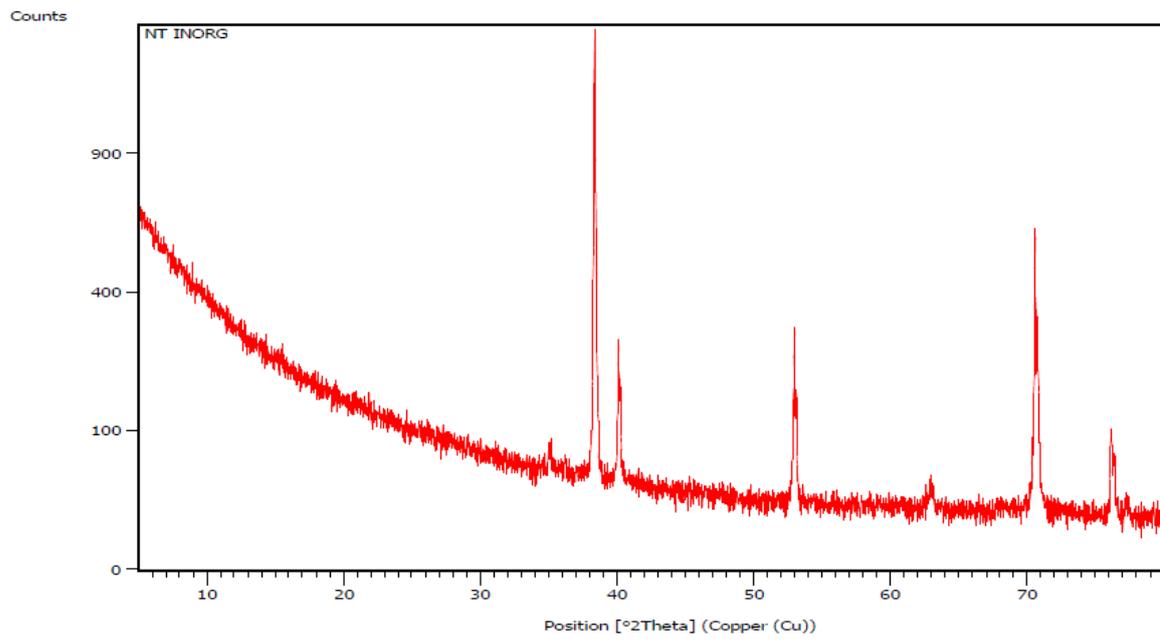


Figura 7.31: Analisi XRD per il campione NT inorg.

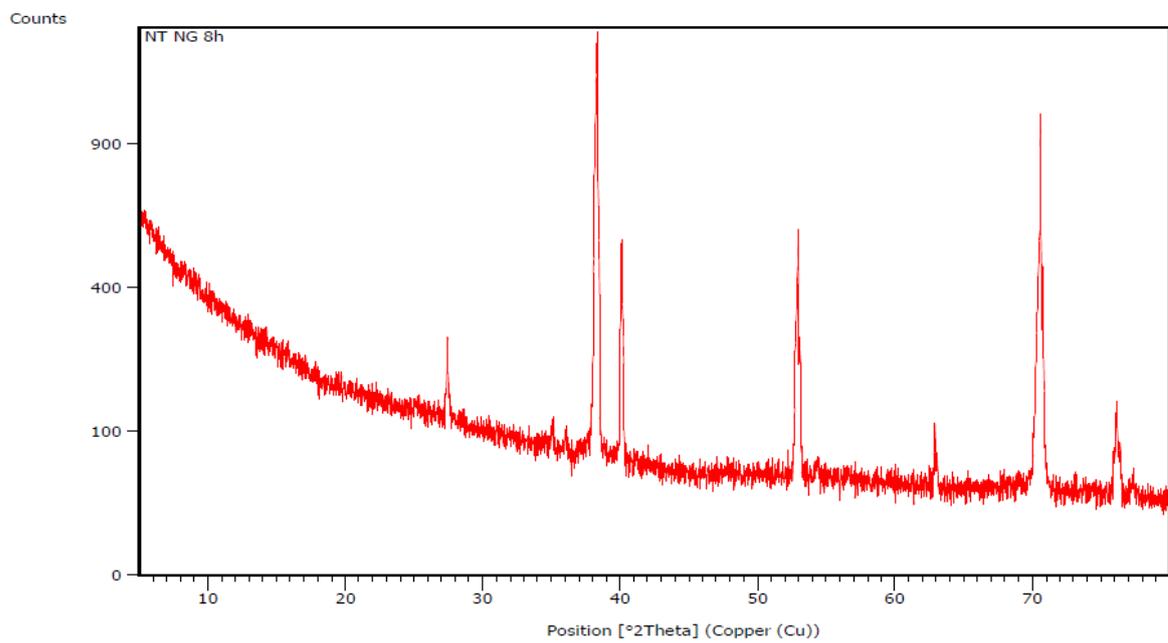


Figura 7.32: Analisi XRD per il campione NT org2 8h senza nanograss.

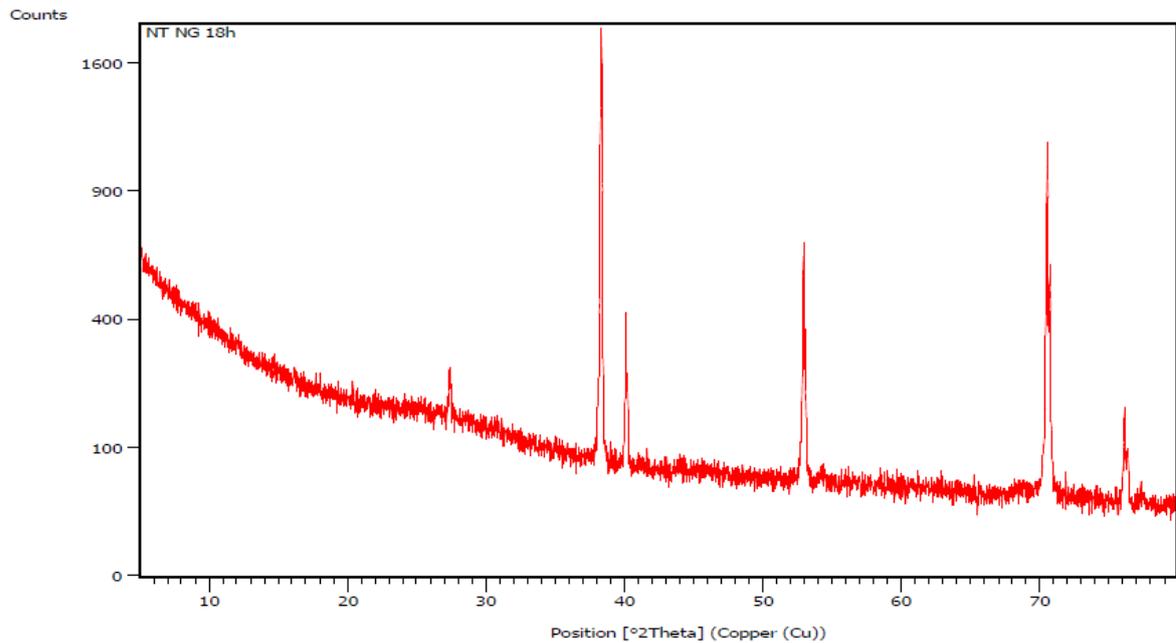


Figura 7.33: Analisi XRD per il campione NT org2 18h senza nanograss.

