

POLITECNICO DI MILANO

Scuola del Design - Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione

Corso di Laurea Magistrale in Design&Engineering – Progetto e
Ingegnerizzazione del Prodotto Industriale



POLITECNICO
MILANO 1863

Tesi di Laurea Magistrale

**Trattamenti elettrochimici di Micro-Arc Oxidation: strategie per migliorare le
proprietà superficiali delle leghe di magnesio**

Relatore: Prof. Roberto Chiesa

Tesi di Laurea di:

Francesco Meazza ID. 942075

Anno Accademico 2020-2021

Indice

Elenco delle figure	IV
Elenco delle tabelle	V
Sommario	VI
Abstract	X
Introduzione	1
1.1 Magnesio: storia e proprietà	1
1.2 Le leghe di magnesio	2
1.3 Progettare con il magnesio	6
1.3.1 Lightweight design: esempi di applicazioni.....	6
1.3.1.1 Settore aeronautico	8
1.3.1.2 Settore automotive.....	8
1.3.1.3 Micromobilità e altre applicazioni	10
1.3.2 Il magnesio nel settore biomedicale	12
1.4 La corrosione delle leghe di magnesio	16
1.4.1 La corrosione in ambiente fisiologico	17
1.5 Proteggere le leghe di magnesio: i coating superficiali.....	18
1.5.1 Il processo MAO.....	20
Obiettivo	24
Il processo MAO come strategia di sviluppo applicativo	25
3.1 Il controllo dell'elettrolita: modificarne la composizione chimica	25
3.2 L'aggiunta di particelle: strategia per impianti biomedicali	27
3.3 L'aggiunta di particelle: potenzialità per applicazioni industriali	28
Conclusione e sviluppi futuri	31
Bibliografia	32

Elenco delle figure

Figura 1.1: Grafico di Ashby con modulo di Young alle ordinate e densità alle ascisse. Sono riportati indicativamente le principali famiglie e classi di materiali, con specifico riferimento alle leghe di magnesio e ai compositi CFRP e GFRP, citati nel testo. Sono inoltre riportati i principali indici di selezione per la progettazione di componenti rigidi e leggeri, rappresentati dalle rette tratteggiate. .	7
Figura 1.2: Grafico di Ashby con carico di snervamento alle ordinate e densità alle ascisse. Sono riportati indicativamente le principali famiglie e classi di materiali, con specifico riferimento alle leghe di magnesio e ai compositi CFRP e GFRP, citati nel testo. Sono inoltre riportati i principali indici di selezione per la progettazione di componenti resistenti e leggeri, rappresentati dalle rette tratteggiate.....	7
Figura 1.3: Drone Inspire 2 realizzato dalla società cinese DJI per la produzione di riprese cinematografiche professionali. Gli elementi della scocca sono realizzati in lega di magnesio [30]......	9
Figura 1.4: Principali componenti realizzate ad oggi in leghe di magnesio nella progettazione di un'automobile [33]......	10
Figura 1.5: E-bike per uso urbano GoCycle 2 realizzata dalla casa produttrice Karbon Kinetics Ltd, premiata vincitrice ai Red Dot Awards 2015. Diverse parti che costituiscono il frame dell'e-bike sono realizzate in leghe di magnesio [38] [39].	11
Figura 1.6: A sinistra è riportata la motosega Husqvarna 550XP Mark II il cui carter interno è realizzato in leghe di magnesio. A destra, invece, il laptop Lenovo Yoga Duet 7 con body ultraleggero in lega di magnesio [40] [41].	11
Figura 1.7: La sedia Vela realizzata da Gilli Kuchik e Ran Amitai per Magis e presentata al salone del mobile 2019 [42].	12
Figura 1.8: Andamento ottimale della degradazione di impianti realizzati in leghe di magnesio per il supporto alla guarigione di traumi ortopedici [50]	14
Figura 1.9: Principali trattamenti di rivestimento superficiale di leghe di magnesio ottenuti attraverso conversione chimica [79].	19
Figura 1.10: Principali trattamenti di rivestimento superficiale di leghe di magnesio ottenuti attraverso deposizione [79].	20
Figura 1.11: Variazione della tensione ai capi della cella elettrolitica in funzione del tempo di trattamento durante il processo di rivestimento di magnesio attraverso micro arc oxidation [86]. ...	21
Figura 1.12: Rappresentazione schematica delle diverse strutture morfologiche che compongono un coating ottenuto su leghe di magnesio attraverso processo MAO [86].	22
Figura 1.13: Rappresentazione schematica dei principali parametri di processo influenti sui coating ottenuti attraverso tecnica MAO su leghe di magnesio [82].	23

Elenco delle tabelle

Tabella 1.1: Proprietà fisiche Mg [4].	2
Tabella 1.2: Proprietà meccaniche Mg puro a 20°C. i valori di durezza sono ricavati usando sfere da 10mm di diametro e carico di 500kg [8].	2
Tabella 1.3: Principali elementi utilizzati nella formazione di leghe di Mg [8].	3
Tabella 1.4: Dettaglio sistema di identificazione ASTM leghe di magnesio [15] [16]. Per esemplificare i blocchi è riportata la lega WE54A-T6 citata nel testo.	5
Tabella 1.5: Proprietà fisiche e meccaniche dei principali materiali usati per impianti biomedicali [52] [53] [50].	13

Sommario

Il magnesio e le sue leghe di stanno affermando come uno dei metalli a più alto interesse applicativo degli ultimi anni. Lo sviluppo, sia dal punto di vista economico che di ricerca, si riflette in impieghi sempre più ottimizzati in settori come l'automotive, l'aerospaziale, il biomedico, l'elettronico, il farmaceutico e il chimico. La caratteristica che più ne distingue l'interesse è il connubio tra leggerezza e buone prestazioni meccaniche. Con una densità pari a $1,74 \text{ g/cm}^3$, infatti, il magnesio arriva ad avere proprietà meccaniche specifiche eccellenti tra i materiali ad uso strutturale. A questo, si aggiungono la potenziale biocompatibilità, l'eccellente capacità di smorzare le vibrazioni, l'effetto di schermatura delle onde elettromagnetiche, la buona conducibilità termica e la riciclabilità. Tuttavia, vi sono delle limitazioni che ne vincolano ad oggi fortemente l'utilizzo. Prima fra tutte la sua elevata reattività, che lo rende soggetto alla degradazione per corrosione elettrochimica in molti ambienti aggressivi o se accoppiato ad altri metalli. Al fine di migliorarne le proprietà, e la resistenza a corrosione in particolare, viene così quasi esclusivamente utilizzato in lega con altri elementi. Le leghe, inoltre, si prestano ad essere processate efficacemente con diverse tecniche di formatura, dai processi di fonderia alla deformazione plastica, ai più recenti sviluppi legati alla metallurgia delle polveri, ampliando sensibilmente il ventaglio di opportunità offerte in sede di progettazione.

Le specifiche peculiarità del magnesio e delle sue leghe rendono la selezione di questo materiale vantaggiosa e interessante in molti ambiti applicativi, tra cui i più stimolati e attivi sono il lightweight design e quello biomedicale. Dalla produzione dei più recenti modelli di droni, alla componentistica per automobili, passando per la produzione di laptop, elettrotensili da lavoro ed e-bike, sono molti gli esempi di prodotti che possono trarre giovamento da una riduzione del peso totale per contenere i propri consumi energetici e allo stesso tempo migliorare le prestazioni. Ancor più rivoluzionario è, invece, l'impatto che questo materiale può avere nella produzione di impianti biomedicali. Essendo biocompatibile, bioassorbibile e biodegradabile all'interno del corpo umano può permettere la progettazione degli impianti biomedicali attraverso un nuovo paradigma. L'impianto può così essere pensato modificando le sue caratteristiche nell'arco temporale di utilizzo, supportando gradualmente il recupero delle funzionalità meccaniche della parte lesa, arrivando, infine, a degradarsi completamente nel corpo senza richiedere un'operazione di rimozione. Alla più estrema frontiera dell'innovazione tecnologica in quest'ambito, ad oggi, è possibile trovare gli scaffold per la rigenerazione dei tessuti ossei, in cui ai progressi legati alla scienza dei materiali si affiancano quelli della produzione attraverso processi manifatturieri avanzati.

Tuttavia, di fronte a queste promettenti opportunità rimane l'ostacolo di controllare efficacemente la degradazione per corrosione. Poste in soluzione acquosa, infatti, le leghe di magnesio subiscono

facilmente l'attacco di ioni aggressivi, come, ad esempio, i cloruri in ambiente fisiologico umano, i quali distruggono il debole film di ossido superficiale e danno innesco a fenomeni di corrosione elettrochimica localizzata, ulteriormente accentuati da eterogeneità a livello strutturale. Questo nella produzione di impianti biomedicali è doppiamente limitante. La conseguente veloce perdita di funzionalità meccaniche è, infatti, accompagnata da un'eccessiva produzione di H₂ gassoso e dall'innalzamento del pH che compromettono la corretta guarigione dei tessuti circostanti. Risulta così fondamentale costituire delle strategie efficaci di protezione e controllo dei processi di degradazione per corrosione delle leghe di magnesio. Tra queste uno dei metodi ritenuti più interessanti è la protezione attraverso rivestimenti.

Il vantaggio principale dei rivestimenti è che permettono di mantenere le caratteristiche strutturali del materiale e allo stesso tempo ne modificano il comportamento all'interfaccia. In questo modo, non solo è possibile migliorare aspetti dell'interazione tra le leghe di magnesio e l'ambiente esterno come la resistenza a corrosione o la biocompatibilità, ma è anche possibile aggiungere nuove funzionalità, ad esempio progettando sistemi di drug-delivery. Tra i metodi di formazione di coating che più hanno ricevuto attenzione dalla ricerca vi è il processo di Micro-Arc Oxidation (MAO), tecnica derivata dalla tradizionale anodizzazione, la quale permette di ottenere coating di natura ceramica sulle leghe di metalli leggeri come Mg, Al e Ti. La produzione di archi elettrici, infatti, che distingue questo processo anodico causa reazioni plasma, elettro e termo chimiche che contribuiscono alla formazione di rivestimenti di ossido altamente aderente al substrato metallico. In questo modo è teoricamente possibile ottenere un deposito molto duro e resistente all'usura, che migliora la resistenza a corrosione del metallo di partenza, ne aumenta la stabilità termica e le proprietà dielettriche e che, infine, può essere utilizzato come pretrattamento per garantire l'adesione di successivi rivestimenti organici e inorganici. Diversi sono i parametri su cui è possibile intervenire per ottimizzare le proprietà dei rivestimenti ottenuti attraverso questo processo, tra questi un ruolo fondamentale è svolto dal controllo della soluzione elettrolitica in cui il processo è condotto.

Obiettivo

Obiettivo della tesi è di effettuare una disamina della letteratura relativa alle composizioni delle soluzioni elettrolitiche utilizzabili per il processo MAO, al fine di identificare possibili strategie efficaci per ottimizzare le caratteristiche dei rivestimenti, in particolar modo per uso biomedicale. Il punto di vista seguito è maggiormente rivolto verso le potenzialità applicative, così da poter meglio stimolare un dialogo diretto tra ricerca sperimentale e progettazione.

Il processo MAO come strategia di sviluppo applicativo

I rivestimenti ottenuti attraverso processi di Micro-Arc Oxidation risultano strategie efficaci per aumentare le possibilità applicative di leghe leggere come quelle di magnesio. Diversi sono i parametri su cui è possibile operare per controllare e modificare le proprietà di superficie. Tra questi grande interesse è stato rivolto all'influenza della soluzione elettrolitica in cui il processo di Micro-Arc Oxidation è condotto. In particolare, modificare la composizione dell'elettrolita è determinante nel controllare la morfologia e la chimica del rivestimento ottenuto attraverso MAO. La concentrazione e composizione dei sali disciolti nell'elettrolita, innanzitutto, definisce la conduttività della soluzione andando così a determinare la tensione di breakdown e le caratteristiche delle scariche, direttamente influenti su porosità e spessore del rivestimento ottenuto. In secondo luogo, le specie chimiche presenti vengono coinvolte nelle reazioni che caratterizzano il processo MAO, andando a formare con il magnesio seconde fasi all'interno del rivestimento. In questo modo, oltre a migliorare la resistenza a corrosione, è possibile, ad esempio, modificare la biocompatibilità degli impianti medicali rivestiti con tecnica MAO, incorporando elementi come fosforo, calcio, silicio e fluoro, che possono avere un ruolo attivo nel promuovere la guarigione dei tessuti. Seguendo lo stesso principio, è largamente studiata l'aggiunta di micro e nanoparticelle all'interno dell'elettrolita. Tra queste finora la ricerca si è focalizzata prevalentemente su particelle ceramiche come Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 , WC, SiC, Si_3N_4 , GO e HA, tuttavia, è stato studiato anche l'incorporazione di metalli come Ag, Zn, Cu e particelle organiche come, ad esempio, PTFE. I particolati vengono addizionati alla soluzione andandone a modificare conduttività, pH e viscosità, contribuendo così a determinare i parametri di processo. La loro presenza, inoltre, partecipa nelle reazioni chimico-fisiche di formazione del coating, definendone la morfologia e composizione chimica risultante dal processo MAO, in particolare andando a parzialmente sigillare le porosità presenti. A questo, che già è fondamentale nel caratterizzare il comportamento meccanico e a corrosione del rivestimento, si aggiungono le proprietà direttamente derivabili dall'incorporazione delle specifiche particelle, utili a funzionalizzare i rivestimenti. È possibile, ad esempio, conferire ai coating realizzati con tecnica MAO caratteristiche antibatteriche. Una strategia adottata è quella di modificare la composizione dell'elettrolita, inserendovi particelle di metalli come Ag, Cu, Zn o loro composti. Incorporati efficacemente all'interno del coating, questi metalli vengono poi rilasciati all'interno del corpo sotto forma di ioni agendo direttamente sulla proliferazione dei batteri e garantendo così all'impianto biomedicale in magnesio un effetto antibatterico.

Tuttavia, le potenzialità di questo tipo di trattamenti non si limitano al solo settore biomedicale. L'incorporazione all'interno del coating di particelle di ossidi, carburi e nitruri dall'elevata durezza e stabilità chimica non permette solo di migliorare la resistenza a corrosione, ma aumenta sensibilmente anche la resistenza all'abrasione e allo sfregamento dei rivestimenti, aprendo ad una più ampia gamma

di usi per applicazioni industriali, in cui, ad esempio, sfruttare la leggerezza delle leghe di magnesio può essere determinante per ridurre l'inerzia delle parti in movimento. È, inoltre, possibile utilizzare il rivestimento superficiale per aggiungere funzionalità necessarie in specifiche condizioni, ad esempio regolare gli scambi di calore per componenti soggetti a elevati gradienti termici oppure conferire proprietà fotocatalitiche o idrofobiche.

Conclusione e sviluppi futuri

La modifica e controllo della soluzione elettrolitica e conseguente incorporazione e formazione di nuove fasi chimicamente più stabili all'interno dei coating ottenuti attraverso Micro Arc Oxidation è ritenuta strategia efficace per migliorare le caratteristiche che più limitano le leghe di magnesio nelle diverse applicazioni, come resistenza a corrosione e usura, così come allo stesso tempo per aggiungere nuove funzionalità specifiche, come apportare proprietà antimicrobiche o migliorare il controllo dello scambio termico del componente rivestito. Attraverso gli esempi riportati è così intuibile le potenzialità offerte da questa tipologia di rivestimenti per ottimizzare l'uso delle leghe di magnesio in settori sempre più determinanti come quello biomedicale e quello dei trasporti. Tuttavia, tra la sperimentazione, anche in termini di progettualità, e un effettivo impiego diffuso il divario è ancora ampio. Sebbene i risultati sperimentali ottenuti nei più recenti anni siano promettenti, ancora vi sono carenze in conoscenze e competenze da colmare a cui la ricerca si deve volgere prima di poter affermare la maturazione della tecnologia legata a questo materiale. Nel procedere verso questo prossimo step un contributo differente può, tuttavia, essere dato dal lavoro dei progettisti, che con solide basi interdisciplinari possono affiancarsi alla ricerca scientifica offrendo un diverso punto di vista su cui sviluppare innovazione.

Abstract

Thanks to their unique set of properties magnesium and its alloys are widely considered to have a promising role in future materials science studies. The interest toward this metal is confirmed by a growing number of scientific papers and patents addressing the needs of automotive, aerospace, biomedical, consumer electronics, pharmaceutical and chemical applications. A great deal of attention is given by the ratio between the mechanical properties of this material and its density ($1,74 \text{ g/cm}^3$), making it a possible candidate to outperform traditionally used materials in structural applications. At the same time magnesium is regarded also for characteristics as potential biocompatibility, damping capacity, ability to shield EM waves, good thermal conductivity, and recyclability. However, the use of this material is still limited by some major drawbacks. The most important is its chemical activity, which is responsible for a high degradation rate by electrochemical corrosion when subjected to aggressive conditions. So, to improve corrosion resistance and other properties it is normally alloyed when used for engineering applications. Moreover, magnesium alloys are suited to be efficiently formed in ways, from castings and plastic deformation processes to the latest development related to powder metallurgy.

Thanks to the characteristics briefly outlined the selection of magnesium alloys represents an innovative solution in designing new products, especially for lightweight structures and in the biomedical field. Different kind of products have already benefited from weight reduction to reduce power consumption and improve user-friendliness. Magnesium alloys, for example, have been used for advanced drones, car components, laptops, power tools, e-bikes, and kick-scooters. Still an even greater impact could be expected to be seen in the production of biomedical implants. Being biocompatible, bioabsorbable and biodegradable in the human body magnesium can lead to a new generation of medical treatment. In this way implants could be designed to modify their characteristics with time. To foster a correct healing of the injured tissue and its complete recovery of functionalities, the implant gradually loses its mechanical properties till, when support is no more needed, completely degrades without a second removal surgery. Relating to biomedical applications, however, the most innovative solutions to which magnesium could impact are scaffolds for bone tissue engineering. The advancements in materials science are here strictly correlated to the ability to efficiently produce through additive manufacturing custom designs built on the specific data recovered by each patient.

