

# **BIOMATERIALI METALLICI**

## **Seconda parte**

**metalli e leghe dentali**

# leghe del mercurio

Biomateriali metallici – seconda parte

## **Amalgame**

il mercurio, liquido a temperatura ambiente, può reagire con altri metalli (argento e stagno), formando una massa plastica che indurisce progressivamente nel tempo



→ questo materiale è chiamato **amalgama** ed è una lega nella quale uno dei componenti è il mercurio

le amalgame, in particolare l'**amalgama d'argento**, erano i materiali più largamente usati dai dentisti di tutto il mondo per la ricostruzione dei denti posteriori, dato che possono essere facilmente “impaccati” nelle cavità dentali

materiale di partenza:

lega solida in forma particolata  
composta da almeno il 65% di **argento**  
e non più del 29% di **stagno**, 6% di  
**rame**, 2% di **zinco** e 3% di **mercurio**

- viene mescolata con del mercurio in  
un tritatore meccanico
- il materiale che ne risulta viene  
pressato nella cavità dentale  
preparata in precedenza

raggiunge un quarto della consistenza  
finale dopo un'ora e risulta  
completamente solidificata dopo un  
giorno

**pregi delle amalgame:**

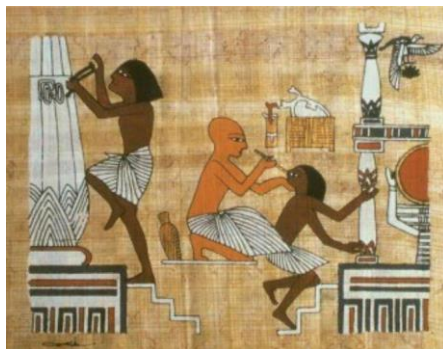
- ottimo sigillo marginale
- facilità di utilizzo
- lunga durata
- lunga esperienza clinica
- basso costo della riparazione

**difetti delle amalgame:**

- il colore non si mimetizza con il dente
- necessità di eseguire preparazioni di cavità ritentive ed in un certo senso “demolitive”, dato che l’amalgama non possiede la capacità di legarsi alla struttura dentale
- potenziale tossicità dovuta alla presenza di mercurio

# altri materiali usati in odontoiatria: oro e leghe

Biomateriali metallici – seconda parte



## Oro

- ☐ eccellente resistenza alla corrosione
- ☐ proprietà meccaniche mediocri



## le leghe dell'oro

- ❑ **Cu** e **Pt** aumentano la resistenza meccanica (massimo 4% di Pt per non aumentare troppo il punto di fusione)
- ❑ **Ag** compensa il colore del rame
- ❑ **Zn** può essere aggiunto in piccole quantità per abbassare il punto di fusione e per neutralizzare gli ossidi che si formano durante la fusione
- ❑ ci sono, infine, leghe morbide che devono contenere più dell'85% d'oro: vengono usate per le corone e per le capsule, che sono soggette a pressioni ed usura molto superiori

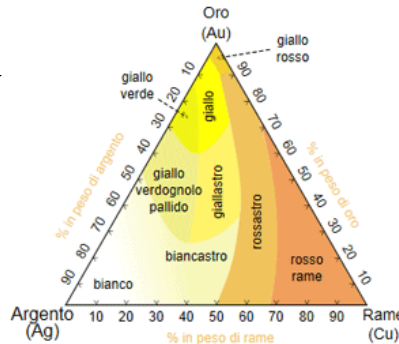


Diagramma di fase ternario delle leghe Ag-Au-Cu.

## Tecniche di lavorazione

- ❑ **colata**
  - si utilizza una matrice di un materiale capace di tollerare le alte temperature, come il gesso
  - la matrice viene ottenuta a partire da un'impronta di cera presa dalla cavità del dente mentre al paziente è applicato nel frattempo un riempitivo temporaneo della cavità dentale
  - sono impiegate leghe d'oro di varia composizione, dal momento che queste hanno proprietà meccaniche superiori a quelle dell'oro puro pur mantenendo la resistenza alla corrosione (almeno il 75% in peso d'oro ed altri metalli nobili)

### ❑ **malleating**

- le otturazioni sono formate direttamente nella cavità stessa utilizzando come materiale foglie sottili d'oro puro: i foglietti vengono saldati insieme comprimendoli a temperatura ambiente
- l'unione tra gli strati metallici è provocata dalla diffusione termica degli atomi da uno strato all'altro  
→ è necessario un contatto molto intimo tra i fogli ed è importantissimo evitare contaminazioni
- dato che l'oro metallico puro è molto morbido, questo tipo di protesi è necessariamente limitato ad aree non soggette a tensioni troppo forti



**altri biomateriali metallici  
applicati in casi particolari**

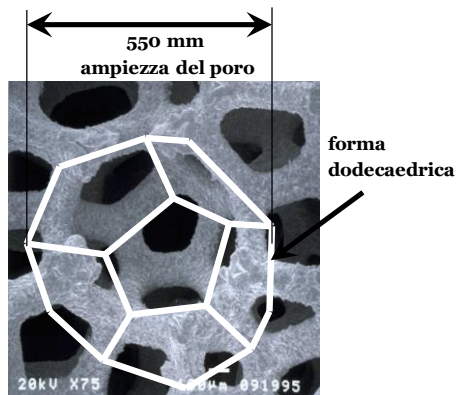
## Tantalio

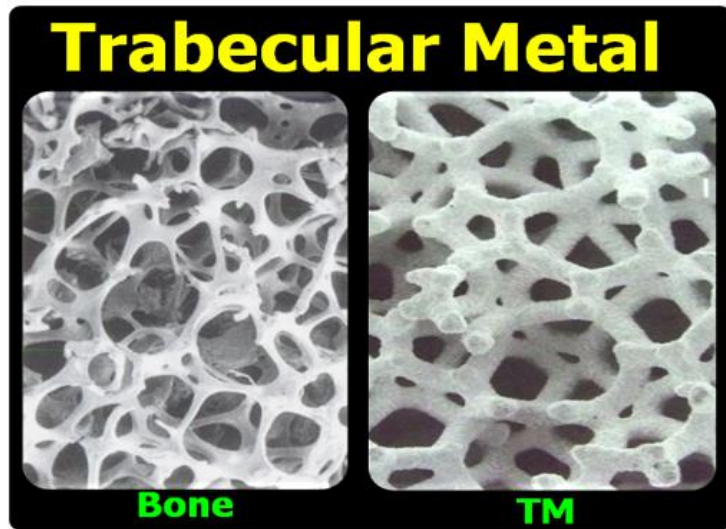


- ❑ il tantalio è stato studiato per protesi su modelli animali  
→ ha dimostrato di possedere elevata biocompatibilità
- ❑ tuttavia, a causa delle scarse proprietà meccaniche e della elevata densità ( $16.6 \text{ g/cm}^3$ ) ha trovato solo limitato impiego nella fabbricazione di fili di sutura utilizzati in chirurgia plastica ed in neurochirurgia

