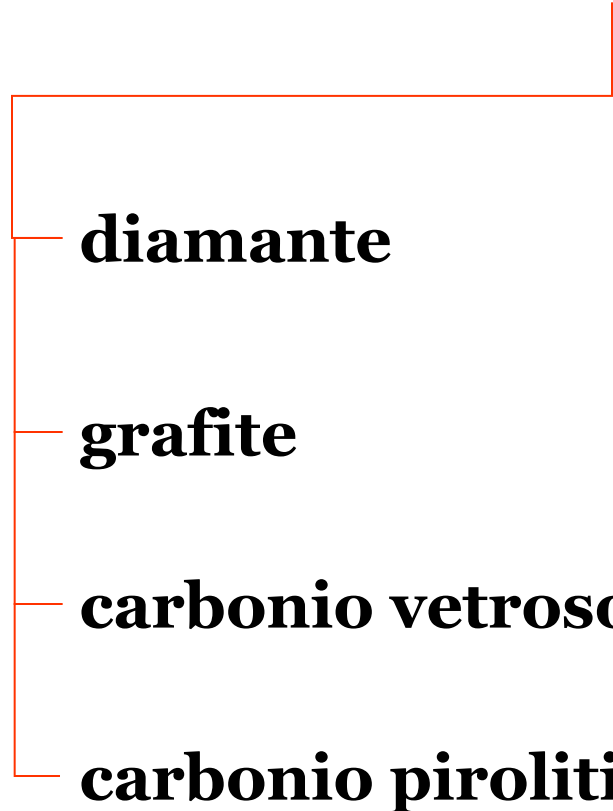


# **BIOMATERIALI CERAMICI**

## **Terza parte**

**carbonio pirolitico**

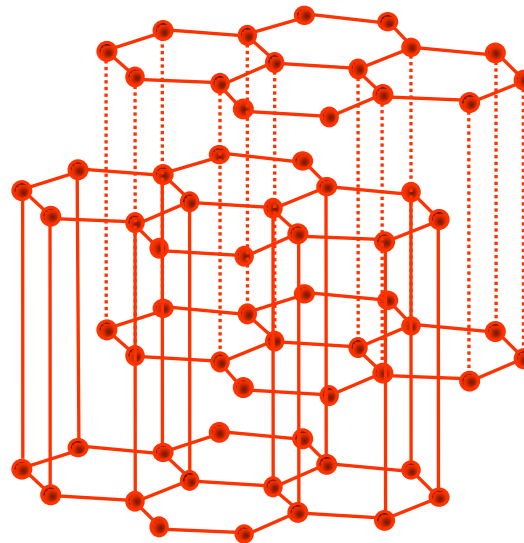
Il carbonio può esistere in quattro forme allotropiche:

- 
- **diamante**
  - **grafite**
  - **carbonio vetroso non cristallino**
  - **carbonio pirolitico** quasi-cristallino

Tra queste, solo il carbonio pirolitico viene usato come biomateriale, soprattutto per rivestimento di superfici

## Struttura del carbonio pirolitico

Il **carbonio pirolitico** usato per le protesi è un solido parzialmente cristallino, nel quale le zone cristalline hanno una struttura simile a quella della grafite



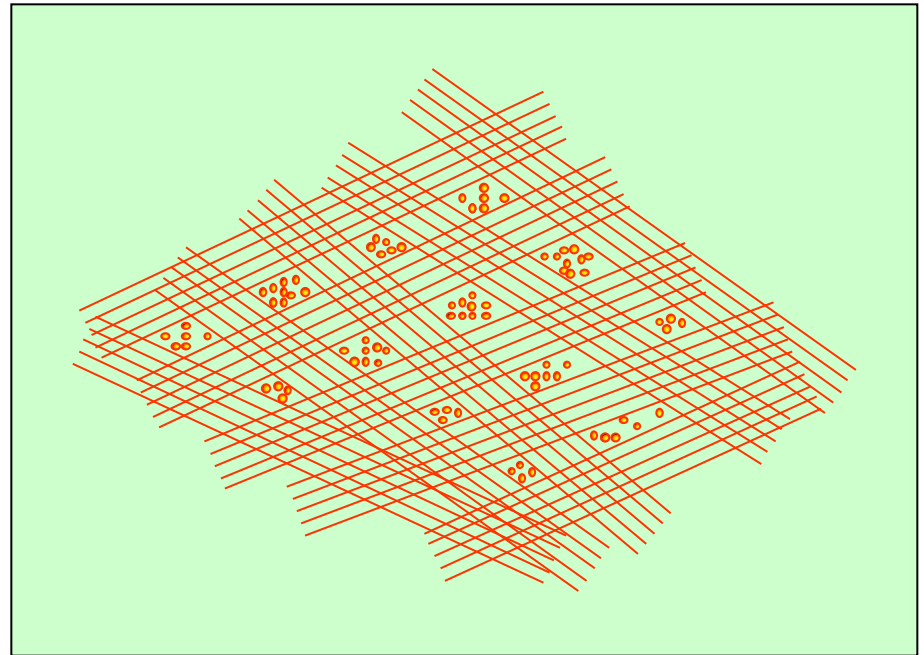
L'interazione tra gli strati è dovuta a deboli legami secondari; pertanto, dal punto di vista delle proprietà meccaniche, la grafite, sottoposta a sollecitazioni in direzioni parallele al piano reticolare presenta una facile sfaldabilità

Tuttavia, il legame tra i diversi strati risulta in realtà più forte rispetto alle semplici forze di van der Waals e si è pertanto ipotizzata l'esistenza di **reticolazioni interstrato**

## Struttura del carbonio pirolitico

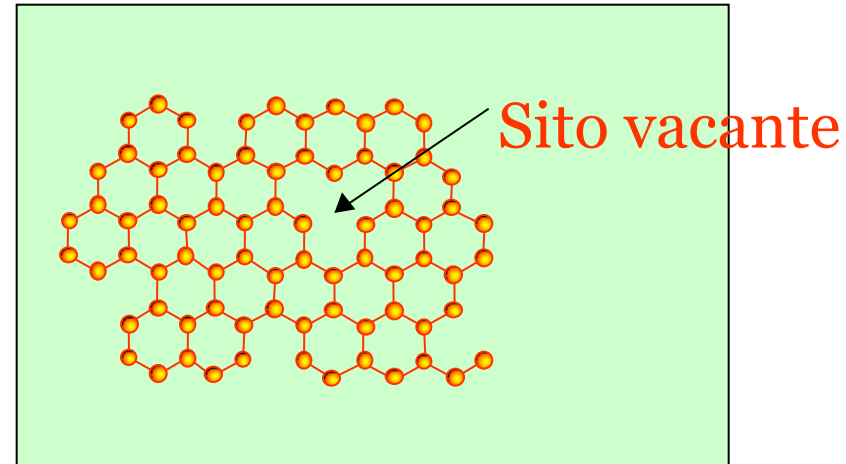
Il carbonio pirolitico risulta un aggregato di:

- **cristalliti**
- **singoli strati planari**
- probabilmente anche di **atomi di carbonio non associati e non orientati**

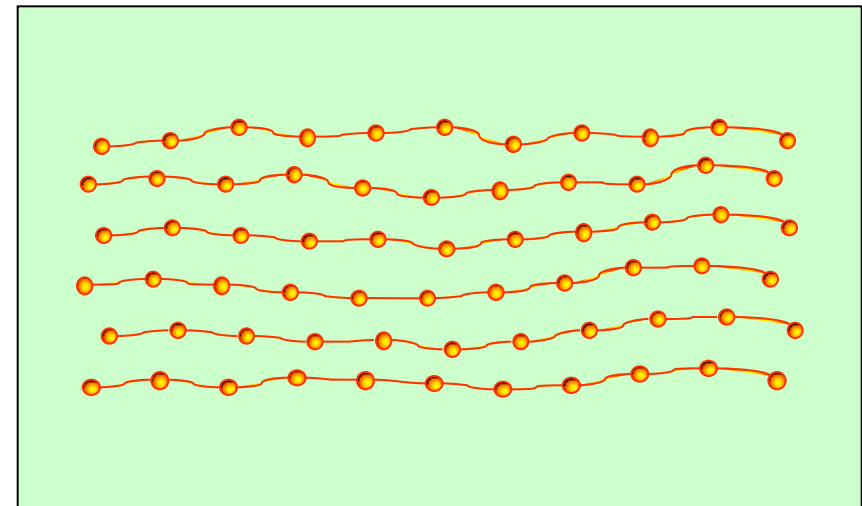


## Struttura del carbonio pirolitico

Nei **cristalliti**, gli strati planari hanno la stessa struttura esagonale della grafite, ma contengono anche numerose imperfezioni



Inoltre, gli strati planari non sono perfettamente allineati come nella grafite e sono di dimensioni molto più piccole ( $< 100 \text{ \AA}$  contro dimensioni  $> 1000 \text{ \AA}$ )



## Isotropia del carbonio pirolitico

Sia i legami forti presenti all'interno degli strati che i legami deboli tra strati diversi, sono responsabili delle caratteristiche proprietà anisotrope dei singoli cristalliti di carbonio pirolitico

**Tuttavia, poiché i cristalliti sono generalmente dispersi in modo disordinato nell'aggregato, le proprietà del carbonio pirolitico risultano isotrope**



Le proprietà meccaniche dei derivati del carbonio, ed in particolare di quello pirolitico, dipendono dalla densità ed il fatto che esse aumentino all'aumentare della densità, indica che sono strettamente legate al tipo di aggregazione del materiale

Proprietà dei carboni vetroso e pirolitico (da A.D. Haubold et al., “*Carbons*” in *Concise Encyclopedia of Medical and Dental Materials*, ed. Williams, Pergamon Press, Oxford, 1990, pp. 95-101).