Nevertheless, the effectiveness of these promising applications of magnesium alloys is still limited by the ability to control the corrosion degradation process. In aqueous solution the protective oxide film formed on the metal surface is readily broken by aggressive ions, such as the Cl^- ions present in physiological environment. In this way magnesium alloys are easily attacked by localized

electrochemical corrosion, often further enhanced by galvanic cells formed by structural heterogeneity. Moreover, regarding biomedical implants a high rate of corrosion is not only responsible of an unwanted loss of mechanical properties. Indeed, it could also lead to an excessive production of H₂ gas and to a rise in the pH value near the injured tissues, debilitating the correct healing process. It is, therefore, of primary importance to develop strategies to protect the magnesium alloys from corrosion and control the degradation pace. Between these strategies, the formation of superficial coatings is highly regarded to be an effective method.

Implementing superficial treatments, it is possible to keep the bulk properties of a material unchanged, affecting at the same time the interface behaviour. Modifying the relationship between the magnesium alloys and the environment through the interface it is not only possible to improve the corrosion resistance and other characteristics like the biocompatibility, but this strategy could be explored to add new functionalities like drug-delivery ability. Different kind of treatments could be used to form superficial coatings on magnesium alloys, from conversion coatings to deposited coatings. Between the former set of methods, it is highly regarded the process of Micro-Arc Oxidation. The MAO process originated from traditional anodization, and it is used to obtain ceramic coatings on light metals alloys like Mg, Al, and Ti. The production of spark discharges that names the process promotes the formation of an oxide layer highly adherent to the metal substrate through plasma-chemical reactions. In this way, it is obtained a very hard coating that can guarantee better corrosion resistance, tribological properties, thermal stability, and that can be used as a pre-treatment for further organic and inorganic coatings. The process is controlled through different parameters. One of the most effective and promising strategy is to modify the composition the electrolytic solutions in which the Micro-Arc Oxidation process is carried out.

Aim of the thesis

Aim of the thesis is to present how changing the electrolyte composition is regarded as an effective strategy to obtain MAO coatings with better performances, in particular referring to biomedical applications. Through the development of the thesis the focus is kept on the application possibilities offered, to stimulate a richer exchange between scientific research and the design of new solutions.

The MAO process as a strategy to explore new solutions

MAO process is an effective way to form protective coatings on magnesium alloys, widening the number of applications in which they could be used. However, scientific research is continuously trying to optimize the characteristics of the coatings obtained modifying a variety of process parameters. One of the most promising strategies considered is to control the electrolytic solution in which the

MAO process is carried out. Indeed, varying the composition of the electrolyte is directly affecting the morphology and chemical composition of the coating, determining the in-use behaviour of the coating itself. First, it is possible to control the conductivity of the solution changing the composition and concentration of the salts dissolved. The conductivity has a direct impact on the breakdown voltage and on the sparks characteristics, affecting the thickness and the porosity of the coating. Second, different chemical species present in the solution take part to the plasma-chemical reactions occurring and form with magnesium second phases inside the coating. Through these mechanisms it is not only possible to improve corrosion resistance but also, for example, to create bioactive layers, incorporating elements like phosphorus, calcium, silicon, and fluorine.

Another possible way largely researched to control electrolyte composition is through additivation of micro and nano sized particles. Between these, studies have been carried out mainly on ceramic particles like Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 , WC , SiC , Si_3N_4 , GO e HA, except for some metals like Ag, Zn, Cu and organic particles like PTFE. First, the particles addition contributes to determine different process parameters, since they modify solution conductivity, pH, and viscosity. Second, additives take part in the physical and chemical reactions that lead to coating formation, directly affecting the structure obtained. One of the key benefits, for example, is that particles partially seal the porosity inside the coating, improving the mechanical and corrosion resistance of the substrate alloy. However, it is also possible to functionalize the coating through specific particles additivation. Adding Ag, Cu, Zn compounds particles inside the electrolyte, for example, is an effective strategy used to give antimicrobial properties to biomedical MAO coated components. After incorporation, the metals particles are able to be released inside the body as ions and stop bacteria to proliferate, guaranteeing further protection to the healing tissues.

Nevertheless, as well as for biomedical applications this kind of treatments is largely researched to be implemented for industrial applications. The incorporation of stable compounds like oxides, carbides, and nitrides, indeed, is used to improve not only corrosion resistance of magnesium alloys but also their tribological properties. In this way, it is possible to produce light and wear resistant components, useful to reduce the inertia of moving systems. As for the antimicrobial properties, the incorporation of particles inside MAO coatings can add new functionalities also to industrial applications. It is investigated to be used, for example, to improve thermal exchanges between parts in spacecrafts, where components are commonly subjected to critical thermal gradients.

Conclusion and further developments

The incorporation of chemically stable compounds in MAO coatings obtained changing the electrolyte composition has to be considered a solid strategy to effectively use magnesium alloys in a variety of

applications. This kind of treatments has been implemented to improve characteristics as poor corrosion and wear resistance as well as to give the material new functionalities, as antimicrobial properties and better thermal regulation abilities. Through the example selected and reported it is possible to see how MAO coatings are considered to have an impact on different technological fields, from the biomedical one to transportation. Nevertheless, a lot of steps has still to be done to have the theoretical and practical knowledge required to mature from scientific research to an effective use in everyday applications. However, an active role has to be played by who is responsible of designing these new applications, fostering a richer exchange between scientific research and in-use opportunities.

Introduzione

1.1 Magnesio: storia e proprietà

Grazie alle peculiari proprietà il magnesio e le sue leghe si stanno affermando come uno dei metalli a più alto interesse applicativo degli ultimi anni. Il loro mercato globale è previsto crescere ad un CAGR del 4,9% passando dalle 1,1 tonnellate prodotte nel 2020 alle 1,6 tonnellate previste per il 2027 [1]. Lo sviluppo economico è inoltre accompagnato da un forte interesse di ricerca accademico, testimoniato dagli oltre 3000 articoli pubblicati nel solo 2020 [2], i quali cercano di ottimizzarne i possibili utilizzi in settori chiave come l'automotive, l'aerospaziale, il biomedico, l'elettronico, così come quello farmaceutico e chimico [3].

Il magnesio è stato per la prima volta isolato nel 1808 dal chimico inglese Sir Humphrey Davy, mentre i primi processi produttivi risalgono al 1828 e 1833 ad opera rispettivamente di Antoine-Alexander Bussy e Michael Faraday [4]. Pur rappresentando all'incirca il 2% della crosta terrestre e lo 0,13% delle acque oceaniche [5], la sua natura altamente reattiva di metallo alcalino-terroso lo rende presente in natura solo sotto forma di composti, prevalentemente $MgCO_3$ (magnesite), $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (carnallite) e $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ (dolomite) [4], dai quali viene estratto attraverso processo elettrochimico o termico.

Al di là degli utilizzi in ambito metallurgico, pirotecnico e chimico che ne hanno sostenuto la produzione nel '900, storicamente l'interesse rivolto al magnesio e alle sue leghe per applicazioni strutturali è sempre derivato dal connubio tra leggerezza e proprietà meccaniche. Il magnesio è, infatti, il più leggero tra i metalli ad uso ingegneristico con una densità pari a $1,74 \text{ g/cm}^3$, arrivando così da avere proprietà meccaniche specifiche migliori di alluminio e acciaio [6]. In Tabella 1.1 sono riportate le principali proprietà fisiche del magnesio puro a temperatura ambiente [4].

Proprietà fisica	Valore
Densità (a 20°C)	1,738 g/cm ³
Temperatura di fusione	(650 ± 1) °C
Temperatura di ebollizione	1090 °C
Conduktività termica (a 27°C)	156 W/(mK)
Capacità termica specifica (a 20°C)	1025 kJ/(kgK)
Calore latente di fusione	360-377 kJ/kg
Calore latente di ebollizione	5150-5400 kJ/kg
Calore latente di sublimazione (a 25°C)	6113-6238 kJ/kg
Calore di combustione	24,9-25,2 MJ/kg

Coefficiente lineare di espansione termica | $29,9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

Tabella 1.1: Proprietà fisiche Mg [4].

In aggiunta a questa peculiarità, vi sono caratteristiche come l'eccezionale capacità di smorzamento delle vibrazioni e la biocompatibilità che lo rendono particolarmente interessante per specifiche applicazioni in campo industriale e biomedico [3] [4] [7]. Il magnesio è inoltre capace di schermare le onde elettromagnetiche, ha una buona conduttività termica, è completamente riciclabile e si presta ad essere lavorato attraverso diversi metodi di produzione, in particolare ha buona colabilità e ottima capacità di essere lavorato alle macchine utensili [3] [4] [8] [9]. Tuttavia, vi sono caratteristiche che lo rendono meno adatto rispetto ad acciaio e alluminio a prevalere nelle applicazioni strutturali. Prima fra tutte è sicuramente la sua attività come elemento, che ne determina una forte tendenza a subire processi di ossidazione. La rilevante velocità di degradazione per corrosione quando accoppiato ad altri metalli e quando posto a contatto con soluzioni acquose ne limita fortemente l'utilizzo, aprendo tuttavia interessanti possibilità, come l'applicazione per impianti biomedicali riassorbibili dal corpo umano [10] [11] [12]. Per controllare questo aspetto così come per migliorarne le proprietà meccaniche, riportate per Mg puro in Tabella 1.2 [8], il magnesio viene solitamente utilizzato alligato in applicazioni strutturali.

Proprietà meccanica	Laminato ricotto	Laminato	Colato in sabbia	Estruso
Snervamento a compressione (MPa)	69-83	105-115	21	34-55
Snervamento a trazione (MPa)	90-105	115-140	21	69-105
Carico di rottura a trazione (MPa)	160-195	180-220	90	165-205
Durezza (HB)	40-41	45-47	30	35

Tabella 1.2: Proprietà meccaniche Mg puro a 20°C. i valori di durezza sono ricavati usando sfere da 10mm di diametro e carico di 500kg [8].

1.2 Le leghe di magnesio

Ad esclusione degli utilizzi chimici e metallurgici in cui è impiegato magnesio commercialmente puro al 99,8%, nella totalità delle applicazioni strutturali viene sfruttata la formazione di leghe per modularne le proprietà. In particolare, alligare risulta efficace per migliorarne duttilità e proprietà meccaniche, processabilità, resistenza a corrosione, così come resistenza a creep, aprendo ad utilizzi a più alte temperature [4]. Il rafforzamento è ottenuto prevalentemente attraverso formazione di soluzioni solide, precipitazione di intermetallici e affinamento del grano [13]. La struttura fisica del magnesio, reticolo HCP con rapporto c/a=1,624 e diametro atomico di 0,320nm, così come la sua

valenza e elettronegatività fanno sì che vi sia efficace formazione di leghe binarie, ternarie e quaternarie con una considerevole quantità di elementi [14]. In Tabella 1.3 vi sono riportati i principali, accompagnati da note su come influiscono sulle caratteristiche delle leghe formate [8].

Elemento di lega	Effetto sulle proprietà della lega
Alluminio (Al)	Aumenta durezza e resistenza meccanica e migliora colabilità
Argento (Ag)	Migliora resistenza a creep e in generale resistenza meccanica a T maggiori
Berillio (Be)	Riduce l'ossidazione superficiale allo stato fuso
Calcio (Ca)	Migliora resistenza a corrosione e a creep, promuove l'affinamento del grano
Cerio (Ce)	Aumenta allungamento a rottura, riducendo però la resistenza meccanica
Ferro (Fe)	Diminuisce sensibilmente la resistenza a corrosione
Ittrio (Y)	Migliora la resistenza ad alte temperature e a creep
Litio (Li)	Migliora la duttilità e diminuisce la resistenza meccanica
Manganese (Mn)	Migliora la resistenza a corrosione in acqua salata
Molibdeno (Mo)	Aumenta durezza, modulo di Young e duttilità
Nichel (Ni)	Migliora sforzo di snervamento e di rottura, ma peggiora resistenza a corrosione
Neodimio (Nd)	Migliora resistenza meccanica
Rame (Cu)	Migliora resistenza meccanica, anche ad alte T. Riduce la duttilità
Silicio (Si)	Migliora la fluidità della lega allo stato fuso
Stagno (Sn)	Aumenta duttilità in leghe Mg-Al e migliora la resistenza a corrosione
Stronzio (Sr)	Promuove l'affinamento del grano. Aumenta resistenza a corrosione e creep
Torio (Th)	Aumenta la resistenza a creep. Migliora la saldabilità aggiunto alle leghe di zinco
Titanio (Ti)	Aumenta duttilità e resistenza meccanica
Zinco (Zn)	Migliora resistenza a corrosione e resistenza meccanica
Zirconio (Zr)	Eccellente nel promuovere affinamento del grano

Tabella 1.3: Principali elementi utilizzati nella formazione di leghe di Mg [8].

Per identificare le leghe di magnesio è riconosciuto l'utilizzo degli standard definiti dall'American Society for Testing and Materials (ASTM), i quali vengono riportati dettagliati Tabella 1.4 [15] [16]. In questo modo, la lega denominata "WE54A-T6", per esempio, contiene Ittrio, "W", e terre rare, "E", come principali alliganti rispettivamente a circa il 5% e 4% in peso. La lettera "A" indica che è la prima lega standardizzata per la composizione WE54, mentre "T6" identifica il tipo di trattamento secondario

effettuato sulla lega, in questo caso solubilizzazione e invecchiamento artificiale. Lo standard di identificazione ASTM è poi ulteriormente dettagliato a livello commerciale da normative ISO, CEN e ASTM che garantiscono composizione e caratteristiche qualitative delle leghe prodotte.

Primo blocco (es. WE)	Secondo blocco (es. 54)	Terzo blocco (es. A)	Quarto blocco (es. T6)
Identifica i due principali elementi di lega	Identifica la quantità dei due principali elementi di lega	Distingue differenti leghe con le stesse quantità dei due principali elementi alliganti	Indica il tipo di trattamento secondario
È formato da due lettere che codificano i due principali alliganti, disposte in ordine di percentuale decrescente	È formato da due numeri che rappresentano la percentuale in peso arrotondata dei rispettivi elementi di lega identificati dal primo blocco	È formato da una lettera che segue l'ordine con cui una composizione è standardizzata	È formato da una lettera e un numero codificati
"A" Alluminio	Numeri interi	Lettere dell'alfabeto ad esclusione di "I" e "O"	"F" Senza trattamenti
"C" Rame			"O" Ricottura
"E" Terre rare			"H" Incrudimento:
"H" Torio			"H1" Solo incrudito
"J" Stronzio			"H2" Incrudito e parzialmente ricotto
"K" Zirconio			"H3" Incrudito e stabilizzato
"L" Litio			"W" Solubilizzazione e invecchiamento a T ambiente
"M" Manganese			"T" Trattamenti secondari non identificati da "O" "H" e "W":
"Q" Argento			"T1" Raffreddamento e invecchiamento naturale
"S" Silicio			"T3" Solubilizzazione e lavorazione a freddo
"T" Stagno			"T4" Solubilizzazione
"V" Gadolinio			"T5" Raffreddamento e invecchiamento artificiale

“W” Ittrio	“T6” Solubilizzazione e invecchiamento artificiale
“Z” Zinco	“T7” Solubilizzazione e stabilizzazione “T8” Solubilizzazione, lavorazione a freddo e invecchiamento artificiale “T9” Solubilizzazione, invecchiamento artificiale e lavorazione a freddo “T10” Raffreddamento, invecchiamento artificiale e lavorazione a freddo

Tabella 1.4: Dettaglio sistema di identificazione ASTM leghe di magnesio [15] [16]. Per esemplificare i blocchi è riportata la lega WE54A-T6 citata nel testo.

Un’ulteriore classificazione significativa delle leghe di magnesio è possibile effettuarla in merito alla processabilità, distinguendo in questo modo tra leghe da fonderia e leghe da lavorazione plastica [4] [8] [13] [16]. La maggior parte dei prodotti in leghe di magnesio è ottenuto da processi di fonderia. L’ottima fluidità allo stato fuso, così come favorevoli proprietà termiche, come ad esempio bassa T di fusione e buona conducibilità termica, rendono efficace l’utilizzo di processi quali colata in sabbia, in stampo permanente o a cera persa. In aggiunta, alcune leghe si prestano ad essere formate attraverso pressofusione, offrendo così ampia libertà nella progettazione meccanica anche per la produzione di grandi volumi. Tuttavia, dove maggiori specifiche di resistenza meccanica sono richieste, le parti formate attraverso lavorazione plastica offrono migliori prestazioni. Processi secondari come estrusione, forgiatura, laminazione e trafilatura permettono di ottenere semilavorati la cui microstruttura interna è più omogenea e caratterizzata da grani più fini, migliorandone in questo modo sensibilmente le proprietà meccaniche. Definita questa distinzione, la composizione delle principali leghe di magnesio, quali ad esempio serie M, AM, AZ, AS, K, ZK, EK, WE, viene così ottimizzata a seconda del processo produttivo impiegato. La tradizionale divisione tra prodotti da fonderia e da lavorazione plastica, tuttavia, è ulteriormente affiancata dai continui sviluppi nei processi di metallurgia delle polveri [17] [18] [19] [20]. In particolare, le polveri di leghe di magnesio, impiegate per processi come formatura e sinterizzazione allo stato solido, sono inoltre alla base dei più recenti sviluppi riguardo

stampa 3D e produzione di micro e nanocompositi. La metallurgia delle polveri offre ad oggi i migliori vantaggi in ambito biomedicale, dove, ad esempio, il controllo della porosità può rappresentare un fattore chiave per la corretta funzionalità biologica e allo stesso tempo meccanica ed elettrochimica del componente [21] [11]. Infine, avendo le leghe di magnesio caratteristiche come ottima truciolabilità, minori forze di taglio richieste e contenuta usura degli utensili di taglio, la lavorazione per asportazione di truciolo risulta un passaggio economicamente efficace nel trasformare i semilavorati ottenuti dai diversi processi in componenti con ottima finitura superficiale e accuratezza dimensionale [4] [9].