## metallo trabecolare

- ❑ costituito da **tantalio** (98%) e da carbonio vetroso (2%)
- ❑ si ottiene attraverso l'infiltrazione ed il successivo deposito dei vapori di gas tantalio su un reticolato di carbonio vetroso
- ❑ è utilizzato nella produzione di componenti protesici in virtù della "porosità" ottimizzata, favorisce l'integrazione con il tessuto osseo



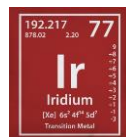
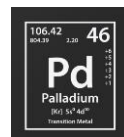




## Platino

PGMs (Platinum Group Metals)

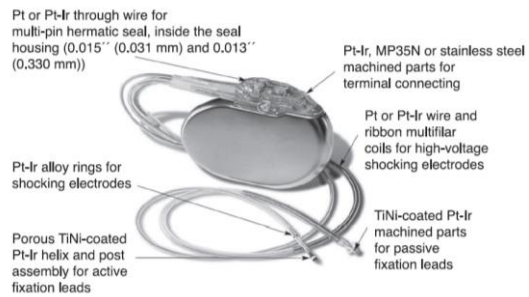
- **Palladio**
- **Iridio**



- ☐ eccezionale resistenza alla corrosione
- ☐ proprietà meccaniche scadenti
- ☐ vengono usati sotto forma di leghe per fabbricare dispositivi medici elettronici e loro componenti, adatti all'impianto permanente in vivo, sfruttandone la resistenza alla corrosione ed i bassi potenziali di soglia



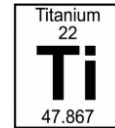
microcomponenti per applicazioni  
in dispositivi biomedici



defibrillatore cardiaco impiantabile

# titanio e leghe del titanio

## caratteristiche del titanio



### ☐ leggerezza

pesa 40% meno dell'acciaio

ha una densità di  $4.5 \text{ g/cm}^3$

contro  $7.9 \text{ g/cm}^3$  per l'acciaio,  $8.3 \text{ g/cm}^3$  per il Vitalium®  
(lega Co/Cr/Mo) e  $9.2 \text{ g/cm}^3$  per le leghe Co/Ni/Cr/Mo

### ☐ eccellenti proprietà meccaniche

### ☐ scarsa tossicità

### ☐ ottima biocompatibilità

### ☐ assenza di proprietà magnetiche

### ☐ buona trasmissione del calore

### ☐ buona resistenza agli acidi

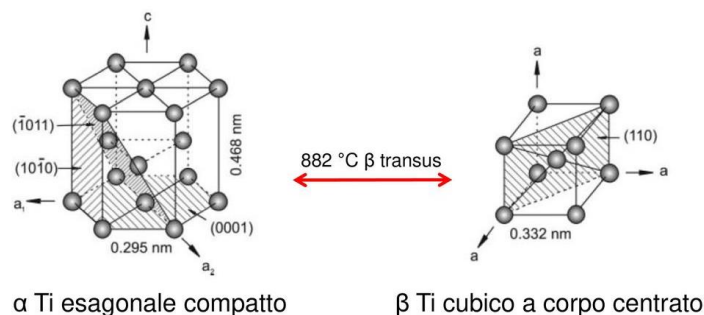
## Forme allotropiche del titanio

### ☐ $\alpha$ -Ti

stabile fino a  $882^\circ \text{C}$ , reticolo esagonale compatto

### ☐ $\beta$ -Ti

stabile a  $T > 882^\circ \text{C}$ , reticolo cubico a corpo centrato

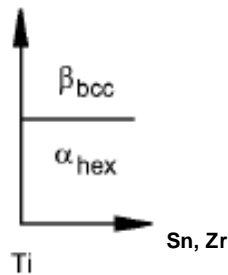


## Leghe del titanio

gli alliganti del titanio vengono classificati in base all'influenza che esercitano sulla transizione  $\alpha \rightarrow \beta$

### □ elementi neutri

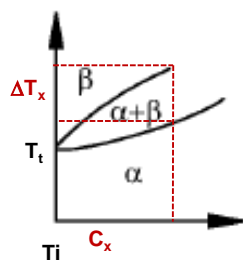
non hanno influenza sulla temperatura di transizione



### □ elementi $\alpha$ stabilizzanti

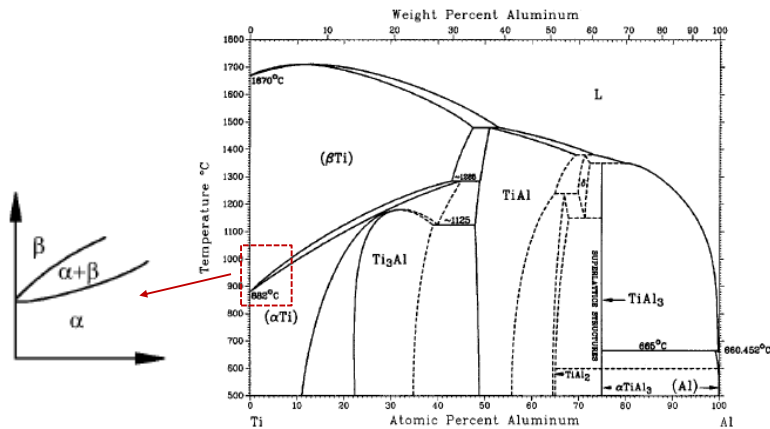
l'aggiunta degli alliganti comporta un aumento della temperatura della transizione  $\alpha \rightarrow \beta$  rispetto a quella del titanio puro

nel caso delle leghe, si ha un intervallo di temperature



gli elementi  $\alpha$  stabilizzanti possono essere di due tipi:

- interstiziali (O, C, N)
- sostituzionali (*alluminio*)

