

BIOMATERIALI METALLICI

Prima parte

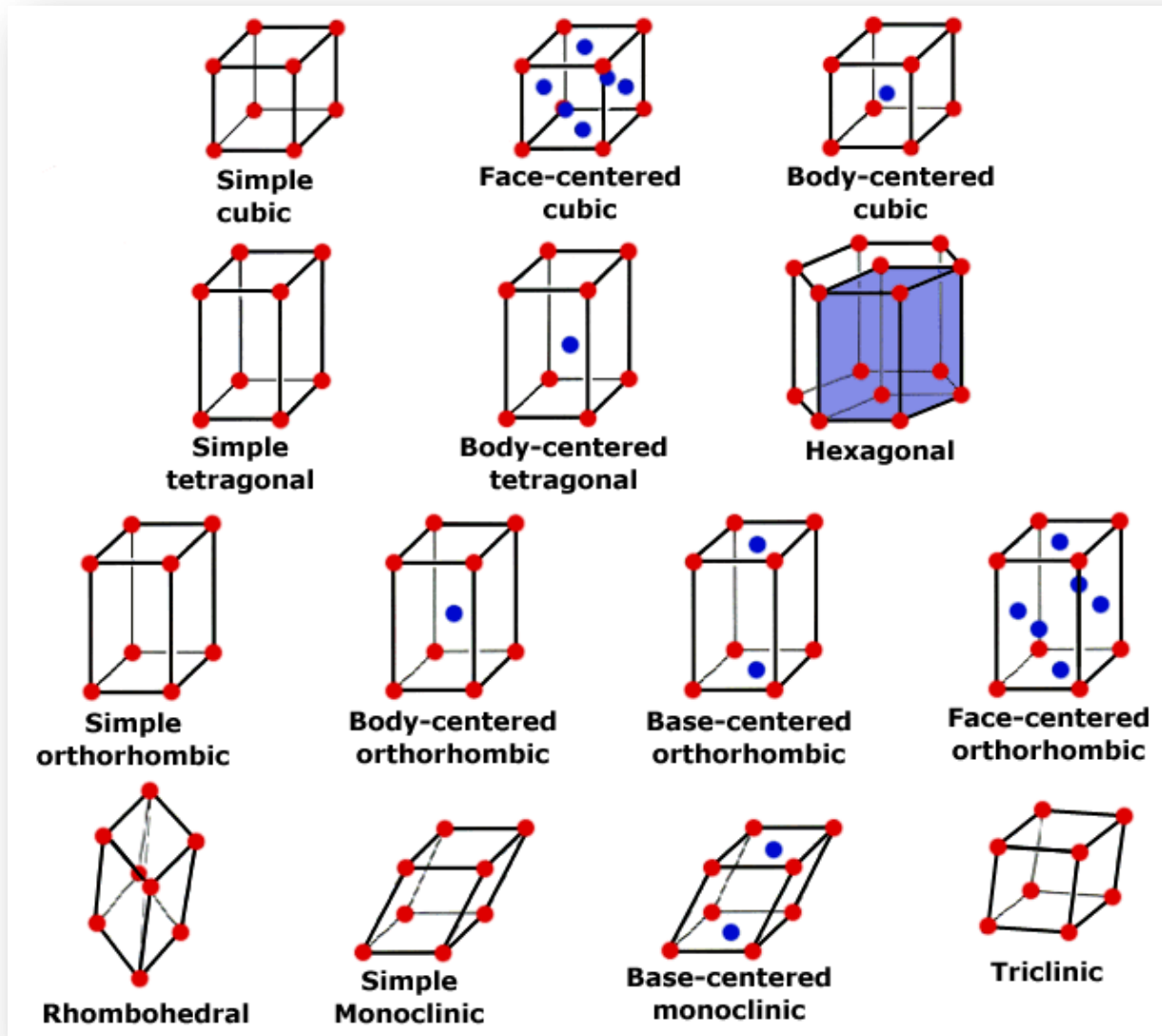
legame metallico

Ogni atomo mette a disposizione di tutto il cristallo i propri elettroni di valenza che formano una nube elettronica mobile: si genera così **un legame non direzionale**

La struttura reticolare risultante è indipendente dagli elettroni di valenza di ciascun atomo

La nube elettronica mobile è responsabile di alcune caratteristiche peculiari dei metalli (p. es., conducibilità elettrica e termica)

Struttura cristallina dei metalli



Materiali metallici: proprietà principali

Ottimi conduttori di elettricità

Ottimi conduttori di calore

Proprietà meccaniche caratterizzate da:

- ☐ elevato modulo elastico (E);
- ☐ elevato carico di snervamento;
- ☐ assenza di viscoelasticità;
- ☐ fatica meccanica dipendente solo dal numero di cicli e non dalla loro frequenza

Per le loro caratteristiche, i materiali metallici risultano particolarmente adatti alla costruzione di strutture capaci di sopportare carichi senza il rischio di grandi deformazioni elastiche e di deformazioni plastiche permanenti

La duttilità, in particolare, rende i materiali metallici poco fragili; pertanto, nel caso in cui si superi il carico di snervamento, non si arriva generalmente alla rottura, ma solo alla deformazione plastica della struttura

Ciò permette la sostituzione del componente deformato prima che si rompa

Utilizzo dei metalli come biomateriali

I metalli vengono impiegati in moltissime applicazioni: dalla costruzione di componenti di apparecchiature a intere protesi

In particolare sono utilizzati nella fabbricazione di:

- ☐ strumenti chirurgici;
- ☐ protesi ortopediche e dentali;
- ☐ mezzi di osteosintesi

Con i materiali metallici è possibile costruire protesi di piccola sezione capaci di sopportare carichi elevati con cicli di lavoro, permettendo così la sostituzione di tessuti duri, come ossa e denti



Il primo metallo sviluppato specificamente per uso umano è stato il cosiddetto **Sherman Vanadium Steel**, adoperato per fabbricare placche e viti utilizzate nel caso di fratture ossee

Altri metalli sono: ferro, cromo, cobalto, nichel, titanio, tantalio, molibdeno, tungsteno e wolframio

Questi metalli sono tollerati in piccole quantità, in altri casi risultano addirittura essenziali per l'organismo; risultano però dannosi quando sono presenti in elevata quantità

Biocompatibilità

La biocompatibilità dei metalli è legata alla facilità o meno della loro **corrosione in ambiente biologico**: i fluidi biologici hanno infatti un **elevato potere corrosivo nei confronti dei metalli**

Durante la corrosione avviene il rilascio di ioni metallici con due possibili conseguenze:

- ❑ la **perdita di funzionalità** dell'impianto, dovuta al peggioramento delle proprietà meccaniche;
- ❑ la **contaminazione** sia dei tessuti circostanti che dell'intero organismo, con ioni metallici spesso tossici, con danno anche grave per la salute del paziente

leghe metalliche

Lega: si tratta di una miscela mono- o polifasica di due o più elementi, di cui almeno uno, il principale, è metallico (metallo base)

