



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 1868A -

ANNO: 2016

A P P U N T I

STUDENTE: Bettale Valentina

MATERIA: Materiali e superfici ingegnerizzate per applicazione in medicina, Appunti +Domande d'esame svolte - prof. Spriano, Vitale

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

MATERIALI X ORTOPEDIA

titanio

componenti: - stelo protesi d'anca } non cementati
 - coppe acetabolari } x corrosione crevice
 - comp. iniziale girocchio (- femorale)

Proprietà meccaniche:

$$E = 106 \text{ GPa} \quad (\text{modulo di Young} = 15)$$

Bassa rigidità
 elevata elasticità → buona trasmiss. carichi
 ↑ E nella lega con Al bene x stress shielding
 ↓ E nella lega con V

E ≈ in Ti6Al4V

Tra i metalli usati x impianti, ha E minore
 limita il fenomeno di stress shielding
 (schermatura del carico)

$$\sigma = \frac{P}{A} \rightarrow \sigma_{oss} = \frac{E_{oss} P}{E_{oss} A_{oss} + E_{impianto} A_{impianto}}$$

↳ legge di Wouff
 "su stress meccanici residuo il rimodellamento osseo"

Bon comportamento a fatica x flessione
 e torsione. X nel grafico σ - N ha
 un plateau che fa sì che, se ben
 dimensionata, non possa arrivare a rottura
 limite fatica σ_s, σ_R

Prove su provini a specchio, mentre la
 fatica ↑ x finitura superficiale ma servono
 protesi rugose x essere osteointegrabili

- Finitura superficiale
- Tipo materiale
- Fattori di forma
- struttura crist. grano (piccolo) orientam. gran. ipomaculati

3 microstrutture:

- 1) lamellare: nucleaz. facile ma resistenza alla propag. e bassa duttilità
- 2) ricristallizzata: grani globulari x resistenza alla nucleaz.
- 3) duplex: grani equiaxiali con caratt. intermedie elevata deformabilità ✓

MODIFICA SUPERFICIALE TITANIO

ON-GROWTH X SUPERFICI RUGOSE

RA = 4/15 μm

- tecniche:
- ① s. sabbiare
 - ② s. attaccate con acido
 - ③ s. macchinate
 - ④ s. con plasma spray (in aria)

① Procedere bombardando il TiAl4Vn con particelle dure di zirconia, silice, cioè corioli che possono essere a secco o sospesi in un liquido, di acqua ben deionizzata. Ottenere la rugosità prescelta. Queste particelle mandate in pressione sulla superficie metallica superano prima il carico elastico, poi il carico a rottura, deformando e rimuovendo materiale localmente sulla superficie.

RA \cong 4-10 μm < 0,5-1,5 μm \rightarrow Al₂O₃: 25/75 μm
 < 2-6 μm \rightarrow Al₂O₃: 200/600 μm

⚠ Bisogna però far attenzione che:

- I componenti sottili come le coppe acrobolari rotteranno, distorceranno e deformarsi
- La topografia ottenuta sulla superficie non è ottimale x l'interazione con le cellule x ha caratteristiche acuminate (picchi) \rightarrow meso arrotondate
- questa tecnica sottrattiva diminuisce la resistenza a fatica del 20%.
- le particelle usate come abrasivo e senza si incastrano nella superficie e non vanno bene x la compatibilità \rightarrow serve un trattamento chimico x rimuovere l'eccesso di sabbia

Soltanto infatti se da l'ammollo, meso x biocompatibilità dare zirconia o HAP

si ottiene un sottile strato di ossido: **10¹ nm**

- W: resistenza alla corrosione inalterata
- XX: inclusionsi sup. porta a ↑ durezza, ↑ fragilità
- XX: resistenza a fatica - 20%

② Le s. attaccate con acido sono sotto la tecnica sottrattiva x azione chimica e non meccanica chiamata morfenatura

Si utilizza una miscela di acido nitrico e acido fluoridrico in H₂O distillata che hanno un'azione ossidativa.

- HF riesce ad attaccare i corioli di Ti e a dissolverli, producendo H che potrebbe essere riassorbito e inibire il Ti
- HNO₃ è invece ossidante x cui riossida il Ti agiscono infatti a fase alterne

- Basso valore di Coeff di incrudimento (curatura)
 - Trucco sottile, il materiale si surriscalda
- Basso coefficiente di attrito termico, non dissipa
- ↑ Coeff di espansione termica, si dilata tanto
- ↑ Reattività con l'utensile e l'O₂

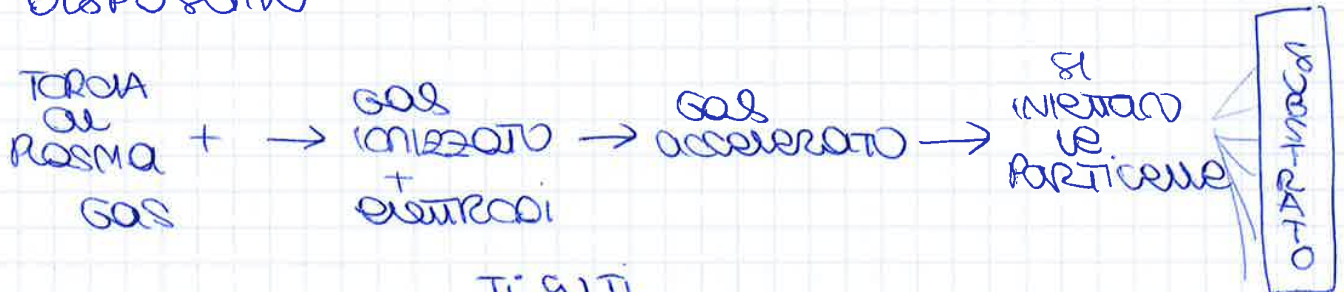
↳ ↓ velocità, ↑ lubrificante, ↑ sostituzione utensile
= ↑ costi, ↓ produttività

④ con questa tecnica, i materiali di rivestimento sono fusi x via termica con una torcia al plasma in gocce e sono sparate sulla superficie da ricoprire, dove le particelle solidificano raffreddandosi. Il rivestimento è perciò creato goccia a goccia e può essere di molti ≠ materiali che sono stabili in fase liquida (cio' non avviene x l'irradiamento) sono rivestimenti con spessore > 10 μm (10¹-10²)

- TORCIA AL PLASMA:

IL PLASMA È IL 4° STATO DELLA MATERIA ED È UN GAS elettricamente conduttivo che contiene particelle cariche, ioni e e⁻
I GAS UTILIZZATI SONO ← atomici: Ar, He
molecolari: N₂, H₂ (T₁ + auto) = + energia

- DISPOSITIVO



- RIVESTIMENTI < Ti & Ti APATITE

La fusione deve essere ben controllata x garantire la giusta coesione.

ci sono 2 forze in gioco:

- adesione (forza di adesione al substrato)
 - coesione (tra le particelle)
- che dipendono da:
- Angolo Particelle (T₁ goccia all'impatto)
 - INCOSTRO MECCANICO

↑ adesione ↓ rugosità

SU SUPERFICIE SABBIAIA x GARANTIRE ADESIONE MIGLIORE!

11 - GROWTH X SUPERFICI POROSE

Si cerca di ottenere la crescita dell'osso grazie ad una superficie con struttura porosa

Taglia pori **100/400 μm** - Porosità **30-50%**

anche in questo caso ci sono + tecniche

- ① sfere sinterizzate
- ② struttura trabecolare
- ③ fibre mesh = griglia carboni attivata
- ④ fusione a cera persa x griglia regolare
- ⑤ plasma spraying
- ⑥ deposizione elettrolitica di Ca/P
- ⑦ sfere metalliche

metal back : tutti
 stem : 1, 2, 3, 5
 campo tibiale : 4

caratteristiche:

La \neq risposta biologica non sta nella forma
 un fattore critico è la taglia dei pori: per avere crescita di osso mineralizzato e vascolarizzato servono pori da 100-400 μm , ma se pori > 1mm si ha il contrario e cresce tessuto fibroso
 → la porosità è un compromesso tra crescita osso e mantenimento delle proprietà meccaniche che servono

a) tecniche di sinterizzazione: 1, 2, 3

- ① Piccole particelle di Ti di $\phi = 0,2 - 2 \text{ mm}$ sono sinterizzate in uno strato singolo e multiplo nell'area proximale di protesi di Ti $100/500$ $35/65$
 Taglia pori = 425 μm , Porosità 35%, spessore $\approx 1 \text{ mm}$
 Megiori x la resistenza a fatica

Svantaggi: causati dal processo di sinterizzazione

- $\text{Co} + \text{Ti} \rightarrow$ modificano i carburi di Cr precipitano carburi di Ti all'interfaccia x il Ti è reattivo al C = strato fragile
- $\text{Ti} + \text{Ti} \rightarrow$ trasformazione fase bimod \rightarrow lamellare
- ingrossamento grani substrato, \downarrow a fatica
- $\downarrow \sigma_a 50\%$ e \downarrow corrosione
- i colli funzionali si rompono e la particella si stacca \rightarrow osso

- Ti

IL TI È FUSO DA UNA TORCIA AL PLASMA IN PARTICELLE POI ACCELERATE ED INVIALE SUL SUBSTRATO PRIMA SABBIAIO, SI SVOLGE IN AUTO WOTO X EVITARE CONTAMINAZIONI, COME L'OSSIDAZIONE DEL TI E IL SURRISCALDAMENTO DEL SUBSTRATO,

SPESORE 200/500 μm, PORI 20-200 μm, POROSITÀ 15/40%.

SONO DEI RIVESTIMENTI SPESSI

↑ ADERENZA, COESIONE E P. MECCANICHE X L'AUTO WOTO

Δ UNUZZATO AD ESEMPIO X COPPA ACETABOLARE ALCUNE PARTICELLE POSSONO STACCARSI E INFILARSI NELLA PARTE ARTICOLARE DELLA PROTESI IN POLIETILENE

X MIGLIORARLO ANCORA SI FANNO 2 RIVESTIMENTI

- PIÙ DENSO X COPRIRE LA RUGOSITÀ DEL SB
- PIÙ POROSO

GRAZIE ALLA ≠ TAGLIA DELLE PARTICELLE, PORELLI + SEVERI PRATE QUESTI 2 STRATI SERVONO X NON AVERE SU INTAGLI IN UNO DEI COSTI UNA CRACKA NELLO STRATO POROSO SI FERMA IN QUEL DENSO MA NON SI LEVA CHE SI STACCHINO PEZZETTI, SI MIGLIORA SOLO LA RESISTENZA A FATICA

- Ti/HA

IL RIVESTIMENTO DI TI È USATO X MIGLIORARE SU IN HAP SOPRATT COESIONE E ADERENZA VS DECOMPOSIZIONE

SI FANNO 3 STRATI:

- TI DENSO 50 μm
 - TI POROSO 200 μm
 - HA AD ALTA CRISTALLINITÀ 50 μm (MIX DI FOSFATI)
- } AUTO WOTO
- SERIE GRATE XR
1 MACROFAGI
MANGIANO HA MORFIA
LOGICAMENTE UNO STRATO
DI SCALAMENTO/
MOBILIZZAZIONE

SPESORE 500 μm RUGOSITÀ 20 μm POR 20/40%.

↑ ADERENZA, ↓ DECOMPOSIZIONE, RIGIDA HA → TI X OSTEOINTEGRAZIONE
RUG (TI/HA) > 2 · RUG (HA)

Δ FLAP IN APPLICAZIONI DENTALI: LA TECNOLOGIA NON ERA ANCORA OTTIMIZZATA / SPESORI ECCESSIVI POI RIVESTIMENTI E NON COMPENSATI DALLA RIGENERAZIONE / CERTECO X LE INFEZIONI / DESIGN E FORME

⑥ DEPOSITAZIONE ELETTROCHIMICA DI STRATI MOLTO SOTTILI DI Ca-P A PARTIRE DA UNA SOLUZIONE ACQUOSA E POI BIODEGRADABILI XR NON PERMANENTE MA CON UNA ALENCA COMPATIBILE CON LA RIGENERAZIONE OSTEO

RIVESTITO MEGLIO SUPERFICIA MOLTO RUGOSA E MINOR RISCHIO DI INFEZIONE

< 1 μm

Ti x elevata resistenza a corrosione

Corrosione = fenomeno elettrochimico che avviene sulla superficie delle componenti metalliche degli impianti, in alcuni casi è collegata a fenomeni di durezza e movimenti che rimoscono l'ossido di Ti parte in cui la corrosione causa un processo degradativo che riduce l'integrità strutturale dell'impianto e rilascio di prodotti potenzialmente tossici e iniziata da una driving force termodinamica cioè la variaz di energia libera del sistema data da:

$$\Delta G = -nFE \quad < 0 = + \text{reativo}$$

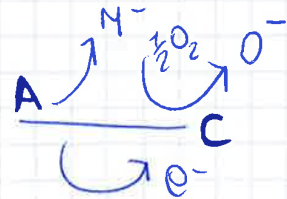
Si misura il potenziale standard del metallo nobilito: > 0 stabile senza ossido
 $Al, Ti < 0$ molto corrosivi, ma si ossidano il Ti è molto reattivo ma l'ossido parzialmente blocca successive corrosioni! Soprattutto per quest'ossido è compatto, ricopre e aderisce bene alla superficie.

2 tipi di corrosione:

1) Generalizzata

non avviene x l'ossido passivante

ci sono 2 zone: anodica dove arriva O_2 e forma ioni ossigeno che si uniscono agli ioni metallo rilasciati dalla zona anodica x formare ossidi



2) Localizzata / crevice corrosion / vaiolatura

Problema del Ti xk molto reattivo

- CC = in fessura stretta / interspazio vna placca dove non c'è ricambio di fluidi e non arriva O_2 la parte anodica è in fessura e non riceve ioni O_2 dalla regione catodica in superficie
 \uparrow ioni cloruro e \downarrow pH = peggio = pitting
- VAI0 = o pitting in ambienti contenenti cloruri che rompono il film di passivazione formando microfari di zone anodiche che si allungano in profondità
 \uparrow ioni cloruro del pit

→ Servono dei trattamenti di passivazione

- via termica
- via elettrochimica

xk lo strato autopassivante è TRP sottile!