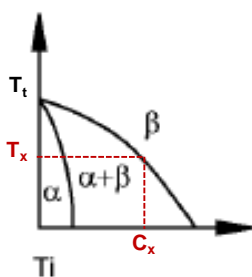


### diagramma di fase Ti-Al

il fatto che l'alluminio stabilizzi la fase  $\alpha$  è parzialmente spiegato dal fatto che l'alluminio ha un reticolo CFC il cui fattore di impaccamento è lo stesso del reticolo HCP del  $\alpha$ -Ti

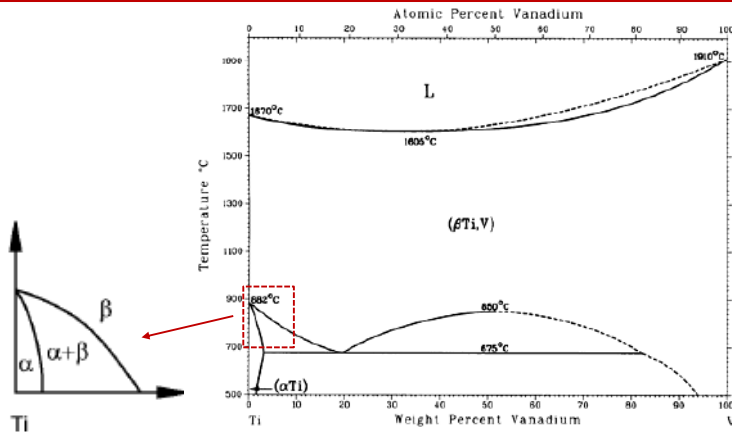
### □ elementi $\beta$ stabilizzanti

l'aggiunta degli alliganti abbassa la temperatura della transizione  $\alpha \rightarrow \beta$  rispetto a quella del titanio puro



gli elementi  $\beta$  stabilizzanti possono essere di due tipi:

- isomorfi (vanadio, molibdeno, niobio)  $\rightarrow$  la completa trasformazione  $\alpha \rightarrow \beta$  termina a T minore, il campo di stabilità della fase  $\beta$  è ampliato
- eutetoidi (non formano composti intermetallici)



### diagramma di fase Ti-V

la grande solubilità del vanadio nella fase  $\beta$  si spiega con il fatto che sia il vanadio che il  $\beta$ -Ti titanio hanno la stessa struttura CCC

- ❑ nella fabbricazione di protesi possono essere utilizzate quattro diverse qualità di titanio metallico, che differiscono tra loro per i contenuti di **ossigeno**, **ferro** e **azoto**, i cui valori devono essere attentamente controllati → soprattutto il contenuto d'ossigeno ha una grande influenza sulla duttilità e sulla resistenza del metallo
- ❑ esiste praticamente una sola lega a base di titanio diffusamente utilizzata in applicazioni biomediche è denominata **Ti6Al4V**  
contiene 5.5-6.5% di alluminio e 3.5-4.5% di vanadio

Biomateriali metallici – seconda parte

Composizione chimica del titanio e delle sua lega Ti6Al4V, ASTM F67, F136

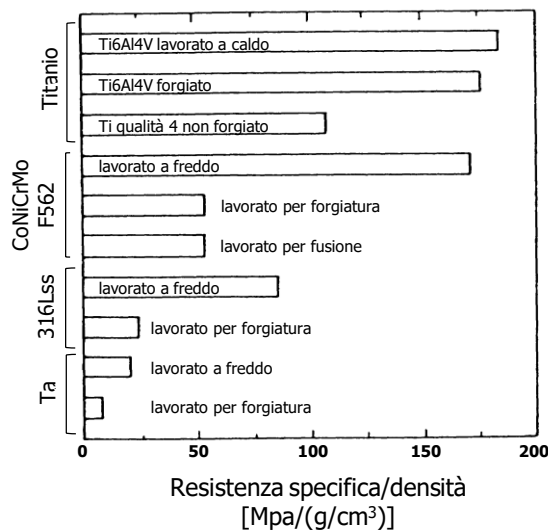
| Elemento | Titanio   |           |           |           | Leghe di Titanio |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------|
|          | Qualità 1 | Qualità 2 | Qualità 3 | Qualità 4 | Ti6Al4V          |
| N        | 0,03      | 0,03      | 0,05      | 0,05      | 0,05             |
| C        | 0,10      | 0,10      | 0,10      | 0,10      | 0,08             |
| H        | 0,015     | 0,015     | 0,015     | 0,015     | 0,0125           |
| Fe       | 0,20      | 0,30      | 0,30      | 0,50      | 0,25             |
| O        | 0,180     | 0,25      | 0,35      | 0,40      | 0,13             |
| Ti       |           |           | Resto     |           |                  |

Biomateriali – Laurea Triennale in Ingegneria Biomedica

29

| Biomateriali metallici – seconda parte                                      |           |           |           |           |                  |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------|
|   |           |           |           |           |                  |
| <b>Proprietà meccaniche del titanio e delle sua lega Ti6Al4V, ASTM F136</b> |           |           |           |           |                  |
| Proprietà   | Titanio   |           |           |           | Leghe di Titanio |
|   | Qualità 1 | Qualità 2 | Qualità 3 | Qualità 4 | Ti6Al4V          |
| Carico a rottura (MPa)  | 240       | 345       | 450       | 550       | 860              |
| Carico di snervamento (MPa)   | 170       | 275       | 380       | 485       | 795              |
| Allungamento a rottura (%)  | 24        | 20        | 18        | 15        | 10               |
| Strizione a rottura (%)   | 30        | 30        | 30        | 25        | 25               |
|   |           |           |           |           |                  |
| Biomateriali – Laurea Triennale in Ingegneria Biomedica                     |           |           |           |           | 30               |

- ❑ tra le proprietà meccaniche del titanio commerciale e della lega Ti6Al4V, vi è un **modulo elastico** (100-110 GPa) che risulta circa la metà di quello delle leghe del cobalto
- ❑ altre caratteristiche dipendono poi dalle **impurezze** contenute nel materiale, il cui aumento innalza la resistenza e riduce la duttilità
- ❑ la **resistenza meccanica** del titanio e delle leghe varia da valori molto inferiori a quelli dell'acciaio 316, o delle leghe a base di cobalto, a valori quasi uguali a quelli dell'acciaio inox temprato e delle leghe Co/Cr/Mo



→ se si considera la **resistenza specifica** (resistenza su densità), risulta che la lega di titanio presenta valori maggiori rispetto a qualsiasi altro materiale usato per le protesi