Proprietà	Glassy	Carboni pirolitico		ULTI <sup>c</sup>
	Carbon	Senza add.	+ Si (5-12%)	carbon
Densità (g/cm <sup>3</sup> )	1.4-1.6 <sup>b</sup>	1.7-2.2 <sup>a</sup>	2.04-2.13	1.5-2.2 <sup>a</sup>
Dimensione dei cristalliti (Å)	10-40	30-40	30-40	8-15
Carico a rottura per flessione (MPa)	70-207 <sup>b</sup>	275-550 <sup>a</sup>	550-620	345->690 <sup>a</sup>
Modulo di Young (GPa)	21-34 <sup>b</sup>	17-28 <sup>a</sup>	28-41	14-21 <sup>b</sup>
Allungamento a rottura (%)	0.8-1.3	1.6-2.1	2.0	2.0-5.0 <sup>a</sup>
Energia di deformazione a rottura (MJ/m <sup>2</sup> )	0.6-1.4	2.7-5.5	5.5	9.9
Durezza (DPH)	150-200 <sup>b</sup>	150-250 <sup>a</sup>	230-370	150-250 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>variabile controllabile tramite i parametri del processo di produzione

<sup>b</sup>variabile non controllabile <sup>c</sup>ultra low temperature isotropic

## **Proprietà meccaniche**

La grafite ed il carbonio vetroso hanno proprietà meccaniche inferiori a quelle del carbonio pirolitico, anche se il modulo elastico medio è praticamente uguale per tutti i tipi di carbonio

La resistenza del carbonio pirolitico è invece considerevolmente più alta rispetto a quella della grafite e del carbonio vetroso

## Biocompatibilità

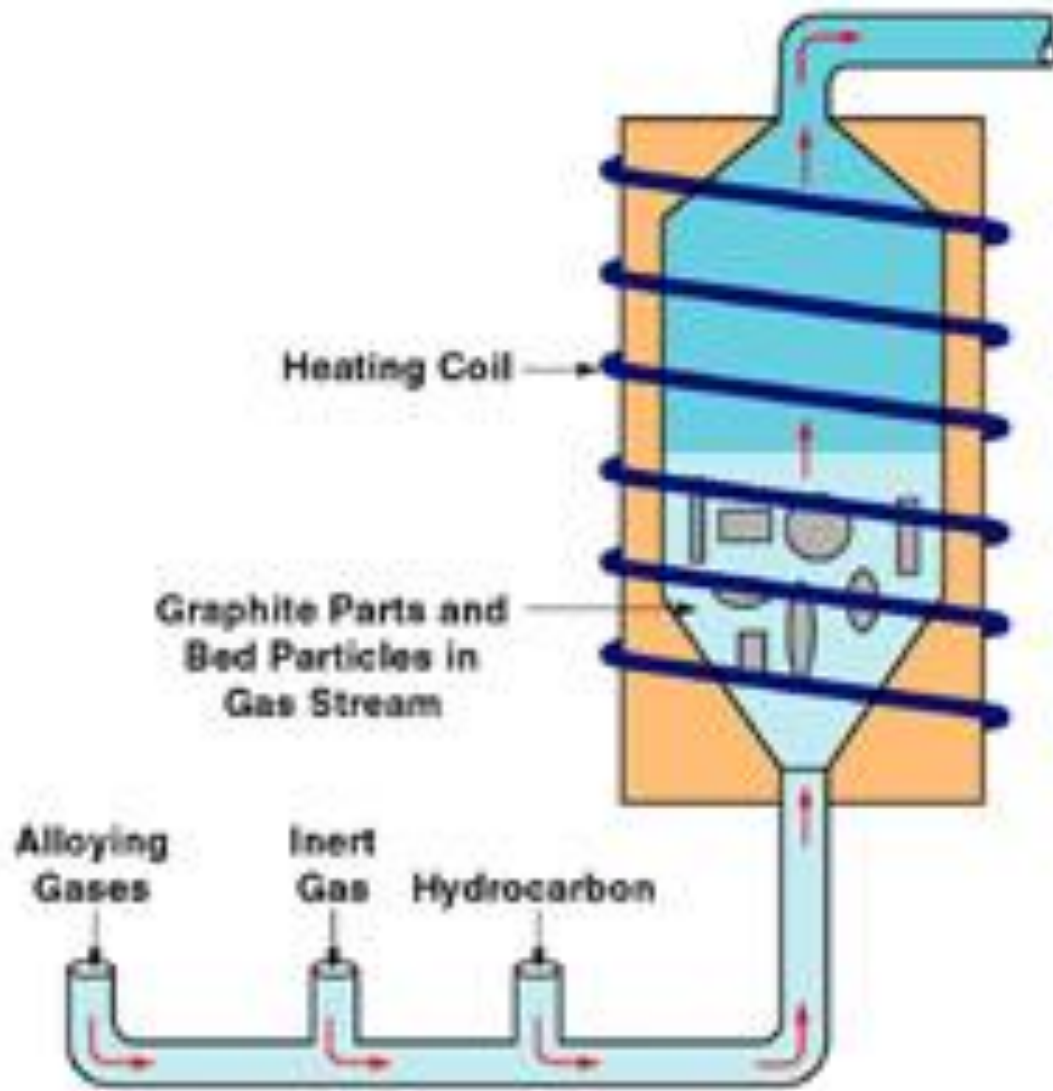
I derivati del carbonio possiedono eccellenti doti di biocompatibilità ed è ormai invalso l'uso generale di depositare carbonio pirolitico su valvole cardiache e vasi sanguigni artificiali per aumentarne la **emocompatibilità**



## Apparecchiatura a letto fluido

Attraverso un foro alla base del forno di pirolisi a 1000-2400° C fluisce una miscela composta di un idrocarburo gassoso (metano, etano, propano, butano o acetilene), ed un gas inerte (He) con la funzione di vettore: il calore del forno opera la rottura dei legami chimici dell'idrocarburo, liberando atomi di carbonio che entrano nella camera interna del forno e colpiscono le particelle bersaglio mantenute in galleggiamento dal flusso di gas inerte

Poiché le particelle sono in continua rotazione intorno al loro baricentro, il bersagliamento da parte degli atomi di carbonio interessa tutta la loro superficie, sulla quale il deposito risulta uniforme



I principali fattori che influenzano struttura e proprietà del carbonio pirolitico depositato sono:

- **temperatura** di pirolisi
- **tempo di permanenza** della miscela gassosa nella camera
- **superficie** dei bersagli
- **composizione** del gas

È molto importante controllare attentamente la microstruttura del carbonio depositato dal momento che una cristallizzazione disomogenea porta a materiali meno stabili

È possibile introdurre altri materiali nel gas fluidizzato e depositarli con il carbonio

Nella maggioranza dei casi si usa silicio al 10-20%, che forma una specie di lega con il carbonio, aumentandone la stabilità per applicazioni che richiedono resistenza all'abrasione, come ad esempio nei dischi delle valvole cardiache

Meno frequentemente vengono introdotti elementi come B, W, Ta, Nb, V, Mo, Zr, Ti e Af, che combinandosi con il carbonio formano carburi che migliorano le proprietà meccaniche dello strato depositato, aumentandone in modo particolare la durezza e la resistenza all'usura

## **Applicazioni della tecnica di deposito a letto fluido**

Può essere applicata a materiali che rispondano a due requisiti fondamentali:

- possedere una temperatura di fusione superiore a quella necessaria al processo di pirolisi (generalmente  $1500^{\circ}\text{C}$ );
- possedere un coefficiente di dilatazione termica prossimo a quello del carbonio pirolitico