LEGHE DI COBALTO

Leghe di COBALTO sono rinforzate con l'aggiunta di:

- **MO**: GRANI FINI e CARBURI
 - **Cr**: vs corrosione x forma d'angolo e CARBURI (Coabuto)
 - **C**: elevato/bassa tenore
formare CARBURI x ↑ resistenza e ↑ durezza
ma ↑ anche corrosione x effetto PILA
 - **W**: non x applicazioni biomediche
- I CARBURI devono essere finemente dispersi nella struttura! (no agglomerati)

3 TIPI di leghe:

① Da getto (Fusione a cera persa)

- 2 varianti: Stellite 21 (3% Ni)
ASTM F75-87 (1% Ni)
- composizione max: 28 Cr - 5,5 Mo - 0,25 C - 1 Fe - 2 Si - 1 Mn
2,5 Ni - Co resto

Fusione sotto vuoto
x impedire
ossidazione

↑ Cr x avere Coabuto
Fe, Si, Mn = impurezze
C = basso/alto (-carburi / + Coabuto)
Ni = finezza

- MICROSTRUTTURA: Strutture dendritiche (RAMI) con GRANI DI GRANDE DIMENSIONE (mm)
↓ resistenza, ↓ duttilità < pasta
2 TIPOLOGIE DI CARBURI
- GRANI A BASSO GRANO (NOI)
- PICCOLI DENTRO I GRANI (MEGLIO)
sono fragili, saltano via in una FRATTURA

Problema: Piccole dimensioni
Raffreddamento rapido di non equilibrio
il Cr è segregato in zone interdendritiche (carburi)
dentro le dendriti c'è impoverimento di Cr
si forma una pila che ↑ corrosione preferenziale

↓ inclusioni di ceramico dopo stampa che ↑ rottura a fatica

x evitare al problema dei grani grossi e del Cr distribuito in maniera disomogenea

→ Trattamenti termici di ricottura = omogeneizzazione e solubilizzazione + ripulitura con raffreddamento lento

↓ CARBURI + P. COAI
↑ Cr dentro alle dendriti e non fuori
CARBURI a blocchi → + P. COAI e ben distribuiti

③ leshe da **DEFORMAZIONE PLASTICA**

le migliori.

- Steelture 9S: CoCrNiW + variante CoCrNiWMoFe
- lega CoCrMo forgiata + e ASTM F799 con azoto

composizione: \approx ferro
 ↓ tenere Cr Xr non serve calabiata
 da unghia stampi le porosità sono eliminate
 con la deformazione plastica e con
 lavorazioni pompato, grani
 sgranati piccoli ed equiaxiali e ben distribuiti
 anche + lavorabili

lavorazione: lega ricotta x rimuovere le tensioni
 distensiva (CFC)
 2 vie di deformazione

- a caldo = forgiatura
 materiale in stampo e si applica il
 carico a caldo
 spontaneamente dopo si fa alla fredda
 x eliminare stress residui
- a freddo
 alta tensione edagomale, stabile a
 T ambiente, fragile ma + resistente
- + trattamento termico di rafforzamento
 grazie alla precipitazione di Co₃Mo
 ma TRP fragile e poco duttile

se si deve ottenere una forma complessa si
 fa una forgiatura in + step

- Problemi:
- ↑ grado di deformazione da impartire
 - distribuzione degli stress residui non omogenea
 - processo lungo x evitare altri problemi con
 + ricotture e + forgiature

variante: con N al posto del C x rinforzare
 lega da ferro modificata: i nitruri danno
 - problemi nelle fasi di deformazione plastica
 ma non ritardano la crescita dei grani

Pre-
 IMPANTO: sabbiatura x rimuovere le parti che
 erano a contatto con lo stampo
 pulizia ad us
 lavorazione elettrolitica
 ed ulteriore pulizia

X Sequere e studiare l'usura si deve prima valutare il regime di lubrificazione:

- λ = calcolo dal modello di lubrificazione
- Num di Sommerfeld = misura sperimentale in natura = λ

La lubrificazione dipende da:

- viscosità del lubrificante
- geometria delle superfici a contatto h_c
- velocità di sfregamento u
- profondità delle superfici R_a
- rugosità superficiale R_R

Ci sono 3 ≠ regimi di lubrificazione:

- contatto diretto: spessore di usura piccolo
boundary lubr. superficie TRP rugosa NO in protesi $\lambda < 1$
- condizione naturale: separazione perfetta
full film lubr. NO CONTATTO NO si ottiene nelle protesi $\lambda > 3$
- cond. mista: si ha nelle protesi
mixed lubr. ci sono alcuni punti di contatto anche se no contatto diretto $1 < \lambda < 3$

Calcolo di λ :

$$\lambda = \frac{h_c}{\sqrt{R_{a1}^2 + R_{a2}^2}} = \frac{\text{spessore del film lubrific. (medio)}}{\text{scarto medio delle rugosità (non } R_a) \text{ con profilometro}}$$

R_a superficie con = R_a hemo rugosità ≠ R_a liscia la forma di velle e picchi
 se geometria $\sqrt{\quad}$ allora $R_R = 1,25 R_a$

h_c dipende da 7 fattori, alcuni critici come

- μ = viscosità del lubrificante (soggettivi!)
- α = coeff di pressione viscosa

maie che non compensa la quantità di usura simbole

accoppiamenti: si prevede λ

$\text{MET-MET} > 1$ Proteine adsorbite/ingano da lubrificanti
 $\text{CER-PE} > 1$ MET/MET fanno male!
 MET-PE MET/PE TRP particelle a usura

$\text{CER-CER} > 3$: Δ con nelle costo della capacità di assorbimento delle proteine e della grande bagliatura che diventa un vantaggio se il fluido contiene molecole abrasive

Δ sono fragili

nella simulazione si trova che a portata di gioco si ha un miglior regime di usura con una testa di ϕ ma l'evidenza clinica la contraddice

3) clearance dell'articolazione: ϕ testa / collo

de grande \rightarrow usura / \downarrow area contatto / \uparrow ampiezza / usura
de piccola \rightarrow incastro

4) Processi di fabbricazione \rightarrow per avere zone:
sfere di componenti \rightarrow come clearance (10 μ m)
risoluzioni delle superfici \rightarrow \downarrow (5 ns)

5) graffi Ioni

\uparrow de met/met (particolato metallico)
(effetto sistemico)

\uparrow de met/pe (attivazione macrofagi
e perdita stabilita)

Resumé MET-MET

\uparrow fiammento con teste grandi
con ARMO = reazione avversa al
particolato metallico
sia rischi local che sistemici
Quarta x Co > 2-7 μ g/L

PROCESSO PRODUTTIVO

• POWERS



composizione chimica
purezza / taglia
distribuzione granulometrica
scorrevolezza / reattività

• SPRAY DRYING in camera bianca

Le POWERS si preparano da una soluzione di cloruri di Al, Zn, Biscioni e poi atomizzati in goccioline mentre il solvente evapora x avere il solido

è un processo altamente produttivo

L'atomizzazione avviene da uscio o con uscio Rotamex avere POWERS + GLANDIO + POCAL
poi asciugare con aria calda nella stessa direzione ed opposta al moto delle parti delle pareti poi essere detachate x avere una corretta taglia o macinate a umido o a secco
x il Biomedico è utilizzata la macinatura a secco
x non contaminare le POWERS: non si hanno assumerati veri ma bisogna fare attenzione al sotto / sopra riempimento x non creare TRP il medio o non avere spazio x esso (le POWERS sono placate con un medio)

Macinante: Al, Zn, acciaio, Cu

↑ reattività, ↑ resistenza, ↓ contaminazione

si può macinare con una girata messa in rotazione (ma in utroline e contaminazione processo abrasivo e poco efficiente) o utilizzare in attuale dove è in rotazione solo POWERS non la camera attraversa un albero centrale che causa di continuo ed è + efficiente

↓ Porosità, ↑ T, ↑ costo = compromesso

Prima di passare alla sinterizzazione bisogna poi scegliere la granulometria del POWERS

POWERS FINI: vantaggi x Al; svantaggi x Zn

↓ SINTERITÀ

↑ Porosità

↑ Granuli fini

↑ area sup

↑ reattività

↑ assorb. gas

2 mesi

Item la distribuzione non deve essere TRP stretta / TRP larga x riempire zone i pori

• PRODOTTORE x ottenere il VERDE

area Pressa / al Prodotto / Riparti / a calo

- area Pressa

secco/umido se legante è < > 5%

secco non ha contaminazioni

umido è + lavorabile

• SINTERIZZAZIONE

Trattamento termico $\times \uparrow$ la densità in cui avvengono reazioni chimiche che \downarrow la porosità residua.

2 tipi: fase solida = Diffusione atomica allo stato solido + Driving Force di tipo energetico

Fase liquida = una piccola frazione fonde \times inclusioni di ossidi $T_p < T_m$ così si occupano spazi e pori

Δ Forno con $T = \text{cost}$ \rightarrow si introduce nel forno sempre la stessa materia

• Rettifica e lappatura finali

\times avere tolleranze / finitura / no difetti
 $RA < 0,05 \mu\text{m}$

si esegue con utensili diamantati

GRINDING
LAPPING
SAND-BLASTING

• Controllo dimensionale

• Marcatura laser

• Controllo visivo

• Proof-Test



01 stato rotura \times difetti
o inasprimento superficiale
con cause estrinseche

test statico di compressione effettuato su 11 le testine: si applica un carico molto + grande del carico massimo fisiologico, ma una non individua difetti \times rotura a fatica (40 kN vs 6 max)

test: piatto \times caricare e stelo \times tenere la testina di plastica \times non intaccarla
si misurano le deformazioni con 3 estensimetri

• Lavaggio

• Sterilizzazione (non in autoclave)

PROCESSO INDUSTRIALE

Reattore con Ti Tetracloride + Al trietile
 con solvente ed in agitazione x creare
 il catalizzatore a $T = 100^\circ C$

Combinare \leftarrow Temperature
 x sistema PM rapporto del catalizzatore Al/Ti
 x catalisi

Si assume l'etilene \rightarrow polietilene

Il solvente dissipa il calore, non deve reagire
 o dissolversi, serve x mantenere omogenea la
 miscela anche se il polietilene e solido, solo
 un po' rammollito ($T_f = 130^\circ$) \rightarrow polimerizzazione
 slurry in sospensione

Si scompone il catalizzatore con H_2O o alcool
 x fermare il processo poi il PE si separa con una
 centrifuga, si allontana il gas etilene (flumazione)
 e si assicura x eliminare l'umidità restata, con
 azoto e non aria x non ossidare il materiale

Il PE ottenuto si deforma poco in base alla viscosità
 x e difficile mixurare la viscosità deve essere

Dopo aver ottenuto le polveri le si lavorano in 7 modi

• Estrusione film

3 convertitori
 Pistone a colpi
 alternati x numero
 fuso o rammollito in
 camera fusa
 Δ con die non fonde
 Δ agglomerati di
 polveri non coesive
 Δ \uparrow t di raffreddam
 semplice, 1 quantità e costi
 delle ricotture, anche di p, sterato

• Stampi a compressione diretta

No stampi grandi, no +
 complessi anche con
 centri componenti del
 pistone
 \downarrow p
 \uparrow t RAPP
 no ricottura
 tv costi
 processo finito

• Stampaggio a compressione

2 compagnie
 stampi con polveri
 viscosità si sciolde e
 preme
 scarti - ricottura
 \uparrow t x RAPP
 p costante, uniforme

• Stampaggio isostatico

di compattazione con gas/
 liquido mandato in
 pressione, attraversa
 uno stampo deformabile
 in gomma
 no forme complesse (sino)
 facile togliere il
 \downarrow p no sterato
 no ricottura

x avere la
 barra da
 lavorare

Difficile x \uparrow
 viscosità

\uparrow p + \uparrow T
 costi le molecole
 sono obbligate a
 furla e corrodono
 i grafi \rightarrow difetti

x avere subito
 la forma finale

\uparrow σ_R

Solitamente dopo la compressione si procede all'annealing
 ricottura x eliminare le tensioni interne restano
 in un forno ad aria ricirculante ma Δ che può degradare

CARDIOVASCOLARE - Nitinol

leghe pseudoplastiche e a memoria di forma

NiTi = 50% - 50%

si divide in LPSE e LMF x Procede % di composizione e in base a se la forma si recupera dopo il rilascio del carico o scaldando

applicaz: grafete dent.
 ANDRETTI, IMPIANTI, ENDOSCOP, DISPOSITIVI
 CARDIOVASCOLARI come valvole e stent

Proprietà

IMPO: deformazione elastica 8%
 Buona nel Corrosione < Ti
 Buona nel Ultra
 Radiopacità x follow-up

Problemi

IMPO: reazione allergica al Ni (richiesto tratt. Sp)
 rilascio ioni e atomi Ni
 non riproducibilità e riproducibilità x c'è solo tanti
 fattori non controllabili

Struttura:

$T_{ab} < \uparrow T$: austenite-CFC (Ni ai vertici, Ti al centro)

$T_{ab} > \downarrow T$: martensite - monocina (cristalli speculari)

(a) effetto memoria di forma SMA

$\uparrow T$ T_{aust} : mostra una forma che può recuperare (β : 1 grado austenitico)

$\downarrow T$: si raffredda a $T \cong T_{mart}$ inverte inizio

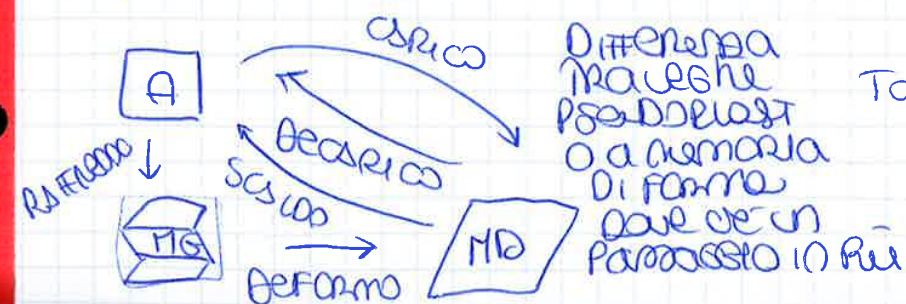
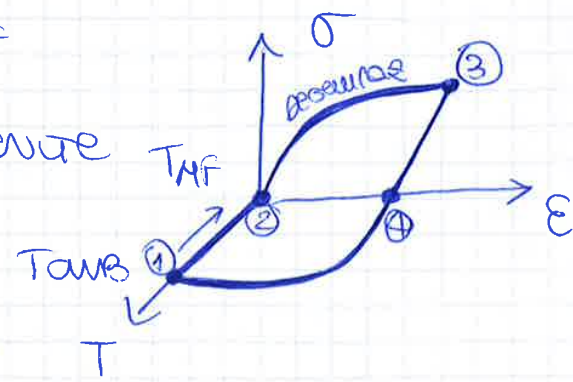
$\downarrow T$: si ha "martensite geminata" (molti grani molti orientati)

deformazione con forze carichi e uno sforzo si gemina (orienta) (si perdono i piani speculari)