## biocompatibilità

- ❑ la risposta infiammatoria dei tessuti al contatto con il titanio risulta modesta ed il **titanio** è pertanto considerato come il più biocompatibile fra tutti i metalli
- ❑ il titanio puro possiede caratteristiche migliori rispetto a quelle esibite dalle leghe che contengono elementi tossici come l'alluminio ed il vanadio
  - il titanio e i prodotti formati a seguito del rilascio di suoi ioni sono considerati non-tossici
  - alcune gravi patologie sono associate all'accumulo di **alluminio**
  - il rilascio di **vanadio** risulta responsabile di fenomeni di carcinogenesi

## limitazioni

- ❑ il titanio ha una **scarsa resistenza al taglio** e tende a grippare quando entra in contatto di scorrimento con se stesso o con altri metalli
  - meno adatto alla costruzione di piastre o simili
- ❑ le superfici esposte all'attrito vengono rivestite con altri materiali  
(è classico il caso delle protesi articolari in titanio, o in lega di titanio, rivestite con materiale ceramico)

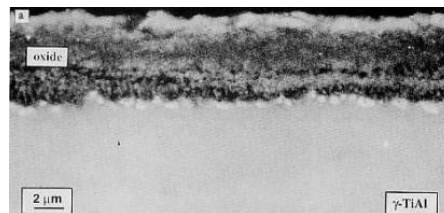
## lavorazione del titanio

- ❑ il titanio è un elemento molto reattivo alle alte temperature: brucia con facilità in presenza d'ossigeno e l'ossigeno diffonde rapidamente nel titanio rendendolo fragile
- la lavorazione ad alta T va realizzata in **atmosfera inerte**
- ogni operazione di lavorazione o forgiatura a caldo deve essere condotta al di sotto dei 925 °C
- una procedura alternativa consiste nella lavorazione tramite il sistema di **fusione sotto vuoto**
- nelle lavorazioni a macchina a temperatura ambiente, sono necessari attrezzi molto affilati e velocità basse d'esercizio (altrimenti il materiale tende a grippare a contatto con gli utensili usati per il taglio)
- possibilità di **lavorazione elettrochimica**

## passivazione del Titanio

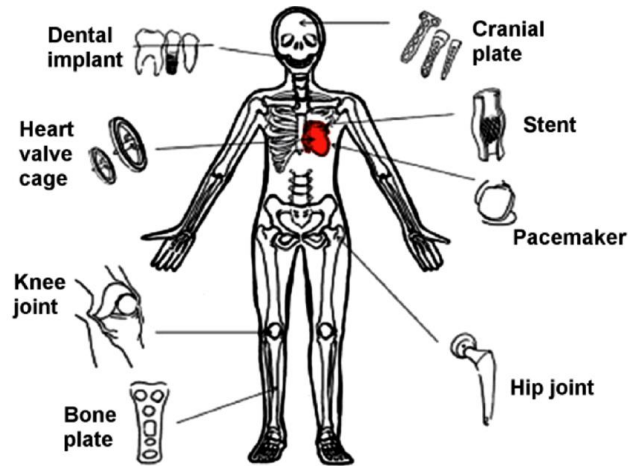
le superfici di titanio esposte all'aria si ricoprono spontaneamente di uno strato di biossido ( $\text{TiO}_2$ ) dello spessore di 3-6 nm

→ questo fenomeno è denominato **passivazione**



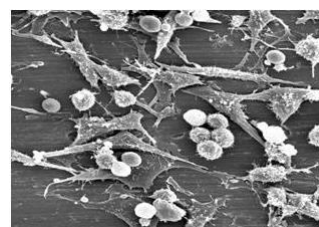
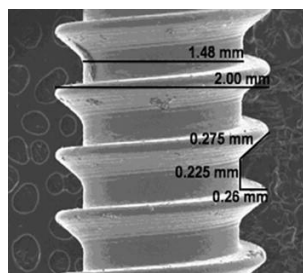
la passivazione conferisce al titanio e alle leghe una elevata resistenza alla corrosione, assai maggiore di quella di molti altri metalli e leghe

il titanio e le sue leghe considerati materiali di uso comune nella chirurgia orale, maxillo-facciale ed ortopedica



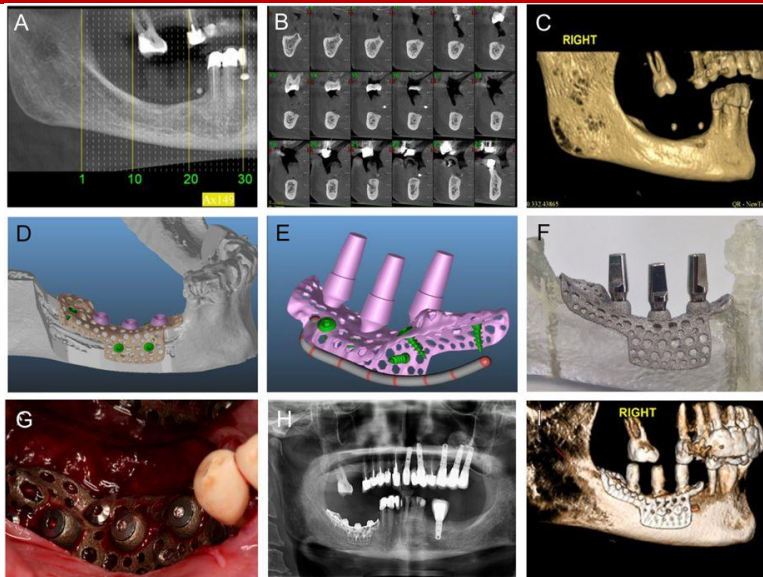
applicazioni biomediche del titanio e delle leghe di titanio

il titanio puro viene utilizzato prevalentemente nel settore dentale



crescita cellulare dopo 24 h su superficie di impianto dentale in Ti





D. J. Cohen et al., Novel osteogenic ti-6al-4v device for restoration of dental function in patients with large bone deficiencies: design, development and implementation, Scientific Reports, 6, 20493 (2016)

il titanio e le leghe sono largamente utilizzati per produrre:

- ☐ pompe cardiache artificiali
- ☐ involucri per pace-maker
- ☐ parti di valvole cardiache
- ☐ viti
- ☐ protesi articolari

le leghe di titanio, che presentano migliori caratteristiche meccaniche, vengono preferite nella chirurgia ortopedica

la **vite cannulata SST**, utilizzata riduzione delle fratture delle epifisi ossee, è realizzata in lega di Titanio Ti6Al4V, materiale che consente il monitoraggio mediante risonanza magnetica