7.2.5 Test di drug delivery

I test di drug delivery sono stati condotti sui campioni NT inorg e sui campioni di titanio tal quale, TQ. Questi sono stati caricati con una molecola di controllo fluorescente, la Rodamina6G, per provare se effettivamente i provini ricoperti da ossido nanotubolare la trattenessero per più tempo rispetto al titanio tal quale. Facendo riferimento al grafico di figura 7.34, in cui è riportata la frazione di molecola eluita normalizzata rispetto al totale inglobato verso la radice quadrata del tempo di osservazione espresso in radice quadrata delle ore, si evince che i campioni ricoperti da ossido nanotubolare controllano il rilascio di molecola in modo migliore; sicontra infatti uno shift rispetto al tempo di quantità di molecola eluita a parità di concentrazione caricata.

Mentre il titanio nanostrutturato dopo un tempo di osservazione di 5 giorni ha rilasciato il 60% delle molecole totali, il tal quale ne ha rilasciato l'80%.

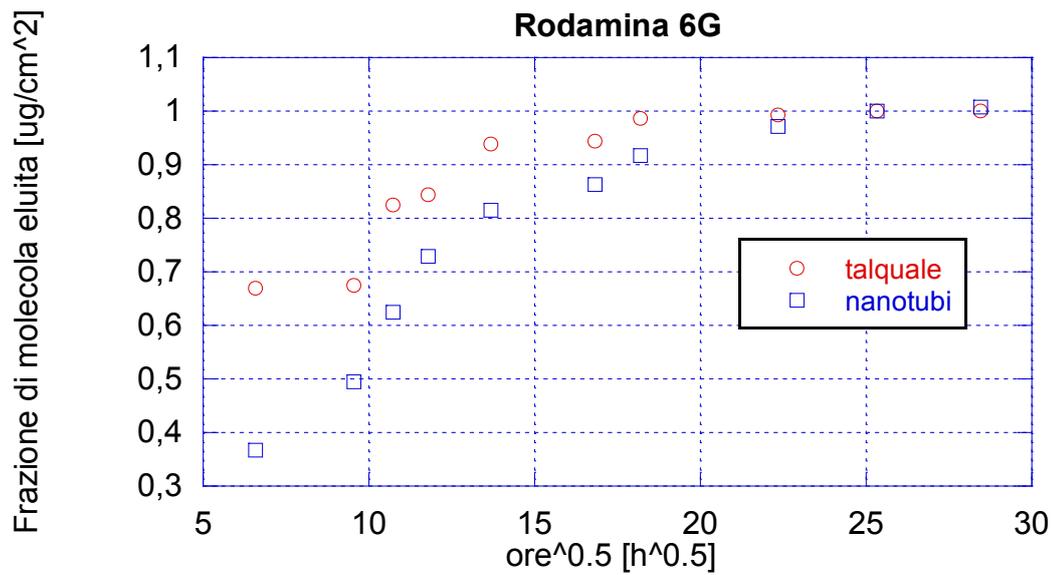


Figura 7.34: Confronto profilo di rilascio di Rodamina 6G tra nanotubi e titanio TQ.

Si è passati quindi allo step successivo caricando i campioni con un farmaco chemioterapico, la Doxorubicina idrocloride, in figura 7.35 è mostrato l'andamento della frazione di farmaco eluito verso la radice quadrata del tempo.

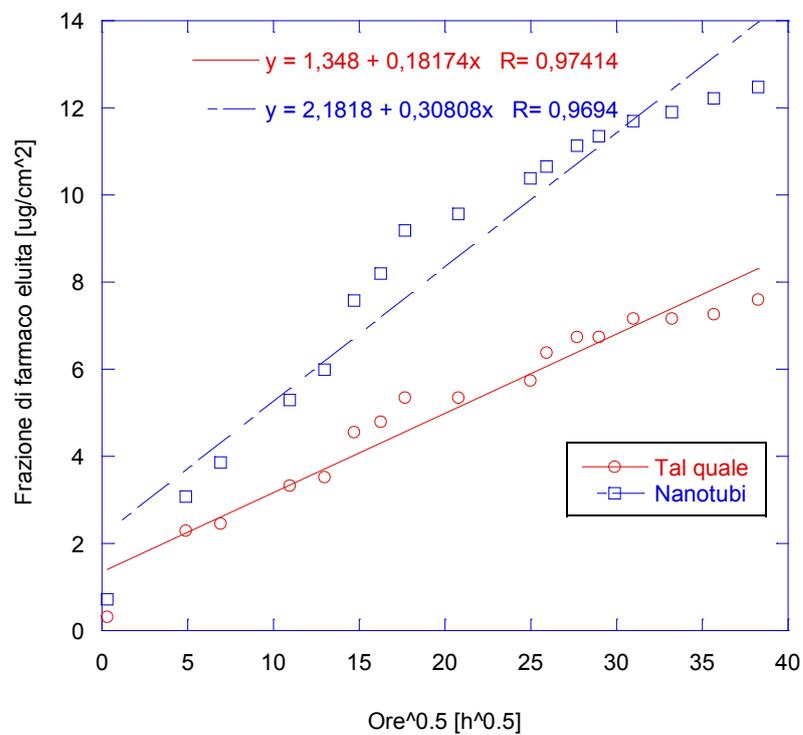


Figura 7.35: Confronto profilo di rilascio di Doxorubicina idrocloride tra nanotubi e titanio TQ.

Dal grafico si nota che a parità di concentrazione di farmaco caricato, i provini ricoperti da ossido nanotubolare trattengono sulla loro superficie più farmaco: il titanio tal quale ne trattiene circa 7 μg mentre i campioni anodizzati ne incapsulano 12 μg .

Normalizzando la quantità di farmaco eluito rispetto al totale si ottiene l'andamento riportato nel grafico di figura 7.36.

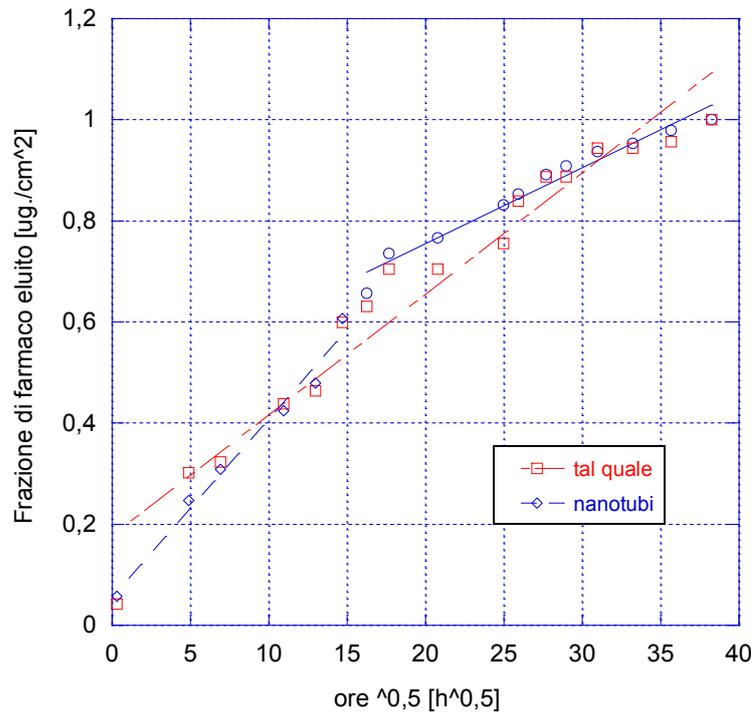


Figura 7.36: Profilo di rilascio di Doxorubicina normalizzato rispetto al totale.