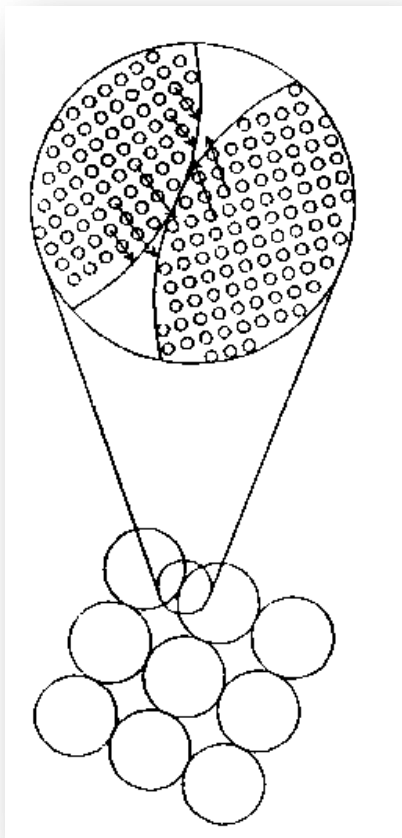
A differenza degli altri composti chimici, caratterizzati da rapporto fisso e stabilito fra le quantità degli elementi costituenti, **la composizione di una lega è un fattore che può variare anche in larga misura**

Per le leghe esistono tuttavia delle combinazioni preferenziali tra i diversi elementi caratterizzate da una maggiore stabilità

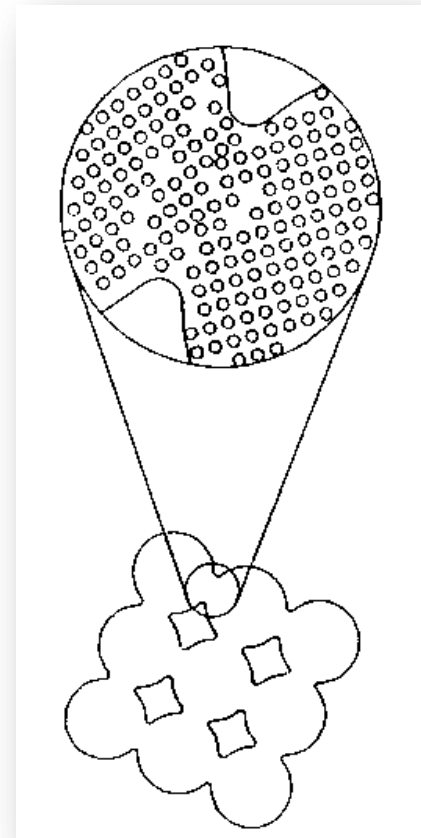
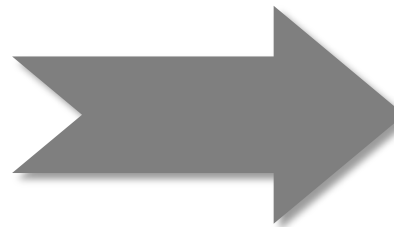
Metodi di ottenimento delle leghe

- ❑ **Fusione** degli elementi costitutivi con successivo raffreddamento e cristallizzazione del fuso
- ❑ **Sinterizzazione**: gli elementi costitutivi sotto forma di polveri vengono miscelati e sottoposti ad una forte pressione ad alta temperatura

Sinterizzazione



La compressione delle polveri provoca la deformazione dei reticoli nella regione di contatto tra i grani



Successivamente avviene la diffusione atomica tra i grani grazie all'energia fornita con il riscaldamento

Proprietà delle leghe

Dipendono da:

- ☐ natura degli elementi costituenti;
- ☐ energia di legame tra i diversi atomi;
- ☐ tipo di cella elementare;
- ☐ temperatura

Le proprietà delle leghe in funzione della temperatura e della composizione sono descritte dai diagrammi di stato o di fase

Le fasi

Sono le diverse porzioni di un materiale che risultano ciascuna omogenea sia dal punto di vista strutturale che della composizione chimica

Nel caso di una lega le fasi (o composti intermedi) sono soluzioni solide caratterizzate da strutture reticolari diverse da quelle dei componenti puri

Ciascuna fase si distingue dalle altre presenti per la diversità:

della **struttura cristallina**
e/o
della **composizione chimica**

Una lega monofasica è costituita da un'unica soluzione solida, mentre una lega polifasica è costituita da un miscuglio di soluzioni solide

Molte leghe sono polifasiche e ciò comporta:

- ❑ particolari proprietà fisiche;
- ❑ particolari comportamenti nel passaggio allo stato liquido, cioè nella fusione

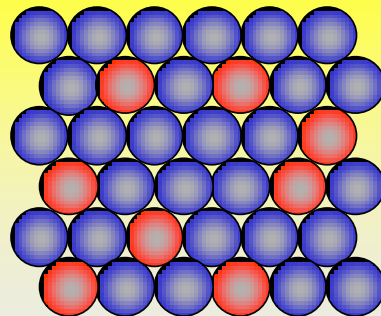
Una soluzione solida si forma quando gli atomi di due o più elementi sono in grado di costruire un'unica fase e di occupare - in diverse proporzioni - i siti di un reticolo cristallino

Soluzione solida sostitutiva

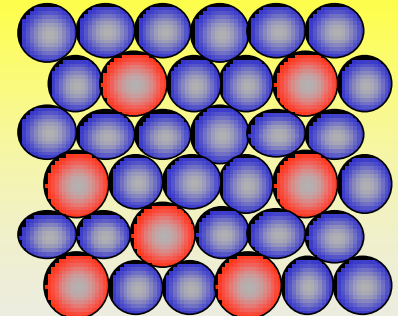
Nel cristallo un certo numero di atomi del metallo base è sostituito da atomi di un diverso elemento, che ne occupano le posizioni reticolari

Il metallo base funge da solvente; l'elemento, o gli elementi, aggiunti fungono da soluto

**Atomi di
uguale
dimensione**



**Atomi di
diversa
dimensione**



Una differenza significativa nelle dimensioni atomiche del soluto e del solvente può produrre nel reticolo delle distorsioni

Distorsioni nella struttura reticolare, anche limitate, possono provocare delle sensibili modificazioni delle proprietà fisiche del metallo

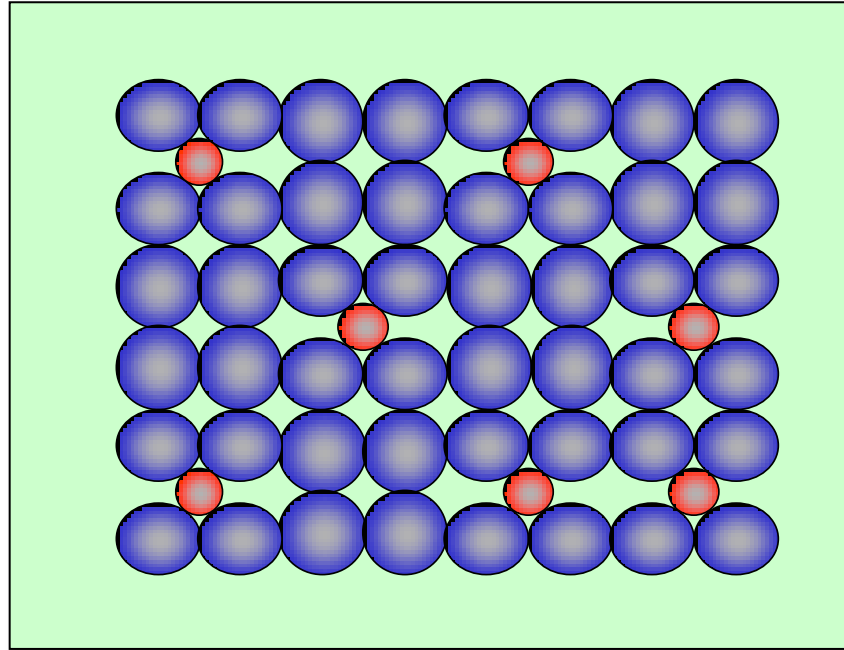
La solubilità reciproca di due elementi può variare entro limiti molto ampi e dipende da:

