

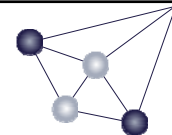


Applicazioni industriali dei trattamenti superficiali sul Titanio

08/04/14

Sara Ferlini

Applicazioni industriali dei trattamenti superficiali sul Titanio



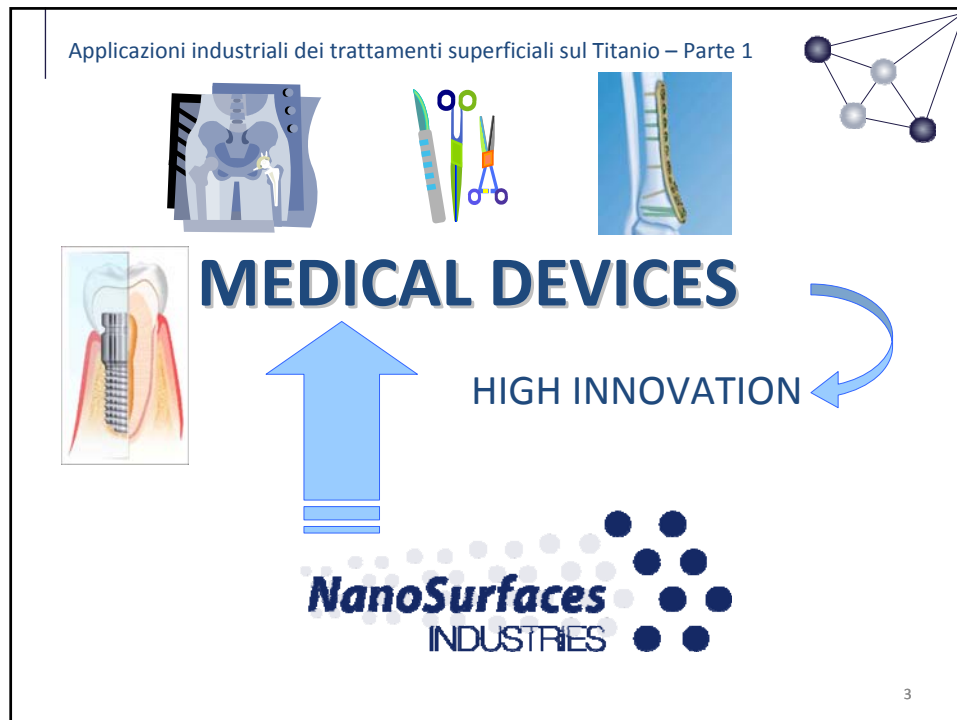
Parte 1: presentazione dell'azienda

Parte 2: titanio e sue finiture superficiali con applicazioni industriali ed esempi di lavorazione

Parte 3: passaggio dalla ricerca all'applicazione industriale



2

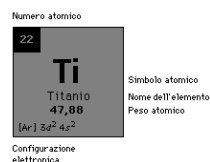


Applicazioni industriali dei trattamenti superficiali sul Titanio – Parte 2

Il Titanio

I'm bulletproof nothing to lose
Fire away, fire away
Ricochet, take your rain
Fire away, fire away
You shoot me down but I won't fall
I am titanium

Titanium, David Guetta ft. Sia



Materiale	E (N mm-2)	Rs (N mm-2)	Rm (N mm-2)	Allungam. (%)	Peso specifico (kg dm ⁻³)
Acciaio al carbonio	206.000	235	360	8	7,8
Acc. micro legato temprato	206.000	920	1400	13	7,8
Lega di Alluminio (Mg-Si)	70.000	350	860	10	4,5
Ti-6Al-4V	125.000	880	1100	7	4,5