E' chiaro che mentre il meccanismo di diffusione del farmaco dalla superficie di titanio tal quale fa rilasciare l'intera concentrazione di farmaco caricato dopo circa 40 giorni, quello che diffonde dall'interno dei nanotubi continua anche per i giorni successivi. Inoltre, dall'analisi della cinetica di rilascio dei nanotubi si vede chiaramente che esistono due step successivi di velocità di rilascio, un primo che dura 2 settimane, molto più veloce in cui la pendenza della retta che "fitta" i dati sperimentali è maggiore; e un secondo a pendenza più bassa che prosegue per tutta la durata del monitoraggio. Tale comportamento è probabilmente da attribuire al fatto che le prime molecole di farmaco ad abbandonare la superficie sono quelle intrappolate fisicamente nel nanotubo o che sono presenti sulla superficie esterna dell'ossido e che quindi hanno una cinetica molto

veloce, a differenza delle molecole che si sono invece adsorbite chimicamente sulle pareti del nanotubo e che lo abbandonano ad una velocità molto più modesta. Ecco perché una superficie nanotubolare è capace di mantenere un rilascio molto più sostenuto rispetto alla superficie compatta del titanio tal quale.

7.2.6 Test di umidità

Gli ossidi semiconduttori possono essere utilizzati come sensori di gas in quanto modificano la loro resistenza elettrica al variare dell'adsorbimento di molecole di gas sulla loro superficie e quindi al variare della concentrazione di gas nell'ambiente che li circonda. Inoltre è di rilevante importanza che tali ossidi semiconduttori siano caratterizzati da strutture porose in quanto esse possono facilitare la diffusione del gas anche all'interno del poro, esponendo un'alta area superficiale che fa aumentare la sensibilità anche a molecole di grosse dimensioni e a composti organici volatili.

In questo lavoro di Dottorato è stato studiato il carattere resistivo dell'ossido di titanio nanotubolare in presenza di diverse percentuali di umidità relativa.

I campioni NT inorg sono stati sospesi in contenitori contenenti soluzioni a tensione di vapore nota, il tutto è stato sigillato e termostato a 25°C, in quanto si è provato che anche piccole variazioni di temperatura comportano variazioni della risposta elettrica dell'ossido. Effettuando quindi prove di capacità si è giunti a quanto mostrato in figura 7.37.

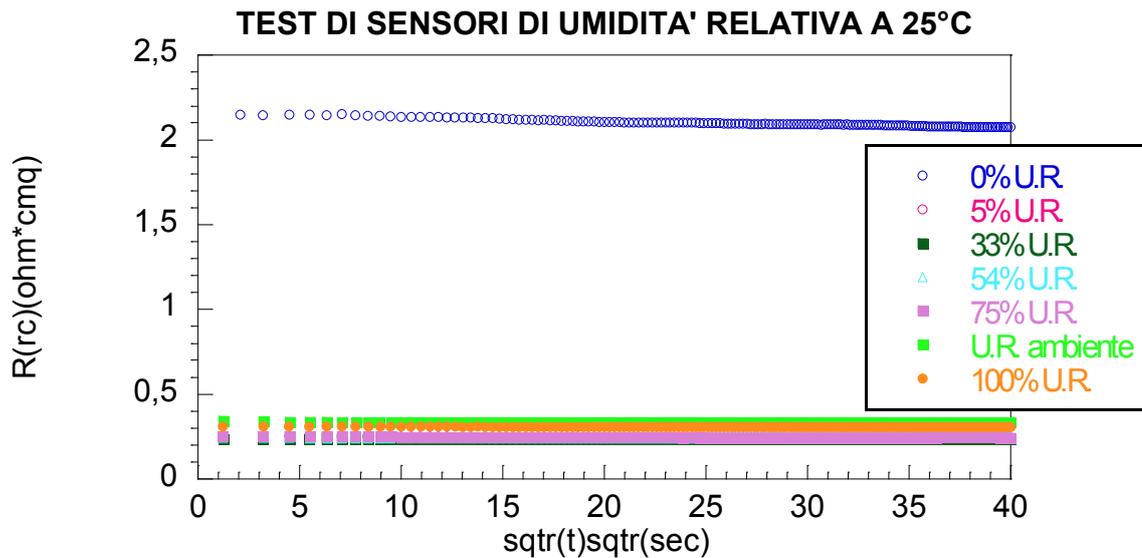


Figura 7.37: Andamento della resistenza elettrica al variare di umidità relativa.

In cui si è dimostrato che l'ossido risponde elettricamente in maniera diversa a seconda se posto in ambiente completamente anidro (0% U.R.) o in ambiente completamente saturo d'acqua (100% U.R.), infatti la sua resistenza elettrica diminuisce all'aumentare della % di umidità relativa. Si è inoltre riscontrato che l'ossido cambia istantaneamente tale risposta elettrica e che anche una sola variazione del 5% di umidità relativa comporta forti cambiamenti del valore della resistenza; valore che resta poi pressoché costante anche aumentando la % di umidità relativa.

Futuro scopo di tale caratterizzazione potrebbe essere quello di testare il range di valori di resistenza a diverse % di umidità relativa, anche minori del 5%, e a diverse temperature per riuscire a comprendere come poter utilizzare tecnologicamente l'ossido di titanio come sensore di umidità relativa.

7.2.7 Prove per l'immobilizzazione di enzimi

I nanotubi di ossido di titanio sono stati caratterizzati come possibili "contenitori" per enzimi, in particolare è stata testata la possibilità di immobilizzare su un substrato di nanotubi di ossido di titanio l'enzima lipasi, esso è un enzima capace di effettuare

l'idrolisi dei lipidi, trasformando i trigliceridi in glicerolo e in acidi grassi, nel processo di lipolisi.

Sono stati immobilizzati sui campioni NT inorg dieci diversi enzimi lipasi ottenuti da varie fonti disponibili commercialmente e se ne è poi letto il carattere di adsorbimento sulla superficie dei campioni.

L'analisi allo spettrofotometro ha permesso di ricavare la curva di taratura riportata in figura 7.38, dove fittando i dati sperimentali si è calcolato un coefficiente di estinzione dell'enzima dall'interno dei nanotubi di ossido di titanio pari a 0,215 ml/mg.

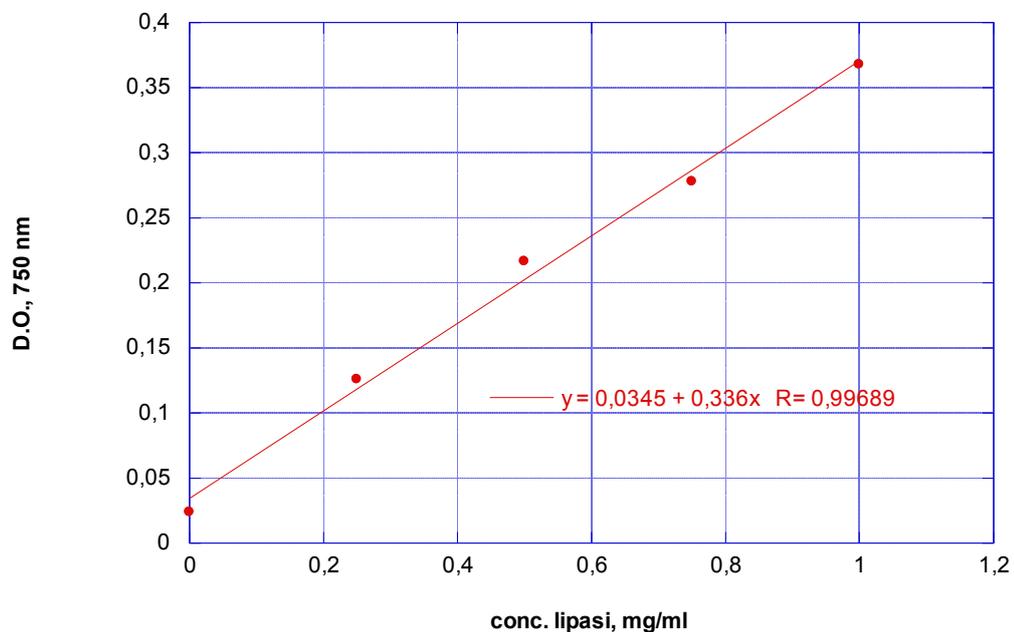


Figura 7.38: Analisi allo spettrofotometro della concentrazione di lipasi adsorbita.