$\uparrow T$: si scalda fino a $T \cong T_{aust}$ inverte inizio a recuperare la forma

$\uparrow T$: " " " " $T \cong T_{AF}$

Forma recuperata
 trasformazione da M ad austenite



b) Pseudoplasticità e comportamento superelastico

X QUANTO RIGUARDA IL NITROLO SI PARLA DI PSEUDOELASTICITÀ, NON SUPER, XK IL COMPORTAMENTO SI METTE ATTRAVERSO TRASFORMAZIONE DI FASE E COMPARSA DI DEFORMAZIONE A CARICO COSTANTE (PLATEAU)

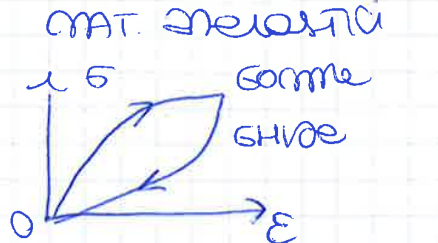
PSE

DEF. ELASTICA

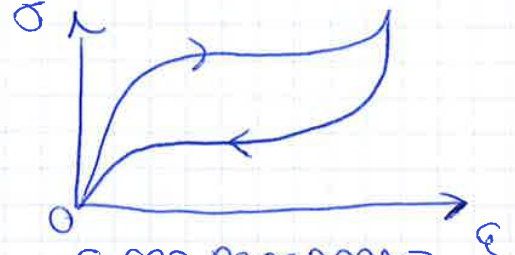
DEF. PSEUDOELA



DEFORMAZIONE RECUPERATA ISTANTANEAMENTE TUTTO IL CARICO



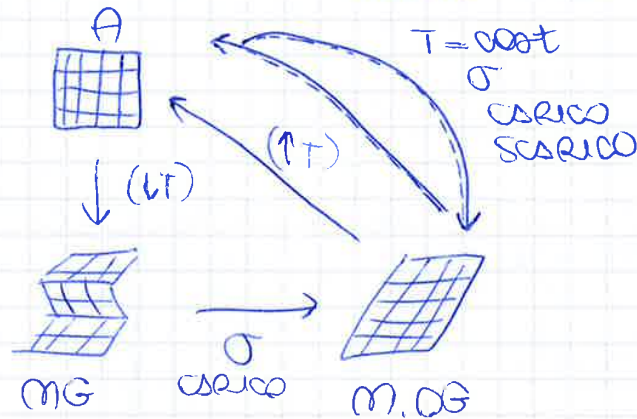
IN TUTTE LE FASI A CARICO ≠ DA SCARICO XK LENTO A RECUPERARE % E MASSIMA SMORZONI VIBRO



COME PRECEDENTI MA IL PLATEAU NO DEFORMAZIONE ELASTICA UNICA NO DEFORMAZIONE TEMPO DIFFERENTE

LA TRASFORMAZIONE $A \rightarrow M$ (NON GEMINATA) È INDOTTA DIRETTAMENTE CON L'APPLICAZIONE DI UN CARICO. UNA VOLTA TUTTO IL CARICO LA $M \rightarrow A$ PURTANTO ANISTENITE XK LA MANTENUTE NON È STABILE ALLA T' USATA

RESUME

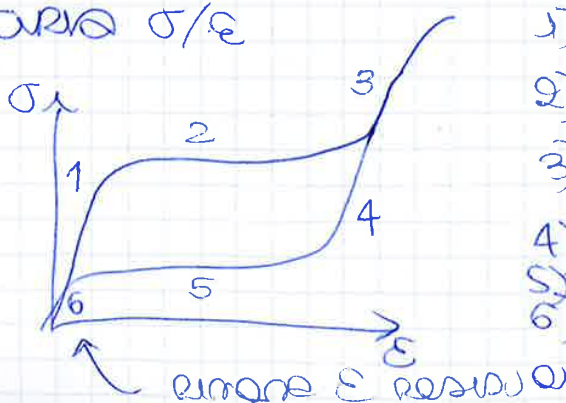


$A_f < T < M_d$
Piccolo intervallo a T
[0° - 50°]

APPLICAZIONI:

- IMMAGAZZINAMENTO DI ENERGIA
- RECUPERO FORMA
- $A_f < T < M_d$
- GRANDI DEFORMAZIONI ELASTICHE

CARICO σ/ϵ



- 1) DEFORMAZIONE ELASTICA LINEARE DELL'ANISTENITE
- 2) COMPORTAMENTO PSEUDOELASTICO CON DETWAINING FINO A MDEE
- 3) DEF. ELAST. UN. DELLA MANTENUTE + SUCCESSIVA DEF. PLASTICA
- 4) RIMOZIONE DEL CARICO
- 5) RECUPERO DELL'ANISTENITE
- 6) CONTRAZIONE ELAST. LINEARE

APPLICAZIONI X SETTORE CRONOMETRICO

- SIENTI PERIFERICA
- ANELLI ANULOROTAZIONE
- VALVOLE SUTURE-LEVA
- SIENTI CARBORAZI → COAR → ACCIAIO DEF. PLASTICO

△ FORMA/STRUTTURA AUXENICA
 CON COEFF DI PUSION NEGATIVO
 SE SI CARICA LE CELLE NON SI STIRANO MA SI DILATANO

PRODUZIONE

- METALURGIA = FUSIONE ELEMENTI X AVERE LA LEGA
- VIM = FUSIONE AD INDUZIONE IN WOTO BARRI TI
SFERE NI

CRUSOLO IN GRAFITE (↑ TP DEI TI AUTOFUSIONE E CONDUTTO) XK I PRECURSORI SONO FUSI GRAZIE AI
 DELLE BOBINE CHE SCALDANO, IN UNA CAMERA A WOTO

NI E TI SI SEPARANO MA SI HA UNA BUONA OMogeneITÀ
 ANCHE SE IL TI PIU' REAGISCE CON IL CARBORIO FORMANDO
 CARBURI. LO STESSE SUCEDE SE FATTO DI ANNIUNTO
 XK FORMA O'ROIO.

- 10 + FUSIONI AD ARCO IN WOTO = VAR

UNGIATO FRANTUMATO E PEZZI COMPRESI X
 FORMARE L'ELETTRICO ANDO MENTRE SUL FONDO DEL
 CRUSOLO DE IL COTOGG. FATTO SCACCARE L'ARCO
 ELETTRICO, L'ARCO FORTE.

CRUSOLO DI RAME NON CAUTAMENTE

PERICOLO MULTIPLE X
 ↓ INCUBAZIONI DI OROIO DI TI
 ↓ CARBURI
 ↑ OMogeneITÀ

XO SI STIRANO TRASFORMAZIONE + VARIE

MA COME HA + TENDENZA A STIRARE LA VAR
 E FATTO IN ACCOPPIAMENTO CON CORRI ELETTRICI, CON X
 FARE MA X OMogeneizzare

- LAVORAZIONI A CALDO → A FREDDO

DA FARE XK HANNO ↓ DUTTA e MAX PROPRIETÀ MECC.
 PRIMA VARIE LAVORAZ A CALDO T = 600/950°C
 + LAVORAZ A FREDDO X FORMA FINALE

△ SI INVECE DISOLVAZIONI CHE FURENO MAUMENTO
 DEL PONI E PSEUDOPASTICITÀ
 I TUBE SI TRAPAZI IN SUCCESSIONE
 TRATTERMO FINALE A 400°C

↓ ERATTO PER
 LA FORMAZIONE
 DI FASE R

proprio α e β + lavorabile e malleabile

2) RISCALDAMENTO IN FENI O BAGNO DI SODI FUSI
x avere GEOMETRIA FUSATA, agevole controllo
la memoria di forma in caso austenitico (4 step greening)
(aumentati con l'assistenza TORRE PICCOLI)

3) TEMPERA x seguire β_f in H₂O fresca
si formano così crisi termiche e meccaniche

(C5) analisi ottico-metallografica x non avere
deformazioni

$\beta_f \rightarrow \neq t$ e $\neq T$ di lavorazione

asain - sabbatura con controlli ottici e di peso

- elettrolucidatura

per x la finitura superficiale.
stent afferrato con pinza in soluzione elettrolitica
di acidi e collegato su anodo + 2 piastre immerse
collegate al catodo \rightarrow l'anodo si ossida (stent)
e gli ioni passano in soluzione \rightarrow si ottiene lucidatura
a specchio, le rugosità dissolvono + velocemente x
si concentra la corrente

non aanzo non si lucida \rightarrow ribanare
l'aspetto finale

(C6): controllo peso

- Ricoprimento carbopium (robustibile)

Carbopium da carbonio attivo
Ricoprimento a TAMS, non modifica β_f , grande adesione
spessore 0,3 μ m fine simile,

• Anello SUR-VERO

curatura del pericardio e crimpasso " "

• Stent

crimpasso e costrizione dentro dispositivo di rilascio

• anello ammortizzante

montato in PET waco

- anello waco dispositivo
di rilascio

- sterilizzazione

- CALORIMETRIA DIFFERENZIALE

Si valuta la potenza erogata a 2 fornelli (campione e riferimento) x avere la stessa T.

Si ricavano le isteresi con A_s / A_f / M_s / M_f
Date le 2 curve di risc. e raffredd.

- A_f meccanica

Su π il dispositivo finito
deformato x avere
mantenere poi si scorda x
ottenere un'isteresi, aggiungendo (k)
 A_f si ottiene x Retta //

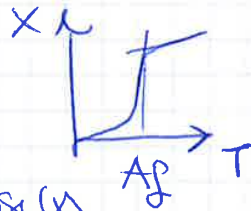


Diagramma
T-X

oppure altre procedure sfruttano il recupero di forma
vincolato e mantengono la forza sul dispositivo

GRUPPO UNITO = il substrato deve resistere alle alte T (> 1800°C) e l'unico è la grafite, altrimenti si realizzano piccoli pezzi marcati

1) il letto fluido serve x mantenere gli oggetti in sospensione

2) PVD x ottenere solo carboni (rivestimenti)

Tecnica a basso T adatta x tutti i substrati. Campo elettrico forte creato in una camera in alto vuoto da 2 elettrodi, il target in grafite e il catodo che si stagiona in singoli atomi e cluster evaporati che ricoprono formando grafite altamente difettiva su substrato (c. turbostratico)

Coating molto sottile 0,1 µm x rivestire anche fibre e tessuti polimerici.

POLIMERI EMOCOMPATIBILI INSERTI MARCATI TESSUTI O FELTRO

1) INSERTI MARCATI - Resine poliacetali $[CH_2-O-]_n$
↑↑
BIOIN - BRTACEL

- supporto/stent x inferire valvole biologiche (prima elementi occlusori di valvole)
- Dyscheta rigida (↑)
- Res. meccanica
- Res. usura
- Res. solventi organici
- ↓ coeff attrito

2) TESSUTI < shell di supra valvole aneloplastica
TEFLON - DACRON

Devono essere:

- COLONIZZABILI DAU TESSUTI BIOLOGICI
 - UNIRE LA PROLIFERAZIONE INCONTROLLATA
 - EMOCOMPATIBILI
 - NO THROMBOGENICI
 - AUTOUBRIFICANTI
- PARENTELE
 INTERNO
 CONTATTO SANGUE
 ASO

Tipologie:

- TESSUTO - Full intrecciati <sup>(intreccio
tessuto)</sup> 1 Porosità primaria (TEFLON)
- MAGLIA - Full Puro = mesh full intrecciati (TEFLON)
2 Porosità < Interna, Borsa
Prim e sec < esterna, auto
- VELURI - Full esterni usura di scorrere (DACRON)
adatto x colonizzazione e
non x essere al contatto col sangue (↑ attrito)

ODONTIATRIA

⊗ TITANIO COMMERCIALMENTE PURO

- non lega (ortopedica)
- non farruco
- Xr secondo ↑ Res. a corrosione
↓ Res. meccanica ← sufficiente
entro carichi - gravosi
suo compressore
- 4 GRADI a seconda di impurezza / elementi interstiziali
- ↑ GRADO = ↑ ossigeno = ↑ resistenza = ↓ duttilità (O, N, Fe)
= ↓ osteointegrazione = ↓ adesione = ↑ fragilità = ↓ elasticità
- GRADO 2 e GRADO 4
- ossigeno equivalente = $1\% O + 2\% N + 0,67\% C =$ potere rafforzante paragonato a un bell'ossigeno con fattori correttivi
- è prontamente eadabile
- ti valorizzazioni: Def, plastica, metallurgia powder, x colata
- adw-opacità
- neutralità gustativa
- buona conducibilità termica \approx uguale, mps x impianti dentari vs integrazione puro

1) SCHLETTI, PULI, CORONE TECNICA FUSIONE / COLATA

- FUSIONE TITANIO O ALTRO = VIM Fusione di induzione in vuoto

camera a vuoto e carica metallica in crogiolo refrattario che non deve essere reattivo vs uti e deve essere + autoforante bel ti Xr e avvolto da una bobina raffreddata ad H₂O che crea un campo elettromagnetico che fonde il metallo grazie alle correnti indotte / parzialmente indotte poste in centrifugazione x uniformare il metallo fuso e colato in uno stampo che deve dare la forma finale al metallo liquido che solidifica. Stampo creato con la tecnica della fusione a cera per la

- RISULTATO:
- buona finitura superficiale
 - stretta tolleranza dimensionale $\approx 0,01$
 - buon matching dello stampo

• TECNICA FUSIONE A CERA PER LA X W STAMPO ↳ un po' difficile ma molto abituata

- impronta in plastica in negativo del dentista
- colatura cera x avere il positivo
- cera solida estratta e ammollata in altri pezzi dell'albero
- rivestimento dell'albero con una sospensione di H₂O e powder ceramica
- fusione x estrarre la cera e rimane il negativo di ceramica Δ guscio greggio (n + impurità)
- si mette dentro il metallo fuso e una volta raffreddato si rompe ed elimina il guscio metallico (CUSTOM)
- l'abilità artigianale e nel dimensionare il paracadute x ottenere la forma precisa (Xr materiali usati si dilatare e contraggono ad ogni cambiamento termico) = buonamento opportuno del cambiamento di volume

La porosità da fondo è la più controllabile e dipende dalla forma dell'albero: bisogna fare in modo che i denti sono (fichiro x pruni mentre su alberi x vimini in modo tale da contenere sul le porosità: sono buchi di forma irregolare che separano le dendriti le une dalle altre (serve design)

La porosità x gas ha buone conseguenze e riduce la gestione resistente (- la vita fatica) bisogna controllarle con la velocità della centrifuga.