- ❑ dimensioni atomiche;
- ❑ dalla struttura elettronica esterna e dalla struttura cristallina allo stato puro dei due elementi;
- ❑ dalla differenza di elettronegatività dei due elementi

Con elementi molto simili è possibile una solubilità reciproca in tutte le proporzioni (p. es., Ag/Au, Au/Cu, Cu/Ni)

Esempi di soluzioni solide sostituzionali sono i bronzi (leghe Cu/Sn) e gli ottoni (leghe Cu/Zn)

Soluzione solida interstiziale



Gli atomi dell'elemento aggiuntivo si sistemano negli spazi tra atomi del metallo base o solvente (interstizi del reticolo); gli alligati interstiziali devono avere dimensioni atomiche ridotte

Essi sono pertanto elementi non metallici come H, B, N, C

Un esempio di soluzione solida interstiziale è costituito dalla soluzione di carbonio in Fe γ (austenite)

In essa gli atomi di C occupano le posizioni interstiziali nel reticolo cubico a facce centrate secondo il quale sono disposti gli atomi di Fe

Diagrammi di stato (o di fase)

Riportano le condizione di temperatura, di pressione e di composizione nelle quali due o più fasi diverse sono in equilibrio

In un essi sono quindi rappresentate:

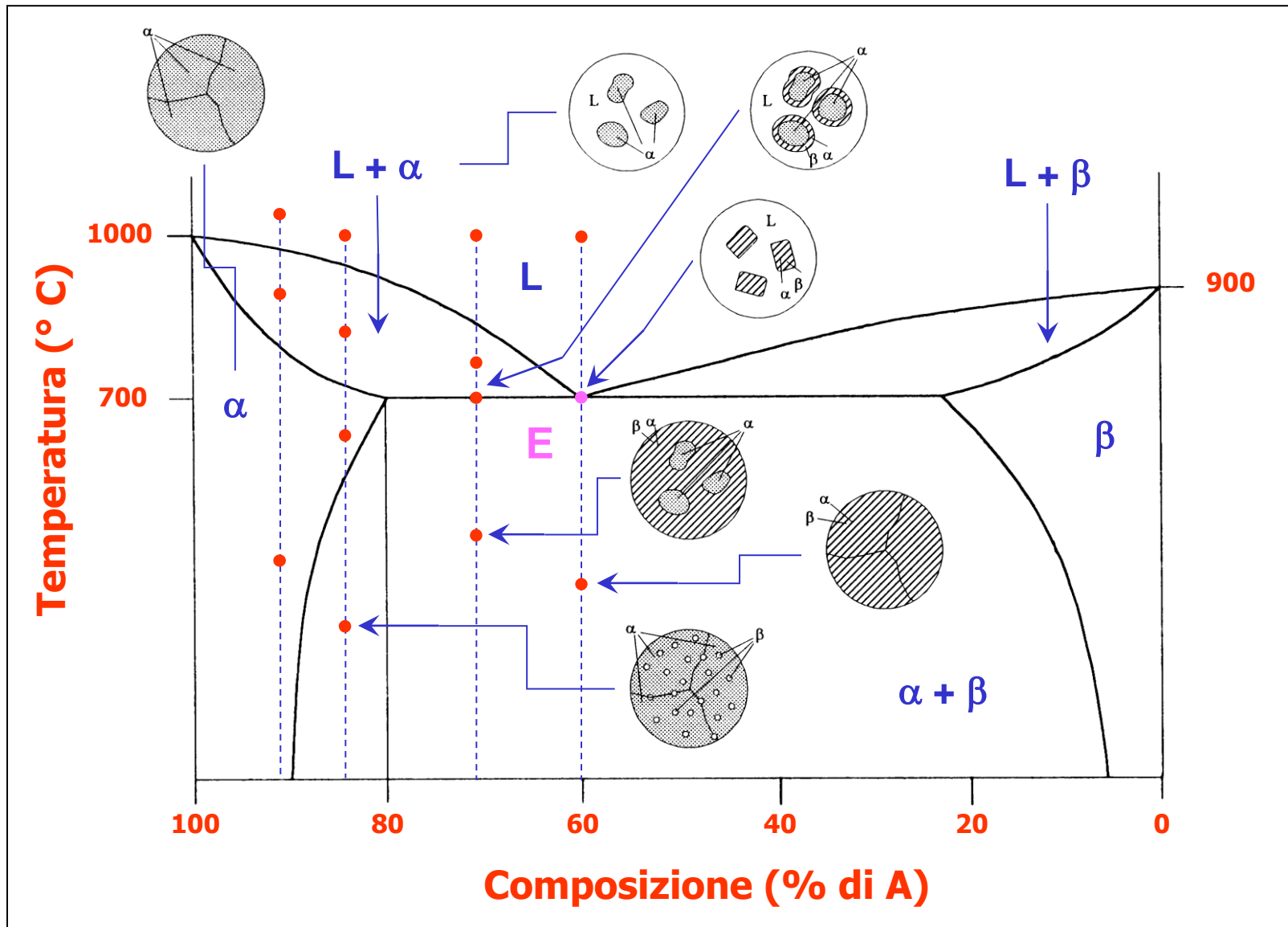
- ❑ tutte le fasi possibili per un dato sistema al variare di temperatura, pressione e composizione;
- ❑ le regioni di composizione e temperatura in cui ciascuna può esistere con proprietà costanti all'equilibrio

Il numero di dimensioni di questi grafici dipende dal numero di elementi componenti la lega

Per le leghe di due elementi si hanno grafici bidimensionali di temperatura contro composizione

Per le leghe di tre o più elementi si hanno invece grafici di tre o più dimensioni

Diagramma di fase di una lega eutettica binaria



Nei sistemi binari se la solubilità reciproca allo stato solido tra i componenti è limitata alle zone del diagramma di stato vicine agli elementi puri (ad esempio sistema eutettico Cu/Ag), le fasi risultanti:

- ❑ sono chiamate **soluzioni solide primarie**;
- ❑ hanno la struttura cristallina dell'elemento in quantità prevalente

Se nel sistema sono presenti altre fasi, queste sono chiamate **fasi intermedie**, o anche fasi intermetalliche: esse hanno generalmente struttura del tutto diversa da quella dei componenti puri

Molte leghe binarie costituiscono dei **sistemi eutettici** e sono dette appunto **leghe eutettiche**