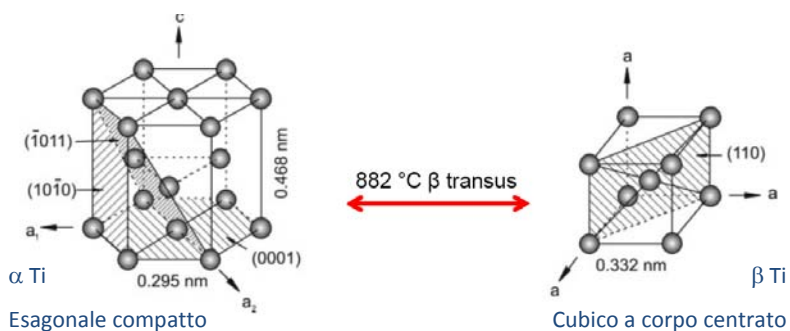
Biocompatibile e fisiologicamente inerte, amagnetico, riciclabile, bassa conducibilità termica ed elettrica, elevata resistenza alla corrosione e alla tensocorrosione, buona lavorabilità e saldabilità, ecc...



9

Applicazioni industriali dei trattamenti superficiali sul Titanio – Parte 2

Le leghe di Titanio



Elementi che favoriscono la fase alfa: Ossigeno, Alluminio

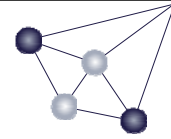
Elementi che favoriscono la fase beta (isomorfi ed eutottoidi): Vanadio, Molibdeno, Niobio – Ferro, Rame, Cromo

La lega Ti-6Al-4V copre quasi la metà dell'utilizzo commerciale del titanio



10

Applicazioni industriali dei trattamenti superficiali sul Titanio – Parte 2



AMBITI DI UTILIZZO:

Biomedicale (biofunzionalità e biocompatibilità)

Bigiotteria (biocompatibilità, colorazione)

Chimico e Petrolchimico (resistenza a corrosione)

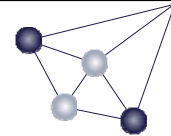
Automotive, Aeronautico, Aerospaziale (leggerezza e resistenza meccanica)

Design e Architettura (leggerezza, colorazione, innovazione)



11

Applicazioni industriali dei trattamenti superficiali sul Titanio – Parte 2



Il Titanio

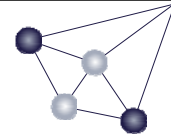
I difetti:

- bassa attitudine allo sfregamento $\Rightarrow$ basse proprietà antiusura per fretting corrosion
- dà origine a fenomeni di grippaggio (galling) in accoppiamento metallo/metallo – ambito automotive
- resistenza molto bassa all'intaglio $\Rightarrow$ il coefficiente d'intensificazione degli sforzi è 5 volte più grande rispetto a quello del comune acciaio

... del resto la perfezione alla lunga stanca!



12



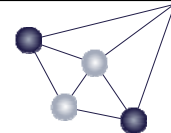
Titanium improvement

Le proprietà del Titanio puro e le sue Leghe possono essere migliorate con:

- ambiente fortemente ossidante (via chimica)
- anodizzazione (via elettrochimica)
- trattamento termico (via fisica)
- sabbiatura e finitura chimicamente accelerata (via meccanica)



13



L'ossido di Titanio

Le proprietà del Titanio sono legati allo strato di ossido di cui il metallo si ricopre in tempi rapidi



Titanio appena lavorato (SLA)

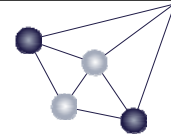


Dopo 20 giorni dalla lavorazione

Lo strato di ossido è di qualche nm



14



L'ossido di Titanio

Potenziando lo strato dell'ossido si aumentano le caratteristiche del materiale $\Rightarrow$ crescita "guidata" del TiO_2

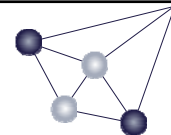


ANODIZZAZIONE

- ❖ Ossidazione anodica tradizionale
- ❖ Anodic spark deposition
- ❖ Anodizzazione in presenza di fluoruri