I test effettuati hanno fornito come risultato che la concentrazione di enzima presente nella soluzione in cui è stato immerso il titanio tal quale è stata di 0,73 mg/ml, mentre quella in cui è stato immerso il campione ricoperto di ossido nanotubolare è stata calcolata di 0,64 mg/ml. Da ciò si deduce che la quantità in percentuale di lipasi adsorbita sul titanio tal quale è del 27% mentre quella adsorbita sull'ossido nanotubolare è del 36%.

Dunque la presenza di un campione di titanio ricoperto di ossido nanotubolare determina un incremento della frazione di enzima adsorbito; ciò significa che tale ossido può essere utilizzato per la loro immobilizzazione.

7.2.8 Formazione di nanotubi su campioni con geometria complessa

Ottimizzati i parametri di processo per la soluzione inorganica si è passati allo step successivo anodizzando per 1h e per 1h e 30' in una soluzione 10%wt H_3PO_4 +0,5%wt HF a 25 V, una vite di titanio di grado 2 medicale abitualmente utilizzata in campo odontoiatrico mostrata in figura 7.37 interamente e secondo il particolare anodizzato.



Figura 7.39: Vite in titanio anodizzata.

La formazione dei nanotubi è risultata essere sulla vite trattata per 1h e 30 minuti come dimostrato dalla figura seguente:

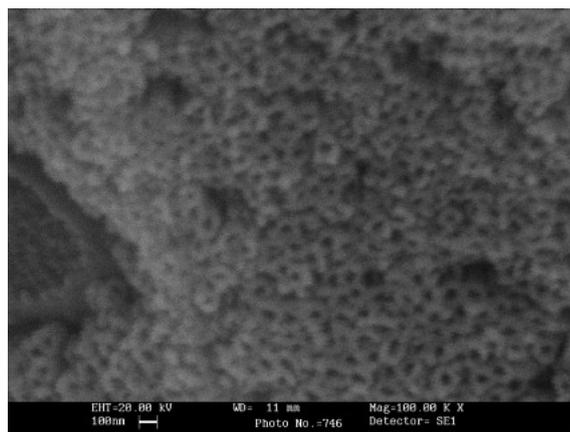


Figura 7.40: Immagine SEM di nanotubi ottenuti su una vite di titanio.

7.2.9 Formazione di membrane

Per la formazione delle membrane in nanotubi di titanio sono state adottate le tecniche A e B, descritte nel capitolo 5. In particolare, utilizzando il metodo A, il campione NT org2 18h, a fine processo di anodizzazione, è stato immerso in un bagno ultrasonico in una soluzione di etanolo per 20 minuti. Questa tecnica, però, non ha fornito il risultato sperato, ovvero il distacco della membrana di nanotubi. Pertanto è stato utilizzato il metodo B, che prevede un repentino aumento del potenziale alla fine del trattamento di anodizzazione. Il trattamento di anodizzazione è stato condotto in soluzione organica per 18h a 30V; alla fine del processo il potenziale è stato aumentato a 100V per 10 minuti. Il successivo risciacquo in acqua bidistillata ha consentito il distacco della membrana. Dalle immagini SEM mostrate in figura 7.39 è evidente come questo metodo abbia consentito anche l'apertura del bottom dei nanotubi.

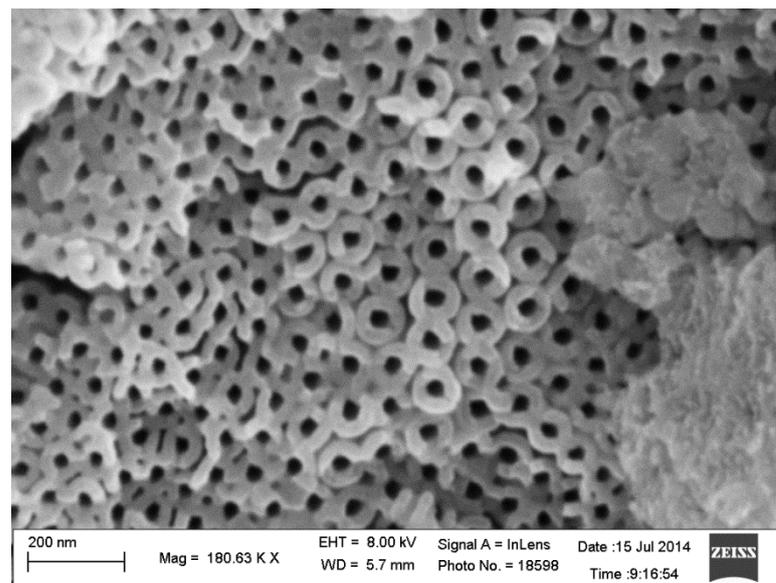


Figura 7.41: Immagini SEM membrana staccata dal substrato per applicazione di un alto potenziale (bottom view)

La misura del diametro del fondo dei nanotubi ha rivelato il diverso spessore delle pareti. Infatti, se sul top il diametro misurato è di circa 70nm, sul fondo il diametro misurato è di circa 50nm.

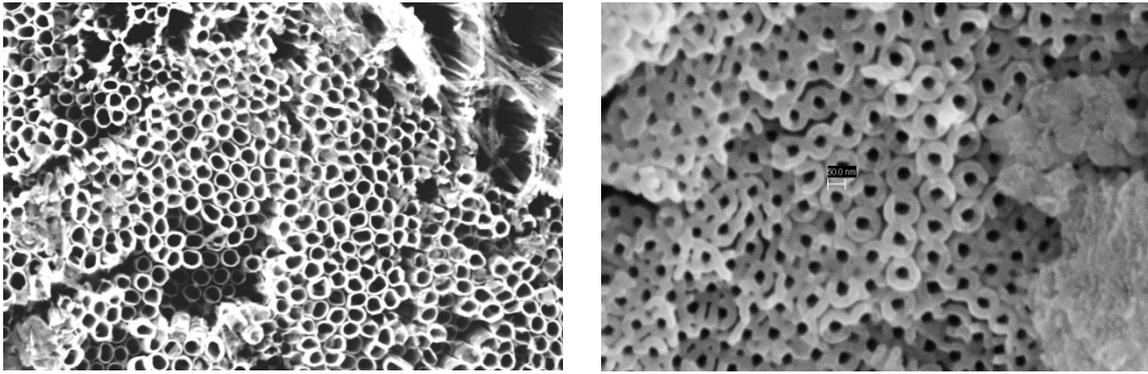


Figura 7.42: Immagini SEM membrana staccata dal substrato per applicazione di un alto potenziale a)top view e b)bottom view.

Ciò vuol dire che le pareti in sezione si presentano come mostrato in figura 7.43.

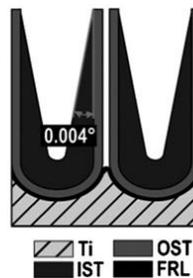


Figura 7.43: Pareti dei nanotubi in sezione.

La membrana ottenuta, seguendo la tecnica B, è riportata della figura seguente.



Figura 7.44: Membrana in nanotubi di titanio ottenuta applicando un elevato potenziale alla fine del trattamento di ossidazione anodica.

Nonostante lo spessore raggiunto, resta un problema fondamentale per questa tipologia di membrane che è la loro fragilità e quindi la difficile manipolazione, che complica le loro possibili applicazioni.

Conclusioni

La sperimentazione effettuata in questa tesi di Dottorato ha riguardato la modifica superficiale del titanio. In particolare, sono stati effettuati trattamenti chimico/fisico su titanio commercialmente puro di grado 2 (Ti Gr2) e di grado 4 (TiGr4) per la realizzazione di impianti endossei, su cui sono state effettuate prove elettrochimiche e di rugosità. Successivamente, è stata messa a punto una tecnologia per la realizzazione di nanotubi di ossido di titanio mediante trattamento elettrochimico su TiGr2.