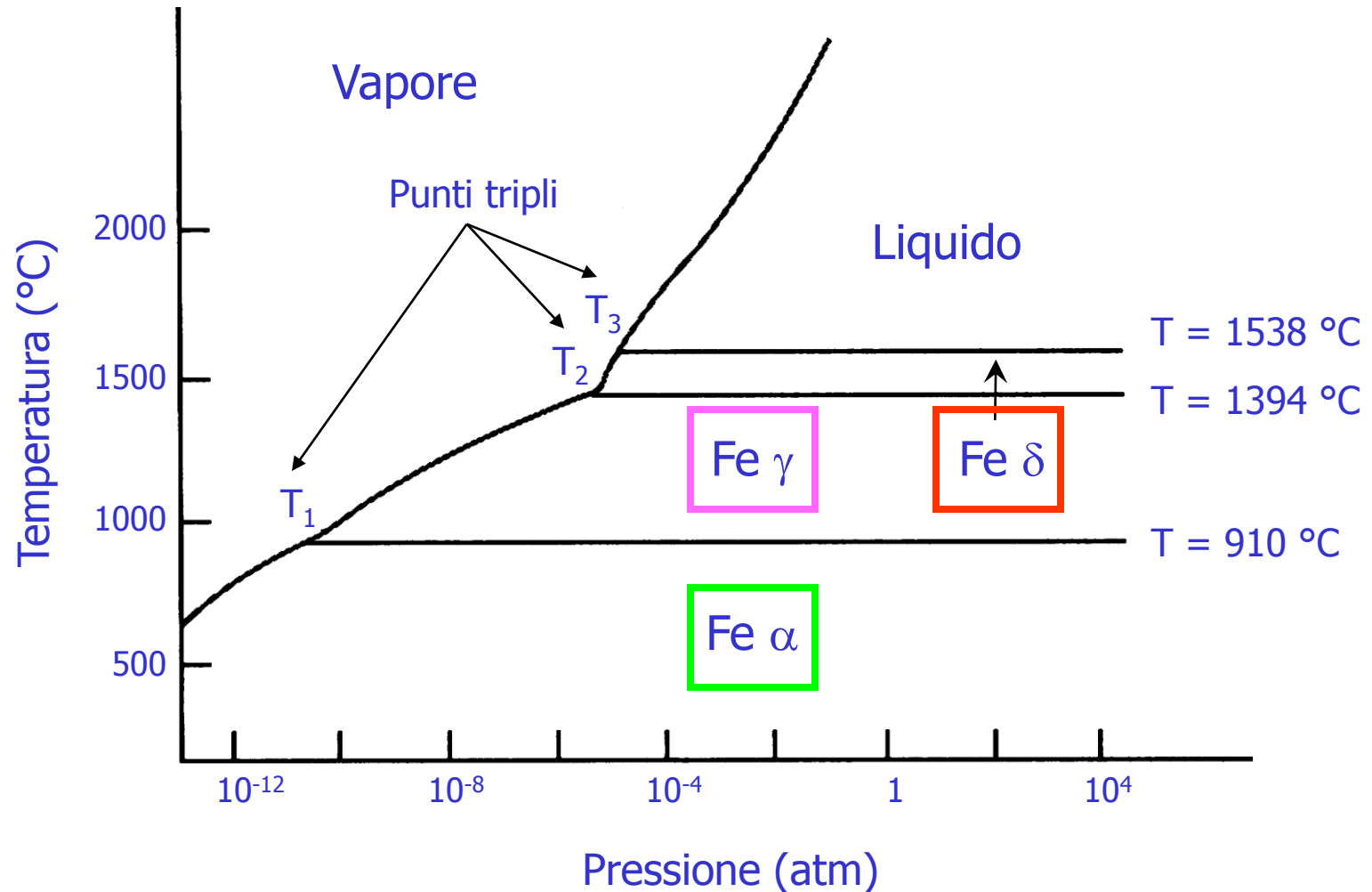
Leghe di questo tipo, con composizione molto vicina a quella eutettica, possiedono una temperatura di fusione più bassa, a volte anche di molto, rispetto a quelle dei due componenti puri

È il caso delle leghe utilizzate nelle saldature, che sono leghe tra Sn e Pb di composizione prossima all'eutettica (Sn 73,9%; Pb 26,1%)

La temperatura eutettica del sistema Sn/Pb è di soli 183 °C, mentre le T_f di Sn e Pb sono rispettivamente di 232 e 327° C

ferro e leghe del ferro

Diagramma di stato di equilibrio pressione-temperatura per il ferro puro



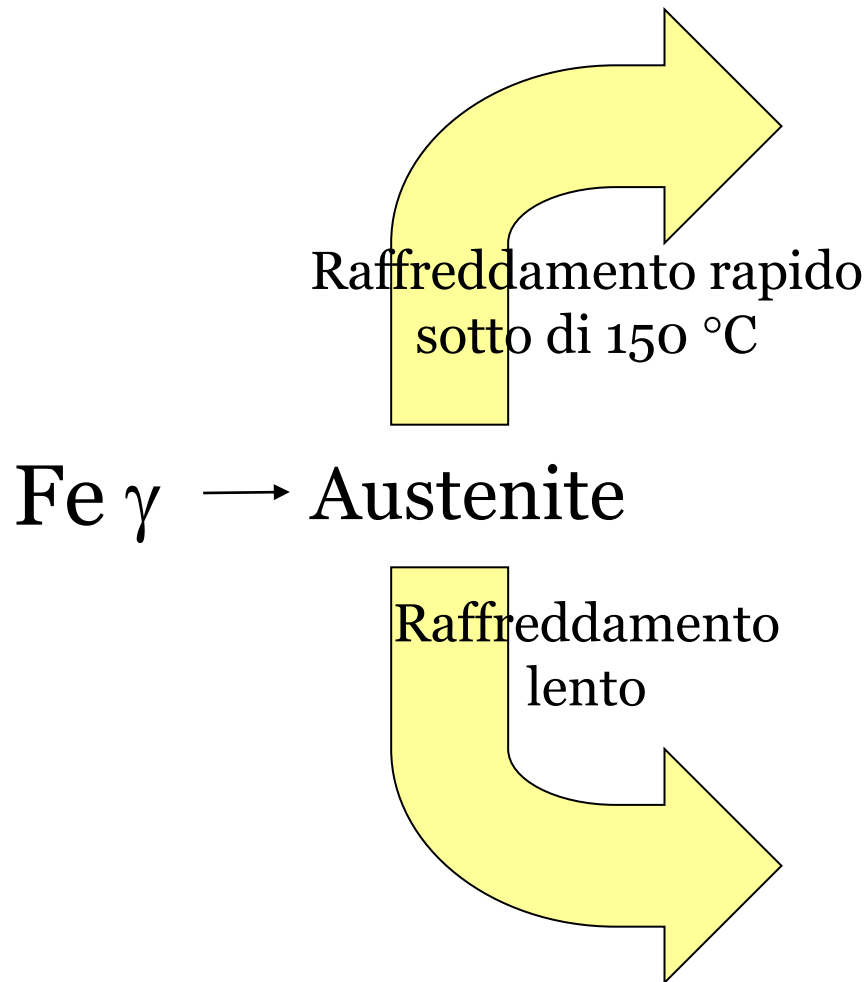
Le tre forme allotropiche ferro

La forma α (reticolo CCC): è stabile al di sotto di $910\text{ }^{\circ}\text{C}$ e può tenere disciolte solo piccolissime quantità di carbonio ($< 0,043\%$) con formazione di **ferrite- α**

La forma γ (reticolo CFC): è stabile tra 910 e $1394\text{ }^{\circ}\text{C}$ e forma con il C una soluzione solida interstiziale detta **austenite**, la cella cubica a facce centrate permette infatti l'inserimento del carbonio nell'interstizio posto al suo centro

La forma δ , stabile tra $1394\text{ }^{\circ}\text{C}$ e il punto di fusione del ferro ($1538\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Soluzioni solide interstiziali Fe-C



Martensite

È una soluzione sovrasatura di carbonio in Fe α

Possiede un reticolo tetragonale derivante dalla distorsione di quello cubico a corpo centrato del Fe α

Pearlite

È una miscela di Fe α e di carburo di ferro (Fe₃C), o cementite.

