



UniMe
1548

Università degli Studi di Messina
Dipartimento di Ingegneria

DOTTORATO DI RICERCA

IN

INGEGNERIA E CHIMICA DEI MATERIALI E DELLE COSTRUZIONI

XXXV CICLO

Materiali Avanzati per Applicazioni Biomeccaniche

Dottorando

Ing. Antonio Grasso

Tutor

Prof. Annamaria Visco
(ING-IND 22)

Co-Tutor

Prof. A.M. Sili
(ING-IND 21)

Anno Accademico 2021-2022

Materiali Avanzati per Applicazioni Biomeccaniche

Sommario

Introduzione	6
Capitolo I.....	8
1.1 Evoluzioni protesi nel tempo	8
1.2 Articolazione umana e impianti protesici	10
1.2.1 Materiali utilizzati	11
1.2.2 Acciaio	11
1.2.3 Titanio	14
1.2.4 Leghe di cobalto-cromo-molibdeno (CoCrMo).....	15
1.2.5 Biomateriali ceramici	17
1.2.6 Teflon.....	18
1.2.7 Polietilene.....	19
1.2.8 Polimetilmetacrilato	21
1.2.9 Modifiche della superficie	22
Capitolo II	26
2.1 Grafene, Grafite e applicazioni	26
2.1.1 Metodi di esfoliazione.....	28
2.1.2 Metodo di esfoliazione chimico.....	31
2.1.3 Riduzione dell'ossido di grafite (GO)	31
2.1.4 Metodo di esfoliazione meccanico.....	33
2.1.5 Esfoliazione in fase liquida.....	34
2.2 Liquidi lubrificanti	35
Capitolo III.....	36
3.1 Produzione protesi metalliche	36
3.2 EBM (Stampa 3d metallica).....	36
3.3 Polimeri e Poliolefine.	39

3.3.1 Polietilene ad alta densità (HDPE).....	40
3.3.2 Polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE).....	41
3.3.3 Biocompatibilità nelle nuove tecnologie.....	42
3.4 Le limitazioni nelle tecnologie e nelle applicazioni di produzione di impianti (Usura).....	44
3.4.1 Usura abrasiva.....	47
3.4.2 Usura adesiva	48
3.4.3 Usura corrosiva	48
3.4.4 Usura a fatica	49
3.4.5 Usura nei sistemi protesici polimerici.....	50
3.5 Progettazione e stampa pin metallico.....	54
3.6 Sistemi tribologici	55
Capitolo IV.....	58
4.1 Le tecniche di caratterizzazione fisiche e morfologiche dei materiali.....	58
4.1.1 Spettroscopia Raman.....	58
4.1.2 Diffrazione ai raggi X (X-Ray Diffraction, XRD).....	61
4.1.3 DSC.....	63
4.1.4 TGA	65
4.1.5 DLS	67
4.1.6 Microscopia digitale elettronica (SEM).....	68
4.1.7 Microscopia digitale.....	69
4.1.8 Analisi angolo di contatto (bagnabilità).....	69
4.2 Tecniche di caratterizzazione meccaniche e di microscopia.....	70
Capitolo V	71
5.1 Materiali e metodi	71
5.1.1 Produzione dei campioni di HDPE	71
5.1.2 Produzione di campioni in UHMWPE	75

5.1.3 Produzione di campioni composito rinforzato	76
5.2 Test di usura (pin on disk) e analisi ANOVA	77
Capitolo VI.....	80
Risultati sperimentazione.....	80
6.1 Risultati delle sperimentazioni su HDPE rinforzato	80
6.2 Risultati delle sperimentazioni su UHMWPE	93
6.3 Risultati delle sperimentazioni su UHMWPE rinforzato (GO)	96
Conclusioni	107
Bibliografia	109

Introduzione

Il presente lavoro di tesi ha lo scopo di evidenziare le criticità presenti nei sistemi protesici all'avanguardia e di studiare il comportamento tribologico relativo all'interfaccia tra i materiali utilizzati in questi sistemi. Si è partiti da un'analisi deduttiva, ovvero da principi generali di tribologia e di studi di materiali alternativi per giungere a risultati presenti nei sistemi attuali fino ad ipotizzare e studiare innovazioni che riguardano i materiali stessi. Da un modello di studio meno restrittivo e più versatile come l'utilizzo di un materiale a basso costo come il polietilene ad alta densità (HDPE), si è passati al suo gemello utilizzato in campo biomedico, ovvero il polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE) per poi concludere la ricerca con l'inserimento di un ulteriore materiale ipotizzato nella prima fase di ricerca che ha validato i risultati ottenuti nella fase iniziale con il polietilene ad alta densità. Una protesi articolare comprende diversi componenti realizzati, a loro volta, con diversi materiali, ad esempio, quella al ginocchio è composta dallo stelo protesico metallico in lega di titanio, alluminio, vanadio Ti6Al4V e da parti in materiale polimerico, ovvero polietilene ad altissimo peso molecolare quali cuscinetto antifrizione. La maggiore criticità rilevata da questi inserti è la formazione di microdetriti derivanti dall'usura che causano infiammazioni e, a medio-lungo termine, mobilitazione dell'impianto con necessità di revisione e quindi di intervento chirurgico. Da uno sguardo approfondito di letteratura e dall'esigenza di ottimizzare la vita utile di questo sistema metallo-polimero ed infine dalle nuove tecnologie additive, che semplificano la progettazione e la produzione di protesi metalliche, nasce la volontà di comprendere e migliorare questo contatto. Studiare un polimero commerciale relativamente comune come il polietilene ad alta densità (HDPE), simile a quello biomedicale, è stato il primo passo per comprendere l'evolversi del comportamento meccanico della miscela, additivata con una carica carboniosa, scelta per lo studio e soprattutto per lo sviluppo successivo che riguarda lo studio del polimero (UHMWPE), in cui verrà analizzato il comportamento con un ulteriore filler a base carboniosa, ma ottimizzato nella produzione. Dalla ricerca bibliografica e dalle prime sperimentazioni del primo anno della seguente attività di ricerca, è stata preparata una miscela di HDPE con carica di grafite, trattata meccanicamente, per comprendere quanto quest'ultimo, pur mantenendo la medesima struttura chimica, possa migliorare le proprietà meccaniche della miscela, variando essenzialmente la dimensione delle particelle e la dispersione al suo interno. Come ampiamente riportato in letteratura, la grafite conserva una buona proprietà di lubrificazione e riesce a fornire al polimero una maggiore durezza e resistenza ad usura. Inoltre il trattamento meccanico porta alla diminuzione della dimensione delle particelle e all'esfoliazione degli strati di grafite. Da questa miscela, è stata migliorata la rigidità, la resistenza allo snervamento, la stabilità termica e, in particolare, la resistenza

all'usura. Il comportamento della miscela trattata ha fatto sì che la medesima tecnologia di produzione è stata applicata anche per il polietilene ad altissimo peso molecolare, noto per essere comunemente utilizzato come polimero ad uso biomedicale. Quest'ultimo, oltre ad essere stato studiato senza la presenza del filler, è stato additivato con una carica ottimizzata di grafene ossido (GO) conseguente della precedente carica di grafite analizzata all'interno della miscela di HDPE. Infine è stato analizzato il comportamento delle relative miscele inserendo nel contatto dinamico tra polimero e metallo, liquidi lubrificanti presenti già come analisi in campo scientifico. Sono state quindi studiate le proprietà di resistenza meccanica ad usura. A tal fine, sono stati realizzati con presso-fusione diversi campioni di HDPE, UHMWPE e miscele con filler (Grafite pura, trattata meccanicamente ed ossidata) e sono stati sottoposti a prove di usura in aria, liquidi lubrificanti (Acqua distillata, liquido sinoviale sintetico e bovino). Il liquido bovino viene utilizzato quale mezzo lubrificante per simulare l'azione del liquido sinoviale tipico delle articolazioni. Per simulare perfettamente il funzionamento di una protesi articolare del ginocchio o dell'anca, il sistema metallo-polimero è stato riprodotto utilizzando come materiale usurante una punta in lega di titanio, Ti-6Al-4V, ricavata mediante progettazione e stampaggio EBM, che usura l'insero in polietilene. Questa nuova tecnologia di stampa ha permesso di adattare le condizioni di test ad usura secondo le caratteristiche desiderate di contatto. In tal modo si simula l'azione di contatto metallo-polimero che si verifica in una reale protesi. In seguito sono state effettuate sugli stessi provini prove bagnabilità utilizzando acqua distillata e liquido bovino al fine di verificare la penetrazione di tali fluidi all'interno del polimero. Infine sono state analizzate le tracce di usura al microscopio digitale, e tutte le caratterizzazioni chimico-fisiche dei campioni per comprendere meglio il comportamento meccanico dei campioni polimerici trattati ottenendo le basi per un'analisi predittiva secondo il modello di Archard, in grado di determinare la vita utile del contatto polimero-metallo.

Capitolo I

1.1 Evoluzioni protesi nel tempo

L'anestesia e l'asepsi, insieme ai miglioramenti nella tecnologia industriale che si sono verificati nella seconda metà del XIX secolo, hanno rapidamente accelerato un progresso nel campo della chirurgia. Tali progressi hanno promosso l'introduzione di nuove tecniche e metodi, che hanno permesso interventi chirurgici praticamente in ogni regione del corpo. Negli ultimi decenni, le procedure scheletriche, compresi gli impianti, hanno notevolmente migliorato la qualità della vita implementando strutture di supporto per resistere a carichi meccanici per il supporto di fratture ossee o sostituendo completamente le ossa irreversibilmente danneggiate. Come diretta conseguenza di queste procedure, sono stati sviluppati impianti specializzati e materiali adatti per soddisfare queste esigenze. Sfortunatamente, i materiali utilizzati nei primi interventi erano caratterizzati da una durata inadeguata, una bassa biocompatibilità e una disponibilità limitata [1]. I primi tentativi di utilizzare materiali tra cui legno, pelle, cotone, seta, corallo, ossa di animali e avorio, bitume, vetro, Pyrex, bachelite, nonché ceramica, hanno fornito risultati insoddisfacenti [2]. I metalli erano considerati molto più promettenti a causa della loro tenacità considerevolmente più elevata. Il rame e le sue leghe, sebbene di basso costo e in possesso di proprietà battericide desiderabili, non erano abbastanza durevoli da sopportare il peso corporeo. Inoltre, a contatto con l'ambiente biologico, questi materiali producono sali altamente irritanti e persino tossici [3]. Altri materiali, come oro, argento, platino e rutenio, e i loro sali, sono stati trovati irritanti e tossici; tuttavia, la loro irritazione e tossicità erano molto meno prominenti, ma comunque sufficienti per controllare la crescita microbica [3,4]. Pertanto, questi metalli si trovano a malapena nella chirurgia ossea, anche se alcuni sono stati adottati per l'odontoiatria e la chirurgia ricostruttiva dei tessuti molli. Il ferro e le sue leghe erano tra i materiali più promettenti grazie al loro basso costo, alla disponibilità praticamente illimitata e alle sufficienti proprietà meccaniche. Tuttavia, l'alto tasso di effetti collaterali indesiderati (tendenza alla corrosione, bassa biocompatibilità e conseguente irritazione dei tessuti) ha limitato la loro applicazione nonostante la loro eccellente producibilità per forme complesse come le protesi degli arti [5]. Le conseguenze dell'inserimento di metalli (di solito ferro, rame e bronzo) nei tessuti vitali sono note da secoli. L'elevata suscettibilità alla corrosione, all'irritazione dei tessuti e alla suppurazione ha limitato le loro applicazioni mediche [5,6]. Il primo utilizzo di impianti chirurgici in acciaio fu attribuito a Sherman (1912) [5]. L'acciaio al vanadio Sherman, nonostante presentasse una durezza relativamente elevata, era caratterizzato da un'inadeguata resistenza alla corrosione in un ambiente biologico che

metteva a repentaglio l'intossicazione da vanadio. I successivi progressi nella metallurgia nel XIX e XX secolo hanno introdotto diverse leghe con caratteristiche meccaniche e biologiche desiderabili.



Figura 1 evoluzione delle protesi negli ultimi 150 anni

L'acciaio e le sue leghe inossidabili (Brearley nel Regno Unito e Krupp in Germania, 1913) sviluppati all'inizio del XX secolo sono ancora utilizzati con piccole modifiche chimiche fino ai giorni nostri. Basato su acciai sviluppati durante questo periodo, l'acciaio inossidabile 18/8 (Hatfield, Regno Unito, 1924), un precursore diretto dell'acciaio AISI 316 L, era ampiamente noto per le sue applicazioni mediche come acciaio "chirurgico". L'acciaio inossidabile è stato utilizzato anche per la produzione dei primi impianti e dispositivi ortopedici ampiamente utilizzati, tra cui fissatori esterni Lambotte, fili Kirschner, chiodi Rush, piastre e viti ossee, chiodi intramidollari Kuntcher, protesi d'anca Austin Moore e molti altri. I miglioramenti nella tecnologia di acquisizione dei minerali, nella fusione e nella purificazione hanno permesso di sviluppare elevate quantità di metalli e nuove leghe, alcune delle quali hanno trovato applicazioni biomediche. Le leghe moderne più ampiamente utilizzate includono leghe di cobalto-cromo (con o senza molibdeno) e leghe di titanio. D'altra parte, la ceramica, come materiali non corrosivi con eccellente biocompatibilità, bassa degradabilità, alta temperatura di fusione e proprietà meccaniche migliorate con plasticità limitata rispetto ai biomateriali a base di metalli, è stata utilizzata con successo in odontoiatria, ortopedia, tessuti calcificati, impianti, rivestimenti, sensori medici e molte altre applicazioni [6]. Insieme alla ceramica, i polimeri sono stati utilizzati come biomateriali nella chirurgia ortopedica per decenni. I polimeri biocompatibili sono stati utilizzati con successo nelle sostituzioni articolari totali, per la ricostruzione

dei tessuti molli, la fusione articolare e come dispositivi di fissazione delle fratture [7]. Il continuo sviluppo sia della medicina che dei materiali per la chirurgia ortopedica e la traumatologia richiede la conoscenza delle loro proprietà meccaniche e microstrutturali. Sebbene alcune informazioni fondamentali siano note ai medici, la comprensione del comportamento materiale è ancora limitata. Pertanto, l'obiettivo principale di questo lavoro di Ricerca è stato quello di discutere le relazioni tra le proprietà dei materiali e le prestazioni dell'impianto protesico. I biomateriali attualmente utilizzati per i trattamenti ortopedici e traumatologici sono stati analizzati in termini di composizione chimica, biocompatibilità, proprietà meccaniche e tecnologie di produzione.

1.2 Articolazione umana e impianti protesici

Qualunque sia la ragione o l'articolazione da correggere, la scelta del materiale adatto per l'impianto è determinante per il successo dell'articolazione ortopedica. Il materiale deve essere in grado di resistere alle sollecitazioni meccaniche, chimiche, fisiche e requisiti biologici dell'organismo. Sebbene sia importante che l'impianto abbia le stesse proprietà meccaniche e fisiche, sono i requisiti chimici e biologici ugualmente, se non più importante per il buon funzionamento della protesi. Le reazioni il materiale subirà o indurrà mentre si trova nel corpo, come l'attivazione del sistema immunitario, una risposta infiammatoria o una produzione di tossina; può incidere sulla vita media dell'impianto e sulla vita complessiva dell'articolazione. La causa più comune di sostituzione articolare è l'artrite. Colpisce le articolazioni del corpo e, soprattutto, il tessuto connettivo. L'artrite ne ha più di uno cento forme conosciute senza cure complete. Tutti sono classificati come malattie reumatiche che colpisce le articolazioni, i muscoli o i tessuti che fungono da strutture di supporto per il corpo. Il trattamento inizia prima con farmaci per controllare il dolore e l'infiammazione causati da la malattia. Tuttavia, questo non sostituisce la perdita di cartilagine né risolve il problema. Talvolta l'unica cura risulta la sostituzione totale dell'articolazione. Il tessuto connettivo, insieme all'osso, fornisce la base per lo scheletro sistema del corpo umano. Un'articolazione nel corpo umano è protetta da un ambiente circostante incapsulato di tessuto chiamata rivestimento sinoviale. (vedi figura 2).

Questo tessuto contiene una membrana che secerne a lubrificante, liquido sinoviale, all'articolazione. Questo lubrificante ha due funzioni di base. Innanzitutto, scivola tra le ossa per mantenerle lubrificate. In secondo luogo, aiuta a fornire nutrimento ai condrociti che sono le cellule di base della cartilagine e la cartilagine è un tessuto che copre le parti finali dell'osso. La cartilagine è un tessuto connettivo di tipo molto solido e conforme alla sua distribuzione, costituzione e funzione si possono trovare diversi tipi nel corpo. La cartilagine ialina riveste l'estremità dell'osso in

corrispondenza di un'articolazione ed è ciò che alla fine viene distrutto dall'artrite. Lo scopo di questa cartilagine è proteggere le estremità delle ossa in movimento articolazioni

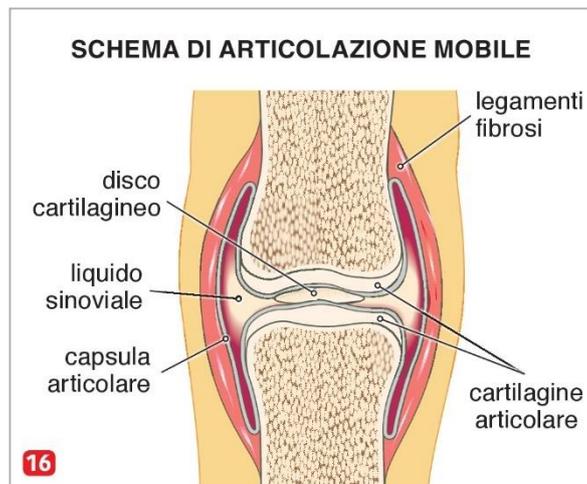


Figura 2 Articolazione umana

1.2.1 Materiali utilizzati

La revisione della letteratura condotta come parte di questo studio ha coinvolto l'indagine dettagliata dei biomateriali convenzionali per la chirurgia ortopedica e la traumatologia con particolare attenzione ai loro aspetti storici. È stato condotto nei database, rispettivamente Scholar e Scopus con le seguenti parole chiave utilizzate in varie combinazioni: "biomateriali, impianti, procedure chirurgiche ortopediche, materiali biocompatibili, tra cui acciaio, polimeri, leghe, ceramica, polietilene, nonché le loro proprietà meccaniche, applicazioni, implantologia e modifica delle superfici. Tutti gli studi raccolti sono stati presi in considerazione da revisori indipendenti che valutano l'ammissibilità degli studi esaminando il titolo, l'abstract e il riassunto di ciascun documento utilizzando i criteri di inclusione ed esclusione specificati. Successivamente, sono stati esclusi gli studi che non soddisfacevano i criteri di inclusione. Un numero totale di 207 articoli è stato trovato rilevante ai fini di questa tesi. Questo lavoro di tesi si concentrerà principalmente sulla ricerca più rilevante pubblicata tra il 1950 e il 2021.

1.2.2 Acciaio

L'acciaio inossidabile "chirurgico" rimane una delle leghe più frequentemente applicate per la produzione di impianti e strumenti chirurgici. Queste leghe servono per la fabbricazione di almeno la metà di tutti gli impianti ortopedici utilizzati negli Stati Uniti [8], anche se vengono gradualmente spostati dal mercato da altre leghe, in particolare CoCrMo e leghe di titanio.

L'acciaio inossidabile possiede diverse proprietà desiderabili. Questo materiale è resistente, duttile e, quindi, relativamente semplice da lavorare. È anche atossico e biocompatibile, in quanto non evoca una reazione avversa dai tessuti adiacenti. La tecnologia della sua produzione (fusione, fusione e forgiatura) e della lavorazione (martellatura a freddo, rinvenimento, lavorazione e filettatura) è ben nota e relativamente a basso costo. I prodotti finali in acciaio sono disponibili in quantità praticamente illimitate ad un prezzo accettabile.

Al giorno d'oggi, l'acciaio austenitico AISI 316 L viene utilizzato principalmente per gli impianti grazie alla sua elevata resistenza alla corrosione. È costituito da carbonio ridotto (inferiore allo 0,03%) e aumento del contenuto di cromo (16-18%) e nichel (10-14%) rispetto al più comune AISI 304, con l'aggiunta di molibdeno (2-3%), manganese (circa il 2%) e piccoli additivi di zolfo, silicio, fosforo e azoto [9]. La resistenza alla corrosione deriva da un sottile strato di Cr_2O_3 , che passiva sullo strato esterno. Tali strati proteggono l'organismo umano in quanto l'impianto non interferisce con i processi metabolici che si verificano nel corpo. Va detto, tuttavia, che esiste la possibilità che un contenuto di cromo e nichel estremamente elevato porti a diversi effetti collaterali indesiderati, poiché entrambi possono irritare i tessuti e portare a reazioni immunitarie. Ciò è stato dimostrato in letteratura dove fino al 20% della popolazione dei paesi industrializzati dimostra sensibilità al cromo e al nichel [9]. Il cromo e il nichel possono essere cancerogeni e la loro alta concentrazione può anche essere tossica [10,11] e può promuovere infezioni causate da batteri nichel-dipendenti. Il nichel stesso promuove la crescita di quegli organismi che fanno parte di diversi metalloenzimi microbici [12,13]. Altri acciai, tra cui le serie 200, 400 e 500, sono utilizzati anche per applicazioni biomediche a causa della loro ridotta concentrazione di cromo (in particolare l'acciaio della serie 500), anche se meno frequentemente dell'acciaio da 316 L.

Le proprietà meccaniche dell'acciaio 316 L lo predispongono a varie applicazioni mediche tra cui: perni, aste, chiodi intramidollari, viti e piastre e persino protesi articolari. Sebbene l'acciaio 316 L sia altamente resistente alla corrosione, è suscettibile alle fessurazioni da stress e alla corrosione interstiziale. Il primo ha origine dall'accesso ai cloruri che sono stati trovati nei fluidi biologici. Il secondo, dalla frattura dell'ultrasottile, strato protettivo di ossido che passiva la superficie esterna del materiale. La suscettibilità alla corrosione da stress aumenta con l'esposizione ad ambienti biologici ricchi di cloruri. Tale esposizione richiede la rimozione dell'impianto in acciaio inossidabile non appena hanno adempiuto alla loro funzione, riducendo così il materiale alle applicazioni della procedura di trauma. Inoltre, la corrosione interstiziale può verificarsi quando l'impianto soccombe alla flessione intermittente. La frattura dell'ossido consente la corrosione del materiale del nucleo con conseguente deterioramento delle sue proprietà meccaniche e conseguente guasto. Al fine di

proteggere il materiale implantare dalla corrosione interstiziale, sono stati raccomandati due approcci: l'implementazione di uno strato di passivazione dell'ossido più spesso sulla superficie e un'attenta applicazione per evitare la frattura dell'ossido. Il primo approccio si basa su una preparazione speciale della superficie dell'impianto. La lucidatura leviga la sua superficie, riducendo così il contatto con l'ambiente esterno; la preparazione chimica con acido nitrico ispessisce lo strato di ossido. D'altra parte, la passivazione elettrolitica (anodizzazione) rimuove le particelle di ferro libere dalla sua superficie, aumentando localmente la concentrazione di cromo e nichel, che sono responsabili della resistenza alla corrosione [14]. Il secondo approccio richiede una tecnologia appropriata per la produzione e la manipolazione dell'impianto. La fusione o la forgiatura formano il prodotto finale nella forma desiderata con specifiche proprietà meccaniche. La fusione consente di produrre forme complesse ed è un processo relativamente semplice e a basso costo. D'altra parte, la forgiatura laboriosa e costosa consente la produzione di un impianto molto più duttile e durevole.

In sintesi, per ottenere uno strato di passivazione privo di difetti che copra un impianto, è necessario mantenere diverse condizioni. Prima di tutto, gli impianti devono essere adeguatamente progettati per garantire un'adeguata rigidità, al fine di resistere a carichi meccanici che si verificano in scenari di carico tipici. I chirurghi dovrebbero eseguire stabilizzazioni senza manomettere la struttura; cioè, senza la necessità di piegarsi per adattarsi alla forma dell'osso. È interessante notare che ogni curva dell'impianto, in particolare quella ciclica, interrompe o deteriora le proprietà dello strato di passivazione e porta alla frattura dell'impianto (Figura 4). Inoltre, speciali tecniche di stabilizzazione (principio della banda di tensione) definite da Pauwels nel 1930 sono comunemente utilizzate per ridurre il rischio e l'ampiezza della flessione della piastra durante i carichi degli arti, basate sulla conversione delle forze di trazione che agisce sulla frattura rispetto ai carichi compressivi [15]. Pertanto, sia la tecnica di produzione che quella di impianto forniscono le proprietà meccaniche desiderate e la protezione contro la corrosione interstiziale che protegge da processi elettrochimici indesiderati, con conseguente perdita di durata e successiva frattura (Figura 3).



Figura 3 Aree di fratture fragili e a fatica in quel sito di rottura.

1.2.3 Titanio

Il titanio e le sue leghe sono noti dalla fine del XVIII secolo. Il titanio puro, utilizzato per fabbricare diverse leghe caratterizzate da una durezza relativamente elevata e resistenza alla corrosione, ha trovato la sua prima applicazione medica nel 1940 come impianti dentali. Queste leghe sono state utilizzate anche in ortopedia a causa delle capacità meccaniche desiderabili e della capacità di osteointegrazione, definita come la capacità di legarsi con l'osso adiacente, migliorare la stabilità dell'impianto e ridurre il rischio di perdere l'impianto [16,17]. Inoltre, un'elevata resistenza alla corrosione ha permesso l'adozione dell'impianto per diversi decenni senza evidenti effetti di irritazione o tossicità dei tessuti [18]. Con l'aumento della domanda da parte delle fabbriche di aeromobili e dei cantieri navali sottomarini, la produzione globale di titanio è aumentata rapidamente negli anni 1950 e 1960, consentendo applicazioni estese nel campo medico. La prima pubblicazione che ha discusso la possibilità di utilizzare il titanio come impianto chirurgico risale al 1963 [19]. Lo studio ha portato un maggiore interesse sull'argomento nel decennio successivo [20,21]. Bassa densità, alta resistenza e alta resistenza alla corrosione predispongono questo metallo alla produzione di impianti chirurgici, specialmente nella sua forma beta allotropica, e legati con molibdeno, vanadio, niobio, tantalio e zirconio. Al giorno d'oggi, le leghe di titanio sono state ampiamente utilizzate per impianti ortopedici [22,23] a causa di una maggiore biocompatibilità, mancanza di tossicità, osteointegrazione, un elevato rapporto resistenza alla trazione e densità e resistenza alla corrosione. La lega di titanio più popolare utilizzata per gli impianti è la lega drogata alluminio-vanadio (Ti6Al4V). Attualmente, praticamente ogni tipo di impianto ortopedico ha una "variante" in titanio, tra cui viti, piastre, chiodi e aste intramidollari, fissatori esterni e protesi articolari. Poiché il titanio non è dielettrico e non aumenta di temperatura se esposto a campi magnetici alternati, è ideale come impianto in quanto non interferisce con la risonanza magnetica [24]. Questo significativo vantaggio

del titanio ha dominato l'applicazione dei materiali in traumatologia e sostituzioni articolari e praticamente monopolizzato il mercato degli impianti utilizzati nella chirurgia della colonna vertebrale [25,26]. Inoltre, la sua elasticità è molto più paragonabile all'osso vitale piuttosto che a quella dell'acciaio. Le proprietà simili dell'impianto e dell'osso consentono di evitare componenti di deformazione non desiderati e un sovraccarico all'interfaccia osso-impianto, riducendo così il rischio di perdita o frattura periprotetica [27].

Ad oggi, ci sono prove minime che suggeriscano reazioni avverse immunitarie da impianti in titanio, sebbene sia stata postulata la possibilità di attivare reazioni cellulari discrete, poiché l'attivazione dell'emigrazione leucocitaria e la loro concentrazione nei tessuti adiacenti agli impianti in titanio sono state osservate in letteratura [28]. Una scoperta interessante è che le emigrazioni leucocitarie non erano così gravi come negli impianti in acciaio inossidabile, probabilmente a causa del loro alto contenuto di nichel [29].

Il titanio è usato raramente come elemento puro [30]. Tuttavia, serve ancora per il rivestimento di un impianto con strati spugnosi, tridimensionali, spruzzati al plasma, che forniscono almeno alcune caratteristiche del titanio ad altri materiali [31]. Nella stragrande maggioranza dei casi, il Ti6Al4V e leghe simili in ortopedia. Tuttavia, le leghe di nuova concezione, tra cui TiNbZrTaSiFe [32], TiMoFe [33] e TiMoNbZr [34], sono caratterizzate da proprietà meccaniche modificate o migliorate e sono diventate un'alternativa alle leghe tradizionalmente utilizzate. Le leghe di titanio di nuova generazione presentano una maggiore elasticità (ad esempio, il modulo di Young ca 50-65 GPa) simile a quello dell'osso, che le predispone come materiale più adatto per scopi ortopedici. Per produrre componenti complessi da queste nuove leghe, sono stati sempre più studiati nuovi metodi, tra cui la metodologia della "stampa" di impianti 3D personalizzata, progettata al computer, utilizzando la tecnologia di sinterizzazione di polveri mediante raggio laser o fascio elettronico [35]; tuttavia, l'enorme potenziale di questo metodo non è stato ampiamente adottato su larga scala.

1.2.4 Leghe di cobalto-cromo-molibdeno (CoCrMo)

L'acciaio austenitico AISI 316 L è risultato suscettibile all'usura a causa dell'attrito tra le parti di lavoro di un impianto. Quindi, sono stati applicati materiali resistenti all'usura, comprese le leghe CoCr, spesso prodotti con un certo contenuto di Mo e altri metalli tra cui nichel, tungsteno e titanio. In particolare, le leghe implantari ortopediche più comuni contengono tra il 62-68% di Co, il 27-30% di Cr, il 5-7% di Mo e il <2,5% di nichel, un esempio è la lega ASTM F75 CoCr [36,37,38] utilizzata per scopi medici.

Le leghe CoCr sono state introdotte all'inizio del 1900 e sono state caratterizzate da una buona biocompatibilità, elevata resistenza all'usura e alla corrosione, che derivano da un alto contenuto di cobalto, molibdeno e cromo (quasi il doppio di quello dell'acciaio). Inoltre, questi materiali sono semplici da fondere e, quindi, impianti di forma complessa potrebbero essere prodotti a costi relativamente bassi, senza richiedere ulteriori trattamenti superficiali rispetto all'acciaio inossidabile. Finora, diversi impianti e strumenti medici sono stati fabbricati con leghe CoCrMo, tra cui lame chirurgiche e aghi, valvole cardiache, parti di pacemaker e protesi articolari e dentali. Il materiale ha mostrato prestazioni eccellenti per le parti di lavoro di impianti articolari, tra cui teste di componenti dell'anca e condilari per protesi di ginocchio.

Il vitallio, introdotto nel 1939, è una delle leghe CoCrMo più popolari (rispettivamente 65%, 30% e 5% in peso) utilizzate per la produzione di sostituzioni articolari, a partire dalla protesi d'anca di Charnley [36]. È risultato estremamente resistente, con impianti ortopedici fabbricati con questo materiale in uso continuo fino a 70 anni [37]. Sfortunatamente, gli impianti sono suscettibili di rottura durante la flessione, mostrando la loro limitata utilità nelle stabilizzazioni delle fratture dell'osso lungo. Un altro svantaggio è il contenuto relativamente elevato di cromo che mette a repentaglio le reazioni immunitarie, poiché la percentuale della popolazione sensibile a questo metallo nelle società moderne è aumentata. Tuttavia, l'elevata resistenza all'usura, la buona biocompatibilità e il basso costo di produzione hanno reso le leghe CoCr molto popolari per gli impianti ortopedici nel 1960 [38], con conseguente perdita di interesse a causa della sostituzione con leghe di titanio, quando il numero di effetti avversi è stato trovato in aumento [39,40]. Ciò è risultato evidente, quando la tossicità dei detriti di usura prodotti dalla protesi nel contatto metallo/metallo è diventata ben nota [41]. Il confronto delle proprietà meccaniche per queste leghe di chirurgia ortopedica è presentato nella Tabella 1, dove sono state riassunte le caratteristiche tipiche.

	Implant Type	Yield Point [MPa]	Ultimate Tensile Strength [MPa]	Young's Modulus [GPa]	Elongation [%]	References
Bone	bone		130-205 MPa	17.9-18.2		[42,43]
Steel	316 L	170-750	465-950	205-210	30-70	[44]
Ti and alloys	CP-titanium	170-480	240-550	105	15-24	[45-55]
	Ti6Al4V	795-875	895-965	100-114	10	
	Ti6Al7Nb	795	860	105	10	
	Ti5Al2.5Fe	820	900	110	6	
	Ti3Al2.5V	585	690	100	15	
	Ti13Nb13Zr	836-908	937-1037	79-84	42-44	
	Ti12Mo6Zr2Fe	1000-1060	1060-1100	14-85	18-22	
Ti24Nb4Zr8Sn	570-700	755-830	46-55	13-15		
CoCrMo alloys	Cast 28Co6CrMo	450	655	210-250	8	[56-58]
	Wrought Co28Cr6Mo	517-827	897-1192	220	12-20	
	Co28Cr6Mo Forging	827	1172	220-230	12	
PTFE	PTFE	4.6-7.8	7.8-11.1	42-59	20-29	[59]

Tabella 1 Caratteristiche Meccaniche dei materiali metallici e ceramici presenti nelle protesi.

1.2.5 Biomateriali ceramici

Gli ossidi di alluminio e zirconio (Al_2O_3 , ZrO_2) e le ceramiche a ossido misto sono utilizzati per produrre parti di lavoro di componenti di protesi articolari. Le leghe CoCr sono caratterizzate da elevata rigidità, resistenza ai graffi e alla corrosione e buona biocompatibilità. La tecnologia della loro produzione è relativamente semplice e a basso costo. Pertanto, diversi produttori offrono impianti di / per sistemi di articolazione ceramica su ceramica. L'acetabolo ceramico e la testa protesica assicurano un basso attrito e una piccola quantità di detriti di usura. Tuttavia, sono esposti alla frammentazione, quando soccombono al sovraccarico meccanico. Le giunture in ceramica potrebbero anche produrre un cigolio irritante mentre si cammina [60,61].

Principalmente, la ceramica di allumina è stata la più ampiamente utilizzata, essendo stata sostituita dalla zirconia a causa della sua maggiore resistenza e minore suscettibilità alla frattura. Va evidenziato, tuttavia, che tutte le ceramiche sono predisposte a guasti fragili quando sottoposte a carichi meccanici eccessivi (Figura 2). Pertanto, sono stati introdotti inserti in polietilene per ridurre tali carichi. In una configurazione con polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE) la testa in ceramica della protesi d'anca presenta un ridotto rischio di frammentazione [61].

Recentemente sono state immesse sul mercato ceramiche miste di allumina (Al_2O_3) e zirconia (ZrO_2) e quelle stabilizzate con ossido di ittrio (Y_2O_3) o silicato di litio (Li_2SiO_3). Queste ceramiche sono caratterizzate da una tenacità e una resistenza alla frammentazione notevolmente superiori

[62,63]. Pure ZrO_2 è risultato molto fragile durante il processo di produzione e il raffreddamento in particolare. Pertanto, i produttori legano il materiale con stabilizzanti (calcio, magnesio, ittrio e ossidi di cerio; CaO , MgO , Y_2O_3 e CeO_2) che consentono di ottenere policristalli di zirconia tetragonale parzialmente stabilizzati (Y-TZP) più durevoli. Grazie alla sua biocompatibilità e alle sue proprietà meccaniche, è risultato adatto per applicazioni dentali, sebbene troppo fragile per la produzione di impianti ortopedici [64]. Pertanto, per scopi ortopedici, Y-TZP è solitamente rinforzato con Al_2O_3 formando zirconia temprata dall'allumina (AZT) che è molto più resistente alle fessurazioni rispetto a Y-TZP [65]. Il confronto delle proprietà meccaniche e fisiche delle ceramiche più popolari in ortopedia è presentato nella Tabella 2.