- 3) Buon riempimento della forma
- 4) Inclusioni pure o ad alta densità

⚠ molto scarto anche dopo rifinitura

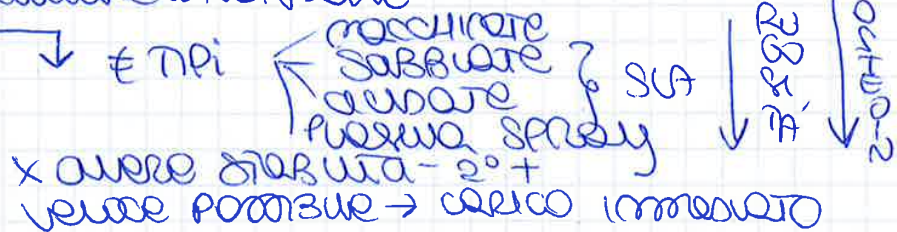
⚠ ci sono programmi di simulazione x prevedere vari fattori ma ↑ i costi di produzione

2) IMPIANTI DENTALI

nanotopografia
 ispirata a sperechi

Topologie:

- colletto: parte a contatto con tessuti molli e interno barile
- filotto: design x stabilità primaria
- spine: punta inferiore con/benza scala, vertice x denti o altri
- coronario: x aiutare il morso
- superficie: → E TPI



esempi commerciali

* **osteotite**: sabbata con titania x osteointegr. arricchimento col fluoro

impianto total
 sommerso, poca
 parte su gengiva

≠ omica
 ≠ rivasata → ipermetallo
 integrazione al sangue x O₂ dovuto al sangue non basta bene

* **osteotite**: acrobata con Hc/HF - H₂O₂/Hc
 contatto usco x contatto col gengiva
 ⚠ distanza tra i pezzi x l'adesione con la fibrina x un buon contatto con il sangue

* **SUA active**: sabbata + cospata
 venuto in base di soluzione fisiologica, e da immentare ancora bagno x evitare contatto con aria e formazione strato di C x reattività superficie che non sfugge via oltre l'H₂O e il sangue (senso contatto = 0)

CARATTERISTICHE SUPERFICIALI (5)

un biomateriale si caratterizza con:

- composizione chimica
- STRUTTURA ^{amorfo} < crist.
- MICROSTRUTTURA (fatti)
- Porosità
- caratteristiche superficiali → impo XR in campo biomedico e l'interfaccia con tessuti =

su una superficie così reattiva avvengono molti fenomeni come diffusione e crescita x una tendenza spontanea a diminuire la sua energia

la superficie è un sistema a bassa saturazione ed alta energia superficiale a causa della presenza di forze non saturate

gas o liquido viene adsorbito sulla superficie in modo spontaneo o (dotto (artificiale) x ↓ la tensione superficiale

⚠ una contaminazione che è sempre presente e bene essere controllata soprattutto s'no si effettuano misure su di essa

⚠ inversione di struttura superficiale di alcuni polimeri = il materiale bene essere caratterizzato nel suo ambiente di utilizzo

- RIPRODUCIBILE
- non instabilitata
- COSTANTE

Caratteristiche che influenzano la risposta di materiale quando viene utilizzato:

- Fisiche
 rugosità ^{usata} ← GRADINI
 Disomogeneità Random
 CAPERTURA
 STRUTTURA

- chimiche
 composizione
 bagnabilità
 carica
 disomogeneità

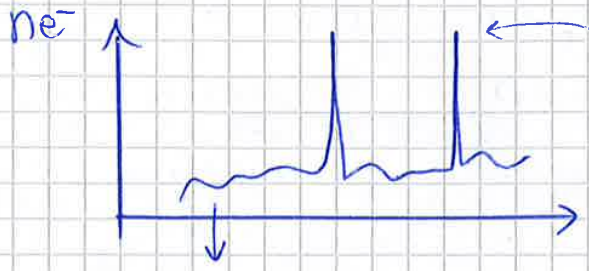
Preparazione ed analisi dei campioni:

- ★ Rischio contaminazione ← contenitori x culture cell piuttosto analisi conten.
- ★ umidità del metodo di analisi, po ← contaminazione batteriologica
- ★ tipo di materiale

STRUMENTO e RISULTATI.

SORGENTE RAGGI X = AREA DI CAMPIONAMENTO 1cm²
 RAGGI X 1 mm DI PROFONDITÀ
 ANALIZZATORE DI ELETTRONE
 CANNONE AD ARGON = elimina il primo strato di atomi (CONTAMINAZIONE)
 studia i profili composizionali
 ↑ μm la profondità (TOGUE strati non meno)

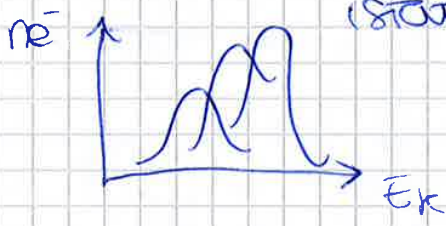
si studiano solo 3/50 Å mentre i raggi x vanno fino a 1 mm di profondità ma i FOTORELETRONI sulle sezioni non riescono a raggiungere la superficie xk subiscono una serie di collisioni elastiche che gli fanno perdere energia



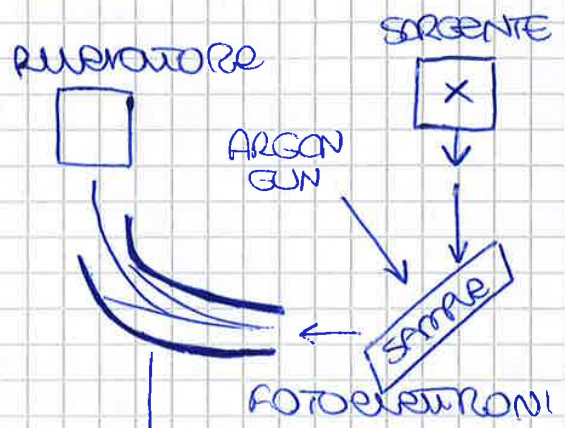
picchi begli e begli strati superficiali con energia inalterata

e a bassa energia

i picchi vengono decomposti x essere composti in altri picchi con ≠ energie grazie ad un database di individui o i ≠ legami (STATI DI VALENZA)



analisi quantitativa + qualitativa



ANALIZZATORE QUANTITATIVO = seleziona solo gli e meno energetici e u espone

NOTO PULITO (NOTO SPINTO)

- | | |
|------------------------------|--------------------------|
| ✓ RAPIDO | X INTO UNTO COMPATIBILE |
| ✓ MOLTE INFO | X DANNO SE TENTO CANNONE |
| ✓ NO DANNIAMENTO | X EFFETTO X ANALISI |
| ✓ NO PREPARAZIONE | X COSTA |
| ✓ STUDIO PROFILI (x + tempo) | X CONTAMINAZIONE |

→ studiare sempre prima la compatibilità con la teoria

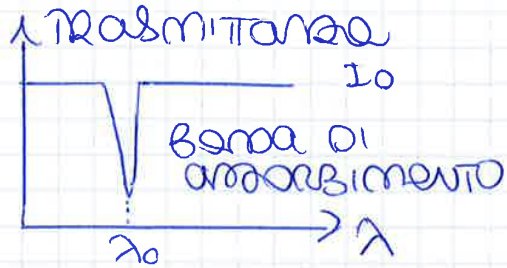
③ Spettroscopia IR

Si utilizza una radiazione IR x modificare l'ampiezza (1) vibrazionale tra di atomi di una molecola legati in modo covalente, eccitandola



Si valuta la presenza di gruppi funzionali sulla superficie

Ogni tipo di legame e' sensibile ad un $\lambda \neq \lambda$ in corrispondenza di cui si ha un picco di assorbimento



$$T = I / I_0$$

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

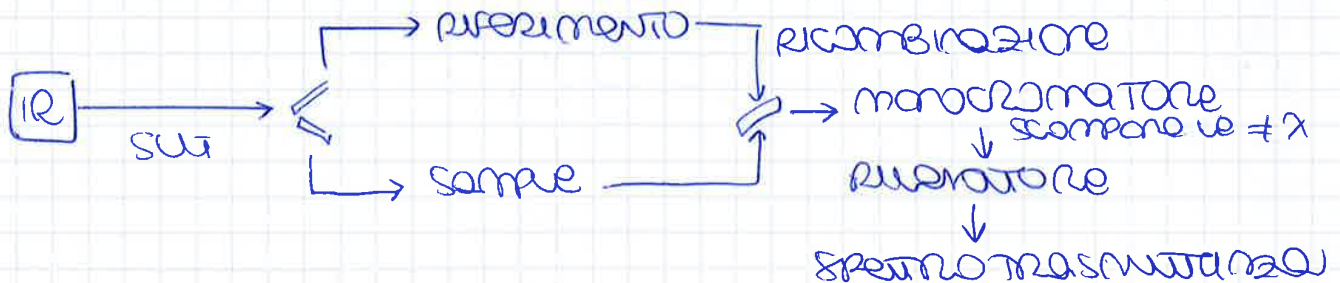
La radiazione attraversa il campione

Banda sensibilita'

La differenza tra stato fondamentale e stato eccitato determina la λ di assorbimento che e' funzione della massa degli atomi legati e della rigidita' del legame (rotazione)

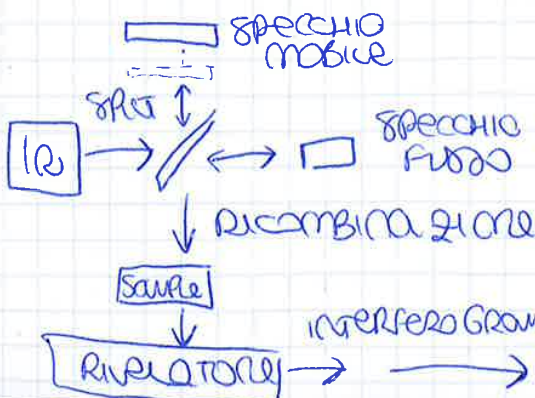
Grazie a λ si individuano i gruppi funzionali presenti (analisi qualitativa) -> confronto con tabelle

Strumento:



→ FT-IR \uparrow RSN

Grazie a interferenze costruttive / distruttive si inverte il campione con un'onda radio magnetica la cui intensita' varia nel tempo in modo non costante x riconoscere le molecole assorbite



Si fanno 2 misure e si sottraggono campione - background

Spettro $\uparrow t \uparrow f$

interferogramma

trasformatore

di Fourier

con il metodo JISMAN si valuta invece la tensione superficiale critica e si misura l'eq di young

è una tecnica facile ed economica x valutare come il biomateriale interagirà con l'ambiente biologico e le sue modifiche superficiali

⑥ Potenziale Zeta

valuta la "carica superficiale" che si forma sul materiale a contatto con il sistema acquoso utilizzando un mezzo a 2x strato elettrico: uno strato (stato) stazionario fissa e uno di interazione / mobile di (suppl) componenti Θ . il potenziale zeta è definito in corrispondenza dello shear plane cioè la zona di scivolamento tra le 2 fasi

non è un parametro assoluto

$\neq \text{FWID} = \neq \text{potenziale } \xi$
si valuta carica superficiale extrapolandola

$pI =$ valore di pH al quale la molecola non reca alcuna carica elettrica netta

Tecniche di modifica superficiale $10/100 \text{ nm}$

x avere una corretta risposta biologica mantenendo le caratteristiche morfiche del materiale.

si devono garantire uniformità, durabilità e funzionalità = costo spendere + resistenza alla degradazione fondamentale:

- interpenetrazione sub/coat
- lesioni covalente
- polymer strato compatibile interposto
- crosslink vs mobilità e riarrangiamenti

① RADIATION GRAFTING

tecnica utilizzata x produrre materiali biocompatibili cioè a contatto con il sangue come la macchina Θ -param (fino l'ossigenatore)

prima si utilizzavano materiali inerti o passivi (x) così superfici che prevenivano o sopprimono le reazioni del contatto col sangue (grafting specie idrofili)
= materiali endotelial-like con carica Θ x respingere le piastrine Θ

- anticoagulanti comeeparina)
- PES x idrofiliata vs assorbimento proteine
- repulsione sterica
- ↓ energia usata interfaccia

spendere
grafting
> 1 μm

VANTAGGI:

- tecnica a becco, rapida
- anche geometria complessa
- sterilità
- coating aderenti, senza pori
- no solventi, no rilascio

Svantaggi

- chimica non definita
- ↑ costo
- Difficile da asportata superficiale

esempio:

- Solorex
- Plasma
- Grafting di acido acrilico -COOH
- spaziatura -PEG
- N₂ ossidazione
- immobilizza proteine

③ PVD - CVD Physical Chemical Vapor Deposition

si deposita il rivestimento prima facendolo vaporizzare e poi ricondensandolo sul substrato con o senza reazione chimica x farlo passare in fase solida

PVD

una tecnica possibile è lo sputtering: bombardamento di ioni Argon del target da cui si staccano gli atomi vapori Zn che ricondensano sul substrato impattando su di esso e formando un film sottile

(ΔV x accelerare Ar e ionizzarlo)
(Gas in ingresso (Ar) e gas esauriti in uscita)

→ rivestimento continuo privo di porosità o cricche

CVD

L'energia termica scinde i gas nella camera di lavoro e guida la reazione di deposizione. Nelle cavità si depositano solo alcune componenti del vapore x sono avvenute delle reazioni chimiche.