1.3 Progettare con il magnesio

La progettazione di nuovi prodotti è racchiusa nel soddisfare bisogni e funzionalità andando a mediare le caratteristiche ottenute dall'interazione tra design meccanico, selezione dei materiali ed effettiva realizzazione attraverso i processi produttivi individuati. La scelta delle leghe di magnesio risulta così particolarmente interessante principalmente grazie a due opportunità offerte: garantire determinate prestazioni meccaniche riducendo il peso dei componenti e sfruttare la biocompatibilità e la bioassorbibilità in campo biomedicale.

1.3.1 Lightweight design: esempi di applicazioni

La peculiarità offerta dal selezionare le leghe di magnesio per produrre componenti che minimizzino il peso totale è ben chiarificata dalle Figura 1.1 e Figura 1.2. I grafici di Ashby che riportano densità alle ascisse e rispettivamente modulo di Young e resistenza meccanica alle ordinate collocano le leghe di magnesio in una posizione privilegiata rispetto ai principali materiali utilizzati per applicazioni ingegneristiche. Dagli indici di selezione rappresentati dalle rette E/ρ , $E^{1/2}/\rho$, $E^{1/3}/\rho$, σ_y/ρ , $\sigma_y^{2/3}/\rho$, $\sigma_y^{1/2}/\rho$, è possibile vedere come nel minimizzare il peso necessario per componenti di diverse geometrie soggette a flessione le prestazioni offerte non siano lontane da quelle di materiali compositi come CFRP e GFRP [22] [23]. Aggiungendo a queste considerazioni il fatto che lo spessore minimo di componenti strutturali in metallo è spesso definito più dai limiti imposti dalle tecnologie di produzione, piuttosto che univocamente calcolato sulle proprietà meccaniche del materiale, è possibile intuire la gamma di applicazioni aperte all'uso di leghe di magnesio, la cui densità rappresenta rispettivamente circa il 66% e 23% di quelle di alluminio e acciaio. Primo fra tutti i settori interessati da queste possibilità vi è sicuramente quello della mobilità. Nel progettare nuovi mezzi di trasporto, dagli aerei, alla micro-mobilità realizzata da biciclette, scooter e monopattini, è sempre centrale ottimizzare l'utilizzo delle risorse usate come carburante.

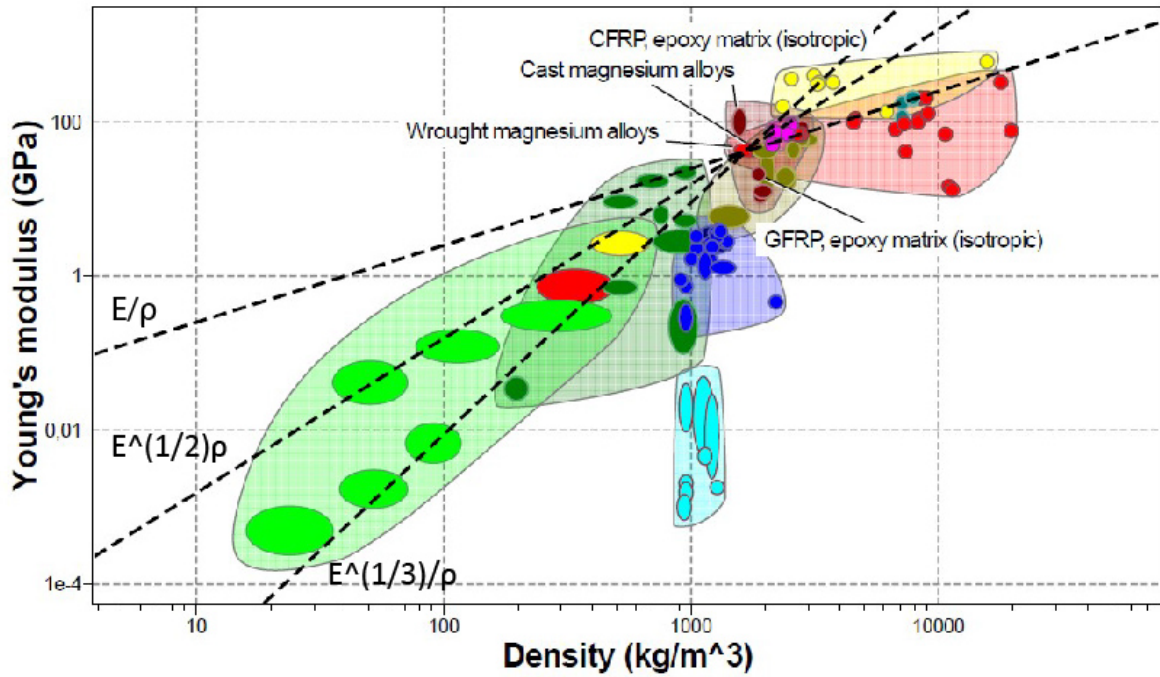


Figura 1.1: Grafico di Ashby con modulo di Young alle ordinate e densità alle ascisse. Sono riportati indicativamente le principali famiglie e classi di materiali, con specifico riferimento alle leghe di magnesio e ai compositi CFRP e GFRP, citati nel testo. Sono inoltre riportati i principali indici di selezione per la progettazione di componenti rigidi e leggeri, rappresentati dalle rette tratteggiate.

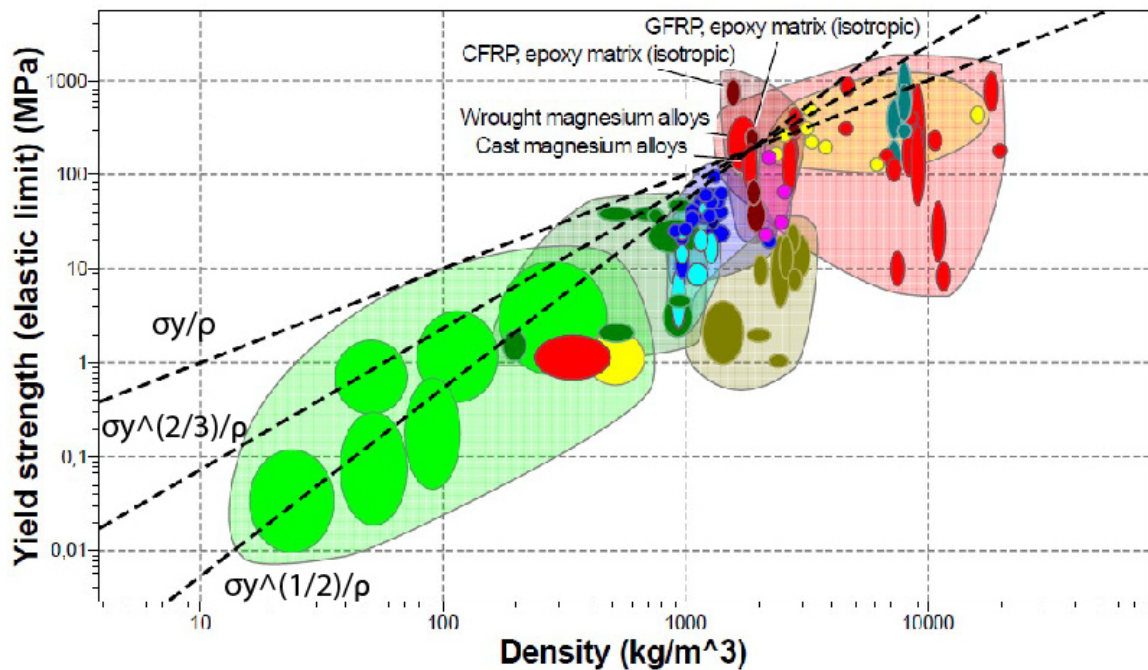


Figura 1.2: Grafico di Ashby con carico di snervamento alle ordinate e densità alle ascisse. Sono riportati indicativamente le principali famiglie e classi di materiali, con specifico riferimento alle leghe di magnesio e ai compositi CFRP e GFRP, citati nel testo. Sono inoltre riportati i principali indici di selezione per la progettazione di componenti resistenti e leggeri, rappresentati dalle rette tratteggiate.

Inoltre, in aggiunta a considerazioni economiche e prestazionali conseguenti all'ottimizzazione della massa dei veicoli, l'efficientamento dei consumi riduce anche l'impatto della mobilità

sull'inquinamento globale, andando così ad essere in linea con le sempre più stringenti normative imposte in merito dalle politiche internazionali.

1.3.1.1 Settore aeronautico

Dopo esser state ampiamente impiegate per la costruzione di veicoli militari durante la Seconda guerra mondiale, l'utilizzo delle leghe di magnesio in ambito aeronautico ha visto una forte crescita all'inizio della seconda metà del Novecento [24]. Tuttavia, il loro impiego è ad oggi principalmente limitato a componenti di motori e trasmissioni per aerei ed elicotteri, dove l'ottima colabilità e lavorabilità alle macchine utensili si presta ottimamente a produrre geometrie complesse [25]. Caratteristiche come l'infiammabilità e la limitata resistenza a corrosione, infatti, hanno fatto sì che le leghe di magnesio non garantissero gli standard di sicurezza internazionali per la maggior parte delle applicazioni strutturali, sia interne che esterne all'abitacolo [26]. I recenti progressi fatti nella ricerca si sono quindi focalizzati nel migliorare queste caratteristiche, arrivando a progressi importanti. Nel 2015, ad esempio, la Society of Automotive Engineers ha aperto all'utilizzo di nuove leghe di magnesio non infiammabili per la produzione di sedili conformi alla Aircraft Seat Design Standard AS8049C [27]. Procedendo in questa direzione sarà raggiungibile un uso più estensivo del magnesio nel settore aeronautico, andando a sfruttarne le potenzialità in termini di riduzione del peso dei veicoli. A tal proposito si riporta a scopo esemplificativo che per un Boeing 747 la sostituzione dei componenti in lega di alluminio con leghe di magnesio comporterebbe una riduzione effettiva di circa 60,4 t, corrispondente al 28% del peso complessivo dell'aereo [28]. Infine, l'apertura di nuovi mercati è un'ulteriore spinta nella ricerca di leghe più performanti. In aggiunta al settore aeronautico tradizionale, infatti, è in forte crescita l'interesse commerciale nella produzione di droni e piccoli velivoli, i quali già ora sfruttano le peculiarità offerte dalle leghe di magnesio [29]. Il drone Inspire 2 prodotto dalla società cinese DJI, Figura 1.3, è progettato con una scocca realizzata in lega magnesio-alluminio [30]. La selezione del materiale è così fondamentale nel definire il valore del prodotto percepito dall'utente, non solo determinato dalle specifiche tecniche, ma anche dalla migliorata trasportabilità conseguente al peso ridotto e dal carattere professionale conferito dalla finitura della scocca.

1.3.1.2 Settore automotive

Parallelamente all'impiego nel settore aeronautico, l'implementazione delle leghe di magnesio nel settore automotive ha vissuto un simile percorso. Le prime applicazioni risalgono al periodo tra le due guerre mondiali, la cui più esemplificativa è la Volkswagen Beetle prodotta nel 1936, nella quale erano utilizzati più di 20kg di magnesio principalmente concentrati nel blocco motore [31]. Nella seconda

metà del Novecento lo sviluppo ha raggiunto il picco intorno agli anni '70, per poi fermarsi prevalentemente per l'introduzione del raffreddamento ad acqua dei motori, via via più performanti.



Figura 1.3: Drone Inspire 2 realizzato dalla società cinese DJI per la produzione di riprese cinematografiche professionali. Gli elementi della scocca sono realizzati in lega di magnesio [30].

Questi, infatti, misero in risalto i limiti di resistenza a corrosione e a creep ad alte temperature delle leghe allora commercialmente presenti [32]. Tuttavia, i recenti progressi nella produzione di leghe più performanti hanno permesso negli ultimi decenni alle maggiori case automobilistiche, quali ad esempio Daimler, GM, Toyota, Ford, di implementare diversi componenti in leghe di magnesio, facendone il terzo metallo più presente nelle automobili dopo acciaio e alluminio. Le principali parti prodotte in leghe di magnesio si trovano: nel sistema di powertrain, ad esempio il blocco motore; negli interni, come cruscotto e volante; nella struttura del telaio; nei pannelli che vanno a costituire il corpo dell'automobile [13]. In Figura 1.4 sono riportate alcune delle componenti prodotte in lega di magnesio [33]. La riduzione del peso complessivo dell'auto grazie all'utilizzo di materiali più leggeri non apporta solo un vantaggio dal punto di vista ecologico ed economico, sebbene questi aspetti siano sempre più stringenti nel settore automotive. Come è possibile vedere in Figura 1.4, infatti, la maggior parte delle componenti in magnesio sono concentrate nella parte frontale dell'auto, favorendo in questo modo uno spostamento del baricentro verso il posteriore del veicolo, migliorandone la manovrabilità [34]. L'attività di progettazione dell'auto è inoltre impattata anche dalle caratteristiche offerte dai processi di produzione delle leghe di magnesio. Se, infatti, da un lato la limitata duttilità a temperatura ambiente e i problemi di corrosione galvanica nell'accoppiamento con altri metalli rendono l'attuale

design di molti componenti non adatto alle leghe di magnesio, dall'altro l'ottima colabilità e l'efficacia di processi come la pressofusione permettono la produzione di singoli componenti più complessi e di spessore ridotto [35] [36].

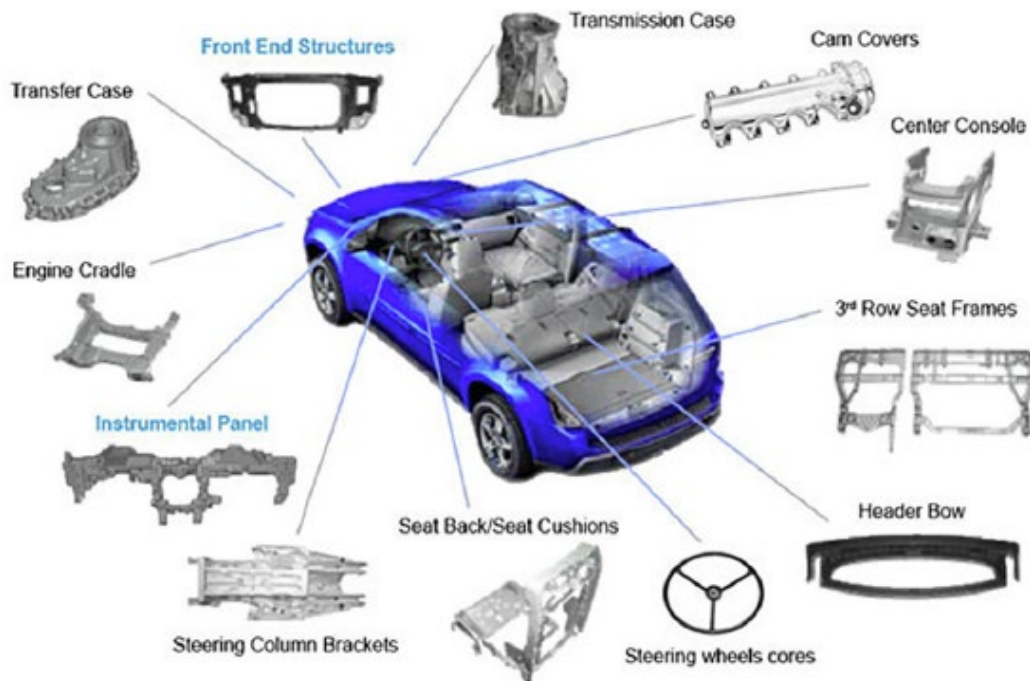


Figura 1.4: Principali componenti realizzate ad oggi in leghe di magnesio nella progettazione di un'automobile [33].

Infine, caratteristiche come la capacità di smorzamento delle vibrazioni possono essere appropriatamente sfruttate nell'aumentare il valore aggiunto delle auto prodotte, migliorando il comfort acustico dell'abitacolo [37]. Anche in questo caso l'impiego di leghe di magnesio potrebbe cambiare il modo di progettare i veicoli. Ad esempio, si riporta il case study realizzato da Logan et al. [37], dove l'alleggerimento della struttura dell'auto, che indipendentemente dalla selezione del materiale peggiora le performance NVH (Noise, Vibration and Harshness), è stato bilanciato grazie ad una struttura composta leghe di magnesio – schiuma poliuretana.

1.3.1.3 Micromobilità e altre applicazioni

Come visto per i droni nel settore aeronautico, nuovi mercati in forte crescita possono essere un fattore determinante per aumentare l'interesse e gli investimenti nella ricerca di migliorate leghe di magnesio. È questo il caso della micromobilità, specialmente elettrica, che sta sempre più popolando le aeree urbane industrializzate. L'impiego di materiali più leggeri permette a scooter, monopattini ed e-bike di efficientare i consumi, migliorandone l'autonomia, e allo stesso tempo rendendo il loro uso più flessibile in un contesto dinamico come quello cittadino. Caratteristiche come la trasportabilità vanno per cui a contribuire all'alto valore percepito dall'utente in prodotti come per la GoCycle 2 Figura 1.5, vincitrice del premio Red Dot Award 2015, il cui telaio è costruito in leghe di magnesio [38] [39].