Implant Type	Density [g/cm ³]	Microhardness [HV]	Young's Modulus [GPa]	Bending Strength [MPa]	Toughness K1C [MPa × m ^{1/2}]	References
Y-ZPT	6	1000-1300	200	1200	9-10	
zirconia-toughened alumina (ZTA)		1460-1620	236-254	500-760	7-7.2	[66-68]
alumina-toughened zirconia (AZT)	5.5	2000-2200	358-368	420-460	3.9	

Tabella 2 Caratteristiche meccaniche di alcuni dei principali materiali utilizzati nelle protesi dentali

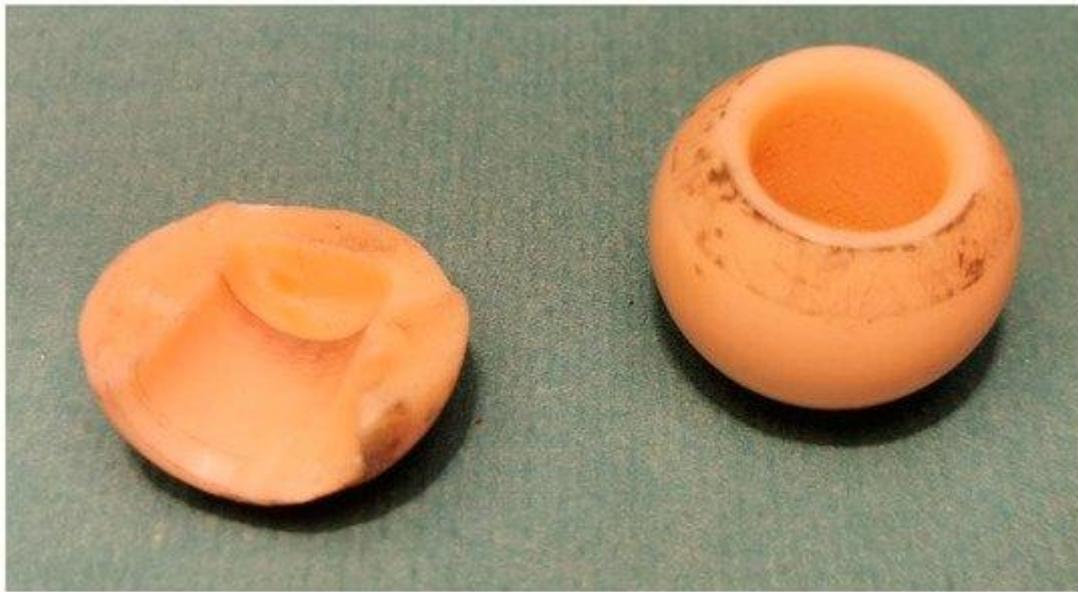


Figura 4 Frammentazione (rottura) della testa ceramica della protesi d'anca che ha ceduto a sovraccarico accidentale con forze meccaniche di elevata ampiezza

1.2.6 Teflon

Il tetrafluoroetilene o politetrafluoroetilene (PTFE), meglio conosciuto come Teflon o Syncolone, è un fluoropolimero sintetico $(C_2F_4)_n$ prodotto per la prima volta nel 1938. Insieme alla

sua forma espansa (ePTFE; Gore-Tex), ha trovato una vasta gamma di applicazioni a causa di diverse proprietà uniche [69,70,71,72,73,74]. Da un punto di vista ortopedico le più importanti sono le proprietà meccaniche. Il materiale è antiaderente e altamente scivoloso, riducendo così significativamente l'attrito tra le parti in lavorazione. Inoltre, è ben tollerato tra i tessuti grazie alla sua estrema inattività, resistenza alla corrosione e biocompatibilità [69]. Dal punto di vista medico, il teflon è stato utilizzato principalmente per la produzione di cateteri endovascolari e urinari, protesi vascolari, biliari e oculari e come materiale per le ricostruzioni dei tessuti molli [70]. È stato usato in ortopedia per ricostruire difetti legamentosi [71] e tendinei [72]. Il teflon è anche usato nell'artroplastica [73] e persino per stabilizzare le fratture ossee [74]. Quest'ultima applicazione sembra essere discutibile a causa della forza inappropriata del materiale. Tuttavia, come lubrificante che riduce l'attrito tra le parti funzionanti di un impianto, sembra essere un'alternativa indiscutibilmente eccellente ad altre plastiche a base di fluoro, tra cui il tetrafluoroetilene etilene (ETFE; marchi: Fluon, Tefzen e Texlon) [75].

1.2.7 Polietilene

Polietilene (PE; $(C_2H_4)_n$) è, al giorno d'oggi, la plastica più utilizzata al mondo. È un omopolimero lineare costituito da idrogeno e carbonio. È un polimero resistente all'abrasione e alla corrosione, bioinerte, autolubrificante, scivoloso e semicristallino. È inoltre caratterizzato dalla densità di $0,93 \text{ g/cm}^3$, dal punto di snervamento di 20 MPa e dal modulo di Young di 700 GPa [76]. Il polietilene fu sintetizzato per la prima volta nel 1898 da von Pechmann, mentre lavorava sul diazometano [77]. Tuttavia, un tentativo di sintetizzarlo su scala industriale fu effettuato nel 1933 da Fawcett e Gibson. Hanno polimerizzato i radicali liberi ad alta temperatura e pressione ottenendo il polietilene a bassa densità (LDPE). L'LDPE è ancora utilizzato per la produzione di sacchetti di plastica, schiume da imballaggio o involucri di plastica. Dal 1950, la sintesi del polietilene procedette a bassa pressione e temperatura a causa dell'elaborazione di catalizzatori di polimerizzazione. Di conseguenza, è stato ottenuto il polietilene ad alta densità (HDPE), caratterizzato da una maggiore durezza e resistenza alla trazione, ma da una minore elasticità rispetto all'LDPE [78]. Nessuna delle due forme era adatta per scopi ortopedici a causa delle loro proprietà fisiche inappropriate. Pertanto, è stato sintetizzato polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE), con catene costituite da un massimo di 200.000 monomeri per molecola (HDPE solo circa 1700) e peso molecolare da 2 a 6 milioni di g (HDPE: 0,05-0,25) [79,80,81]. UHMWPE è predisposta alla produzione di coppe acetabolari dell'anca e inserti di protesi di ginocchio, nonché dischi intervertebrali artificiali grazie al buon rapporto resistenza-peso, al basso assorbimento di umidità (quasi nessuno), all'impatto estremamente elevata e alla resistenza all'abrasione dall'alto grado di polimerizzazione [82]. Inoltre,

UHMWPE è circa 15 volte più resistente all'abrasione rispetto all'acciaio e ha un coefficiente di attrito inferiore. La sua produzione è anche semplice ed economica. Va notato che le proprietà fisiche desiderabili di UHMWPE, compresa la resistenza ai carichi di trazione e lo sforzo di taglio, sono associate a catene molto lunghe e alle loro attrazioni intermolecolari indotte dalle forze di Van Der Waals [81]. La tazza UHMWPE con cemento osseo acrilico è stata inizialmente attaccata allo spazio alesato dell'acetabolo dell'anca da Charnley [83]. Nel corso della storia di UHMWPE, sono stati fatti diversi tentativi per rafforzare questo polietilene. Nel 1970, Zimmer ha sviluppato polietilene rinforzato con fibre di carbonio. Sfortunatamente, era caratterizzato da proprietà inferiori tra cui una ridotta resistenza del materiale e resistenza all'usura rispetto all'UHMWPE originale. Alla fine degli anni 1980, è stato fatto uno sforzo aggiuntivo per rafforzare UHMWPE con la sua ricristallizzazione ad alta pressione (DePuy). Tuttavia, il nuovo materiale, chiamato Hylamer, era di resistenza inferiore rispetto all'originale UHMWPE. La sua applicazione è stata interrotta nella seconda metà degli anni '90. Va detto, tuttavia, che i fallimenti di Hylamer sono risultati associati alla sterilizzazione con radiazioni [79]. La svolta nella produzione di polietilene è avvenuta nel 1998, quando è stato sintetizzato UHMWPE reticolato. Il suo basso attrito, la migliore mobilità, i detriti di usura ridotti e la maggiore elasticità rispetto alla maggior parte dei metalli hanno ridotto significativamente il rischio di un impianto allentato. Il polietilene è ora utilizzato in vari tipi di protesi di giunzione per produrre componenti che lavorano con materiali metallici e ceramici. Nonostante il fatto che UHMWPE funzioni bene come materiale per parti mobili di endoprotesi, i suoi prodotti abrasivi (detriti di usura) attivano il riassorbimento osseo osteoclastico stimolando la perdita dell'impianto [84]. È anche esposto a scorrimento, con conseguente deformazione dell'impianto [85], che richiede ulteriori procedure di revisione (Figura 5).



Figura 5 Scorrimento e usura che portano alla deformazione dell'inserto UHMWPE acetabolare.

1.2.8 Polimetilmetacrilato

Polimetilmetacrilato (PMMA; $C_5H_8O_2$) è stato introdotto principalmente in neurochirurgia e odontoiatria nel 1940. Per scopi ortopedici, Judet ha elaborato un impianto acrilico rinforzato con un perno metallico per ripristinare la testa del femore [86]. Charnley ha usato il PMMA autopolimerizzante come cemento osseo per ancorare lo stelo protesico in metallo (1960). Attualmente, questo materiale viene utilizzato in ortopedia per fissare componenti di protesi articolari e nel trattamento chirurgico dell'osteomielite e delle complicanze infettive degli impianti ortopedici, nonché nella vertebroplastica e nella cifoplastica. Il PMMA è anche comunemente usato per rafforzare l'ancoraggio degli impianti nell'osso osteoporotico e per ricostruire i difetti ossei metastatici. È caratterizzato da una densità relativamente bassa di $1,18 \text{ g/cm}^3$, resistenza alla trazione finale di 72 MPa, modulo di Young di 310 GPa e allungamento del 5% [87,88]. Il PMMA è duro, rigido, fragile e possiede un'adesività limitata. Di solito è usato come riempimento di malta negli spazi ristretti della cavità del midollo osseo nell'osso osteoporotico o attaccando l'impianto al riempimento osseo negli spazi liberi dei suoi pori. Quando è compresso, specialmente da forze d'urto di elevata ampiezza, o subisce una grave flessione, il PMMA può rompersi [89].

La polimerizzazione del PMMA procede come una reazione chimica tra due componenti a temperatura ambiente. Il primo componente, iniziatore, di solito il metilmetacrilato (MMA) o

polimetilmetacrilato (PMMA) usato come polvere amorfa mescolata con radiopaco (ad esempio, solfato di bario; barite), quando miscelato con il secondo componente, di solito un attivatore liquido (monomeri MMA mescolati con stabilizzatore), inizia a polimerizzare, formando PMMA amorfo. Il processo è esotermico e di solito richiede diversi minuti, dove la temperatura può salire fino a 82,5 °C. I monomeri di PMMA (MMA) sono altamente irritanti e persino cancerogeni anche se il PMMA stesso è biocompatibile e non evoca irritazioni tissutali. Questi materiali potrebbero anche portare a ipotensione con la formazione di emboli del grasso polmonare. Pertanto, è necessario utilizzare una quantità precisa di materiale componente iniziale per ridurre al minimo il rischio di effetti collaterali prodotti da monomeri illimitati. I biomateriali per la chirurgia ortopedica e la traumatologia hanno una vasta gamma di possibili applicazioni.

1.2.9 Modifiche della superficie

La sensibilizzazione, la tossicità, i postumi mutageni e teratogeni dei metalli sono correlati al volume netto di ioni che sono stati rilasciati dall'impianto. Pertanto, i produttori hanno sviluppato diversi processi e tecnologie per ridurlo, tra cui la lucidatura (anche come elettrolucidatura), la levigatura, la passivazione, l'anodizzazione e la copertura con materiali secondari.

La lucidatura e la levigatura riducono la superficie del contatto di un impianto con un ambiente esterno e la passivazione e l'anodizzazione possono coprire il materiale con uno strato esterno che lo protegge dal rilascio di ioni. L'anodizzazione fornisce anche una superficie durevole e altamente resistente che protegge un impianto dalla usura. Può anche formare strutture porose che aumentano l'osteointegrazione con un osso adiacente, fissando l'impianto e diminuendo il rischio di allentamento (Figura 6) [90].

Le tecniche più comunemente utilizzate di rivestimento con materiali secondari sono i rivestimenti ceramici spruzzati al plasma, idrossiapatite e nitrato di titanio (TiN) [91]. Inoltre, i rivestimenti in carbonio-fosfato (CaP), carbonio e carbonio simile al diamante sono oggetto di maggiori indagini [92,93]. L'obiettivo principale di tali rivestimenti è quello di proteggere l'impianto dal contatto diretto con il tessuto e i materiali circostanti e, quindi, mitigare eventuali effetti chimici o fisici dannosi sulle proprietà del materiale e sul benessere del paziente. Può anche essere utilizzato per aumentare la porosità superficiale migliorando la stabilità dell'impianto e, inoltre, quando viene eseguito il rivestimento di idrossiapatite, anche l'osteointegrazione. Questa tecnica è stata utilizzata principalmente per migliorare la stabilità dell'impianto dentale e presto ha trovato il suo uso nella produzione di protesi articolari. Lo spray al plasma di titanio utilizza particelle di titanio condensate e fuse con la superficie dell'impianto ad alta temperatura prodotte da un arco elettrico. I rivestimenti

di idrossiapatite mediante un processo di spruzzatura termica consentono di rivestire la superficie dell'impianto con rivestimento di fosfato di calcio di idrossiapatite cristallina. Questo particolare rivestimento si osteointegra con un osso adiacente che viene rimodellato con trabecole ossee [94,95].

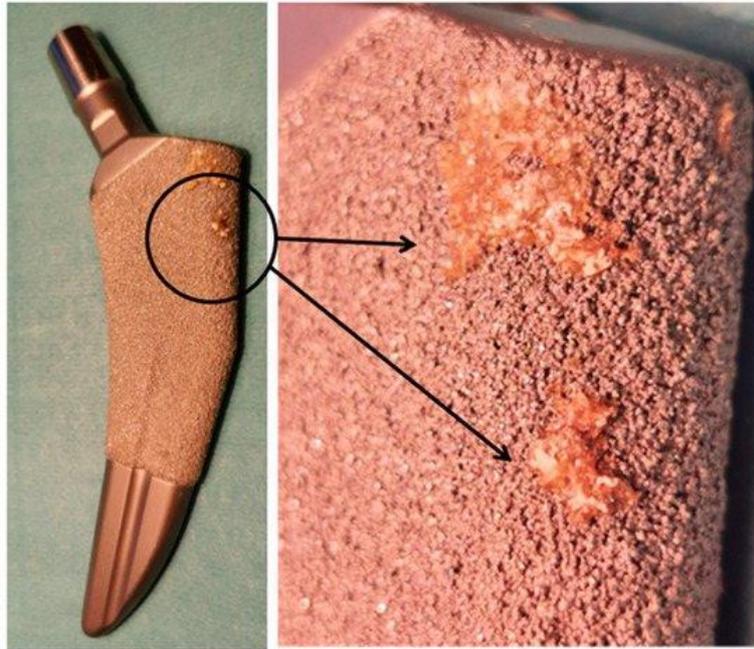


Figura 6 Osteointegrazione dell'osso con la superficie porosa al plasma dell'impianto in titanio (stelo della protesi d'anca; TaperLoc, Zimmer Biomet, Zug, Svizzera).

Il rivestimento in nitruro di titanio (TiN) leviga, indurisce e migliora la resistenza all'abrasione e alla corrosione della superficie dell'impianto diminuendone l'usura e la deformazione, quando caricato. Condivide le proprietà con materiali situati più in profondità consentendo di ridurre i costi di produzione. Inoltre, protegge l'impianto dal contatto con tessuti e materiali adiacenti riducendo lo scambio di ioni metallici. Il rivestimento dell'impianto con TiN riduce con successo gli effetti collaterali indesiderati prodotti dal rilascio di cromo dalle leghe CoCrMo [96].

Il rivestimento in carbonio previene gli effetti collaterali indesiderati degli ioni rilasciati dall'impianto, ma la sua resistenza limitata riduce il numero di possibili applicazioni ortopediche [97]. Il carbonio e il grafene simili ai diamanti sono molto più promettenti grazie alle loro capacità uniche. Sono testati per essere utilizzati non solo come materiali di copertura che schermano un impianto dall'ambiente esterno, ma anche come protezione meccanica e come sistemi antimicrobici di somministrazione di farmaci [98,99,100]. Sono stati fatti diversi tentativi per espandere l'uso di altri materiali nella produzione di impianti ortopedici, incluso il polietilene. Il polietilene è apprezzato per la sua resistenza alla scivolosità, all'abrasione e alla corrosione. Tuttavia, la durezza del materiale non

è paragonabile ai componenti metallici, limitando così la sua resistenza alla deformazione e una maggiore suscettibilità all'usura. Di conseguenza, sono stati fatti diversi tentativi per migliorare la resistenza meccanica, comprese le modifiche alla struttura chimica (aumento del peso molecolare e della reticolazione) e, più recentemente, con rinforzo [101] e rivestimento con materiali più resistenti [102]. Fin dall'inizio della produzione di impianti, i materiali utilizzati nelle procedure ortopediche sono stati trovati principalmente in applicazioni industriali. Tuttavia, le complicazioni derivanti dalla mancanza di biocompatibilità sono state presto rese evidenti e, quindi, hanno richiesto la modifica delle leghe o lo sviluppo di nuovi materiali che avrebbero mitigato i problemi con i materiali standardizzati. Di conseguenza, sono stati introdotti nuovi materiali, tra cui acciaio inossidabile "chirurgico", CoCrMo e leghe di titanio, per consentire ulteriormente la produzione di impianti caratterizzati da proprietà molto più adatte alla medicina, dando così risultati molto migliori per il trattamento. Tuttavia, tali materiali presentavano anche diversi svantaggi, dimostrando la necessità di una loro ulteriore modifica. Idealmente, un materiale appropriato dovrebbe presentare caratteristiche meccaniche che assomigliano molto all'osso umano e le cui proprietà consentirebbero l'adozione di nuove tecniche di produzione come la sinterizzazione a raggio laser per fornire la possibilità di impianti tridimensionali e personalizzati in base alla statura del paziente e alle esigenze speciali. Inoltre, i materiali che potrebbero anche servire come vettore di sostanze molecolari che supportano e regolano i processi biologici all'interfaccia implantare-osso, tra cui la guarigione delle fratture, l'osteointegrazione dell'impianto e la regolazione della crescita microbica, farebbero progredire notevolmente il campo ortopedico.

Un metodo molto promettente per la produzione di impianti è l'uso di un sottile strato di rivestimento che copre la superficie esterna dell'impianto prodotto con materiale meno sofisticato, più facile da lavorare e a basso costo. La possibilità di modificare e controllare le proprietà superficiali a livello micro e persino nano costituisce una delle principali scoperte e può aprire una nuova gamma di strategie per ottenere l'interazione desiderata con l'ambiente biologico. Un'altra promettente direzione di ricerca include lo sviluppo di polimeri e compositi biologicamente attivi e assorbibili, che potrebbero servire come substrati o scaffold per sostanze biologicamente attive che sarebbero in grado di stimolare i processi cellulari, vale a dire, adesione, attivazioni, proliferazione e differenziazione in un lignaggio cellulare desiderato. Gli osteoblasti e la matrice extracellulare ossea, preferibilmente potenziati dal supporto dell'angiogenesi che supporterebbe la rigenerazione del tessuto scheletrico, sarebbero applicazioni desiderabili. Una cooperazione efficace tra scienziati dei materiali, biologi e ortopedici può portare allo sviluppo di nuovi materiali caratterizzati da proprietà più desiderabili, efficaci e, quindi, più attraenti.

Al giorno d'oggi, è difficile ipotizzare se i metalli e le loro leghe sarebbero presto sostituiti da polimeri e compositi. Presumibilmente, il titanio e le sue leghe continuerebbero ad essere accettati come materiale adatto a scopi ortopedici; tuttavia, gli acciai e le leghe CoCr sembrano aver esaurito le loro capacità a causa di una crescente conoscenza di effetti collaterali inaccettabili. Le modifiche superficiali possono prolungare la loro accettazione, sebbene la necessità di sviluppare materiali più appropriati sia chiara.

Capitolo II

2.1 Grafene, Grafite e applicazioni

Dal premio Nobel, risalente al 2004, riguardo alla scoperta del grafene attraverso lo “Scotch Method”, si è visto che, direttamente dalla grafite, è possibile esfoliare il grafene, ovvero dispiegarne in piani dallo spessore monoatomico del carbonio sp^2 :

$$1 \text{ \AA} = 100 \text{ pm} = 0,1 \text{ nm} = 10^{-4} \mu\text{m} = 10^{-7} \text{ mm} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}$$

Spessore grafene:

0,335 nm che all'incirca equivalgono a poco più di 3 \AA



Figura 7 Piano ideale molecolare di grafene

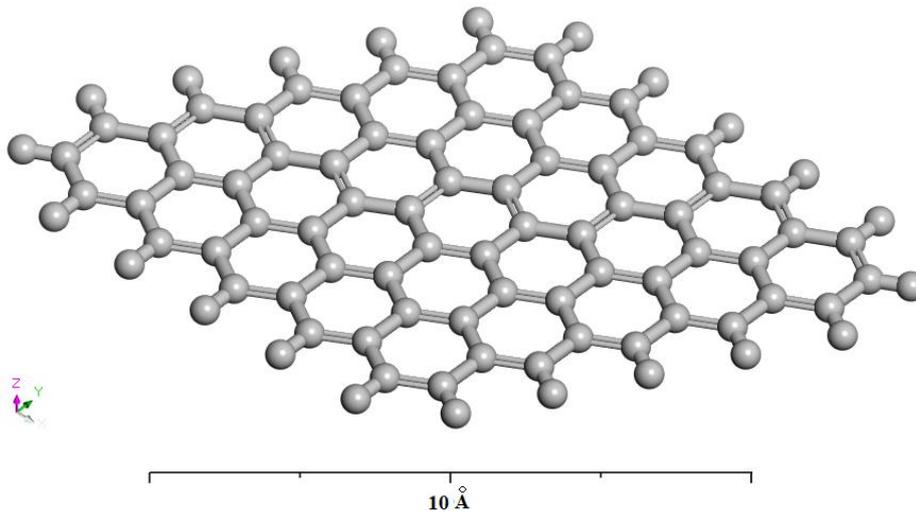


Figura 8 Piano di grafene visto isometricamente

Successivamente, attraverso alcuni lavori condotti si è visto che la grafite non è altro che l'accumulo di piani monoatomici di grafene disposti l'uno sopra l'altro in maniera disordinata. I

legami che tengono uniti questi piani a tal punto da formare macroscopicamente la grafite, sono legami deboli di Van der Waals. Il modo con cui si rompono questi legami può avvenire attraverso la via chimica, inserendo dei componenti acidi all'interno della soluzione che vanno a catalizzarsi tra loro e formando una differenza di pressione tale da rompere questi piani (metodo Hummer). Viene adoperato, oltre al metodo di Hummer, quello meccanico, in cui si cerca di aprire questi piani attraverso un'azione adesiva da contatto tra la grafite e alcuni componenti chimici dalla struttura semicristallina in modo tale da scaturire nelle microstrutture una forza opposta a quella di Van der Waals con conseguente dispiegamento del grafene lungo la superficie di contatto tra i due materiali (ne è un esempio lo *scotch method*). In entrambi i metodi, la criticità maggiore è risultata provenire dal disordine con cui si dispiegano questi piani all'interno della matrice. Tale disordine è dovuto principalmente alla dispersione dei singoli piani di grafene che sono dispiegati in maniera incontrollata, in quanto risulta essere alquanto arduo prevederne la disposizione a monte nella composizione della grafite stessa. Le dimensioni strutturali di questi piani non sono sempre costanti e non risultano essere legati chimicamente tra loro in maniera da formare celle esagonali (caso ideale). L'immagine finale del piano di grafene esfoliato è un piano composto da celle esagonali di carbonio ibridizzato sp^2 (dalla forma ad *Honeycomb* dovuto ai legami σ e π che si formano tra le molecole di carbonio) e dallo spessore di un singolo atomo di carbonio (idealmente un foglio di grafene è invisibile ma altamente resistente a trazione).

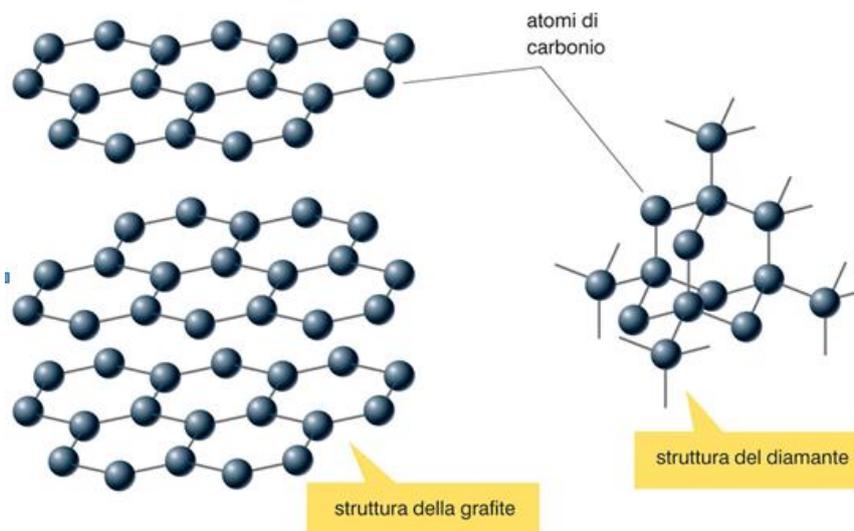


Figura 9 struttura chimica del grafene

2.1.1 Metodi di esfoliazione

Lo stato dell'arte riguardo l'esfoliazione del grafene si basa essenzialmente sull'indagine dei seguenti processi.

- Grafene esfoliato attraverso procedura chimica (metodo Hummer e sonicazione);
- Grafene esfoliato attraverso procedura meccanica (*scotch method*);
- Dispersione del grafene all'interno della matrice polimerica;
- Funzionalizzazioni varie del Grafene (Grafene ossido) per migliorare la dispersione;
- Esfoliazione ordinata del grafene secondo piani ortogonali allo sforzo all'interno della matrice attraverso miscelazione meccanica;
- Funzionalizzazioni varie del grafene.

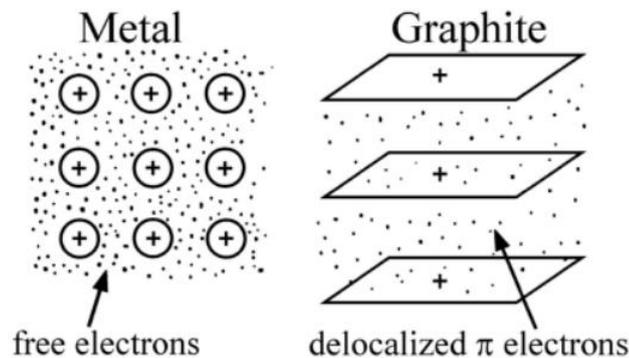


Figura 10 differenza elettronica tra struttura metallica e Grafite

La grafite è una forma allotropica di carbonio molto nota. Gli atomi di carbonio nei piani di grafite sono legati covalentemente a tre atomi vicini nel piano posti negli angoli presenti dell'esagono. Questi piani sono chiamati grafeni. Le costanti reticolari "a" e "b" nel grafene sono identiche e uguali a 0,2456 nm (2,445 Å). Una distanza tra gli atomi vicini (lunghezza del legame) è di 0,1418 nm (1,418 Å) (circa la metà della distanza tra due piani).

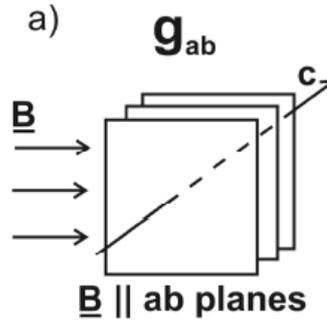


Figura 11 Piani di Grafene

Una distanza tra i grafeni vicini è $c/2 = 0,3347 \text{ nm}$ ($3,334 \text{ \AA}$). È ovvio che la grafite esagonale è più comune di quella romboedrica. L'energia totale accumulate all'interno dei piani di grafene posti paralleli tra loro risulta essere:

$$E^{vdW} = 4 \sum_{i,j,\alpha,\beta} (J_{i,j,\alpha,\beta}^{vdW})^2 \frac{n_i(1-n_j)n_\alpha(1-n_\beta)}{(e_i - e_j + e_\alpha - e_\beta)}. \quad (1)$$

Dove.

“J” indica la forza attrattiva di Vand der Waals;

“i” e “j” sono gli orbitali del primo strato di grafene;

“α” e “β” gli orbitali del secondo strato di grafene

“e” indica la distanza di “vuoto” tra i piani;

“n” indica il numero che identifica l'orbitale (numero quantico spin);

Tale valore, espresso in eV (elettronVolts) indica il livello e energetico di attrazione tra uno strato e l'altro di grafene.

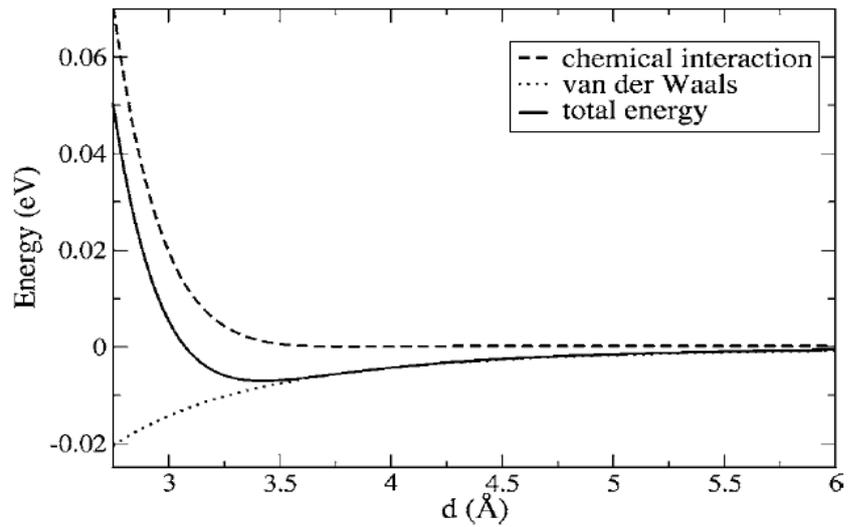


Figura 12 Energia orbitali Grafene

Otteniamo una distanza di equilibrio tra grafene e grafene interstrato di 3,1–3,2 Å secondo il valore di p_z z dz^2 e un'energia interstrato di 30–36 meV per atomo nella cellula unitaria, cioè un'energia di legame di 60-72 meV che in termini energetici è equivalente a $9,61 \times 10^{-12}$ J per singolo atomo di grafene sovrapposto all'altro.

2.1.2 Metodo di esfoliazione chimico

Il grafene si ricava in laboratorio dalla grafite. I cristalli di grafite sono trattati con una soluzione fortemente acida a base di acido solforico e nitrico e poi ossidati ed esfoliati fino ad ottenere cerchi di grafene con gruppi carbossilici ai bordi. Mediante trattamento con cloruro di tionile (SOCl_2), queste molecole periferiche sono trasformate in cloruri acilici (alogenuri acilici composti da un acile e un atomo di cloro) e poi in ammidi). Il risultato è un cerchio di grafene solubile in tetraidrofurano (THF), tetraclorometano e dicloroetano.

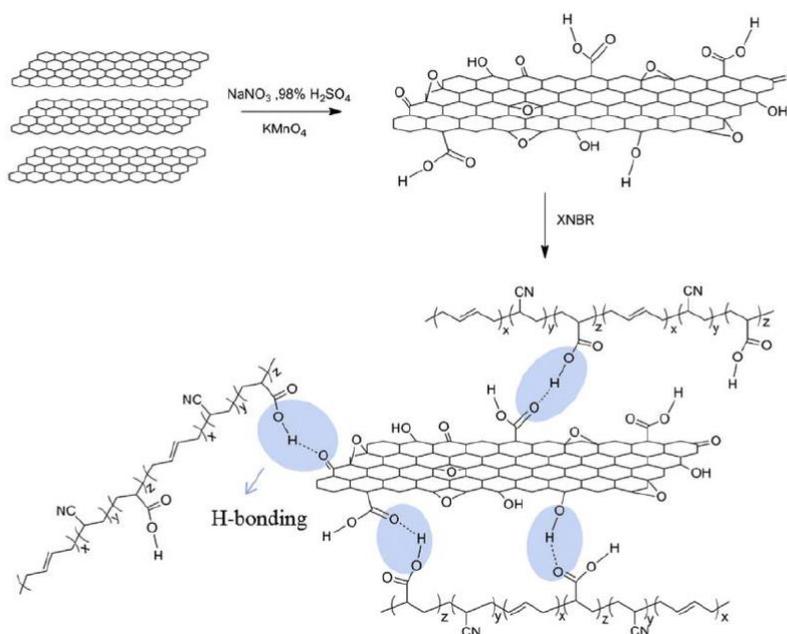


Figura 13 Dispersione chimica del grafene funzionalizzato

2.1.3 Riduzione dell'ossido di grafite (GO)

Finora gli sforzi sono stati diretti soprattutto verso l'esfoliazione dell'ossido di grafite (GO), un materiale avente la stessa struttura lamellare della grafite nel quale però alcuni atomi di carbonio presentano legami con ossigeno sotto forma di ossidrilici ($-\text{OH}$) o di carbonili ($\text{C}=\text{O}$) o più raramente di carbossili, ed in cui la distanza tra gli strati di grafene aumenta a causa dell'ingombro dell'ossigeno. La sua natura fortemente idrofila consente di ottenere, con l'utilizzo di onde acustiche ultrasoniche, l'intercalazione (ovvero l'inclusione reversibile di molecole all'interno di altre molecole o gruppi) di molecole d'acqua e, conseguentemente, una pressoché completa esfoliazione (~90%) del materiale in strati monoatomici di GO. Il grafene ossido è però un materiale isolante in cui i legami con l'ossigeno devono essere scissi ed il carbonio ridotto per poter avere le stesse proprietà del grafene.

Sintesi dell'ossido di grafene (Metodo Hammer)

Il metodo Hummer consiste nel separare i piani di grafene contenuti nella grafite, attraverso l'utilizzo di acidi (vedi fig.14). Di seguito viene spiegata la sintesi di grafene ossido utilizzata nella sperimentazione di questo lavoro. In primo luogo, si parte da un blocco solido di grafite trattato meccanicamente utilizzando un set di lime ad ago per ottenerne la polvere, o utilizzando un macinatore a palle (vibromulino). Successivamente, il grafene ossido si sintetizza dalla polvere di grafite tramite il metodo Hummer, che consiste nel separare i piani di grafene contenuti nella grafite, attraverso l'utilizzo di acidi (vedi fig.14).

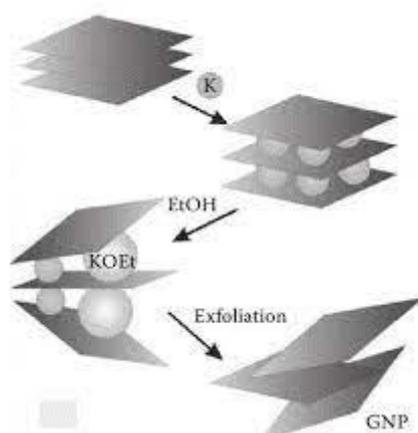


Figura 14 illustrazione Metodo Hummer

Inizialmente sono stati miscelati 2,5 g di NaNO_3 e agitato in un pallone da 250 ml contenente 115 ml di H_2SO_4 per 30 min per ottenere una soluzione omogenea). Quindi, 5 g di grafite in polvere sono stati aggiunti alla soluzione e miscelati per 30 minuti in un bagno di ghiaccio (6°C). Successivamente, 15 g di KMnO_4 è stato aggiunto lentamente e la temperatura della sospensione è stata mantenuta sotto i 20°C nel bagno di ghiaccio. Dopo 30 min di agitazione, il bagno di ghiaccio è stato rimosso e la miscela è stata agitata 30 min a $35 \pm 2^\circ\text{C}$ e 1 ora a 25°C (temperatura ambiente). Successivamente si è formato un liquido viscoso di colore nero-verde ottenuto e si aggiungono lentamente 230 mL di acqua distillata. Pertanto, la temperatura della miscela è aumentata in modo significativo fino a 70°C . Successivamente, la miscela è stata agitata per 30 minuti a 95°C , quindi diluito con abbondante distillato acqua (750 ml) e mescolato per 15 min. Inoltre, il 3% di H_2O_2 è stato aggiunto per eliminare il KMnO_4 non reagito e MnO_2 . Dopo una notte a temperatura ambiente, si è formato un composto giallo-marrone di ossido di grafite. Questa sospensione è stata lavata con 250 mL di HCL (5%), quindi è stato lavato più volte con acqua distillata e la sospensione risultante è stata

centrifugata. Infine, il pH il valore era compreso tra 6 e 7 e il precipitato è stato essiccato per 24 ore a 60°C.

2.1.4 Metodo di esfoliazione meccanico

Oltre ai metodi chimici o termici, l'esfoliazione della grafite può avvenire con un procedimento meccanico, come l'esfoliazione micromeccanica della grafite. Queste procedure si basano sull'applicazione di una forza alla superficie dei cristalli di grafite orientata, in modo che la forza attrattiva di Van der Waals che lega uno dei piani di grafene sopra l'altro sia contrastata per dispiegare gli strati cristallini fino a ottenere un unico strato. Il "Metodo Scotch" (Premio Nobel, 2004) cerca di aprire questi piani attraverso un'azione adesiva derivante dal contatto della grafite con alcuni materiali con il conseguente dispiegamento del grafene lungo la superficie di contatto tra i due materiali. Questo metodo dimostra che, direttamente dalla grafite è possibile esfoliare il grafene o dispiegarlo in piani con uno spessore monoatomico di carbonio sp^2 semplicemente applicando l'azione di strappo di uno strato di nastro adesivo su un piano di grafite ed esercitando una forza di strappo (vedi fig.14).