**Per questi motivi, la tecnica è in pratica limitata al solo trattamento di pezzi in grafite**

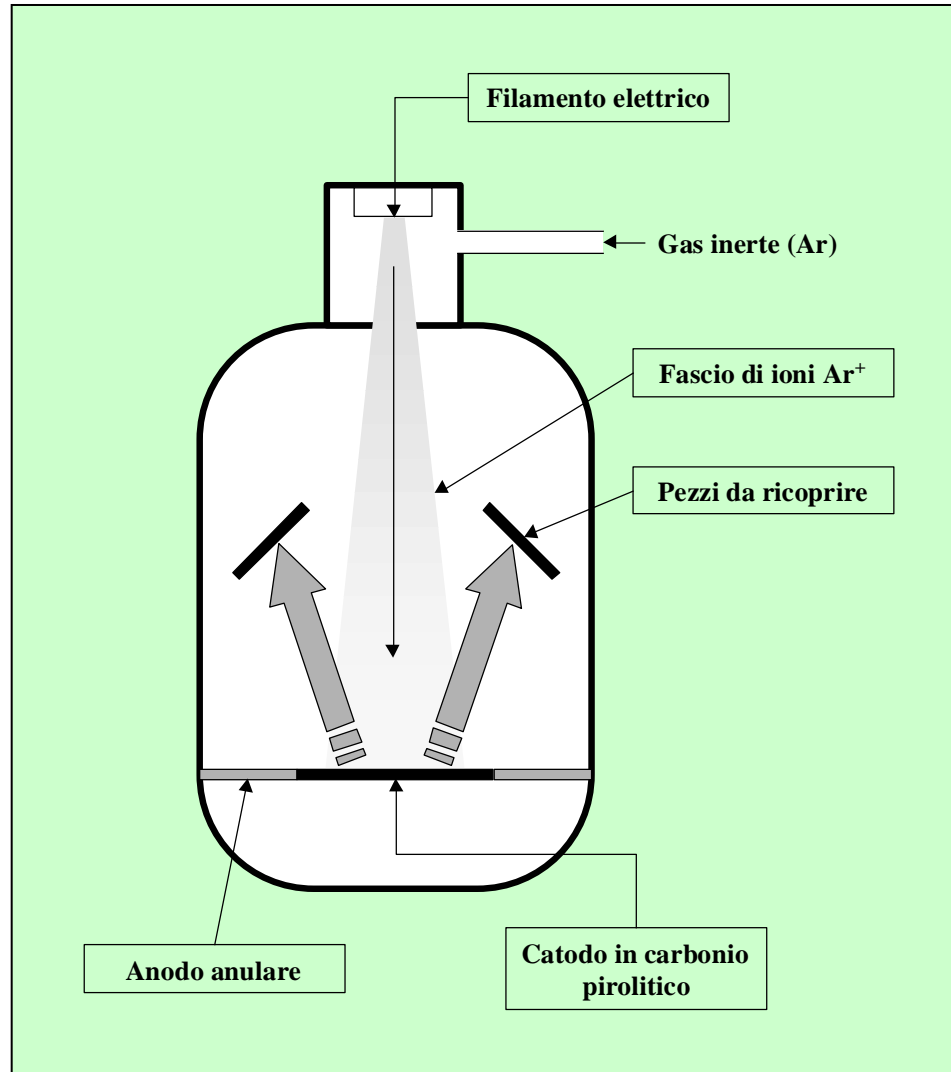


Un altro limite inerente alla tecnica impone che il pezzo da trattare non possieda forma complessa, né abbia cavità, caratteristiche che impedirebbero la copertura di tutta la superficie dell'oggetto; inoltre, l'oggetto bersaglio deve possedere dimensioni massime dell'ordine di pochi centimetri

## Tecnica di deposito tramite *sputtering catodico*

Opera a bassa temperatura e bassa pressione: l'oggetto da ricoprire viene posto in una camera a temperatura ambiente contenente un gas inerte, come ad esempio argon, a pressione ridotta, dove viene bersagliato da **microaggregati atomici di carbonio pirolitico**

I microaggregati atomici di carbonio pirolitico sono emessi da un **catodo in carbonio pirolitico** sottoposto all'azione di un fascio di ioni  $\text{Ar}^+$  accelerati, generati da una scarica di elettroni prodotta da un filamento elettrico; la struttura dello strato di copertura è la stessa di quella del carbonio pirolitico che costituisce il catodo



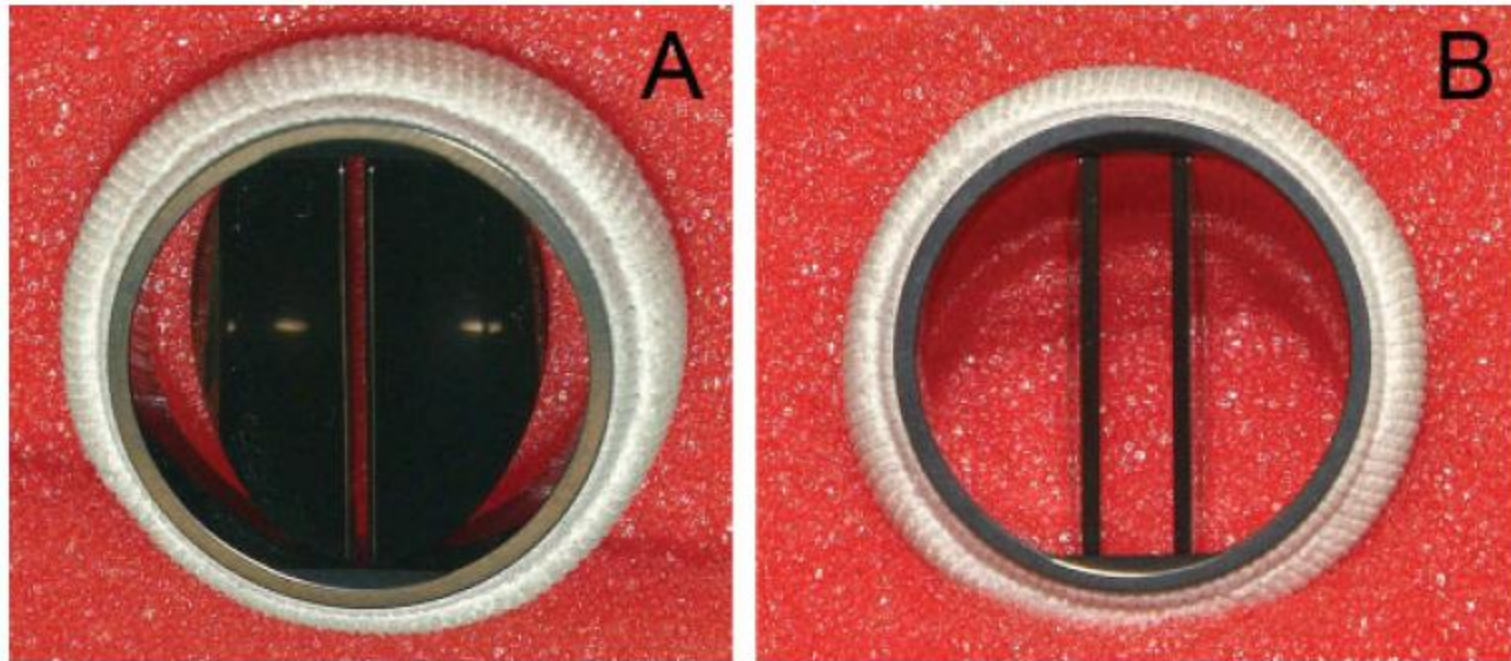
## Applicazioni dello *sputtering* catodico

Con questa tecnica si possono creare dei rivestimenti molto sottili (spessore  $< 1 \mu\text{m}$ ); ciò permette di modificare superficialmente i substrati senza variarne né la morfologia né le caratteristiche meccaniche, come ad esempio la flessibilità; il rivestimento risulta generalmente ben aderente al pezzo

Una recente applicazione di questa tecnica riguarda il deposito di carbonio pirolitico sulla superficie di vasi sanguigni artificiali fabbricati con materiali polimerici; lo strato di carbonio depositato è sufficientemente sottile da non interferire con la flessibilità dell'impianto al quale conferisce ottima emocompatibilità