15

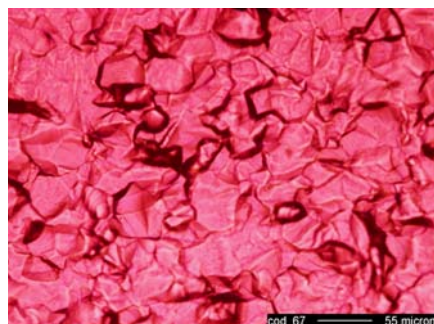


Ossidazione anodica tradizionale

Soluzione:
acido solforico,
acido fosforico,
solfato d'ammonio

Potenziali applicati 0-150 V

Strato ottenuto:
spessore da pochi nm a
centinaia nm



16

Applicazioni industriali dei trattamenti superficiali sul Titanio – Parte 2

Ossidazione anodica tradizionale



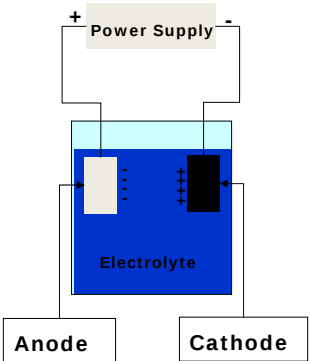
Esempio di colorazione ottenibile con acido fosforico

NanoSurfaces INDUSTRIES

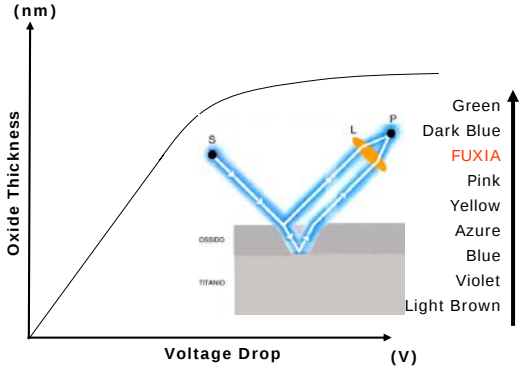
17

Applicazioni industriali dei trattamenti superficiali sul Titanio – Parte 2

Ossidazione anodica tradizionale



Anodo (elett. positivo) – ossidazione del metallo:
 $Me \rightarrow Men+ + ne-$
 Catodo (elett. Negativo) – reazione di riduzione:
 $\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e- \rightarrow 2OH-$ (in ambienti con ossigeno)
 $2H+ + 2e- \rightarrow H_2$ (in ambienti senza ossigeno)



NanoSurfaces INDUSTRIES

18

Applicazioni industriali dei trattamenti superficiali sul Titanio – Parte 2

Ossidazione anodica tradizionale – Influenza dei parametri

- concentrazione soluzione
- densità di corrente
- temperatura
- materiale

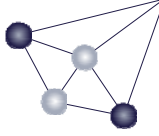
In ogni caso si ottiene un miglioramento della **resistenza a corrosione**

TEMPERATURA
↓

CONCENTRAZIONE
↓

↑ Velocità di anodizzazione
↑ Potenziale massimo

DENSITÀ DI CORRENTE
↑

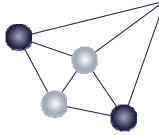


19

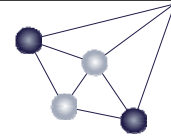
Applicazioni industriali dei trattamenti superficiali sul Titanio – Parte 2

Processo TIColor

- Pretrattamento in acido nitrico / acido fluoridrico
- Soluzione elettrolitica a base di acido fosforico
- Nessuna necessità di sigillatura
- Nessuna finitura post trattamento, tranne in ambito non medicale ⇒ verniciatura anaforetica



20



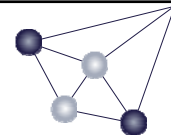
Vantaggi del TIColor

- Nessuna variazione dimensionale
- Ampia gamma di colori
- Spessore superiore a 300 nm
- Incremento della resistenza a fatica +10%
- Biocompatibilità
- Riduzione degli ioni Al e V
- Miglioramento estetico

Svantaggio:
È improntabile!