La martensite è una forma allotropica metastabile dell'acciaio, sovrassatura di carbonio, nel reticolo del ferro α .

È una fase che non sussiste in equilibrio, ma può essere ottenuta mediante congelamento strutturale dell'austenite (detta anche $\text{Fe } \gamma + \text{C}$) per brusco raffreddamento da temperature superiori a quella di austenitizzazione (variabile a seconda del contenuto in carbonio, comunque compresa tra 727°C e 912°C) fino a temperatura ambiente; si origina così un reticolo tetragonale a corpo centrato piuttosto tensionato.

A temperatura ambiente sarebbe stabile la struttura perlitica, un miscuglio di ferro alfa e cementite (Fe_3C); il raffreddamento troppo rapido, però, fa sì che la massa metallica "non riesca" ad arrangiarsi nella struttura stabile non tensionata ferritica, ma andando a ricalcare quella austenitica è altamente tensionata.

Le sue notevoli deformazioni reticolari, che ostacolano il movimento delle dislocazioni, sono la causa prima dell'indurimento.

La perlite è una struttura caratteristica delle leghe ferro-carbonio.
È costituita da un aggregato lamellare di ferrite e cementite, ottenuto dalla trasformazione diretta dell'austenite per raffreddamento al di sotto di 723 °C, sotto la quale l'austenite non è più stabile e tende a trasformarsi in una struttura stabile come la ferrite e/o la perlite.

La cementite è in realtà un composto “metastabile”, mostrando la tendenza a decomporsi secondo la reazione:



per dare ferro e grafite.

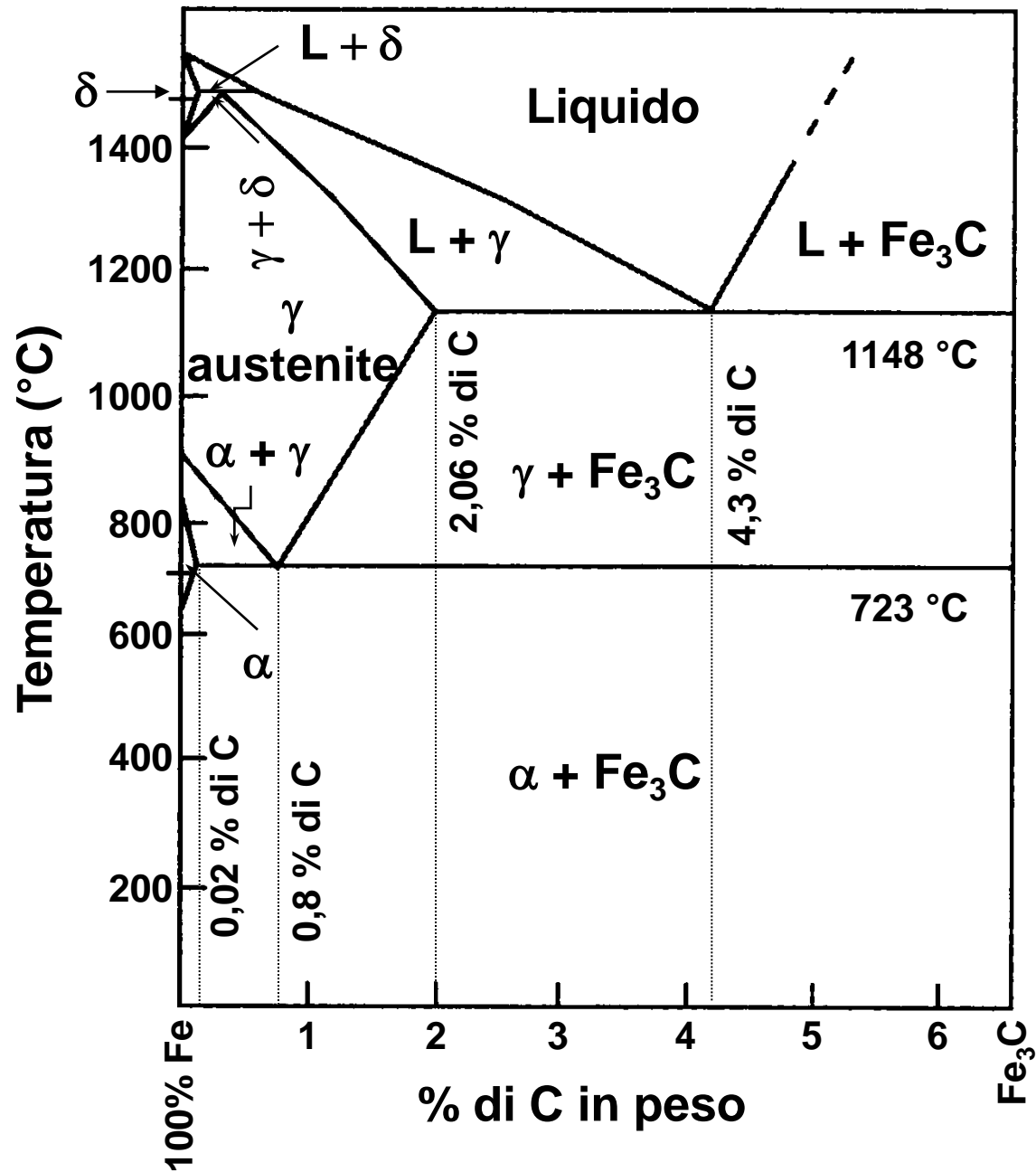
Il vero diagramma di equilibrio termodinamico è perciò il diagramma ferro-grafite.

Tuttavia la reazione di decomposizione procede in maniera estremamente lenta tale da non avere rilevanza pratica nelle normali condizioni ambientali.

Seppure il diagramma ferro-grafite rappresenti il diagramma stabile da un punto di vista termodinamico, richiederebbe velocità di raffreddamento molto lente, lontane da quelle adottate nei comuni processi tecnologici.

È per questo che si assume sempre come diagramma di riferimento il diagramma ferro-cementite (e a questo ci si riferisce quando si parla di diagramma ferro-carbonio).

Pertanto, tramite il controllo delle condizioni di raffreddamento, è possibile ottenere leghe Fe-C con strutture diverse e con proprietà fisico-meccaniche ben determinate, dette acciai al carbonio



In funzione della composizione si hanno le seguenti leghe del ferro:

- **Ferro (ferro dolce)** quando il contenuto di carbonio è nullo o comunque così piccolo da non influire, se non in modo trascurabile, sulle caratteristiche meccaniche;
- **Acciaio**: quando il contenuto di carbonio varia da 0.02% fino a circa il 2%. In base al tenore di carbonio gli acciai si suddividono ulteriormente;
- **Ghisa**: quando il contenuto di carbonio varia dal 2% fino al 4.5%. Le ghise sono caratterizzate (ad eccezione della ghisa bianca) dalla più o meno accentuata presenza di carbonio grafite.