I gas reagenti vengono immessi freddi e addizionati al carrier (gas di trasporto) poi vengono scaldati o attivati al substrato scaldato cosicché la reazione è iniziata x attivazione termica. avviene una reazione chimica in fase eterogenea, non una semplice condensazione, e si deposita un rivestimento sottile 1 μm sul substrato, mentre i gas esauriti escono dalla camera.

specie gassose

La CVD è perciò un processo dove LO + GAS reagisce su una superficie solida producendo un materiale solido (coating)

veloce, con substrato omogeneo, puro, senza difetti e si ottengono anche composti particolari

Le teste aderiscono al substrato con legami covalenti, mentre le code interagiscono tra loro con forze *debon van der Waals*

Si possono funzionalizzare le code con gruppi terminali utili a agganciare proteine etc

il film si forma facilmente, è stabile e si può funzionalizzare

⑥ MICROCONTACT PRINTING

tramite ^{SOFT-}LITOGRAFIA SU WAFER DI Si si ottiene un master con un'opportuna microstruttura (negativo) su cui viene poi messo silicone PDMS e fatto reticolare x ottenere il proprio stampo (positivo)

Lo stampo è immerso in un particolare inchiostro = superficie di biomolecole da stampare come proteine, cellule, DNA che si adsorbono su di esso. Dopo averlo fatto asciugare un po', lo stampo inchiostriato si comprime sulla superficie da recitare trasferendo le molecole sotto forma di monolayer in pochi secondi

- strutture 100 nm
- RINVIUZZABILE 100 volte - poca usura
- STAMPO PERMEABILE - RESERVOIR INTERNO
- IMPO x STRUTTURAZIONE SUPERFICIA DI ≠ MATERIALE e FORMA
- GEOMETRIE COMPLESSE DI STRISCE - PROTETTE e NON / SUPERFICIE FAVORS / ANTIFAVORS

- 2) Proteine adsorbite che anche loro spostano l'equilibrio delle prec. reazioni e controllano il destino succ
- 3) cellule percepiscono segnali che rompono legami chimici ben precisi e producono agenti ossidanti
- 4) fenomeni di abrasione, erosione, usura e fatica ciclica che continuamente attaccano la superficie mettendola a nudo ed esponendo parti interne
- 5) Rigonfiamento per assorbimento di H₂O e ioni ed esposizione di zone interne del materiale al degrado con un aumento del numero dei siti assorbibili
- 6) prodotti di degrado che variano pH (acidi) e sono tossici (soprattutto i rammeri)
- 7) idrolisi cioè rottura dei legami primari a causa dell'assorbimento di H₂O, soprattutto x specie idrofile, entra l'H₂O il materiale inizia a criccare e riescono ad entrare anche enzimi x lo spazio ≈ μm
- 8) cricche che sono i siti di nucleazione preferenziale dei fosfati di Ca

La biodegradazione può andare in o y, essere inattesa o ingegnerizzata e nota, durante essa il materiale si modifica e non performa più in modo ottimale anzi rilascia prodotti di degrado che possono essere tossici o con effetti benefici

si lavora con ≠ test: cellulari, con biorreatori, in vivo
 il degrado può essere passivo (normalmente) e attivo (legato all'impianto in vivo)

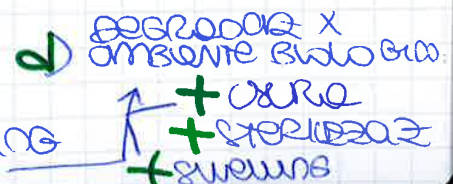
DEGRADO - POLIMERI

può avvenire in vitro e ≠ fase di lavorazione anche molto lontane dall'ambiente biologico e su cui si ha poco controllo

- sintesi
 - estrusione
 - pelletizzazione
 - formatura
 - impaccamento
 - conservazione
 - trasferimento
 - sterilizzazione
- IMPIANTO

I meccanismi di degrado sono:

- a) idrolisi
- b) degrado ossidativo + stress cracking
- c) calcificazione



- Azione degli enzimi, solitamente confinati dall'interfaccia come la famiglia delle idrolasi, vengono prodotti da reazioni da corpo estraneo (azione + contenuto)
 - variazioni locali di pH che spontaneamente e acuto e ben tollerato ma ↓ in presenza di infiammazioni ed infezioni che devono essere controllate e non devono permanere x tempi lunghi altrimenti →
 - movimento continuo dell'interfaccia che provoca una ebbrezza che plattano i fattori biologici precedenti
- ci sono una variabili ed eventi non prevedibili che scatenano reazioni fuori controllo

L'idrosi in uno spazio non solo causa la perdita dell'integrità strutturale del polimero, ma i prodotti di degrado possono essere biocompatibili, ma tossici e causare mutagenicità

b) Biodegradazione ossidativa

- Rottura del legame di 2 tipi:
- omolitica (simmetrica) e di legame su entrambi
 - eterolitica (asim) e di legame su 1 solo frammento
- simboli per si caricano ⊕ ⊕

Gruppi funzionali qui ossidazione sono ← alchile, alcool, chetoni aromatici, eteri.

Il processo può iniziare da 2 cause:

- ossidazione diretta ad opera dell'organismo: (impianto corpo estraneo → infam → metallologi → superossido e H₂O₂ → radicali liberi → autoox cioè i radicali liberi attaccano i gruppi funzionali ossidabili
- ossidazione mediata dal ossidativo o dall'ambiente esterno: qui interfaccia nat/amb

* diretta: si ossidizza l'ox del pu che porta a stress cracking

Il pu si ottiene da policondensazione alcool + Diisocianato possono essere stabili o biodegradabili e hanno presbi commerciali in colluttori x pm, Graft vascolari, stimolatori neurologici

Lo stress cracking si mostra come una cricca unita da una struttura fibrosa indice di una rottura duttile con deformazione plastica. può essere indotta dall'ossidazione che crea microcricche poi propagate da sc indotto da componenti secondari (ESC)

{ stress residui di lavorazione + ossidazione chimica (enzimi) = cricche ←

Questo meccanismo di ossidazione si chiama ESC ENVIRONMENTAL - STRESS - CRACKING ed è dovuto a

C) DEGRADO LEGATO ALL'AMBIENTE BIOLOGICO

avere su scala abb microscopica
l'ambiente biologico può ↑ la velocità di cedimento meccanico di un dispositivo polimerico in vari modi:

- 1) **forma** aumentata usura
- 2) SWELLING (RIGONFIAMENTO) e DI RILASCIO (LEACHING)
- 3) STRESS CRAZING and CRACKING (ESC + CRACKING)
- 4) CALCIFICAZIONE

2) SWELLING e LEACHING

- SW:

si ha un cambiamento di **forma** x RIGONFIAMENTO dovuto ad un assorbimento di specie chimiche come H₂O e UPLI

esempio: su valvole cardiache di tipo cage-ball dove la palla era in metallo e la gabbia di silicone x cui la palla si degradava con conseguente rilascio di prodotti di degrado mentre la gabbia essendo di silicone non venendo rigonfiava x ↑ assorbimento di UPLI

Lo stesso avviene nei materiali composti all'interfaccia tra matrice e fase dispersa

- LEACH:

coinvolge il rilascio di **additivi** che sono aggiunti al polimero x ↑ la plasticità e far scorrere le macromolecole, come i plastificanti stabilizzanti, riempitivi etc

esempio: il PVC da solo non è lavorabile x cui vengono aggiunti plastificanti come ftalati che però - sono sospettati di "ANGEROGENICITÀ" → importante xk sono utilizzati nelle sacche del sangue e potrebbero nuocere a pazienti che necessitano di ↑ trasfusioni frequenti

si studiano plastificanti che non fuoriescono dal polimero (setole dell'agricoltura)

3) STRESS CRAZING e CRACKING ambientale

tipo di materiali polimerici è il CRAZING ovvero la formazione di woti interni x l'allungamento di macromolecole con esteri polimeriche che attraversano questi woti (anisotropia)

si formano perciò tensioni residue durante i processi di formazione come l'estrazione che possono portare alla formazione di cricche

le tensioni residue sono eliminate con tt di ricottura (annealing) difficile nei polimeri xk subisce

ci possono essere anche dei danni dovuti all'ambiente dove si comportano i dispositivi: meglio un'atmosfera controllata vs. umida

Caso del UHMWPE oromo-unicato

Caratteristiche: ↑ PM
 ↑ grado di cristallizzazione
 viene reticolato grazie ad un irraggiamento con raggi γ o raggio elettronico x rompere legami e formare gruppi reattivi che si legano a fortificare il PM

75% cristallinità = semi-cr
 ↑ σ_r e σ_s carico di sovraccarico
 ↑ tendenza
 ↑ res. usura
 ottimo x accoppiamenti < ceri

se rimangono dei gruppi reattivi e reagiscono con O_2 , il PM si degrada!

I problemi sono dovuti a:

- semi-cristallinità → zone molto compatte & zone ampie in cui ci sono fenomeni di diffusione O_2 e H_2O durante fabbricazione
- crescita di raggi γ
- sterilizzazione

• la normativa prevede i controlli sulle cariche prima di lavorazione e sterilizzazione

• degrado ossidativo

- confezioni permeabili con ossido di etilene
- sterilizzazione raggi γ x problemi di irraggiamento in presenza di O_2 o successiva esposizione all' O_2
- trattamenti termici successivi

↑ usura!! ↑ debris in circolo!! deterioramento rapido e grave

↓
 infiammazione / attivazione macrofagi / pH acido / sublussazione HAP = osteolisi periferica

questi UHMWPE sono quindi resistenti all'usura ma non alla corrosione

RESUME DEL PROBLEMA DEL IRREGGIMENTO

- crescita
- Radicali liberi reattivi (→ ossidazione)
 da mezzo milione di legami ce ce ne spezzano solo 25 si parla di UHMWPE o HDPE

→ convocazione RAD. LIBERI = si scappa il polimero x per mettere movimento e saturare i legami

nelle reazioni c'è un bilancio di cariche elettriche che per avvenire deve esserci uguale velocità di reazione anodica e catodica.

esempio: Metalli nel proprio sale praticamente non si corrodono se si forma un doppio strato (superficie \ominus , ioni \oplus) e le 2 reazioni si bloccano

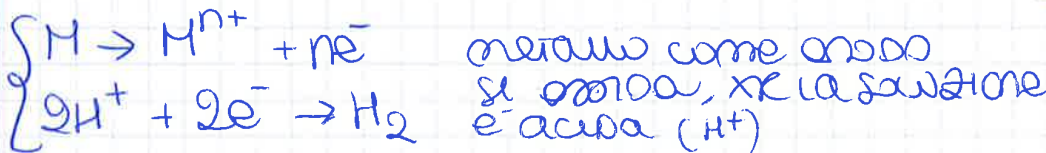
esempio: 2 metalli \rightarrow fuso elettroliti \times ossidazione anodica e protezione catodica

\rightarrow avviene anche su 2 zone della stessa lega che magari presentano disomogeneità

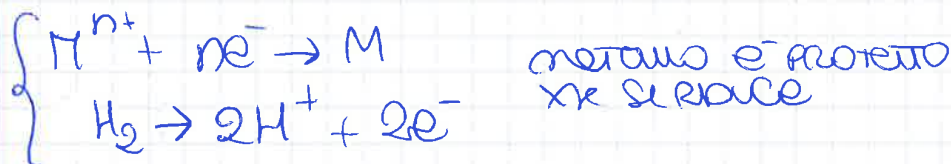
Ogni metallo ha un diverso potenziale di riferimento che si misura con la pila di Nernst utilizzando un elettrodo di riferimento ad idrogeno

\rightarrow si costruisce una scala di nobiltà o serie elettrochimica del potenziale di Nernst

2 processi elettrochimici:



* in soluzione acida il metallo si ossida e H_2 si riduce se il potenziale standard è minore di 0 (dell'idrogeno)



o la corrosione con O_2 avviene se il pot. stand è minore di 0 dell' $O_2 + 0,4$

C = catodo
A = anodo

$E_c^0 - E_a^0 > 0$ ($E_c^0 > E_a^0$) si corrosione

$E_c^0 - E_a^0 < 0$ ($E_c^0 < E_a^0$) NO corrosione

\rightarrow scala del potenziale standard (V) (V)

- ORO } unici dei metalli che si salvano
- Pt }
- Ag }
- O_2 ↓
- Cu ↓
- $H_2=0$ ↓

ulteriore problema è che il potenziale dell'idrogeno varia con il pH

$\text{se } \uparrow \text{ pH, } \Delta V \leftarrow \begin{matrix} 0 \\ -0,4 (H_2) \\ -0,8 \end{matrix}$

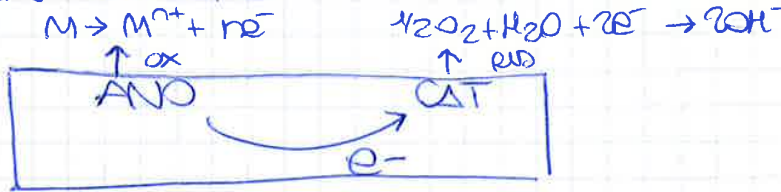
per cui a \neq condizioni di pH alcuni metalli possono risultare protetti (si salva Cu etc)

è importante che nel corpo umano si ha \neq pH a seconda del distretto da pH=1 = acido dello stomaco a pH=7,35 del sangue

* in ambiente acido si corrodono tutti i metalli con potenziale negativo se si confronta con il potenziale pari a zero dell'idrogeno

① CORROSIONE GENERALIZZATA

- la + comune e + innocua
- CAUSA = differenze molto piccole di potenziale tra zone ≠ dello stesso materiale (che si spostano)
- avviene su tutta la superficie del materiale
- velocità molto basse < 1 μm/anno = NO danno funzionale
- Δ la velocità può aumentare di molto in presenza di strati proteici

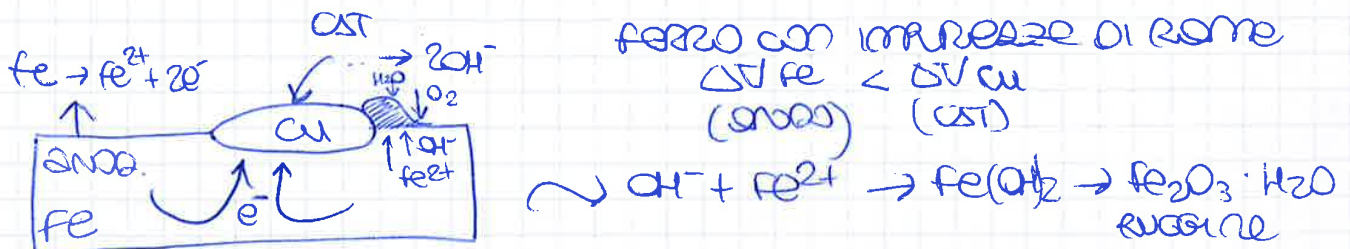


② CORROSIONE GALVANICA (BIMETALLICA)

- BIMETALLICA
- CAUSA = 2 metalli con ≠ potenziali in contatto elettrico si parano e^-
- (soprattutto si fa a non fare impianti misti, ma possono essere lega + impurezza di lavorazione o disomogeneità x stati tensionali)

→ metalli: - Ostriti
- impurezza
- disomogeneità (non devono permanere perf. parassitiche)