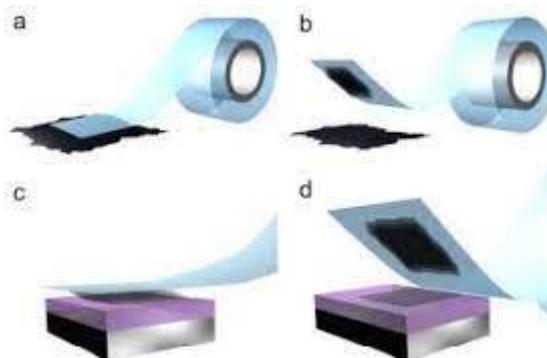


Figura 15 metodo Scotch



Figura 16 Vibromulino Modello Retsch

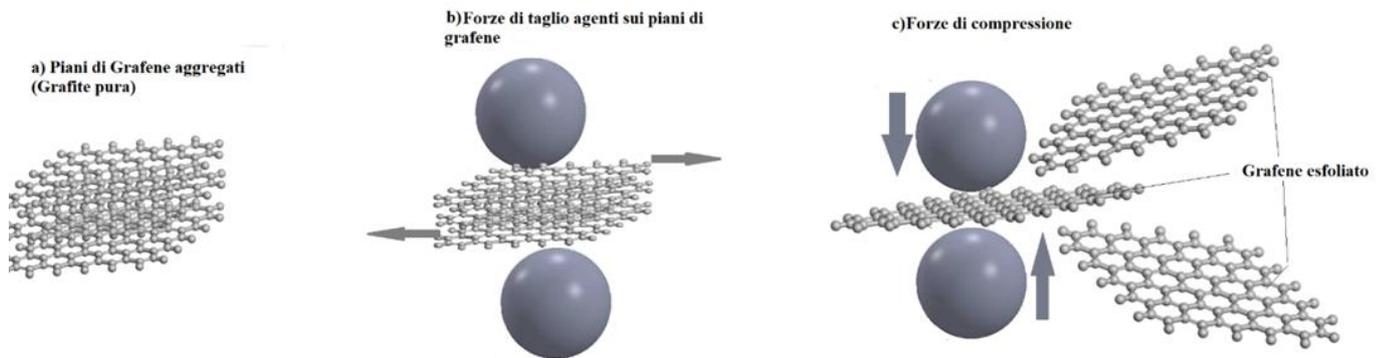


Figura 17 Tecnologia di esfoliazione in Ball Milling

2.1.5 Esfoliazione in fase liquida

Il metodo si basa sull'utilizzo delle forze di pressione che si generano all'interno di un liquido. Grafite in polvere è mescolata ad un solvente dotato delle opportune qualità fisiche come viscosità, tensione superficiale, etc. (tipicamente NMP). La sospensione è quindi sottoposta a miscelazione attraverso onde ultrasoniche (Sonicazione), o mixer ad alta forza di taglio, o mulino a biglie (Ball-Milling) ecc. Tali processi creano all'interno del liquido sia forze di taglio che di cavitazione che causano la rottura dei cristalli di grafite secondo il piano basale, riducendoli a fogli sempre più sottili e, idealmente, singoli fogli di grafene. La sospensione risultante dal processo è poi purificata con ultracentrifugazione.

2.2 Liquidi lubrificanti

I componenti biologici del liquido sinoviale e la loro concentrazione svolgono un ruolo cruciale nel meccanismo di lubrificazione delle articolazioni artificiali. Quattro principali componenti biologici del liquido sinoviale (albumina, globulina, acido ialuronico e lubrificina) hanno un'influenza sullo spessore del film, sul coefficiente di attrito e sul tasso di usura. A seconda non solo della loro composizione e concentrazione, ma anche delle proprietà del materiale superficiale, della bagnabilità, della temperatura e della pressione, giocano un ruolo fondamentale nella dinamica del contatto dei sistemi protesici. Lo studio sul meccanismo di rottura rivela che il ruolo del liquido sinoviale è cruciale nel determinare la durata del cuscinetto impiantato insieme al materiale e al design.

I liquidi lubrificanti presenti nei sistemi protesici sono:

- Acqua distillata
- Liquido sinoviale sintetico (SSF)
- Liquido sinoviale bovino (BSF).

L'acqua distillata viene utilizzata in quanto presente al 95% nel liquido sinoviale sintetico. Quest'ultimo è composto per il restante 5% da acido ialuronico (HA). Mentre il liquido sinoviale bovino è considerato il miglior liquido lubrificante per applicazioni di protesi all'anca. Essendo la durabilità il problema chiave nelle articolazioni artificiali dell'anca o del ginocchio e, poiché il tasso di revisione è ancora elevato nei pazienti attivi, lo studio sul meccanismo di rottura rivela che il ruolo del liquido sinoviale è cruciale nel determinare la durata del cuscinetto impiantato insieme al materiale e al design. Di solito, un liquido sinoviale naturale è considerato il miglior lubrificante per l'anca o il ginocchio naturale. Fornisce un movimento quasi senza attrito e agisce come un ammortizzatore svolgendo un ruolo importante nel processo di guarigione post operatorio.

In questo lavoro sono stati utilizzati tutti e tre i liquidi lubrificanti.

Capitolo III

3.1 Produzione protesi metalliche

La lega Ti-6Al-4V (Ti64) è uno dei materiali implantari ortopedici più utilizzati per le sue proprietà meccaniche, resistenza alla corrosione e natura di biocompatibilità. Le strutture porose Ti64 stanno guadagnando maggiore interesse nella ricerca come impianti ossei in quanto possono il processo di osteointegrazione. La letteratura mostra che gli impianti porosi Ti64 fabbricati utilizzando diversi metodi di produzione additiva (AM), come la fusione laser a letto di polvere (L-PBF) e la fusione con fascio di elettroni (EBM) possono essere adattati per imitare le proprietà meccaniche dell'osso naturale. Verrà dedicata una maggiore attenzione all'EBM in quanto processo principale tecnologico utilizzato nella sperimentazione di questo lavoro.

3.2 EBM (Stampa 3d metallica)

Il principio di funzionamento della tecnica Electron Beam power Bed Fusion (EB-PBF), meglio nota come Electron Beam Melting (EBM), si basa sulla fusione di polvere metallica, in genere in lega di titanio, mediante la scansione di un fascio elettronico. Man mano che essa viene depositata, strato dopo strato, su un piano di lavoro situato all'interno di una camera in cui viene mantenuto il vuoto, si produce l'elemento desiderato.

Con questa tecnica, come già riportato nei paragrafi precedenti, è possibile produrre pezzi con geometrie specifiche, anche con strutture cellulari, dalle forme complesse aventi una densità controllata. Il processo di stampa ha inizio con il riscaldamento del piatto di lavoro posto all'interno dell'area di stampa, dopo che è stato deposto un primo strato di polvere, ad una temperatura definita in base al tipo di polvere. Dopo la deposizione di alcuni strati, il letto di polvere è preriscaldato da una serie di passaggi ad alta velocità del fascio. Successivamente a questo preriscaldamento, la potenza e la velocità di scansione vengono ridotti nella successiva fase di fusione selettiva. Dopo aver completato il primo strato di materiale fuso, il piatto di costruzione viene abbassato di una quantità pari allo spessore dello stesso strato deposto e viene aggiunto un nuovo strato di polvere che sarà successivamente anch'esso fuso. Tutta la sequenza descritta viene così ad essere ripetuta, strato dopo strato, fino alla costruzione del componente. A differenza di altri processi additivi per fusione, l'EB-PBF attua un significativo preriscaldamento delle polveri (600÷750°C) prima della fusione, che provoca una leggera sinterizzazione, migliora le caratteristiche elettriche, termiche e di stabilità meccanica del letto di polvere, riducendo, inoltre, i gradienti di temperatura che possono provocare l'insorgenza di microfratture. L'intero processo avviene in vuoto (10^{-3} Pa), per evitare che le

molecole d'aria provocano una deflessione del fascio di elettroni, inoltre, durante la fase di fusione, una piccola quantità di gas inerte a bassa pressione (elio a 10^{-1} Pa) viene aggiunta per evitare l'accumulo di cariche elettriche nella polvere e per garantire la stabilità termica del processo. Alla fine del processo, la pressione del gas viene aumentata per facilitare il raffreddamento. Come già descritto, la microstruttura e le proprietà meccaniche dei manufatti EB – PBF sono fortemente influenzate dai parametri di processo e dalla strategia di scansione adottata (pattern delle linee di scansione) [178], in grado di influire sui complessi fenomeni multifisici coinvolti nel processo di fusione-solidificazione. Nella polvere si produce una distribuzione termica e di conseguenza dei picchi di temperatura che hanno effetto sulla velocità di raffreddamento e quindi sulla dimensione del bagno stesso di fusione. Tutto ciò ha una influenza significativa nel processo di solidificazione e quindi sulla morfologia della microstruttura. In tabella 3 sono riportati i principali parametri adottati per la stampa dei provini, secondo le indicazioni del costruttore della macchina. I componenti principali della macchina adottata (EBM Arcam Q10) sono mostrati nella tabella 3 seguente.

Tensione di accelerazione	60 kV
Intensità di corrente del fascio	15 mA
Potenza del fascio elettronico	900 W
Velocità di scansione	4.5 m/s
Spaziatura di scansione	200 μm
Spessore layer	50 μm

Tabella 3 Caratteristiche tecnologiche di produzione EBM



Figura 18 Arcam EBM



Figura 19 Macchina Arcam Q10, con indicazione di tutte le parti principali componenti la macchina come ad esempio il sistema di lenti, la camera di vuoto, fascio elettronico, piano di stampa.

3.3 Polimeri e Poliolefine.

Lo studio delle miscele polimeriche presenti in questo lavoro, si basa essenzialmente su una famiglia di poliolefine, quella del polietilene, in grado di racchiudere una serie di proprietà che lo favoriscono nella scelta dei materiali inerenti all'uso biomedicale delle protesi e nei sistemi in cui la biocompatibilità è richiesta. Il polietilene è il più semplice dei polimeri sintetici ed è il più comune fra le materie plastiche. La sua formula chimica $(C_2H_4)_n$ (monomero di base) permette di polimerizzare fino a gradi elevatissimi e le catene che lo compongono possono avere lunghezze variabili. Esso appartiene alla categoria dei polimeri "termoplastici", in quanto può essere portato a fusione e rilavorato facilmente. Dal punto di vista morfologico, appare come un solido trasparente (la sua forma amorfa) o come solido bianco (nella sua forma cristallina). Le sue proprietà fisiche principali sono la stabilità termica e l'essere un ottimo isolante termico ed elettrico, a tal punto che lo rendono un materiale altamente versatile e molto economico. Essendo un polimero ottenuto per addizione, che si forma attraverso la successiva unione di più molecole di monomero aggiungendosi alla catena fino a costituire una molecola di peso molecolare elevatissimo, cioè una macromolecola, la sua produzione può avvenire sfruttando diversi catalizzatori, i quali riescono a modificare la struttura delle catene polimeriche ed ottenere, per lo stesso monomero di partenza, prodotti che pur mantenendo la stessa natura chimica, possiedono delle caratteristiche fisiche e delle proprietà di utilizzo molto diverse tra loro (esempio LLDPE, HDPE o UHMWPE). (vd figura 20)

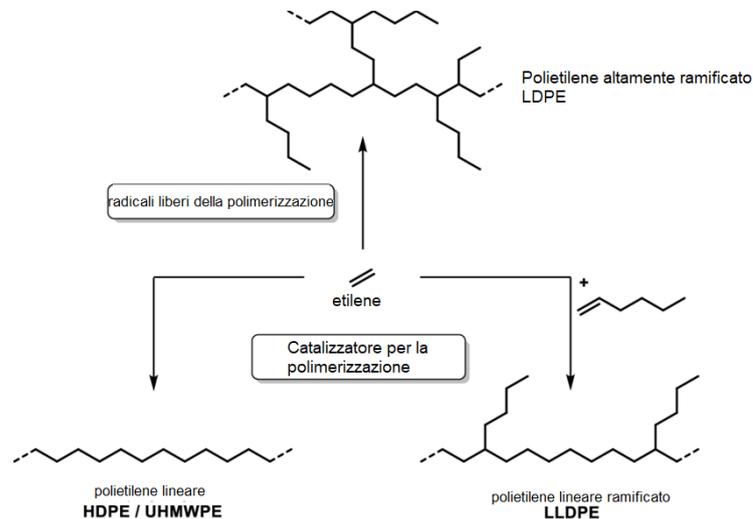


Figura 20 schema semplificato di polimerizzazione dell'etilene

3.3.1 Polietilene ad alta densità (HDPE)

Il polietilene (PE) è un materiale chimicamente inerte con un basso coefficiente di attrito. Risulta essere molto flessibile, duttile, meccanicamente resistente, tenace, non tossico e sterilizzabile a gas o disinfettanti. Tra tutti i vari tipi di PE ad alta densità, il polietilene (HDPE) è bianco, traslucido e molto cristallino. Grazie alla sua notevole proprietà di inerzia chimica, l'HDPE viene utilizzato per produrre biomateriali (da contenitori per sostanze chimiche o farmaceutiche, sacchetti, tubi di drenaggio, guanti monouso, cateteri, ecc.) che entrano in contatto diretto sia con le cellule che con i tessuti. L'HDPE presenta scarse ramificazioni, col risultato che le forze intermolecolari e la resistenza alla trazione sono maggiori che nelle varietà di polietilene meno dense. Le differenze meccaniche sono più rilevanti delle differenze in densità, di modo che l'HDPE possiede una più alta forza specifica. È anche più duro e più opaco e può sopportare temperature più elevate (120 °C per brevi periodi, 110 °C continuamente). La mancanza di ramificazione è ottenuta con una scelta appropriata del catalizzatore (ad esempio catalizzatori di Ziegler-Natta) e delle condizioni di reazione. L'HDPE contiene, come elementi chimici, carbonio e idrogeno. Atossicità, resistenza chimica, basso assorbimento igroscopico, autolubrificazione, basso coefficiente di attrito, buona resistenza all'usura, largo intervallo di temperature di impiego, fanno di questo materiale un prodotto versatile idoneo per la realizzazione di pezzi destinati ad impieghi meccanici e per scorrimenti antiusura. Viene prodotto con vari pesi molecolari in base ai quali le caratteristiche subiscono leggere, ma in certi casi determinanti, variazioni prestazionali. I semilavorati sono principalmente lastre e tondi. I colori tipici sono il naturale (bianco) il verde e il nero. Il PE300 è il più economico ed è destinato alla produzione di particolari in cui non sono essenziali le alte prestazioni meccaniche. Il PE500 è un compromesso tra economicità e prestazioni di resistenza meccanica. Il PE1000 ha buone prestazioni meccaniche ed un basso coefficiente d'attrito. Il PE1000 (UHMW) nei polietileni ad alta densità per impieghi industriali è quello in cui spiccano tutte le caratteristiche tecniche, in particolare la purezza, la resistenza all'abrasione, il basso coefficiente di attrito e la resistenza alla bassa temperatura. Nella figura di seguito un esempio di pellet in HDPE (fig.21).



Figura 21 Pellet di HDPE

3.3.2 Polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE)

La crescente domanda di protesi biomeccaniche efficienti, utilizzate per alleviare le articolazioni e danno postoperatorio hanno portato i ricercatori a concentrare i loro studi sulle variabili critiche che influenzano significativamente la vita dei biomateriali. Considerando che le articolazioni sintetiche devono garantire mobilità e capacità di carico, minimizzando allo stesso tempo i problemi di attrito e usura, l'uso di biocompatibili le leghe metalliche, come quelle a base di titanio, e dei polimeri di ultima generazione hanno aiutato per soddisfare la domanda di resistenza meccanica e sicurezza sanitaria. [103].

L'UHMWPE è ampiamente utilizzato per le sue eccellenti caratteristiche fisiche, chimiche e meccaniche, come l'elevata usura e resistenza all'abrasione, lubricità e biocompatibilità (vedi fig.20).[104] Per quanto riguarda il titanio e in particolare la sua lega più diffusa Ti6Al4V, recenti studi hanno evidenziato l'efficienza ergonomica dei componenti prodotti da EBM: si veda per riferimento la revisione effettuata da Tamajo et al. [105] Sono state eseguite indagini sperimentali sul diverso comportamento nelle varie condizioni di lubrificazione.[106] Il tipo di ambiente (aria, in fluido biologico derivato o in liquido sinoviale) e di polimero-metallo impatto del contatto sulla vita della protesi.[107] In particolari condizioni inadeguate provoca detriti da usura, che portano all'osteolisi e alla fine limitano la durata della vita delle articolazioni.[108] Dinamismo di contatto, geometria e pressione locale, sono variabili intrinseche che possono essere prese in considerazione nella previsione della vita utile di questi innovativi sistemi, come evidenziato da diverse simulazioni agli elementi finiti effettuata in letteratura. Tuttavia, questa configurazione sperimentale non può essere esaustiva per l'anca o il ginocchio giunti.

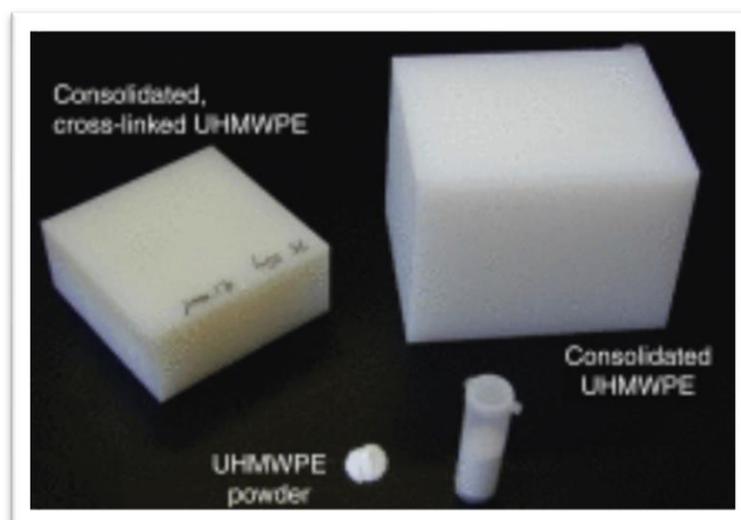


Figura 22 Manufatti di Polietilene ad altissimo peso molecolare

Le proprietà meccaniche del polietilene ad alto peso molecolare risultano avere un ruolo fondamentale nel settore biomedicale delle protesi. Soprattutto per la sua caratteristica chimica, dal peso di $3-6 \times 10^6$ g/mol, di un diametro medio delle particelle che oscilla da $20 \mu\text{m} \pm 140 \mu\text{m}$ e da una densità pari a $0,94 \text{ g/cm}^3$, lo rendono particolarmente biocompatibile perché non necessita di additivi. Sono state studiate alcune delle sue proprietà, dalla resistenza a rottura, fino all'usura (fig.23) Quest'ultima, in particolar modo, è da considerarsi molto importante per le applicazioni artro cinetiche.

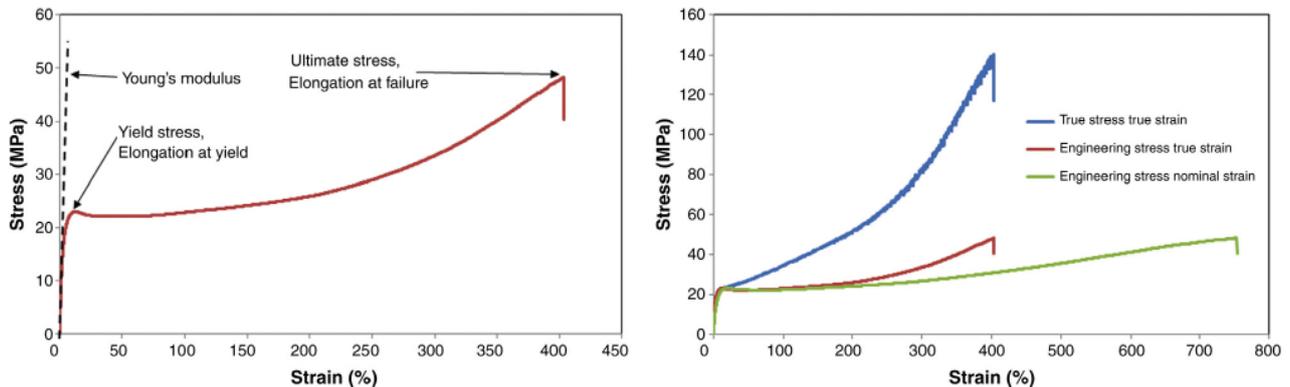


Figura 23 grafici di sforzo-elongazione UHMWPE

Negli ultimi anni, per migliorare alcune caratteristiche meccaniche del polietilene, si è studiata la possibilità di inserire all'interno del polimero, durante la fase solida microparticellare, elementi (filler) in carbonio. La miscela carbonio-polimero solitamente si inquadra nel campo dei compositi, in cui la matrice a base di polimero combina alcune delle sue migliori proprietà strutturali con quelle della fibra, che risulta resistente per altre.

3.3.3 Biocompatibilità nelle nuove tecnologie

Un aspetto fondamentale della Scienza dei Polimeri consiste nel fornire la garanzia che gli stessi possiedano le proprietà e le caratteristiche per rispondere alle funzioni che devono svolgere, siano esse di tipo fisico, meccanico e chimico. Il requisito fondamentale che viene richiesto ad un polimero utilizzato in ambito biomedico è la biocompatibilità. Questo è il fattore che condiziona le reali possibilità di utilizzo di un polimero o un metallo e, pertanto, diventa imperativo risolvere tutti i dubbi relativi ad essa, prima di potere introdurre il materiale in esame nella pratica clinica. Genericamente, sono considerate biocompatibili le sostanze che, sia pure inerti dal punto di vista farmacologico, rendano possibile migliorare o ripristinare una determinata funzione di un organismo vivente, tessuto o organo, senza interferire o interagire in modo dannoso con le attività fisiologiche e meccaniche dei sistemi biologici cui sono applicate. Pertanto, tutti i materiali utilizzati nella

costruzione di impianti protesici devono essere biocompatibili, anche se ciascuna applicazione richiede uno specifico livello di biocompatibilità. La biocompatibilità richiede che il materiale soddisfi un'ampia gamma di proprietà. In generale, il grado di biocompatibilità di un materiale dipende strettamente dalla forma, dalla struttura, dalla composizione, dalle proprietà chimiche, fisiche, meccaniche, elettriche, e dalle particolari applicazioni, come pure dal tipo di organo, tessuto, o fluido biologico che è destinato a fungere da recettore o da ospite per il materiale o per la protesi di cui il materiale stesso fa parte.

Altri fattori rilevanti circa la biocompatibilità sono quelli legati alla sicurezza del paziente ma anche degli addetti alla lavorazione. Assai rilevanti sono inoltre i costi di produzione e collaudo del materiale e del congegno. Malgrado la complessità di questo approccio, la biocompatibilità può essere collegata a due semplici nozioni quali la tolleranza dei tessuti verso il materiale estraneo e la stabilità chimica e fisica, per il tempo di permanenza a contatto con l'organismo.

Va inoltre evidenziato che la biocompatibilità è determinata soprattutto dalla natura della superficie del materiale. Infatti, mentre le proprietà generali di un materiale, come resistenza e solidità, ne definiscono la funzionalità, le proprietà di superficie sono fondamentali nell'interazione con l'organismo ospite. In generale, le indagini sui polimeri utilizzati in ambito biomedico possono essere distinte in tre diversi tipi di valutazioni da affrontare in successione:

- Prove di tipo fisico (meccanico) e chimico sulla base degli standard rilevanti per il prodotto;
- Test per la determinazione della tossicità e della sicurezza biologica dei materiali usati, (bagnabilità, prove di rilascio);
- Test clinici finali sul dispositivo, o sistema protesico.

Sono diverse le caratteristiche di un materiale che influenzano la biocompatibilità, tra di esse citiamo:

- la rugosità;
- la bagnabilità;
- la carica superficiale.

Si è infatti osservato che il sangue coagula più facilmente su superfici rugose che su superfici lisce e su superfici idrofobe piuttosto che idrofile. A tale scopo, le superfici dei materiali che vanno a contatto con il sangue vengono perfettamente levigate. La motivazione di tale scelta è duplice: oltre a prevenire la coagulazione, può rendere più facile il distacco di eventuali coaguli immediatamente dopo la loro formazione, quando sono ancora microscopici, impedendo così che raggiungano

dimensioni più grandi e quindi più pericolose. I tipici materiali, che dopo adeguata lavorazione hanno una superficie molto liscia che li rende poco affini, sono le leghe metalliche come l'acciaio inossidabile, il vetro, e polimeri come il PMMA ed il polietilene.

Un caso molto particolare è quello che prevede l'uso di materiali trombogeni con superficie rugosa, allo scopo di favorire la coagulazione del sangue negli interstizi porosi. I tessuti di fibre polimeriche utilizzati nella costruzione di protesi vascolari sono un esempio di questi materiali. Il loro impiego evita l'iniziale fuoriuscita del sangue dalla protesi e permette la successiva crescita di tessuto endoteliale all'interno della protesi. I metalli e le ceramiche non possiedono alcuna carica superficiale intrinseca, mentre i polimeri hanno cariche superficiali che dipendono dal tipo di gruppi funzionali presenti. Sono stati sviluppati diversi metodi allo scopo di ottenere nuovi materiali non trombogenici o di migliorare la trombogenicità di quelli conosciuti. In particolare si è tentato l'utilizzo di materiali con superfici inerti come gli idrogeli di poli(2-idrossietil-metacrilato) e di poliacrilammide, privi di gruppi carichi negativamente. Questi tipi di rivestimento hanno tuttavia la tendenza ad essere lavati via dalla corrente sanguigna [109]. Infine, diverse molecole d'origine biologica sono state usate per ricoprire la superficie di materiali, allo scopo di abbattere le caratteristiche trombogeniche. Tra queste vi sono eparina, albumina e collagene denaturato, noti per la loro azione anticoagulante.

3.4 Le limitazioni nelle tecnologie e nelle applicazioni di produzione di impianti (Usura)

Come è stato determinato nella sezione precedente, l'idoneità di un materiale per l'ortopedia richiede un'ampia indagine, elaborazione e verifica di tutti i parametri che potrebbero rivelarsi meccanicamente utili, ma ad alto rischio, per un ambiente medico. Nella sezione precedente, sono state discusse alcune delle tecniche più efficaci e ampiamente utilizzate per la produzione di impianti ortopedici. La tecnologia implantare iniziale si è concentrata sulla forma e sull'adeguata resistenza meccanica, con il contenuto chimico e la microstruttura considerati meno importanti. Tuttavia, il ruolo della composizione chimica è aumentato di importanza con la comprensione della biocompatibilità. La tecnologia di produzione; microstruttura; e, derivanti da queste proprietà, durata, elasticità e rigidità, tossicità e irritabilità sono diventate questioni cruciali durante la valutazione di nuovi materiali implantari. Questa importanza è aumentata ulteriormente con l'utilizzo di impianti in pazienti molto più giovani rispetto al passato, con età di circa 30-40 anni, che richiedono una longevità dell'impianto ancora maggiore. Si presume che i pazienti più giovani utilizzino l'impianto molto più a lungo di quelli più anziani, soccombendo così a un'intossicazione più lunga e più intensa con ioni

metallici rilasciati. Inoltre, essere in grado di procreare può comportare il rischio di complicanze teratogene.

Attualmente, gli spettri dei materiali disponibili per la produzione di impianti ortopedici sono in numero molto limitato. In pratica, ogni produttore offre impianti prodotti con almeno tre leghe, acciaio, cobalto-cromo e titanio; così come almeno due tipi di ceramica, allumina e zirconia e polietilene. Il cemento osseo PMMA chiude praticamente la breve lista di materiali che vengono regolarmente utilizzati in ortopedia. Va notato che, anche se i materiali candidati sono limitati, i produttori di impianti potrebbero modificare la composizione chimica, incorporare tecnologie di produzione specifiche e applicare nuovi rivestimenti o finiture superficiali sui materiali per migliorare ulteriormente le prestazioni.

Con il termine usura si intende la progressiva rimozione di materiale conseguente al contatto meccanico tra due superfici dotate di moto relativo. L'usura insieme alla fatica ed alla corrosione, può essere considerata come uno dei meccanismi di danneggiamento in grado di limitare la prestazione e la vita dei componenti meccanici. Essa è strettamente collegata ai fenomeni di attrito tra superfici a contatto, che causano dissipazione di energia e progressivo decadimento delle prestazioni delle macchine. Il danneggiamento provocato dall'usura è duplice: in primo luogo la perdita di materiale dalle superfici riduce le dimensioni dei componenti meccanici, causando un aumento della tolleranza tra le parti e quindi delle vibrazioni e della rumorosità, con una riduzione generale dell'efficienza del sistema e con l'eventualità, nel caso di sollecitazioni a fatica, di rotture di tipo catastrofico; in secondo luogo le particelle distaccate costituiscono dei detriti molto pericolosi, in molti casi inquinanti, che a loro volta possono assumere funzioni abrasive, ostacolando il normale funzionamento dei componenti meccanici. I costi conseguenti all'usura sono molto elevati e ciò spiega gli sforzi messi in atto già nelle prime macchine agli albori della rivoluzione industriale, per comprendere e limitare gli effetti di questo fenomeno. A questo proposito, la selezione dei materiali e la scelta delle condizioni operative rappresentano condizioni basilari. L'usura viene valutata in termini di volume di materiale asportato (V). La velocità di usura viene espressa come il rapporto (V/L) tra il volume di materiale asportato e la lunghezza del cammino percorso (L). La legge di Archard mette in relazione la velocità di usura con il carico applicato (P) e la durezza del materiale usurato (H), ovvero di quello meno duro.

$$\frac{V}{L} = k \frac{P}{H} \quad (2)$$

Essendo k un coefficiente che tiene conto delle condizioni di usura (presenza di lubrificazione, condizioni abrasive o adesive, etc.).

Per velocità specifica di usura si intende il rapporto $V / (P L)$, i cui valori variano in un range molto ampio di ordini di grandezza. Naturalmente tale rapporto dipende dalle condizioni tribologiche e dalla presenza di lubrificazione come mostrato in figura 24.

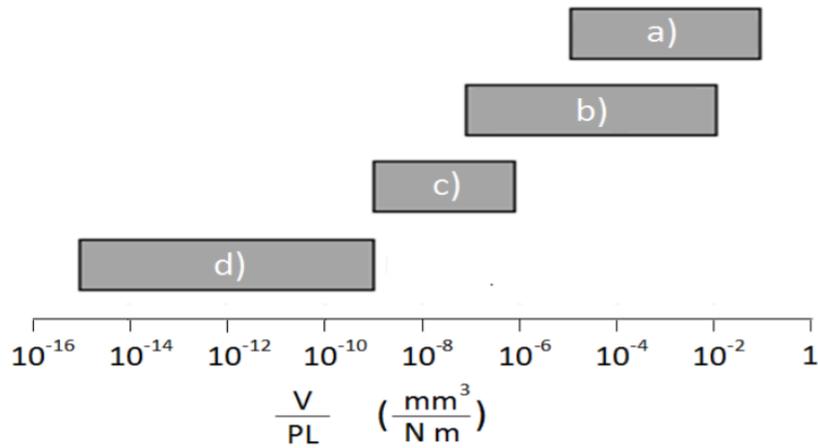


Figura 24 Velocità specifica di usura per varie condizioni: a) usura abrasiva in assenza di lubrificazione, b) usura adesiva in assenza di lubrificazione, c) lubrificazione a film, d) lubrificazione idrodinamica

Osservando la figura 24 si può dedurre che l'usura è il risultato di una risposta del sistema nel suo insieme, variando drasticamente anche a seguito di piccoli cambiamenti delle condizioni tribologiche che comprendono parametri dinamici, condizioni ambientali e proprietà del materiale. Tornando al caso specifico della protesi articolare, l'usura genera un progressivo decadimento delle prestazioni della stessa. L'usura delle superfici articolari conduce infatti a problematiche che conducono al fallimento dell'impianto come la modificazione geometrica del giunto, il dislocamento o la lussazione dell'articolazione e in particolar modo la produzione di detriti polimerici che, come già detto, porta alla mobilizzazione della protesi. Di seguito vengono riportate diversi tipi di usura.

3.4.1 Usura abrasiva

Il meccanismo di usura per abrasione è quello più frequente e può essere ricondotto a due diverse modalità.

- Abrasione tra due corpi (fig. 25 a): interessa le superfici dei due corpi contatto attraverso l'interazione delle asperità connesse alla rugosità del corpo più duro con la superficie dell'altro.
- Abrasione tra tre corpi (fig. 25 b): in questo caso sono coinvolte piccole particelle dure che rimangono intrappolate tra le superfici dei componenti a contatto o che sono presenti in una delle due superfici, come nel caso delle mole o delle carte abrasive.

La prima modalità è sempre attiva dal momento che la rugosità di una superficie metallica, per quanto riducibile a valori molto bassi, non può essere resa completamente nulla. Inoltre, i detriti generati dall'abrasione, dovuti alla corrosione o introdotti dal liquido lubrificante, causano il passaggio al modello di abrasione a tre corpi. Il meccanismo di rimozione del materiale è molto semplice: le asperità superficiali o le eventuali particelle dure penetrano nella superficie più tenera sotto l'azione della pressione di contatto, causando nel corso del moto relativo tangenziale la rimozione di materiale per “micro taglio” o “microfrattura”.

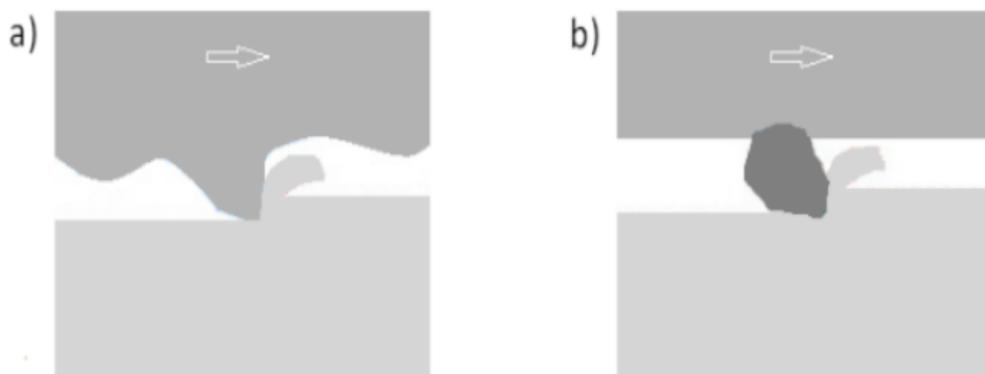


Figura 25 Modelli di usura abrasiva: a) abrasione tra due corpi, b) abrasione tra tre corpi.

3.4.2 Usura adesiva

L'usura per adesione si verifica a seguito della formazione di giunzioni saldate tra le asperità più alte delle due superfici in contatto. Si genera a causa di forze tangenziali. È un tipo di usura caratterizzato da velocità elevate di usura e un coefficiente d'attrito molto instabile. Anche in questo caso le perdite di materiale possono essere contenute, sia accrescendo la resistenza meccanica dei materiali a contatto, sia effettuando un trattamento di indurimento superficiale, oppure riducendo l'attrito tra le superfici attraverso l'uso di film lubrificanti come olio o acqua.

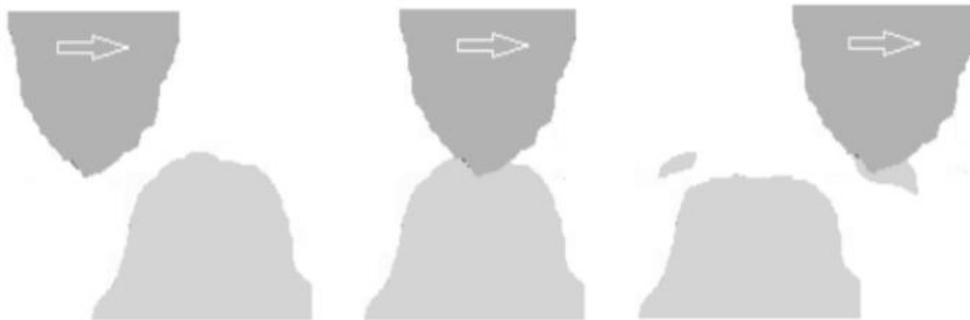


Figura 26 Formazione di giunzioni tra asperità e frammenti a seguito di lacerazione.

3.4.3 Usura corrosiva

Questa tipologia di usura è dovuta all'impatto di particelle solide o liquide sulla superficie di un oggetto; se l'oggetto in questione è una superficie metallica sappiamo che l'effetto è quello di provocare un'ossidazione del metallo e quindi una corrosione dello stesso. La corrosione aumenta alla presenza di componenti erosive acqua, acidi, ossigeno, composti chimici e a base di zolfo. Questo pericolo può essere opportunamente evitato utilizzando materiali che resistono maggiormente alla corrosione, come il titanio ad esempio, oppure utilizzando film superficiali di svariato tipo come vernici di protezione.

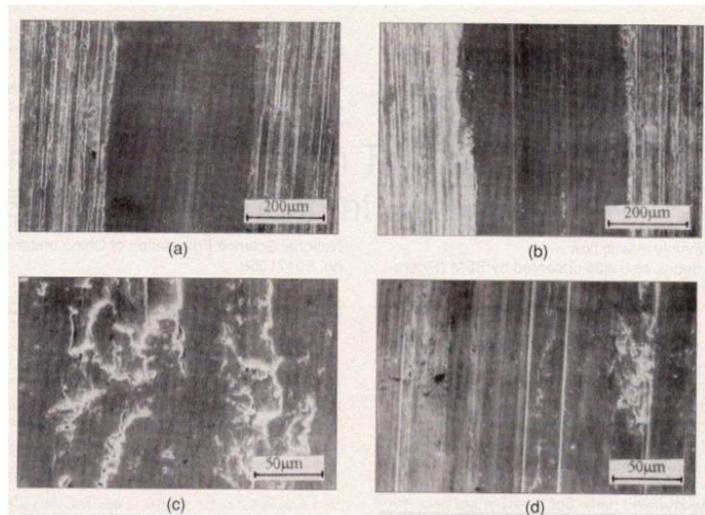


Figura 27 Rappresentazione di detriti dovuti all'usura corrosiva.

3.4.4 Usura a fatica

Questo fenomeno nasce quando le asperità superficiali di due corpi entrano in contatto per un numero di volte elevato, generando elevati sforzi dovuti a strisciamento e rotolamento, con la seguente formazione di particelle di usura che sono generate da cricche di fatica.