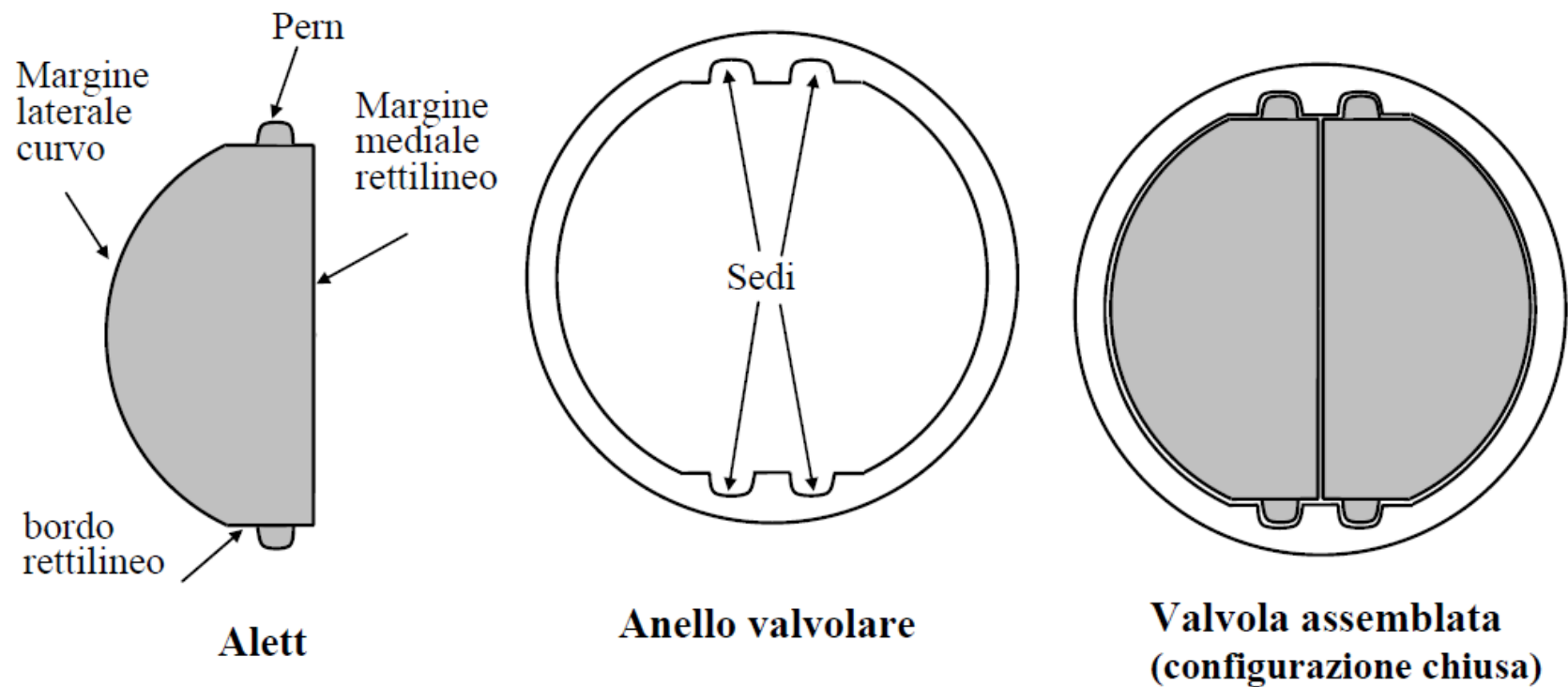


# **il caso delle valvole TRI-Tech**



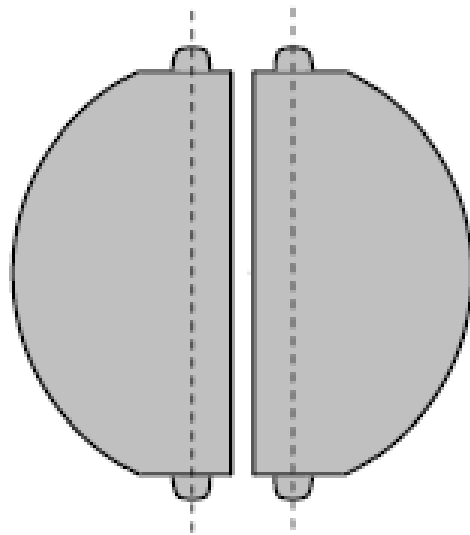
**Figure 1.** Tri-technologies bileaflet prosthesis: (A) leaflets in half-open position; (B) leaflets in full open position. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com).]



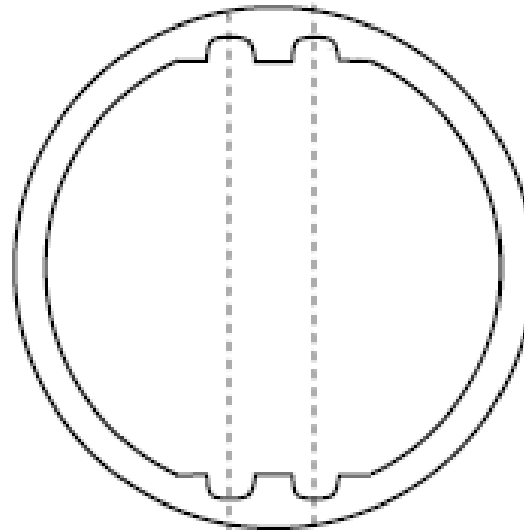


*Figura 2 – Schema illustrante i componenti principali della protesi valvolare Tri-technologies e la valvola assemblata.*