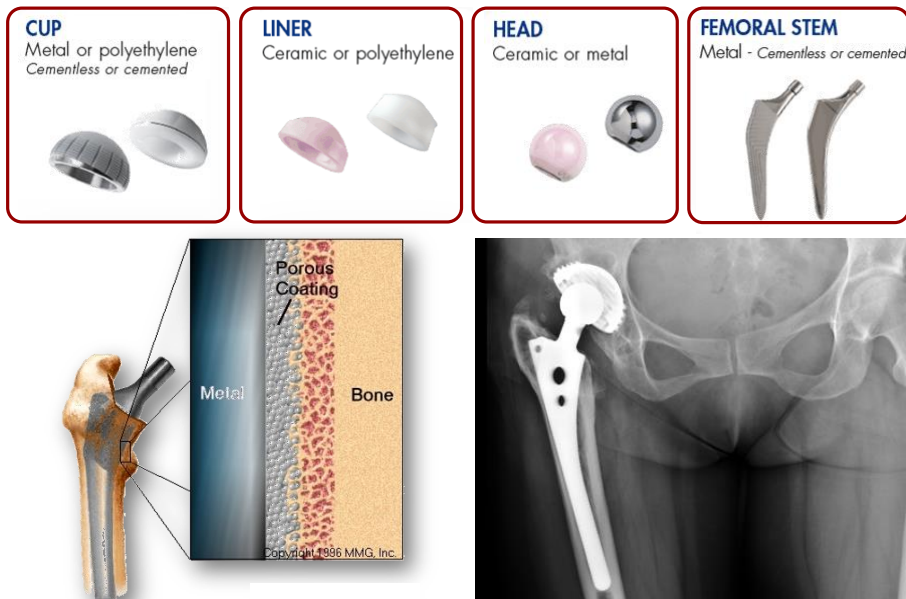
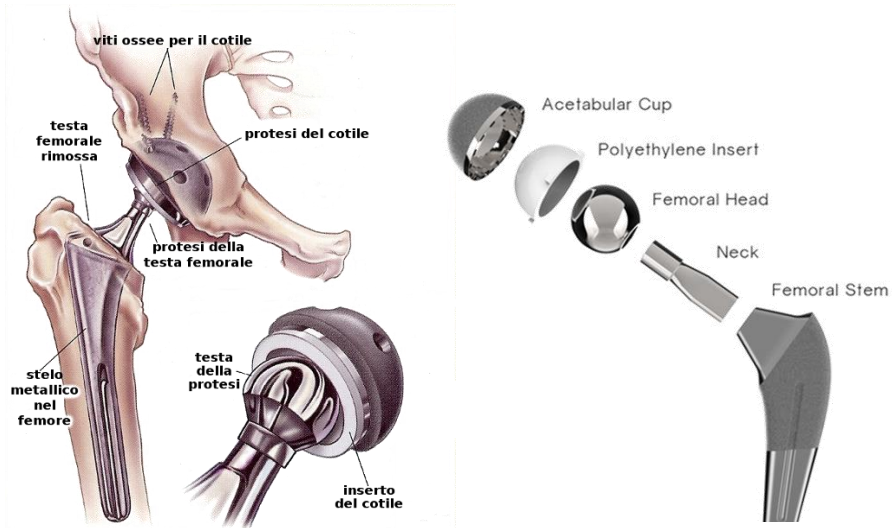
|   |   |  |  |  |   |  |  |
|---|---|--|--|--|---|--|--|
|  <p><b>ORIENTABILE</b><br/>Compressione e adattabilità alla superficie ossea: la geometria della testa consente alla rondella un appoggio completo</p> |  <p><b>INTEGRATA</b><br/>Fissazione sicura e rimozione facile: la rondella integrata sulla testa rimane solida alla vite</p> |  <p><b>AVANZAMENTO RAPIDO</b><br/>Inserimento più veloce rispetto alle viti standard: filetto a doppio passo (viti ø6.5 mm e ø7.5 mm)</p> |  <table border="0"> <tr> <td><b>1</b> Geometria punta autoflettante per semplificare l'impianto</td> <td><b>2</b> Tagliente posteriore per facilitare la rimozione</td> <td><b>3</b> Smooth surface: trattamento superficiale per limitare l'osteointegrazione</td> <td><b>4</b> Vite cannulata: maggiore precisione d'inserimento</td> </tr> </table> | <b>1</b> Geometria punta autoflettante per semplificare l'impianto | <b>2</b> Tagliente posteriore per facilitare la rimozione | <b>3</b> Smooth surface: trattamento superficiale per limitare l'osteointegrazione | <b>4</b> Vite cannulata: maggiore precisione d'inserimento |
| <b>1</b> Geometria punta autoflettante per semplificare l'impianto  | <b>2</b> Tagliente posteriore per facilitare la rimozione   | <b>3</b> Smooth surface: trattamento superficiale per limitare l'osteointegrazione   | <b>4</b> Vite cannulata: maggiore precisione d'inserimento   |  |   |  |  |

la **protesi trapezio-metacarpale Tripodal**, non cementata, è composta:

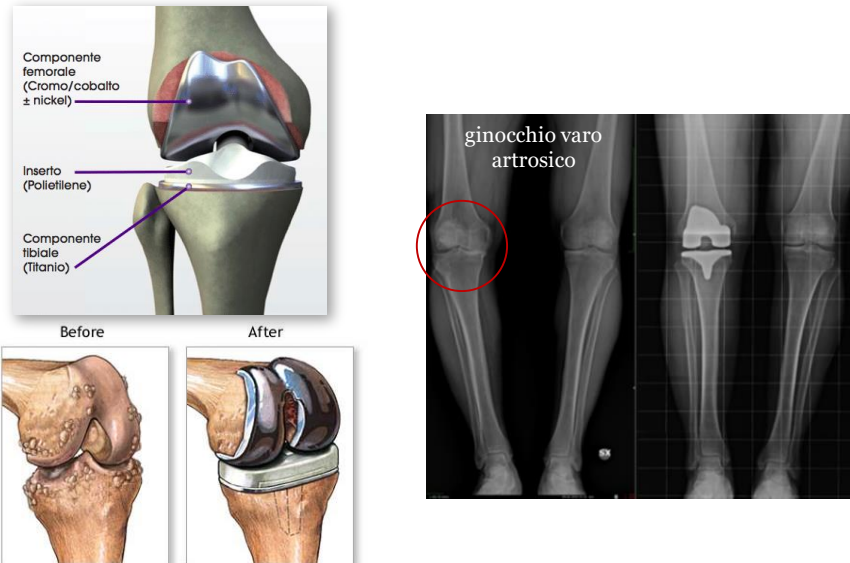
- componente distale in lega di Titanio Ti6Al4V a stelo bifido e parte articolare sferica
- componente prossimale costituita da una coppetta in polietilene ancorata ad una cupola bipolare