Figura 28 Tipologie di usura polimerica

La formazione di *striations* è stata presa in considerazione nella discussione dei risultati sperimentali

3.4.5 Usura nei sistemi protesici polimerici

Il comportamento all'usura dei materiali polimerici ha suscitato un notevole interesse negli ultimi anni. I polimeri e i loro compositi sono sempre più utilizzati in svariate applicazioni in cui la resistenza all'usura abrasiva è importante [110]. Si va dal suo utilizzo come materiale (in applicazioni quali parti di macchinari e sostituzioni di giunti biomedici) al suo utilizzo come materiale per vetri dove si verificano danni perdita di proprietà ottiche. I polimeri sono materiali ideali per applicazioni di cuscinetti grazie alla loro resistenza generale alla corrosione, al grippaggio e al grippaggio, alla loro tolleranza a piccoli disallineamenti e carichi d'urto e ai loro bassi coefficienti di attrito; come materiali per vetri, la loro bassa densità e l'elevata tenacità insieme all'elevata trasparenza sono proprietà fondamentali in tal senso[111,112].L'accettabilità dei materiali polimerici per condizioni di usura abrasiva dipende in gran parte dalla sua capacità di carico meccanico e dal tasso di usura.

Sfortunatamente, anche se i biomateriali contemporanei sono adatti per la stragrande maggioranza dei casi, esistono limitazioni che possono compromettere le prestazioni. Tutti gli impianti possono rompersi, presentare lussazione o frattura ossea perimplantare che dimostrano chiaramente le sfide all'interfaccia tra un osso umano vitale e un impianto fisico, comunemente derivanti da una distribuzione sfavorevole dei carichi meccanici. La Figura 29 mostra un esempio di distruzione (macinazione) della coppa acetabolare e il suo inserto UHMWPE dalla testa in ceramica Al_2O_3 . La vasta area di intarsi metallici a contatto con la ~~sulla~~ testa ceramica aumenta il volume netto di ioni metallici rilasciati nei tessuti circostanti durante questo processo. La gamma di danneggiamenti dei componenti Ti6Al4V e UHMWPE da parte di una testa in ceramica macroscopicamente intatta dimostra le differenze nelle proprietà meccaniche tra i materiali utilizzati per produrre ogni parte dell'impianto. D'altra parte, la Figura 6 presenta una rottura dello stelo della protesi d'anca e una macrografia della superficie di frattura, dove si potrebbero osservare aree di frattura fragile e di fatica dello stelo. L'ultimo esempio presentato nella Figura 30 mostra uno stelo rotto della protesi d'anca. Aree di frattura fragile e di fatica potrebbero essere osservate identificando sovraccarichi meccanici che hanno determinato il danneggiamento dell'impianto. Si dovrebbe menzionare che le condizioni settiche o le cariche batteriche sull'impianto stesso possono stimolare la distruzione dell'osso osteolitico. Sensibilità, tossicità, irritabilità e persino capacità mutagene e teratogene corrispondenti al volume netto di ioni che si accumulano tra i tessuti vitali, nonché un conflitto con la risonanza magnetica, presentano anche ulteriori rischi con i materiali implantari. L'uso di impianti realizzati con metallo, a cui il paziente è sensibile, dovrebbe essere evitato. Il problema di solito si verifica quando il paziente è sensibile al cromo, escludendo la possibilità di applicare impianti fabbricati con acciaio e leghe CoCrMo o nichel (acciaio). In questi casi, dovrebbe essere preferita un'applicazione di

impianti realizzati con titanio. Il titanio è ancora considerato non allergico, ma anche la sensibilizzazione a questo metallo è plausibile, specialmente quando vengono presi in considerazione più impianti. Grazie alle sue attraenti proprietà meccaniche e biologiche sembra essere uno dei materiali più appropriati per scopi ortopedici e uno dei più sicuri. D'altra parte, potrebbe non riguardare le leghe introdotte di recente che contengono altri metalli, tra cui niobio (Nb), tantalio (Ta), stronzio (Sr) e ittrio (Y) [103], nonché le proprietà antimicrobiche di argento e rame nei rivestimenti TiCu e TiAg [104.105.106] e persino le leghe Ti16Nb3Mo1Sn e Ti19Zr10Nb1Fe di nuova introduzione, metalli misti, leghe superelastiche Ti16Nb1Sn e Ti19Zr10Nb1Fe [107.108].

Si può dimostrare che essere sensibili al particolare metallo non equivale all'attivazione della reazione immunitaria dopo il suo impianto. Poiché questa reazione appartiene a un'ipersensibilità cellulo-mediata di tipo IV, la sua attivazione è possibile, quando gli ioni metallici rilasciati dall'impianto (che fungono da apteno) si legano alle proteine epidermiche, formando coniugati che potrebbero essere internalizzati dalle cellule di Langerhans che presentano l'antigene. Queste cellule trasportano gli antigeni attraverso la linfa al linfonodo regionale, dove vengono presentati ai linfociti T. Di conseguenza, la proliferazione e la differenziazione dei linfociti T danno origine a diverse popolazioni di cellule citotossiche [109.110]. Quando vengono rilasciati dal nodo attraverso il sistema linfatico alla circolazione, montano e regolano la risposta immunitaria.



Figura 29 Rottura coppa acetabolare



Figura 30 Un esempio della rettifica a tazza acetabolare e del suo inserto UHMWPE dalla testa in ceramica Al₂O₃ durante decenni di camminata.



Figura 31 Rottura del fusto dello stelo della protesi d'anca e macrofotografia della superficie di frattura

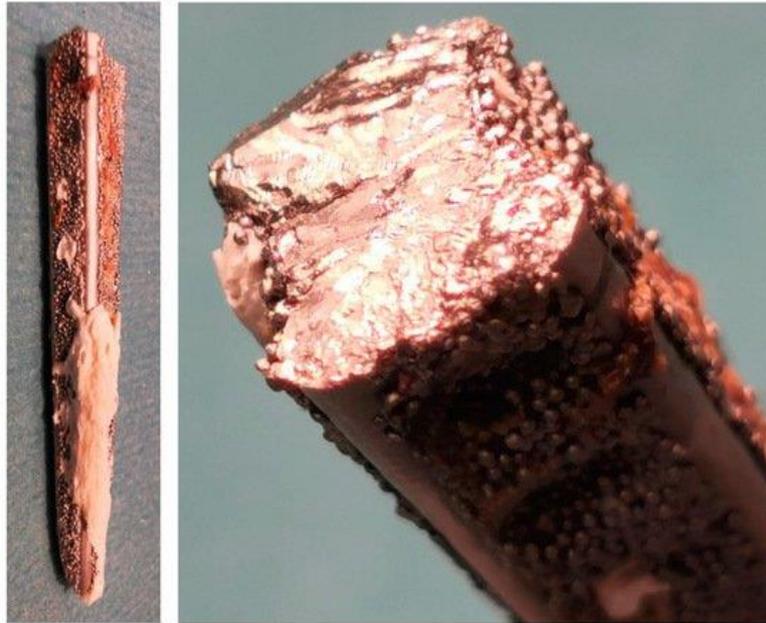


Figura 32 Stelo fratturato di una protesi d'anca

Poiché la presenza di ioni metallici alle cellule è cruciale per la risposta immunitaria, può essere montata solo quando l'impianto entra in contatto con la pelle. La reazione potrebbe anche essere potenzialmente montata dalla presentazione di ioni metallici a cellule dendritiche polmonari, intestinali o mucose, ma è praticamente molto rara, poiché gli impianti ortopedici non vengono impiantati in tali ambienti. Al giorno d'oggi, la stragrande maggioranza degli impianti si basa su metalli, grazie alla loro elevata durabilità ampia disponibilità, nota tecnologia di trasformazione e know-how standardizzati per la loro produzione. Tuttavia, ulteriori miglioramenti, come la modifica della struttura o della superficie, o il rinforzo con materiali più elastici e durevoli possiedono limitazioni pratiche.

Polimeri e compositi potrebbero essere ritenuti più adatti in futuro in quanto ci sono molti candidati che superano i metalli in termini di elasticità e durata, senza il rischio di sensibilizzazione e intossicazione. Il polietilene è un materiale promettente in quanto è bioinerte, ben tollerato nei tessuti vitali ed è resistente alla corrosione e all'abrasione. Inoltre, la produzione è relativamente economica con un gran numero di possibilità di sintetizzare nuovi materiali polimerici. Quindi, presumibilmente, i polimeri potrebbero servire come alternativa ai metalli e alle loro leghe, per scopi ortopedici nel prossimo futuro.

3.5 Progettazione e stampa pin metallico

La progettazione del “pin” presente nel sistema di tribologia è stata eseguita attraverso l’applicazione della normativa ASTM 99G inerente agli standard di caratterizzazione a fatica tra materiali metallici e polimerici. Di seguito viene riportata in figura 33 il disegno eseguito attraverso l’ausilio del software di disegno tecnico “Solidworks” messo a disposizione dall’azienda per il dipartimento di ingegneria dell’università di Messina.

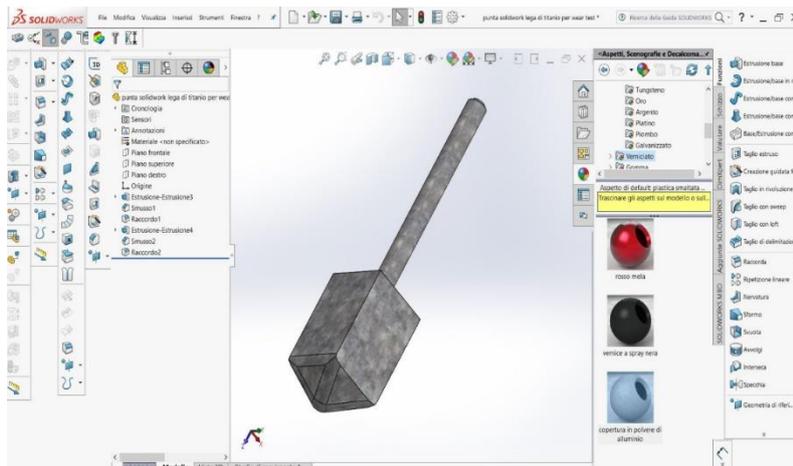


Figura 33 Rendering della punta (Solidworks)

Dal disegno 3D si è passata alla realizzazione del pin attraverso la produzione additiva metallica in EBM (figura 34).



Figura 34 Punta realizzata in EBM

3.6 Sistemi tribologici

Sistemi in cui ci sono contatti di stress prolungati tra materiali di diversa natura chimica sono sempre di più Usato. I settori più diffusi riguardano l'industriale, civile, elettronica e biomedica. L'ultimo, soprattutto nel campo della riabilitazione con articolazioni mobili endoprotesi, ha portato la ricerca a concentrarsi su quei materiali in grado di resistere nel tempo e soprattutto ridurre al minimo abrasioni e sollecitazioni dovute al continuo contatto con ciascuna Altro. La tribo-coppia più comune in campo biomedico è quello relativo alla lega titanio-alluminio-vanadio (Ti6Al4V) e il polimero biomedico ad altissima molecola peso del polietilene (UHMWPE) considerato in questo studio. UHMWPE e i suoi materiali compositi sono ampiamente diffusi utilizzato in impianti ortopedici, elementi di macchine e il industria militare come la sostituzione dell'articolazione dell'anca e del ginocchio, ingranaggi, cuscinetti, guanti e giubbotti antiproiettile.[179] Ciò è dovuto al suo proprietà uniche come alta resistenza, modulo, cristallinità, basso attrito, ottima tenacità, inerzia chimica, basso assorbimento di umidità, buona trasmissione delle onde, e isolamento elettrico.[180] Tuttavia, quando UHMWPE è sottoposto a sterilizzazione tecniche (tipicamente con irraggiamento), soffre degradazione ossidativa, che aumenta i detriti di usura produzione. Un altro problema di UHMWPE è il suo basso stabilità termica (la sua temperatura di fusione è di circa 130–136°C).[181] Quindi, la bassa stabilità termica e il degrado resistenza causa alcune limitazioni nella vita di UHMWPE poiché il suo comportamento all'usura si abbassa durante il contatto meccanico con controparti metalliche più dure di un'articolazione protesica, come la tipica lega Ti6Al4V. Così, molti lavori sperimentali sono stati avviati generalmente migliora il comportamento all'usura di UHMWPE, con lo scopo di migliorarne la durata. All'inizio, sono stati eseguiti trattamenti superficiali UHMWPE; più recentemente, la produzione dell'alto reticolato il polietilene (HXLPE) rappresenta l'ultimo materiale di generazione ad alta resistenza all'usura, aggiunto con antiossidanti come la vitamina E con polifenoli. [182,183] In alternativa, è possibile miscelare il tradizionale UHMWPE con riempitivi. I materiali compositi sono comunemente usati per superare questa limitazione dell'UHMWPE puro durante il suo utilizzo. Tra tutti questi studi in letteratura, i nanofiller di carbonio (nanotubi di carbonio, parete singola o multiparete, ossido di grafene, come carbonio, grafite, nanopiastrine di grafite, ecc.). interessanti nelle applicazioni di usura perché ne traggono vantaggio dell'azione lubrificante naturale intrinseca degli strati di grafite. Come noto, l'altissima viscosità dell'UHMWPE ostacola la distribuzione del riempitivo ottenuta con le tecniche convenzionali di miscelazione a fusione. Per questo motivo, il si consiglia la premiscelazione delle polveri prima dello stampaggio con la pressa a caldo per ottenere una buona dispersione del riempitivo.[184] Alcuni gli autori hanno disperso nanotubi di carbonio nel polimero matrice mediante fresatura a sfere e studiato

il conseguente effetto sul comportamento tribologico [185] e sull'attività biologica.[186] L'effetto generale è stato migliorato la rigidità e termica stabilità quando il riempitivo è distribuito omogeneamente all'interno della matrice polimerica. Allo stesso modo, Lorenzo-Bonet et al. ha utilizzato la crio-fresatura seguita dalla sinterizzazione per disperdere diverse percentuali di riempitivo di grafite in UHMWPE ottenendo un miglioramento di rigidità, cristallinità e resistenza all'usura in funzione del carico di riempimento.[187] Gu et al.[188] nanopiastrine di grafite disperse in UHMWPE con prodotti chimici e poi lavorati mediante macinazione a palle, quindi ottenendo un apprezzabile miglioramento della conducibilità termica e stabilità con la crescita dell'ordine cristallino. È stato studiato UHMWPE rinforzato con ossido di grafene da più autori per abbassare ancora di più l'attrito coefficiente. La quantità di riempimento era in genere compresa tra 0,1–1,0 in peso% [189-192] o entro 0,1–3,0% in peso UHMWPE stabilità termica e cristallinità migliorate con piccoli Percentuali di GO (0,1–0,5 wt.%), ottenendo buone morfologie con dispersione omogenea.[193-196] Autori verificato il miglioramento delle proprietà meccaniche a seconda la quantità di riempimento. Alcuni autori hanno ottenuto un'usura specifica riduzione dei tassi da circa 30%20–23 a 50–79%.[197] È stato simulato il comportamento tribologico delle protesi da oltre 30 anni, generalmente considerando i pin UHMWPE agendo su dischi rotanti Ti6Al4V tagliati da barre,[198] che può essere inoltre dotato di una presa lavorata per rivelare le caratteristiche dell'attrito oscillante.[199] Tai et al.18 hanno studiato il proprietà meccaniche e tribologiche dell'UHMWPE puro e UHMWPE rinforzato con grafite o ossido di grafene, utilizzando sfere di zirconia come controparti. Più recentemente, il caso di Anche il pin Ti6Al4V stampato mediante fusione laser selettiva è stato considerato.[200] Tuttavia, non sono disponibili studi approfonditi sul comportamento all'usura della coppia tribo costituita da nanocompositi Basato su UHMWPE contro un pin Ti6Al4V prodotto da EBM. Questa lega trova attualmente diverse applicazioni nel campo biomedico per la sua buona biocompatibilità. Tuttavia, il vanadio è un elemento relativamente tossico e il suo rilascio produce alcuni effetti avversi.[201] Alte dosi di vanadio possono causare alterazioni patologiche e spesso irreversibili dei tessuti e organi, come l'apparato digerente, il tratto urinario e il sistema riproduttivo.[202] Al riguardo, la presenza di a pellicola passiva non porosa e stabile di TiO₂ sulla superficie del metallo riduce al minimo la diffusione di ioni metallici dal materiale sfuso, prevenire i fenomeni di corrosione durante il contatto con l'uomo tessuti.30 Tuttavia, in condizioni tribologiche, a causa del scarsa tenacità e debole adesione alla matrice, questo film possono cadere formando detriti che, se non rimossi in tempo, danno luogo ad una tipica usura abrasiva.[203] Vale la pena notare che gli effetti di diversi lubrificanti sull'attrito sono stati esplorati[204] simulando un impianto cervicale da un disco di Ti6Al4V che oscilla contro una palla UHMWPE. La coppia

tribologica costituita da un UHMWPE rotante disco a contatto con un perno in lega Ti6Al4V prodotto da EBM, allo stesso modo dell'ultima generazione di protesi, è stata studiata da Visco et al.[205] Tuttavia, l'usura che si verifica tra il nanocomposito a base di UHMWPE disco e la punta conica Ti6Al4V prodotta da EBM, non è stato ancora studiato a fondo e quindi rappresenta la novità di questo lavoro. Quindi, in questo studio, lo 0,5% in peso di tre diverse tipologie di grafite come riempitivi sono stati incorporati nella matrice UHMWPE migliorare le proprietà tribologiche. Inoltre, l'usura test del disco nanocomposito contro la punta conica EBM-Ti6Al4V è stato effettuato sia in ambienti asciutti che umidi per simulare i movimenti articolari nel corpo umano.[206] Sono stati studiati e caratterizzati riempitivi e nanocompositi prima e dopo la prova di usura. È stata fornita la polvere UHMWPE utilizzata in questo lavoro dalla società Celanese (Germania) sotto il riferimento GUR® 1020. Secondo la scheda tecnica del produttore, il peso molecolare e la densità medi sono $2-4 \cdot 10^6$ g mol⁻¹ e 0,93 g cm⁻³, rispettivamente. I blocchi di grafite forniti dalla società ENSP (Algeria) sono stati usati per sintetizzare l'ossido di grafite e per rinforzare la matrice UHMWPE. Olio di paraffina per uso medico (Sella Laboratorio Farmaceutico e Chimico, Schio [Vi], Italia) è stato utilizzato come plastificante per disperdere meglio il riempitivo nella matrice polimerica abbassandone l'elevata viscosità. Il le sostanze chimiche utilizzate per la sintesi dell'ossido di grafene sono solforiche acido (H₂SO₄, 98%), permanganato di potassio (KMnO₄), nitrato di sodio (NaNO₃), acqua ossigenata (H₂O₂, 30%) e acido cloridrico (HCl 37%) ed è stato fornito da BDH Chemicals Ltd. (Regno Unito).

Capitolo IV

4.1 Le tecniche di caratterizzazione fisiche e morfologiche dei materiali

Si riportano, in questo Capitolo 4 le modalità sperimentali necessarie a caratterizzare la morfologia dei materiali trattati. In particolare, le tecniche impiegate sono la spettroscopia Raman, la diffrazione a raggi-X (XRD), la calorimetria differenziale a scansione (DSC), l'analisi termogravimetrica (TGA), la scansione a luce differenziale (DLS), la microscopia elettronica a scansione (SEM), l'analisi dell'angolo di contatto ed il microscopio digitale.

4.1.1 Spettroscopia Raman

La spettroscopia è il principale metodo sperimentale di determinazione delle frequenze di vibrazione di una molecola. Essa si basa sull'interazione fra la molecola e la radiazione, che può portare a vari effetti fra i quali l'assorbimento e la diffusione da parte della molecola bersaglio. Nel primo caso si ottiene uno spettro di assorbimento infrarosso, nel secondo uno spettro di diffusione Raman.

Nella spettroscopia Raman in particolare la radiazione emessa da un fascio laser interagisce con i moti roto-vibrazionali delle molecole con la conseguente ri-emissione di luce a lunghezze d'onda diverse da quella incidente. Lo spettro che si ottiene, detto per l'appunto spettro Raman, fornisce così una sorta di impronta digitale della molecola in esame permettendone l'identificazione.

Quando una radiazione monocromatica colpisce una sostanza può provocare i seguenti effetti:

1. La maggior parte della radiazione passa attraverso il campione.
2. Una piccola parte della radiazione diffonde elasticamente in tutte le direzioni senza perdita di energia, cioè alla stessa frequenza della radiazione incidente (diffusione elastica o Rayleigh); tale diffusione si ritiene sia provocata da urti elastici fra quanti e molecole.
3. Una parte ancora più piccola viene invece diffusa anelasticamente cedendo (diffusione Raman Stokes) o acquisendo (diffusione Raman anti-Stokes) energia nell'interazione con la molecola, vibrando così a frequenze che differiscono per quanti energetici vibrazionali.

L'intensità della radiazione diffusa (inferiore all'intensità della radiazione incidente) dipende dunque sia dal contributo dato dallo scattering elastico che dallo scattering anelastico e questi, a loro volta, dipendono dalla struttura chimica delle molecole responsabili della diffusione. Un tipico spettro della luce diffusa è generalmente dato da intensità contro shift in frequenza dalla radiazione

eccitatrice ($\Delta\nu$ = definito come la differenza tra la radiazione diffusa emessa dal campione e quella emessa dalla sorgente, un parametro perciò indipendente dalla lunghezza d'onda del laser). Per spettro Raman, infatti, si intende generalmente la parte dello spettro contenente le linee Stokes. Esse, come già accennato, corrispondono a frequenze che differiscono per quanti energetici vibrazionali (diffusione anelastica, o effetto Raman). Il fenomeno descritto viene illustrato nella Figura 35

Tali differenze corrispondono alla separazione di due livelli vibrazionali e sono le frequenze caratteristiche di emissione delle molecole urtate dalla luce incidente: l'insieme di queste differenze genera lo spettro Raman del composto.

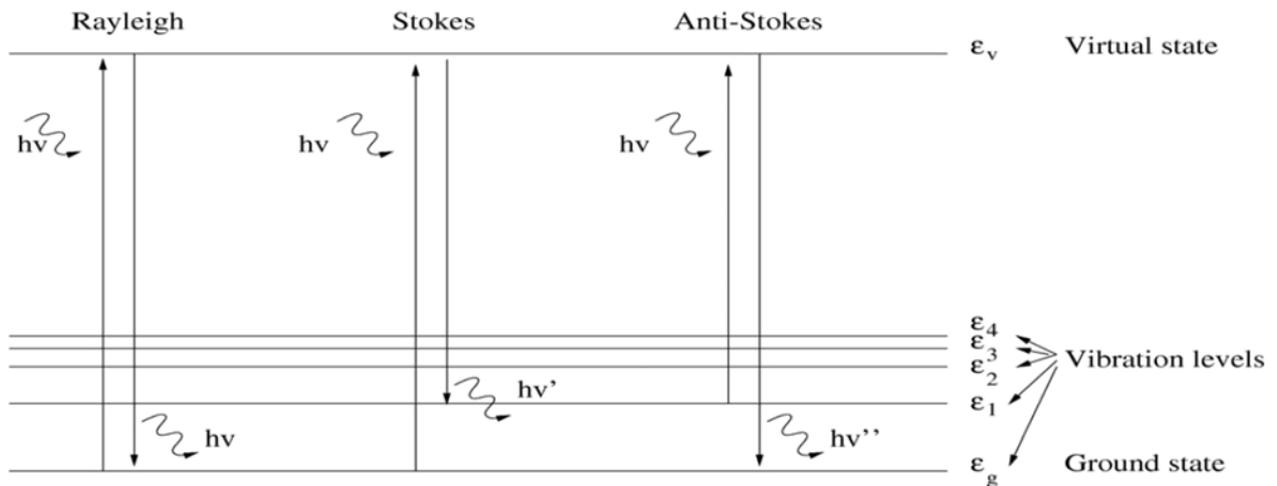


Figura 35 Livelli dei quanti energetici vibrazionali.

Lo spettro Raman trae la propria origine da assorbimento e riemissione legati ad eccitazione o rilassamenti vibrazionali. Questa radiazione diffusa può venire risolta spettralmente e registrata. Nella spettroscopia Raman i livelli energetici della molecola vengono esplorati analizzando le frequenze presenti nella radiazione diffusa dalla molecola. In un tipico esperimento Raman, un fascio di luce monocromatica viene fatto incidere sul campione per poi rilevarne la radiazione diffusa ad un angolo ortogonale rispetto alla direzione del fascio incidente. Quando i fotoni incidenti urtano la molecola, essi possono perdere o guadagnare energia. Se la molecola assorbe parte dell'energia del fotone per passare ad uno stato eccitato, il fotone riemergerà con un'energia (frequenza) minore di quella d'incidenza andando a formare le cosiddette righe Stokes dello spettro Raman.

Se invece la molecola si trova già in uno stato eccitato (l'energia termica a temperatura ambiente eccita alcuni stati rotazionali) può cedere energia al fotone incidente che riemergerà dall'urto con un'energia maggiore andando a formare le righe anti-Stokes. La componente della

radiazione diffusa nella stessa direzione d'origine senza cambiamenti di frequenza è chiamata “*radiazione Rayleigh*”. Le righe Raman sono quindi il risultato della dispersione anelastica della radiazione incidente da parte del campione: le righe spostate a frequenze inferiori sono prodotte da molecole che cedono energia ai fotoni passando dallo stato fondamentale al primo eccitato (righe Stokes), quelle a frequenze superiori da molecole in uno stato vibrazionale eccitato che assorbono energia dai fotoni (righe anti-Stokes). Le righe Stokes sono più intense delle anti-Stokes e sono quelle utilizzate ai fini analitici. La riga con la stessa frequenza della sorgente, derivante dalla diffusione Rayleigh della radiazione incidente, è la componente di gran lunga più intensa dello spettro Raman e deve essere allontanata. Un sistema per spettroscopia Raman (Figura 36) è sinteticamente composto da una sorgente laser, un sistema di campionamento per inviare il fascio laser sul campione e raccogliere il segnale Raman, un sistema per separare il segnale Raman dalla componente di luce diffusa in modo quasi elastico (il cosiddetto scattering Rayleigh), un interferometro e un sistema di rivelazione che, fino a non molto tempo fa, era un tradizionale fotomoltiplicatore.

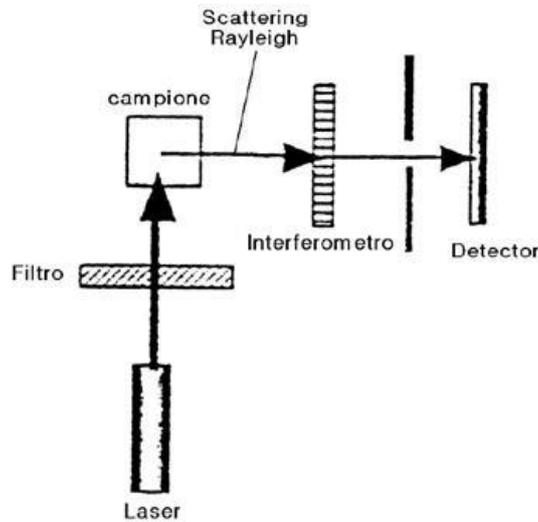


Figura 36 sistema per spettroscopia Raman

Le misurazioni degli spettri Raman (RS) sono state registrate uno spettrometro (Horiba Jobin-Yvon Group) con un CCD rivelatore 235 nm di eccitazione, a basso livello di potenza di 32 MW. Gli spettri sono stati ottenuti nell'intervallo tra 100 e 2000 cm^{-1}

4.1.2 Diffrazione ai raggi X (X-Ray Diffraction, XRD)

La diffrazione ai raggi X permette di studiare l'interazione fra una radiazione elettromagnetica, un fascio di raggi X appunto, e la materia di cui è fatto il campione analizzato. I raggi X sono prodotti quando una particella elettricamente carica con una sufficiente energia cinetica, viene decelerata rapidamente.

La radiazione X viene generata in un tubo a raggi X che contiene una sorgente di elettroni e due elettrodi metallici ad alta differenza di potenziale. Gli elettroni colpiscono l'anodo con elevata energia e all'impatto irradiano raggi X in tutte le direzioni. Questa radiazione viene fatta diffondere nel campione che deve essere cristallino; in tal modo può nascere una interferenza con la struttura del materiale attraversato, detta appunto diffrazione se tale interferenza è costruttiva. Con lo scopo di descrivere questo fenomeno William Henry Bragg e suo figlio William Lawrence nel 1913 approssimarono la diffrazione ad un fenomeno di riflessione da parte dei piani reticolari che costituiscono il reticolo del materiale. Tale riflessione, data la natura dell'onda e la complessità del reticolo, non è sempre possibile ed è limitata ad alcune speciali relazioni angolari tra la direzione di incidenza ed il piano in questione. In particolare imponendo la condizione di interferenza costruttiva si deriva la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (3)$$

Nella relazione: n è l'ordine di riflessione, λ la lunghezza d'onda [nm], θ l'angolo fra luce diffratta e il piano cristallino, d la distanza interplanare [Å].

Le altre ipotesi imposte per applicare la legge di Bragg richiedono che i raggi X riescano a penetrare anche dentro al reticolo cristallino e che quest'ultimo sia formato da un accatastamento regolare di piani reticolari.

La legge di Bragg mostra come sia possibile risalire alle distanze interplanari proprio variando la lunghezza d'onda o l'angolo di rilevamento. La diffrazione infatti si deve principalmente all'esistenza di interazioni di fase fra più onde: se per una qualsiasi causa, come la presenza di piani reticolari o di strutture lamellari, nascono differenze nei cammini percorsi dai vari raggi, si possono avere rafforzamenti o attenuazioni delle intensità dei raggi. Se questa differenza è un multiplo intero di λ si avrà un rafforzamento mutuo in direzione θ .

Una rappresentazione di ciò avviene quando i raggi X incontrano un cristallo si rappresenta in Figura 37.

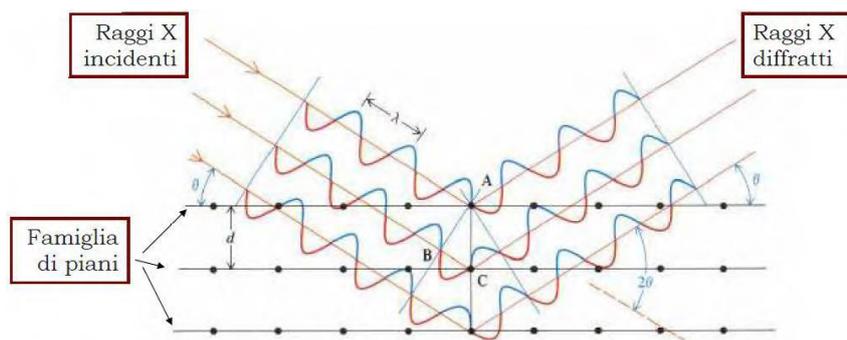


Figura 37 Raggi X che incidono il piano del cristallo.

I raggi sono diffratti in fase se il cammino percorso è pari a λ o a $n\lambda$. Nella figura il tratto 2BC corrisponde al valore $n\lambda$; di conseguenza in base a Bragg BC risulta pari a $d \cdot \sin\theta$. L'analisi XRD viene fatta al fine di determinare proprio lo spostamento dei piani lamellari di materiali stratificati quali la grafite. In particolare il parametro più importante da valutare è la posizione angolare (2θ) dei picchi dalla quale è possibile ricavare la distanza interplanare d . Se i picchi diffrattometrici risultano spostati, allargati o addirittura scomparsi rispetto a quelli del riferimento, significa che è cambiata la spaziatura fra i piani lamellari o che la carica ha perso la sua regolarità strutturale.

La struttura cristallina è stata caratterizzata dai raggi X diffrazione (XRD) utilizzando PANalytical X'Pert PRO-MPDPPhilips (Paesi Bassi) diffrattometro, dotato di Sorgente di radiazione Cu funzionante a 45 kV e 40 mA nel gamma di 5 –80.

4.1.3 DSC

La calorimetria a scansione differenziale (DSC) è una tecnica di analisi termica in cui il flusso di calore in entrata o in uscita da un campione viene misurato in funzione della temperatura o del tempo, mentre il campione viene esposto a un programma di temperatura controllata. È una tecnica molto potente per valutare le proprietà dei materiali come la temperatura di transizione vetrosa, la fusione, la cristallizzazione, la capacità termica specifica, il processo di polimerizzazione, la purezza, il comportamento all'ossidazione e la stabilità termica.

L'analisi DSC fornisce dati di test per un'ampia gamma di materiali, inclusi polimeri, plastica, compositi, laminati, adesivi, alimenti, rivestimenti, prodotti farmaceutici, materiali organici, gomma, petrolio, prodotti chimici, esplosivi, campioni biologici e altro ancora. DSC misura anche la velocità del flusso di calore e confronta le differenze tra la velocità del flusso di calore del campione di prova e dei materiali di riferimento noti. La differenza determina variazioni nella composizione del materiale, nella cristallinità e nell'ossidazione.

Con “*Heat-flux*” DSC, le variazioni del flusso di calore vengono calcolate integrando la curva ΔT_{ref} . Per questo tipo di esperimento, un campione e un crogiolo di riferimento vengono posti su un portacampioni con sensori di temperatura integrati per la misurazione della temperatura dei crogioli. Questa disposizione si trova in un forno a temperatura controllata. Contrariamente a questo design classico, l'attributo distintivo del DSC a flusso di calore è la configurazione verticale dei sensori di temperatura planari che circondano un riscaldatore planare. Questa disposizione consente una struttura molto compatta, leggera e a bassa capacità termica con la piena funzionalità di un forno DSC.

Il risultato di un esperimento DSC è una curva del flusso di calore in funzione della temperatura o del tempo. Esistono due diverse convenzioni: reazioni esotermiche nel campione mostrato con picco positivo o negativo; dipende dal diverso tipo di tecnologia utilizzata dalla strumentazione per fare l'esperimento. Questa curva può essere utilizzata per calcolare le entalpie delle transizioni. Questo viene fatto integrando il picco corrispondente a una data transizione. Si può dimostrare che l'entalpia di transizione può essere espressa utilizzando la seguente equazione:

$$\Delta H = KA \quad (4)$$

dove ΔH è l'entalpia di transizione, K è la costante calorimetrica e A è l'area sotto la curva. La costante calorimetrica varierà da strumento a strumento e può essere determinata analizzando un campione ben caratterizzato con entalpie di transizione.

Il DSC è ampiamente utilizzato per esaminare i materiali polimerici per determinarne le transizioni termiche. Importanti transizioni termiche includono la temperatura di transizione vetrosa (T_g), la temperatura di cristallizzazione (T_c) e la temperatura di fusione (T_m). Le transizioni termiche osservate possono essere utilizzate per confrontare i materiali, sebbene le transizioni da sole non identifichino in modo univoco la composizione. La composizione di materiali sconosciuti può essere completata utilizzando tecniche complementari come la spettroscopia IR. I punti di fusione e le temperature di transizione vetrosa per la maggior parte dei polimeri sono disponibili da compilazioni standard e il metodo può mostrare la degradazione del polimero abbassando la temperatura di fusione prevista. T_m dipende dal peso molecolare del polimero e dalla storia termica.

Il contenuto percentuale di cristallino di un polimero può essere stimato dai picchi di cristallizzazione/fusione del grafico DSC utilizzando calori di fusione di riferimento trovati in letteratura.[155] DSC può essere utilizzato anche per studiare la degradazione termica dei polimeri utilizzando un approccio come la temperatura/tempo di insorgenza ossidativa; tuttavia, l'utente rischia la questione della cella DSC, che può essere problematica. L'analisi termogravimetrica (TGA) può essere più utile per la determinazione del comportamento di decomposizione. Le impurità nei polimeri possono essere determinate esaminando i termogrammi per picchi anomali e i plastificanti possono essere rilevati nei loro caratteristici punti di ebollizione. Inoltre, l'esame di eventi minori nei dati dell'analisi termica di primo calore può essere utile in quanto questi apparentemente possono infatti essere anche rappresentativi della storia termica di processo o di stoccaggio dell'invecchiamento fisico del materiale o del polimero. Il confronto dei dati del primo e del secondo calore raccolto a velocità di riscaldamento può essere costante all'analista per conoscere sia la storia di lavorazione del polimero che le proprietà del materiale.

La calorimetria DSC, oltre al vantaggio di utilizzare piccole quantità di campione (pochi milligrammi), è una tecnica non distruttiva per cui, a patto di non superare la soglia di degradazione termica del materiale in esame, può essere sfruttata per determinare la reversibilità di un dato fenomeno a seguito di cicli termici successivi o per studiare fenomeni di invecchiamento (*aging*) naturale o accelerato mediante opportuni trattamenti termici.

Dal punto di vista sperimentale è stata studiata l'influenza del filler all'interno del polimero osservando la cristallinità con il calorimetrico a scansione differenziale (DSC mod. Q-100 fornito da

TA Instruments. Tutti i campioni oggetto di studio avevano una massa di 6-8 mg e sono stati riscaldati temperatura ambiente a 200 C con una velocità di 10 C min⁻¹ sotto un flusso di azoto di 100 mL min⁻¹ ad una velocità di 10 C min⁻¹. Il grado di cristallinità X_c è stato calcolato attraverso la seguente formula:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{(1 - \phi)\Delta H_m^0} \times 100 \quad (5)$$

dove ΔH_m è l'entalpia di fusione dei campioni, ϕ è la frazione in peso del riempitivo e ΔH_m^0 è l'entalpia di fusione del polimero cristallino al 100%, pari ad un valore preso dalla letteratura (291 J g⁻¹). Lo spessore lamellare lo spessore (l_c) è stato calcolato secondo il Thomson–Equazioni di Gibbs:

$$l_c = \frac{2\sigma_e}{\rho_c \Delta H_m^0} \left(1 - \frac{T_m}{T_m^0}\right)^{-1} \quad (6)$$

dove

$T_m^0 = 418.95$ K è l'equilibrio estrapolato temperatura di fusione del cristallo di polietilene di spessore infinito, T_m (K) è la temperatura assoluta di picco di fusione di polietilene, $\sigma_e = 9,7 \cdot 10^{-2}$ J m⁻² è il lamellare energia libera della superficie basale e $\rho_c = 1.005$ g/cm³.