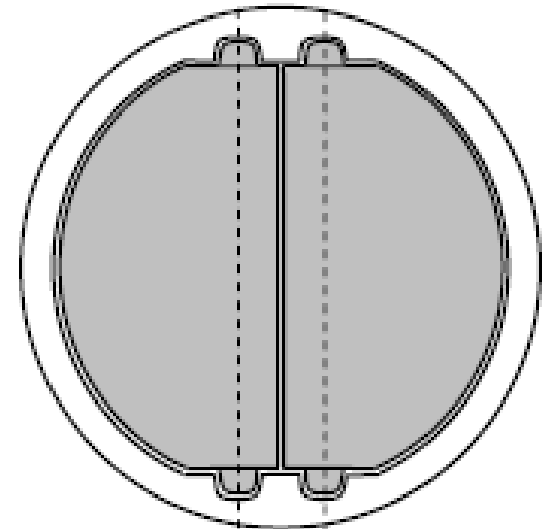




**Alette identiche e  
simmetriche**

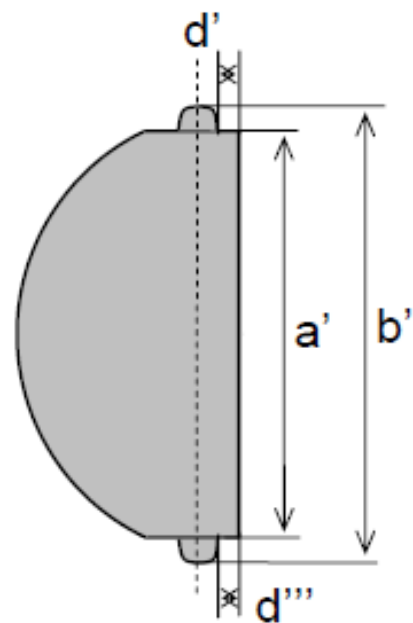


**Anello valvolare**

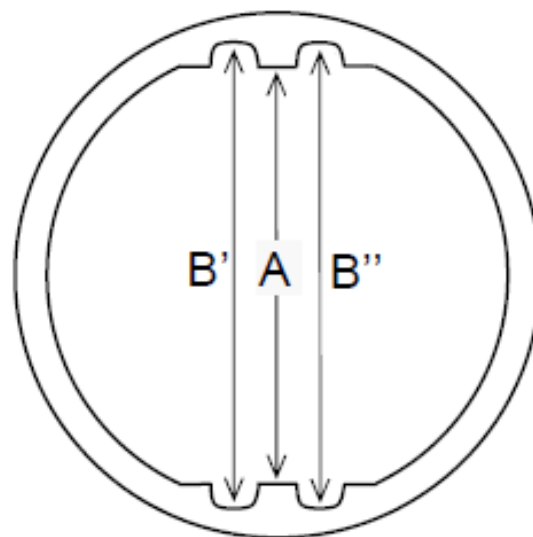


**Valvola assemblata**

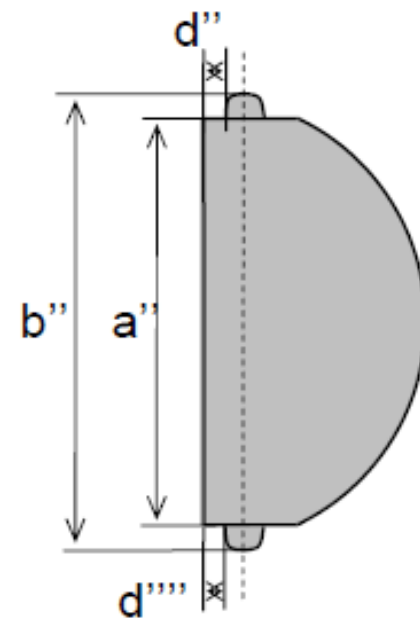




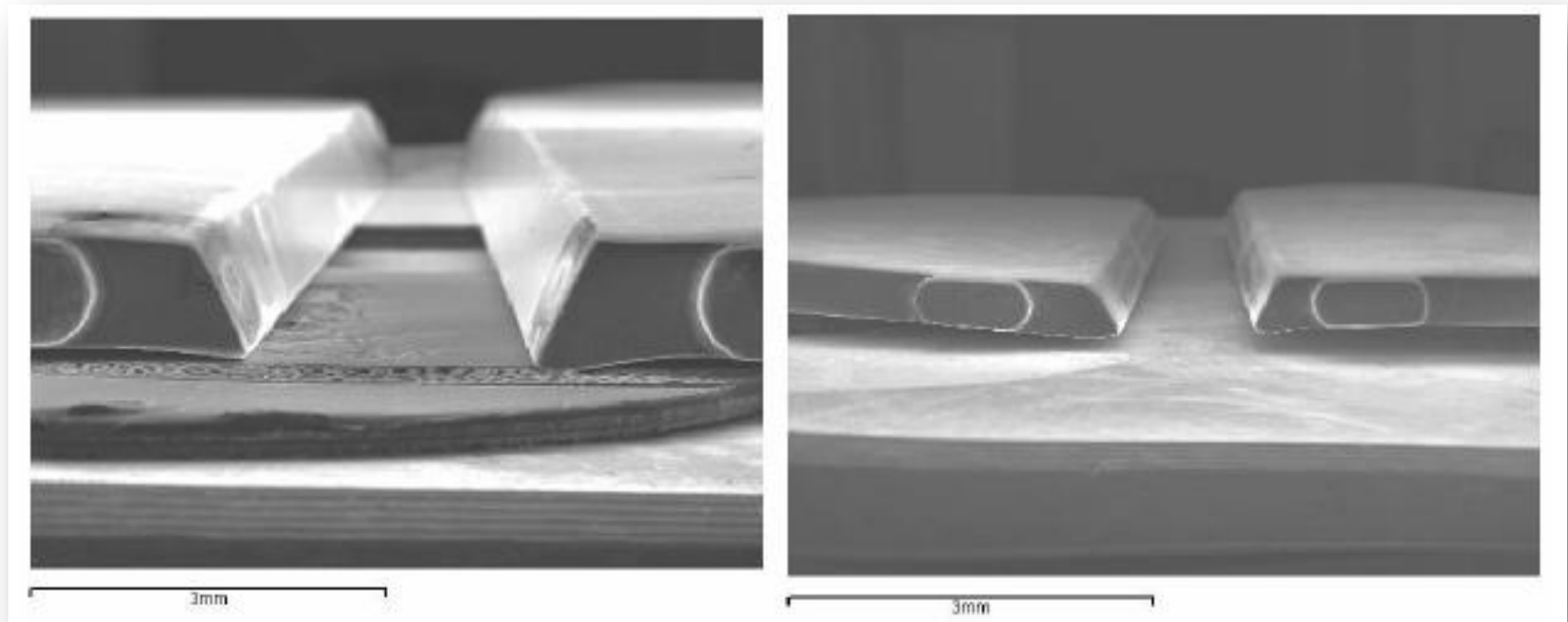