## la protesi d'anca

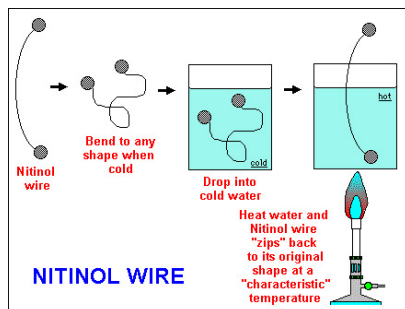


## la protesi di ginocchio



## leghe nickel/titanio

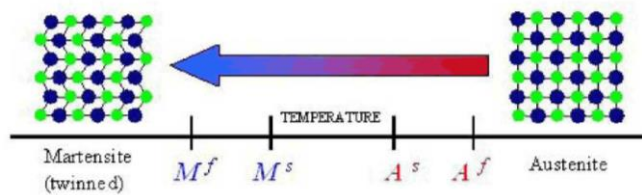
- ❑ possiedono una singolare proprietà denominata memoria di forma (**Shape Memory Effect - SME**)
- ❑ *il materiale che ha subito una deformazione ad una certa temperatura riprende la forma iniziale (impressa durante la lavorazione) se riscaldato a temperatura superiore*



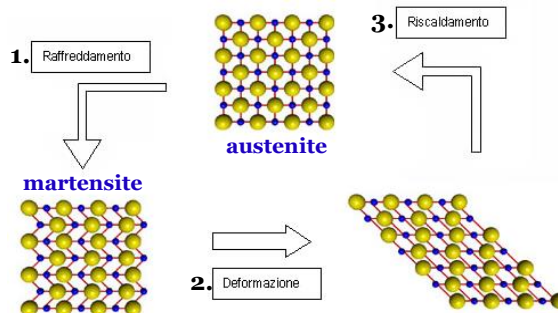


## Shape Memory Alloys (SMA)

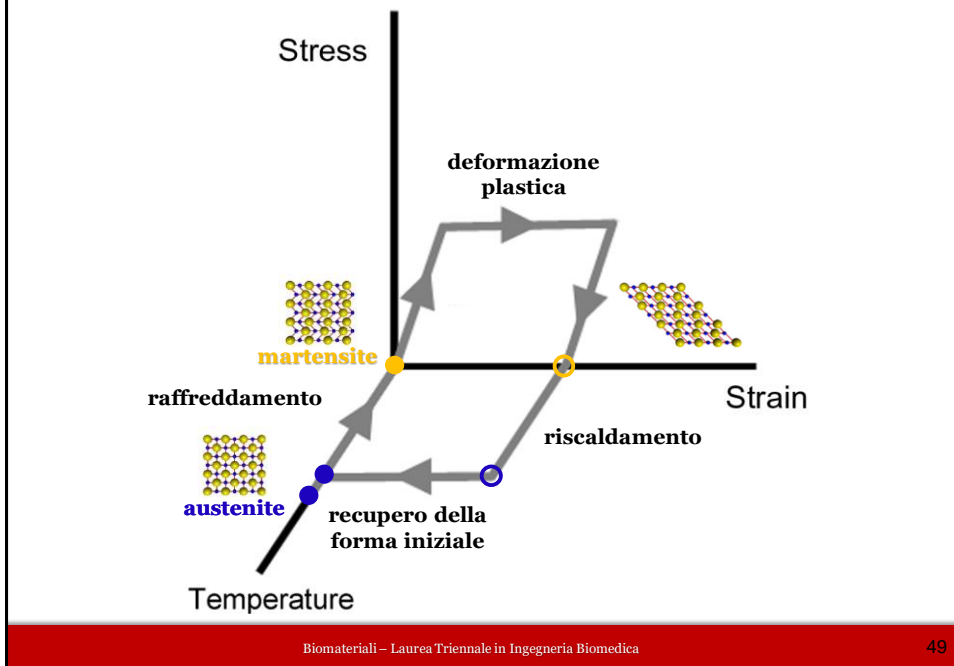
- ❑ sono leghe metalliche che hanno la proprietà di ‘memorizzare’ una certa forma e di ritornare per riscaldamento alla forma originaria
- ❑ ciò avviene grazie alla transizione tra due fasi cristalline:
  - una *fase martensitica* stabile al di sotto di una temperatura critica
  - una *fase austenitica* stabile al di sopra della temperatura critica



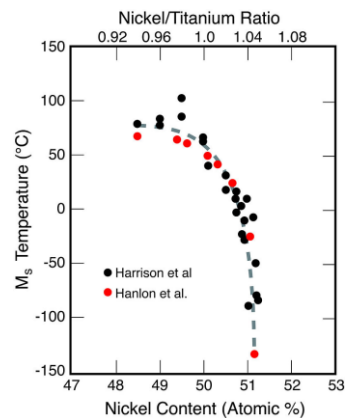
1. raffreddamento  
→ SMA assume una configurazione di tipo martensitico
2. deformazione (a T costante)  
la fase martensitica possiede basso limite di snervamento ed è facilmente deformabile
3. riscaldamento  
→ la lega si riarrangia in struttura austenitica, assumendo nuovamente **configurazione e forma iniziali**