4.1.4 TGA

L'analisi termogravimetrica (TGA) consiste nella registrazione della variazione nel tempo della massa di un campione sottoposto a una scansione programmata di temperatura. Tale misura viene effettuata con una microbilancia, sensibile alle variazioni di massa dovute allo sviluppo o all'assorbimento di gas, mentre il campione è posto in una fornace che permette il controllo della temperatura e dell'atmosfera. Il risultato dell'esperimento è un termogramma che riporta in ascissa la temperatura (o il tempo) e in ordinata la variazione di massa, come valore assoluto o percentuale. Tale grafico viene spesso definito curva di decomposizione termica. L'analisi termogravimetrica può essere effettuata in atmosfere modificate, sia inerti che reattive, permettendo di ottenere informazioni sulla stabilità e sulla reattività dei materiali nelle diverse condizioni.

Con riferimento ai materiali polimerici, le informazioni ottenibili con la termogravimetria possono quindi essere molteplici:

- stabilità termica;
- stabilità termo-ossidativa (ad es. Tempo di Induzione all'Ossigeno, OIT);

- composizione in sistemi multicomponente (ad es. informazioni sul contenuto di cariche inerti);
- stabilità in atmosfere corrosive o reattive;
- determinazione del contenuto di sostanze bassobollenti (residui di monomero, solventi o umidità).

Eventuali modificazioni chimiche o strutturali che non comportano variazioni di massa (ad es. modificazioni di fase senza passaggio allo stato gassoso) non sono evidenziabili dall'analisi TGA, così come non sono ottenibili informazioni dirette sui prodotti di degradazione e quindi sui meccanismi di quest'ultima. Entrambi questi limiti possono essere eventualmente superati con l'accoppiamento dello strumento con altre tecniche: nelle geometrie strumentali che lo consentono, un sistema TGA-DTA o TGA-DSC permette la determinazione delle transizioni termiche a peso costante; un sistema TGA-FTIR (spettroscopia infrarossa) o TGA-GC/MS (gascromatografia con rivelatore a spettrometria di massa) permette la determinazione qualitativa dei gas prodotti dalla degradazione (Evolved Gas Analysis o EGA).

Le analisi termogravimetriche (TGA) dei due riempitivi (Grafite pura, trattata meccanicamente ed esfoliata chimicamente) sono stati eseguiti utilizzando un SDT Q600. Tutte le misurazioni di TGA sono state valutate riscaldando i campioni da 30° a 900° C ad una velocità di riscaldamento di 10 C min⁻¹ sotto un'atmosfera di azoto, 100 ml min⁻¹ portata.

4.1.5 DLS

La diffusione dinamica della luce (DLS) è una tecnica di misurazione ottica per la caratterizzazione di sistemi dispersi. La tecnica valuta le fluttuazioni ad alta frequenza in luce diffusa, che riflette la dinamica dei processi microstrutturali, come l'elastico vibrazioni nei gel, trasformazione sol-gel o agglomerazione di particelle. Più frequentemente, il DLS è impiegato per quantificare il moto browniano delle singole particelle nei liquidi per lo scopo dell'analisi granulometrica. Il risultato principale di tale analisi è la distribuzione ponderata per intensità delle particelle diametro equivalente idrodinamico (o diametro idrodinamico). Una conversione in dimensioni ponderate per numero e ponderate per volume distribuzione è possibile adeguando determinati modelli di calcolo per il comportamento ottico e idrodinamico sono disponibili, analogamente ad altre tecniche di dimensionamento indiretto come la centrifugazione analitica o la spettroscopia ultrasonica. Il diametro idrodinamico si riferisce a entità che si muovono individualmente, cioè singole particelle e aggregati o agglomerati di particelle. In genere riflette le dimensioni esterne, ma è così non è praticamente correlato alla dimensione delle particelle costituenti all'interno di un aggregato o agglomerato. Nello specifico è stata utilizzato lo strumento Malvern Zetasizer Nano S dotato di 4 mW Laser He-Ne operante a una lunghezza d'onda di 633 nm. Le misurazioni sono state eseguite su campioni dispersi in etanolo a 20°C, con un angolo di rilevamento di 90° ed elaborati con Software Zetasizer in modalità media z.

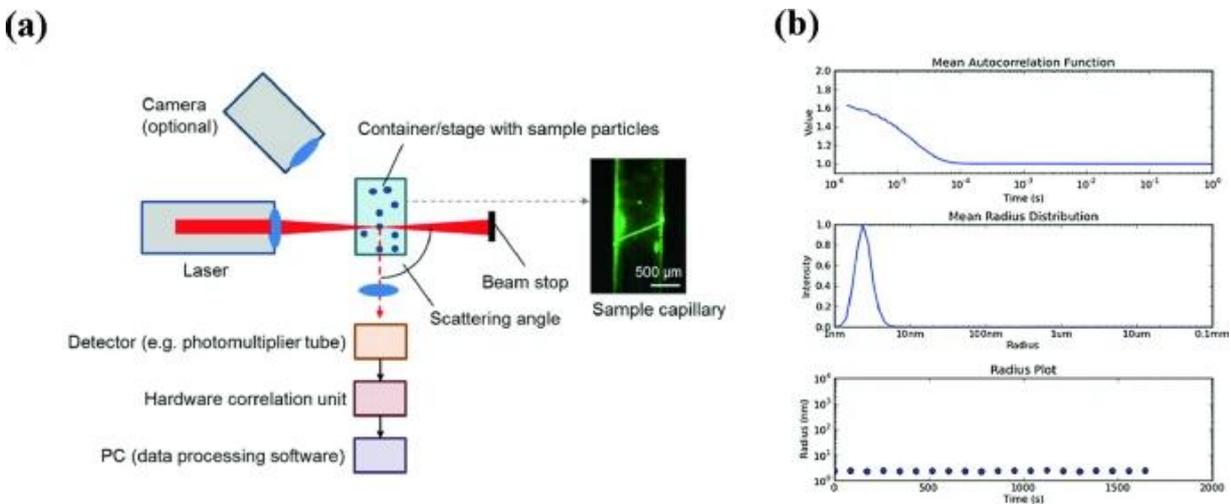


Figura 38 a) Schema del DLS, b) Grafici di rilevamento delle particelle e della loro dimensione

4.1.6 Microscopia digitale elettronica (SEM)

La microscopia elettronica è una tecnica che sfrutta l'interazione tra un fascio di elettroni e gli atomi che compongono il campione in esame, e permette di generare immagini con ingrandimenti molto elevati superando il limite risolutivo della microscopia ottica potendo in alcuni casi raggiungere risoluzioni a livello atomico. In generale quando si osserva un oggetto non è possibile risolvere due punti la cui distanza sia inferiore alla lunghezza d'onda (λ) della sonda utilizzata e la microscopia ottica ha come limite fisico la λ della luce (nell'ordine delle centinaia di nm nel range del visibile). Dato che nel microscopio elettronico vengono utilizzati gli elettroni (che rispetto ai fotoni hanno una λ di circa tre ordini di grandezza inferiore) il limite risolutivo del microscopio a scansione è di gran lunga superiore, nell'ordine dei nanometri. Il SEM garantisce inoltre immagini con una maggior profondità di campo e, nel caso sia dotato di detector EDX, di ottenere informazioni composizionali relative al campione in esame (analisi elementale). Le microstrutture di grafite pura e ossidata sono state osservate da microscopia elettronica a scansione (SEM) accoppiata con EDS, utilizzando un (FEI Quanta 650, FIB-SEM ZEISS Crossbeam 540, ZEISS, Germania) ad una tensione di accelerazione di 5 kV. Inoltre la distribuzione granulometrica e la morfologia di grafite e GO sono stati verificati mediante analisi SEM/EDX presente nelle specifiche dello strumento.

4.1.7 Microscopia digitale

Un microscopio digitale è un microscopio in cui una fotocamera sostituisce l'oculare ed è collegato a un monitor del computer per visualizzare i risultati in tempo reale. È stata esaminata la traccia di usura di ciascun nanocomposito mediante profilometria al microscopio digitale (DM) (Hirox KH-8700, Giappone) e le immagini ottiche sono state registrate utilizzando a fotocamera (CMOS) di alta qualità di risoluzione. Tale microscopio ha permesso di ottenere immagini tridimensionali e di confrontare la profondità delle tracce di usura tra i vari campioni esaminati.

4.1.8 Analisi angolo di contatto (bagnabilità)

La bagnabilità è la capacità di un liquido di stendersi completamente su una superficie piana e orizzontale di un solido. Essa si misura in dyne/cm. L'angolo di contatto si forma sulla linea che delimita la superficie di adesione tra una goccia di liquido e un solido, come mostrato nell'immagine della figura sottostante (figura 39 a) e b)):

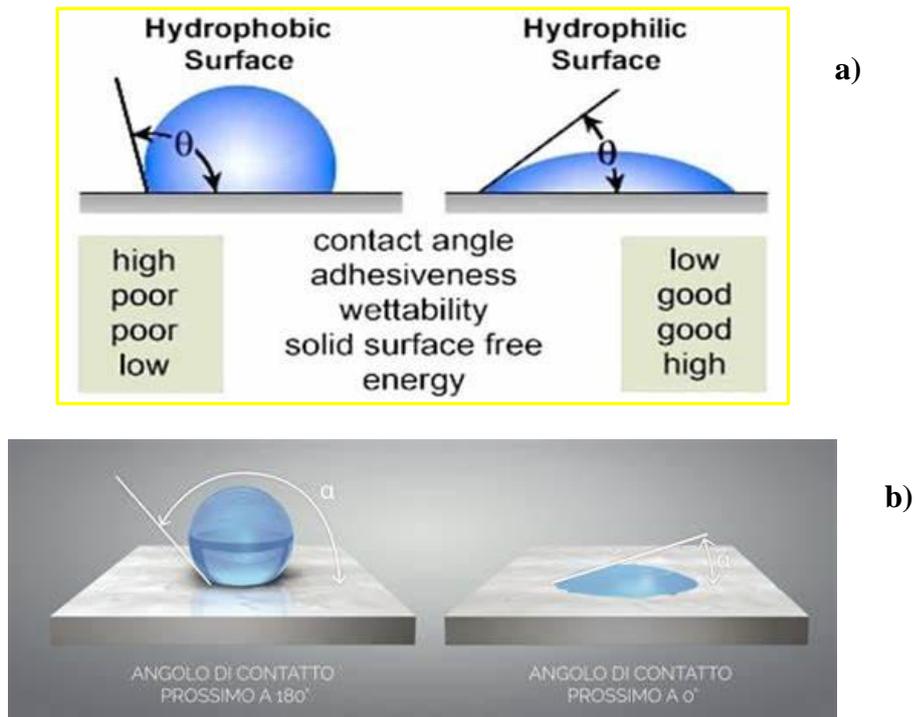


Figura 39: angolo di contatto (a) e carattere idrofobico/idrofilico delle gocce di fluido su un substrato (b)

Nella fase sperimentale cercheremo di individuare i lubrificanti con un basso livello di bagnabilità, così da poter considerare la qualità di lubrificazione all'interno dei test ad usura.

4.2 | Tecniche di caratterizzazione meccaniche e di microscopia

Tutti i campioni esaminati riguardanti la miscela con il polietilene ad alta densità sono stati studiati inizialmente attraverso il rilevatore di coppia posto all'interno del miscelatore statico (brabender plasticorder). Le miscele a base di polietilene ad altissimo peso molecolare sono state prima studiate all'interno del miniestrusore, per comparare il comportamento dal punto di vista viscoelastico, successivamente i campioni sono stati caratterizzati nel medesimo metodo, sintetizzato di seguito ma ripreso nel corso della tesi in termini più approfonditi:

Tali caratterizzazioni di tipo meccanico verranno descritte più dettagliatamente nel corso dei capitoli successive in quanto sono state studiate con particolare approfondimento ed applicati specificamente ai vari casi trattati.

Capitolo V

5.1 Materiali e metodi

5.1.1 Produzione dei campioni di HDPE

Per quanto riguarda la prima fase di ricerca, la miscelazione della grafite trattata meccanicamente è stata eseguita all'interno del miscelatore statico. Successivamente il materiale è stato inserito all'interno dello stampo descritto sopra.

Dalle analisi di letteratura e dalla presa visione dei migliori risultati in termini di performance meccaniche si è deciso di analizzare una miscela di HDPE con 0,3% in peso di grafite a partire dalle prestazioni meccaniche di UHMWPE e GO trovate in letteratura [121]. Da questa miscela si vuole comprendere il comportamento del HDPE, commercialmente più conveniente dell'UHMWPE attraverso la miscela con la Grafite, sottoposta a trattamenti meccanici attraverso l'utilizzo del vibromulino Retsch, con frequenze e tempi controllati. L'esfoliazione meccanica della grafite (Oldrich sigma, 99,9% in purezza) all'interno dei vasi del vibromulino attraverso tempi sempre più lunghi è stata più volte analizzata in letteratura. Ma il comportamento meccanico, attenționando i risultati ad usura, potrebbe indicare una via più economica e sostenibile per aumentare la lubrificazione tra il polimero ed il metallo nelle applicazioni biomeccaniche. La distribuzione di Poisson (o poissoniana) è una distribuzione di probabilità che un determinato evento si verifichi o un campione analizzato secondo determinate indagini qualitative corrisponda alle reali caratteristiche. Nel nostro caso, si intende la probabilità che lungo uno strato unitario di superficie di composito (matrice+filler), ci sia un discreto numero (accettabile a parità di quantità con differenti trattamenti meccanici) di particelle di grafite tali da migliorare le proprietà meccaniche di lubrificazione del materiale a contatto con il componente metallico. Facendo un esempio illustrativo, in figura è presente il composto in matrice polimerica ed una quantità fissata di filler. In assenza di trattamenti meccanici vengono considerate le condizioni limite di partenza in cui, ipoteticamente, avviene la miscelazione.

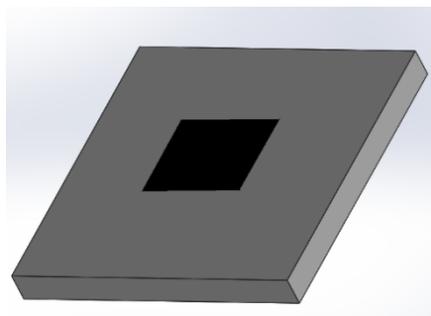


Figura 40 Esempio matrice polimerica e filler

La distribuzione (per ipotesi) segue una legge di gaussiana esposta di seguito:

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} * e^{-\frac{x}{2n}} \quad (7)$$

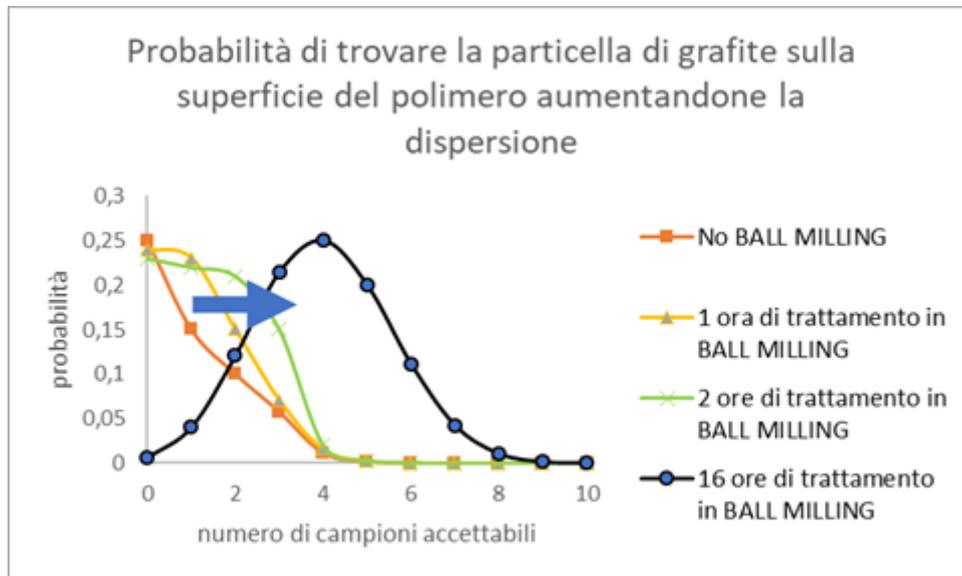


Figura 41 Curve di distribuzione in funzione dei tempi di trattamento al ball milling

Dove la funzione rappresentata la probabilità p(x) di trovare il filler sulla superficie della matrice polimerica a contatto con la punta di titanio(in ordinata), in ascissa sono rappresentati i numeri di campioni accettabili con un buon grado di dispersione e ripetibilità. Le tre curve indicano rispettivamente i trattamenti all'interno del Ball Milling della grafite.

Avere una distribuzione a campana di gauss più ampia possibile indica la possibilità di avere una probabilità “certa” di trovare il nostro filler sulla superficie aumenta l’efficacia lubrificante del contatto tra il polimero ed il corpo di lega metallica esterna.

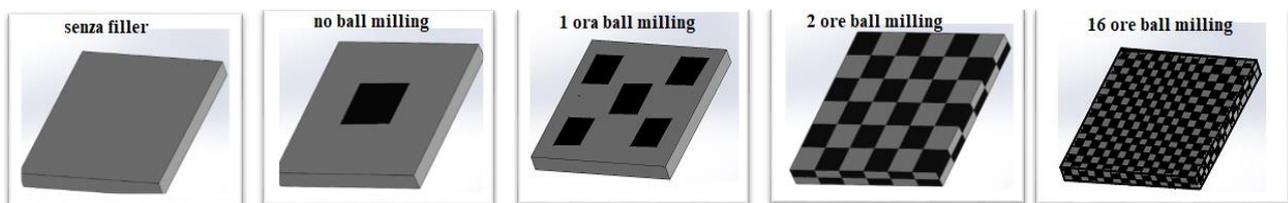


Figura 42 Esempio figurativo della dispersione del filler all'interno della matrice polimerica in funzione dei tempi di trattamento meccanici

Di conseguenza a questa ipotesi si è proceduto al trattamento della Grafite all'interno del Vibromulino modello Retsch v5001, inserendo all'interno delle giare il quantitativo sufficiente per le miscele e verificando poi con l'analisi SEM quale fosse la dispersione più evidente del filler post-trattamento. Si è provveduto ai seguenti trattamenti.

- 1h di trattamento di Grafite in ball milling alla frequenza di 20Hz;
- 2h di trattamento di Grafite in ball milling alla frequenza di 20Hz;
- 4h di trattamento di Grafite in ball milling alla frequenza di 20Hz;
- 6h di trattamento di Grafite in ball milling alla frequenza di 20Hz;
- 8h di trattamento di Grafite in ball milling alla frequenza di 20Hz;
- 16h di trattamento di Grafite in ball milling alla frequenza di 20Hz.

Le componenti considerate nel metodo termomeccanico riguardano essenzialmente:

- Camera termica (180 °C) di volumetria 50 ml (sono stati inseriti 40g di polimero);
- Palette di miscelazione triangolari con azionamento meccanico in cui è possibile selezionare la velocità di rotazione 30 (rpm);
- Sensoristica per la valutazione della coppia torcente la miscelazione.

Risultano più performanti le percentuali che vanno dallo 0,3% allo 0,5% di carica in peso del filler all'interno della miscela [122].

Si è studiato il comportamento viscoso della miscela all'interno del Brabender Plasticorder mixer e successivamente si sono analizzate le prestazioni meccaniche a tensione dopo aver creato i provini con la termopressa che ha permesso di differenziare le caratterizzazioni sia a tensione statica che per il sistema "pin on disk" (più avanti verrà descritto). È stato calcolato il "wear rate" come formula da letteratura attraverso la differenza di massa del provino dopo il contatto con la punta di lega metallica e sono state riportate le misure discretizzate in funzione di tale variazione. Ciò ha permesso di valutare il tasso specifico di usura dei vari provini e di comprendere la differenza delle tempistiche di trattamento della grafite dal punto di vista meccanico. Poiché, come da letteratura, è noto che le proprietà lubrificanti della grafite sono tra le migliori, l'obiettivo è quello di trovare una tecnologia a basso costo e che possa essere utilizzato pure come miscela per l'UHMWPE.

Il polietilene ad alta densità è stato fornito sotto forma di pellet da Versalis; codice: ERACLENE-MP90 e la polvere di grafite macinata a sfere in tempi diversi è stata posta all'interno della camera del miscelatore statico di un Brabender Plasticorder (modello PL2000) a 180°C ad una velocità di 30 giri/min e per un tempo di miscelazione di 15 min. La quantità di grafite macinata a

sfere è stata fissata a una percentuale in peso di 0,3 in tutte le miscele per avere il miglior miglioramento del comportamento meccanico. Dalla letteratura si è evidenziato che questa quantità di riempitivo è risultata ottimale per migliorare il comportamento meccanico del polimero (tensile resistenza, deformazione alla frattura e carico di snervamento). Le miscele ottenute sono state codificate come “PE-G” seguito da un numero, che rappresentava il tempo nel trattamento di fresatura a sfere della grafite, come ripreso nella tabella 4.

Code	Material's Composition		
	High-Density Polyethylene (HDPE)	Graphite	Treatment Time (h)
Polyethylene (PE)	x	-	0
PE-G0	x	x	0
PE-G1	x	x	1
PE-G2	x	x	2
PE-G4	x	x	4
PE-G6	x	x	6
PE-G8	x	x	8
PE-G16	x	x	16

Tabella 4 Codici materiali studiati nella prima fase di ricerca

La coppia (che era l'indice della variazione di viscosità dei materiali miscelati allo stato fuso) è stata misurata a intervalli di tempo predeterminati (cioè un minuto) con un trasduttore interfacciato con il software specifico Brabender operabile su PC. I materiali ottenuti dal processo di miscelazione sono stati posti in uno stampo di acciaio inossidabile. I materiali con una lunghezza di 12 cm, una larghezza di 12 cm e uno spessore di 1 mm erano utilizzati per la prova di trazione, e i materiali con una lunghezza di 2 cm, una larghezza di 2 cm e un per la prova di usura sono stati impiegati uno spessore di 2 mm. Successivamente, sono stati compressi a 180°C e 100 bar per 10 min mediante pressa a caldo (DGTS srl, Verduggio, Monza Brianza, Italia), con film in teflon (spessore: 300 m) e successivamente acqua raffreddata.

5.1.2 Produzione di campioni in UHMWPE

La preparazione della piastra in polietilene viene effettuata a partire dalla polvere di UHMWPE.



Figura 43 Polvere di UHMWPE.

Lo stampo utilizzato per la realizzazione della piastra in polietilene presenta un foro quadrato all'interno con spigoli pari a 41,77 mm e spessore pari a 2 mm. La polvere di UHMWPE viene pesata su bilancia e subito dopo inserita all'interno dello stampo che viene racchiuso tra due lastre di ottone. Tra il materiale e le lastre viene inserito un film di Teflon di circa 2mm per facilitare il distacco del polimero dallo stampo. Lo strato di Teflon prima dell'utilizzo deve essere ripulito con acetone in modo da eliminare impurità che potrebbero modificare le caratteristiche del polietilene.

Sono stati prodotti campioni in UHMWPE di forma quadrata (20 mm di lato e 2 mm di spessore). stampaggio a compressione di polveri a 200°C e pressione crescente da 1 a 200 atm (tempo di mantenimento a 200 atm pari a 16 min). Un singolo campione viene posizionato all'interno di un supporto, che può trattenere i fluidi. Il perno è un posizionato a 7,80 mm dall'asse di rotazione del disco, lascia quindi sul campione una traccia circolare avente un diametro di 15,60 mm. La velocità di rotazione era pari a 60 giri/min in ciascuna prova.[149].

I provini del “*pin on disk*” sono stati progettati secondo i riferimenti normativi del test di usura, seguendo i riferimenti geometrici presenti in essa.

Una volta sintetizzato il filler a base di grafene ossido si è proceduto alla miscelazione in *ball milling* per 40 minuti e la polvere è stata inserita all'interno dello stampo descritto precedentemente.

5.1.3 Produzione di campioni composito rinforzato

Per la lavorazione dei nanocompositi, UHMWPE puro (codice: UH) è stato miscelato con grafite (codice: Grp) e grafene ossido (codice: GO) e ossido di grafene miscelato con il 2% in peso di olio di paraffina (codice: PGO) mediante macinazione a sfere (Retsch GmbH-Germania, tipo: MM301) con una sferica inox- sfera d'acciaio per 45 min a 20 Hz di frequenza e in camera temperatura. Di conseguenza, è stata ottenuta una miscela omogenea. Successivamente, i nanocompositi sono stati preparati in uno stampo con una dimensione di (40 mm 40 mm 0,2 mm) mediante stampaggio a compressione tramite CAMPANA s.r.l. (Italia) pressa idraulica a 200 C e pressione di 200 bar per 20 min. Poi i campioni sono stati raffreddati da 200 C a temperatura ambiente mediante raffreddamento ad acqua alla stessa pressione. Infine, i fogli di nanocompositi preparati sono stati tagliati nella forma richiesta (4cm²) per il test tribologico. Tutti i campioni studiati sono riassunti in Tabella 5.

Code	Materials composition (wt.%)			
	UHMWPE	Grp	GO	PO
UH	100	-	-	-
UH-Grp	99.5	0.5	-	-
UH-GO	99.5	-	0.5	-
UH-PGO	97.5	-	0.5	2

Tabella 5 codici nanocompositi della sperimentazione

5.2 Test di usura (pin on disk) e analisi ANOVA

Per la realizzazione della traccia sono stati utilizzati una punta in lega Ti6Al4V che agisce per attrito, tramite un tribometro tipo “pin on disk”, su un blocco prestampato di UHMWPE.

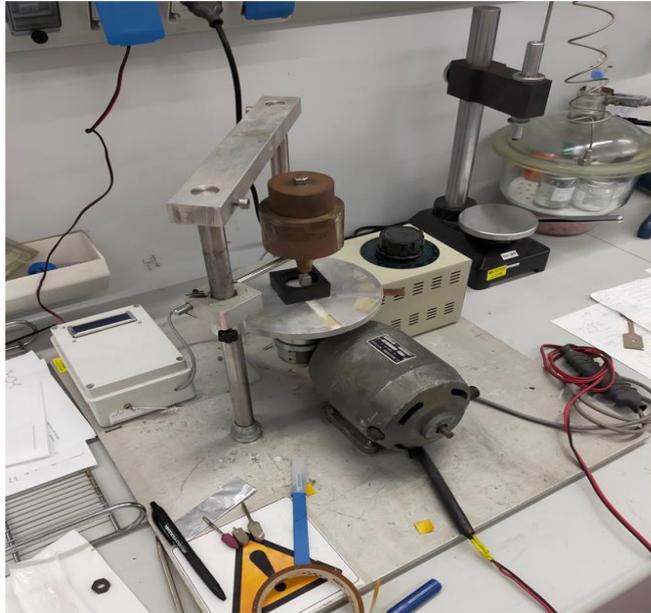


Figura 44 Tribometro sperimentale per prove ad usura

L'usura rappresenta il processo attraverso il quale si ha la progressiva rimozione di materiale dalla superficie di un corpo solido che possiede un moto relativo rispetto ad un altro corpo solido. Essa infatti entra in contatto con le superfici dei corpi a contatto provocando un progressivo decadimento delle prestazioni dell'accoppiamento. Risulta importante conoscere in questo caso specifico l'usura dell'inserito di polietilene sfruttando la macchina ad usura presente nel Laboratorio di polimeri del Dipartimento di Ingegneria. La macchina ad usura è composta da: un piatto girevole entro il quale viene inserito il materiale da testare, un motore sincrono regolato tramite un regolatore di velocità che arriva fino a 450 rpm (giri al minuto) e un braccio cui si aggancia la punta di titanio. Nella parte superiore del braccio viene inserito un peso di 30 N che permette di esercitare una pressione sul provino. Il sistema di contatto utilizzato dalla macchina è possibile definirlo *pin on disk* ed è possibile vederlo in dettaglio nello schema seguente:

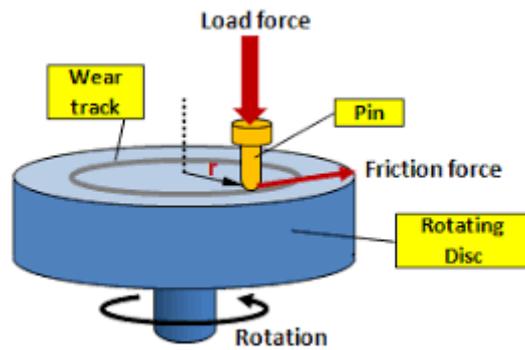


Figura 45 sistema semplificato del test ad usura.

La macchina ad usura è composta da: un motore sincrono regolato tramite un regolatore di velocità, con il seguente intervallo di valori (0-450 rpm) (nel caso di questa tesi si è utilizzata una velocità costante di 60 rpm), un piatto girevole sul quale viene posto il provino da analizzare, un braccio alla cui estremità si aggancia la punta. Prima di esaminare l'usura, analizziamo i due elementi cardine della macchina, il blocco di UHMPWE (ottenuto da un processo di stampo e pressa) e la punta in Ti6Al4V (ottenuta con un processo di EBM). La prova di usura è stata effettuata da un tribometro pin-on-disc: un perno metallico, in Ti6Al4V, è posto all'estremità di un'asta di sostegno, che è caricata sul lato opposto da un peso di 30 N (Figura 45). Per la prova in lubrificazione, una goccia di fluido lubrificante è stata depositata da una pipetta calibrata sulla superficie del polimero, che è posta in posizione orizzontale (Figura 46). La spilla, lunga circa 5 cm a sezione quadrata (1 cm di lato) e provvista di punta conica (figura 46), era prodotta da una macchina EBM Q10 mediante sovrapposizione di polvere Ti6Al4V ELI Grado 23 strati; per quanto riguarda le caratteristiche metallurgiche del perno, si veda il lavoro di Aliprandi et al.[171]

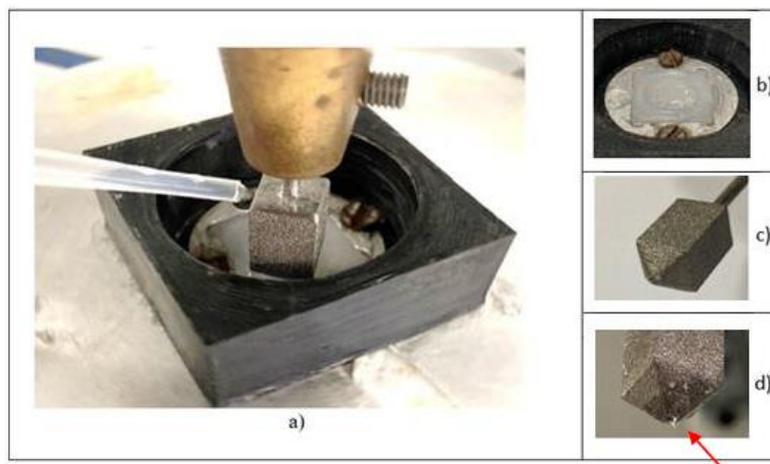


Figura 46 Prova tribologica: a) dispositivo "pin on disc" con pipetta graduata per l'alimentazione del lubrificante; b) dettaglio del campione UHMWPE e del suo supporto; Pin Ti6Al4V rispettivamente dopo la prova in bagnato (c) e condizioni asciutte (d).

Per il calcolo dell'usura, è stata assunta una densità media pari a 0,9355 g cm³. Il test tribologico è stato effettuato mediante pin-on-disc dispositivo (schematizzato in Figura 44) a temperatura ambiente in all'aria aperta (asciutta) e in ambiente umido per deposizione una goccia di fluido lubrificante sulla superficie del campione. Il polimero è stato posizionato sul disco rotante sottostante l'azione di un perno in lega Ti6Al4V. Le seguenti condizioni sperimentali sono state assunte seguendo la normativa ASTM 99 G: un carico di 30 N, velocità di scorrimento di 60 giri/min, diametro della punta 2 mm e durata del test di 180 min per ogni misurazione. Il perno, posto all'estremità di un'asta di sostegno, è lungo 5 cm a sezione quadrata (lato 1 cm) e provvista di una punta conica (Figura 45b, c).

Nel dettaglio, sono state utilizzate quattro condizioni dei media:

1. condizione asciutta (codice: "Secco");
2. acqua distillata (codice: "DW");
3. fluidi sinoviali simulati (codice "SSF");
4. siero bovino naturale (codice "NBS").

La SSF è stata preparata presso il Dipartimento di Chimica, Scienze biologiche, farmaceutiche e ambientali Lab, Università di Messina, sciogliendo lo 0,3% in peso di acido ialuronico (codice: HA e formula chimica: [C₁₄H₂₁NO₁₁]-n) in soluzione salina tamponata con fosfato a pH 7.4.36 HA è la principale macromolecola che tipicamente costituisce il liquido sinoviale umano formato da polisaccaridi, proteine e lipidi. NBS è stata fornita dal Dipartimento di Prevenzione Veterinaria ASP di Catania dal ginocchio di un giovane bovino, limpido, giallo paglierino, viscoso, in apparenza, e non si è coagulato. Era tenuto in a frigorifero prima di ogni prova. Quindi, la complessità chimica dei tre acquosi fluidi, utilizzati come lubrificante, aumenta nell'ordine:

$$\text{H}_2\text{O (in DW)} > \text{H}_2\text{O} + \text{HA (in SSF)} > \text{H}_2\text{O} + \text{HA} + \text{proteine e lipidi (in NBS)}.$$

Infine, attraverso un'analisi statistica, il valore medio e lo standard di deviazione sia di usura (W_{sp}) che di durezza (Shore D) sono stati calcolati utilizzando il software statistico Prism 8.0.2 (GraphPad, Inc, La Jolla, CA). I dati sono stati verificati con i test D'Agostino & Pearson e Brown-Forsythe per la normalità della distribuzione e l'omogeneità rispettivamente delle varianze. I dati sono risultati normalmente distribuito ed omogeneo. Pertanto, erano statisticamente analizzato sulla base dell'analisi della varianza a due vie (ANOVA) e Bonferroni post hoc test per confronti multipli a un livello di significatività (p <0,05).

Capitolo VI

Risultati sperimentazione

6.1 Risultati delle sperimentazioni su HDPE rinforzato

In questa prima parte del lavoro è stata preparato una miscela nanocomposita composta da HDPE e palla grafite trattata meccanicamente (ottenuta con trattamento meccanico in una fresatrice a sfere per diversi volte e con granulometria ridotta). I nanocompositi sono stati caratterizzati attraverso l'analisi del momento torcente durante la miscelazione statica, analisi di trazione, usura e calorimetria. Si è proceduto ad un trattamento meccanico della polvere di grafite (Sigma-Aldrich, Merck KGaA, Darmstadt, Germania); avente purezza: del 99,9%; codice: 282863) macinata attraverso un mulino a palle (Retsch, modello: v5001) ad una frequenza di 20 Hz per tempi diversi (cioè 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h e 16 h), per dare taglio e compressione per separare gli strati di grafene dalla massa di grafite.

Per frantumare la polvere di grafite, all'interno del mulino a palle, e nello specifico all'interno delle giare di 25 ml di volume erano presenti due sfere metalliche. Le sfere in acciaio inox (inserita in ogni vasetto) avevano un diametro di 15 mm e un volume di 14,1 ml. Inoltre è stato inserito 1 g di grafite in ogni giara per il suo trattamento meccanico. I trattamenti di macinazione a sfere sono stati fissati al massimo tempo consecutivo di 1 h, seguito sempre da un periodo di riposo di 15 min prima di riprendere il trattamento successivo. La dimensione delle particelle di grafite è stata valutata mediante diffusione dinamica della luce (DLS) esposto nei capitoli precedenti. La morfologia della grafite è stata osservata mediante una scansione microscopio elettronico (microscopio FEI Quanta FEG450). Il microscopio elettronico a scansione funzionava con una tensione di accelerazione di 15 kV e in modalità a basso vuoto. I campioni aderito a supporti in alluminio per mezzo di un adesivo grafítico. Le immagini sono state scattate facendo aderire i campioni ai supporti in alluminio per mezzo di un adesivo grafítico. Le immagini sono state scattate a ingrandimenti di 15 e 150 kx

I campioni di ossa di cane per la prova di trazione sono stati ottenuti da un cutter Ray-Ran (secondo la norma ASTM D-638). Le prove di trazione statiche dell'HDPE puro e quella miscelata con grafite macinata a sfere in tempi diversi (da 0 a 16 h) che era il tempo massimo di macinazione delle sfere). Utilizzando una macchina universale Lloyd LR10K. I campioni utilizzati avevano la geometria di tipo V, secondo ASTM D638-10. La velocità della traversa era di 10 mm/min. Trazione meccanica i parametri, ottenuti dalle curve sforzo-deformazione risultanti, erano i seguenti: Young modulo (E, MPa), sollecitazione di snervamento (σ_y , MPa), deformazione di snervamento (ϵ_y , %),

sollecitazione a rottura (b , MPa), deformazione a rottura (" b , %), lavoro a rottura (W_b , J) e carico massimo (carico, N). I valori sono stati ottenuti attraverso la media di 10 campioni per ogni test. Le misurazioni della resistenza all'usura sono state eseguite in un tester di usura pin-on-disc in aria e a temperatura ambiente utilizzando una lega Ti-6Al-4V di 2 mm di diametro. Il pin-on-disc il sistema ha fornito una traiettoria di usura di forma circolare con un carico di prova di 30 N, velocità di 0,25, 0,50 e 1,00 rad/s e una durata del test di 2500 giri per ogni misurazione. Per ciascuno campione, il tasso di usura specifico W_{sp} (mm^3/Nm) è stato calcolato come:

$$W_{sp} = \frac{\Delta m}{\rho L F_n} \quad (8)$$

dove D_m (mg) è la perdita di massa del campione, r (g/mL) è la densità, F_n (N) è il carico normale e L (m) è la distanza di scorrimento totale. Il valore finale del tasso di usura specifico W_{sp} è stato determinato dalla media dei valori W_{sp} di n.3 campioni polimerici (per ciascuno nanocomposito ottenuto) [129,130]. La perdita di massa e la densità sono state valutate con un'elevata sensibilità bilancia elettronica (Explorer pro, HAUS Corporation, Parsippany, NJ-USA, EP 214C) con una precisione di 104 g. La densità del PE puro era $0,9604 \text{ g/cm}^3$, e quello del nanocomposito con lo 0,3% in peso di grafite fresata a sfere era $0,965 \text{ g/cm}^3$.