**Alett**

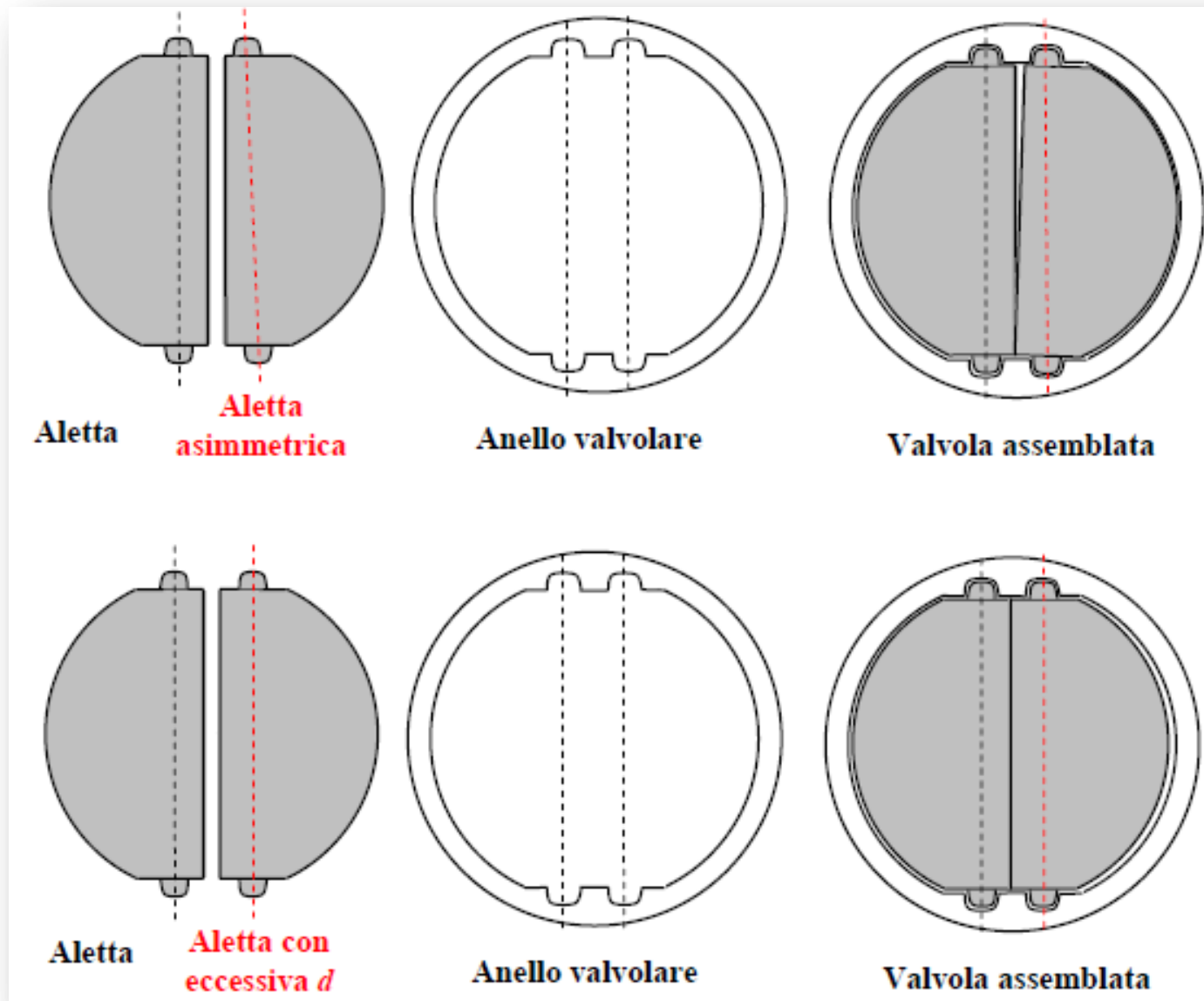


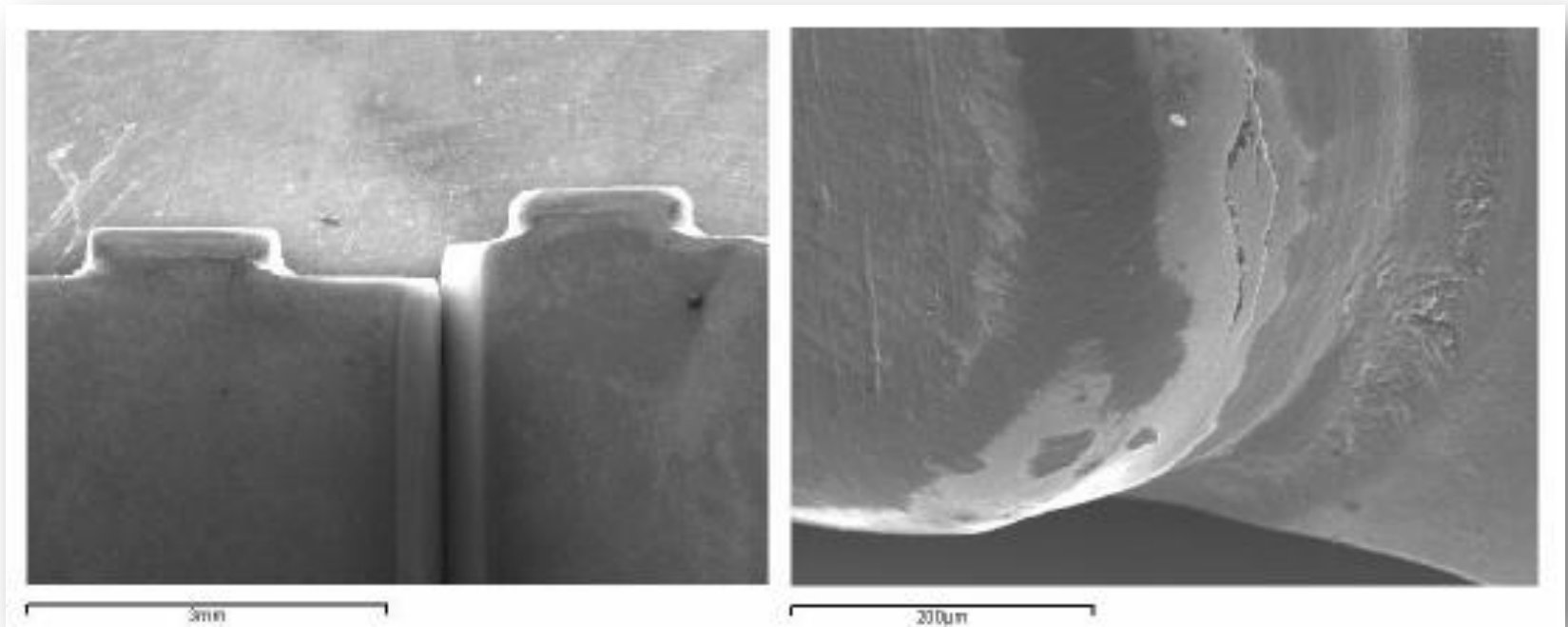
**Anello valvolare**

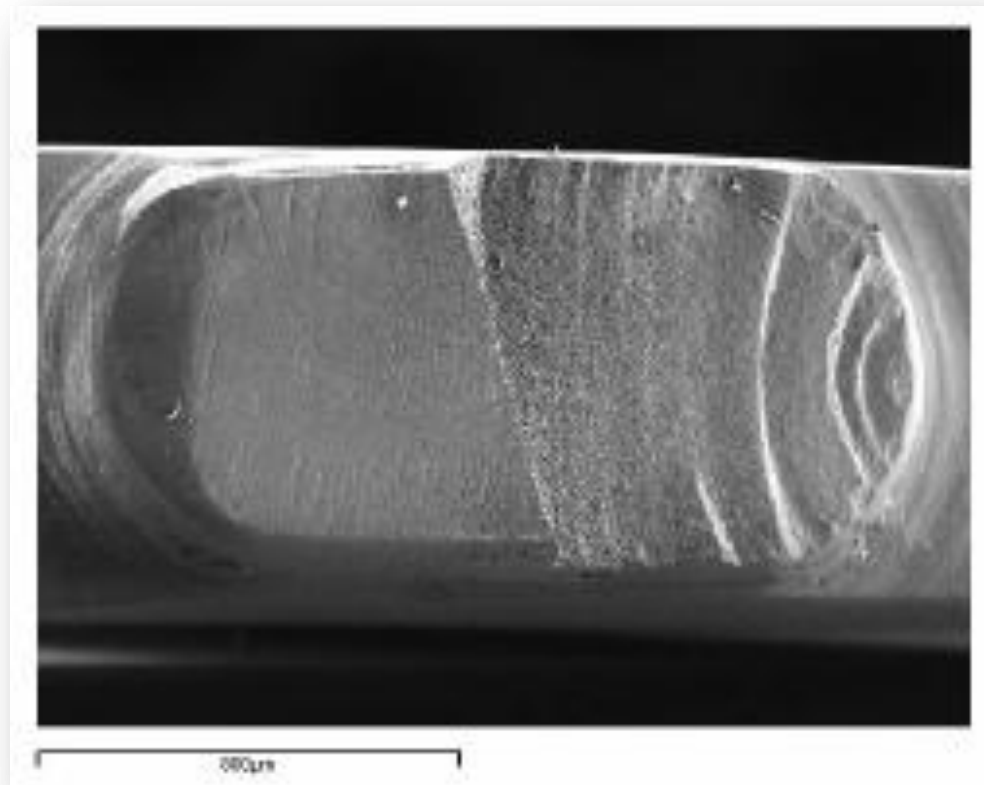


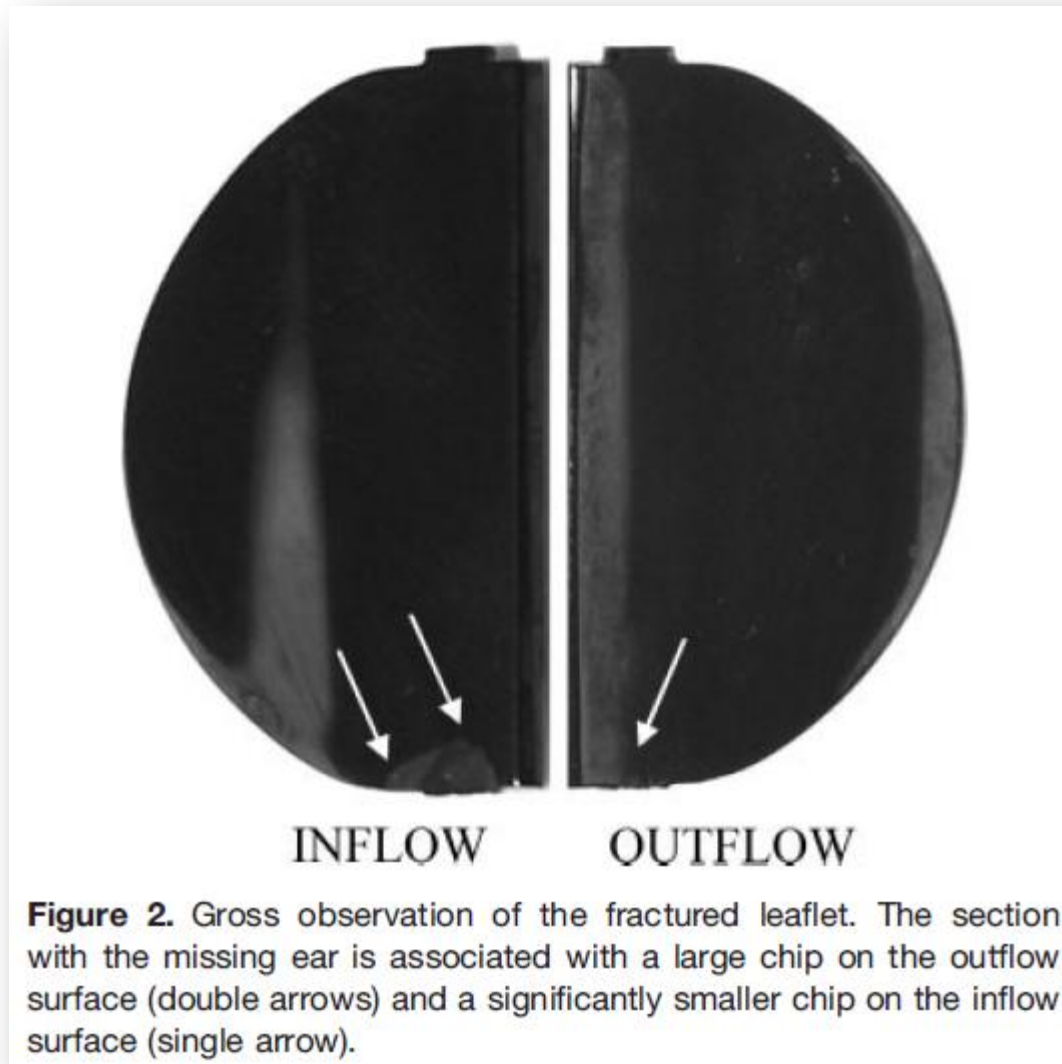
**Alett**



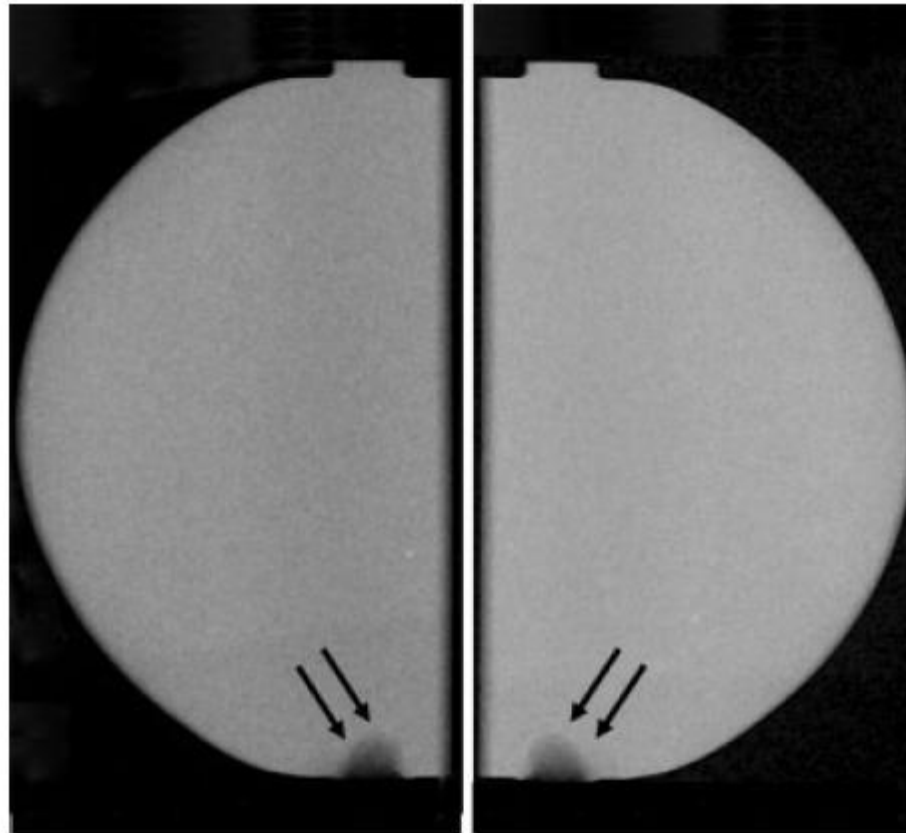




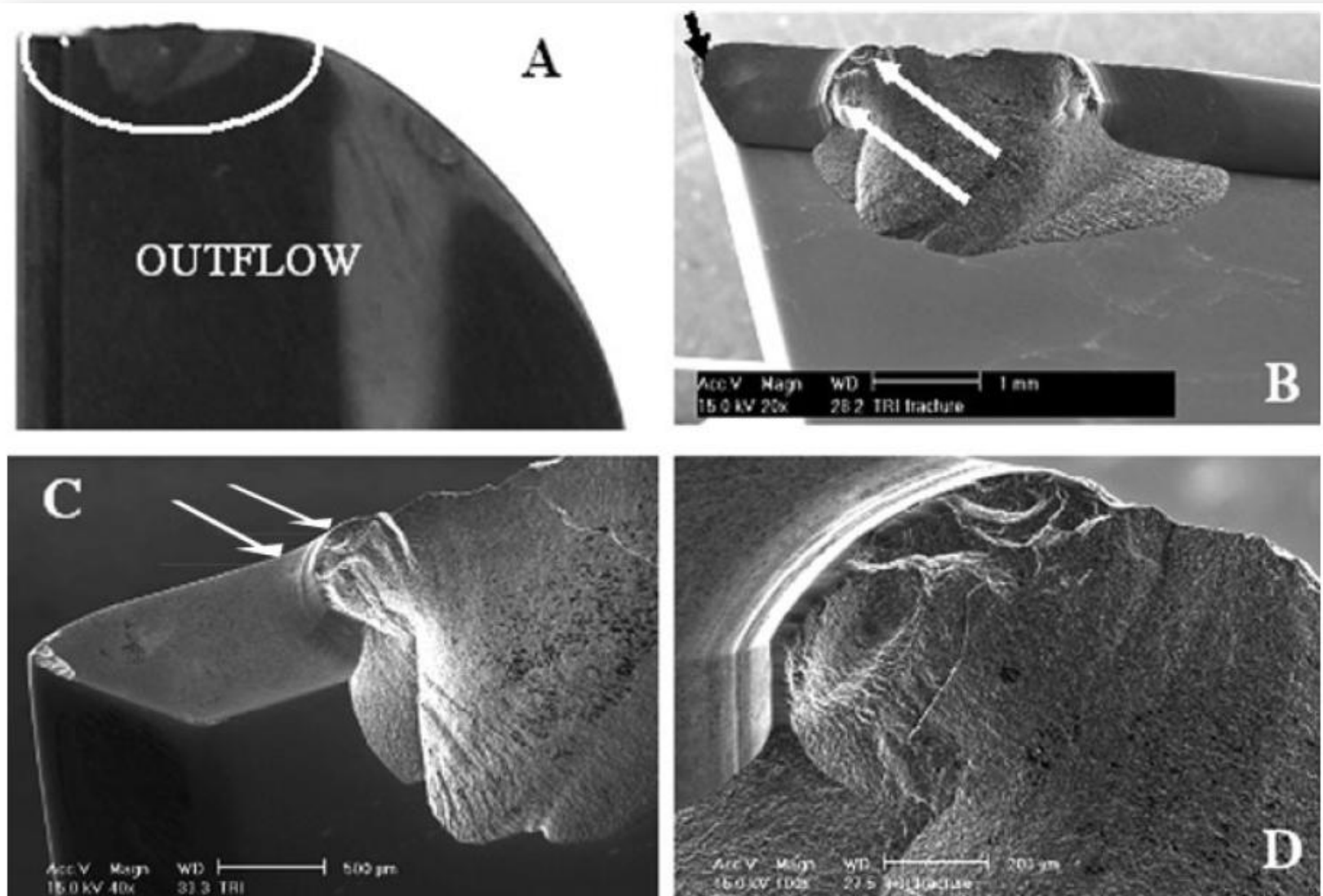