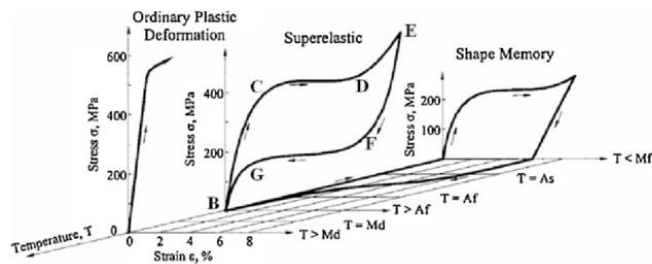
- ❑ la **temperatura** alla quale la lega "ricorda" la sua forma primitiva può essere modificata mediante variazioni della composizione o con appropriati trattamenti termici
- ❑ nelle leghe Ni/Ti, tale temperatura può variare anche di 100°C
- ❑ il processo di recupero della forma avviene in un range di qualche grado
- ❑ la lega Ni/Ti più conosciuta è quella equiatomica (50% di Ni a livello atomico, 55% in peso) denominata **55-Nitinol**, che presenta un eccezionale SME a temperature vicine a T ambiente



effetto della composizione del Nitinol sulla temperatura di transizione

## lega 55-Nitinol

- ☐ buon isolante acustico
- ☐ proprietà di convertire direttamente l'energia termica in energia meccanica
- ☐ caratteristiche non magnetiche
- ☐ basso modulo di elasticità - superelasticità
- ☐ buone capacità di resistenza alla fatica (usura)
- ☐ duttilità a bassa temperatura



## biocompatibilità meccanica del Nitinol

confronto delle proprietà meccaniche di acciaio inox, titanio, Nitinol e tessuti biologici

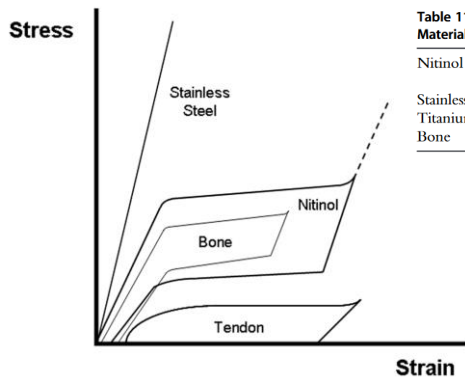


Table 11.1 Properties of Materials for Biomedical Applications.

| Material               | Density (g/cm <sup>3</sup> ) | Young's Modulus (GPa)                  |
|------------------------|------------------------------|--|
| Nitinol                | 6.45                         | Austenite = 53.5;<br>Martensite = 29.2 |
| Stainless steel (316L) | 7.95                         | 193                                    |
| Titanium(Ti) Ti-6Al-4V | 4.43                         | 113.8                                  |
| Bone                   | 1.7-2                        | 0.2-19.4                               |

→ la curva tensione-deformazione del Nitinol si avvicina maggiormente a quella del tessuto osseo

## applicazioni delle leghe a memoria di forma



fili per archetti ortodontici



fissatori chirurgici

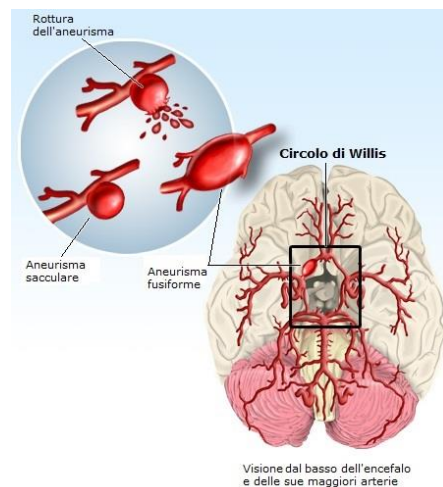


stabilizzatori spinali con molle in Nitinol



## aneurismi cerebrali

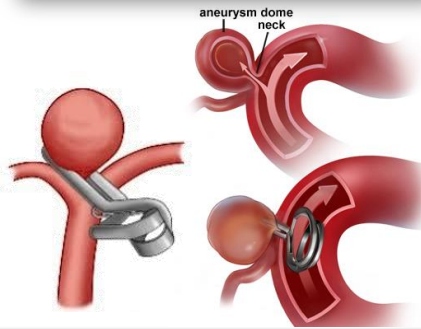
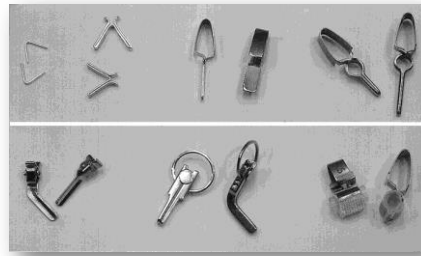
- ❑ sono dilatazioni circoscritte delle arterie intracraniche di forma sacculare o fusiforme, dovute a sfiancamento di un tratto della parete arteriosa che diventa estremamente fragile e suscettibile di rottura
- emorragia subaracnoidea  
emorragia generalmente diffusa, che interessa la superficie del cervello
- meno frequentemente si ha un sanguinamento intracerebrale con conseguente ematoma



## clips aneurismatici

per chiudere l'aneurisma si usano clips in titanio, poste a livello del colletto dell'aneurisma, lasciando libere le arterie per consentire la normale della circolazione cerebrale

- ✓ consolidata esperienza chirurgica (dal 1991)
- ✓ possibilità di intervenire su aneurismi molto piccoli/grandi
- ☹ anestesia generale  
chirurgia invasiva  
costi elevati

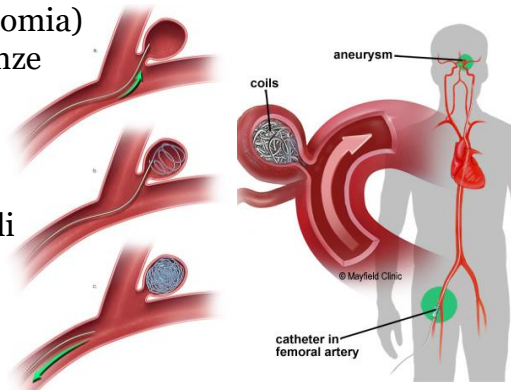


### coiling endovascolare

inserimento di un catetere a livello inguinale per raggiungere l'aneurisma → il catetere contiene spirali di platino, che vengono posizionate all'interno dell'aneurisma per occluderlo

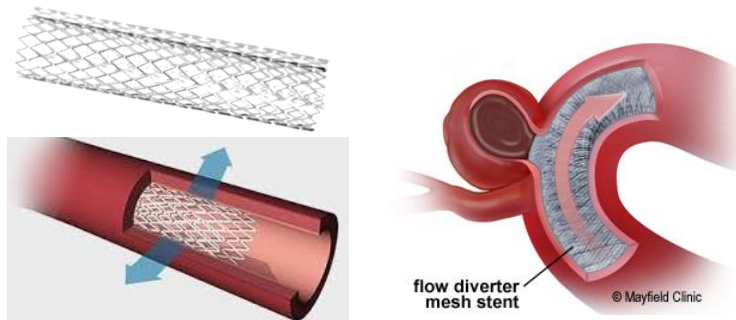
- ✓ costo inferiore
- ✓ meno invasivo (no craniotomia)
- ✓ minor rischio di complicanze