Per i campioni sabbiati e trattati:

Le **misure di rugosità** hanno evidenziato un diverso comportamento delle due leghe a seguito del trattamento di sabbiatura: infatti, mentre per Ti grado 2 si ha un incremento della rugosità, S_a , all'aumentare del tempo di sabbiatura fino a raggiungere valori di circa $1,7 \mu\text{m}$ per tempi di sabbiatura pari a 8 minuti, per il Ti grado 4, la rugosità, S_a , raggiunge un massimo e poi si stabilizza intorno a valori pari a $1 \mu\text{m}$.

Il trattamento di mordenzatura con HF, tende a livellare le superfici sabbiate, asportando, principalmente, i picchi presenti su di essa, indipendentemente dal valore di S_a e della composizione del materiale. La mordenzatura con HF, effettuata sui campioni lisci (lappati) di entrambe le leghe, al contrario, determina un incremento della rugosità media, S_a .

Le **misure elettrochimiche** hanno consentito di evidenziare che:

- la sabbiatura e l'attacco acido non variano in modo sostanziale le proprietà protettive dell'ossido che si forma spontaneamente all'aria sulla superficie dei campioni.
- la durata del tempo di sabbiatura influenza, ovviamente, profondamente l'estensione delle superficie specifica, ma le due leghe si comportano in modo molto diverso tra loro. Nel caso del Ti Gr4 si ha un incremento dell'area specifica all'aumentare del tempo di sabbiatura, nel caso del Ti Gr2 quest'ultima raggiunge un massimo dopo 1 minuto di sabbiatura e poi si attesta su valori costanti e leggermente inferiori al precedente.

- L'effetto della mordenzatura acida è opposto sui campioni sabbiati rispetto a quelli lappati, nel primo caso, infatti, si ha una diminuzione della superficie specifica, nel secondo si ha un incremento.

Ad ulteriore conferma della validità dei dati sperimentali analizzati, si mette in evidenza che i risultati ottenuti a seguito della caratterizzazione elettrochimica, confermano quelli ottenuti dall'esame dei dati di rugosità e dell'indagine effettuata al SEM.

Per i campioni anodizzati:

I trattamenti di ossidazione anodica effettuati, hanno dimostrato che è possibile ottenere superfici nanotubolari sia in soluzioni inorganiche, ottenendo lunghezze al massimo di circa 500nm, sia in soluzioni organiche ottenendo lunghezze superiori a qualche micron.

L'analisi **morfologica** ha messo in luce come la composizione dell'elettrolita influenzi la morfologia dei nanotubi. In particolare l'utilizzo di soluzioni inorganiche crea nanotubi con lunghezze e diametri che arrivano al massimo a 500nm e 150nm,rispettivamente; mentre le soluzioni organiche consentono di ottenere spessori superiori a qualche μm e diametri di circa 70nm. Al fine di studiare l'influenza del tempo di trattamento, l'anodizzazione è stata effettuata per 8h, 18h e 24h; e si è visto che all'aumentare del tempo di anodizzazione aumenta lo spessore dei nanotubi. E' pur vero che, l'uso di soluzioni organiche crea sui nanotubi uno strato di nanofili disordinatamente intrecciati tra loro, definito nanograss, che otturando i pori, ne limita le possibili applicazioni. Pertanto, in questa tesi di Dottorato, è stata messa a punto una tecnologia per l'eliminazione di questo strato di nanograss. Mediante un trattamento termico, a seguito di un'anodizzazione in soluzione inorganica, si crea uno strato sacrificale che è eliminato sciacquando il campione con acqua bidistillata. Questo consente di evitare la possibilità che lo strato di nanograss si formi durante la successiva anodizzazione in soluzione organica.

Le prove di **Polarizzazione Potenziodinamica** hanno dimostrato che la velocità di corrosione del campione anodizzato NT inorg è più bassa del campione tal quale, indice cioè di una migliore resistenza a corrosione, ma che per i campioni anodizzati in soluzioni organiche, il tempo di trattamento non ha alcuna influenza sulla velocità di corrosione.

Le misure di **Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica** hanno evidenziato che :

- i campioni NT inorg hanno un migliore comportamento, con un valore maggiore dell'impedenza, rispetto ai campioni NT org 8h e 18h senza nanograss.
- confrontando, invece, gli spettri del campione NT org2 18h senza nanograss con lo stesso campione ma con lo strato di nanograss (NT org2 18h con nanograss) sul top dei nanotubi, si vede come questo ha un evidente effetto barriera.

Inoltre, data la natura complessa della struttura nanotubolare, non è stato ancora trovato un modello di circuito equivalente che descriva perfettamente il comportamento elettrochimico dei nanotubi.

Analisi **XRD** hanno consentito di verificare la presenza dell'ossido di titanio in superficie anche se non hanno permesso di evidenziare la distinzione tra i vari tipi di campioni ottenuti.

I test di **drug delivery** hanno dimostrato che, caricando i campioni NT inorg con una molecola fluorescente di prova, quelli ricoperti da ossido nanotubolare ne controllano il rilascio in modo migliore rispetto ai campioni di titanio ricoperti da ossido compatto. Caricando, invece, i campioni con un farmaco chemioterapico, si nota che, a parità di concentrazione di farmaco caricato, i provini ricoperti da ossido nanotubolare ne trattengono sulla loro superficie di più. In particolare, il titanio tal quale ne trattiene circa 7 μ g. mentre i campioni anodizzati ne incapsulano 12 μ g. Inoltre, dall'analisi della cinetica di rilascio dei nanotubi, si vede chiaramente che essa, a differenza dell'ossido compatto, attraversa due step successivi: uno iniziale più veloce e uno finale più controllato.

I Test di **umidità** per l'utilizzo dei nanotubi come sensori dell'umidità hanno dimostrato che l'ossido nanotubolare risponde elettricamente in maniera diversa a seconda se posto

in ambiente completamente anidro (0% U.R.) o in ambiente completamente saturo d'acqua (100% U.R.). Infatti, la sua resistenza elettrica diminuisce istantaneamente all'aumentare della % di umidità relativa.

Per l'**impiantazione di enzimi** si è provato che la presenza di ossido nanotubolare superficiale determina un incremento della frazione di enzima adsorbito sulla superficie dei campioni di titanio.

Inoltre, nell'ambito della sperimentazione condotta in questa tesi di Dottorato, è stata messa a punto una tecnica elettrochimica per ottenere nanotubi su campioni con geometria complessa. In particolare è stata trattata una vite di Ti Gr2 utilizzata comunemente come impianto dentale, ottenendo:

- Per 1h di trattamento elettrochimico una superficie estremamente rugosa e interessante da un punto di vista tecnologico per la crescita cellulare.
- Per 1h e 30' di trattamento elettrochimico una uniforme distribuzione di strutture nanotubolari su tutta la sua superficie ma con diametro medio minore rispetto a quelli ottenuti su superfici piane.

Infine, è stato possibile ottenere delle **membrane** in nanotubi di titanio, applicando un elevato potenziale alla fine del trattamento di anodizzazione, anche se resta un problema fondamentale che è la loro fragilità e quindi la difficile manipolazione, che complica le loro possibili applicazioni.