La figura 47 mostra l'andamento della coppia in funzione del tempo di miscelazione (in Brabender mixer) dell'HDPE puro e quelli con sfere di grafite macinate per tempi diversi. Per chiarezza di presentazione grafica solo quelli ad un tempo basso (2 h), un tempo medio (4 h), e un tempo alto (8 h). Il valore di coppia iniziale dell'HDPE puro era di circa 10 Nm. È diminuito rapidamente durante i primi 5-6 minuti di miscelazione e poi è diventato costante intorno ad un valore di 5 Nm. L'aggiunta dello 0,3% in peso di grafite macinata a sfere ha abbassato il valore di coppia dal momento iniziale di tutti i campioni (6,5 Nm). Nel campione PE-G2, la coppia è ulteriormente diminuita dopo alcuni minuti di miscelazione e poi è diventata costante intorno a valore di 4 Nm (dopo 15 min).

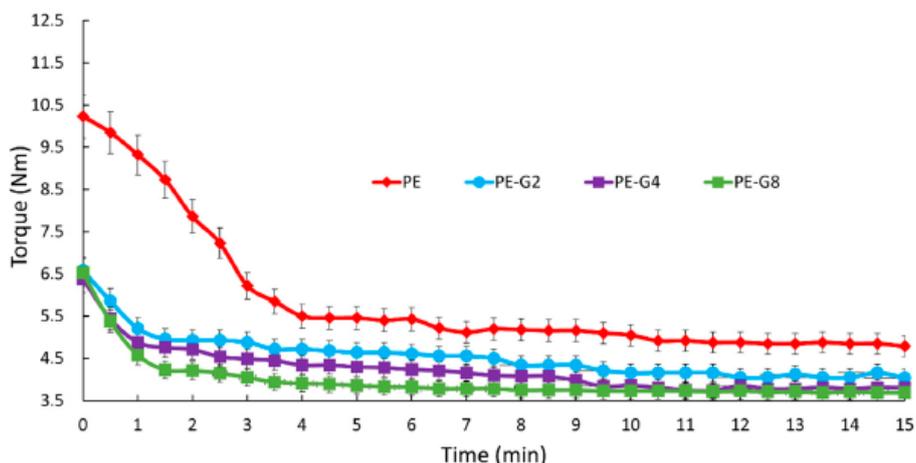


Figura 47 Andamento della coppia torcente durante la miscelazione statica.

La presenza di grafite fresata a sfere per 8 h ha ulteriormente abbassato il valore di coppia a 3,7 Nm (dopo 15 min di miscelazione). In generale, la coppia è progressivamente diminuita. Più la grafite è trattata all'interno delle sfere, minore è il valore della coppia torcente in fase di miscelazione. Le coppie di questi campioni sono mostrate nell'ordine:

$$PE > PE-G0 > PE-G1 > PE-G2 > PE-G4 > PE-G6 > PE-G8 > PE-G16.$$

Ciò indica che la presenza di grafite macinata a sfere diminuisce l'attrito del HDPE all'interno della camera di miscelazione. Più è lunga la macinazione della grafite dalle sfere, più lunga è l'esfoliazione. Le indagini morfologiche al SEM sono state eseguite sul puro e macinato a palle grafite in tempi diversi. Nella Figura 48a, b (campione PE-G0) e nella Figura 48c, d (campione PE-G1), possiamo vedere grandi piani di grafite, che sono quasi paragonabili in larghezza o leggermente inferiore dopo un'ora di trattamento di fresatura a sfere di grafite. Da queste immagini, è evidente che il trattamento meccanico non ha mostrato variazioni significative dopo un'ora rispetto alla grafite pura, poiché i piani grafitici, larghi ed estesi (maggiori di 200 nm) sono stati sempre osservati. Una situazione simile si è ripetuta dopo quattro ore dal trattamento. Per evidenziare la significativa frammentazione dei piani del grafene, è stata necessaria una meccanica trattamento per tempi più lunghi, almeno 8 h (campione PE-G8 nella Figura 48g, h) o anche meglio dopo 16 ore (campione PE-G16 nella Figura 48i, l), era richiesto. La frammentazione dopo 16 h di trattamento meccanico era molto evidente, come i grandi strati di grafite è scomparso a favore di piccoli ammassi inferiori a 200 nm (come discusso di seguito).

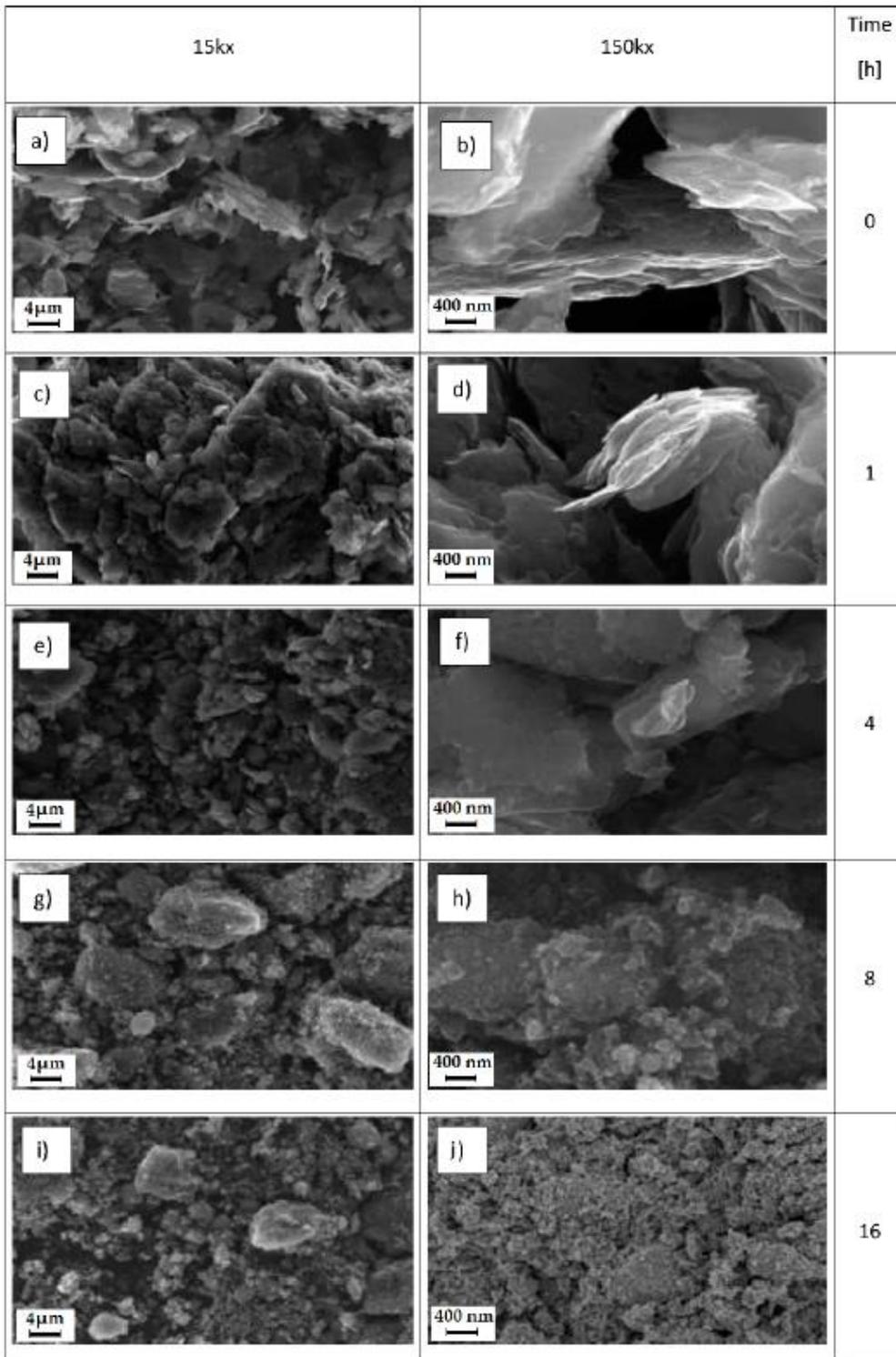


Figura 48 : Immagini SEM di grafite con ingrandimenti di 15 e 150 Kx a diversi tempi di fresatura a sfere: (a,b) 0 h; (c,d) 1 ora; (e,f) 4 ore; (g,h) 8 ore; (i, l) 16 h.

Verificate la correlazione tra le proprietà meccaniche, calorimetriche e di usura di compositi PE e PE-BMG (miscela HDPE con grafite) con la dimensione effettiva delle particelle di riempitivo, è stata eseguita un'analisi DLS. Ciò ha consentito di misurare la dimensione media delle particelle di

grafite potendo correlare la tempistica di trattamento meccanico con l'esfoliazione della grafite. Il campione puro aveva una dimensione media delle particelle di circa 340 nm. Mentre la dimensione è diminuita progressivamente a circa 322, 295, 255, 250, 220 e 190 nm rispettivamente dopo 1, 2, 4, 6, 8 e 16 ore (vedi Figura 49a). L'analisi DLS ha mostrato un drastico riduzione delle dimensioni dopo 8 h di trattamento (40%) rispetto a quella del campione puro, ma solo un'ulteriore piccola variazione dopo 16 h (51%). Come mostrato nella Figura 49b, maggiore è il tempo di trattamento meccanico, minore è il diametro medio della dimensione delle particelle. Il DLS i risultati sono numericamente in accordo con quanto osservato attraverso l'analisi SEM. L'analisi morfologica con SEM ha infatti evidenziato una drastica riduzione delle particelle di grafite grazie al trattamento meccanico, sia dopo 8 h che ancora di più dopo 16.

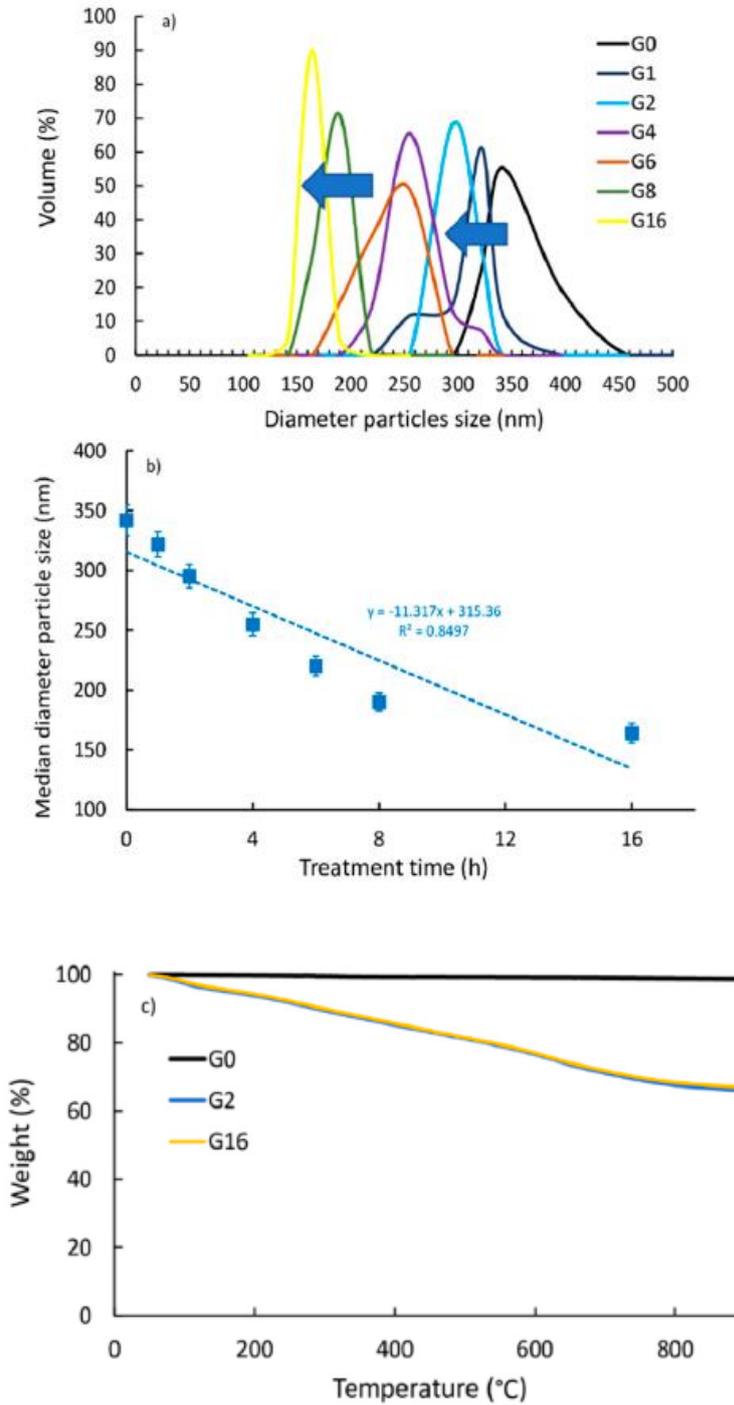


Figura 49: Distribuzione dimensionale della grafite in funzione del tempo di trattamento del PE e dei nanocompositi con diffusione dinamica della luce (DLS). (b) Dimensione delle particelle del diametro mediano rispetto al tempo di trattamento. (c) TGA analisi di

Infine, l'analisi TGA (Figura 49) ha mostrato un aumento della perdita di peso per la grafite trattata (ca. 35% in peso) rispetto a quella non trattata (ca. 2% in peso), suggerendo che si è verificata una reazione di ossidazione durante il trattamento di macinazione a sfere. Si può vedere che il grado

di ossidazione era indipendente dal tempo di macinazione delle sfere e dal trattamento per a un tempo più lungo (16 h) non ha migliorato l'ossidazione rispetto al trattamento inferiore (2 ore). Pertanto, il periodo di silenzio di 15 minuti che abbiamo utilizzato tra la macinazione delle palle di un'ora sono stati utili i trattamenti con polvere di grafite descritti nella sezione Materiali e metodi. Per evitare l'ossidazione progressiva ingiustificata della grafite con l'aumento del tempo di fresatura. I grafici sforzo-deformazione del PE puro e di tutte le miscele (PE-G0, PE-G1, PE-G2, PE-G4, PE-G8 e PE-G16) sono mostrati nella Figura 51. Il campione PE-G0 (PE mescolato con pura grafite, non trattata meccanicamente) ha mostrato una curva sforzo-deformazione diversa rispetto al puro PE. Infatti sono stati un aumento della pendenza del tratto iniziale e un aumento della rigidità osservato (il modulo elastico di Young è aumentato da circa 500 a circa 900 MPa), come visibile in il grafico ingrandito nel riquadro della Figura 51. La resistenza meccanica, sia allo snervamento che alla rottura pausa, diminuita da circa 28 a circa 25 MPa e da circa 16 a circa 12 MPa, rispettivamente. Lo sforzo a rottura è diminuito considerevolmente da circa dal 1200% a circa il 22% con un corrispondente crollo dell'opera a pausa da circa 24 a circa 7 J.

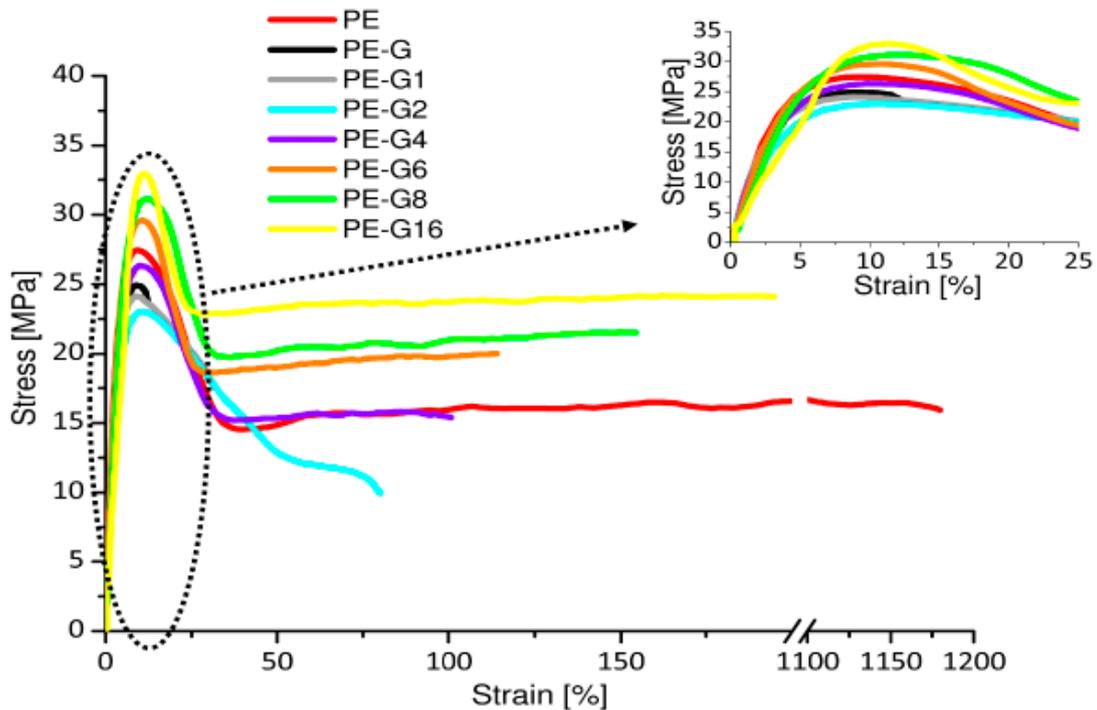


Figura 50 Grafico carico-deformazione.

I risultati hanno indicato che la presenza di grafite aggiunta all'HDPE, anche con un piccolo quantità (0,3% in peso), ha causato una significativa alterazione dell'organizzazione strutturale polimerica. Ha agito come un'inclusione, rendendo il materiale molto fragile. Questo ha coinvolto il

segnato peggioramento di tutte le proprietà meccaniche del PE, divenuto fragile da duttile Materiale. Il comportamento meccanico della miscela di nanocompositi è cambiato notevolmente, se l'HDPE è stato miscelato con lo stesso peso di grafite precedentemente macinata a sfere. Infatti, lo stress meccanico ha ridotto le sue dimensioni, ed è riuscito a distribuirsi in modo omogeneo e modo uniforme, intercalandosi all'interno della struttura macromolecolare. Lo sperimentale l'evidenza di quanto descritto ha evidenziato la riduzione del modulo a circa 630–640 MPa e l'innalzamento degli altri parametri meccanici, soprattutto dopo lunghi tempi (8–16 h) di trattamento meccanico. Alcuni parametri della miscela di nanocompositi sono diventati anche superiori a quelli del PE puro. Ad esempio, nel campione PE-G16, la resistenza meccanica allo snervamento aumentato ad un valore di circa 35 MPa, lo stress a rottura è aumentato fino ad un valore di circa 21 MPa, il carico massimo ha raggiunto circa 77 N. Il lavoro a la rottura era di circa 20 J vicino a quella del PE puro e la deformazione a rottura (cioè, circa il 200%) è diminuito di un ordine di grandezza.

All'aumentare del tempo di trattamento meccanico della grafite, si sono verificati aumenti della resa stress e nell'allungamento a rottura. Pertanto, l'aggiunta di grafite fresata a sfere per tutti i periodi di tempo è stata utile per aumentare le proprietà meccaniche dell'HDPE puro. I parametri meccanici rispetto alla dimensione delle particelle del diametro mediano sono mostrati nella Figura 50. Possiamo osservare le diminuzioni dello stress a rottura e allo snervamento (Figura 50a), le diminuzioni in deformazione a rottura e alla resa (Figura 50b), l'aumento del modulo di Young (Figura 50c) e la diminuzione del lavoro a pausa (Figura 50d), con l'aumento della dimensione media delle particelle di diametro.

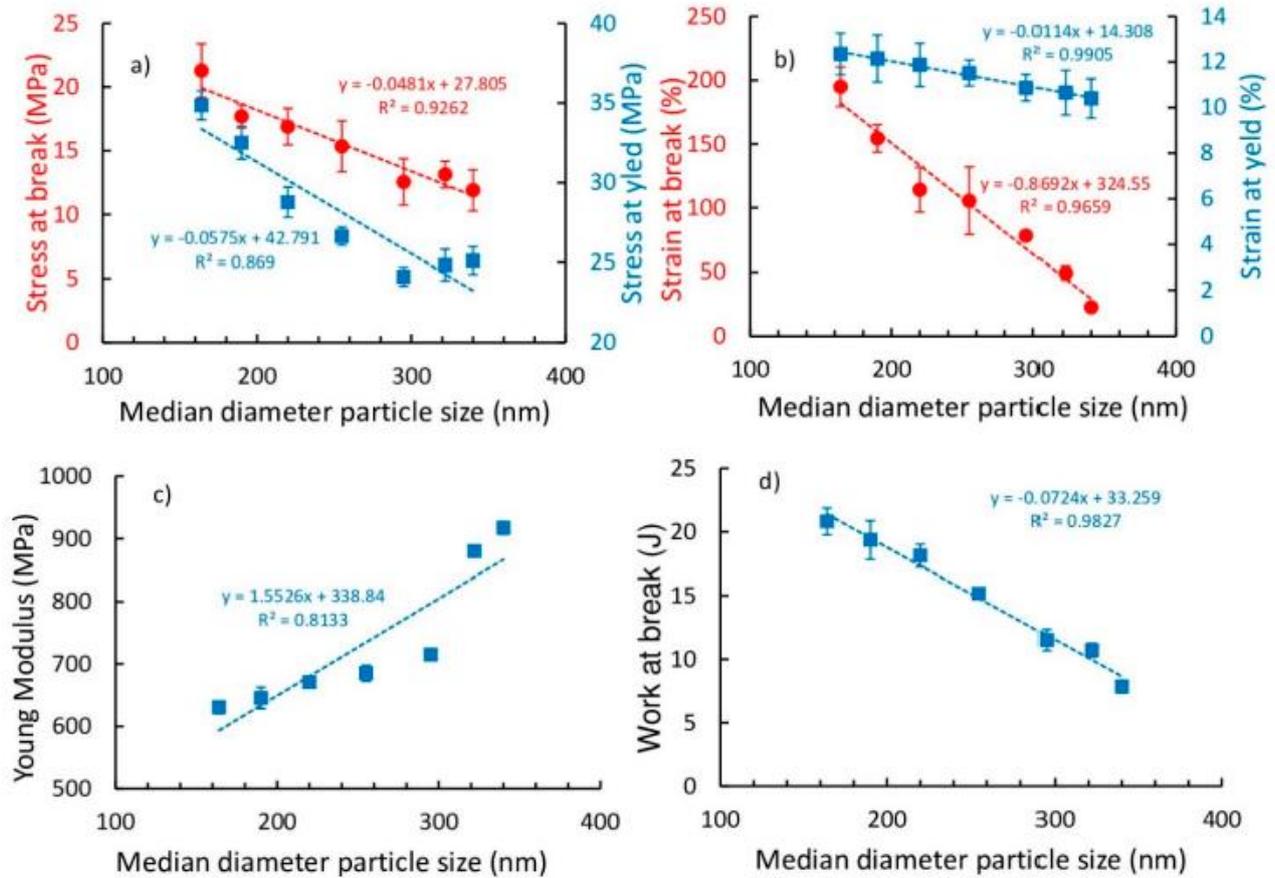


Figura 51 Parametri di trazione meccanica dell'HDPE puro e dei suoi compositi con grafite trattata in tempi diversi: (a) sollecitazioni a snervamento e rottura; (b) ceppi a snervamento e rottura; (c) modulo di Young; e (d) lavoro in pausa

Osservando i valori dei grafici dettagliati possiamo concludere che:

- l'aumento del modulo del campione PE-G16 (630 MPa) rispetto a quello del PE puro (512 MPa) era del 23%;
- l'aumento della resistenza a rottura del campione PE-G16 (21 MPa) rispetto a quello di PE puro (16 MPa) era del 33%;
- la deformazione a rottura del campione PE-G16 (194%) rispetto a quella del PE puro (1177%) è stato ridotto di circa un ordine di grandezza;
- la diminuzione del lavoro a rottura del campione PE-G16 (20,82 J) rispetto a quello del PE puro (23,84 J) era del 12%.

Sono stati confrontati i risultati della letteratura in materiali HDPE simili rinforzati con la stessa quantità di grafite (0,3 wt %), possiamo osservare che: i risultati in [140] hanno mostrato una maggiore miglioramento della rigidità (55%), una significativa diminuzione della deformabilità

(maggiore di due ordini di grandezza) e un miglioramento simile nella resistenza alla rottura (40%), mentre i risultati in [141] ha mostrato un maggiore miglioramento della rigidità (66%, da 600 a 1000 MPa) e un diminuzione della resistenza all'urto (22%, da 450 a 350 J/m), rispetto ai risultati della carta presente.

Pertanto, i nostri risultati riflettevano una migliore interazione del riempitivo all'interno del polimero matrice rispetto ad altri materiali simili, data la fragilità dei nostri nanocompositi era inferiore. Infine, la tabella 6 evidenzia che c'era una piccola differenza nella meccanica comportamenti dei campioni PE-G8 e PE-G16.

Code	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_{max} (%)	W_b (J)	Load (N)
PE	512.98 ± 5.36	27.47 ± 0.56	13.80 ± 1.08	16.05 ± 1.87	1177.33 ± 176.3	23.84 ± 1.29	69.62 ± 4.92
PE-G0	917.12 ± 10.22	25.12 ± 0.86	10.40 ± 0.82	11.90 ± 1.62	22.74 ± 2.14	7.85 ± 0.50	67.80 ± 1.25
PE-G1	880.25 ± 8.56	24.85 ± 0.98	10.65 ± 0.71	13.14 ± 1.05	49.25 ± 5.40	10.71 ± 0.55	71.35 ± 1.57
PE-G2	715.26 ± 9.50	24.12 ± 0.58	10.87 ± 0.55	12.56 ± 1.82	78.24 ± 3.80	11.52 ± 0.84	74.79 ± 2.57
PE-G4	685.36 ± 1.74	26.65 ± 0.57	11.52 ± 0.66	15.34 ± 2.00	105.62 ± 26.40	15.17 ± 0.16	75.67 ± 2.13
PE-G6	670.64 ± 8.22	28.77 ± 0.95	11.87 ± 0.70	16.89 ± 1.43	114.25 ± 17.49	18.14 ± 0.89	76.65 ± 3.25
PE-G8	645.62 ± 17.15	32.51 ± 1.04	12.15 ± 0.81	17.69 ± 0.91	154.47 ± 10.76	19.36 ± 1.52	76.95 ± 1.88
PE-G16	630.55 ± 10.08	34.85 ± 0.91	12.35 ± 1.23	21.29 ± 2.10	194.82 ± 15.51	20.82 ± 1.05	77.51 ± 0.85

Tabella 6 risultati delle caratterizzazioni meccaniche della miscela HDPE

La figura 52 mostra le curve DSC, mentre le relazioni della temperatura di fusione e quello del grado di cristallinità con il diametro medio delle particelle sono mostrati in Figura 52, c, rispettivamente. Come i picchi di fusione dei nanocompositi si sono spostati verso destra a valli superiori (come indicato dalla riga in Figura 52a), rispetto al PE puro. Quindi, la temperatura di fusione diminuiva con l'aumentare del diametro medio dimensione delle particelle (Figura 52), mentre il grado di cristallinità e l'entalpia di fusione sono aumentati (Figura 52, d).

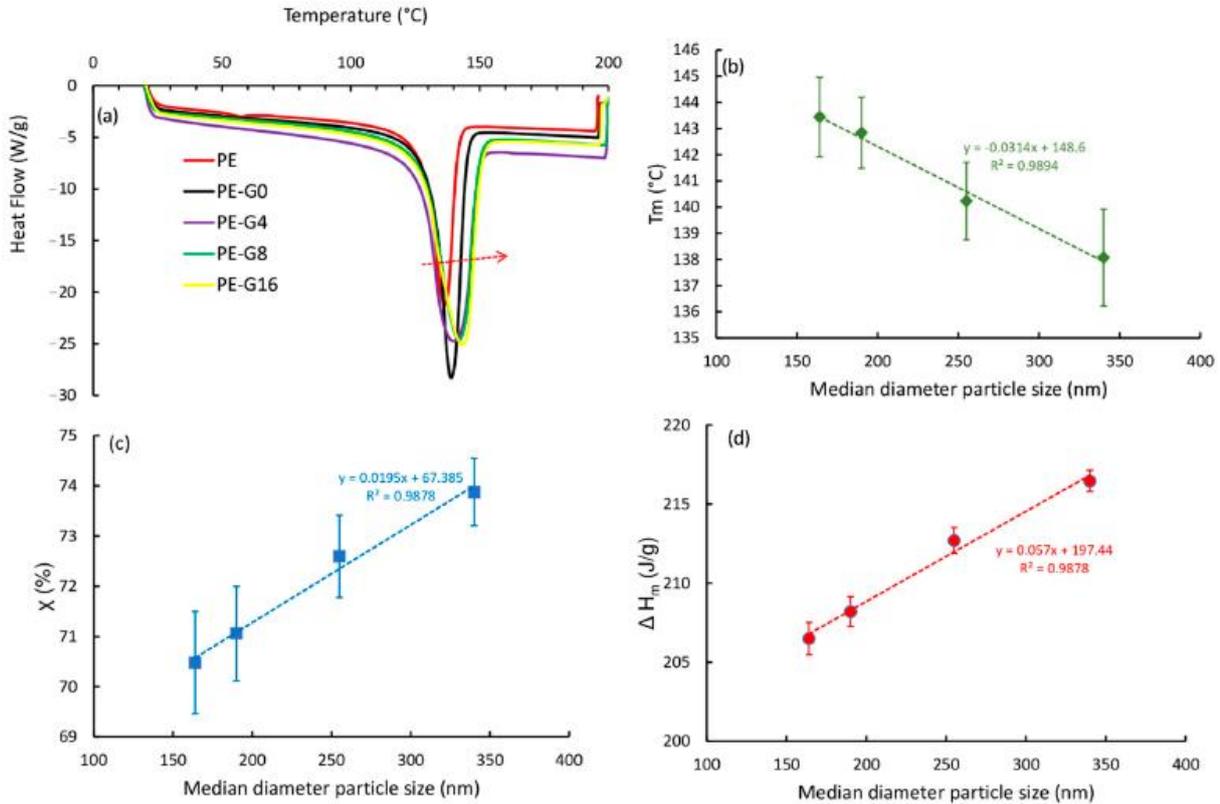


Figura 52 Analisi calorimetrica a scansione differenziale (DSC) dell'HDPE puro e dei suoi compositi con fresatura a sfere di grafite in tempi diversi: (a) curve calorimetriche; (b) temperatura di fusione rispetto al diametro medio delle particelle; (c) grado cr

Rispetto al PE puro, sono stati identificati aumenti di tutti i parametri per tutti i compositi, come risulta dal dettaglio dei valori riportati in Tabella 7. Il valore T_m è aumentato del 4,6% e ΔH_m e X_c sono aumentati entrambi dell'11%.

Code	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PE	137.16 ± 1.23	185.58 ± 4.58	63.33 ± 0.88
PE-G0	138.07 ± 1.85	216.46 ± 3.26	73.87 ± 0.67
PE-G4	140.23 ± 1.48	212.7 ± 3.91	72.59 ± 0.82
PE-G8	142.84 ± 1.36	208.2 ± 3.72	71.05 ± 0.94
PE-G16	143.44 ± 1.52	206.5 ± 3.40	70.47 ± 1.02

Tabella 7 Risultati DSC

Questi risultati sono parzialmente in accordo con quanto riportato in [143], considerato come riferimento un valore di $\Delta H_m = 288$ (J/g) e ha avuto un aumento di ΔH_m del 5% (in una miscela di HDPE con 60% in peso di grafite EG per misure di conducibilità elettrica e una dimensione media di 40 m). Invece, la temperatura di fusione della stessa composizione era quasi invariato rispetto all'HDPE puro. I dati calorimetrici, quindi, ha indicato un aumento generale delle proprietà termiche

del nanocomposito, che è cresciuto poiché la dimensione mediana delle particelle è diminuita, suggerendo che ciò ha migliorato la dispersione del riempitivo all'interno della matrice polimerica e quindi gestito la migliore interazione tra il riempitivo e la matrice a causa dell'ampia superficie. Secondo i risultati meccanici, i dati DSC nella tabella 6 hanno evidenziato che c'era a piccola differenza nei comportamenti termici dei campioni PE-G8 e PE-G16. Il tasso di usura specifico è diminuito rispetto a quello del PE puro (durante 2500 cicli), all'aumentare del tempo di fresatura delle sfere (indipendentemente dalla velocità utilizzata; Figura 51a). Il valore variato da circa $1,1 \times 10^{-3}$ a circa $0,4 \times 10^{-3}$ mm³/Nm, con un miglioramento massimo del 65% della resistenza all'usura (Figura 51,b).

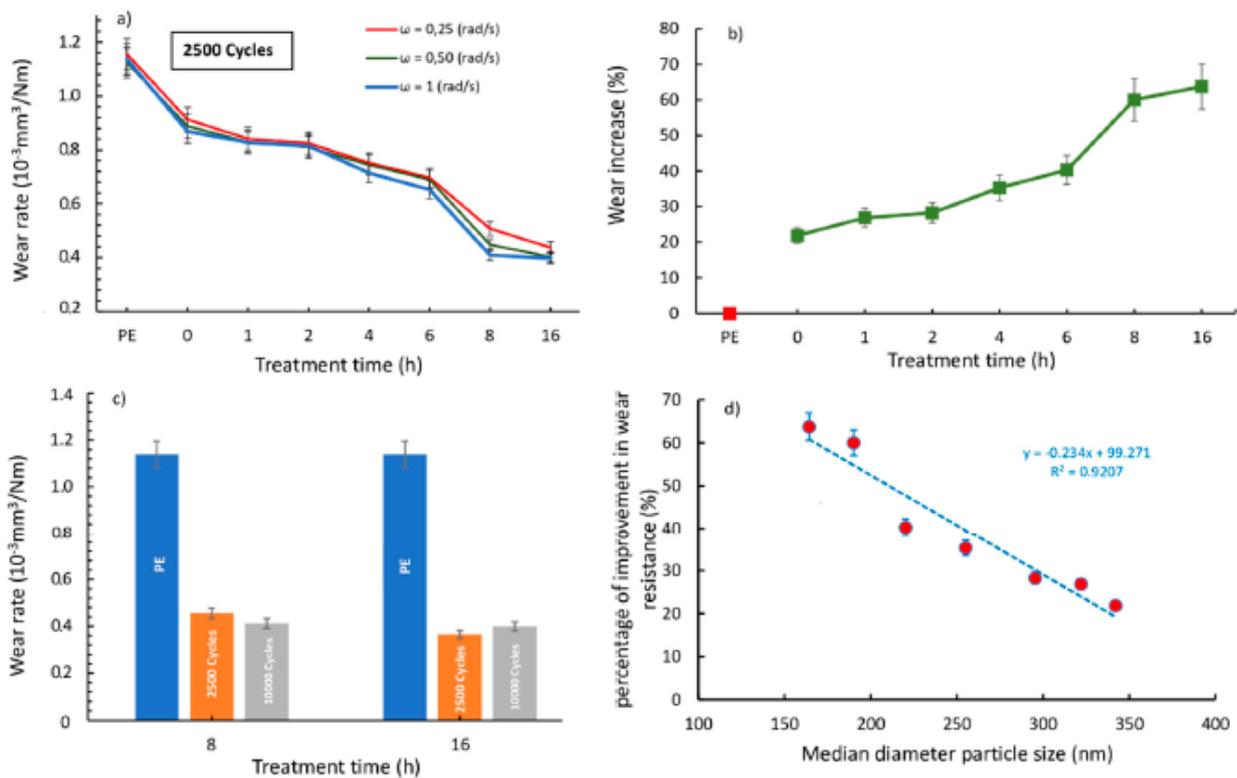


Figura 53 (a) Tassi di usura specifici dei campioni di PE e PE-G a diversi tempi di trattamento e velocità angolari. (b) Percentuale di miglioramento della resistenza all'usura rispetto al tempo di trattamento. (c) Tassi di usura a 2500–10.000 cicli per PE, PE-G8

La diminuzione del tasso di usura concorda con la diminuzione del comportamento della coppia. Abbiamo evidenziato che la presenza di grafite fresata a sfere ha diminuito il valore di coppia e da qui l'attrito dell'HDPE all'interno della camera di miscelazione. Più è la grafite, più a lungo il tempo di macinazione delle palline. Allo stesso modo, il tasso di usura è diminuito all'aumentare del tempo di fresatura a sfere. Espandendo ulteriormente l'azione di usura, solo due campioni (PE-G8 e

PE-G16) hanno mostrato il meglio resistenza all'usura, e quindi estendendosi da 2500 a 10.000 cicli, nessun cambiamento significativo nel è stato osservato il valore del tasso di usura (Figura 53c). Ciò ha confermato che questi campioni sono riusciti a farlo hanno un'apprezzabile resistenza all'usura anche dopo lunghi tempi di stress da usura.