21



Ossidazione anodica tradizionale – TIColor

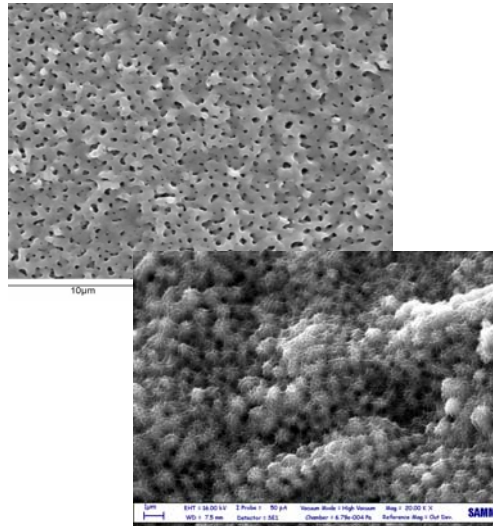


Dadi Poggipolini
per Kawasaki

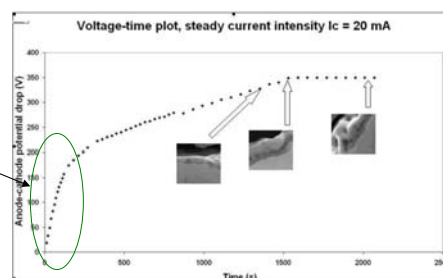
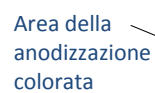


22

Strato ottenuto:
spessore da centinaia nm a
decine μm



Nuova crescita dell'ossido (Coating build-up)

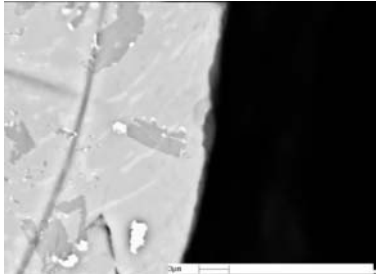


NanoSurfaces
INDUSTRIES

24

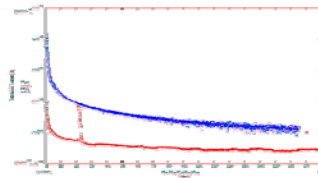
Applicazioni industriali dei trattamenti superficiali sul Titanio – Parte 2

Anodic Spark Deposition (ASD)

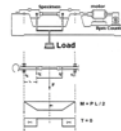


Spessore

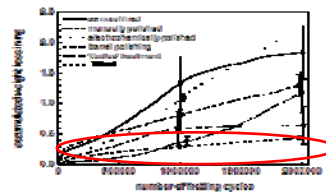
Microdurezza (Vickers):
ASD vs. Ti6Al4V = 2 a 1



Corrosione



Fatica



Fretting Corrosion



25

Applicazioni industriali dei trattamenti superficiali sul Titanio – Parte 2

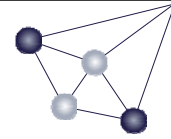
Processo TIHARD

- Nessun pretrattamento
- Soluzione pH>13
- Nessuna necessità di sigillatura
- Finitura post trattamento mediante sabbiatura per rimuovere strato di ossido non adeso



26

Applicazioni industriali dei trattamenti superficiali sul Titanio – Parte 2



Vantaggi del TIHARD

- Nessuna variazione dimensionale
- Spessore massimo 5 μm
- Incremento microdurezza +20% (max)
- Incremento della resistenza a fatica +10%
- Incremento della resistenza ad usura
- Incremento della resistenza alla fretting corrosion
- Biocompatibilità del coating
- Riduzione degli ioni Al e V
- Ridotto adsorbimento delle proteine

Svantaggi:

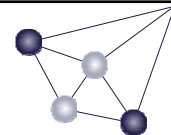
Bassi spessori

Non sostituisce coating PVD/CVD



27

Applicazioni industriali dei trattamenti superficiali sul Titanio – Parte 2

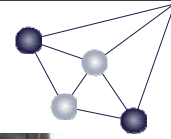


TIHARD



28

Applicazioni industriali dei trattamenti superficiali sul Titanio – Parte 2



TIHARD

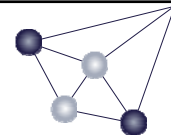


Applicazioni non biomedicali



29

Applicazioni industriali dei trattamenti superficiali sul Titanio – Parte 2



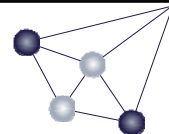
Processo BIOSPARK

- Nessun pretrattamento
- Soluzione sature contenenti ioni Ca e P
- Nessuna necessità di sigillatura
- Finitura post trattamento mediante etching alcalino per dare una nanorugosità