Figura 1.5: E-bike per uso urbano GoCycle 2 realizzata dalla casa produttrice Karbon Kinetics Ltd, premiata vincitrice ai Red Dot Awards 2015. Diverse parti che costituiscono il frame dell'e-bike sono realizzate in leghe di magnesio [38] [39].

La leggerezza d'altronde è un fattore chiave nel determinare l'usabilità di molti prodotti di consumo. Le leghe di magnesio trovano per cui applicazione in settori come quello degli utensili professionali e dell'elettronica portatile. Nella progettazione di attrezzi da lavoro, come la motosega Husqvarna 550XP Mark II riportata in Figura 1.6, ridurre la fatica dell'operatore diventa essenziale per prevenire infortuni ed eventi accidentali [40]. Nella consumer electronics, in aggiunta ai già citati vantaggi in usabilità quotidiana, il magnesio offre ottime caratteristiche di schermatura elettromagnetica, dissipazione del calore e possibilità di essere prodotto in geometrie complesse [8]. Un esempio di laptop che integra un body in leghe di magnesio leggero e resistente è lo Yoga Duet 7 prodotto dalla casa cinese Lenovo, riportato in Figura 1.6 [41].



Figura 1.6: A sinistra è riportata la motosega Husqvarna 550XP Mark II il cui carter interno è realizzato in leghe di magnesio. A destra, invece, il laptop Lenovo Yoga Duet 7 con body ultraleggero in lega di magnesio [40] [41].

Infine, un completo Life Cycle Assessment di questi prodotti, oltre all'efficientamento energetico durante l'uso, integra anche considerazioni sull'intero processo produttivo e sull'end-of-life. Data la grande disponibilità di questo materiale e il suo essere potenzialmente efficacemente riciclabile [16] [4], è possibile che in futuro possa essere sempre più presente tra i più diffusi prodotti di consumo. In

Figura 1.7 è così riportata la sedia Vela disegnata da Gilli Kuchik e Ran Amitai per Magis, uno dei primi esempi di nuove applicazioni aperte a questo materiale [42].



Figura 1.7: La sedia Vela realizzata da Gilli Kuchik e Ran Amitai per Magis e presentata al salone del mobile 2019 [42].

1.3.2 Il magnesio nel settore biomedicale

Una delle applicazioni ritenute più promettenti per sfruttare le peculiarità delle leghe di magnesio è la progettazione di impianti biomedicali. Il magnesio è innanzitutto biocompatibile, biodegradabile e bioassorbibile. In condizioni *in vivo*, infatti, il magnesio si degrada completamente attraverso processi di corrosione [43]. I prodotti di scarto, principalmente ioni Mg^{2+} , inoltre, non solo non sono tossici, ma sono il quarto catione più abbondante nel corpo umano e il secondo nelle cellule, andando a essere essenziali in diversi processi fisiologici come la sintesi di proteine e la formazione di nuovo tessuto osseo [44] [45] [46]. Per il corretto funzionamento delle attività fisiologiche un adulto sano necessita

per cui di introdurre giornalmente almeno 310-420mg ed un eventuale eccesso viene semplicemente espulso dall'apparato escretore attraverso le urine [47] [48] [49]. Un altro fattore cruciale per definirne l'interesse per applicazioni biomedicali sono le favorevoli proprietà meccaniche e fisiche. Le leghe di magnesio, infatti, avendo modulo di Young e densità comparabili a quelle delle ossa umane, i cui valori sono riportati in Tabella 1.5, offrono diversi vantaggi rispetto ad altri materiali tradizionalmente usati per impianti biomedicali. Primo fra tutti vi è la riduzione del rischio di stress shielding in applicazioni ortopediche. Materiali la cui rigidità è molto maggiore rispetto a quella delle ossa umane, come la maggior parte delle leghe metalliche biomedicali riportate in Tabella 1.5, non favoriscono, infatti, il corretto processo di guarigione e formazione del nuovo tessuto osseo [50]. Un ulteriore vantaggio è, infine, dato da valori di resistenza meccanica e tenacità a frattura che rendono le leghe di magnesio adatte anche ad applicazioni che coinvolgono sforzi maggiori, a differenza di molti biomateriali polimerici e ceramici [51].

Materiale	Densità (g/cm³)	Modulo di Young (GPa)	Snervamento in compressione (MPa)	Tenacità a frattura (MPa · m^{1/2})
Osso corticale	1,8-2,1	7-20	130-180	3-6
Osso trabecolare	1,0-1,4	0,01-1,57	4-12	-
Leghe Mg	1,79-2,0	35-45	100-120	15-35
Leghe Ti	4,2-4,5	110-120	750-1110	55-115
Leghe Co	8,3-9,2	230	450-1000	-
Acciaio 316L	8,0	193	190	50-200
Tantalio	16,7	186-191	NA	-
HA	3,1	80-110	40-120	0,6-1,0
TCP	3,14	24-39	2-3,5	0,3-1,0
PEEK	1,29	3-4	95	-
PLGA	1,2-1,3	1,4-2,8	41,4-55,2	-

Tabella 1.5: Proprietà fisiche e meccaniche dei principali materiali usati per impianti biomedicali [52] [53] [50].

A fronte di queste peculiari caratteristiche, le leghe di magnesio sono così considerate un promettente materiale per la costituzione di una nuova generazione di impianti biomedicali [54]. I materiali biodegradabili stanno, infatti, andando ad affiancare e potenzialmente sostituire le più tradizionalmente usate generazioni di materiali bio-inerti e bio-attivi nella realizzazione di impianti ortopedici e stent, quest'ultimi non solo per trattare problematiche dell'apparato cardiocircolatorio,

ma anche per quello urinario e digestivo [52]. La capacità di essere bioriassorbiti dal corpo umano offre una serie di potenzialità e vantaggi unici per il trattamento medico dei pazienti. Innanzitutto, elimina la necessità di un secondo intervento per la rimozione dell'implanto, il quale grava direttamente sul benessere psicologico e fisico del paziente, così come sui costi necessari per una seconda operazione [55]. Anche nel caso non vengano rilasciate sostanze tossiche, la permanenza prolungata nel corpo di componenti estranei, infatti, può promuovere una risposta infiammatoria, richiedendone così la rimozione [56]. In secondo luogo, permette di progettare la riabilitazione fisica attraverso un migliorato meccanismo, in cui l'implanto supporta gradualmente la guarigione della parte infortunata [57]. Come riportato in figura, una degradazione programmata e una conseguente perdita delle proprietà meccaniche permette all'implanto di supportare ottimamente la parte lesa nel progressivo recupero delle piene funzionalità meccaniche [58].

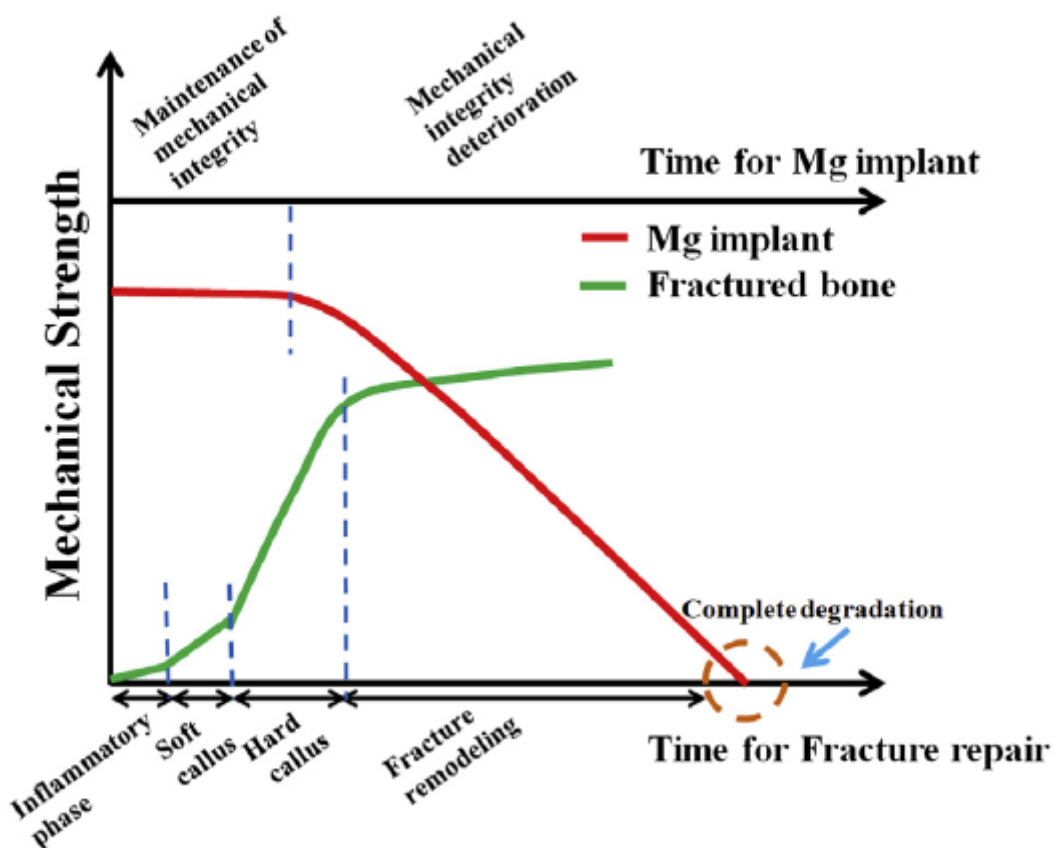


Figura 1.8: Andamento ottimale della degradazione di impianti realizzati in leghe di magnesio per il supporto alla guarigione di traumi ortopedici [50]

Tuttavia, per poter raggiungere appieno queste potenzialità è necessaria una precisa ingegnerizzazione della corrosione *in vivo* degli impianti realizzati in leghe biodegradabili come quelle di magnesio, il che rimane ad oggi il più grande ostacolo tecnologico per una diffusa implementazione. La completa degradazione in ambiente fisiologico, che costituisce il più significativo vantaggio in ambito

biomedicale di queste leghe, risulta essere anche il più determinante limite, poiché avvenendo troppo velocemente non garantisce un adeguato sostegno nella guarigione della parte lesa [59]. Inoltre, l'alto tasso corrosivo porta ad un eccessivo sviluppo di prodotti di scarto, come H_2 gassoso, che non riescono ad essere correttamente smaltiti dal corpo, andando a compromettere la guarigione della regione circostante l'impianto [60]. Data così l'importanza cruciale a livello progettuale dei meccanismi di corrosione delle leghe di magnesio, non solo nel settore biomedicale, ma in generale per applicazioni strutturali, una trattazione più dettagliata del tema è effettuata nel capitolo 1.4.

Sono per cui i recenti progressi nella comprensione e nel controllo della biodegradabilità *in vivo* ad aver riaperto l'interesse della ricerca per la realizzazione di impianti in leghe di magnesio. Seppur, infatti, la sperimentazione sia iniziata a cavallo tra il XIX e il XX secolo, per gran parte del '900 sono stati preferiti altri materiali come acciaio inossidabili e leghe di titanio, ritenuti più sicuri viste le garanzie offerte in termini di controllo della corrosione [61]. Negli ultimi decenni, tuttavia, si è arrivati a risultati applicativi importanti. Nel 2013 l'azienda tedesca Syntellix AG ha ottenuto il marchio CE per la commercializzazione in Europa della vite per compressione ossea Magnezix®, costituita da una lega MgYREZr [62]. I positivi risultati clinici riportati nell'uso di questa lega sono poi stati accompagnati da quelli ottenuti per viti di fissaggio in puro magnesio, che nel 2019 sono state approvate dalla National Medical Product Administration cinese [63], e per quelle in lega MgCaZn, che, registrate sotto il nome K-MET™ dall'azienda coreana U&i Corporation, dal 2015 sono permesse per usi clinici dalla Korean Food and Drug Administration [50]. Per quanto riguarda, invece, la produzione di stents la ricerca è ad oggi ancora ad un livello preclinico, approfondendone l'idoneità per applicazioni cardiovascolari, urologiche e per anastomosi intestinale [52].

Un'altra promettente opportunità che nell'ultimo decennio sta ricevendo particolare attenzione è l'utilizzo di impianti biodegradabili in leghe di magnesio come scaffold porosi per la rigenerazione di tessuti ossei. Le ossa sono sistemi complessi in cui l'omeostasi interna è continuamente mantenuta attraverso processi dinamici di assorbimento e generazione di tessuto osseo [64]. La capacità di autoripararsi è, però, limitata in situazioni in cui il tessuto interessato è completamente compromesso, come avviene ad esempio conseguentemente ad eventi traumatici accidentali [65]. In queste situazioni, infatti, è necessario un intervento esterno per promuovere la completa guarigione [66]. L'opzione considerata ottimale è il trapianto di tessuto osseo autologo, il che, quando possibile, richiede però una seconda operazione sul paziente [67]. L'alternativa principale è invece l'utilizzo di tessuto osseo proveniente da un donatore, chiamato tessuto omologo, il quale però può essere soggetto a limitata disponibilità e al rischio di trasmissione di infezioni e malattie [67]. Date queste limitazioni, l'interesse verso materiali biomimetici che possano andare a essere usati in queste applicazioni è in forte crescita. Come riportato da Sezer et al. [68], gli scaffold così progettati per la

rigenerazione di tessuto osseo devono avere le seguenti caratteristiche: avere proprietà meccaniche simili a quelle dell'osso umano, così da garantire supporto lungo la guarigione senza provocare effetti di stress shielding; avere una caratterizzazione superficiale che favorisca l'interazione con le nuove cellule; avere una struttura porosa ben definita e ingegnerizzata, le cui interconnessioni permettano la crescita tridimensionale del nuovo tessuto osseo così come la circolazione di ossigeno, nutrienti e scarti metabolici; essere biodegradabile *in vivo* ad una velocità compatibile con la guarigione del tessuto supportato; essere biocompatibile, non provocando così reazioni immunitarie da parte del corpo. La realizzazione di impianti con queste caratteristiche è di conseguenza un'attività progettuale fortemente determinata non solo dalla selezione del materiale adatto, ma anche dall'individuazione dei corretti metodi di fabbricazione e dalla funzionalità del design degli scaffold. Alla selezione delle leghe di magnesio, che come già specificato offrono importanti qualità in ambito biomedicale, si affiancano per cui i progressi nel design computazionale, che permettono di ottimizzare topologicamente la struttura degli scaffold sui dati anatomici specifici raccolti dai pazienti, e i più recenti avanzamenti nella manifattura additiva, promettente nel tradurre in parti la complessità dei file CAD ottimizzati [69]. Tuttavia, seppur gli scaffold in leghe biodegradabili di magnesio siano considerati come una possibile nuova generazione di impianti ossei, l'attività di ricerca deve ancora colmare importanti lacune in conoscenza e competenza per poterne realizzare un effettivo impiego [53]. Innanzitutto, le tecnologie di manifattura additiva devono ancora essere ottimizzate per materiali come il magnesio. Infatti, seppur positivamente utilizzate in campo biomedicali con altri metalli, soluzioni di stampa 3D, come ad esempio SLM, SLS e EBM, presentano per questo materiale barriere applicative nuove dovute a proprietà come il basso punto di evaporazione e l'alta reattività delle polveri [70] [68]. In aggiunta, l'aumento di superficie dovuto alla struttura porosa espone maggiormente gli scaffold alla corrosione *in vivo*, processo la cui precisa ingegnerizzazione è fondamentale nel garantire la funzionalità meccanica dei componenti [59]. Anche per questa applicazione, quindi, un più approfondito studio e comprensione della degradazione del magnesio e delle sue leghe all'interno del corpo risulta essere determinante per sfruttarne le potenzialità.

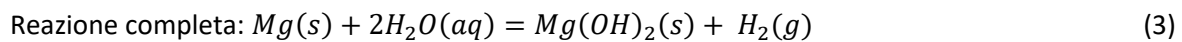
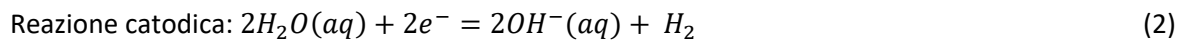
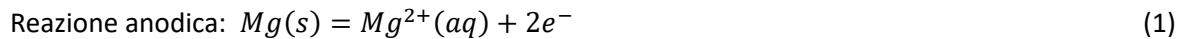
1.4 La corrosione delle leghe di magnesio

Gli esempi applicativi riportati nei capitoli 1.3.1 e 1.3.2 delineano una panoramica delle possibilità che le leghe di magnesio possono offrire grazie alle loro peculiari caratteristiche in settori come l'aerospaziale, l'automotive e il biomedicale. Tuttavia, come più volte sottolineato, un esteso impiego ad oggi è limitato principalmente dal relativo controllo che si ha sulla resistenza a corrosione, e dalle problematiche che ne sorgono di conseguenza. Rispetto agli altri settori applicativi, per la realizzazione di impianti biomedicali la degradazione per corrosione non risulta però essere uno svantaggio operativo, ma è la caratteristica alla base di una nuova generazione di terapie mediche. A maggior

ragione, risulta per cui in questo contesto determinante comprenderne e controllarne i meccanismi, focalizzando le attività di ricerca.

1.4.1 La corrosione in ambiente fisiologico

A causa del basso potenziale di riduzione standard, $E^\circ = -2,4 \text{ V vs SHE}$, il magnesio in soluzione acquosa subisce fenomeni di degradazione per corrosione elettrolitica [71]. Le Equazioni 1, 2 e 3 riportano le reazioni coinvolte nel processo.