Pertanto, l'azione meccanica dello sfaldamento dei piani grafitici è riuscita rompere la grafite, che era di dimensioni inferiori e meglio distribuita all'interno del polimero struttura, riuscendo a dare una buona intercalazione. In questo modo, gli strati grafitici possono fungere da un lubrificante che ha migliorato la resistenza all'usura dell'HDPE. Osservazioni più approfondite del grado di intercalazione della grafite all'interno della matrice polimerica e suo grado di esfoliazione sarà oggetto di un futuro studio.

Infine, l'effetto della granulometria del diametro mediano sulla percentuale di miglioramento nella resistenza all'usura è tracciato in Figura 52d; qui, possiamo vedere che l'usura più alta la resistenza è stata ottenuta con il diametro medio più basso delle particelle di grafite. Come visto attraverso i risultati meccanici, termici e di usura descritti sopra, lo è evidente che il trattamento di otto ore può essere considerato sufficiente per ottenere una buona riduzione in granulometria (19 m). In effetti, c'è stata una buona prestazione meccanica grazie a una distribuzione sufficiente all'interno della matrice polimerica e un'interazione positiva tra il riempitivo e la matrice. L'ulteriore trattamento meccanico (fino a 16 h) produceva ancora a effetto di riduzione rispetto al trattamento di otto ore (16 m), ma l'effetto era minore del previsto. Ne è risultato l'uso della fresatura meccanica per un lungo periodo, ad esempio 16 h in elevate forze meccaniche concentrate sugli strati di grafite. Dovremmo evitare l'ossidazione della grafite durante il trattamento di macinazione a sfere che potrebbe avvenire a lungo sollecitazioni meccaniche. Questo aspetto suggerisce ancora una volta che il tempo di trattamento di otto ore può essere considerata ottimale, in accordo con i risultati di trazione meccanica.

6.2 Risultati delle sperimentazioni su UHMWPE

In questa parte di lavoro, avendo dimostrato l'efficacia del trattamento meccanico del filler all'interno del polietilene dal punto di vista della resistenza all'usura, è stato eseguito lo studio dell'usura del comportamento del polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE) sotto il contatto di un perno tondo in lega Ti6Al4V, che è largamente utilizzato per la produzione di ultima generazione di impianti protesici mediante fabbricazione a fascio di elettroni (EBM). Sono state effettuate le prove di usura di UHMWPE a contatto con un pin Ti6Al4V all'asciutto o in presenza di fluidi lubrificanti caratterizzati dalle prove tribologiche, misure di bagnabilità e osservazioni morfologiche del contatto delle superfici. La resistenza all'usura UHMWPE migliora in condizioni di lubrificazione nell'ordine:

secco <acqua distillata <sinoviale sintetico< siero bovino,

secondo risultati di bagnabilità. Come suggerito dai profili della traccia, l'azione di contatto sull'asciutto potrebbe essere dovuto principalmente allo sforzo di taglio mentre quello del lubrificante principalmente alla compressione fatica.

I materiali sono stati caratterizzati attraverso la microscopia ottica per osservarne la morfologia. È stata eseguita la bagnabilità per verificare l'UHMWPE resistenza all'usura nelle diverse condizioni di lubrificazione sperimentate a secco, con acqua distillata e con fluidi sinoviali, sia sintetici che bovini.

Prove di usura sono stati eseguiti a temperatura ambiente in diverse condizioni: a secco, in acqua distillata o sinoviale fluidi sia sintetici (SSF) che bovini naturali (BOV). Dopo le ispezioni visive dopo il test, il perno appare intatto (Figura 53), possibilmente con detriti polimerici, indicati dalla freccia rossa, sulla punta in il caso di condizioni asciutte (Figura 1d). Le misure di bagnabilità sulla superficie del polimero sono state effettuate preliminarmente mediante a dispositivo dotato di telecamera ad alta definizione. Le immagini acquisite sono state elaborate tramite a software in grado di calcolare l'angolo di contatto (θ) dal profilo di caduta. Per ogni caso considerato, sono state eseguite dieci misurazioni, calcolando il valore medio e la varianza. Le osservazioni nella microscopia digitale sono state eseguite per ispezionare gli effetti dell'usura sul polimero e sul perno metallico nelle aree di contatto. I campioni UHMWPE sono stati pesati prima e dopo ogni prova di usura, per misurarne la massa perdita Δm (g). Per confrontare i risultati delle varie prove si fa riferimento al tasso di usura specifico WS (mm^3/Nm):

$$W_s = \frac{\Delta m}{\rho P L} \quad (10)$$

essendo ρ (g/mm^3) la densità del provino, P (N) il carico applicato e L (m) la distanza di scorrimento totale ($L=2 \cdot \pi \cdot r \cdot n$); dove r (m) è il raggio della carreggiata e n il numero totale di giri di ciascuna prova).

I risultati delle misure di bagnabilità sulla superficie UHMWPE sono concentrati intorno ai rispettivi valori medi, essendo le deviazioni standard inferiori a 2° . La figura 54a mostra la media valori dell'angolo di contatto per le diverse condizioni di lubrificazione: un comportamento idrofilo ($\theta = 87,39^\circ$) si osserva solo con il liquido sinoviale bovino, mentre risulta idrofobo nel caso di acqua distillata ($\theta = 95,8^\circ$) e liquido sinoviale sintetico ($\theta = 98,28^\circ$). I tassi di usura specifici, calcolati dall'equazione (10) nelle diverse condizioni tribologiche, sono mostrato in confronto nella Figura 54b. Si può osservare che in condizioni asciutte W_s è due o tre volte superiore ai valori misurati in condizioni di bagnato. Il miglior comportamento tribologico si ottiene attraverso l'azione del lubrificante con il liquido sinoviale bovino, in funzione dell'elevata bagnabilità, con la microstruttura molecolare UHMWPE. Perciò, l'UHMWPE assorbe le proteine presenti nel siero bovino e non nel lubrificante sintetico. Ad ogni modo, non c'è un pieno accordo in letteratura riguardo alle misurazioni dell'usura in naturale lubrificante perché la concentrazione delle proteine potrebbe variare in un ampio range con notevoli effetti su attrito e usura. [153]

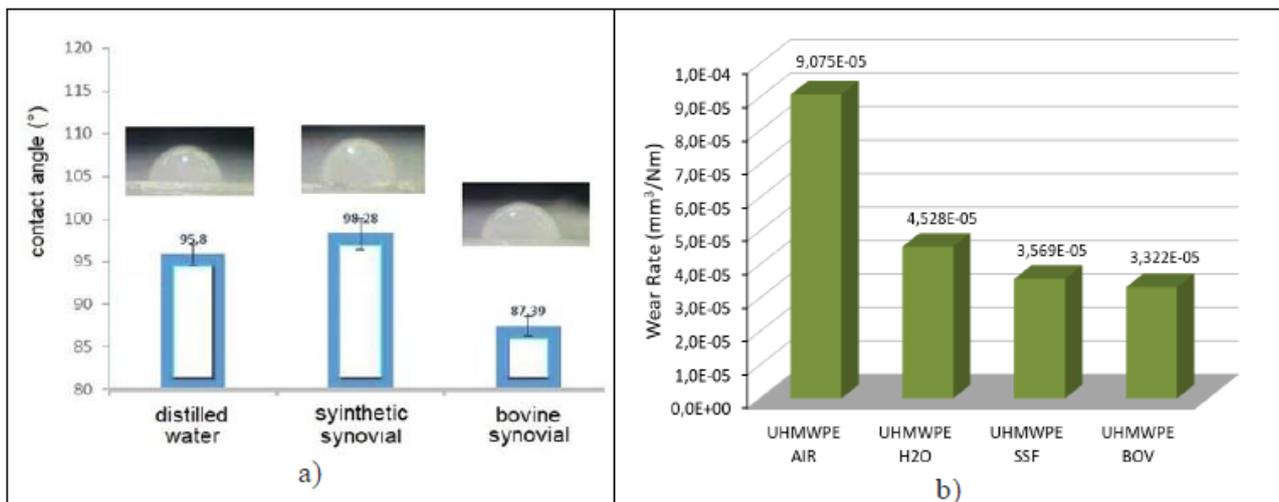


Figura 54 Diagrammi riepilogativi: a) angolo di contatto del fluido lubrificante sulla superficie UHMWPE, b) tasso di usura specifico misurato nelle diverse condizioni di lubrificazione.

Le macrografie digitali della punta del perno, effettuate prima e dopo le varie prove, sono riportate nelle Figure 54a e 54b. In queste immagini viene identificata l'area interessata dal contatto con il polimero mezzo di un cerchio bianco. La presenza di una superficie molto ruvida è intrinseca alla produzione di EBM processo, che si basa sulla deposizione di polvere con granulometria compresa tra 45 e 100 μm . [154] Inoltre, il confronto delle due immagini mostra l'assenza di qualsiasi effetto levigante sulla superficie della punta del perno dopo i vari test, dimostrando così che la lega non è usurata.

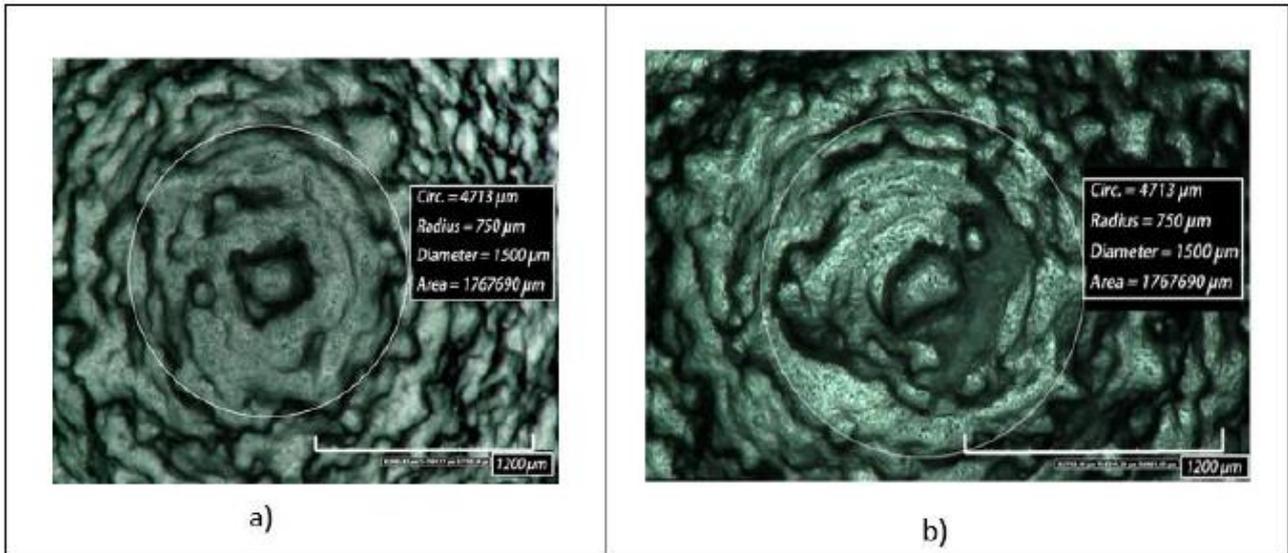


Figura 55 Osservazioni digitali del perno, rispettivamente prima (a) e dopo i cicli di usura (b).

Durante le prove di usura, diverse particelle di polietilene si staccano e si depositano sulla punta del perno, soprattutto all'interno il caso di usura a secco (vedi figura 55d). La ricostruzione, attraverso la funzione “tilling” del digitale microscopio, permette di confrontare il profilo della pista che viene impresso sulla superficie del polimero dopo la prova di usura in diverse condizioni di lubrificazione (Figura 56). L'usura a secco dà origine alla pista più profonda, che si riduce progressivamente nel seguente ordine: test in acqua, sinoviale sintetico e bovino fluido. È ragionevole presumere che in condizioni asciutte sia lo sforzo di taglio che agisce sull'UHMWPE e forma una pista di usura profonda con numerosi detriti. Invece, i lubrificanti favoriscono solo una compressione sollecitazione che deforma plasticamente le tracce di usura (come mostrano i rispettivi profili in Figura 56), riducendo la produzione di detriti.

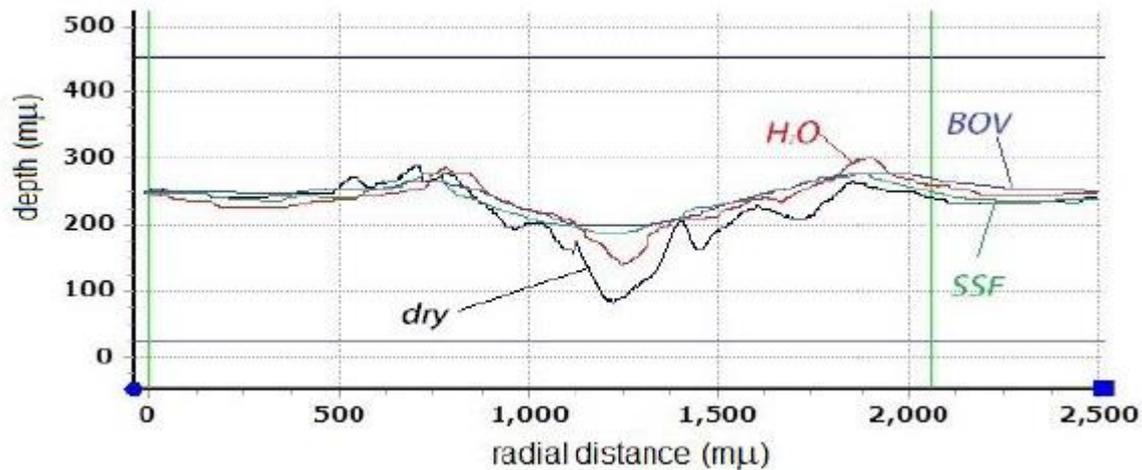


Figura 56 Profili dei binari ottenuti sulla superficie del polimero dopo prove di usura in diverse lubrificazioni condizioni.

6.3 Risultati delle sperimentazioni su UHMWPE rinforzato (GO)

In questa parte di sperimentazione è stato studiato il comportamento all'usura dell'accoppiamento meccanico tra il biomedico polimero polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE) rinforzato con il grafene ossido e il perno in lega di titanio-alluminio-vanadio (Ti4Al6V) prodotto dall'elettrode attraverso la fusione del fascio (EBM). Il test tribologico è stato eseguito a secco e sotto l'azione di vari mezzi lubrificanti (acqua distillata [DW], liquido sinoviale simulato [SSF] e siero bovino naturale [NBS]) per studiarne gli effetti sull'usura, esattamente come la parte sperimentale precedente. Il comportamento fisico-meccanico, nei risultati, mostra un progressivo aumento della resistenza all'usura di oltre il 60% nel nanocomposito (UHMWPE/GO) con l'aggiunta di olio di paraffina (PO) rispetto all'UHMWPE e superiore con lubrificante NBS (oltre l'80%). L'azione di usura osservata viene ridotta nell'ordine Asciutto > DW > SSF ≥ NBS, riducendo così la produzione di detriti.

Immagini SEM utilizzate per calcolare la distribuzione dimensionale sono presentati in Figura 57, rispettivamente per Grp e GO. Le particelle di Grp sembrano essere di dimensioni più omogenee ma formate da grossi agglomerati, al contrario di quelle di il GO, che invece è formata da un'elevata quantità di particelle molto piccole. La distribuzione delle particelle si evince dalla figura 57 sia della grafite che della GO. La dimensione delle particelle (diametro d) è stata stimata utilizzando il formula $d = 2(A/\pi)^{1/2}$, dove A è la sezione trasversale area di una particella misurata utilizzando il software ImageJ (versione 1,53 k-java8, Istituto Nazionale di Salute Mentale [STATI UNITI D'AMERICA]). I dati raccolti sono stati rappresentati graficamente con l'Origine Software 2019 (versione 9.6.5.169, OriginLab Corporation). La distribuzione delle particelle Grp si adatta alla distribuzione di Lorentz

(calcolato su 581 particelle), mentre la distribuzione delle particelle GO si adatta alla distribuzione lognormale (calcolata nel 1698 particelle).

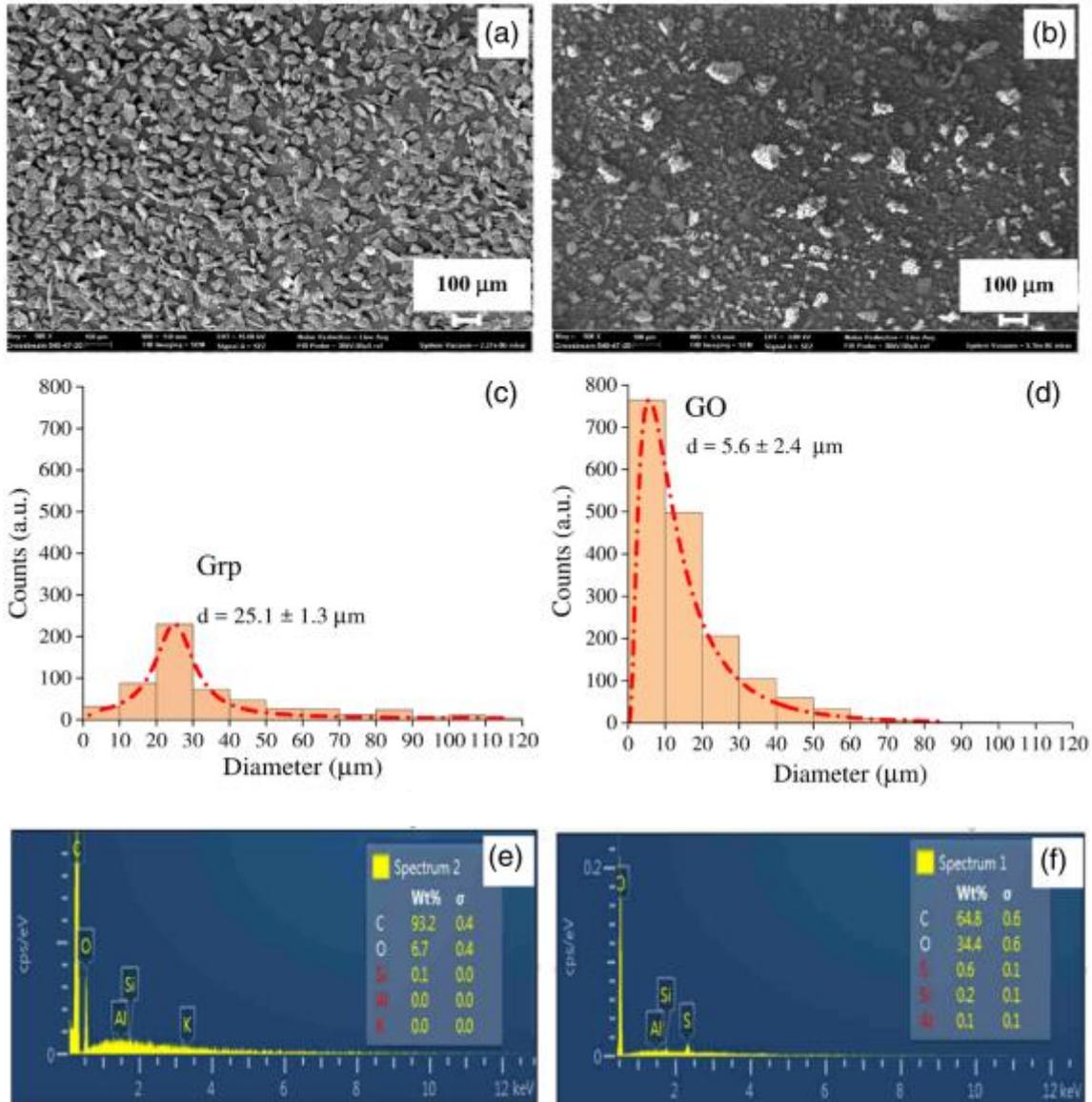


Figura 57 Immagine SEM a 5 kx (a,b), dimensione delle particelle distribuzione (c,d) e EDX (e,f) analisi di Grp (colonna di sinistra) e VAI (colonna di destra).

La dimensione delle particelle per la grafite (Grp, prima dell'ossidazione) varia da pochi micron fino a circa 120 µm, mentre GO (dopo l'ossidazione di Grp) varia da pochi micron fino a circa 80 µm. Questo può essere spiegato dal fatto che l'ossidazione crea gruppi funzionali che promuovono l'esfoliazione degli strati di grafite che di conseguenza portano alla riduzione della granulometria Grp.³⁷ Pertanto, con lo stesso ingrandimento SEM, le particelle Grp sono accese di forma mediamente più grande con una morfologia multistrato rispetto alle particelle GO. Inoltre, l'analisi

EDX ha confermato la purezza della grafite (carbonio 93,2%, ossigeno 6,7%) mentre la composizione di GO è del 64,8% di carbonio e 34,4% di ossigeno (Figura 57e,f). Questi risultati sono coerenti con studi precedenti.^{38,39} Sia Grp che GO sono puri materiali poiché contengono tracce trascurabili di residuo elementi, come alluminio, silicio e potassio (Al, Si e K).⁴⁰

Nell'analisi termogravimetrica (TGA) e termogravimetrico differenziale vengono mostrate le analisi (DTG) di Grp e GO nella Figura 58. La grafite ha raggiunto un alto grado di termica stabilità dovuta alla completa ossidazione e decomposizione della grafite che si è verificata a 760°C con il 90% di perdita in massa tra 600 e 760 C. Non è stata rilevata altra perdita in massa prima dei 600°C.⁴¹ Invece, GO è molto più instabile termicamente rispetto al Grp. Si decompone in tre gradini: viene attribuita la prima (a circa 110 C), alla decomposizione delle molecole d'acqua, il secondo la fase di degradazione inizia a circa 220 C, corrispondente alla decomposizione dei gruppi funzionali dell'ossigeno, e la terza (a circa 550 C), è attribuita al carbonio rottura e ossidazione degli atomi. La spettroscopia Raman è una delle potenti e non distruttive metodologie utilizzate per determinare le strutture dei materiali (come esposto nei precedenti capitoli). La figura 58b mostra la presenza di due bande tipiche dei segnali Grp e GO: la linea D è a fascia disordinata che indica la formazione di difetti in le strutture, mentre la G-line è il risultato della vibrazione degli atomi di carbonio ibridati sp^2 . Nei nostri materiali, da una prima osservazione qualitativa dei picchi, la larghezza dei picchi relativi dal GO è maggiore di quelli di Grp, che appaiono più stretti. La presenza di atomi di ossigeno produce cambiamenti nelle proprietà delle vibrazioni nel reticolo del materiale nonché un aumento della distanza interplanare. Di conseguenza, la grafite ossidata, da un'osservazione degli spettri Raman hanno un picco D più intenso nella grafite non ossidata. In dettaglio, la linea D che riguarda l'intensità, intensità e rapporto sono elencati nella figura 59. I dati mostrano che la linea G di GO è spostata verso l'alto *wavenumbers*, a conferma della presenza di difetti nel file strati di grafene. Il rapporto di intensità della banda D al La banda G (ID/IG) è generalmente accettata come conseguenza di un difetto/disordine morfologico del materiale in carbonio. Nel nostro caso, il rapporto di intensità di GO (1,04) è doppio rispetto a quello di Grp (0,54). Quindi il GO è più disordinato del Grp. La Figura 58c mostra il pattern di diffrazione dei raggi X (XRD) di pura grafite e GO sintetizzata dal metodo Hummer. La grafite è molto cristallina e ha un effetto molto picco intenso (002) a $2\theta = 26,40$ con una spaziatura d di 3,37 Å che rappresenta il piano c-assiale, perpendicolare ai piani esagonali di grafite. Questo diffrattogramma conferma che i trattamenti chimici, termici e fisici distruggere la struttura degli strati di grafite, come mostrato nelle immagini SEM (Figura 60). Inoltre, il confronto tra i due diffrattogrammi mostra un picco decrescente intensità di GO, un allargamento e uno spostamento del

picco ad angoli inferiori ($2\theta = 11,95$). La spaziatura tra gli strati è pari a 11 Å per intercalazione di gruppi funzionali introdotti dall'ossidazione. L'XRD indica che il GO è stato formato con successo.

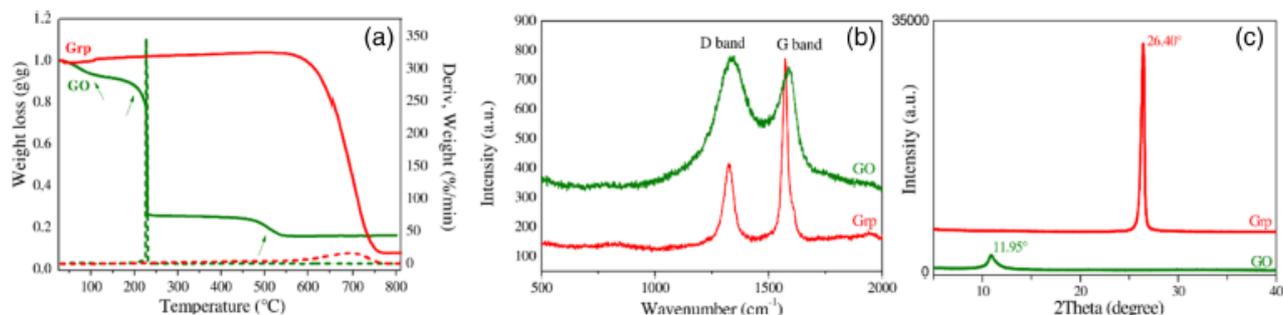


Figura 58 : Termogramma TGA/DTG (a), spettri Raman (b) e analisi del diffrattogramma XRD (c) di Grp e GO, rispettivamente

Sample	Raman shift (cm^{-1})		Intensity (a.u)		ID/IG
	D band	G band	D band	G band	
Grp	1325.33	1573.62	416.52	771.97	0.54
GO	1340.44	1588.19	779.77	744.86	1.04

Figura 59 Posizione della linea Raman D/G, intensità e rapporto di Grp e GO

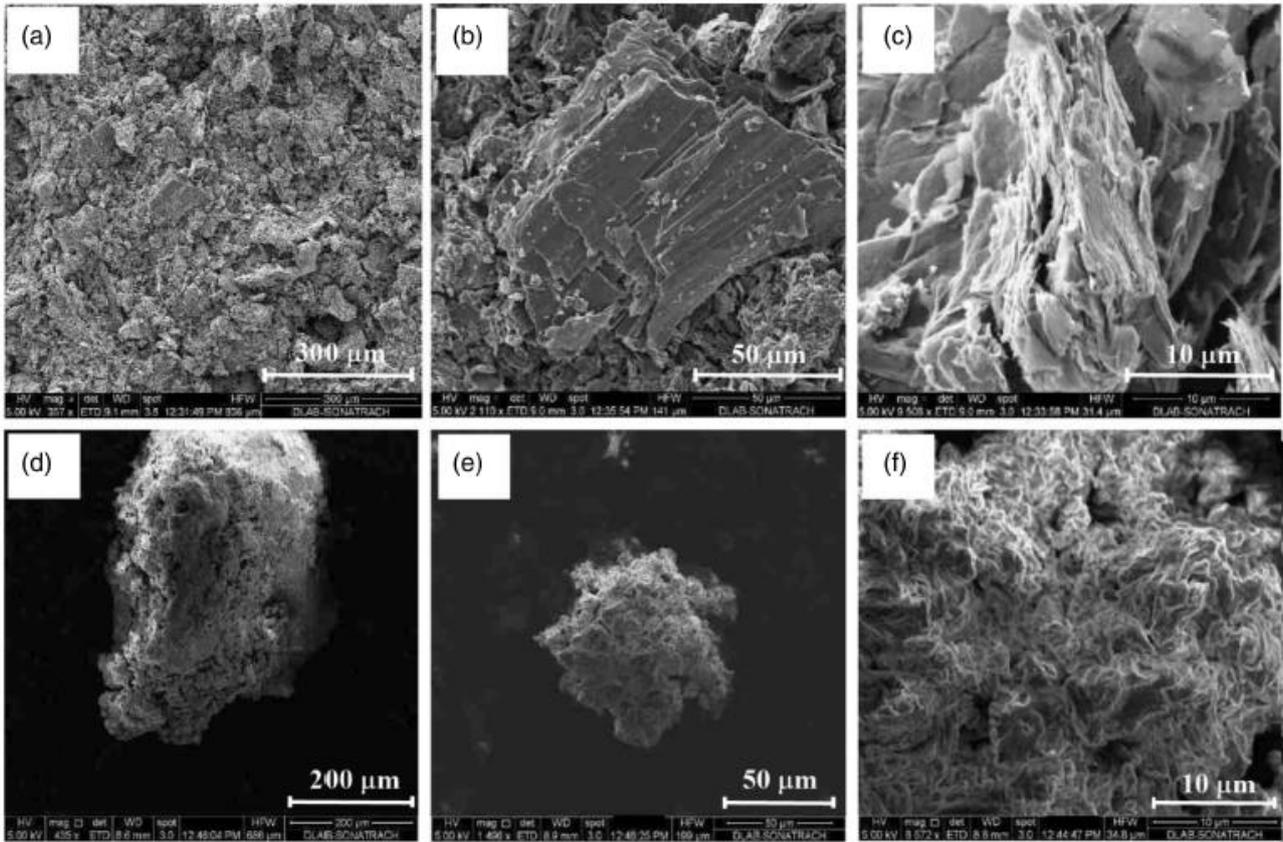


Figura 60 Micrografie SEM di grafite pura (a, b, c) e GO sintetizzata (d, e, f) con diverse barre di scala (200, 50 e 10 μm).

Le micrografie SEM a ingrandimenti crescenti di grafite pura (a,b,c) e GO sintetizzati mediante il metodo Hammer (d,e,f) sono mostrati nella Figura 60. Il confronto delle immagini a bassa (200 μm), media (50 μm), e il grande ingrandimento (10 μm) lo mostra chiaramente la grafite ha una struttura laminare bidimensionale. Invece la struttura di GO non segue un particolare ordine geometrico. La struttura in grafite superiore l'ordine rispetto a GO era già stato evidenziato da XRD risultati. Inoltre, la struttura della grafite è notevole più compatto di GO (vedi Figura 60c, f). Questo è a causa dei gruppi ossidati di GO, che si ingrandiscono le catene intermolecolari (come trovato dai risultati Raman), abbassando la sua stabilità termica, secondo i dati TGA. La figura 61 mostra una micrografia ottica presa sul perno sezione trasversale, che è complanare all'elaborazione EBM piano, poiché la costruzione del perno è stata eseguita per sovrapposizione gli strati lungo l'asse del perno.

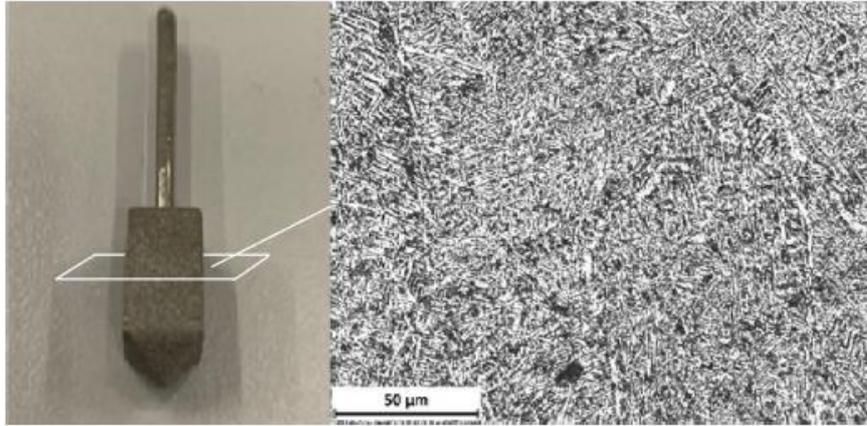


Figura 61 Pin stampata e ottica micrografia presa sulla sezione trasversale

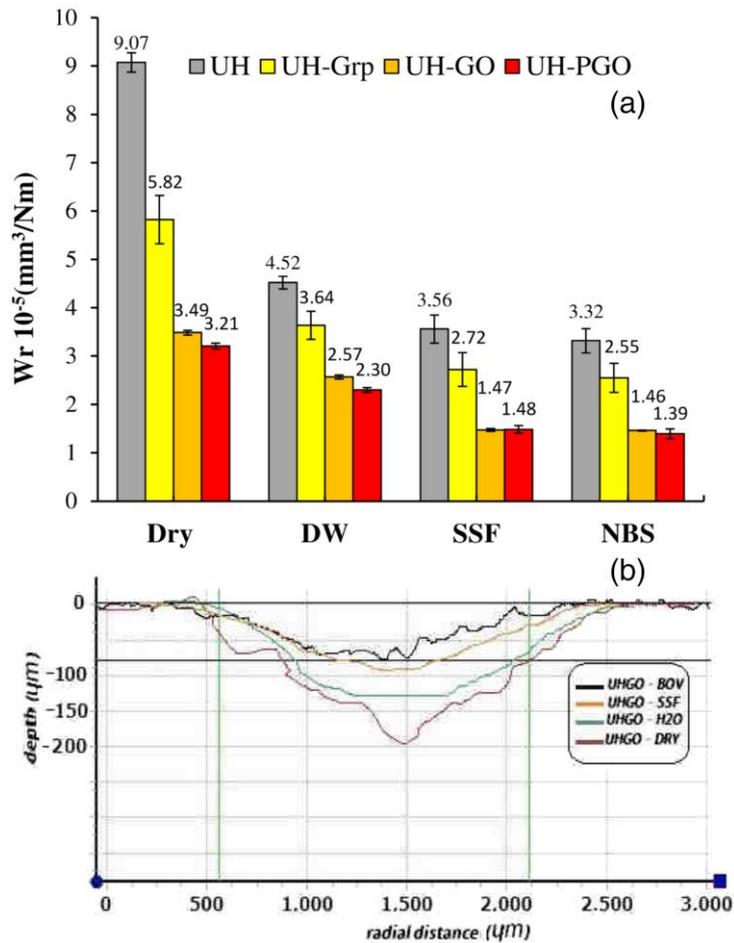


Figura 62 Tasso di usura di tutti i nanocompositi (a) e ottici profili di tracce di usura di UH-GO (b) con diversi lubrificanti

La microstruttura osservata è stretta e può esserlo ampiamente riconosciuta come martensite aciculare (fase $\alpha 0$). In a tal proposito, un trattamento termico a temperatura superiore rispetto al β -transus, come avviene durante il fascio di elettroni la scansione sugli strati di polvere, porta a un α - β

lamellare microstruttura (classificata come “trama di cestini”), che si trasforma in $\alpha 0$ martensite se la velocità di raffreddamento è elevata abbastanza. Questa fase è leggermente più dura e meno resistente alla fatica rispetto alle altre microstrutture, che di solito caratterizzano la lega Ti6Al4V. Per quanto riguarda le condizioni superficiali del perno, la rugosità massima, misurata su cinque profili della punta conica registrata al microscopio digitale, ha una media valore pari a $17,5 \mu\text{m}$ con deviazione standard di $2,5 \mu\text{m}$. La rugosità delle superfici della protesi gioca un ruolo promuovere gli osteoblasti umani: è citato in letteratura che, quando la media aritmetica del profilo è assoluta valori è inferiore a $24,9 \mu\text{m}$, la rugosità mostra un positivo effetto. Per questo motivo, la punta non è stata levigata prima utilizzato nel tribo-test.

Valori del tasso di usura e profili ottici delle tracce di usura per sono mostrati nella figura 63 dei nanocompositi UHMWPE/GO sotto diversi liquidi lubrificanti applicati ai test.b.

Il profilo di usura della traccia del campione a secco è più profondo e con un aspetto molto accentuato nella parte centrale. Invece, con il liquido lubrificante, la scanalatura centrale di usura diventa sempre meno profondo, diminuendo sempre di più se aumenta il potere lubrificante del liquido. In accordo con ciò che ha stato osservato in lavori precedenti [206] è possibile pensare che in condizioni asciutte, senza lubrificante, la formazione di detriti di materiale prevale a causa dell'azione meccanica della punta. La diminuzione dell'usura del nanocomposito rispetto a UH cambia sensibilmente a seconda della t composizione del materiale, nel seguente ordine:

$$\text{UH} > \text{UH-Grp} > \text{UH-GO} > \text{UH-PGO}.$$

Ad esempio, la variazione di usura tra UH e UH-PGO è $64,6\%$ in secco ($p < 0,0001$), $49,11\%$ in DW ($p < 0,0001$), $58,42\%$ in SSF ($p < 0,0001$) e $58,13\%$ in NBS ($p < 0,0001$).

Questi risultati suggeriscono che la minore compattezza di GO, e la sua stabilità termica inferiore rispetto al puro Viene inoltre confermata l'aggiunta di PO per essere efficace nel favorire un riempitivo ancora migliore distribuzione. Una diminuzione dell'usura si ripete anche secondo il tipo di mezzo lubrificante:

$$\text{Secco} > \text{DW} > \text{SSF} \geq \text{NBS}.$$

In questo caso la variazione di usura tra Dry e NBS è $63,39\%$ per UH ($p < 0,0001$), $56,18\%$ per UH-Grp ($p < 0,0001$), $58,16\%$ per UH-GO ($p < 0,0001$) e $56,69\%$ per UH-PGO ($p < 0,0001$).