30

Applicazioni industriali dei trattamenti superficiali sul Titanio – Parte 2



Vantaggi del BIOSPARK

- Nessuna variazione dimensionale
- Spessore massimo 5 μm
- Incremento microdurezza +20% (max)
- Incremento della resistenza a fatica +10%
- Incremento della resistenza ad usura
- Incremento della resistenza alla fretting corrosion
- Biocompatibilità del coating
- Riduzione degli ioni Al e V
- Incremento dell'adsorbimento delle proteine

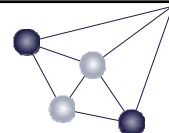
Svantaggio:

Validazione lunga e costosa

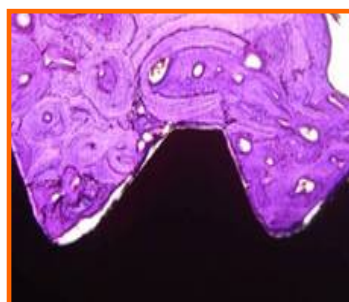
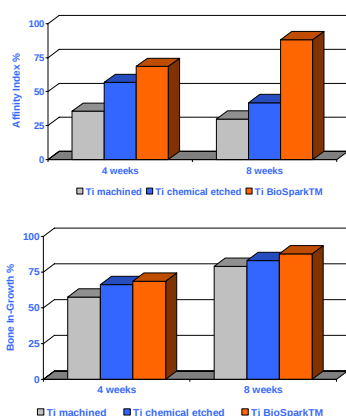


31

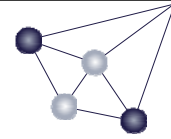
Applicazioni industriali dei trattamenti superficiali sul Titanio – Parte 2



BIOSPARK



32

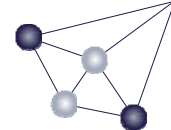


Processo FEELING

- Nessun pretrattamento
- Soluzione acquosa contenente ioni Ca e P
- Nessuna necessità di sigillatura
- Nessuna finitura post trattamento



33



FEELING Vantaggi del ~~BIOSPARK~~

- Nessuna variazione dimensionale
- Spessore massimo 1 μm
- Rapporto Ca:P = 1,1
- Incremento dell'idrofilicità
- Velocemente assorbibile
- Bioattivo

Svantaggi:

Validazione lunga e costosa

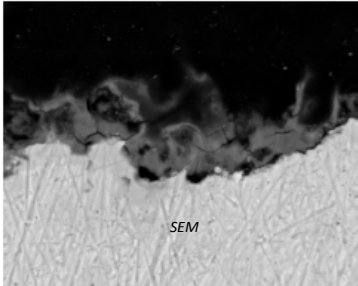
Non ha storicità



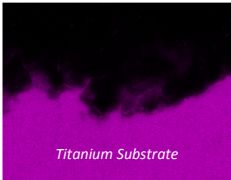
34

Applicazioni industriali dei trattamenti superficiali sul Titanio – Parte 2

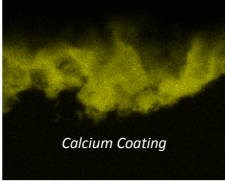
FEELING



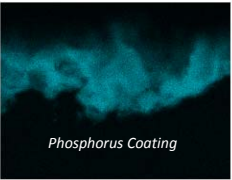
SEM



Titanium Substrate



Calcium Coating



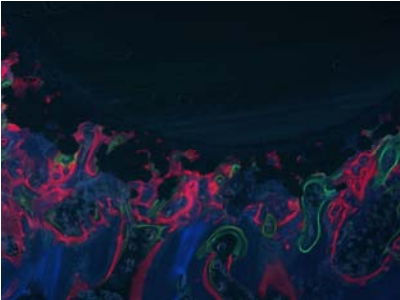
Phosphorus Coating



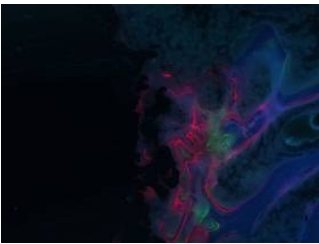
35

Applicazioni industriali dei trattamenti superficiali sul Titanio – Parte 2

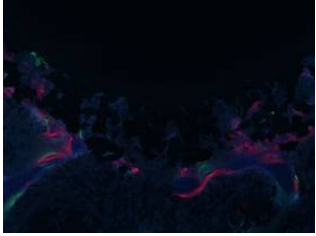
FEELING



Feeling – Fluorescent Evidence of New Bone Formation



Ti+Ha

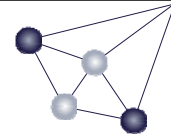


Rough Titanium



36

Applicazioni industriali dei trattamenti superficiali sul Titanio – Parte 2



Anodizzazione con fluoruri

Soluzione: NaF + Na₂SO₄

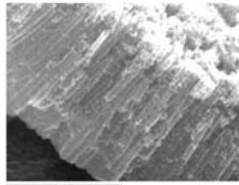
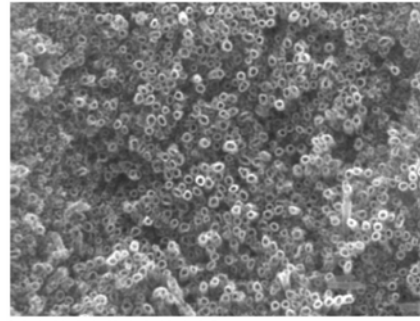
Bassi potenziali (10-20 V)

Strato:

Ossidi amorfi con **morfologia nanotubolare**

Spessore da decine nm a µm

Può subire trattamento termico

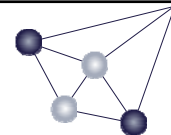


Vista in sezione dello strato di ossido



37

Applicazioni industriali dei trattamenti superficiali sul Titanio – Parte 2



Sabbiatura + Attacco acido (sandblasted and acid-etched)

Sabbiatura

Macrorugosità

Con picchi accentuati

Attacco acido

Microrugosità

Morfologia più lineare

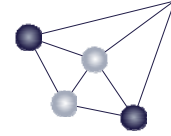
Fissaggio meccanico forte tipico delle superfici sabbiate e perfezionamento della morfologia superficiale per livellamento dei picchi



**Fissaggio primario +
fissaggio secondario**



38

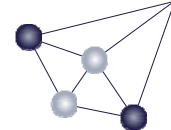


Processo TIROUGH

- Nessun pretrattamento
- 1° Step: sabbiatura
- 2° Step: Soluzione basica a temperature $> 80^{\circ}\text{C}$
- 3° Step: Soluzione di acido ossalico con $T > 80^{\circ}\text{C}$
- Nessuna necessità di sigillatura
- Nessuna finitura post trattamento



39



Vantaggi del TIROUGH

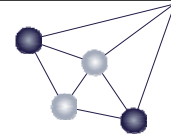
- Nessuna variazione dimensionale
- Superficie micro e nano porosa
- Incremento della superficie esposta
- Incremento della stabilità primaria
- Incremento della osteoconduttività della superficie

Svantaggio:

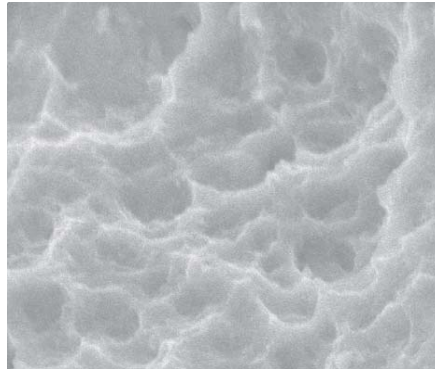
Le ultime indagini cliniche mostrano aumento dell'incidenza di perimplantite a 10 anni