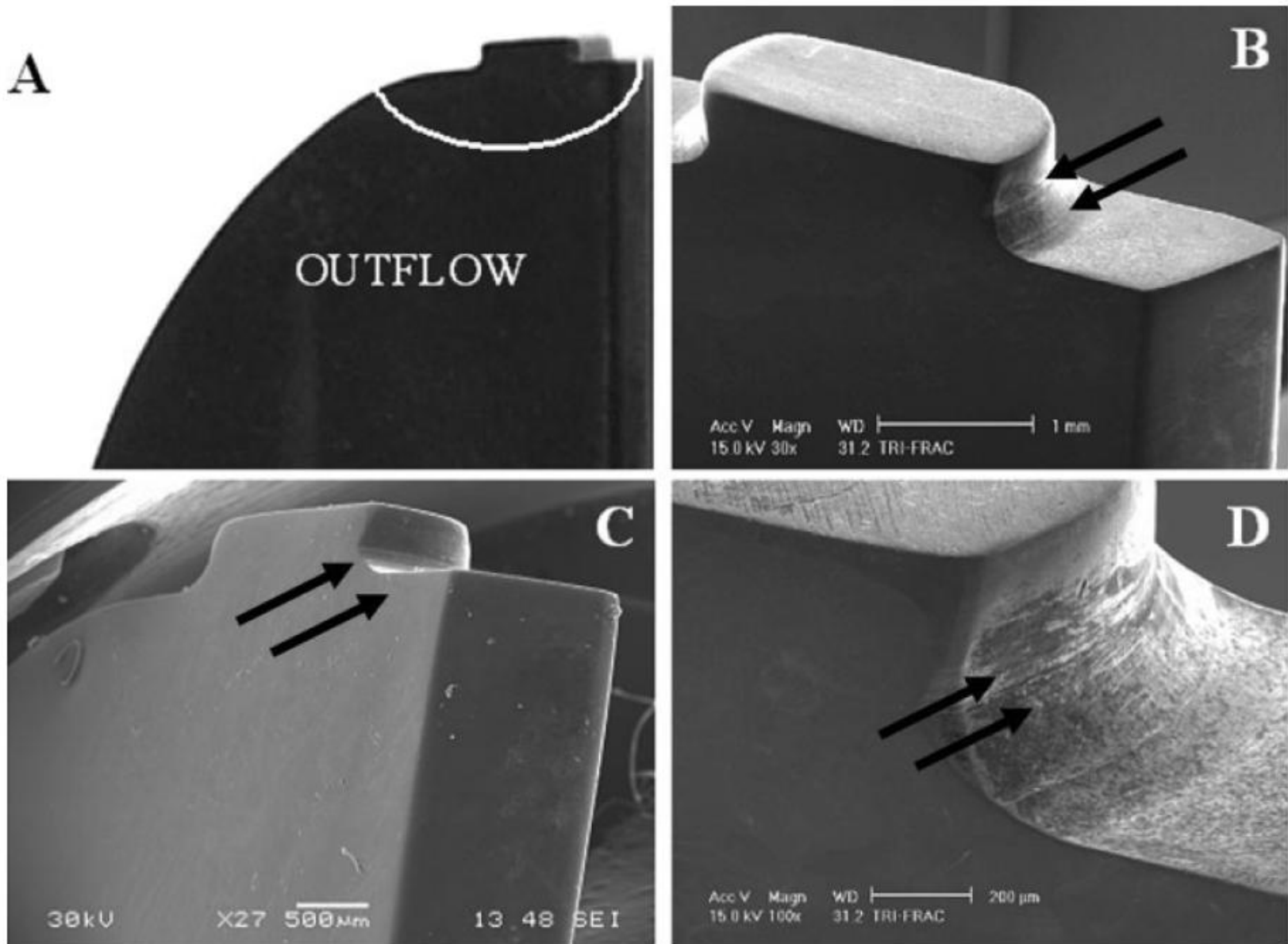




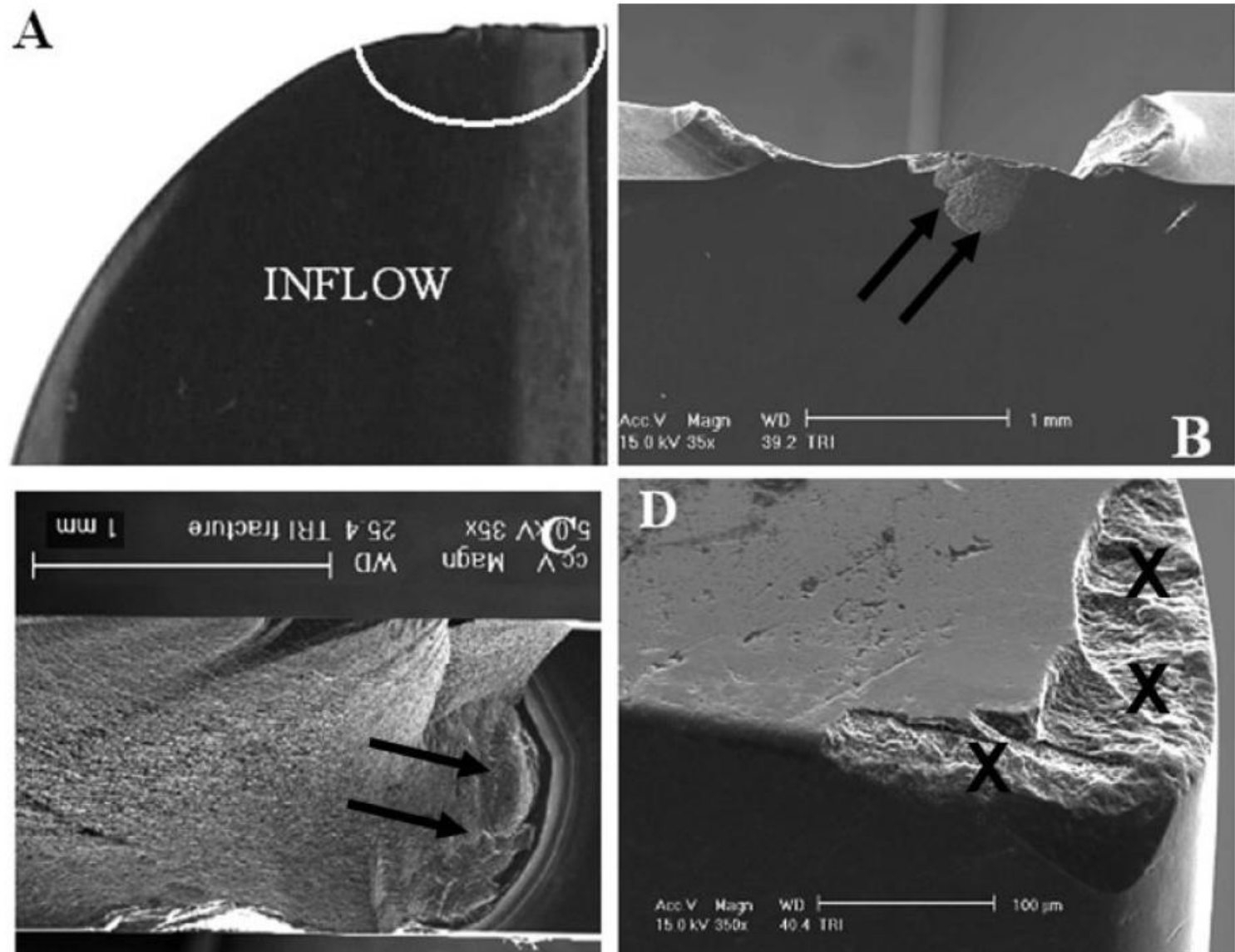
**Figure 3.** X-ray image of the fractured leaflet. The area of the missing ear is well identified as the disc is radiolucent (double arrows). The image also confirms the homogeneity and monolithic structural design of the leaflet.