Il film di ossido $Mg(OH)_2$ che si viene a formare risulta, però, passivante solo in soluzioni alcaline con $pH > 11,5$ e in assenza di specie aggressive quali cloruri. L'ambiente fisiologico del corpo umano è in prima approssimazione assimilabile ad una soluzione acquosa di NaCl, il cui pH viene mantenuto ad un valore di circa 7,4 [72]. Queste condizioni portano per cui ad un rapido attacco del film di ossido ad opera degli ioni Cl^- disciolti in soluzione, innescando in questo modo fenomeni corrosivi di pitting sulla superficie del metallo [73]. La corrosione localizzata è ulteriormente promossa dall'eterogeneità microstrutturale delle leghe di magnesio. Le impurità e le seconde fasi, prevalentemente composti intermetallici ricchi dell'elemento alligante, essendo, infatti, più nobili del magnesio vanno a costituire accoppiamenti galvanici a discapito della matrice, la cui corrosione è così accelerata [74]. Essendo di conseguenza attaccati da fenomeni corrosivi prevalentemente di tipo non uniforme e localizzato, gli impianti biomedicali in magnesio sono più facilmente soggetti alla perdita locale delle funzionalità meccaniche e, soprattutto, ad una più difficile stima della loro degradazione nel tempo [74]. Come è possibile vedere dall'Equazione 3, la corrosione del magnesio nel corpo umano non comporta solo la formazione di particelle di ossido, ma anche la produzione di H_2 gassoso. Questo, se la velocità di reazione è elevata, non riesce ad essere correttamente smaltito dal corpo umano, accumulandosi localmente e andando a costituire gravi rischi per la salute del paziente e ritardi nel processo di guarigione dei tessuti interessati [75]. Inoltre, la reazione di corrosione è accompagnata da un locale aumento di pH sulla superficie del magnesio. Anche se l'alcalinizzazione può risultare benefica per la stabilità del film di ossido $Mg(OH)_2$ e svolge funzione antibatterica, tuttavia è prevalentemente considerata estremamente pericolosa per il corretto funzionamento dell'ambiente fisiologico umano [74]. Infine, è bene considerare anche la citossicità degli elementi alliganti, che, rilasciati nel corpo umano dal processo di corrosione, possono compromettere la biocompatibilità degli impianti [56]. Per controllare questi aspetti, è così fondamentale andare a definire il più accuratamente possibile

l'ambiente corrosivo in cui gli impianti biomedicali in leghe di magnesio sono inseriti all'interno del corpo umano. Se, infatti, in prima istanza è possibile definirlo come una soluzione 0,14 M di NaCl il cui pH viene mantenuto a 7,4 da un sistema tampone costituito da $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$, l'ambiente è reso in realtà estremamente più complesso dalla presenza di diversi fattori. Primo fra tutti, l'interazione tra le diverse specie inorganiche e organiche. Sali disciolti in soluzione come Ca^{2+} , PO_4^{3-} e HCO_3^- vanno a determinare direttamente la tipologia di prodotti di corrosione che si vanno a formare, andando a definire il comportamento del film di ossido precipitato sulla superficie del magnesio [76]. Specie organiche come biomolecole, proteine e batteri hanno anch'essi un'influenza complessa e determinante sul comportamento a corrosione degli impianti, ad esempio andando ad essere adsorbite sulla superficie metallica ritardando la cinetica della reazione di degradazione [77]. Questi fattori, oltre ad essere interdipendenti e a influire in modo complesso su diversi aspetti del processo corrosivo, risultano essere inoltre localmente e temporalmente variabili. Condizioni, infatti, come pH, temperatura e fenomeni di trasporto possono variare nelle diverse parti del corpo umano, da paziente a paziente e in base allo stato di guarigione dei traumi interessati, andando così a delineare un ambiente operativo estremamente complesso da analizzare [78]. Sebbene per cui la presenza di questa molteplicità di fattori renda difficile definire delle condizioni sperimentali *in vitro* e *in vivo* che siano facilmente comparabili tra loro e fedeli alla complessità dell'ambiente operativo reale, negli ultimi anni sono stati realizzati consistenti studi per approfondire la teoria del processo di corrosione e l'efficacia delle strategie messe in atto per controllarlo. All'interno di queste un ruolo molto importante è ricoperto dalla protezione attraverso rivestimenti superficiali.

1.5 Proteggere le leghe di magnesio: i coating superficiali

Dato il comportamento a corrosione dei prodotti costituiti da leghe di magnesio, risulta di prima importanza dal punto di vista progettuale adottare delle strategie efficaci per controllarne al meglio questo aspetto, a maggior ragione in un ambiente operativo aggressivo come quello presentato in cui lavorano gli impianti biomedicali. Diverse sono le modalità con le quali è possibile migliorare il comportamento a corrosione di questo materiale, le quali possono essere prevalentemente raggruppate sotto due macrocategorie: il controllo di composizione e microstruttura, e le modifiche superficiali [79]. L'aggiunta di elementi alliganti, l'eliminazione di impurità, così come il controllo della microstruttura formatasi attraverso processi produttivi avanzati permette di ottenere materiali con migliorate proprietà. Tuttavia, attraverso questa strategia è da considerare il rischio di introdurre alliganti non benefici al corpo umano nel breve e lungo termine [60]. Risulta così a volte più semplice e interessante dal punto di vista applicativo l'impiego di trattamenti superficiali, che, oltre a controllare la corrosione, preservino desiderate proprietà delle leghe selezionate. Le caratteristiche superficiali possono essere modificate attraverso diversi metodi, come ad esempio ion implantation, laser surface

melting e nano-cristallizzazione superficiale ottenuta attraverso laser shot peening [21]. A questo gruppo di strategie appartengono anche i rivestimenti superficiali, i quali negli ultimi anni hanno ricevuto molto interesse da parte della ricerca per via della varietà di proprietà ottenibili [80]. Non solo, infatti, i trattamenti superficiali devono permettere che la biodegradazione avvenga nel corpo umano nelle tempistiche desiderate, ma è desiderato che promuovano biocompatibilità, osteointegrazione e, se possibile, permettano la funzionalizzazione attraverso, ad esempio, meccanismi di drug-delivery [79]. I coating possono essere suddivisi in due macrocategorie in base al meccanismo con cui si vanno a formare: coating per conversione chimica e coating per deposizione. Nei primi tipicamente attraverso reazioni chimiche o elettrochimiche viene promossa la crescita di uno stato di ossido sulla superficie della lega, andando così a formare un rivestimento compatto e molto aderente [80]. Nei secondi, invece, il coating, più delle volte costituito da materiali a base organica, viene depositato sulla superficie da proteggere, alla quale rimane legato attraverso forze intermolecolari [80]. In Figura 1.9 e Figura 1.10 sono riportati i principali esempi di entrambe le macrocategorie [79].

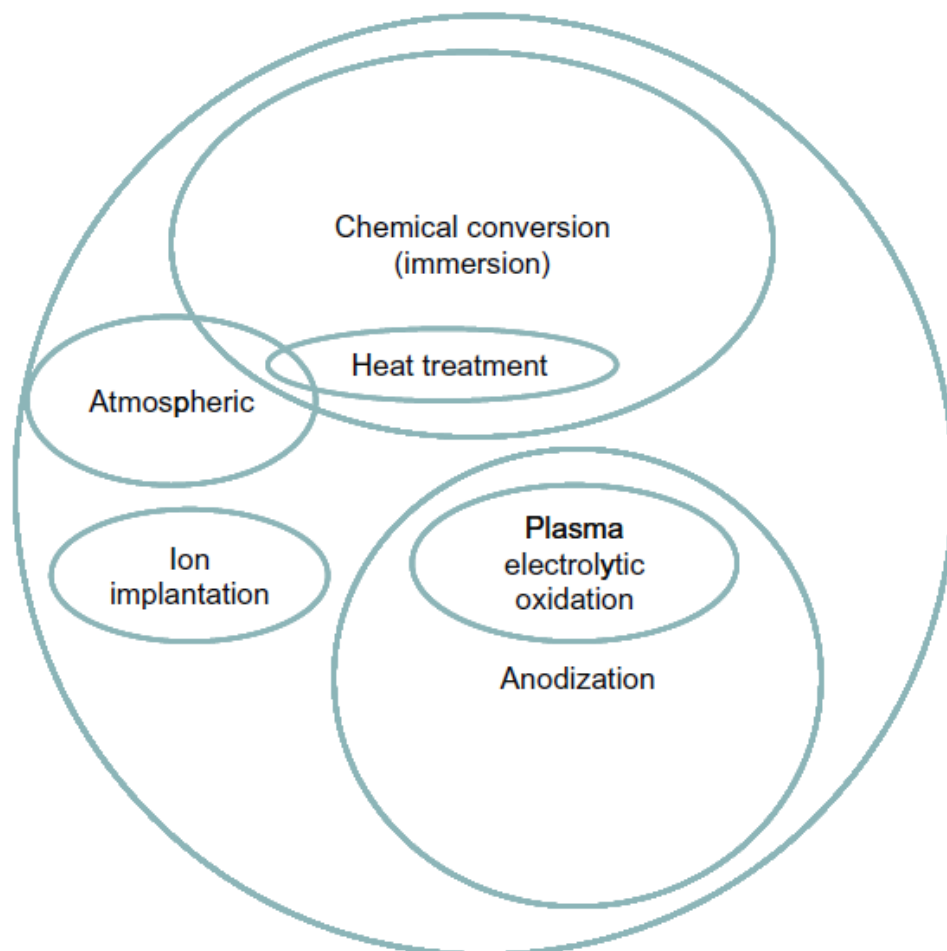


Figura 1.9: Principali trattamenti di rivestimento superficiale di leghe di magnesio ottenuti attraverso conversione chimica [79].

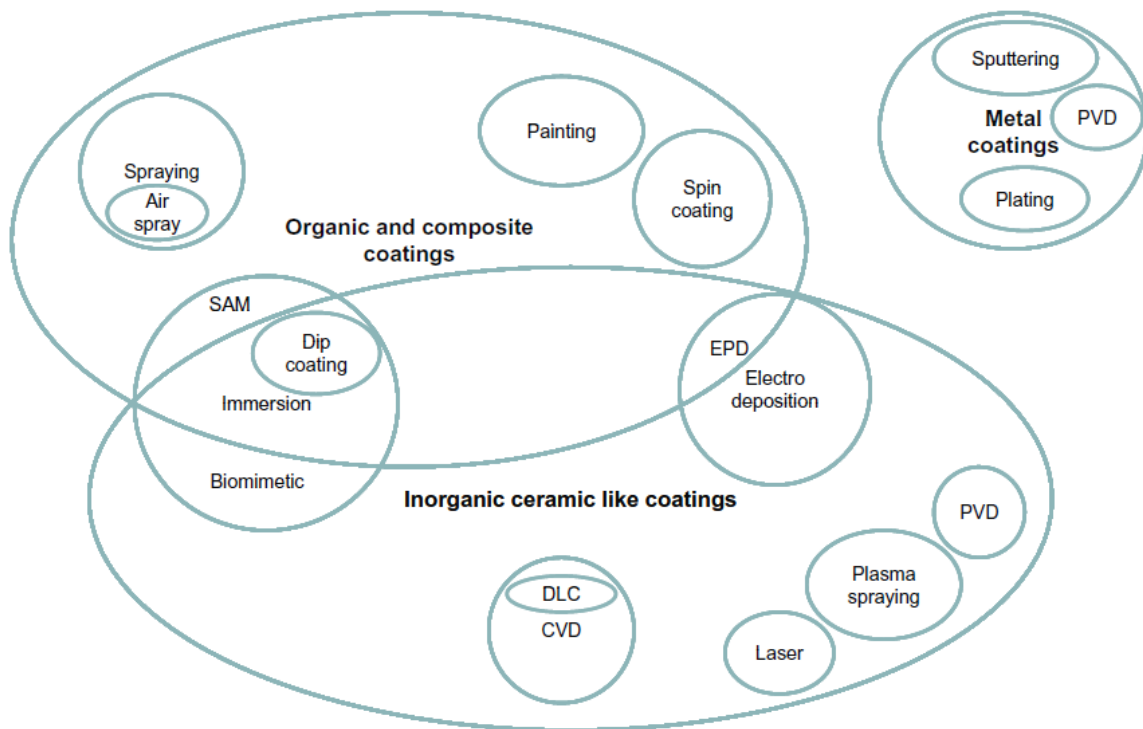


Figura 1.10: Principali trattamenti di rivestimento superficiale di leghe di magnesio ottenuti attraverso deposizione [79].

Essendo per cui l'adesione al substrato una caratteristica fondamentale dei trattamenti per deposizione, per garantirne la corretta funzionalità questi sono molte volte preceduti da rivestimenti per conversione. Tra questi, infatti, rivestimenti come ad esempio quelli ottenuti attraverso Micro Arc Oxidation (MAO), permettono la formazione di morfologie porose che aumentano la superficie di adesione di eventuali trattamenti secondari così come degli stessi tessuti biologici, promuovendo la biocompatibilità degli impianti in uso [81]. In aggiunta a questa caratteristica, il processo MAO, derivato dalla più tradizionale anodizzazione dei materiali metallici, è considerata una tecnologia efficiente dal punto di vista economico, ambientale e prestazionale, risultando così tra le più interessanti e maggiormente studiate dalla ricerca negli ultimi anni [82] [83] [84].

1.5.1 Il processo MAO

Il processo di Micro-Arc Oxidation (MAO), chiamato anche Plasma Electrolytic Oxidation (PEO), è un metodo di produzione di rivestimenti superficiali derivato dalla tradizionale anodizzazione, il quale permette di ottenere coating di natura ceramica sulle leghe di metalli leggeri come Mg, Al e Ti [81]. La produzione di archi elettrici che distingue questo processo anodico causa reazioni plasma, elettro e termo chimiche che contribuiscono alla formazione di un deposito di ossido altamente aderente al substrato metallico [85]. In questo modo è possibile ottenere un rivestimento molto duro e resistente all'usura, che migliora la resistenza a corrosione del metallo di partenza, ne aumenta la stabilità termica e le proprietà dielettriche e che, infine, può esser utilizzato come pretrattamento per garantire

l'adesione di successivi rivestimenti organici e inorganici [79]. Nel processo MAO la lega di magnesio da ricoprire è utilizzata come anodo mentre un contenitore cilindrico in acciaio inossidabile è usato come catodo. L'elettrolita utilizzato è invece una soluzione debolmente alcalina o acida e per questo il processo è considerato a minor impatto ambientale rispetto ad altre tecnologie di rivestimento. Essendo tipicamente condotto a densità di corrente costante, è possibile identificare i vari stage che compongono la formazione del coating studiando l'andamento nel tempo della tensione ai capi della cella elettrolitica, riportato nel grafico in Figura 1.11 [86].

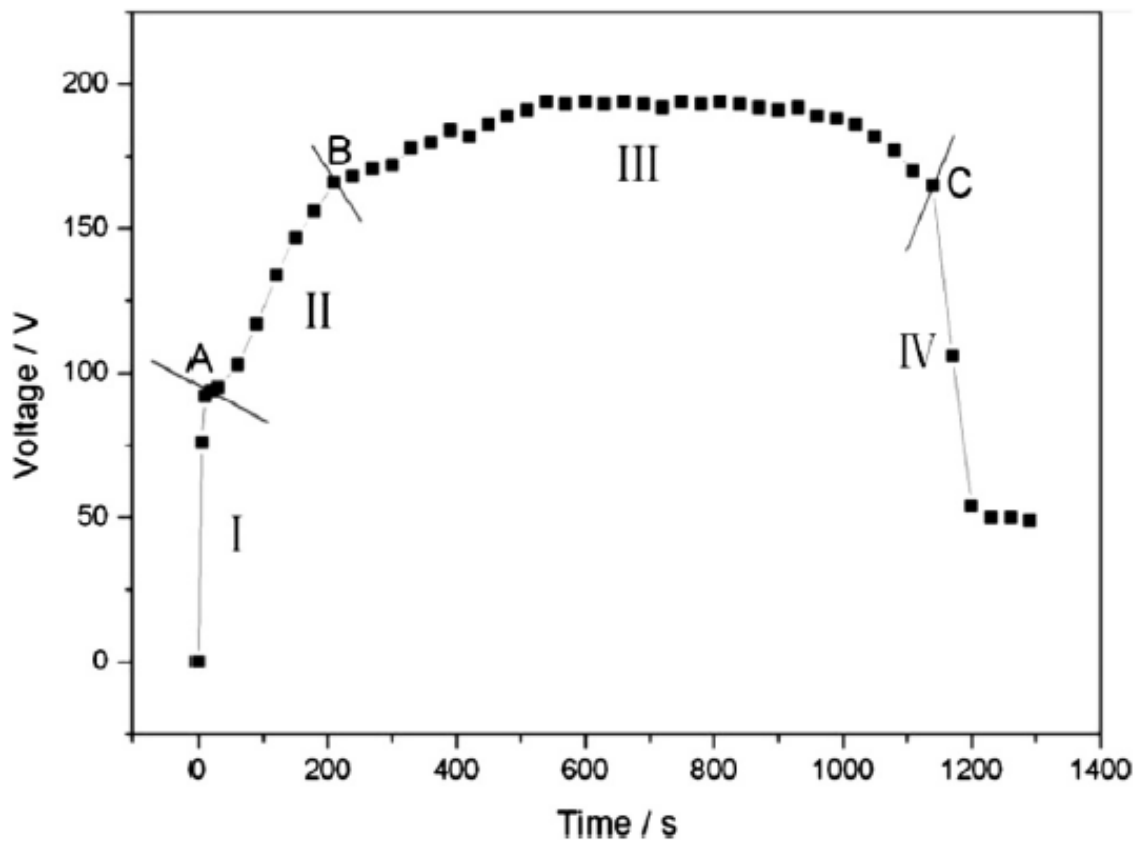


Figura 1.11: Variazione della tensione ai capi della cella elettrolitica in funzione del tempo di trattamento durante il processo di rivestimento di magnesio attraverso micro arc oxidation [86].