→ elettrolita: ossigeno + umidità



- RAPIDA e favorita in ambiente acido

③ CORROSIONE IN FESSURA / CRICCA ETC = CREVICE CORROSION

- 1° corrosione interstiziale, ↑ strette fessure $\approx < 100$ nm
 Al reazione os entrare' fluidi e ioni ma non le molecole di ossigeno + grandi (fessura = anodo)
- si parte dal metallo che si ossida e l'O₂ si riceve dentro la fessura
 Se la fessura è stretta l'O₂ non entra la corrosione si sposta all'esterno
 Nella fessura si generano tanti ioni carichi
 x bilanciare queste cariche si richiamano ioni Cl⁻ più piccoli
 si forma ossido metallico insolubile che combinate con l'acqua dà acido cloridrico
 a pH stabilizza e si accelera la reazione (processo autocatalitico)

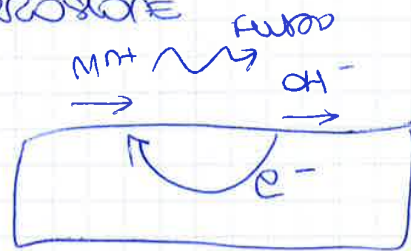
⑥ Corrosione x erosione e sfregamento = FRETTING CORROSION

- CAUSA: nello sfregamento si può avere danneggiamento sia del film passivante che dello strato ossidico, sia della superficie metallica

Il furore continuo di sfregamento allontana gli M^{n+} prodotti, stimolando a produrre ancora, attraverso sempre un processo autoaccelerante x accumulo di M^{n+} , invece continuamente si sbilancia la reazione

- Dispositivi in movimento reciproco anche piccolo (10^1 nm)
- favorita dalla presenza di particelle solide o bolle gassose nel fluido

- può riformarsi lo strato di ossido, ancora + compatto e spesso, così blocca la corrosione



⑦ Corrosione sotto sforzo = STRESS CORROSION

- causa: combinazione di corrosione + fatica meccanica se il materiale è sottoposto a fatica

non si ha un limite di fatica in ambiente corrosivo x cui si ha rottura anche x carichi bassi in cui cariche che non si ripassano

- cricche molto ricorsibili a BRANCHING

esempio

Fili in acciaio inox utilizzati x suturare una gabbia toracica si chiude lo sterno

- resistenti
- biocompatibili

• ma x resistenza della pitting corrosion (anche cricche) si sono pot. trovati fili vaganti x il corpo del paziente. non tutti ma pericolosissimi

Fattori critici di est. fili:

- la mano del chirurgo può manipolare / flessare i fili che si irrigidiscono x e rimangono stati di deformazione tensioni interne
- dopo la sterilizzazione la superficie perde un'unità
- anche scarta inalterata x inclusioni e danneggiamenti meccanici

Studio della Zirconia

3 forme stabili

monoclinica
 tetragonale
 cubica

trasformazione per forma
 o martensitica

(1170 < T < 2370)

- compressa / dilata
 + compressa / dilata

nella trasform. t → m si ha un aumento del volume del 9% che un ceramico non sopporta, si spacca in più e una trasform. spontanea e veloce senza diffusione atomica x cui non ci si può opporre → è impossibile superargli x durante il raffreddamento si spacca x l'espansione

si stabilizza la forma tetragonale dopo la zirconia con altri ioni = ossidi refrattari come urania, calcia, magnesio ottenendo una condizione metastabile

L'equilibrio metastabile si rompe se c'è una cricca che sollecita meccanicamente i grani portandoli alla trasform. t → m: si espandono e comprimono sia i grani vicini, sia la cricca, aumentando la loro tenacità

in più c'è un aiuto del microcracking x cui una cricca si divide in + cricche piccole che dissipano energia x cui sono + deboli e facili da bloccare

Problema: • il grano trasformato non contribuisce + alla tenacità

- la superficie si danneggia e aumenta rugosità
- ci sono fenomeni di ageing / invecchiamento in vivo che aumentano ancora la rugosità
- peggiorano le caratteristiche ad usura

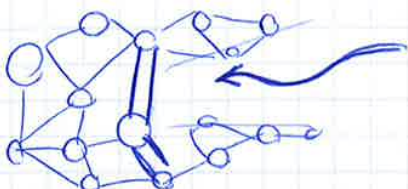
Resumé:

- la trasformazione è veloce se T > 200 °C
- la degradazione è dovuta a trasferimento t → m ed al microcracking
- ↑ trasformazione in presenza di vapore H₂O e H₂O cioè in ambiente biologico
- la trasformazione procede dalla superficie verso l'interno
- resistenza alla trasform. se ↑ stabilizza in microstruttura + fine

x studiare la crescita delle cricche si usano Diagrammi velocità cricca in funzione di K fattore di intensità sforzi

Si ha corrosione sotto sforzo

- causata dalla penetrazione delle molecole di H₂O dentro al materiale posto in ambiente acquoso e sotto sforzo
- causa a sua volta SCC



nei legami sotto sforzo si presentano strati e possono allungarsi fino a rompersi a causa delle molecole di H₂O che si inseriscono fino all'apice della cricca e interagiscono con essi

Fenomeno Di Ageing

DEGRADAZIONE DELLA ZIRCONIA

= lenta trasformazione superficiale $t \rightarrow m$ e irreversibile
 xk la fase monocina è stabile in presenza di acqua o vapore acqueo.

inizia in grani isolati che sono associati a "stati di disequilibrio" come:

- Grano grosso (ma i grani piccoli spostano la curva a sx)
- Basso contenuto di impura (i grani sono - stabilizzati)
- orientamento specifico (se in direzione // ovs sforzo applicato i grani sentono + sforzo)
- stress residui
- presenza fase cubica residua (stabile ad $\uparrow T$)

L'AGEING PORTA AD UNA CASCATA DI EVENTI:

+ GRANI CRISTALLINI DI CUI 1 IN DISEQUILIBRIO

L'acqua che agisce

= IL GRANO SI TRASFORMA, AUMENTA DI VOLUME E COMPRIME I GRANI VICINI, IN PUI SI FORMANO MICROCRACKS (MICROCRACKING)

= NUCLEAZIONE

→ x lo sforzo

→ x l'entrata di H₂O in microcracks

} IN POCO TEMPO MOLTI GRANI SI TRASFORMANO FINO AD AVERE CLUSTER MONOCINI

↳ L'espansione si propaga verso l'unica na che è la superficie esterna con un suo sovramento (LIPUFT) si spera perciò sia un fenomeno molto lento

la nucleazione e crescita è descritta dalla legge di MEHL-AVRAMI-JOHNSON:

$$f = 1 - e^{-(kt)^n}$$

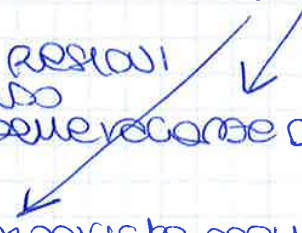
la frazione di monocina
cioè dipende fortemente da t

con AFM MICROSCOPIA A FORZA ATOMICA si vedono i sovramenti della superficie di qualche μm

FASI DEL PROCESSO e eventuali effetti sulla struttura

- Poweri iniziali:
contenuto e distribuzione di y
presenza di additivi
- Formatura, prima preatura
compattezza e distribuzione dei pori
porosità finale
- T e durata della sinterizzazione
densità, taglia grani, fase cubica
- RAFFREDDAMENTO DOPO LA SINTE
forzamento della fase, stress residui
- HIP = PREATURA ISOSTATICA A CALDO
densità: incremento del contenuto delle vacanze di O₂,
stress residui, fasi
- Colorazione / WHITENING
decremento delle vacanze di O₂, modifiche degli ss

DETERMINATA DAI TRATTAMENTI TERMICI



Altre Righe si generano SPOTS di fase monocloro
 La TRSF è imposta dallo stato di disordine dei
 GRANI, non da stress esterni.

STUDI QUANTITATIVI con:

3 CAMPIONI LUCIDATI con RUGOSITÀ 1/3/6
 POI SUCCESSIVO SI O NO (6 CAMPIONI TOTALI)

I CAMPIONI non trattati si comportano tutti
 PESSIMO tranne quello a RUGOSITÀ massima!

I CAMPIONI TRATTATI TERMICAMENTE x TUSARE
 GU STATI TENSIONALI si comportano più mediamente

IN conclusione:

- GU STATI TENSIONALI hanno maggior influenza
 sull'AGEING della RUGOSITÀ
- due finiture granulose i TR sono migliori x questi
 ultimi risultano i gradienti di stress residui di
 compressione → LO STATO TENSIONALE sembra avere
 un effetto benefico
- Difetto = compressione = ostacola la nucleazione
 della fase monocloro

→ nella lucidatura + forte la densità degli
 scratches è suff. alta x cui sono vicini e si
 sovrappongono e si crea uno stato di compressione
 residua sulla superficie che inibisce la nucleazione
 della fase monocloro!! però non si può avere
 rugosità TRP alta x il porta ad usura → compromesso
 2-5 nm

NUOVI APPROCCI alternativi a Y-TZP

- 1) SiO₂ additivo: T-S25
- 2) composti Al₂O₃/ZrO₂
- 3) Zr drogata con ceria

① Y-TZP drogata con SiO₂ in forma di piccole particelle
 colloidali x ↓ la TRSF.

- Si forma uno strato di vetro (concentrazione della SiO₂)
 lungo le giunzioni triple, non Bdg
- La fase vetrosa arrotonda i GRANI ed aggrava
 GU STATI TENSIONALI
- La SiO₂ non entra nel reticolo della zirconia
 tetragonale, infatti i parametri reticolari rimangono
 identici
- Questa fase vetrosa disturba meno il reticolo della ZrO₂
 si vede dalla forma di Williams-Hall β₀ caso = esiste
 cioè la SiO₂ accomoda GU stress
- K₁₀ e K_{1c} e la velocità di propagazione della cricca
 rimangono invariati
- La differenza sostanziale è nell'elevata resistenza
 all'AGEING

3) CeO_2 -TZP : ZIRCONIA STABILIZZATA CON CERIA

Il cerio è uno ione biocompatibile anche un po' antibatt.
 ↑ La tenacizzazione grazie allo formarsi di fasi cristalline a usca di pesce: (Plasticità della transf. legata alla formazione di coppie mantensitiche con assoluti grossi sforzi di taglio)
 La formazione di tali varianti assorbe energia che altrimenti sarebbe disponibile x la propagazione della cricca.

Resumé composti:

Calcolo [%Zr] monofase se non è stabilizzata, meglio quella stabilizzata.
 I composti si comportano meglio
 Calcolo [%Zr] e controllo $\sigma_a < \sigma_{sol}$
 $>$: invecchiamento/aging
 $<$: no evoluzione
 Meglio ↓ gli aggregati man mano soluzione
 Comunque di ca xo' sono proibiti i costi di industrializzazione del processo.

Domanda esame:

aging: cost'e e xk da fastidio?
 immediatamente cambia rugosità e tribologia

MATERIALI BIODEGRABILI

Quando il biodegrado non è indispensabile ma ingegnerizzato x materiali biodegradabili in un certo Δt

tempo xk: stemina u 2° intervento (di rimozione) sono ideali x dispositivi temporanei (non permanenti come protesi d'anca) sono pian piano sostituiti da tessuto rigenerato

Altre materie

- (leghe di magnesio)
- Polimeri biodegradabili
- alcuni vetri - vetro-ceramica - ceramici

applicazioni

- a) - suture
- c) - dispositivi drug-delivery / rilascio farmaci
- a) - dispositivi di fissaggio ortopedico
- b) - prevenzione obesità / barriera temporanea
- d) - stent e dispositivi cardiovascolari
- a) - scaffold temporaneo
- d) - dispositivi nutrizionali

Tipi impianti

scaffold temporaneo (suture - fissaggio ortopedico - riempitivi ossei)
 barriera temporanea (prevenzione obesità)
 dispositivi x rilascio farmaci (drug-delivery)
 dispositivi nutrizionali (stent e dispositivi cardiovascolari)

Si creano fibre di PGA/PLA con \neq composizioni:
90/10 - 70/30 - 50/50 - 30/70 fibre composite
x confrontare fibre dense e fibre porose

⚠ Hanno 2 \neq cinetiche di assorbimento xk il PLA contiene un $-CH_3$ in più

x ottenere la fibre porose si rimuove il PLA con il cloroformo (estrazione in solvente)

x valutare il biorid assorbimento, si misura la perdita di peso

aspettative: le fibre porose devono degradarsi più in fretta xk hanno una \neq elevata superficie specifica (\uparrow PLA, \uparrow porosità) che aumenta il grado idrofilico.

Fibre dense: \uparrow PGA, \uparrow degrado (xk il PLA è + idrofobico)

Fibre porose: \uparrow degrado > dense (oc!)