40



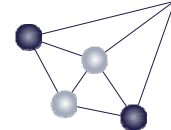
TIROUGH



Come si presenta al SEM la superficie trattata con TIROUGH



41



PRETRATTAMENTI

Qualunque sia il tipo di anodizzazione il pretrattamento della superficie risulta essere fondamentale



SGRASSAGGIO

Rimozione delle emulsioni di lavorazione

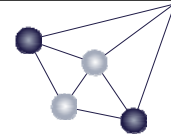


DECAPAGGIO

Rimozione degli ossidi dannosi (se presenti)



42



Implementazione di un trattamento ad una realtà industriale

La prima domanda da porsi è:

Questo trattamento ha un mercato?



ANALISI DELLA CONCORRENZA

La seconda domanda da porsi è:

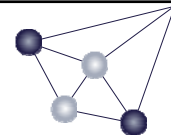
Posso aver accesso a tale mercato?



ANALISI DELLE RISORSE



43



Esempio

Inventiamo un trattamento superficiale innovativo per il Titanio

Anodizzazione con deposizione di ioni Pippo

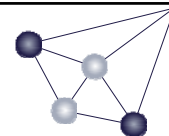
Mercato?

Risorse?



44

Applicazioni industriali dei trattamenti superficiali sul Titanio – Parte 3



Se ho individuato il mercato e le risorse sono a buon punto, ma...

Ora devo portare il processo dal becker alla vasca, quindi

➤ devo avere ben chiara qual è la richiesta del cliente tipo;



Qualità
Quantità
Dimensioni
Prezzo

➤ devo sapere quale sarà l'uso finale del prodotto;



richieste implicite
del cliente

➤ devo conoscere la regolamentazione in materia di
sicurezza e ambiente.

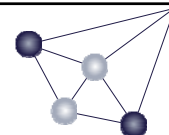


aspetti fondamentali da
considerare in fase di
progettazione



45

Applicazioni industriali dei trattamenti superficiali sul Titanio – Parte 3



Progettazione dell'impianto

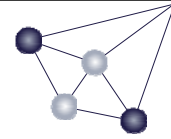
- ☞ Trattamento da implementare (chimica sottesa alle reazioni di vasca, tipo di materiale)
- ☞ Produzione richiesta (dimensioni, quantità, qualità)
- ☞ Sistemi di automazione (manuale, semiautomatico, automatico)
- ☞ Apparecchiature e strumenti (anche come controller)
- ☞ Apparecchiature per il trattamento dell'aria/acqua (sia come ingresso che come uscita)
- ☞ Alimentazione e Scarico (manuale o con sistemi integrati)



FOCUS sul cliente



46



Progettazione dell'impianto

Attenzione alla scelta dell'azienda che produrrà l'impianto

STRUTTURATA ⇒ per la documentazione a supporto che dovrà dare

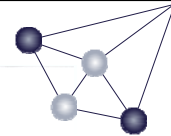
COMPETENTE ⇒ deve avere un reparto di progettazione

DISPONIBILE ⇒ deve saper venire incontro alle nostre esigenze

SOLIDA ⇒ dopo la fase di installazione rimane la manutenzione



47



Elementi di progettazione

Impianti: manuali, semiautomatici, automatici

Strutture: pavimenti, sostegni

Vasche: dimensioni, materiale, successione

Contenimento: sicurezza in caso di versamento
e/o percolamento

Aspirazioni: qualità dell'aria



48



Applicazioni industriali dei trattamenti superficiali sul Titanio – Parte 3

La lavorazione non è verificabile o le verifiche sono insufficienti?