**Figure 4.** Images of the outflow surface of the leaflet in the region of ear fracture: (A) photograph taken with the numerical camera; (B) Scanning electron photomicrograph showing the river-lines that radiate out from the fracture initiation point (double white arrows) with small chips on the 'B-datum' line or coaptation edge (black arrow). The angle of the fracture is consistent with a compression ridge; (C) SEM photomicrograph showing the residual machining marks (double arrows); (D) the fracture topography is consistent with brittle fracture in homogeneous pyrolytic carbon.

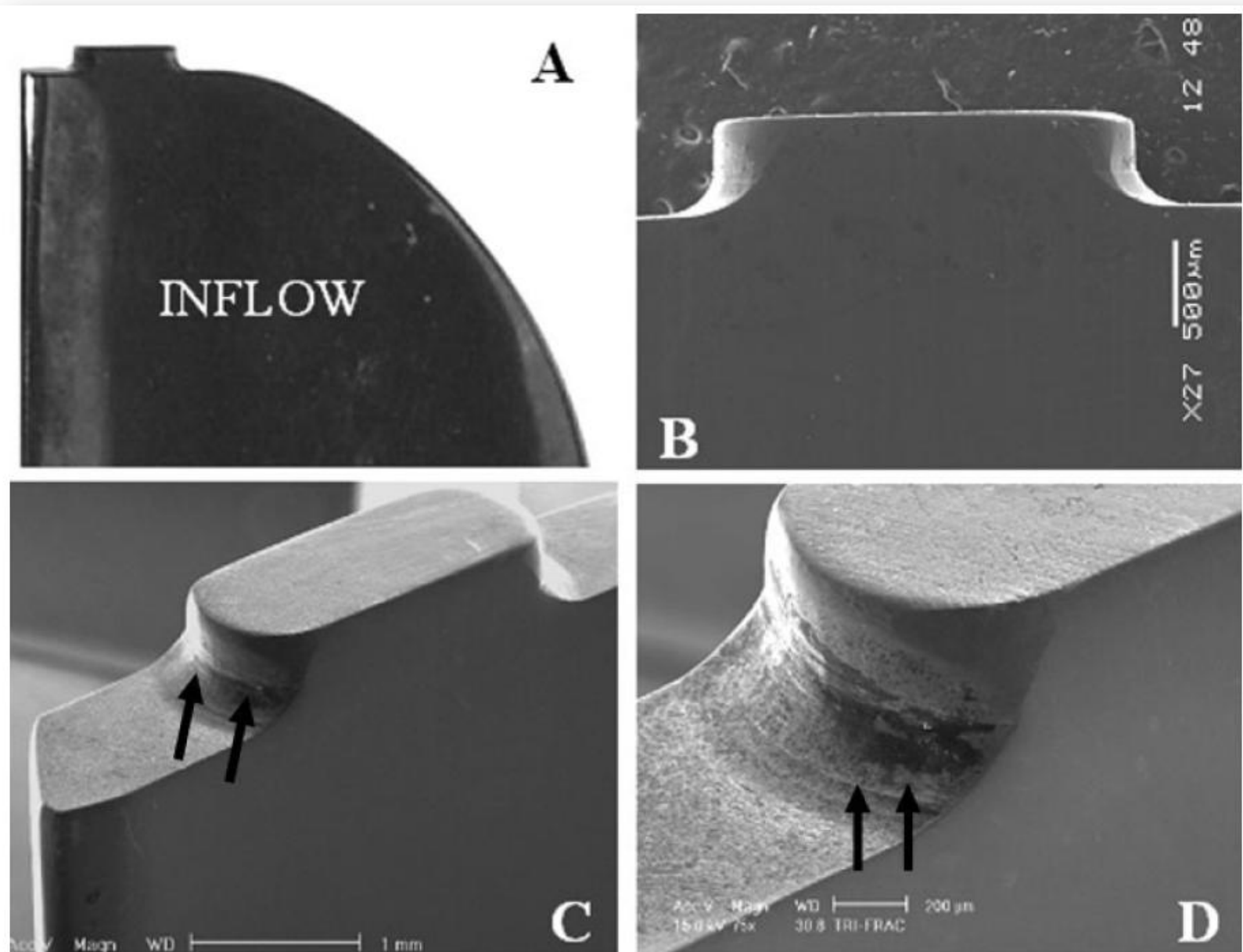


**Figure 5.** Images of the outflow surface of the intact leaflet ear: (A) photograph taken with numerical camera; (B, C and D) SEM photomicrographs showing residual machining marks along the edges (double arrows).

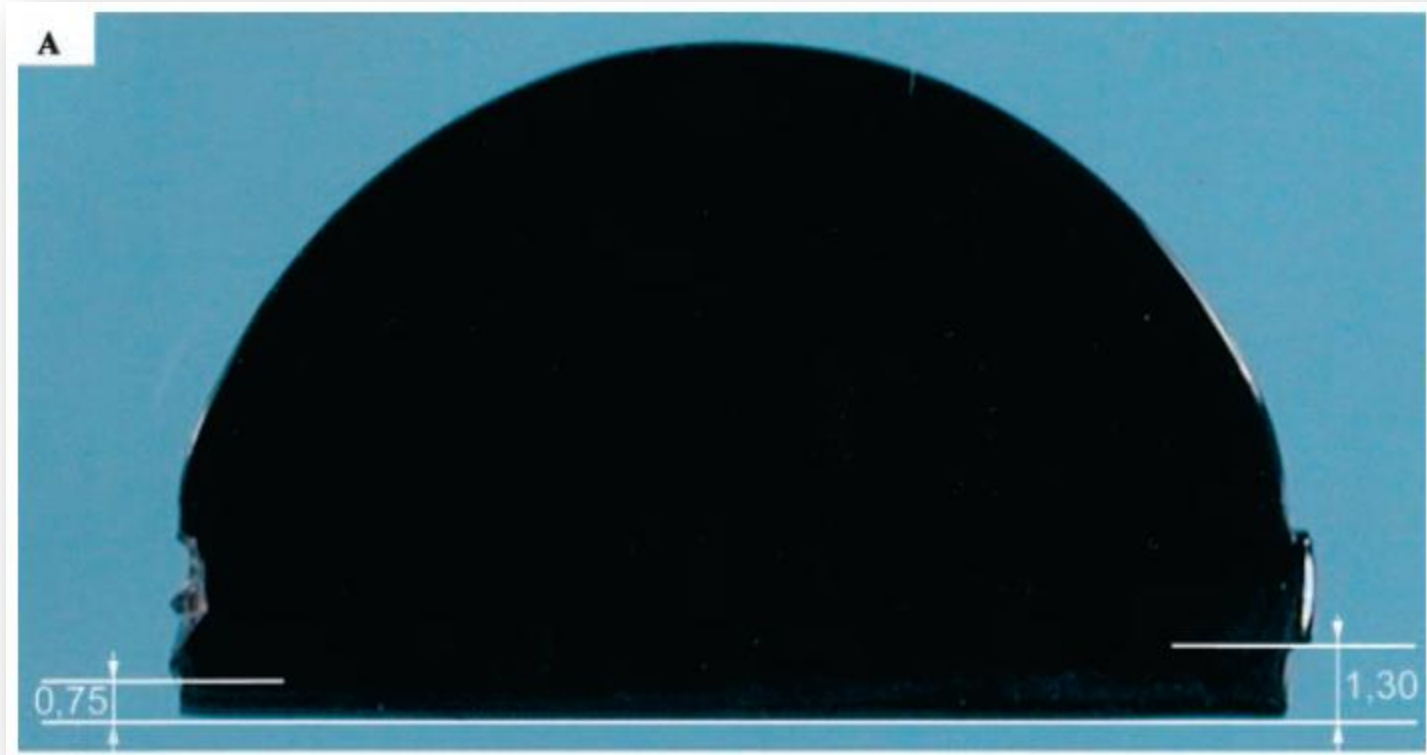


**Figure 6.** Images of the inflow surface of the fractured ear: (A) photograph taken with numerical camera; (B) SEM photomicrograph of the fracture viewed from the inflow side showing a small chip (double arrows); (C) observation of the river-lines that radiated out from the fracture initiation point (double arrows); (D) small chip on the 'B-datum' line or coaptation edge, indicating that the valve continued to operate after the fracture was initiated (XXX).





**Figure 7.** Images of the inflow surface from the intact leaflet ear: (A) photograph taken with numerical camera; (B, C and D) SEM photomicrographs showing evidence of residual machining marks along the edges (double arrows).



Fatal leaflet escape in a 52-year-old man at 10 days after surgery (aortic valve and ascending aorta replacement). A, The escaped leaflet found in the thoracic aorta. Note the fracture of a pivot system with asymmetry of the tabs' height (0.75 mm of fractured tab versus 1.30 mm of nonfractured tab). B, Close-up, which highlights the fractured pivot system (stereoscopic view).