! ma con un contenuto di sale PGA si vede che questo si degrada di +
• che delle porose

questo xk i prodotti del PGA sono prodotti acidi che modificano il pH nell'interno formando un processo autocatalitico, \uparrow degrado

Dense: i prodotti rimangono all'interno, \uparrow degrado
Porose: i prodotti diffondono all'esterno, \downarrow degrado

b) Barriere temporanee

note applicazioni: sopraci x chirurgia addominale sensibile membrane (cardiaca, spirale, tendini)

servono x prevenire le adesioni che si formano nei processi di guarigione x coagulo di sangue e formazione di tessuto fibrotico che non si estende e riduce la mobilità, la funzionalità xk meccanicamente rigida e causa dolore

la barriera ideale deve svolgere alcune funzioni

- non deve reagire xk deve solo separare \rightarrow inerte
- resistere durante la guarigione
- non avere effetti sulla guarigione
- biorid assorbibile
- non promuovere crescita batterica, non essere fonte di infezioni
- facile da usare / posizionare / sagomare

ex: miscela di acido laurico e carbosmetilcellulosa

PROCEDURA: GRANULI POLIMERO + POWDERE FACULTAXEL ($10^2 \mu\text{g}$)
 IN AUTOCLAVE AD $\uparrow p$, DOPO LA REALIZZAZIONE
 DEL POLIMERO SI RILASCIANO LA p IN MODO
 GRADUALE X AVERE MICROFOAMING FINO
 ALLA COMPLETA ESPANSIONE DEI SISTEMI A 6 bar

LO STENT RIESCE A SOSTENERE SENZA PERDERE
 IL TONO UNA COMPRESIONE DI 0,5 bar = A EVENTO
 ESERCITATA DALLE PARETI DEI VASI

IL RILASCIO DI FARMACO È VELOCE POI + LENTO DOPO IL 2° MESE
 DOPO 3 SETTIMANE DE - 53% DI PROLIFERAZIONE NEOINTIMALE
 MA DOPO 3 MESI SOLO - 31%
 I VANTAGGI SI SONO MOLTO RIDOTTI: FUSO RILASCIARE E RITORNARE
 MA NON È OTTIMALE (CATCH-UP)

CONCLUSIONI: SUFFICIENTE STABILITÀ MECCANICA
 FACILITÀ DI POSIZIONAMENTO
 IL RILASCIO DEL FARMACO È VELOCE E POI 2 MESI
 MA L'EFFETTO È MANTENUTO ANCHE DOPO I 2 MESI
 ORD IL FARMACO CON E+ RILASCIATO
 RIDUCE LA STENOSI
 C'È UN EFFETTO ANTI-INFIAMMATOIO DAVANTO AL
 RIASSORBIMENTO, MA LIMITATO E RITARDATO DAL
 FARMACO → BUONISSIMO LAZIORE ZONE IN QUESTO
 PRIMO PERIODO CHE È IL + IMPORTANTE

* CHIRURGIA SENI FRONTALI (DOMANDA ESAME)

È UN'APPLICAZIONE DI NICCHIA
 SERVE X EVITARE L'ADESIONE DEI SENI NASALI DURANTE
 I PROCEDIMENTI DI GUARIGIONE DOPO UN INTERVENTO
 SI UTILIZZANO DELLE SPUGNE IN ACIDO IALURONICO + COLLAGENE
 CHE RIGOMFANO AL LORO E TENGONO SEPARATI I 2 TESSUTI,
 MENTRE NEL TEMPO SI RIGOMFANO

- INSERITO A SECCO CON FACILITÀ
- POI SI DILATA E SI RIGOMFA
- ALO STATO IONIZZATO, È UN GEL MOLTO ADESSIVO
 CHE GENERA UN AMBIENTE UMIDO IDEALE X GUARIGIONE
- SI RILASCIANO IN 2 SETTIMANE
- ECCELLENTE CAPACITÀ DI STENTING
- COLLAGENE CON FUNZIONE EMOSTATICA X MINIMIZZARE
 IL SANGUINAMENTO

OPPURE SI USA GIÀ IN FORMA DI GELATINA DA SUIRINGARE
 (ACIDO IALURONICO CROSS-LINKATO)
 GEL

* TERMINOLOGIA

BIODEGRADAZIONE → SMMI - ENZIMI, CELLE
 BIODEGRADAMENTO → - ATTIVITÀ CELLULARE (MACROFAGI)
 SWEDEZIONE - PROCEDURE FISICA E CHIMICA

MECCANISMI DI DEGRADAZIONE CHIMICA:

- Esistenza legami trasversali tra catene idro
- Esistenza catene laterali / trasformazione
- Esistenza legami catene in gruppi idro

LA VELOCITÀ DI BIODEGRADAZIONE DIPENDE DA

- Stabilità chimica
 - idrofobicità monomero
 - crist / amallo
 - pm
 - catene / additivi
 - geometria
 - Tg
- velocità
cristallo > etero > amallo

TRAPIANTI OSSEI:

- NATURALI
autograft
allograft
xenograft

- RIPIANTATI OSSEI
BIOCERAMICI / SCAFFOLD
HAP
CAF
BIOGLASS
METALLO

CARATTERI:

- TASSA PORE
- % PORE
- INTERCONNESSIONE
- P. MEC
- LAURAZIUNITÀ
- BIOATTIVITÀ
- COMPATIBILITÀ BIOLOGICA
- BIOPRESS
- ASPERITÀ

- TECNICHE DI PREPARAZIONE**
- solid freeform fabricat
SLA, SLS, FDM, 3D
 - spray coating
 - metodo schiuma
 - gel-casting
(starch consolidation)
 - burn-out foam technique
 - metodo spugna porosa

MSP

OPERE P
IMPIEGATE
DISOLVERE
DI VETRO
SLURRY +
RINCHIESTA
ECCEDERE
POI SINTERIZZAZIONE

STUDIO
ZUCCHERATA
ECCEDERE
APARTE

ANCHE
GRADIENTED
POLIMERI

IMPIEGATE
COSTING
SU MOLEBOL
IN VETRO
RINCHIESTA
DI SINTERIZZAZIONE

- SFF** } FDM: Deposita fuso stampo numerico
SLA: Poweria Pannuoso LASER STRATO x STRATO
SLS: Poweria Pannuoso LASER STRATO x STRATO
- SL:** MIX PLA / VETRO FOSFATO / NACE x PORE
POI SINTERIZZAZIONE IN H₂O
- MS:** VETRO + H₂O₂ che si decompone in O₂ (↑T)
+ SURFACTANT x stabilizzano le bolle
POI SINTERIZZAZIONE
- GC:** sospensione ceramica di Poweri, H₂O,
Fase ORGANICA SURFACTANTE, VETRO x
GENERARE BOLLE e poi mescolamento / INSIERIZIONE / COSTING
POI SI ADESSA E SINTERIZZAZIONE
GENUESI ZUCCHERATA
- 2 porosità < bolle
fase organica
- BO:** ORG + INORG / VETRO + GELATINA
PE VETROBRANCO / con freeze-drying
AOT/OT.

SUPERFICI - PROCESSI

Tecniche INGROWTH: SUPERFICI
 sabbiate
 macchinate
 attaccate con acido
 Plasma spray in aria

Tecniche INGROWTH:
 Sfere sinterizzate
 STRUTTURA TRABECOLARE
 FINE MESH
 Fusione a cera persa x GRIGIA
 Plasma spray
 Deposizione elettrolitica chimica di Co/P
 Spugne metalliche
 additive manufacturing

Processi di ossidazione: fisico
 chimico
 termico
 elettrolitico = ossidazione colorata
 ossidazione DARK/SCURO

leghe cobalto: Da getto (sterilizzabile)
 Metallurgia polveri (sterilizzabile)
 Deformazione plastica (sterilizzabile)

Atrofia usura: da adesione
 da abrasione
 ossidativa

Processo produttivo dei ceramici:

- spray drying in camera bianca x ottenere powder (atomizzazione - asciugatura - setacciatura)
 - macinatura e scelta granulometria
 - pressatura x ottenere il verde
 - lavorazione meccanica
 - sinterizzazione
 - rettifica e lavorazione finali
 - controllo dimensionale
 - marcatura laser
 - controllo visivo
 - proof - test
 - lavaggio
 - sterilizzazione
- a caldo: Direct combustion casting
 a freddo: unidirezionale
 a caldo: HIP a caldo
 a freddo: CIP a freddo

Processo x PEUHMW

- polimerizzare = Ziegler-Natta
- condizionamento in barile
- lavorazione x forma
- sterilizzazione

estrazione
 termizzazione
 separazione
 asciugatura

estrazione foam
 stampaggio a compressione
 stampaggio a c. diretta / vuoto

SUPERFICI NUMERI

$E_{TITANIO} = 106 \text{ GPa}$
 $E_{COBALTO} = 200 \text{ GPa}$
 $E_{ORO} = 15 \text{ GPa}$

- FATIGHE E FATTORI
- MISTRATURE BELTI
- STABILITÀ 1° e 2°
- BONE GROWTH
- BONE INGROWTH
- STRENGTH
- MODI DI DEFORMAZIONE

STABILITÀ 1° $\mu < 40 \mu\text{m}$ ✓
 $\mu > 150 \mu\text{m}$ ✗

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |f(x)| dx$$

SABBIAATURA 10^1 nm Ø Ø Ø Ø Ø - $R_a = 0,8 - 6 \mu\text{m}$
 ETCHING $< 10 \text{ nm}$ Ø Ø Ø Ø Ø - $R_a = 0,1 - 5 \mu\text{m}$
 MACCHINATE $3 - 6 \text{ nm}$ Ø Ø Ø Ø Ø - $R_a = 0,3 - 0,6 \mu\text{m}$
 SPRAY PLASMA $10^2 / 10^3 \mu\text{m}$ COATING - $R_a = 100 \mu\text{m}$

TAGLIA PARI $100 / 400 \mu\text{m}$

$$R_a (\text{Ti/HA}) > 2 \cdot R_a (\text{HA})$$

TOLERANZE LASER = $0,2 \text{ mm}$ - EBM = $0,3 \text{ mm}$

SPERDIRE Ø Ø Ø Ø Ø

NATURALE TRATT. CHIMICO TRATT. TERMICO TRATT. ELETTRICO $V = K$ TRATT. ELETTRICO $I = K$	5 nm $< 40 \text{ nm}$ $\approx 40 \text{ nm}$ $40 / 30 \text{ nm} = \text{COPRE}$ $> 1 \mu\text{m} = \text{DARK}$
--	--

$\lambda < 1$ CONCENTRO DIRETTO (BL)

$1 < \lambda < 3$ MISTO (ML)

$\lambda > 3$ BIRIFLESSO (FRL)

$$z = \frac{n \cdot \mu r}{L}$$

- TRA LESHE CO
- TRA USURA
- CASO MET/MET

$R_a < 1 \mu\text{m}$

$\sigma_{ANDS} = 10 \text{ MPa}$
 $\sigma_{GNO} = 95 \text{ MPa}$

} PE Ø Ø Ø Ø Ø
 } Ø Ø Ø Ø Ø

- USURA PE
- TRASE NATI
- MEMORIE
- PSEUDO
- PROCESSORI VIM-VAR
- PROCESSORI
- TRALESCHE CO
- TRALESCHE
- MECCANISMI X CALICHE
- PROCESSO GER
- PROCESSO PE ZIEGLER-NATTA
- PROCESSORI COMPATIBILI PE
- CRISTALLINA

$A_f = 0 / 15^\circ\text{C}$
 $M_d = 80^\circ\text{C}$
 $E = 68\%$

$\sigma_{MAX} 500 \text{ MPa}$
 $\sigma_{MIN} 200 \text{ MPa}$
 $\sigma_R 1000 \text{ MPa}$

② TECNICHE X VALUTARE IL REGIME DI LUBRIFICAZIONE ✓ e accoppiamento metallo-metallo DESCRIZIONE DI PROBLEMATICA X LUBRIFICAZIONE PROTESI

IL REGIME DI LUBRIFICAZIONE DEVE ESSERE VALUTATO X CARATTERIZZARE L'USURA DI UNA PROTESI.

I REGIMI DI LUBRIFICAZIONE SONO 3 OGGI:

- **CONTATTO DIRETTO**: AMBIE X X LO STRATO DI LUBRIFICANTE HA UNO SPESSORE TRP PICCOLO O LE SUPERFICI ACCOUPLETE SONO TRP RUOGE (BOUNDARY LUBR)
- **CONDIZIONE FLUIDOLOGICA**: LE SUPERFICI SONO PERFETTAMENTE SEPARATE E MAI A CONTATTO (FULL FILM LUBR)
- **CONDIZIONE MISTA**: SI ENTRA IL CONTATTO DIRETTO MA CI SI CUA DEI PUNTI DI CONTATTO (MIXED LUBR)

50, 100, 200 μm

PER VALUTARE IL REGIME DI LUBRIFICAZIONE SI CALCOLA IL NUMERICO IL NUMERO λ DATO DAL RAPPORTO TRA LO SPESORE DEL FILM LUBRIFICANTE h_c e LA RUGOSITÀ (SCARTO MEDIO) DELLE 2 COMPONENTI DELLA PROTESI, AD ES. COPPA E TESTINA DELL'ONCA. IL PROBLEMA E' SOSPESO NEL CALCOLO DI h_c CHE DIPENDE DA ALCUNI FATTORI SOSPESI

$$\lambda = \frac{h_c}{\sqrt{Rq_1^2 + Rq_2^2}}$$

E DIFFICILIA PREVEDERE COME LA VISCOSITÀ DEL LUBRIFICANTE (m) IL COEFFICIENTE DI VISCOSITÀ X PRESSIONE (a)

A SECONDA DI λ SI INDIVIDUA UNO DEI 3 PRECEDENTEMENTE DESCRITTI REGIMI:

- $\lambda < 1$: BL
- $1 < \lambda < 3$: ML
- $\lambda > 3$: FL

CON IL CALCOLO DI QUESTA PREVISIONE, POST/POST POST/POST NELLA PROTESI SOSPESAMENTE SI OTTENE ML, $\lambda > 3$ SI HA SOLO ALLI ACCOUPLETTI CERAMICA-CERAMICA ANCHE SE X CON TENE CONTO DELLA CAPACITÀ DI OLTRE SUPERFICI

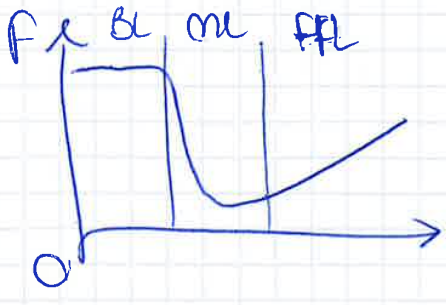
OLIOSORBIRE PROTESI CHE POSSONO PORTARE AD UN REGIME ML (MOLECOLE OBRASIVE).

SUCCESSIVAMENTE SI FANNO DELLE MIORE SPERIMENTALI SULLE PROTESI DA E SI CALCOLA IL NUMERO DI SOMMERFIERA.

$$z = \frac{\eta u r}{L}$$

η = VISCOSITÀ LUBRIFIC. u = veloc. di scorr. r = raggio, L = carico

PER SAPERE IN QUALE REGIME DI LUBRIFICAZIONE LA PROTESI LAVORA, SI MIORE IL COEFFICIENTE DI FRIZIONE f X QUERTE I VALORI DI z , VARIANDO IL CARICO APPLICATO L O LA VELOCITÀ DI SCORRIMENTO u E SI POSSONO I RISULTATI OTTENERE OLTRE TIPO DI GRAFICO



A SECONDA DELLA CURVA SI DERIVILCONO:

- BL = $\propto \uparrow z$, f è costante
- ML = $\propto \uparrow z$, f decrementa
- FL = $\propto \uparrow z$, anche f aumenta

IL CASO DEI MECCHINARI OPPOSTI CHE TESTANO I COMPONENTI AD USURA COME I SIMULATORI O ONDA

L'ACCOPPLETTAMENTO METALLO-METALLO ERA STATO CONSIDERATO PROMETTENTE DOPPO I TEST-PRECUNICI X LAUSANO CONFIRMATO UNA BANDA USURA MA SOLO DOPO L'IMPIANTO IN VIVO SI SONO REGISTRATI VALORI MOLTO ELEVATI DI CO E CF NONSENSE E NELLE URINE DEI PAZIENTI CON DANNI LOCALI E SISTEMICI.