Come riportato da Narayanan Sankara et al. [86], la fase I è assimilabile alla tradizionale anodizzazione, dove il voltaggio cresce rapidamente accompagnando la crescita uniforme di un layer di ossido che gradualmente si oppone al passaggio di corrente. Raggiunto uno spessore di circa 100-200 nm, il film offre una resistenza dielettrica troppo elevata perché continui il processo di conversione uniforme del substrato metallico, è possibile osservare per cui una rottura localizzata in seguito a piccole scariche elettriche. Qui il voltaggio, punto A, raggiunge il valore di breakdown e il passaggio di corrente è localizzato dove è scaricata la scintilla andando in quel punto a inspessirne lo strato di ossido. È possibile identificare qui l'inizio dello stage II, in cui il graduale aumento della tensione è accompagnato da una distribuzione uniforme di piccole scariche che allo stesso tempo rompono e accrescono il film

di ossido. Al passare del tempo le piccole scintille aumentano di intensità. Raggiunta la stabilizzazione della tensione, punto B, queste sono meglio identificabili come forti archi elettrici, i quali sono predominanti nella fase III del processo MAO. Infine, è possibile individuare una decrescita dei valori di tensione misurabili ai capi della cella. Questa accompagna la fine del processo MAO, con la graduale riduzione in numero degli archi elettrici. La distinzione del processo nelle diverse fasi di cui si compone è fondamentale poiché la morfologia del rivestimento ne riflette lo sviluppo. Come è possibile vedere in Figura 1.12, infatti, è possibile identificare diverse strutture.

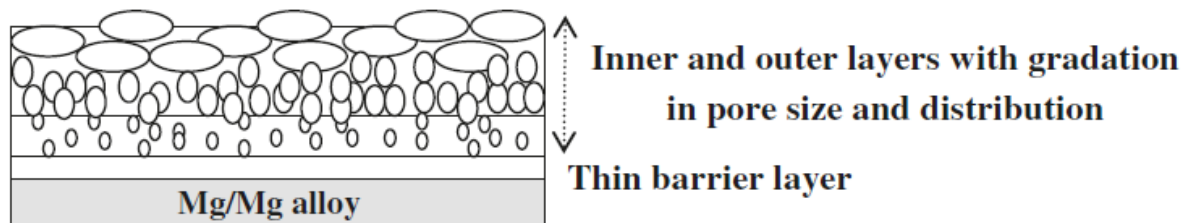


Figura 1.12: Rappresentazione schematica delle diverse strutture morfologiche che compongono un coating ottenuto su leghe di magnesio attraverso processo MAO [86].

La fase I promuove la formazione di un primo layer di ossido compatto e aderente al substrato. Nello stage II le piccole scariche ad arco iniziali portano localmente a reazioni di tipo plasma chimico, che favoriscono la distruzione e crescita dello strato di ossido con una morfologia porosa. Infine, al crescere dell'intensità delle scintille, fase III, i pori sono meno uniformemente distribuiti sulla superficie del rivestimento e la loro dimensione cresce. La struttura morfologica del coating è, inoltre, direttamente responsabile delle caratteristiche del rivestimento stesso, migliorarne il controllo risulta per cui fondamentale per ottimizzarne gli sviluppi applicativi. Innanzitutto, caratteristiche come la compattezza del layer barriera, la distribuzione dei pori e la loro densità e interconnessione determinano la protezione a medium corrosivi offerta [87]. In secondo luogo, in aggiunta alla composizione chimica del rivestimento stesso, questi sono fattori da considerare determinanti per garantire funzionalità come la capacità di aderire in loco alla struttura ossea ospitante e alla biocompatibilità con la stessa [88]. Modulare queste caratteristiche è per cui scopo primario della ricerca attorno al processo MAO e viene fatto attraverso il controllo di diversi parametri. In Figura 1.13, sono per cui in conclusione schematizzate alcune delle principali strategie adottate per l'ottimizzazione del processo di Micro-Arc Oxidation [82].

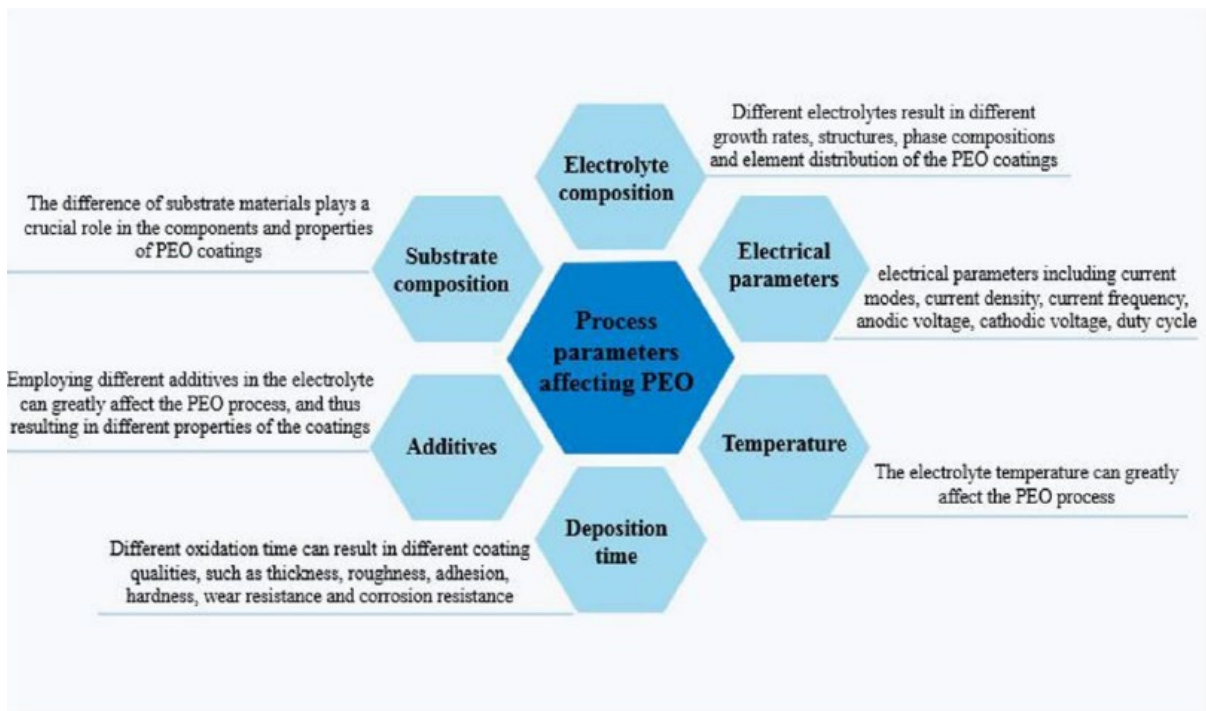


Figura 1.13: Rappresentazione schematica dei principali parametri di processo influenti sui coating ottenuti attraverso tecnica MAO su leghe di magnesio [82].

Obiettivo

Le leghe di magnesio offrono potenzialità applicative innumerevoli. In particolare, le ottime proprietà meccaniche specifiche e caratteristiche come la biocompatibilità e biodegradabilità possono rappresentare un forte driver di innovazione all'interno di diversi ambiti progettuali, dal biomedicale a quello dei trasporti. Tuttavia, le limitazioni che ne hanno storicamente vincolato l'utilizzo, principalmente la resistenza a corrosione, ancora ne bloccano un impiego esteso. Negli ultimi anni i rilevanti passi avanti tecnologici effettuati hanno, però, fatto sì che la ricerca ottenesse buoni risultati sperimentali, andando ad accrescere sempre di più l'interesse verso questo materiale. Tra questi vi è sicuramente la protezione dalla degradazione per corrosione offerta dai rivestimenti superficiali ottenuti tramite Micro-Arc Oxidation. L'obiettivo della tesi è di riportare ed esemplificare i progressi fatti dalla ricerca in questo specifico ambito, in particolare soffermandosi sull'ottimizzazione ottenuta attraverso il controllo della soluzione elettrolitica utilizzata e l'aggiunta in essa di micro e nano particelle. Lo stato dell'arte è analizzato mantenendo il focus dell'elaborato sulle potenzialità applicative, che possano stimolare attraverso il loro esempio prima di tutto la progettualità. Questo punto di vista, differente da quello più tradizionalmente ricercato in letteratura, può offrire contributi diversi arricchendo la totalità del discorso. Un ulteriore focus è indirizzato verso il settore biomedicale, poiché, come è avvenuto storicamente per diverse altre applicazioni, essendo soggetto a vincoli più stringenti può rappresentare un più forte stimolo innovativo.

Il processo MAO come strategia di sviluppo applicativo

3.1 Il controllo dell'elettrolita: modificarne la composizione chimica

I rivestimenti ottenuti attraverso processi di Micro-Arc Oxidation risultano strategie efficaci per aumentare le potenzialità applicative di leghe leggere come quelle di magnesio. Diversi sono i parametri, riassunti in Figura 1.13, su cui la ricerca ha provato ad intervenire per controllarne le caratteristiche e di conseguenza il comportamento in uso. Tra questi grande interesse è stato rivolto all'influenza della soluzione elettrolitica in cui il processo di Micro-Arc Oxidation è condotto. In particolare, modificare la composizione dell'elettrolita è determinante nel controllare la morfologia e la chimica del rivestimento ottenuto attraverso MAO [89]. Prevalentemente le soluzioni impiegate sono alcaline e deboli, poiché soluzioni acide portano durante il processo di rivestimento a un'eccessiva dissoluzione dell'anodo. Per questo sono comunemente impiegati come elettroliti base NaOH e KOH, ai quali vengono disciolti in diverse concentrazioni additivi primari come fosfati, silicati, fluoruri, alluminati e borati [83]. La concentrazione e composizione dell'elettrolita, innanzitutto, definisce la conduttività della soluzione, andando così a determinare la tensione di breakdown e le caratteristiche delle scariche, direttamente influenti su porosità e spessore del rivestimento [90]. In secondo luogo, le specie chimiche presenti vengono coinvolte nelle reazioni che caratterizzano il processo MAO, andando a formare con il magnesio seconde fasi all'interno del rivestimento [91]. In questo modo, oltre a migliorare la resistenza a corrosione, è possibile modificare la biocompatibilità degli impianti medicali rivestiti, incorporando elementi come fosforo, calcio, silicio e fluoro, che possono avere un ruolo attivo nel promuovere la guarigione dei tessuti ossei [83]. Seguendo lo stesso principio, è largamente studiata l'additivazione di micro e nanoparticelle all'interno dell'elettrolita. Tra queste finora la ricerca si è focalizzata prevalentemente su particelle ceramiche come Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 , WC, SiC, Si_3N_4 , GO e HA, tuttavia, è stato studiato anche l'incorporazione di metalli come Ag, Zn, Cu e particelle organiche come, ad esempio, PTFE [92] [82] [10] [93]. I particolati vengono addizionati alla soluzione andandone a modificare conduttività, pH e viscosità, contribuendo così a determinare i parametri di processo [81]. La loro presenza, inoltre, partecipa nelle reazioni chimico-fisiche di formazione del rivestimento, definendone la morfologia e composizione chimica risultante dal processo. A questo, che già è fondamentale nel caratterizzare il comportamento meccanico e a corrosione del rivestimento, si aggiungono le proprietà direttamente derivabili dall'incorporazione delle specifiche particelle, utili a funzionalizzare il coating. È possibile effettuare una prima distinzione delle particelle utilizzate in questa tipologia di trattamenti MAO classificandole secondo la partecipazione nei processi di formazione del rivestimento. Vengono così identificati particolati reattivi, parzialmente reattivi e inerti [82]. Le particelle incorporate sono considerate inerti se durante

la formazione del rivestimento non vengono coinvolte in reazioni che danno luogo a nuove fasi, viceversa risultano reattive o parzialmente reattive se sono prima fuse dalle scariche elettriche e successivamente partecipano a reazioni chimiche con il substrato o l'elettrolita. Il comportamento è, quindi, strettamente dipendente dai parametri di processo, che determinano l'intensità delle scariche, e dalle caratteristiche delle particelle. Tra queste, in particolare, le dimensioni del particolato e la temperatura di fusione dello stesso risultano le più determinanti [92]. Particelle alto fondenti e a maggior diametro tendono ad essere incorporate in modo inerte, particelle basso fondenti e di grandezza minore, invece, tendono a reagire più facilmente durante la formazione del rivestimento. La distinzione appena specificata si riflette nella distribuzione delle particelle all'interno del rivestimento. A processo concluso, particolati più grandi e meno reattivi si trovano principalmente in prossimità della superficie esterna, mentre nel caso di nanoparticelle reattive è più facile trovarle più all'interno del coating [82][92]. Questo è conseguente al meccanismo di incorporazione all'interno del coating, che può essere così specificato. Per poter efficacemente far parte del rivestimento, le particelle devono, innanzitutto, trovarsi all'interfaccia anodo-elettrolita, dove vi è la crescita del film di ossido. Ciò è permesso da movimenti di natura meccanica ed elettroforetica che avvengono all'interno della soluzione. Per quanto riguarda questi ultimi, infatti, le particelle utilizzate hanno prevalentemente carica superficiale negativa in soluzione alcalina, per cui sotto l'effetto del campo elettrico migrano verso l'anodo, dove vengono superficialmente adsorbite [86]. L'incorporazione è ora controllata dall'intrappolamento delle particelle nel susseguirsi di formazione e distruzione del rivestimento che contraddistingue l'accrescimento via Micro-Arc Oxidation. Le diverse morfologie del rivestimento ottenute nelle varie fasi del processo differenziano la facilità di incorporamento delle particelle [82] [92]. Durante la formazione del primo strato di film barriera compatto, infatti, risulta più difficile trovare una maggior quantità di particolati additivati. Al contrario, questi si concentrano vicino alla superficie più esterna e prevalentemente all'interno dei pori formati durante le scariche. Le particelle, infatti, vengono preferibilmente incorporate fisicamente durante i momenti di scarica, in cui lo strato di ossido fonde e risolidifica rapidamente [86]. Particelle più grandi e inerti sono così più facilmente incorporate nello strato più esterno del rivestimento, dove a fine processo vi sono le scariche più intense e i pori a maggior diametro. Le nanoparticelle, invece, hanno maggior probabilità di essere incorporate anche negli strati più interni. È proprio la morfologia del rivestimento così ottenuta che rappresenta uno dei maggiori benefici nell'aggiunta di micro e nano particelle all'interno della soluzione elettrolitica. Il rivestimento, infatti, presenta una porosità minore sia in numero che in dimensione, con diverse cricche e pori chiusi dal meccanismo di incorporamento delle particelle [86]. In questo modo, il substrato metallico è meno esposto al contatto aggressivo con medium corrosivi, il coating è più compatto e diverse proprietà funzionali possono essere aggiunte.

3.2 L'aggiunta di particelle: strategia per impianti biomedicali

Ad oggi una delle più promettenti potenzialità nell'impiego di leghe di magnesio è riconosciuta nella produzione di una nuova generazione di impianti biomedicali, capaci di supportare efficacemente la guarigione e successivamente essere biodegradati in modo sicuro all'interno del corpo umano. Tuttavia, come precedentemente specificato, rimangono ancora diverse barriere applicative che non permettono un'immediata implementazione dei vantaggi che le leghe di magnesio possono portare in questo campo. Primo fra tutti vi è sicuramente l'ingegnerizzazione della corrosione in ambiente fisiologico, dove i rivestimenti ottenuti attraverso processo MAO rappresentano una forma efficace di controllo. Tra le diverse strategie di ottimizzazione è, per cui, stata rivolta attenzione dalla ricerca al controllo della soluzione elettrolitica e all'aggiunta nella stessa di micro e nano particelle capaci di migliorare le caratteristiche del rivestimento risultante. L'incorporazione all'interno del coating di particelle inerti ad alta stabilità chimica o la formazione in esso di nuove fasi più stabili porta, come descritto nel precedente capitolo, ad una diversa costituzione morfologica che può incrementarne la resistenza a corrosione [94]. L'ottenimento di un film più compatto, nei quali pori sono concentrate le particelle aggiunte, permette di proteggere, infatti, il substrato metallico più efficacemente dall'ingresso dei fluidi corporei. Gli ioni Cl^- , disciolti in soluzione e responsabili dell'innesco della corrosione localizzata del magnesio all'interno del corpo, trovano così più difficoltà nel diffondere verso la superficie metallica, prolungando la vita utile dell'impianto [82]. Non solo, però, una migliorata resistenza a corrosione è tra i vantaggi ottenibili nel processo MAO dall'aggiunta di particelle all'interno della soluzione elettrolitica. La tecnica di Micro-Arc Oxidation è, infatti, già ampiamente esplorata per aumentare la biocompatibilità di altri metalli con cui vengono realizzati impianti biomedicali, come le leghe di titanio [95]. La condizione necessaria di utilizzare particelle non tossiche per il corpo umano può essere, così, affiancata dall'impiego, ad esempio, di componenti che promuovano l'osteointegrazione degli impianti ortopedici. Da questo punto di vista è così studiata l'introduzione di nanoparticelle di idrossiapatite, HA, o la formazione di uno strato superficiale di questa attraverso aumentate concentrazioni di Ca e P nell'elettrolita [96] [97]. Un film di idrossiapatite, la cui formula chimica è $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$, è, infatti, ritenuto direttamente responsabile di una miglior interazione tra impianto e tessuto osseo, contribuendo ad aumentare l'adesione tra i due e promuovere attivamente la rigenerazione di nuove cellule tessutali [97]. Infine, il processo di Micro-Arc Oxidation è potenzialmente impiegabile per funzionalizzare gli impianti biomedicali rivestiti, aprendo ad una gamma di nuove proprietà ottenibili. È possibile, ad esempio, conferire ai rivestimenti realizzati con tecnica MAO caratteristiche antibatteriche. Posto in soluzione il magnesio ha eccellente attività antibatterica, principalmente grazie all'aumento di pH conseguente alla sua dissoluzione per corrosione [98]. Quando protetto attraverso rivestimenti che ne limitano la degradazione perde, però,

questa caratteristica favorendo la proliferazione microbica [10]. Diventa così importante la ricerca in ambito medicale di rivestimenti che possano mostrare entrambe le caratteristiche di resistenza a corrosione e limitazione dell'attività batterica. Una strategia adottata è quella di modificare la composizione dell'elettrolita durante il processo MAO, inserendovi particelle di metalli come Ag, Cu, Zn o loro composti. Incorporati all'interno del coating, questi metalli vengono rilasciati all'interno del corpo sotto forma di ioni agendo direttamente sulla proliferazione dei batteri e garantendo così all'impianto biomedicale in magnesio migliori caratteristiche antibatteriche [99] [10].