Bibliografia

- [1] G. Bianchi, F. Mazza, **Fondamenti di Corrosione e Protezione dei materiali**. Tamburini Editore – Milano, 1968, pag. 131.
- [2] M. Takeuchi, Y. Abe, Y. Yoshida, Y. Nakayama, M. Okazaki, Y. Kagawa, **Acid pretreatment of titanium implants**, *Biomaterials* 24 (2003) 1821.
- [3] H.B. Wen, J.G. Wolke, J.R. Wijn, Q. Liu, F.Z. Cui, K. de Groot, **Fast precipitation of calcium phosphate layers on titanium induced by simple chemical treatments**, *Biomaterials* 18 (1997) 1471.
- [4] H.B. Wen, Q. Liu, J.R. Wijn, K. de Groot, **Preparation of bioactive microporous titanium surface by a new two-step chemical treatment**, *Journal Of Materials Science: Materials In Medicine* 9 (1998) 121.
- [5] J. Pan, D. Thierry, C. Leygraf, **Hydrogen peroxide toward enhanced oxide growth on titanium in PBS solution: blue coloration and clinical relevance**, *Journal of Biomedical Materials Research* 30 (3) (1996) 393.
- [6] C. Ohtsuki, H. Iida, S. Hayakawa, A. Osaka, **Bioactivity of titanium treated with hydrogen peroxide solutions containing metal chlorides**, *Journal of Biomedical Materials Research* 34 (1) (1997) 39.
- [7] J. Pan, H. Liao, C. Leygraf, D. Thierry, **Variation of oxide films on titanium induced by osteoblast-like cell culture and the influence of an H₂O₂ pretreatment**, *J. Li, Journal of Biomedical Materials Research* 40 (2) (1998).
- [8] H.M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo, T. Nakamura, **Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surface treatment**, *Journal of Biomedical Materials Research* 32 (1996) 409.
- [9] J.X. Liu, D.Z. Yang, F. Shi, Y.J. Cai, **Sol-gel deposited TiO₂ film on NiTi surgical alloy for biocompatibility improvement**, *Thin Solid Films* 429 (2003) 225.
- [10] T. Brendel, A. Engel, C. Rüssel, **Hydroxyapatite coatings by a polymeric route**, *Journal Of Materials Science: Materials In Medicine* 3 (1992) 175.
- [11] E. Milella, F. Cosentino, A. Licciulli, C. Massaro, **Preparation and characterisation of titania/hydroxyapatite composite coatings obtained by sol-gel process**, *Biomaterials* 22 (2001) 1425.
- [12] L.L. Hench, J. Wilson (Eds.), **An Introduction to Bioceramics**, World Scientific, USA, 1993, pp. 41-62.

- [13] T. Hanawa, K. Asaoka, **Surface Modification of Metallic Biomaterials Using Ion Beam Technology**, Journal of the Japanese Society for Biomaterials 15 (1997) 249.
- [14] V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M. Y. Perrin, M. Aucouturier, **Structure and Physicochemistry of Anodic Oxide Films on Titanium and TA6V Alloy**, Surface Interface Analysis, 27 (1999) 629-637.
- [15] J.J. Kelly, **The influence of fluoride ions on the passive dissolution of titanium**, Electrochimica Acta, 24 (1979) 1273-1282.
- [16] D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E. C. Dickey, **Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation**, Journal of Materials Research 16, 2001, 3331-3334.
- [17] V. Galstyan, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, **TiO₂ Nanotubes: Recent Advances in Synthesis and Gas Sensing Properties**, Sensors (Basel) 13 (2013) 14813-14838.
- [18] J. Bai, B. Zhou, L. Li, Y. Liu, Q. Zheng, J. Shao, X. Zhu, W. Cai, J. Liao, L. Zou, **The formation mechanism of titania nanotube arrays in hydrofluoric acid electrolyte**, Journal of Material Science 43 (2008) 1880-1884.
- [19] S. P. Albu, A. Ghicov, S. Aldabergenova, P. Drechsel, D. LeClere, G. E. Thompson, J. M. Macak, P. Schmuki, **Formation of Double-Walled TiO₂ Nanotubes and Robust Anatase Membranes**, Advanced Material 20 (2008) 4135-4139.
- [20] M. Paulose, H. E. Prakasam, O. K. Varghese, Lily Peng, K. C. Popat, G. K. Mor, T. A. Desai, C. A. Grimes, **TiO₂ Nanotube Arrays of 1000 μm Length by Anodization of Titanium Foil: Phenol Red Diffusion**, Journal of Physical Chemistry C 111 (2007) 14992-14997.
- [21] J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova, P. Schmuki, **Smooth Anodic TiO₂ Nanotubes**, Angewandte Chemie International Edition 44 (2005) 7463 -7465.
- [22] G. Liu, K. Wang, n. Hoivik, H. Jakobsen, **Progress on free-standing and flow-through TiO₂ nanotubes membranes**, Solar Energy Materials & Solar Cells 98 (2012) 24-38.
- [23] S. Kaneco, Y. Chen, P. Westerhoff, J. C. Crittenden, **Fabrication of uniform size titanium oxide nanotubes: Impact of current density and solution conditions**, Scripta Materialia 56 (2007) 373-376.
- [24] A. Ghicov, H. Tsuchiya, J.M. Macak, **Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes**, Electrochemistry Communications 7 (2005) 505-509.

- [25] K. Shankar, G. K. Mor, A. Fitzgerald, C. A. Grimes, **Cation Effect on the Electrochemical Formation of Very High Aspect Ratio TiO₂ Nanotube Arrays in Formamide–Water Mixture**, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 21–26.
- [26] J. H. Lim, J. Choi, **Titanium Oxide Nanowires Originating from Anodically Grown Nanotubes: The Bamboo-Splitting Model**, *Small* 3 (2007) 1504 – 1507.
- [27] Y. Song, R. Lynch, D. Kim, P. Roy, P. Schmuki, **TiO₂ Nanotubes: Efficient Suppression of Top Etching during Anodic Growth- Key to Improved High Aspect Ratio Geometrie**, *Electrochemical and solid state Letters*, 12 (7) C11-C20 (2009).
- [28] D. Kim, A. Ghicov, P. Schmuki, **TiO₂ Nanotube arrays: Elimination of disordered top layers (“nanograss”) for improved photoconversion efficiency in dye-sensitized solar cells**, *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 1835–1838.
- [29] B. Lei, J. Liao, R. Zhang, J. Wang, C. Su, and D. Kuang, **Ordered Crystalline TiO₂ Nanotube Arrays on Transparent FTO Glass for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells**, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 15228–15233.
- [30] K. Kant, D. Losic, **A simple approach for synthesis of TiO₂ nanotubes with through-hole morphology**, *Physica Status Solidi* 3 (2009) 139-141.
- [31] Y. Jo, I. Jung, I. Lee, J. Choi, Y. Tak, **Fabrication of through-hole TiO₂ nanotubes by potential shock**, *Electrochemistry Communications* 12 (2010) 616-619.
- [32] Q. Chen, D. Xu, **Large-Scale, Noncurling, and Free-Standing Crystallized TiO₂ Nanotube Arrays for Dye-Sensitized Solar Cells**, *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 6310–6314.
- [33] S. P. Albu, A. Ghicov, S. Berger, H. Jha, P. Schmuki, **TiO₂ nanotube layers: Flexible and electrically active flow-through membranes**, *Electrochemistry Communications*, 12 (2010) 1352–1355.
- [34] http://it.wikipedia.org/wiki/Cella_di_Gr%C3%A4tzel.
- [35] E. Gultepe, D. Nagesha, B. D.F. Casse, R. Banyal, T. Fitchorov, A. Karma, M. Amiji, S. Sridhar. **Sustained Drug Release from Non-eroding Nanoporous Templates**, *Small* 6 (2010) 213–216.
- [36] Peng, D. Mendelsohn, LaTempa, Yoriya, Grimes, Desai. **Long-Term Small Molecule and Protein Elution from TiO₂ Nanotubes**, *Nano Letters* 9 (2009) 1932–1936.