Il ferro puro esiste in due forme diverse: fino a 910°C la forma cristallina stabile è chiamata ferro α , con struttura CCC

A 910°C avviene la transizione ad una struttura CFC detta ferro γ , che a 1401°C assume una nuova struttura CCC (ferro δ)

Le soluzioni di carbonio nella struttura del ferro sono chiamate ferrite

Il ferro α è capace di sciogliere una quantità molto piccola di carbonio: 0.036% a 723°C

Nel diagramma ferro-carbonio indicato il diagramma stabile Fe-C (grafite), accanto al diagramma metastabile Fe-Fe₃C (cementite)

La termodinamica dice quali siano i composti più stabili: però, per ragioni cinetiche, si formano composti metastabili

La cementite é metastabile rispetto a ferrite e grafite, fasi nelle quali tende a decomporsi: data tuttavia la piccola differenza di energia libera tra i due sistemi, la cementite si forma facilmente per raffreddamento di liquidi opportuni; la tendenza alla formazione di grafite si manifesta generalmente solo per alti tenori di carbonio, però trovandosi in parte sotto forma grafitica e in parte come cementite

È evidente che un raffreddamento molto lento (situazione che permette di raggiungere condizioni di equilibrio stabili) favorirà, a parità di tutti gli altri fattori influenti, la formazione di grafite

Anche la presenza di elementi grafitizzanti (silicio e, in minor misura, il nichel, l'alluminio ed altri) agirà nel medesimo senso

Un rapido raffreddamento e la presenza di elementi capaci di formare carburi o di entrare in soluzione solida con la cementite (titanio, niobio, vanadio, tungsteno, molibdeno, cromo e manganese), potranno viceversa impedire la formazione di grafite anche in leghe ad elevato tenore di carbonio

Acciaio

Lega di ferro contenente tra 0.8 e ≈ 2 % di carbonio

Si ottiene attraverso processi di affinazione liquida o solida della ghisa

È malleabile e tenace

Contiene altri elementi quali Si (0-5%), Mn (0,3-15%), Cr, Ni, V, W, Mo etc.

Impurezze dannose: S, P, O

Ghisa

Lega di ferro con contenuto più elevato in carbonio (2 - 4%)

È di facile colabilità, ma è molto fragile

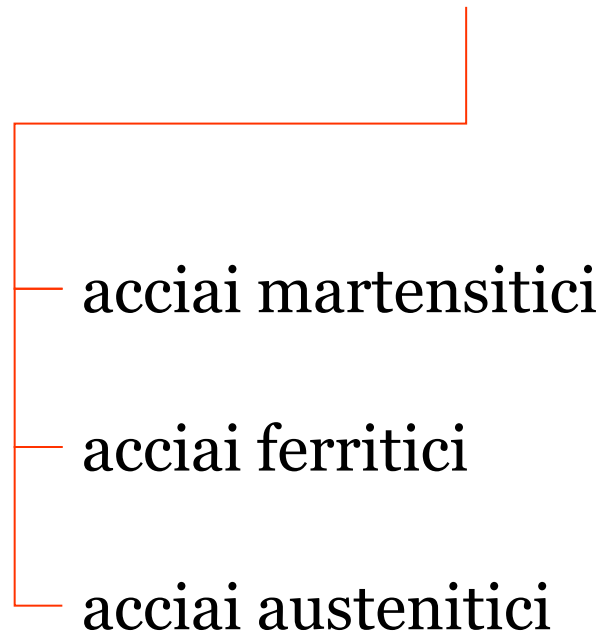
Acciai inossidabili

Sono acciai di particolare resistenza agli agenti chimici e atmosferici

Gli elementi di lega più importanti sono:

- ❑ **cromo** contenuto sempre in percentuali $>10\%$ (maggiore componente);
- ❑ il cromo è di per sé elemento reattivo, ma sia il metallo puro che le sue leghe possono essere passivati con ottimi risultati di resistenza alla corrosione;
- ❑ Ni, Mo, Cu

Classificazione gli acciai inossidabili in base alla microstruttura



acciai inossidabili

Acciai inossidabili per uso biomedico

Il primo impiegato è stato il 18-8 o, secondo una più moderna classificazione, tipo 302

Questo acciaio è più resistente alla corrosione di quello al vanadio, che non viene più usato per le protesi a causa della non adeguata resistenza alla corrosione

Successivamente è stato introdotto il 18-8S Mo, denominato 316, contenente **molibdeno** che lo rende più resistente all'acqua salata: la presenza di molibdeno risulta efficace come protezione contro la corrosione per vaiolatura

Negli anni '50 è stato introdotto il 316L, che contiene meno carbonio (0.03% invece di 0.08%) ed è ancora più resistente all'ambiente salino

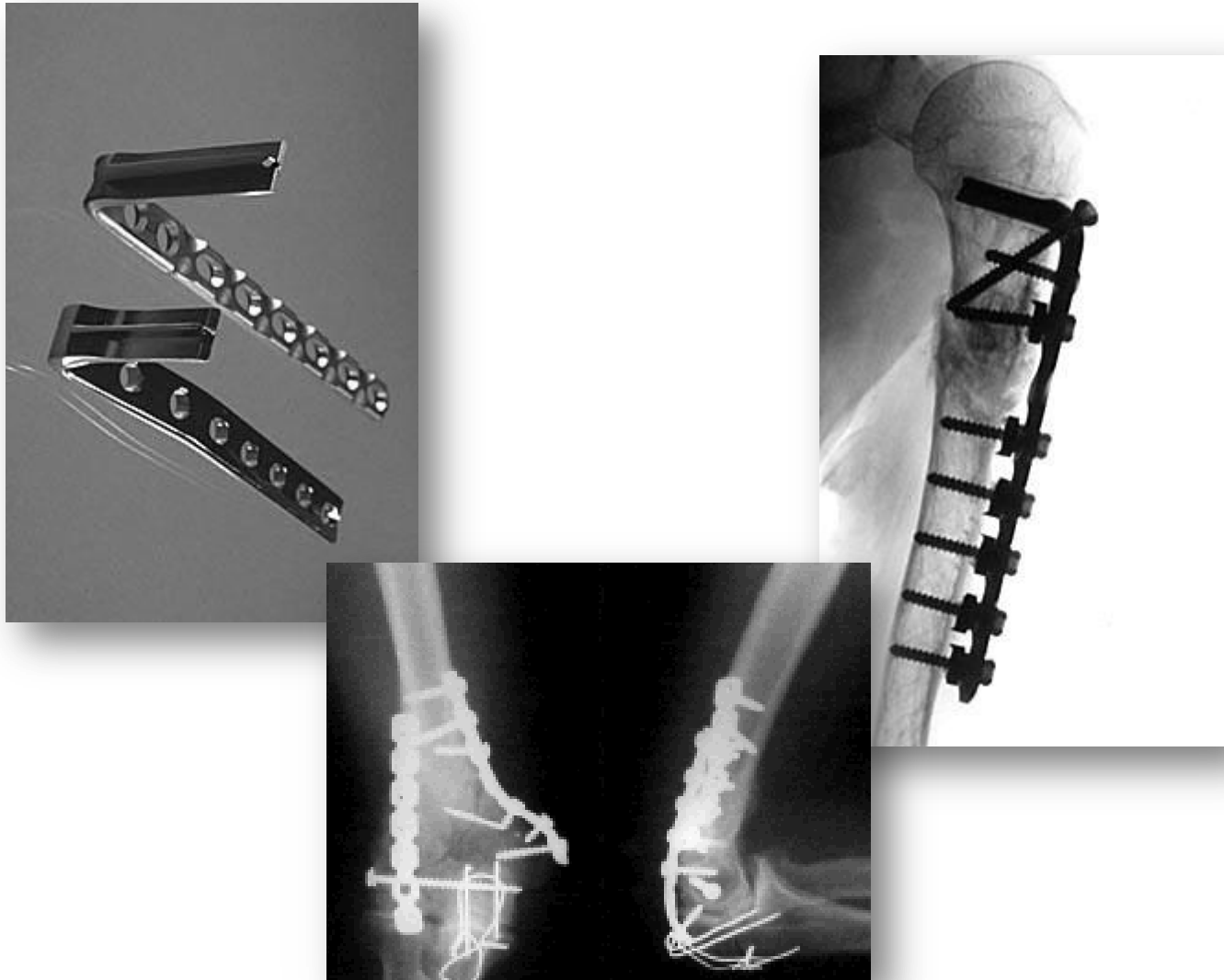
Sia il 316 che il 316L:

- ❑ sono acciai austenitici che non possono essere induriti a caldo, ma solo con lavorazioni a freddo;
- ❑ sono non magnetici e presentano la maggiore resistenza alla corrosione

Biocompatibilità degli acciai inossidabili

Anche il 316L, l'acciaio più resistente, può subire corrosione all'interno del corpo in particolari situazioni di grande tensione e carenza di ossigeno

Viene comunque usato per protesi temporanee come piastre, viti, e chiodi per l'anca





Il chiodo omerale è realizzato
in Acciaio Inox AISI 316 L

Il chiodo è concepito per il
trattamento delle fratture
dell'omero

Il SEM (Stabilizzatore Esterno Modulare) è stato concepito per avere:

- pochi elementi ad elevata modularità, in Acciaio AISI 316 L;
- applicabilità anche con semplici fili di Kirschner di piccole dimensioni.



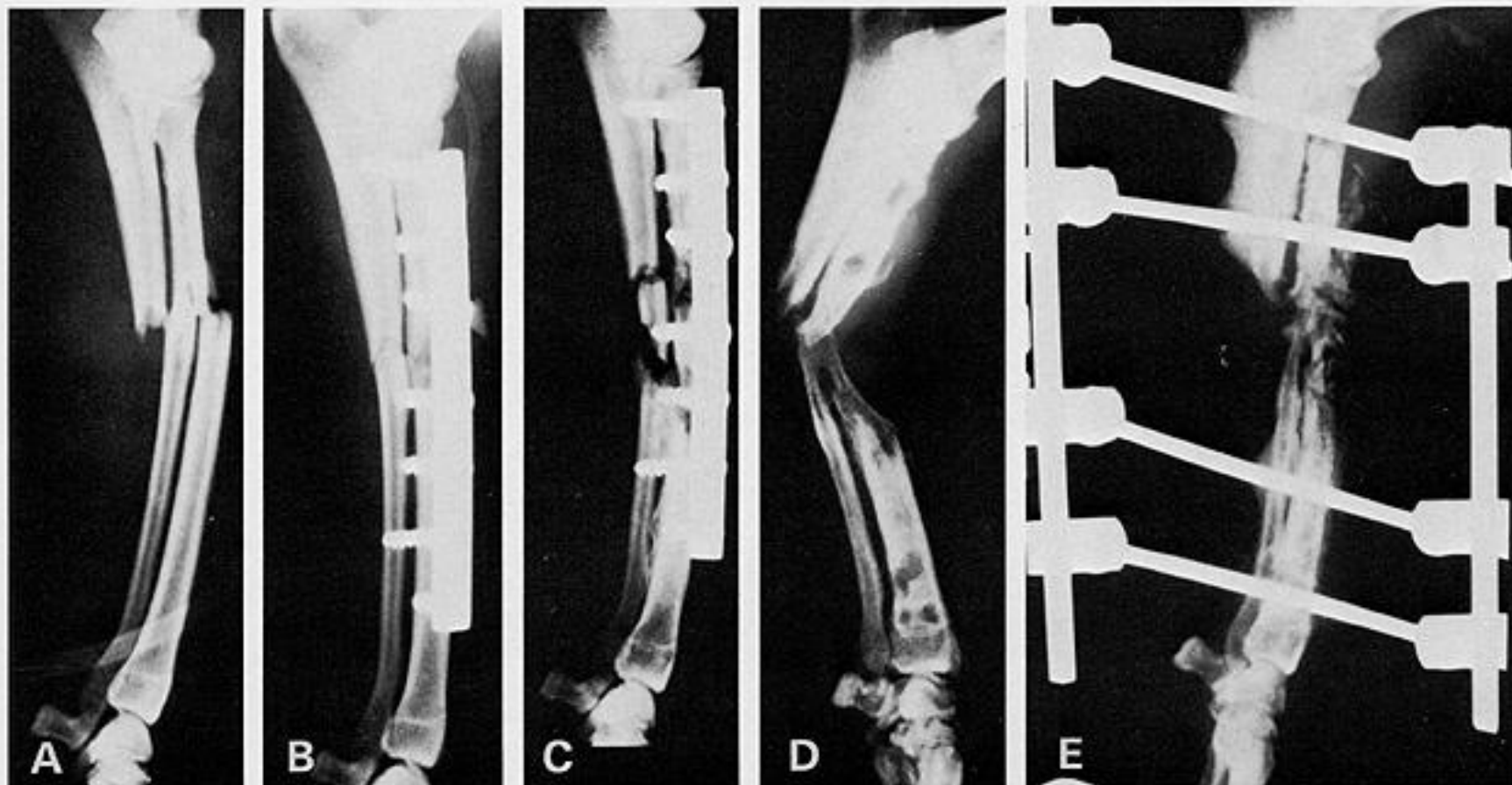


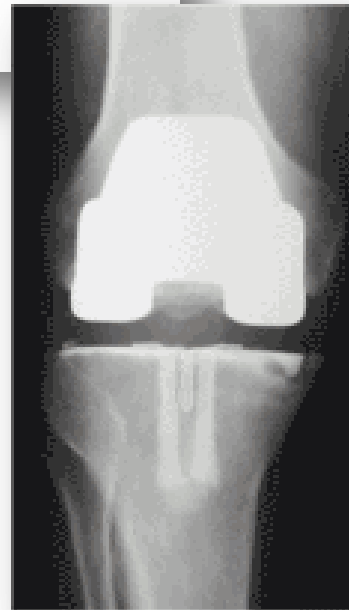
FIG. 37-5 Lateral radiographs of an open fracture of the radius and ulna (A) that was treated with a plate and screws (B). Infection and loosening of the implant necessitated several revisions of the procedure (C). The infected nonunion is seen about 6 months later (D). A full-frame external skeletal fixation was used in combination with multiple cancellous bone grafts to heal the fracture (E). This radiograph was taken 30 weeks after the fracture occurred. The frame was removed 53 weeks after the original injury; the result was a healed radial and ulnar fracture.

leghe di cobalto

Esistono due tipi principali di leghe a base di cobalto:

- ❑ la lega **cobalto/cromo/molibdeno**, che viene generalmente lavorata con metodi di colata/fusione;
- ❑ la lega **cobalto/nickel/cromo/molibdeno**, che viene generalmente lavorata per forgiatura (deformazione plastica a caldo)

Queste leghe sono state usate per decenni per protesi dentali e, più recentemente, per protesi sottoposte a carichi elevati, come quelle del ginocchio e dell'anca



Composizione chimica delle leghe di cobalto utilizzate come biomateriali (dati ASTM)