3) Processo Produzione del UHMWPE e Comportamento ad Usura

Il processo di produzione del UHMWPE si divide in 3 fasi:

- Polimerizzazione dell'etilene
- Condensazione delle polveri
- Lavorazione del prodotto finale

anche se in realtà alcune tecniche permettono di bypassare la seconda fase.

La polimerizzazione del UHMWPE avviene grazie al processo **Ziegler-Natta** dove grazie ad un catalizzatore (TITANIO TRICHLORIDE) viene fatto polimerizzare l'etilene a pressione atmosferica e senza elevate T.

- 1) Inerimento catalizzatore in camera di reazione di solvente assunta etilene
- 2) produzione polietilene con solvente che dissipa calore
- 3) distillazione del catalizzatore (assunta di alcool)
- 4) fusione x centrifuga
- 5) allungamento etilene con corrente di vapore
- 6) estrazione umidità (residui)

a questo punto le polveri ottenute sono condensate in una bobina / pila in \neq modi

- Ram extrusion = polveri residue e prodotte con un pistone
- compression molding = stampo di fusione di resina sballate e preriscaldati

non essendo tecniche ottimali (materiale non uniforme richiesta di sterato, richiesta struttura x tensioni interne) si utilizzano altre tecniche che ottengono direttamente il pezzo finale come:

- Direct compression molding = stampo compressione e preriscaldati
- Isostatic compression molding = la preriscaldamento avviene in tutte le direzioni grazie a letame aer e vapore o liquido inerte

La lavorazione qui utilizza macchine invece avviene macchine tornitrici o altri meccanici che devono essere in grado di evitare il surriscaldamento del pezzo e di ottenere buone tolleranze dimensionali

Il comportamento ad usura del polietilene si suddivide in base al suo utilizzo:

- Polietilene come inserto in protesi d'anca si ottengono particelle di piccole dimensioni ($\approx 1 \mu m$) poiché lo stress massimo è dell'ordine dei **10 MPa** e si ha un principale meccanismo di usura di abrasione: vengono asportate le rugosità, la deformazione plastica è limitata alle asperità e non si estende fino al bulk
- Polietilene come inserto in protesi di ginocchio si ottengono particelle molto grandi a causa di fenomeni di delaminazione. il carico massimo sperimentato è più elevato, fino a **48 MPa** e porta ad una deformazione plastica del bulk del polietilene e alla sua delaminazione opposta.

5) COMPORTAMENTO PSEUDOELASTICO DEL NITINOL E PROCESSO DI FABBRICAZIONE DI UN STENT

IL NITINOL È UN COMPOSTO INTERMETALLICO FORMATO DI NICKEL E TITANIO CHE PRESENTA TRASFORMAZIONE **MARTENSITICA**, OVEVERO UNA TRASFORMAZIONE DATA DAL MOVIMENTO DEGLI ATOMI E SENZA DIFFUSIONE. LE 2 FORME STABILI SONO A BASSA T, MARTENSITICA ED A PIÙ ALTA TEMPERATURA, L'AUSTENITICA (FCC). È UN MATERIALE CARATTERIZZATO DAL FATTO CHE PUÒ RECUPERARE LA FORMA IN 2+ MANIERE: — EFFETTO A MEMORIA DI FORMA — EFFETTO DI PSEUDOELASTICITÀ

PER LE APPLICAZIONI BIOMEDICHE L'EFFETTO PIÙ IMPORTANTEMENTE UTILIZZATO È LA PSEUDOELASTICITÀ RAPPRESENTATA NEL GRAFICO SPAZIO-DEFORMAZIONE NEL SEGUENTE MODO: PARTENDO DA UN MATERIALE AUSTENITICO SE SI APPLICA UN CARICO A $T > A_f$ E MINORE DI M_d (UNITÈ) È PROPRIO PERCHÉ LA MARTENSITICA È STRETTA IN UN CAMPO DI TEMPERATURA IN CUI NON POTREBBE ESSERE, NON È STABILE ED APPENA VENISSE RIMOSSO IL CARICO SI RECUPERA LA FORMA AUSTENITICA. 1) EFF. ELASTICO LINEARE DELL'AUSTENITE; 2) COMPORTAMENTO PSEUDO-ELASTICO = BISEGNATURA; 3) EFF. ELASTICO LINEARE DELLA MARTENSITICA; 4) LIM. CARICO; 5) FORMAZIONE AUSTENITICA; 6) CONTRAZIONE ELASTICA; 7) AMNESIA O PERMANENT SET, XC L'AUSTENITE NON RIUSCE A RECUPERARE BELT LA FORMA INIZIALE.

LA MASSIMA APPLICAZIONE DI QUESTA TRAF IN CAMPO SIMMETRICO È A CRIMPAGGIO E INFERIMENTO DI UNO STENT NEL CORPO UMANO. IL PROCESSO DI FABBRICAZIONE DI UNO STENT È MOLTO COMPLESSO. 1) PER PRIMA COSA È SELEZIONATO IL MATERIALE DI PARTENZA, OVEVERO TUBI IN NITINOL DI UN DATO Ø, SPESORE DI PARETE E $A_f \times$ PROCEDERE AL TAGLIO LASER, DOPO AVER ESEBITO DEI CONTROLLI PRELIMINARI. SONO UTILIZZATI LASER DI PRESSIONE CHE SEGUONO IL DISCO DELLO STENT E CON RISULTATI IMPULSI SELEZIONATI FINO A FORARE I TUBI.

2) SEGUE UN PROCESSO MECCANICO, È UNA SELEZIONE X RIMUOVERE LE SELETTURE SUPERFICIALI SULLA SUPERFICIE INTERNA CHE IN UN'ESTERNA SOTTO IL RASO DI VISTA CON PARTICELLE DI VETRO.

3) SI PARLA POI DELLA TRAF FORMAZIONE DA 3 PARAMETRI: LA DISTRIBUZIONE/FORMAZIONE CONCORDO A SELETTORI 8) STAMPI DI PRESSIONE HA UNA SUPERFICIE AMMONO A UNO STATO MARTENSITICO (+LAVORABILE), LA FORZA DI RISCALDAMENTO / T X FUSIONE LA GEOMETRIA IN CAMPO AUSTENITICO ED INFINE LA TEMPERA CHE SPORTELA A A_f O DALLO STATO BILIBERATO.

5) SUCCESSO SEGUE L'ELASTOPLASTICITÀ, FONDAMENTALE X OTTENERE UN'OGGETTA FINALE SUPERFICIALE. IL SELETTORIO È INFERITO SINGOLARMENTE IN UN'ELASTICITÀ (SOLUZIONE DI AUSTENITE) IN MODO TALE DA OPERARE IN MODO CONDIZIONATO LE SUPERFICIE DELLA SUPERFICIE.

6) INFINE IL MATERIALE / LO STENT CRIMPALE FRONTO È RICOVERTO CON UNO STRATO DI CARBONIO X GARANTIRE UN'OGGETTA EMOCOMPATIBILE TRAMITE UNA DEPOSITAZIONE VIA VAPORE (A BASSA T).

No No N → DISTRIBUZIONE DI RILASCO 8) SELETTORIO
IL COMPORTAMENTO A MEMORIA DI FORMA SI HA A PARTIRE DA UN MATERIALE "MARTENSITICO BISEGNATO" (OVEVERO DOPO CHE L'AUSTENITE SI È RIFREDDATA). APPLICANDO UN CARICO LA MARTENSITICA BISEGNATA E CAMBIA FORMA STRETTANDO LA MARTENSITICA BISEGNATA. X RECUPERARE LA FORMA A QUESTO PUNTO È NECESSARIO SCALDARE IL MATERIALE AL DI SOPRA DI A_f X STRETTARE L'AUSTENITE E LA FORMA CHE OVEVERO ALL'INIZIO.

7 Metaceramica nel settore dentale

Zirconia nel settore dentale

Il metallo più utilizzato nel settore dentale è il titanio puro questo ha anche le e meno reattive della lega (non è un problema x i corredi in esso sono < che in ceramica e prevalentemente a compressione), ha maggior resistenza a corrosione fondamentale x l'ambiente è molto corrosivo. Altre caratteristiche del Ti che lo fanno materiale di elezione x questo settore sono l'ottima formabilità, la sua saldabilità, la biocompatibilità x seguire il follow-up, l'elasticità neutra (sottile) e una conducibilità termica molto bassa. È utilizzato x la produzione di scheletrati / ponti / viti x impianti dentali. Presenta x difetti negativi come la sua alta reattività verso O₂ e O, che compiono il suo processo di produzione in quanto lo strato di ossido non permette la corretta adesione della ceramica (corona) e potrebbe essere integrato ricorrendo alle prop. meccaniche del met.
 Vit + ceramica cera per la d. Tassa Enani / sinterizzazione / foratura

Le ceramiche dentali utilizzate sono la porcellana e recentemente la zirconia. Le porcellane dentali sono costituite da vari tipi di inclusioni cristalline di feldspato (rinforzo), ed è utilizzata x coprire corone o ponti ma a causa della sua fragilità di resistenza e di durata sono stati proposti dei ≠ materiali come i metallo-ceramiche.
 COMPATIBILITÀ - COSTRUTTIVA - STRUTTURA

nei materiali metallo-ceramiche utilizzati nel settore dentale si combinano strutture di metallo che forniscono la resistenza meccanica, con materiali d'impalcatura di ceramica x far fronte alle richieste estetiche e sono utilizzati x costruire corone e ponti molto durevoli, anche se il processo produttivo è ancora piuttosto complesso: su una struttura in lega metallica viene fatto un strato di ceramica.

Le leghe metalliche che vengono usate x il substrato sono il titanio, le leghe auree e le leghe di **paladio**. L'adesione tra i 2 materiali è un vero punto critico ed è garantita dall'insieme di 3 usanze: • quella meccanica (interlocking) grazie alla sovrapposizione del metallo; • quella chimica con la reazione di legame per la ceramica durante la sua sinterizzazione, mentre il metallo si ossida; • e quella chimica tra l'ossido del metallo e l'opaco della ceramica.

La realizzazione di tali protesi consta di 4 fasi: 1. preparazione della matrice metallica; 2. rifinitura; 3. sovrapposizione; 4. sinterizzazione.
 matrice opaco; matrice ceramica/dentale; strato

La **zirconia** è stata pensata x ottenere una struttura con la stessa stabilità del metallo ma senza contenere. Utilizzata x molti suoi vantaggi, molto resistente e con ottime prop. estetiche. Utilizzata in realtà si trova nei ponti perché la sua tecnologia

soluzione 3D della impalcatura e la **sovrapposizione** **col-cor** della struttura pre-sinterizzata, a cui segue poi una lunga sinterizzazione di 6/7h. Le principali caratteristiche della zirconia sono la sua trasparenza, la biocompatibilità biologica, la stabilità ionica, il peso specifico ridotto, la durezza, la resistenza a flessione e rotazione, il mantenimento della forma, il modulo elastico, la maggiore resistenza a frattura grazie al processo di trasformazione di fase (...). Non è però sinterizzabile in autoclave e presenta problemi di adesione in vivo a causa della morfologia di fase che devono essere controllati.

9) Modifiche Zone di-GROWTH

modifiche x rendere le superfici delle protesi biologiche o fine di incrementarne l'osteointegrazione.

Sono possibili 4 diverse modifiche:

- sup. sabbiate • sup. attivate con acido
- sup. macchiate • plasma spray (naturale)

1) Le superfici sabbiate sono prodotte bombardando la superficie con particelle dure di alluminio, zirconia, che asportano del materiale ottenendo una rugosità $R_a \approx 4/10 \mu m$ e un strato di ossido $\approx 10^2 nm$ mentre la resistenza a corrosione di tali superfici rimane inalterata, si hanno \neq vantaggi: - substrati sottili (come coppe) potrebbero distruggersi - la topografia ha caratteristiche - le particelle rimangono inalterate come rivestimenti (Δ senza biocompatibili) - la resistenza a fatica è ridotta del 20%.

2) La morfologia si ottiene l'attacco delle superfici con una soluzione debole e spesso effervescente dopo la sabbatura x emulsionare i piccoli ostacoli si utilizza una miscela di acido fluoridrico **HF** che attacca e dissolve il ossido di titanio e di acido nitrico **HNO₃** che rimuove tutto il Ti, ottenendo una rugosità di **0,1-1 μm** e uno strato di ossido spesso come il ossido nativo $< 10 nm$ \neq vantaggi: soft, strong / very strong attach dato x l'osteointegrazione

3) Le superfici macchiate sono del perforate o fessate, ottenute grazie alla lavorazione al **TORNIO** si ottiene una rugosità molto bassa $\approx 0,5 \mu m$ con uno strato di ossido $3/5 nm$. Garantendo un'ottima stabilità primaria e una formale rugosità dirazionale. Presentano però diversi vantaggi a causa delle proprietà del titanio che rendono difficile la sua lavorazione: è un processo costoso, x molto materiale viene rimosso e x ha buona produttività a causa della buona velocità di lavorazione e anche x gli utensili si rompono e vengono spesso cambiati. In più x servono impianti di raffreddamento e smaltimento di accumuli di trucioli (molto inquinanti x basso coefficiente di incrudimento e buona conducibilità termica). Infine è difficile ottenere le tolleranze prescritte in campo biomedico a causa dell'effetto elastico-plastico.

4) La tecnica plasma spray è utilizzata x fornire materiali e in alcuni casi forma di particelle sulla superficie in modo da ottenere un rivestimento abbastanza spesso (**10/100 μm**) con rugosità **100 μm** . I materiali utilizzati sono titanio o idrossidapatite e solitamente la superficie prima di essere rivestita è sabbata x garantire una corretta adesione. Il coating di titanio è un rivestimento spesso che può però inalterare O₂ e N₂ in soluzione il titanio e molto reattivo con l'aria e già in volo si ossida prima di raggiungere la sup. In più gli rivestimenti comportano una grande assorbimento della resistenza a fatica. Il coating di HAP è ottimale per l'osteointegrazione, ma non essendo stabile può essere assorbito, può degradarsi dopo l'impianto x non è veramente biocompatibile. Se riorientata può portare a ossidazione dell'impianto a causa del grande gap tra ossido e impianto che si viene a creare. In secondo luogo, essendo un ceramico, rischia di frammentarsi.