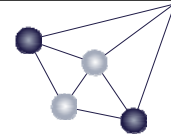
VALIDAZIONE DEL PROCESSO

GHTF/SG3/N99-10:2004 (Edition 2)
Quality Management Systems – Process Validation Guidance

Stato dell'arte per la validazione di processi applicati a dispositivi medici ma ugualmente valida per qualsiasi tipo di prodotto

NanoSurfaces INDUSTRIES

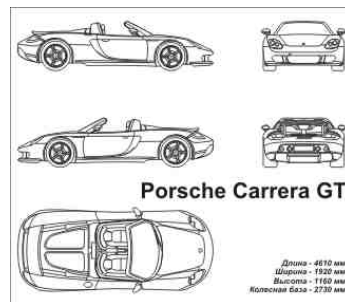
50



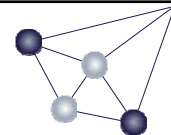
Torniamo al nostro esempio ...

- ☞ Ho inventato un nuovo trattamento
- ☞ Ho individuato il mercato ed ho quantificato le risorse disponibili
- ☞ Ho progettato l'impianto

PROTOCOLLO DI VALIDAZIONE



51



Torniamo al nostro esempio ...

- ☞ Ho inventato un nuovo trattamento
- ☞ Ho individuato il mercato ed ho quantificato le risorse disponibili
- ☞ Ho progettato l'impianto
- ☞ Installazione

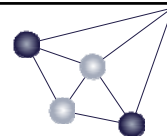
IQ

Installation Qualification



52

Applicazioni industriali dei trattamenti superficiali sul Titanio – Parte 3



Torniamo al nostro esempio ...

- ☞ Ho inventato un nuovo trattamento
- ☞ Ho individuato il mercato ed ho quantificato le risorse disponibili
- ☞ Ho progettato l'impianto
- ☞ Ho verificato la corretta installazione

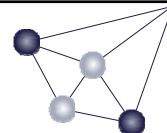
OQ

Operation Qualification



53

Applicazioni industriali dei trattamenti superficiali sul Titanio – Parte 3



Torniamo al nostro esempio ...

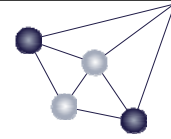
- ☞ Ho inventato un nuovo trattamento
- ☞ Ho individuato il mercato ed ho quantificato le risorse disponibili
- ☞ Ho progettato l'impianto
- ☞ Ho verificato la corretta installazione
- ☞ Ho controllato l'operatività

PQ

Performance Qualification



54



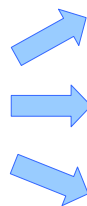
VALIDAZIONE DI PROCESSO



55



VALIDAZIONE DI PROCESSO



Specifiche di lavoro



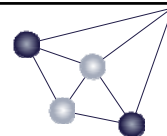
Specifiche di controllo



Specifiche di manutenzione



56

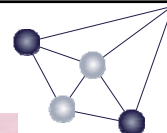


Termine dell'Industrializzazione

Arrivati a questo punto posso pubblicizzare e commercializzare il mio processo, sempre considerando che ogni nuovo prodotto che implemento nel mio processo è da valutare affinché le basi su cui poggia la validazione siano ancora valide.



57



Il titanio è un metallo speciale che serve per volare o per scendere negli abissi marini, per dare la vita o per toglierla, per fornire grazia o per usare la forza, per sognare o per realizzare i sogni.

Pellicole sottili sulla sua superficie interferiscono con la luce e creano colori altrettanto affascinanti di quelli dei fiori, dei cristalli degli animali o degli spettacoli naturali come l'arcobaleno, le aurore e i tramonti.

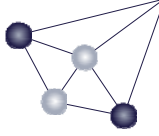
Pietro Pedeferra



58

Applicazioni industriali dei trattamenti superficiali sul Titanio





- Sede Legale ed operativa: Via Bruno Buozzi 15
40057 Cadriano di Granarolo Emilia (BO), Italia.
- Tel. +39.051.6021849 – Fax +39.051.6021043
- C.F./P.I - Business Register Bologna
VAT No. IT 03277221200

Contatti
Informazioni: operations@nsind.it
Offerte: marketing.sales@nsind.it
Ingegneria: engineering@nsind.it
Qualità: quality@nsind.it
Tesoreria: treasury@nsind.it

GRAZIE PER L'ATTENZIONE



59