Elemento	%					
	Co-Cr-Mo (F75)		Co-Cr-W-Ni (F90)		Co-Ni-Cr-Mo (F562)	
	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
Cr	27,0	30,00	19,00	21,00	19,0	21,000
Mo	5,0	7,00	-	-	9,0	10,500
Ni	-	2,5 0	9,00	11,00	33,0	37,000
Fe	-	0,75	-	3,00	-	1,000
C	-	0,35	0,05	0,15	-	0,025
Si	-	1,00	-	1,00	-	0,150
Mn	-	1,00	-	2,00	-	0,150
W	-	-	14,0	16,0	-	-
P	-	-	-	-	-	0,015
S	-	-	-	-	-	0,010
Ti	-	-	-	-	-	1,000
Co	Resto					

Proprietà meccaniche delle leghe di cobalto utilizzate come biomateriali

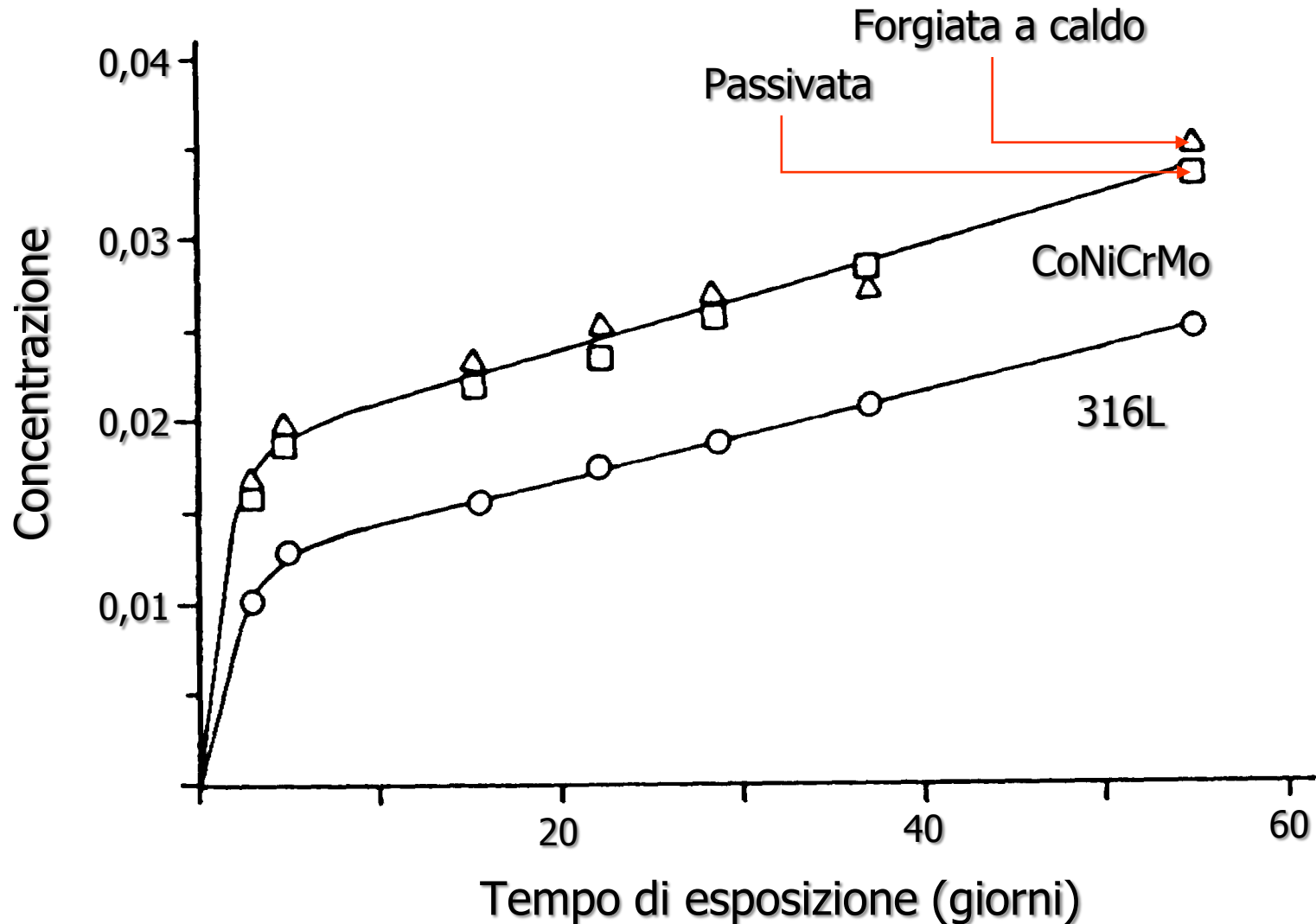
Proprietà	Co-Cr-Mo (F75)	Co-Cr-W- Ni (F90)	Co-Ni-Cr-Mo (F562)		
			Solubilizzato	Lavorato a freddo	Completamente temprato
Carico a rottura (MPa)	655	860	795-1000	1790	600
Carico di snervamento (MPa)	450	310	240-655	1585	276
Allungamento a rottura (%)	8	10	50,0	8,0	50
Strizione a rottura (%)	8	-	65,0	35,0	65
Carico ad usura (MPa)	310	-	-	-	340

Caratteristiche delle leghe di cobalto

Sia la lega colabile-fondibile cobalto/cromo/molibdeno che la lega forgiabile cobalto/nichel/cromo molibdeno mostrano eccellente resistenza alla corrosione e velocità di rilascio di ioni Ni praticamente uguale a quella degli acciai 316L, nonostante contengano una quantità di nickel tre volte maggiore

La lega cobalto/cromo/molibdeno è particolarmente sensibile alla lavorazione a freddo (indurimento): quindi, le normali procedure usate con gli altri metalli non possono essere impiegate, e si usa il metodo a cera persa

Confronto tra il rilascio di ioni Ni dalle leghe Co-Ni-Cr-Mo e dell'acciaio inox 316L



Tra le leghe cobalto/nichel/cromo molibdeno, quella che contiene circa il 35% sia di cobalto che di nickel è una delle più promettenti, in particolare a motivo della sua resistenza alla corrosione salina, anche sotto sforzo

La lavorazione a freddo ne aumenta poi la resistenza in modo considerevole

Tuttavia, ci sono notevoli difficoltà nel produrre con tecniche a freddo impianti di dimensioni notevoli, come gli steli delle protesi articolari dell'anca; di conseguenza, per questo tipo di protesi si deve ricorrere alla forgiatura a caldo

Le superiori qualità di resistenza alla fatica delle leghe cobalto/nichel/cromo molibdeno forgiate a caldo, rendono i materiali particolarmente adatti nelle applicazioni che richiedono lunga durata senza presentare fenomeni di frattura o fatica del metallo, come è proprio il caso dello stelo delle protesi d'anca

Questi vantaggi sono particolarmente significativi qualora sia necessario sostituire la protesi, poiché risulta molto difficile rimuovere frammenti del vecchio impianto che deve essere saldamente inserito in profondità nel canale midollare

Le leghe cobalto/nickel/cromo/molibdeno non sono invece consigliate per le zone superficiali di contatto di protesi di giuntura, a causa dello scarso potere di scorrimento che questo materiale presenta sia in contatto con se stesso che con altri materiali

Da osservare che le proprietà di resistenza all'abrasione delle leghe cobalto/nickel/cromo/molibdeno sono simili a quelle delle leghe cobalto/cromo/molibdeno ottenute per fusione

Anche per le leghe del cobalto, l'aumento della resistenza è accompagnato da una diminuzione della duttilità