- [37] Song, Schmidt-Stein, Bauer, Schmuki. **Amphiphilic TiO₂ Nanotube Arrays: An Actively Controllable Drug Delivery System**, Journal of the American Chemical Society 131 (2009) 4230–4232.
- [38] W. Yu, J. Qiu, L. Xu, F. Zhang, **Corrosion behaviors of TiO₂ nanotube layers on titanium in Hank's solution**, Biomedical Materials 4 (2009).
- [39] W. Yu, J. Qiu, F. Zhang, **In vitro corrosion study of different TiO₂ nanotube layers on titanium in solution with serum proteins**, Colloids and Surface B: Biointerfaces 84 (2011) 400-405.
- [40] V. Saji, H. C. Choe, W. A. Brantley, **An electrochemical study on self-ordered nanoporous and nanotubular oxide on Ti-35 Nb-5Ta-7Zr alloy for biomedical applications**, Acta Biomaterialia 5 (2009) 2303-2310.
- [41] X. Li, C. Xu, Z. Wen, W. Zhang, **Fabrication and EIS characterization of titania nano tube arrays with Top non-tube layer**, Materials Science Forum 689 (2011) 350-354.
- [42] W. Say, C. C. Chen, Y. H. Shiu, **Monitoring the effects of growing Titania Nanotubes on Titanium Substrate by Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurement**, Japanese Journal of Applied Physics 48 (2009).
- [43] S. A. A. Yahia, L. Hamadou, A. Kadri, N. Benbrahim, E. M. M. Sutter, **Effect of Anodizing Potential on the Formation and EIS Characteristics of TiO₂ Nanotube Arrays**, Journal of Electrochemical Society, 159, (2012), pag. K83-K92.
- [44] F. Fagregat- Santiago, E. M. Barea, J. Bisquert, G. K. Mor, K. Shankar, C. A. Grimes, **High Carrier Density and Capacitance in TiO₂ Nanotube Arrays Induced by Electrochemical Doping**, Journal of American Chemical Society 130 (2008) 11312-11316.
- [45] J. A. Penafiel Castra, R. Quintero-Torres, N. R. de Tacconi, K. Rajeshwar, W. Chanmanee, **Anodic Growth of Titania Nanotube Array on Titanium Substrate: A study by Electrochemical Impedance Spectroscopy**, Journal of The Electrochemical Society 158 (2011) D84-D90.
- [46] L. V. Taivera, A. A. Sagues, J. M. Macak, P. Schmuki, **Impedance Behavior of TiO₂ Nanotubes Formed by Anodization in NaF Electrolytes**, Journal of the Electrochemical Society 155 (2008) C293-C302.
- [47] E. Krasicka-Cydzik, K. Bialas-Heltowski, I. Glazoswka, T. Klekiel, A. Kaczmarek, **Effect of fluorides on bioactivity of titania nanotubes in SBF solution - by EIS studies**, Archives of Materials Science and Engineering 51 (2001) 33-39.
- [48] <http://it.wikipedia.org/wiki/Lipasi>.

[49] C.N. ELIAS, Y. OSHIDA, J.H. CAVALCANTI LIMA, C.A. MULLER, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 1 (2008) 234.

[50]F. Fabregat-Santiago, E. M. Barea, J. Bisquert, G. K. Mor, K. Shankar, C. A. Grimes, **High Carrier Density and Capacitance in TiO₂ Nanotube Array Induced By Electrochemical Doping**, Journal of the American Chemical Society 130 (2008) 11312-11316.

FIGURE

Figura 1.1: Forma cristallina α e β del Titanio.

Figura 2.1: Caratteristica anodica di un materiale a comportamento attivo-passivo.

Figura 2.2: Curva caratteristica di un metallo il cui ossido non presenta conducibilità elettronica ma solo ionica.

Figura 2.3: Schematizzazione Stress Corrosion Cracking.

Figura 2.4: Cricca intergranulare - a, b grani metallici, c inclusione al bordo di grano.

Figura 2.5: Esempio di corrosione galvanica.

Figura 2.6: **a)** Protezione dalla corrosione per accoppiamento galvanico effettuata mediante rivestimenti protettivi : (A) e (B) intervento; **b)** Esempio di prevenzione della corrosione per accoppiamento galvanico effettuata evitando l' accoppiamento di materiali con diversa nobiltà.

Figura 2.7: Corrosione per erosione.

Figura 2.8: Schematizzazione Corrosione interstiziale.

Figura 3.1: Schematizzazione dei due strati di cui è composto l'ossido superficiale.

Figura 3.2: Schematizzazione del processo di formazione di apatite.

Figura 3.3: Fasi del processo CVD.

Figura 3.4: Schematizzazione della cella di anodizzazione.

Figura 3.5: Schema della diffusione ionica sotto l'effetto del campo elettrico applicato.

Figura 4.1: Schematizzazione di un Microscopio a Scansione Elettronica.

Figura 4.2: Approssimazione lineare per piccole perturbazioni.

Figura 4.3: Diagrammi di Nyquist e Bode per un resistore.

Figura 4.4: Diagrammi di Nyquist e Bode per un condensatore.

Figura 4.5: Diagrammi di Nyquist e Bode per un RC parallelo.

Figura 4.6: Schema di diffrazione di un fascio di raggi X.

Figura 4.7: Schema del diffrattometro RX.

Figura 4.8: Irregolarità superficiali.

Figura 5.1: Schematizzazione del processo di produzione dei nanotubi.

Figura 5.2: Variazione della corrente nel tempo durante il processo di anodizzazione.

Figura 5.3: Presenza di isole di ossido compatto dopo il trattamento di ossidazione anodica.

Figura 5.4: Definizione parte superiore ed inferiore dei nanotubi di titanio.

Figura 5.5: Costituzione di nanotubi ottenuti in una soluzione organica: strato interno di ossido (IST), strato esterno di ossido (OST) e strato ricco di ioni fluoruri (FRL).

Figura 5.6: Curve di polarizzazione potenziodinamica del titanio per diverse concentrazioni di acido fluoridrico.

Figura 5.7: Fenomeno di interferenza ottica durante un trattamento di ossidazione anodica sul titanio.

Figura 5.8: Struttura delle pareti dei nanotubi di prima e seconda generazione.

Figura 5.9: Struttura delle pareti dei nanotubi di terza generazione.

Figura 5.10: Curva Corrente-tempo ottenuta durante un processo di anodizzazione in una soluzione a base di solfati e di glicerolo.

Figura 5.11: Parametri di processo che influenzano la morfologia dei nanotubi[21].

Figura 5.12: Immagine SEM di nanotubi di titanio anodizzati in soluzione organica: a) nanofili sull'intero strato di nanotubi; b) ingrandimento nanofili; c) splitting dei nanotubi.

Figura 5.13: Modello Bamboo-splitting. E: direzione del campo elettrico.

Figura 5.14: Schematizzazione del processo di formazione ed eliminazione dello strato "sacrificale".

Figura 5.15: A) Dye-sensitized solar cell under front-side illumination; B) Hydrogen generation by water spitting; C) H₂ sensor; D) Photocatalytic conversion of CO₂ into hydrocarbon fuels; E) Diffusione of red phenol and F) inactivation of E. coli bacteria

Figura 5.16: Distacco e apertura dei pori per l'ottenimento di membrane in nanotubi di titanio (A) delaminazione meccanica, (B) regolazione parametri di processo, (C) separazione chimica, (D) dissoluzione selettiva.

Figura 5.17: Meccanismo di funzionamento di una cella di Graetzl.

Figura 6.2: Geometria dei provini di titanio sabbiati e mordenzati.

Figura 6.3: Geometria dei provini di titanio anodizzati.

Figura 6.4: Schematizzazione della configurazione utilizzata per il processo di ossidazione anodica.

Figura 6.4: Apparecchiatura impiegata per il processo di ossidazione anodica.

Figura 6.5: Interfaccia elettrochimica Solartron 1287.

Figura 6.6: Provino inglobato di titanio CP (sabbiato).

Figura 6.7: Rugosimetro meccanico S3F Taylor-Hobson.

Figura 6.8: Cella di misura per prove EIS.