3.3 L'aggiunta di particelle: potenzialità per applicazioni industriali

Le qualità che rendono il magnesio il potenziale candidato principe di una nuova generazione di impianti biomedicali riassorbibili sono sicuramente tra le più interessanti, contribuendo fortemente allo sviluppo della ricerca legata a questo materiale. Tuttavia, come specificato nel capitolo 1.3.1, altre caratteristiche, prime fra tutte le eccellenti proprietà meccaniche specifiche, lo rendono studiato ed utilizzato per un'ampia gamma di applicazioni. È così, quindi, che i progressi fatti nei diversi settori supportano l'estensione dell'impiego delle leghe di magnesio, migliorandone le caratteristiche più critiche, come la limitata resistenza a corrosione. Anche in ambito industriale, per cui, il processo MAO trova grande importanza per la realizzazione di rivestimenti superficiali, e l'ottimizzazione di questo controllando la soluzione elettrolitica risulta una strategia perseguita per migliorarne le qualità e allo stesso tempo aggiungere eventuali funzionalità. La necessità più importante rimane, innanzitutto, aumentare la protezione offerta dal rivestimento nei confronti della degradazione per corrosione. Tuttavia, rispetto alle applicazioni biomedicali, la scelta delle particelle da incorporare all'interno del coating non è vincolata dal mantenere la biocompatibilità col corpo umano, offrendo una maggior scelta di soluzioni disponibili. È così stata studiata l'aggiunta di particelle come ad esempio ZrO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 e argilla, le quali migliorano la resistenza a corrosione incorporando composti chimicamente più stabili o andando a formare nuove fasi anch'esse più stabili [94]. Inoltre, in aggiunta a questa prima strategia di protezione, è possibile sfruttare la rugosità superficiale prodotta dal processo MAO per migliorare l'adesione di trattamenti protettivi secondari. In ambito industriale acquista, per cui, particolare importanza la possibilità di effettuare efficacemente la verniciatura dei pezzi, facendo seguire ad un iniziale trattamento MAO processi di verniciatura a polveri o attraverso dipping, i quali vanno a sigillare completamente le porosità del rivestimento [100]. In questo modo le leghe di magnesio si rendono ancor più efficaci nell'utilizzo in settori come quello automotive e aerospaziale, dove la possibilità che il processo MAO offre di rivestire uniformemente pezzi con geometrie complesse risulta un ulteriore fattore determinante. La minor densità tra i metalli ad uso ingegneristico strutturale è, inoltre, interessante non solo per il settore dei trasporti in generale, ma in particolare per ridurre l'inerzia di parti in movimento. In queste applicazioni in cui è coinvolto un movimento relativo tra i

componenti è di fondamentale importanza, oltre alla resistenza a corrosione, anche quella all'usura. I rivestimenti ottenuti tramite processo MAO, e in particolare quelli che incorporano particelle ceramiche dure e stabili, sono per cui largamente studiati come possibile ottimizzazione. Ossidi, carburi e nitruri sono particelle dall'elevata durezza e stabilità chimica e quando vengono addizionate alla soluzione elettrolitica, e quindi incorporate nel coating, aumentano sensibilmente la resistenza all'abrasione e allo sfregamento dei rivestimenti [92]. A questo si aggiunge la possibilità di abbassare il coefficiente di frizione, COF, attraverso l'utilizzo di lubrificanti solidi, limitando l'azione abrasiva sul coating. L'incorporazione di particelle all'interno del rivestimento offre già un vantaggio in questo, andando a ridurre la porosità e così la superficie di contatto, tuttavia l'impiego di particelle come PTFE, MoS₂ e composti del carbonio come grafene, grafite e GO risulta ancor più interessante [101] [102] [103] [104]. I diversi lubrificanti solidi, infatti, svolgono tutti un'azione comune. Aggiunti nella soluzione elettrolitica durante il processo MAO, contribuiscono alla formazione del rivestimento, specialmente posizionandosi all'interno delle porosità più esterne. Qui sono direttamente in contatto con la superficie in movimento relativo rispetto al componente rivestito, abbassandone così il coefficiente d'attrito. Tuttavia, per far sì che le proprietà delle leghe di magnesio possano essere sfruttate in settori industriali come quello dei trasporti, non è solo richiesta l'ottimizzazione di caratteristiche come la resistenza a corrosione ed usura. Il processo MAO può essere utilizzato, infatti, per aggiungere nuove funzionalità richieste dalle specifiche applicazioni al substrato metallico. Per produrre componentistica elettronica ed aerospaziale, sensibile nella progettazione alla riduzione del peso finale, è, ad esempio, studiato l'impiego del rivestimento per controllare gli scambi termici dei componenti in esercizio. La progettazione in ambito aerospaziale deve far fronte a condizioni di lavoro estreme. Ad esempio, i gradienti termici raggiunti dai componenti quando direttamente irradiati dalla luce solare e quando invece esposti in direzione opposta sono di diverse centinaia di gradi. Per poterne garantire l'operatività è così necessario regolare gli scambi termici dei componenti progettati. La natura chimica dei rivestimenti di ossido ottenuti tramite tecnica MAO offre ottimi valori di assorbanza della radiazione solare, α_s , ed emittanza, ϵ [105]. Inoltre, è possibile regolare il rapporto di questi due valori α_s/ϵ , fondamentale essendo la temperatura dei componenti passivamente regolata dallo scambio di radiazione elettromagnetica tra la superficie e l'ambiente esterno, andando a modificare condizioni di processo come parametri elettrici e composizione dell'elettrolita, i quali determinano morfologia, fasi presenti e spessore del rivestimento [106]. È possibile riportare, ad esempio, il lavoro di Xia et al. [107] dove attraverso differenti concentrazioni della soluzione elettrolitica di partenza si è cercato di ottimizzare le proprietà di controllo termico di un rivestimento MAO ottenuto sulla lega Mg-Li, la cui ridotta densità offre grandi potenzialità applicative. Il controllo termico è, tuttavia, solo un esempio delle possibili funzionalità che attraverso il processo MAO possono essere conferite al substrato in lega di magnesio. Ad esempio, tra le caratteristiche integrabili analizzate dalla ricerca sull'aggiunta di micro

e nano particelle, è possibile funzionalizzare la superficie del rivestimento con caratteristiche idrofobiche o fotocatalitiche attraverso l'incorporazione rispettivamente di PTFE o TiO_2 [104] [108].

Conclusione e sviluppi futuri

Le caratteristiche proprie delle leghe di magnesio identificano in questo materiale potenzialità progettuali particolarmente innovative. Il connubio tra ottime proprietà meccaniche e leggerezza così come la potenziale biocompatibilità lo rendono interessante per applicazioni che variano dal più tradizionale settore automobilistico alla produzione avanguardistica di scaffold per la rigenerazione ossea. Tuttavia, sebbene nel settore biomedicale rappresenti un'opportunità, la degradazione per corrosione rimane, ad oggi, il più grande ostacolo ad un impiego più esteso di questo materiale, divenendo così il principale focus della ricerca scientifica. Un più efficace controllo di questa interessa molteplici aspetti come, ad esempio, la composizione chimica delle leghe, i processi di manifattura primaria e secondaria impiegati e i rivestimenti superficiali. In quest'ultima categoria ricadono i promettenti avanzamenti ottenuti nei rivestimenti di ossido prodotti attraverso Micro-Arc Oxidation. In particolare, è stato analizzato come modificare la composizione della soluzione elettrolitica utilizzata nel processo, specialmente attraverso l'aggiunta di micro e nano particelle, possa dar luogo ad una maggior gamma di soluzioni progettuali. L'incorporazione e formazione di nuove fasi chimicamente più stabili all'interno del rivestimento è, infatti, ritenuta strategia efficace per migliorare le caratteristiche che più limitano le leghe di magnesio nelle diverse applicazioni, come resistenza a corrosione e usura, così come allo stesso tempo per aggiungere nuove funzionalità, come proprietà antibatteriche o migliorare il controllo dello scambio termico del componente rivestito. Attraverso gli esempi riportati sono così intuibili le potenzialità offerte da questa tipologia di rivestimenti per ottimizzare l'uso delle leghe di magnesio in settori sempre più determinanti come quello biomedicale e quello dei trasporti. Tuttavia, tra la sperimentazione, anche in termini di progettualità, e un effettivo impiego diffuso il divario è ancora ampio. Sebbene i risultati sperimentali ottenuti nei più recenti anni siano promettenti, ancora vi sono carenze in conoscenze e competenze da colmare prima di poter affermare la maturazione della tecnologia legata a questo materiale. Nel procedere verso questo prossimo passo, tuttavia, un contributo fondamentale può essere dato dal lavoro dei progettisti, che con solide basi interdisciplinari possono affiancarsi alla ricerca scientifica offrendo un diverso punto di vista su cui sviluppare innovazione.

Bibliografia

- [1] «Global Magnesium Industry,» Report Buyer, Aprile 2021. [Online]. Available: <https://www.reportbuyer.com/product/5799036/global-magnesium-industry.html>. [Consultato il giorno 22 Ottobre 2021].
- [2] Y. Yang, X. Xiong, J. Chen, X. Peng e D. Chen, «Research advances in magnesium and magnesium alloys worldwide in 2020,» *Journal of Magnesium and Alloys*, n. 9, pp. 705-747, 2021.
- [3] T. Jovan e R. Seeram, «Applications of Magnesium and Its Alloys: A Review,» *Applied Sciences*, vol. 11, n. 15, 2021.
- [4] M. M. Avedesian e H. Baker, *ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloy*, ASM International, 1999.
- [5] D. A. Kramer, «U.S. Geological Survey - Magnesium, its Alloy and Compounds,» 2001. [Online]. Available: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/magnesium-statistics-and-information>. [Consultato il giorno 25 Ottobre 2021].
- [6] M. K. Kulekci, «Magnesium and its alloys applications in automotive industry,» *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, n. 39, pp. 851-865, 2008.
- [7] S. Annamalai, S. Periyakgoundar e S. Gunasekaran, «Magnesium alloys: a review of applications,» *Materials and Technologies*, vol. 6, n. 53, pp. 881-890, 2019.
- [8] S. Prasad, S. Prasad, K. Verma, R. Mishra, V. Kumar e S. Singh, «The role and significance of Magnesium in modern day research-A review,» *Journal of Magnesium and Alloys*, 2021.
- [9] K. Saptaji, M. A. Gebremariam e M. A. B. M. Azhari, «Machining of biocompatible materials: a review,» *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, n. 97, pp. 2255-2292, 2018.
- [10] Z. Lin, T. Wang, X. Yu, X. Sun e H. Yang, «Functionalization treatment of micro-arc oxidation coatings on magnesium alloys: a review,» *Journal of Alloys and Compound*, vol. 879, 2021.
- [11] M. P. Staiger, A. M. Pietak, J. Huadmai e G. Dias, «Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review,» *Biomaterials*, vol. 27, n. 9, pp. 1728-1734, 2006.

- [12] K. Kumar, R. Gill e U. Batra, «Challenges and opportunities for biodegradable magnesium alloy implants,» *Materials Technology*, vol. 33, n. 2, pp. 153-172, 2017.
- [13] M. O. Pekguleryuz, K. Kainer e A. Kaya, *Fundamentals of Magnesium Alloy Metallurgy*, Elsevier Science&Technology, 2013.
- [14] G. V. Raynor, *The physical metallurgy of magnesium and its alloy*, Pergamon Press, 1959.
- [15] ASTM International, *ASTM B951-11(2018), Standard Practice for Codification of Unalloyed Magnesium and Magnesium-Alloys, Cast and Wrought*, West Conshohocken, PA, 2018.
- [16] C. Moosbrugger, *Engineering Properties of Magnesium Alloys*, ASM International, 2017.
- [17] J. Čapek e D. Vojtěch, «Properties of porous magnesium prepared by powder metallurgy,» *Material Science and Engineering: C*, vol. 33, n. 1, pp. 564-569, 2013.
- [18] N. Sezer, Z. Evis, S. M. Kayhan, A. Tahmasebifar e M. Koç, «Review of magnesium-based biomaterials and their applications,» *Journal of Magnesium and Alloys*, n. 6, pp. 24-43, 2018.
- [19] J.-M. Seitz, A. Lucas e M. Kirschner, «Magnesium-Based Compression Screws: A Novelty in the Clinical Use of Implants,» *JOM*, n. 68, pp. 1177-1182, 2016.
- [20] R. Karunakarn, S. Ortgies, A. Tamayol, F. Bobaru e M. P. Sealy, «Additive manufacturing of magnesium alloys,» *Bioactive Materials*, vol. 5, n. 1, pp. 44-54, 2020.
- [21] X. Li, X. Liu, S. Wu, K. Yeung, Y. Zheng e K. P. Chu, «Design of magnesium alloys with controllable degradation for biomedical implants: From bulk to surface,» *Acta Biomaterialia*, vol. 45, pp. 2-30, 2016.
- [22] M. Ashby, H. Shercliff e D. Cebon, *Materials: engineering, science, processing and design*, Butterworth-Heinemann, 2019.
- [23] M. Ashby, *Materials Selection in Mechanical Design*, Butterworth-Heinemann, 2017.
- [24] B. Mordike e T. Ebert, «Magnesium: Properties — applications — potential,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 302, n. 1, pp. 37-45, 2001.
- [25] O. Pashkova, I. Ostrowsky e Y. Henn, «Present state and future of magnesium application in aerospace Industry,» in *New Challenges in Aeronautics*, Mosca, 2007.

- [26] S. Gialanella e A. Malandrucolo, «Alloys for Aircraft Structures,» in *Aerospace Alloys. Topics in mining, metallurgy and materials engineering*, Springer, 2020, pp. 41-127.
- [27] B. Davis, «The Application of Magnesium Alloys in Aircraft Interiors - Changing the Rules,» in *Magnesium technology 2015 - TMS 2015 144th annual meeting & exhibition*, Orlando, Florida, 2015.
- [28] M. Gupta e N. Gupta, «Utilizing magnesium based materials to reduce green emissions in aerospace sectors,» *Aeronautics and Aerospace Opne Access Journal*, vol. 1, n. 1, pp. 41-46, 2017.
- [29] D. Höche, W. E. Weber, E. Gazenbiller, S. Gavras, N. Hort e H. Dieringa, «Novel Magnesium Based Materials: Are They Reliable Drone Construction Materials: A Mini Review,» *Frontiers in Materials*, vol. 8, n. 575530, 2021.
- [30] DJI, «Inspire 2,» DJI, [Online]. Available: <https://www.dji.com/it/inspire-2>. [Consultato il giorno 9 Novembre 2021].
- [31] M. K. Kulekci, «Magnesium and its alloys applications in automotive industry,» *The International Journal of Advance Manufacturing Technology*, n. 39, pp. 851-865, 2008.
- [32] B. Powell, P. Krajewski e A. Luo, «Chapter 4 - Magnesium alloys for lightweight powertrains and automotive structures,» in *Materials, Design and Manufacturing for Lightweight Vehicles*, Woodhead Publishing, 2021, pp. 125-186.
- [33] S. Sankaranarayanan e M. Gupta, «Emergence of god's favorite metallic element: Magnesium based materials for engineering and biomedical applications,» *Materials Today: Proceedings*, vol. 39, pp. 311-316, 2021.
- [34] G. S. Cole, «Summary of "Magnesium Vision 2020: A North American Automotive Strategic Vision for Magnesium",» in *Essential Readings in Magnesium Technology*, Springer, 2014, pp. 35-40.
- [35] W. J. Joost e P. E. Krajewski, «Towards magnesium alloys for high-volume automotive applications,» *Scripta Materialia*, vol. 128, pp. 107-112, 2017.
- [36] A. A. Luo, «Magnesium: Current and potential automotive applications,» *Journal of Magnesium*, vol. 54, pp. 42-48, 2002.