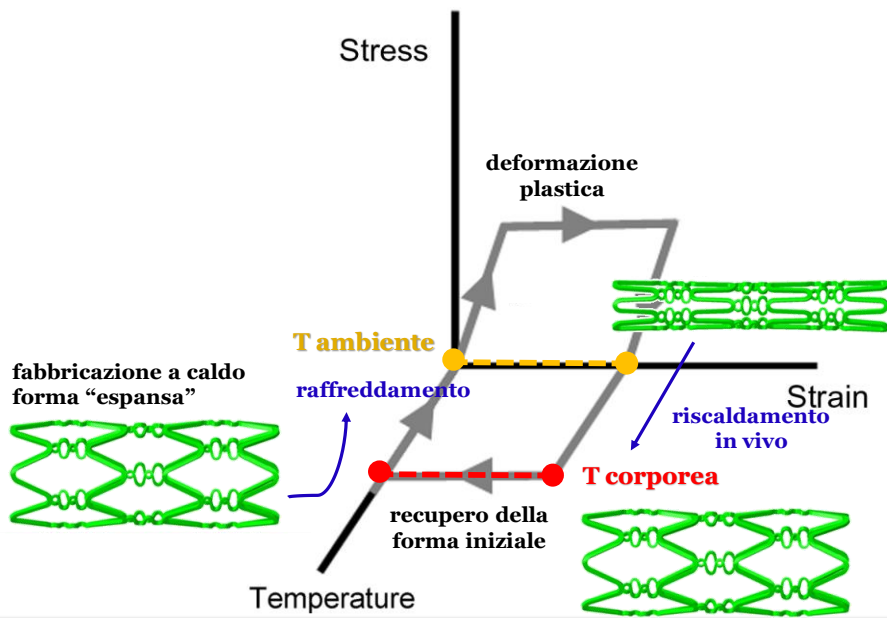
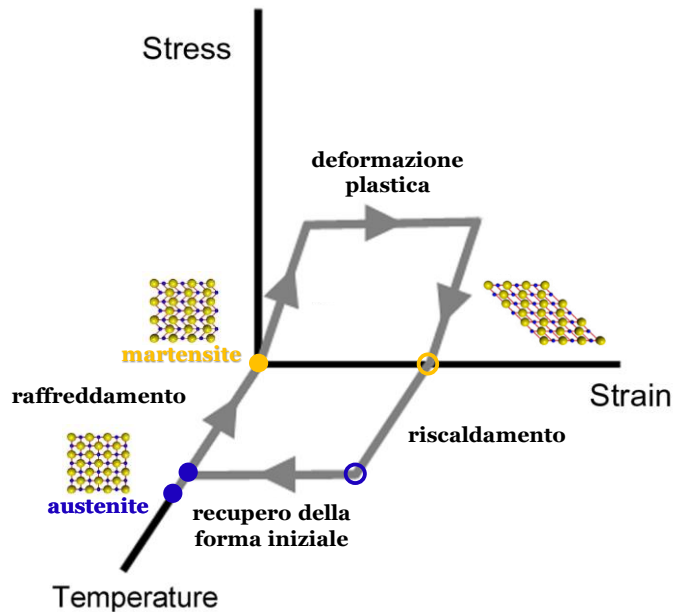
- ☹️ difficile gestione delle complicanze
- rischio di rottura
- non utilizzabile per piccoli aneurismi (< 3 mm)
- 20% recidive

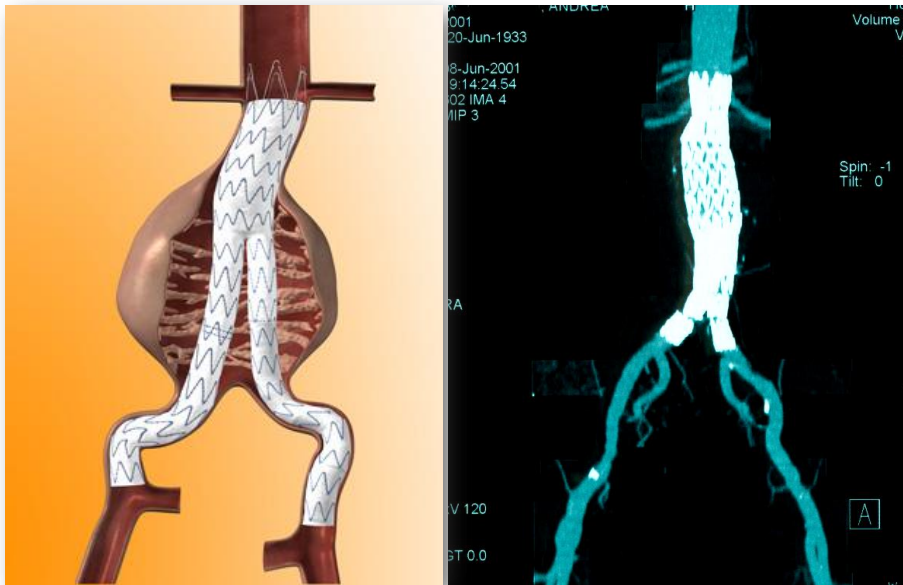


### stent endovascolare

- ❑ lo stent, inizialmente a T minore di quella corporea, è compresso da una membrana protettiva e inserito in un catetere
- ❑ dopo l'inserimento in vivo, la membrana è rimossa e l'aumento di temperatura fa sì che lo stent si espanda recuperando la forma originaria







## Endovascular treatment of aortic arch aneurysm with a single-branched double-stage stent graft



Augusto D'Onofrio, MD, PhD,<sup>a</sup> Michele Antonello, MD, PhD,<sup>b</sup> Mario Lachat, MD,<sup>c</sup> David Planer, MD,<sup>d</sup> Andrea Manfrin, BSc,<sup>e</sup> Andrea Bagno, BSc,<sup>e</sup> David Pakeliani, MD,<sup>e</sup> Franco Grego, MD,<sup>b</sup> and Gino Gerosa, MD,<sup>a</sup> Padova, Italy; Zurich, Switzerland; and Jerusalem, Israel