Figura 6.9: Diagrammi di Nyquist e di Bode.

Figura 6.10: Configurazione utilizzata per le prove di misura della resistenza elettrica.

Figura 7.5: Curve di polarizzazione potenziodinamiche per il campione TiGr2: a) dopo trattamento di sabbiatura, b) dopo trattamento di sabbiatura e/o mordenzatura.

Figura 7.6: Curve di polarizzazione potenziodinamiche per il campione TiGr4: a) dopo trattamento di sabbiatura, b) dopo trattamento di sabbiatura e/o mordenzatura.

Figura 7.7: Valutazione del parametro $S_a(a)$ e $S_q(b)$ per i campioni Ti Gr2 e Ti Gr4 a valle dei vari trattamenti subiti.

Figura 7.4: Valutazione del parametro $S_{ku}(a)$ e $S_{sk}(b)$ per i campioni Ti Gr2 e Ti Gr4 a valle dei vari trattamenti subiti.

Figura 7.5: Immagini SEM (1000x) dei campioni Ti Gr2 "liscio"(a), Ti Gr4 "liscio" (b), Ti Gr2 "liscio+HF"(c), Ti Gr4 "liscio+HF"(d), Ti Gr2 "sab 1min"(e), Ti Gr2 "sab 1min+HF"(f), Ti Gr2 "sab 8min"(g), Ti Gr2 "sab 8min+HF"(h).

Figura 7.6: Immagini SEM dei nanotubi di titanio ottenuti nella soluzione inorganica 1M H_3PO_4 + 0.5%wt HF: a) vista dall'alto e b) vista in sezione.

Figura 7.7: Misura del diametro interno dei nanotubi ottenuti nella una soluzione inorganica 1M H_3PO_4 + 0.5%wt HF.

Figura 7.8: Immagine SEM dei nanotubi di titanio ottenuti nella soluzione inorganica 1M H_3PO_4 + 0.5%wt HF su un'area di 5.3 cm².

Figura 7.9: Immagine SEM dei nanotubi di titanio ottenuti nella soluzione organica 50% vol CH_3OH + 1%wt HF.

Figura 7.10: Immagini SEM dei nanotubi di titanio ottenuti in una soluzione organica di Etylenglycol+ 0.5%wt NH_4F + 2,5%vol water: a)nanograss sul top e b)bottom

Figura 7.11: Immagini SEM dei nanotubi di titanio ottenuti nella soluzione organica Etylenglycol+ 0.5%wt NH_4F + 2,5%vol water per un tempo di anodizzazione pari a 8h: a)vista dall'alto e b) vista in sezione

Figura 7.12: Immagini SEM dei nanotubi di titanio ottenuti nella soluzione organica Etylenglycol+ 0.5%wt NH₄F+ 2,5%vol water per un tempo di anodizzazione pari a 18h: a)vista dall'alto e b) vista in sezione

Figura 7.13: Immagini SEM dei nanotubi di titanio ottenuti nella soluzione organica Etylenglycol+ 0.5%wt NH₄F+ 2,5%vol water anodizzati per 24h: a)vista dall'alto e b) vista in sezione.

Figura 7.14: Struttura ondulata delle pareti dei nanotubi anodizzati in una soluzione organica Etylenglycol+ 0.5%wt NH₄F+ 2,5%vol water.

Figura 7.15: Ossido "sacrificale" staccato dal substrato di titanio.

Figura 7.16: Confronto comportamento anodico dei campioni in soluzione di Hank a temperatura ambiente.

Figura 7.17: a) Modulo dell'impedenza e b)angolo di fase del campione NT inorg.

Figura 7.18: a) Modulo dell'impedenza e b)angolo di fase del campione NT org2 8h senza nanograss.

Figura 7.19: a) Modulo dell'impedenza e b)angolo di fase del campione NT org2 18h senza nanograss.

Figura 7.20: a) Modulo dell'impedenza e b)angolo di fase del campione NT org2 18h con nanograss.

Figura 7.21: Rappresentazione schematica dell'ossido di titanio nanotubolare.

Figura 7.22:Circuito equivalente (R(RC)(RC))usato per fittare gli spettri EIS.

Figura 7.23: Fitting dei diagrammi di Bode utilizzando un circuito equivalente del tipo R(RC)(RC).

Figura 7.24: Fitting dei diagrammi di Bode utilizzando un circuito equivalente del tipo R(RC)(RC).

Figura 7.25: Circuito equivalente (R(CR(CR)))usato per fittare gli spettri EIS.

Figura 7.26: Fitting dei diagrammi di Bode utilizzando un circuito equivalente del tipo R(RC)(RC).

Figura 7.27: Fitting dei diagrammi di Bode utilizzando un circuito equivalente del tipo R(CR(CR)).

Figura 7.28: Schematizzazione del circuito equivalente utilizzato.

Figura 7.29: Fitting del diagramma di _Nyquist per il campione NT inorg a t=0.

Figura 7.30: Modello di circuito equivalente "trasmission line".

Figura 7.31: Analisi XRD per il campione NT inorg.

Figura 7.32: Analisi XRD per il campione NT org2 8h senza nanograss.

Figura 7.33: Analisi XRD per il campione NT org2 18h senza nanograss.

Figura 7.34: Confronto profilo di rilascio di Rodamina 6G tra nanotubi e titanio TQ.

Figura 7.35: Confronto profilo di rilascio di Doxorubicina idrocloride tra nanotubi e titanio TQ.

Figura 7.36: Profilo di rilascio di Doxorubicina normalizzato rispetto al totale.

Figura 7.37:: Andamento della resistenza elettrica al variare di umidità relativa.

Figura 7.38:Analisi allo spettrofotometro della concentrazione di lipasi adsorbita.

Figura 7.39: Vite in titanio anodizzata.

Figura 7.40: Immagine SEM di nanotubi ottenuti su una vite di titanio.

Figura 7.41: Immagini SEM membrana staccata dal substrato per applicazione di un alto potenziale (bottom view)

Figura 7.42: Immagini SEM membrana staccata dal substrato per applicazione di un alto potenziale a)top view e b)bottom view.

Figura 7.43: Pareti dei nanotubi in sezione.

Figura 7.44: Membrana in nanotubi di titanio ottenuta applicando un elevato potenziale alla fine del trattamento di ossidazione anodica.

TABELLE

Tabella 2.1: Resistenza a corrosione del titanio in ambienti chimici.

Tabella 4.1: Elementi circuitali comunemente impiegati nella spettroscopia di impedenza elettrochimica. σ = Coefficiente di Warburg.

Tabella 5.1: Tecniche per l'ottenimento dei nanotubi di titanio.

Tabella 6.2: Composizione chimica del titanio commercialmente puro di grado 2 (Ti Gr2).

Tabella 6.3: Composizione chimica del titanio commercialmente puro di grado 4 (Ti Gr4).

Tabella 6.4: Composizione chimica delle soluzioni utilizzate e parametri di processo impostati per il trattamento di ossidazione anodica.

Tabella 6.4: Composizione chimica della soluzione di Hank.

Tabella 6.5: Percentuali di umidità relativa degli ambienti in cui sono stati testati i campioni.

Tabella 6.6: Enzimi testati durante le prove.

Tabella 6.7: Parametri di processo dell'anodizzazione di campioni con geometria complessa.

Tabella 7.5: Caratteristiche elettrochimiche e geometriche di Ti Gr2.

Tabella 7.6: Caratteristiche elettrochimiche e geometriche di Ti Gr4.

Tabella 7.7: Valori assunti dai parametri di rugosità S_a , S_q , S_{ku} e S_{sk} , relativi ai campioni Ti Gr2 e Ti Gr4 ottenuti nelle varie condizioni sperimentali adottate.

Tabella 7.8: Valori delle lunghezze e dei diametri ottenuti variando alcuni parametri del processo.