- [37] S. Logan, A. Kizyma, C. Patterson e S. Rama, « Lightweight Magnesium Intensive Body Structure,» *SAE Transactions*, vol. 115, n. 5, pp. 469-486, 2006.
- [38] Karbon Kinetics Ltd., «GoCycle,» Karbon Kinetics Ltd., [Online]. Available: <https://gocycle.com/about/>. [Consultato il giorno 11 Novembre 2021].
- [39] Red Dot 2021, «Gocycle G2,» Red Dot 2021, [Online]. Available: <https://www.red-dot.org/project/gocycle-g2-32933>. [Consultato il giorno 11 Novembre 2021].
- [40] Husqvarna AB, «MOTOSEGA HUSQVARNA 550 XP® Mark II - A scoppio,» Husqvarna AB, [Online]. Available: <https://www.husqvarna.com/it/prodotti/motoseghe/motosega-550-xp-mark-ii/967690836/>. [Consultato il giorno 10 Novembre 2021].
- [41] Lenovo, «Yoga Duet 7i (13" Intel),» Lenovo, [Online]. Available: <https://www.lenovo.com/it/it/laptops/yoga/duet-series/Yoga-Duet-7-13IML05/p/88YGD701446>. [Consultato il giorno 10 Novembre 2021].
- [42] Gilli Kuchik & Ran Amitai, «VELA,» Gilli Kuchik & Ran Amitai, [Online]. Available: <https://www.kuchikamitai.com/project/vela/>. [Consultato il giorno 11 Novembre 2021].
- [43] D. Xue, Y. Yun, Z. Tan, Z. Dong e M. J. Shulz, «In Vivo and In Vitro Degradation Behavior of Magnesium Alloys as Biomaterials,» *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 28, n. 3, pp. 261-267, 2012.
- [44] J. Vormann, «Magnesium: nutrition and metabolism,» *Molecular Aspects of Medicine*, vol. 24, n. 1-3, pp. 27-37, 2003.
- [45] N.-E. Saris, E. Mervaala, H. Karppanen, J. Khawaja e A. Lewenstan, «Magnesium: An update on physiological, clinical and analytical aspects,» *Clinica Chimica Acta*, vol. 294, n. 1-2, pp. 1-26, 2000.
- [46] T. Qi, J. Weng, F. Yu, W. Zhang, G. Li, H. Qin, Z. Tan e H. Zeng, «Insights into the Role of Magnesium Ions in Affecting Osteogenic Differentiation of Mesenchymal Stem Cells,» *Biological Trace Element Research*, vol. 199, pp. 559-567, 2021.
- [47] S. Khayat, H. Fanaei e A. Ghanbarzahi, «Minerals in Pregnancy and Lactation: A Review Article,» *Journal of Clinical and Diagnostic Research*, vol. 11, n. 9, pp. QE01-QE05, 2017.

- [48] J. M. Laires, C. P. Monteiro e M. Bicho, «Role of cellular magnesium in health and human disease,» *Frontiers in Bioscience - Landmark*, vol. 9, n. 1, pp. 262-276, 2004.
- [49] G. A. Quamme, «Renal magnesium handling: new insights in understanding old problems,» *Kidney International*, vol. 52, n. 5, pp. 1180-1195, 1997.
- [50] D. Zhao, F. Witte, F. Lu, J. Wang, J. Li e L. Qin, «Current status on clinical applications of magnesium-based orthopaedic implants: A review from clinical translational perspective,» *Biomaterials*, vol. 112, pp. 287-302, 2017.
- [51] L. Hou, Z. Li, Y. Pan, L. Du, X. Li, Y. Zheng e L. Li, «In vitro and in vivo studies on biodegradable magnesium alloy,» *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 24, n. 5, pp. 466-471, 2014.
- [52] G. Uppal, A. Thakur, A. Chauhan e S. Bala, «Magnesium based implants for functional bone tissue regeneration – A review,» *Journal of Magnesium and Alloys*, 2021.
- [53] Y. Yang, C. He, D. E. W. Yang, F. Qi, D. Xie, L. Shen, S. Peng e C. Shuai, «Mg bone implant: Features, developments and perspectives,» *Materials & Design*, vol. 185, 2020.
- [54] K. Kumar, R. Gill e U. Batra, «Challenges and opportunities for biodegradable magnesium alloy implants,» *Materials Technology*, vol. 33, n. 2, pp. 153-172, 2018.
- [55] R. B. Minkowitz, S. Bhadsavle, M. Walsh e E. Kenneth, «Removal of Painful Orthopaedic Implants After Fracture Union,» *The Journal of Bone & Joint Surgery*, vol. 89, n. 9, pp. 1906-1912, 2007.
- [56] S. Kamrani e C. Fleck, «Biodegradable magnesium alloys as temporary orthopaedic implants: a review,» *BioMetals*, vol. 32, pp. 185-193, 2019.
- [57] F. Kiani, C. Wen e Y. Li, «Prospects and strategies for magnesium alloys as biodegradable implants from crystalline to bulk metallic glasses and composites—A review,» *Acta Biomaterialia*, vol. 103, pp. 1-23, 2020.
- [58] F. Witte, N. Hort, F. Feyerabend e C. Vogt, «10 - Magnesium (Mg) corrosion: a challenging concept for degradable implants,» in *Corrosion of Magnesium Alloys*, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 2011, pp. 403-425.

- [59] M. Yazdimamaghani, M. Razavi, D. Vashae, K. Moharanzadeh, A. R. Boccaccini e L. Tayebi, «Porous magnesium-based scaffolds for tissue engineering,» *Materials Science & Engineering: C*, vol. 71, pp. 1253-1266, 2017.
- [60] G. Song, «Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys,» *Corrosion Science*, vol. 49, n. 4, pp. 1696-1701, 2007.
- [61] F. Witte, «The history of biodegradable magnesium implants: A review,» *Acta Biomaterialia*, vol. 6, n. 5, pp. 1680-1692, 2010.
- [62] J.-M. Seitz, A. Lucas e M. Kirschner, «Magnesium-Based Compression Screws: A Novelty in the Clinical Use of Implants,» *Journal of Magnesium*, vol. 68, n. 4, pp. 1177-1182, 2016.
- [63] J.-L. Wang, J.-K. Xu, C. Hopkins, D. H.-K. Chow e L. Qin, «Biodegradable Magnesium-Based Implants in Orthopedics—A General Review and Perspectives,» *Advanced Science*, vol. 7, n. 8, 2020.
- [64] J. D. Currey, *Bones: Structure and Mechanics*, Princeton University Press, 2002.
- [65] F. Witte, H. Ulrich, C. Palm e E. Willbold, «Biodegradable magnesium scaffolds: Part II: Peri-implant bone remodeling,» *Journal of Biomedical Material Research*, vol. 81A, n. 3, pp. 757-765, 2007.
- [66] S. Bose, S. Vahabzadeh e A. Bandyopadhyay, «Bone tissue engineering using 3D printing,» *Materials Today*, vol. 16, n. 12, pp. 496-504, 2013.
- [67] H. Shegarfi e O. Reikeras, «Review article: Bone transplantation and immune response,» *Journal of Orthopaedic Surgery*, vol. 17, n. 2, pp. 206-211, 2009.
- [68] N. Sezer, Z. Evis e M. Koç, «Additive manufacturing of biodegradable magnesium implants and scaffolds: Review of the recent advances and research trends,» *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 9, n. 2, pp. 392-415, 2021.
- [69] X. Wang, S. Xu, S. Zhou, W. Xu, M. Leary, P. Choong, M. Qian, M. Brandt e Y. M. Xie, «Topological design and additive manufacturing of porous metals for bone scaffolds and orthopaedic implants: A review,» *Biomaterials*, vol. 83, pp. 127-141, 2016.

- [70] Y. Wang, P. Fu, N. Wang, L. Peng, B. Kang, H. Zeng, Yuan, Guangyin e W. Ding, «Challenges and Solutions for the Additive Manufacturing of Biodegradable Magnesium Implants,» *Engineering*, vol. 6, n. 11, pp. 1267-1275, 2020.
- [71] G. Song e A. Atrens, «Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys,» *Advanced Engineering Materials*, vol. 1, n. 1, pp. 11-33, 1999.
- [72] S. Virtanen, I. Milošev, E. Gomez-Barrena, R. Trebše, J. Salo e Y. Konttinen, «Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions,» *Acta Biomaterialia*, vol. 4, n. 3, pp. 468-476, 2008.
- [73] Y. Zheng, X. Gu e F. Witte, «Biodegradable metals,» *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 77, pp. 1-34, 2014.
- [74] M. Esmaily, J. Svensson, S. Fajardo, N. Birbilis, G. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas e L. Johansson, «Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion,» *Progress in Materials Science*, vol. 89, pp. 92-193, 2017.
- [75] C. Seal, K. Vince e M. Hodgson, «Biodegradable surgical implants based on magnesium alloys – A review of current research,» *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 4, 2009.
- [76] X. N. Gu, Y. Zheng e L. Chen, «Influence of artificial biological fluid composition on the biocorrosion of potential orthopedic Mg-Ca, AZ31, AZ91 alloys,» *Biomedical Materials*, vol. 4, n. 6, 2009.
- [77] P. Silva-Bermudez e S. Rodil, «An overview of protein adsorption on metal oxide coatings for biomedical implants,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 233, pp. 147-158, 2013.
- [78] A. H. Martinez Sanchez, B. J. Luthringer, F. Feyerabend e R. Willumeit, «Mg and Mg alloys: How comparable are in vitro and in vivo corrosion rates? A review,» *Acta Biomaterialia*, vol. 13, pp. 16-31, 2015.
- [79] H. Hornberger, S. Virtanen e A. Boccaccini, «Biomedical coatings on magnesium alloys – A review,» *Acta Biomaterialia*, vol. 8, n. 7, pp. 2442-2455, 2012.

- [80] Z.-Z. Yin, W.-C. Qi, R.-C. Zeng, X.-B. Chen, C.-D. Gu, S.-K. Guan e Y.-F. Zheng, «Advances in coatings on biodegradable magnesium alloys,» *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 8, n. 1, pp. 42-65, 2020.
- [81] R. Chaharmahali, A. Fattah-alhosseini, M. Nouri e K. Babaei, «Improving surface characteristics of PEO coatings of Mg and its alloys with zirconia nanoparticles: a review,» *Applied Surface Science Advances*, vol. 6, 2021.
- [82] A. Fattah-alhosseini, R. Chaharmahali e K. Babaei, «Effect of particles addition to solution of plasma electrolytic oxidation (PEO) on the properties of PEO coatings formed on magnesium and its alloys: A review,» *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 8, n. 3, pp. 799-818, 2020.
- [83] M. Esmaili, M. Tadayonsaidi e B. Ghorbanian, «The effect of PEO parameters on the properties of biodegradable Mg alloys: a review,» *Surface Innovations*, vol. 9, n. 4, pp. 184-198, 2021.
- [84] A. Toulabifard, M. Rahmati, K. Raeissi, A. Hakimizad e M. Santamaria, «The Effect of Electrolytic Solution Composition on the Structure, Corrosion, and Wear Resistance of PEO Coatings on AZ31 Magnesium Alloy,» *Coatings*, vol. 10, n. 10, p. 937, 2020.
- [85] Y. A.L., X. Nie, A. Leyland, A. Matthews e S. Dowey, «Plasma electrolysis for surface engineering,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 122, n. 2-3, pp. 73-93, 1999.
- [86] T. Narayanan Sankara, I. Park Song e M. Lee Ho, «Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges,» *Progress in Materials Science*, vol. 60, pp. 1-71, 2014.
- [87] U. Malayoglu, K. C. Tekin e S. Shrestha, «Influence of post-treatment on the corrosion resistance of PEO coated AM50B and AM60B Mg alloys,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, n. 6, pp. 1793-1798, 2010.
- [88] B. Niu, P. Shi, E. Shanshan, D. Wei, Q. Li e Y. Chen, «Preparation and characterization of HA sol-gel coating on MAO coated AZ31 alloy,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 286, pp. 42-48, 2016.
- [89] J. Liang, B. Guo, J. Tian, H. Liu, J. Zhou e T. Xu, «Effect of potassium fluoride in electrolytic solution on the structure and properties of microarc oxidation coatings on magnesium alloy,» *Applied Surface Science*, vol. 252, n. 2, pp. 345-351, 2005.

- [90] Y. Cheng, T. Qin, L. Li, H. Wang e Z. Zhang, «Comparison of corrosion resistance of microarc oxidation coatings prepared with different electrolyte concentrations on AM60 magnesium alloy,» *Corrosion Engineering, Science and Technology*, vol. 46, n. 1, pp. 17-23, 2011.
- [91] M. Laveissière, H. Cerda, J. Roche, L. Cassayre e L. Arurault, «In-depth study of the influence of electrolyte composition on coatings prepared by plasma electrolytic oxidation of TA6V alloy,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 361, pp. 50-62, 2019.
- [92] M. Molaei, K. Babaei e A. Fattah-alhosseini, «Improving the wear resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on Mg and its alloys under the addition of nano- and micro-sized additives into the electrolytes: A review,» *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 9, n. 4, pp. 1164-1186, 2021.
- [93] S. Sikdar, P. V. Menezes, R. Maccione, T. Jacob e P. L. Menezes, «Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process—Processing, Properties, and Applications,» *Nanomaterials*, vol. 11, n. 6, p. 1375, 2021.
- [94] X. Lu, M. Mohedano, C. Blawert, E. Matykina, R. Arrabal, K. U. Kainer e M. L. Zheludkevich, «Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review,» *Surface and Coating Technology*, vol. 307, n. C, pp. 1165-1182, 2016.
- [95] M. Molaei, A. Fattah-alhosseini, M. Nouri e A. Nourian, «Systematic optimization of corrosion, bioactivity, and biocompatibility behaviors of calcium-phosphate plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on titanium substrates,» *Ceramics International*, vol. 48, n. 5, pp. 6322-6337, 2022.
- [96] R. Chaharmahali, A. Fattah-alhosseini e H. Esfahani, «Increasing the in-vitro corrosion resistance of AZ31B-Mg alloy via coating with hydroxyapatite using plasma electrolytic oxidation,» *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 8, n. 1, pp. 39-49, 2020.
- [97] R. Chaharmahali, R. Fattah-alhosseini e K. Babaei, «Surface characterization and corrosion behavior of calcium phosphate (Ca-P) base composite layer on Mg and its alloys using plasma electrolytic oxidation (PEO): A review,» *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 9, n. 1, pp. 21-40, 2021.

- [98] R. Ma, W. Wang, P. Yang, C. Wang, D. Guo e K. Wang, «In vitro antibacterial activity and cytocompatibility of magnesium-incorporated poly(lactide-co-glycolic acid) scaffolds,» *BioMedical Engineering OnLine*, vol. 19, n. 12, 2020.
- [99] A. Fattah-alhosseini, M. Molaei, M. Nouri e K. Babaei, «Antibacterial activity of bioceramic coatings on Mg and its alloys created by plasma electrolytic oxidation (PEO): A review,» *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 10, n. 1, pp. 81-96, 2022.
- [100] L. R. Ballam, H. Arab, M. Bestetti, S. Franz, G. Masi, R. Sola, L. Donati e C. Martini, «Improving the Corrosion Resistance of Wrought ZM21 Magnesium Alloys by Plasma Electrolytic Oxidation and Powder Coating,» *Materials*, vol. 14, n. 9, p. 2268, 2021.
- [101] H. Vatan Nasiri e M. Adabi, «Investigation of Tribological Behavior of Ceramic–Graphene Composite Coating Produced by Plasma Electrolytic Oxidation,» *Transactions of the Indian Institute of Metals*, vol. 71, pp. 1643-1652, 2018.
- [102] B.-S. Lou, J.-W. Lee, C.-M. Tseng, Y.-Y. Lin e C.-A. Yen, «Mechanical property and corrosion resistance evaluation of AZ31 magnesium alloys by plasma electrolytic oxidation treatment Effect of MoS₂ particle addition,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 350, pp. 813-822, 2018.
- [103] L. Pezzato, V. Angelini, K. Brunelli, C. Martini e M. Dabalà, «Tribological and corrosion behavior of PEO coatings with graphite nanoparticles on AZ91 and AZ80 magnesium alloys,» *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 28, n. 2, pp. 259-272, 2018.
- [104] J. Guo, L. Wang, S. Wang, J. Liang, Q. Xue e F. Yan, «Preparation and performance of a novel multifunctional plasma electrolytic oxidation composite coating formed on magnesium alloy,» *Journal of Materials Science*, vol. 44, pp. 1998-2006, 2009.
- [105] X. Wang, X. Lu, P. Ju, Y. Chen, T. Zhang e F. Wang, «Thermal control property and corrosion resistance of PEO coatings on AZ91 Mg alloy,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 393, 2020.
- [106] L. Wang, J. Zhou, J. Liang e J. Chen, «Thermal control coatings on magnesium alloys prepared by plasma electrolytic oxidation,» *Applied Surface Science*, vol. 280, pp. 151-155, 2013.

[107] Q. Xia, D. Zhang, D. Li e Z. Y. Z. Jiang, «Preparation of the plasma electrolytic oxidation coating on Mg-Li alloy and its thermal control performance,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 369, pp. 252-256, 2019.

Ringraziamenti

Mentre ogni percorso di crescita è in continuo sviluppo, è fondamentale fissare nel tempo la gratitudine e il ringraziamento per chi ci indirizza e ci accompagna.

Innanzitutto, ringrazio il relatore di questa tesi, il Professor Roberto Chiesa, che mi ha sempre lasciato la grande disponibilità di decidere come costruire questo percorso supportandomi e consigliandomi con passione. A lui si aggiungono Matteo Pavarini e Monica Moscatelli, il tempo impiegato ad aiutare è sempre inestimabile.

In secondo luogo, un sentito ringraziamento va al Politecnico di Milano. Un'università fatta di persone e di passione, capace di formarci nello spirito e nella testa.

Tutte le persone incontrate, vicine e lontane, sono parte integrante di questo cammino, gli sono a grato. Il ringraziamento più grande, tuttavia, è per la mia famiglia.