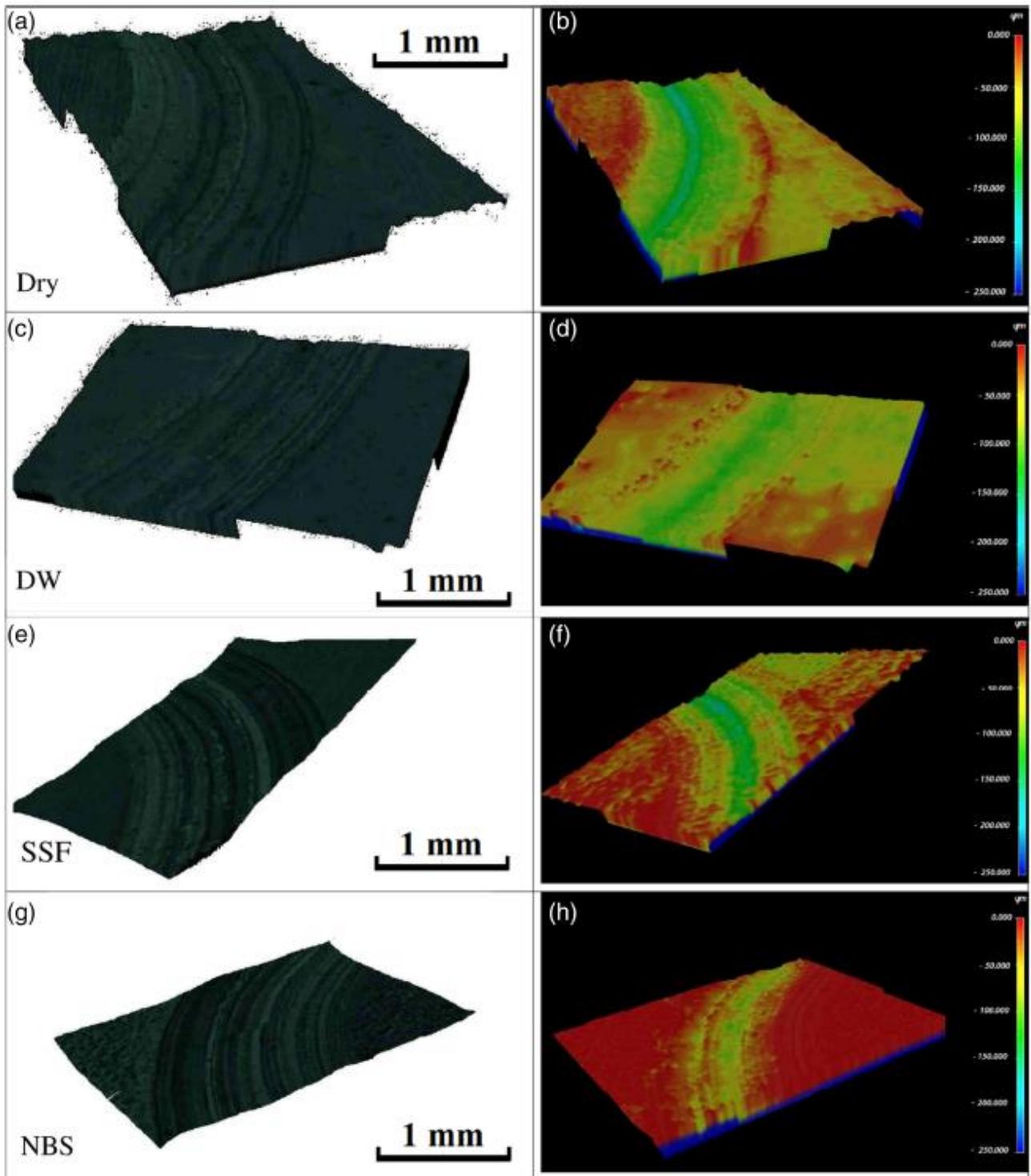


Figura 63 Immagini in falsi colori, ottenute mediante microscopia digitale, della traccia di usura di UHMWPE/GO.

Questi risultati indicano che la presenza del lubrificante riduce l'azione della punta metallica sul polimero. SSF a base di acido ialuronico ha un maggiore potere lubrificante azione rispetto alla sola acqua distillata. Le proteine presenti nel NBS facilitano ulteriormente l'azione lubrificante rispetto al Fluido SSF. L'andamento sopra discusso può essere dedotto anche da osservando i profili

di usura nella Figura 63b. È correlato a un solo tipo di campione, ovvero UH-GO, nei diversi media (Dry, DW, SSF e NBS) da questo composito mostra le migliori prestazioni di usura tra le diverse rinforzi considerati.

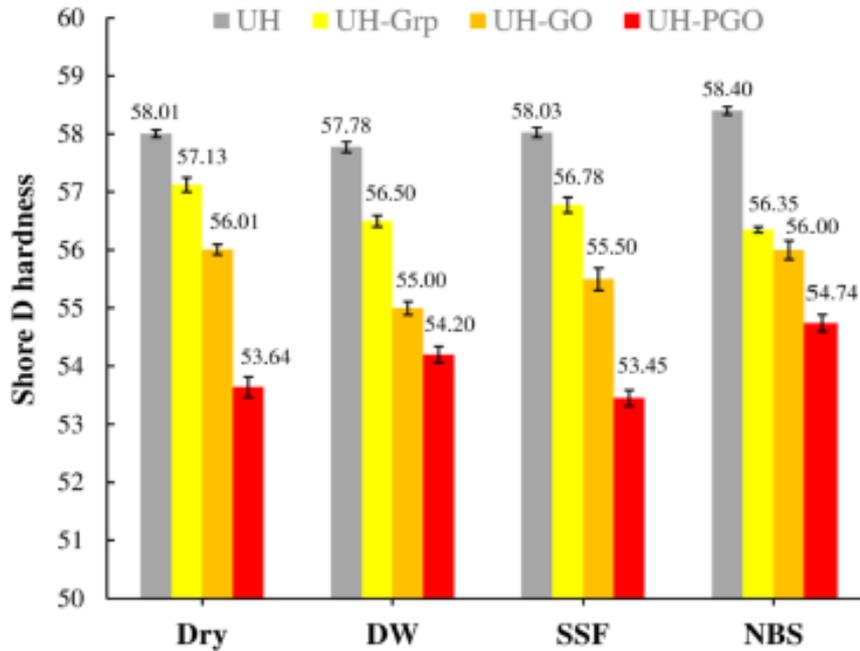


Figura 64 Microdurezza Shore D misurata all'interno dell'usura traccia di nanocompositi UHMWPE con diversi lubrificanti (a secco, DW, SSF, NBS)

Sulla superficie del polimero si forma una scanalatura circolare a causa del suo contatto con la punta, che è la causa della produzione di detriti. Per quanto riguarda il meccanismo coinvolto nell'usura polimeri, in letteratura si è considerata la deformazione plastica come può essere generalmente il loro comportamento tribologico spiegato in termini di forze di adesione e di deformazione agendo sulle superfici a contatto con controfaccie ruvide. Tuttavia, la presenza di un flusso plastico determinante alle creste laterali non è così evidente nella Figura 6 come osservato di Grasso et al. in campioni UHMWPE non rinforzati. Nel nostro caso è da ascriversi alla lubrificazione interna effetto del riempitivo, che riduce le forze di attrito. Il profilo di usura secca è più profondo con un aspetto molto accentuato traccia al centro e bordi esterni piatti. Come il lubrificante la potenza aumenta, la scanalatura centrale di usura diminuisce e meno profondo. Quindi, è possibile pensare che all'asciutto condizioni, senza lubrificante, la formazione di materiale detriti è l'effetto di usura prevalente nanocomposito sotto diversi media: Dry (a, b), DW (c, d), SSF (e, f) e NBS (g,h). D'altra parte, in presenza di lubrificante fluido, prevale un'azione di compressione da parte della punta in metallo, che comprime il materiale plastico facendolo abbassare la parte centrale. Pertanto, deforma plasticamente il polimero; la perdita di massa è ridotta e vengono dispersi meno detriti nell'ambiente

esterno. Ciò che è stato spiegato finora attraverso l'immagine di i profili di usura sono confermati anche attraverso il falso colore immagini ottenute dal microscopio digitale in Figura 63a– h. Questo rendering mostra le varie tracce di usura del Campioni UH-GO nei diversi mezzi lubrificanti. Inoltre, si osserva che la profondità dell'usura scanalatura (indicata con i diversi colori) gradualmente diminuisce all'aumentare del potere lubrificante del mezzo ordine già discusso sopra

$$(Dry > DW > SSF \geq NBS).$$

Pertanto, analogamente al rafforzamento del polimero grazie al riempitivo si riduce la presenza di fluido lubrificante il dimagrimento e la dispersione dei detriti nell'esterno ambiente.

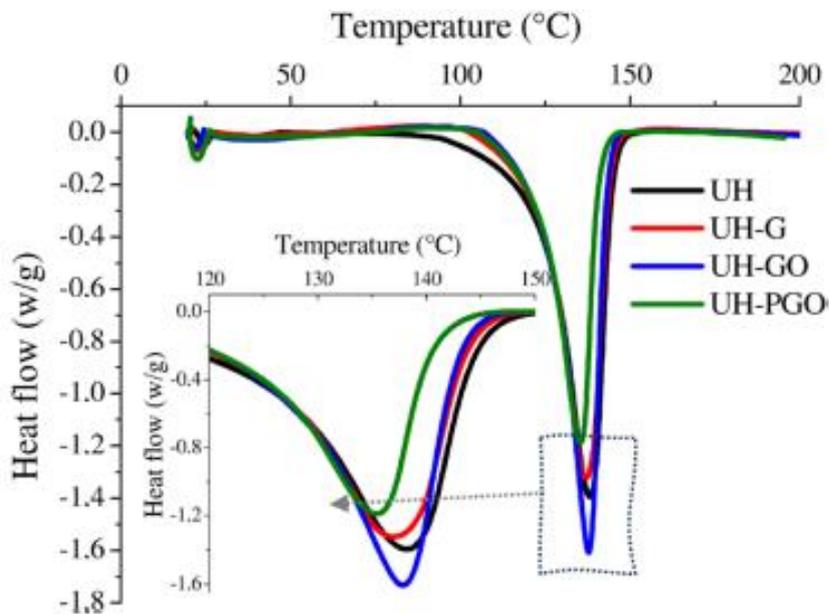


Figura 65 Analisi DSC UHMWPE rinforzato

Per spiegare l'effetto dei lubrificanti sulla resistenza all'usura proprietà dell'UHMWPE e dei suoi nanocompositi, microdurezza e sono state effettuate misurazioni calorimetriche fuori. La Figura 8. mostra la variazione della microdurezza Shore-D misurata all'interno della pista di usura di ciascun campione dopo il test nelle diverse condizioni di lubrificazione. I risultati mostrano che il valore di durezza di UH in dry è pari a 58 HD e rimane pressoché costante nei vari lubrificanti. Ciò è dovuto all'ordine strutturale di UHMWPE, che lo rende poco permeabile ai fluidi nelle condizioni di prova di usura. Invece, lo Shore-D la microdurezza diminuisce nei nanocompositi nel seguente ordine:

$$UH > UH-Grp > UH-GO > UH-PGO.$$

L'azione plastificante del PO (nel campione UH-PGO) aiuta a raggiungere la durezza minima nel nanocomposito ($p < 0,0001$). L'aggiunta dei diversi riempitivi, anche se in piccolo quantità (0,5 wt.%), altera la struttura cristallina di UHMWPE, diminuendone il grado di ordine. Il diverso tipi di

riempitivi riducono la durezza indipendentemente dal lubrificante utilizzato. Pertanto, è ragionevole pensare che il lubrificante penetra solo in più strati esterni di quelli coinvolti nella prova di durezza ($p < 0,0001$).

L'analisi DSC è mostrata nella Figura 65, in cui può essere osservato che la temperatura di fusione e il grado di cristallinità si sposta verso valori più bassi, d'accordo con i risultati della microdurezza Shore-D:

$$UH > UH-Grp > UH-GO > UH-PGO.$$

In particolare, la temperatura di fusione diminuisce la direzione della freccia indicata in Figura 9 da 138,2° C (nell'UH) a 136,9° C (nell'UH-PGO, meglio visibile nei picchi ingranditi nella scatola interna). Inoltre, il grado di cristallinità diminuisce dal 48,95% (in UH) al 37,92% (in UH-PGO) e spessore lamellare (l_c) passa da 37 nm a 31,6 nm. Questi risultati mostrano che l'aggiunta di GO con paraffina l'olio provoca un cambiamento nell'ordine strutturale del polimero, con una diminuzione della fase cristallina a favore della fase amorfa disordinata. Possiamo ipotizzarlo il disordine maggiore favorisce la penetrazione del fluido all'interno della matrice polimerica, con il conseguente diminuzione dell'usura.

Conclusioni

Questo lavoro di tesi ha riguardato lo studio di materiali polimerici e metallici utilizzati in ambito biomeccanico. In particolare abbiamo studiato il polietilene (in due differenti forme strutturali, ossia quello ad alta densità HDPE, e il polietilene ad altissimo peso molecolare, UHMWPE; specifico per l'uso in ambito biomedico).

Entrambe le tipologie di PE sono usate in applicazioni ad alte prestazioni chimico-fisiche e meccaniche nell'ambito dei polimeri termoplastici. Ciò grazie alle loro peculiari prestazioni fisico-meccaniche, che sono superiori ad altre poliolefine della medesima classe di materiali (ad es. LDPE, LLDPE, ovvero polietileni a bassa densità). Il PE ad alta densità è stato studiato in miscela con la grafite trattata in modo specifico per conferire il massimo potere anti-attrito l'HDPE. Sono stati preparati dei nanocompositi di HDPE con grafite trattata al mulino a palle in modo da renderla estremamente piccola e poterla disperdere al meglio all'interno della matrice polimerica.

Il trattamento al ball milling ha anche favorito un notevole incremento del potere lubrificante del nanocomposito grazie alla drastica riduzione delle dimensioni degli strati di grafite: dopo 8-16 ore di trattamento meccanico, si sono raggiunte dimensioni di circa 200 nm che hanno permesso una buona capacità di miscelazione con il polimero. I nanocompositi hanno mostrato anche un miglioramento in resistenza meccanica (il modulo elastico di Young è aumentato da circa 500 a circa 900) oltre che ad usura di circa il 65% e resistenza termica di circa 143°C.

L'altro materiale polimerico studiato è stato l'UHMWPE. In particolare è stata analizzata la sua performance di resistenza ad usura nell'accoppiamento con il metallo (lega Ti6Al4V) utilizzato nelle protesi di articolazioni mobili. Sono stati studiati gli effetti tribologici sia nel caso di differenti fluidi lubrificanti (a secco, acqua, liquido sinoviale sintetico e liquido sinoviale naturale o bovino) che nel caso di aggiunta di filler lubrificanti (grafite, ossido di grafene o ossido di grafene con olio di paraffina per migliorare ancor di più la dispersione del filler all'interno della matrice polimerica). Anche in tal caso è stato analizzato l'aspetto di resistenza ad usura del materiale, ed in particolare l'accoppiamento tribologico metallo/polimero. I risultati hanno mostrato il comportamento del polimero puro testato con la lega di titanio per comprendere il comportamento ad usura (ancora non era stato studiato in letteratura). Ciò ha permesso di comparare la successiva sperimentazione, attraverso l'additivazione del filler all'interno del polimero UHMWPE e di comprenderne le conseguenze meccaniche.

Lo studio della punta metallica in lega è stato particolarmente interessante in quanto si è considerato un materiale non tradizionale (ossia ottenuto per colata) ma con una tecnica innovativa quale l'EBM.

Essendo l'EBM una tecnologia di recente utilizzo, soprattutto perché appartenente al campo della manifattura additiva, la quale permette di ricreare modelli e oggetti di qualsivoglia natura geometrica e di conseguenza, personalizzabili e adattabili alla fisionomia del paziente, non era stato ancora analizzato il comportamento tribologico con miscele polimeriche ad alte prestazioni.

I risultati, della terza parte sperimentale hanno mostrato un netto miglioramento alla resistenza ad usura della miscela ad alta prestazione (UHMWPE + Filler). Oltre l'80% di resistenza ad usura è stata trovata rispetto al polimero puro ed un miglioramento (evinto dalle tracce rilevate al microscopio digitale) con il contatto metallico attraverso la doppia applicazione di liquido lubrificante nel test di usura e filler miscelato al polimero.

Visti gli interessanti risultati di questi studi sperimentali, sfociate in diverse pubblicazioni (n.3) scientifiche verificate da esperti anonimi, i possibili sviluppi futuri potrebbero riguardare sicuramente l'aspetto predittivo del contatto ad usura tra i suddetti materiali. La validazione di una mappa tribologica contenente le variabili più importanti presenti nel sistema protesico (ad es. pressione di contatto tra il polimero ed il metallo, velocità di strisciamento, tempo di usura). Tutte variabili che permetterebbero di conoscere la perdita in peso del polimero e di conseguenza, conoscendone la densità, anche il volume. Ciò permetterebbe di relazionarci alla legge di Archard, o legge predittiva di usura. Altre applicazioni potrebbero includere un'ottimizzazione nel campo del design di questi sistemi altamente performanti, migliorando l'ergonomia e distribuendo al meglio le forze in gioco, che inevitabilmente contribuirebbero ad aumentare la resistenza ad usura del sistema.

Bibliografia

- [1]. Alvarado J, et al. “Biomechanics of hip and knee prosthesis.” 2003.
- [2]. Kurtz SM, et al. The latest lessons learned from retrieval analyses of ultra-high molecular weight polyethylene, metal-on-metal, and alternative bearing total disc replacements, in *Seminars in Spine Surgery*. Elsevier 2012.
- [3]. Davim JP. “Biotribology” 2013: Wiley.com.
- [4]. Furey MJ, Burkhardt BM. “Biotribology: friction, wear, and lubrication of natural synovial joints.” *Lubrication Science* 1997; 9: 255– 271.
- [5]. Furey MJ. “Exploring possible connections between tribology and osteoarthritis”. *Lubrication Science* 1997; 9: 273– 281.
- [6]. Dopico Gonzalez C. “Probabilistic finite element analysis of the uncemented total hip replacement.” University of Southampton, 2009.
- [7]. Cooper HJ, et al. “MRI in the detection of early particle disease in patients following total hip arthroplasty: a prospective study.” *Journal of Bone & Joint Surgery* 2010; 92(SUPP I): 88–88.
- [8]. Beaupré G.S., Csongradi J.J. Refracture Risk After Plate Removal in the Forearm. *J. Orthop. Trauma*. 1996;10:87–92. doi: 10.1097/00005131-199602000-00003. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [9]. Fransway A.F., Zug K.A., Belsito D.V., DeLeo V.A., Fowler J.F., Maibach H.I., Marks J.G., Mathias C.T., Pratt M.D., Rietschel R.L., et al. North American Contact Dermatitis Group Patch Test Results for 2007–2008. *Dermatitis*. 2013;24:10–21. doi: 10.1097/DER.0b013e318277ca50. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [10]. Wu Y., Kong L. Advance on toxicity of metal nickel nanoparticles. *Environ. Geochem. Health*. 2020;42:2277–2286. doi: 10.1007/s10653-019-00491-4. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [11]. Bradberry S.M., Wilkinson J.M., Ferner R.E. Systemic toxicity related to metal hip prostheses. *Clin. Toxicol*. 2014;52:837–847. doi: 10.3109/15563650.2014.944977. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [12]. Yatera K., Morimoto Y., Ueno S., Noguchi S., Kawaguchi T., Tanaka F., Suzuki H., Higashi T. Cancer Risks of Hexavalent Chromium in the Respiratory Tract. *J. UOEH*. 2018;40:157–172. doi: 10.7888/juoeh.40.157. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]

- [13]. Kaluarachchi H., Chung K.C.C., Zamble D.B. Microbial nickel proteins. *Nat. Prod. Rep.* 2010;27:681–694. doi: 10.1039/b906688h. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [14]. Lautenschlager E.P., Sarker N.K., Acharya A., Galante J.O., Rostoker W. Anodic polarization of porous fiber metals. *J. Biomed. Mater. Res.* 1974;8:189–191. doi: 10.1002/jbm.820080208. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [15]. Pauwels F. Überraschende Erfolge durch die Anwendung einer Zuggurtung bei der Patellarfraktur. *Langenbeck's Arch. Chir.* 1966;316:221–224. doi: 10.1007/BF02433616. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [16]. Levanthal G.C. Titanium: A metal for surgery. *J. Bone Jt. Surg.* 1951;33-A:473–474. doi: 10.2106/00004623-195133020-00021. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [17]. Wang H., Su K., Su L., Liang P., Ji P., Wang C. Comparison of 3D-printed porous tantalum and titanium scaffolds on osteointegration and osteogenesis. *Mater. Sci. Eng. C.* 2019;104:109908. doi: 10.1016/j.msec.2019.109908. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [18]. Neuman G., Spångberg L., Langeland S. Methodology and criteria in the evaluation of dental implants. *J. Endod.* 1975;1:193–202. doi: 10.1016/S0099-2399(75)80196-8. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [19]. Golberg S.Z., Vainer E.I., Vasiljeva G.S. Study of the possibility of using titanium in medical technology. *Med. Prom. SSSR.* 1963;17:30–35. [PubMed] [Google Scholar]
- [20]. Galante J., Rostoker W. Corrosion-related Failures in Metallic Implants. *Clin. Orthop. Relat. Res.* 1972;86:237–244. doi: 10.1097/00003086-197207000-00036. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [21]. Williams D.F. Corrosion and corrosion prevention in orthopaedic implants. *Proc. R. Soc. Med.* 1972;65:1027. doi: 10.1177/003591577206501158. [PMC free article] [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [22]. Woo S.L.-Y., Lothringer K.S., Akeson W.H., Coutts R.D., Woo Y.K., Simon B.R., Gomez M.A. Less rigid internal fixation plates: Historical perspectives and new concepts. *J. Orthop. Res.* 1983;1:431–449. doi: 10.1002/jor.1100010412. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [23]. Semlitsch M. Concept and material properties of a cementless hip prosthesis system with Al₂O₃ ceramic ball heads and wrought Ti-6Al-4V Stems. *Arch. Orthop. Trauma. Surg.* 1982;100:229–236. doi: 10.1007/bf00381662. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]

- [24]. Henk C.B., Brodner W., Grampp S., Breitenseher M., Thurnher M., Mostbeck G.H., Imhof H. The Postoperative Spine. *Top. Magn. Reson. Imaging*. 1999;10:247–264. doi: 10.1097/00002142-199908000-00006. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [25]. Li Q., Min X., Bai P., Wang W., Tao X., Zhong G., Bai S., Zhao J. Microstructure, mechanical properties and springback behaviour of Ti-6Al-4V alloy connection rod for spinal fixation device. *Mater. Sci. Eng. C*. 2018;94:811–820. doi: 10.1016/j.msec.2018.10.030. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [26]. García-Gareta E., Hua J., Orera A., Kohli N., Knowles J.C., Blunn G.W. Biomimetic surface functionalization of clinically relevant metals used as orthopaedic and dental implants. *Biomed. Mater.* 2017;13:015008. doi: 10.1088/1748-605X/aa87e6. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [27]. Head W.C., Bauk D.J., Emerson R.H. Titanium as the material of choice for cementless femoral components in total hip arthroplasty. *Clin. Orthop. Relat. Res.* 1995;311:85–90. [PubMed] [Google Scholar]
- [28]. Radley G., Pieper I.L., Thomas B., Hawkins K., Thornton C.A. Artificial shear stress effects on leukocytes at a biomaterial interface. *Artif. Organs*. 2018;43:E139–E151. doi: 10.1111/aor.13409. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [29]. Perren S.M., Regazzoni P., Fernandez A.A. How to Choose between the Implant Materials Steel and Titanium in Orthopaedic Trauma Surgery: Part 2—Biological Aspects. *Acta Chir. Orthop. Traumatol. Cech.* 2017;84:85–90. [PubMed] [Google Scholar]
- [30]. Shah F.A., Trobos M., Thomsen P., Palmquist A. Commercially pure titanium (cp-Ti) versus titanium alloy (Ti6Al4V) materials as bone anchored implants—Is one truly better than the other? *Mater. Sci. Eng. C*. 2016;62:960–966. doi: 10.1016/j.msec.2016.01.032. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [31]. Wypych A., Siwak P., Andrzejewski D., Jakubowicz J. Titanium Plasma-Sprayed Coatings on Polymers for Hard Tissue Applications. *Materials*. 2018;11:2536. doi: 10.3390/ma11122536. [PMC free article] [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [32]. Kopova I., Stráský J., Harcuba P., Landa M., Janeček M., Bačáková L. Newly developed Ti–Nb–Zr–Ta–Si–Fe biomedical beta titanium alloys with increased strength and enhanced biocompatibility. *Mater. Sci. Eng. C*. 2016;60:230–238. doi: 10.1016/j.msec.2015.11.043. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]

- [33]. Abdelrhman Y., Gepreel M.A.-H., Kobayashi S., Okano S., Okamoto T. Biocompatibility of new low-cost ($\alpha + \beta$)-type Ti-Mo-Fe alloys for long-term implantation. *Mater. Sci. Eng. C.* 2019;99:552–562. doi: 10.1016/j.msec.2019.01.133. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [34]. Nnamchi P., Obayi C., Todd I., Rainforth M. Mechanical and electrochemical characterisation of new Ti–Mo–Nb–Zr alloys for biomedical applications. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2016;60:68–77. doi: 10.1016/j.jmbbm.2015.12.023. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [35]. Ghosh S., Abanteriba S., Wong S., Houshyar S. Selective laser melted titanium alloys for hip implant applications: Surface modification with new method of polymer grafting. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2018;87:312–324. doi: 10.1016/j.jmbbm.2018.07.031. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [36]. Charnley J. ARTHROPLASTY OF THE HIP A New Operation. *Lancet.* 1961;277:1129–1132. doi: 10.1016/S0140-6736(61)92063-3. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [37]. <https://www.guinnessworldrecords.com/news/2019/11/the-inspiring-story-of-the-man-whose-pioneering-hip-replacement-has-lasting-a-reco-597819>
- [38]. Bardos D.I. Metallurgy of orthopaedic implants. In: Kossowsky R., Kossowsky N., editors. *Materials Sciences and Implant Orthopaedic Surgery.* Springer; Dordrecht, The Netherlands: 1986. [Google Scholar]
- [39]. Gaillard M.D., Gross T.P. Metal-on-metal hip resurfacing in patients younger than 50 years: A retrospective analysis. *J. Orthop. Surg. Res.* 2017;12:79. doi: 10.1186/s13018-017-0579-y. [PMC free article] [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [40]. Munemoto M., Grammatopoulos G., Tanaka Y., Gibbons M., Athanasou N.A. The pathology of failed McKee-Farrar implants: Correlation with modern metal-on-metal-implant failure. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2017;28:66. doi: 10.1007/s10856-017-5882-y. [PMC free article] [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [41]. Ho J.H., Leikin J.B., Dargan P.I., Archer J.R.H., Wood D.M., Brent J. Metal-on-Metal Hip Joint Prostheses: A Retrospective Case Series Investigating the Association of Systemic Toxicity with Serum Cobalt and Chromium Concentrations. *J. Med. Toxicol.* 2017;13:321–328. doi: 10.1007/s13181-017-0629-1. [PMC free article] [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [42]. Morgan E.F., Unnikrisnan G.U., Hussein A.I. Bone Mechanical Properties in Healthy and Diseased States. *Annu. Rev. Biomed. Eng.* 2018;20:119–143. doi: 10.1146/annurev-bioeng-062117-121139. [PMC free article] [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]

- [43]. Lakes R. Elastic Anisotropy of Bone. [(accessed on 1 March 2022)]. Available online: <http://silver.neep.wisc.edu/~lakes/BoneAniso.html>
- [44]. Navarro M., Michiardi A., Castaño O., Planell J.A. Biomaterials in orthopaedics. *J. R. Soc. Interface.* 2008;5:1137–1158. doi: 10.1098/rsif.2008.0151. [PMC free article] [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [45]. Zhang L.-C., Chen L.-Y. A Review on Biomedical Titanium Alloys: Recent Progress and Prospect. *Adv. Eng. Mater.* 2019;21:1801215. doi: 10.1002/adem.201801215. [CrossRef] [Google Scholar]
- [46]. Zhang L., Klemm D., Eckert J., Hao Y., Sercombe T. Manufacture by selective laser melting and mechanical behavior of a biomedical Ti–24Nb–4Zr–8Sn alloy. *Scr. Mater.* 2011;65:21–24. doi: 10.1016/j.scriptamat.2011.03.024. [CrossRef] [Google Scholar]
- [47]. Niinomi M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 1998;243:231–236. doi: 10.1016/S0921-5093(97)00806-X. [CrossRef] [Google Scholar]
- [48]. Davis J. *Handbook of Materials for Medical Devices*. ASTM International; Novelt, OH, USA: 2003. [Google Scholar]
- [49]. Chen Q., Thouas G.A. Metallic implant biomaterials. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 2015;87:1–57. doi: 10.1016/j.mser.2014.10.001. [CrossRef] [Google Scholar]
- [50]. Biesiekierski A., Lin J., Li Y., Ping D., Yamabe-Mitarai Y., Wen C. Investigations into Ti–(Nb,Ta)–Fe alloys for biomedical applications. *Acta Biomater.* 2016;32:336–347. doi: 10.1016/j.actbio.2015.12.010. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [51]. Santos P.F., Niinomi M., Liu H., Cho K., Nakai M., Trenggono A., Champagne S., Hermawan H., Narushima T. Improvement of microstructure, mechanical and corrosion properties of biomedical Ti-Mn alloys by Mo addition. *Mater. Des.* 2016;110:414–424. doi: 10.1016/j.matdes.2016.07.115. [CrossRef] [Google Scholar]
- [52]. Gepreel M.A.-H. Improved Elasticity of New Ti-Alloys for Biomedical Applications. *Mater. Today Proc.* 2015;2:S979–S982. doi: 10.1016/j.matpr.2015.07.445. [CrossRef] [Google Scholar]
- [53]. Kusano Y., Inamura T., Kanetaka H., Miyazaki S., Hosoda H. Phase Constitution and Mechanical Properties of Ti-(Cr, Mn)-Sn Biomedical Alloys. *Mater. Sci. Forum.* 2010;654-656:2118–2121. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.654-656.2118. [CrossRef] [Google Scholar]

- [54]. Talling R., Dashwood R., Jackson M., Dye D. Compositional variability in gum metal. *Scr. Mater.* 2009;60:1000–1003. doi: 10.1016/j.scriptamat.2009.02.044. [CrossRef] [Google Scholar]
- [55]. Ijaz M.F., Héraud L., Castany P., Thibon I., Gloriant T. Superelastic Behavior of Biomedical Metallic Alloys. *Met. Mater. Trans. A.* 2020;51:3733–3741. doi: 10.1007/s11661-020-05840-y. [CrossRef] [Google Scholar]
- [56]. Standard Specification for Cobalt-28 Chromium-6 Molybdenum Alloy Castings and Casting Alloy for Surgical Implants (UNS R30075) ASTM International; West Conshohocken, PA, USA: 2018. [(accessed on 1 March 2022)]. Available online: www.astm.org [Google Scholar]
- [57]. Standard Specification for Wrought Cobalt-28 Chromium-6 Molybdenum Alloys for Surgical Implants (UNS R31537, UNS R31538, and UNS R31539) ASTM International; West Conshohocken, PA, USA: 2020. [Google Scholar]
- [58]. Standard Specification for Cobalt-28 Chromium-6 Molybdenum Alloy Forgings for Surgical Implants (UNS R31537, R31538, R31539) ASTM International; West Conshohocken, PA, USA: 2019. [(accessed on 1 March 2022)]. Available online: www.astm.org [Google Scholar]
- [59]. Catanese J., III, Cooke D., Maas C., Pruitt L. Mechanical properties of medical grade expanded polytetrafluoroethylene: The effects of internodal distance, density, and displacement rate. *J. Biomed. Mater. Res.* 2002;48:187–192. doi: 10.1002/(SICI)1097-4636(1999)48:2<187::AID-JBM13>3.0.CO;2-M. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [60]. Kocadal O., Ozler T., Bolukbasi A.E.T., Altintas F. Non-traumatic Ceramic Head Fracture in Total Hip Arthroplasty with Ceramic-on-Ceramic Articulation at Postoperative 16th Years. *Hip Pelvis.* 2019;31:124–127. doi: 10.5371/hp.2019.31.2.124. [PMC free article] [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [61]. Sentuerk U., Von Roth P., Perka C., Surgeon O. Ceramic on ceramic arthroplasty of the hip. *Bone Jt. J.* 2016;98-B:14–17. doi: 10.1302/0301-620X.98B1.36347. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [62]. Zhang Y., Lawn B. Novel Zirconia Materials in Dentistry. *J. Dent. Res.* 2017;97:140–147. doi: 10.1177/0022034517737483. [PMC free article] [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [63]. D’Addazio G., Santilli M., Rollo M.L., Cardelli P., Rexhepi I., Murmura G., Husain N.A.-H., Sinjari B., Traini T., Özcan M., et al. Fracture Resistance of Zirconia-Reinforced Lithium Silicate Ceramic Crowns Cemented with Conventional or Adhesive Systems: An In Vitro Study. *Materials.* 2020;13:2012. doi: 10.3390/ma13092012. [PMC free article] [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]

- [64]. Mussano F., Genova T., Munaron L., Faga M.G., Carossa S. Ceramic Biomaterials for Dental Implants: Current Use and Future Perspectives. In: Jawad M.A., Almasri A., editors. Dental Implantology and Biomaterial. Intech; London, UK: 2016. [(accessed on 1 March 2022)]. Available online: <https://www.intechopen.com/books/dental-implantology-and-biomaterial/ceramic-biomaterials-for-dental-implants-current-use-and-future-perspectives> [Google Scholar]
- [65]. De Freitas B.X., Alves M.F.R.P., Santos C., Ramos A.S., Ramos E.C.T., Strecker K. Mechanical properties of biocompatible Y-TZP/Al₂O₃ composites obtained from mechanically alloyed powders. J. Braz. Soc. Mech. Sci. Eng. 2020;42:353. doi: 10.1007/s40430-020-02431-1. [CrossRef] [Google Scholar]
- [66]. Duraccio D., Mussano F., Faga M.G. Biomaterials for dental implants: Current and future trends. J. Mater. Sci. 2015;50:4779–4812. doi: 10.1007/s10853-015-9056-3. [CrossRef] [Google Scholar]
- [67]. Faga M., Vallée A., Bellosi A., Mazzocchi M., Thinh N.N., Martra G., Coluccia S. Chemical treatment on alumina–zirconia composites inducing apatite formation with maintained mechanical properties. J. Eur. Ceram. Soc. 2012;32:2113–2120. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.12.020. [CrossRef] [Google Scholar]
- [68]. Spies B.C., Sauter C., Wolkewitz M., Kohal R.-J. Alumina reinforced zirconia implants: Effects of cyclic loading and abutment modification on fracture resistance. Dent. Mater. 2015;31:262–272. doi: 10.1016/j.dental.2014.12.013. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [69]. Harrison J.H., Swanson D.S., Lincoln A.F. A Comparison of the Tissue Reactions to Plastic Materials. AMA Arch. Surg. 1957;74:139–144. doi: 10.1001/archsurg.1957.01280070143018. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [70]. Ludington L.G., Woodward E.R. Use of teflon mesh in the repair of musculofascial defects. Surgery. 1959;46:364–373. [PubMed] [Google Scholar]
- [71]. Butler H.C. Teflon as a prosthetic ligament in repair of ruptured anterior cruciate ligaments. Am. J. Vet. Res. 1964;25:55–60. [PubMed] [Google Scholar]
- [72]. Williams R.D., August S.F. Experimental evaluation of a Teflon tendon prosthesis. Am. J. Surg. 1964;107:913–916. doi: 10.1016/0002-9610(64)90192-8. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [73]. Charnley J. Using Teflon in arthroplasty of the hip-joint. J. Bone Jt. Surg. Am. 1966;48:819. doi: 10.2106/00004623-196648040-00013. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]

- [74]. Trubnikov V.F. Primenenie plastmassy tetraftoretilena (ftoroplast-4) s tseliu osteosinteza. *Ortop. Travmatol. Protez.* 1963;24:25–30. [PubMed] [Google Scholar]
- [75]. Burns K.M. The “Fluon” arthroplasty: Treatment note. *Physiotherapy.* 1963;49:182. [PubMed] [Google Scholar]
- [76]. Buechel F.F., Pappas M.J. *Principles of Human Joint Replacement.* Springer; Cham, Switserland: 2015. *Properties of Materials Used in Orthopaedic Implant Systems.* [CrossRef] [Google Scholar]
- [77]. Von Pechmann H. Über Diazomethan und Nitrosoacylamine. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin.* 1898;31:2640–2646. doi: 10.1002/cber.18980310314. [CrossRef] [Google Scholar]
- [78]. Kalia S., Avérous L. *Biopolymers: Biomedical and Environmental Applications.* Wiley; Hoboken, NJ, USA: 2011. [Google Scholar]
- [79]. Ruso J.M., Messina P.V. *Biopolymers for Medical Applications.* CRC Press; Boca Raton, FL, USA: 2021. [Google Scholar]
- [80]. Li S., Burstein A.H. Ultra-high molecular weight polyethylene. The material and its use in total joint implants. *J. Bone Jt. Surg.* 1994;76:1080–1090. doi: 10.2106/00004623-199407000-00020. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [81]. Kurtz S.M., editor. *The UHMWPE Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement.* Elsevier; San Diego, CA, USA: 2004. [Google Scholar]
- [82]. Veruva S.Y., Lanman T.H., Isaza J.E., MacDonald D.W., Kurtz S.M., Steinbeck M.J. UHMWPE Wear Debris and Tissue Reactions Are Reduced for Contemporary Designs of Lumbar Total Disc Replacements. *Clin. Orthop. Relat. Res.* 2015;473:987–998. doi: 10.1007/s11999-014-4029-4. [PMC free article] [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [83]. Dowling J., Atkinson J.R., Dowson D., Charnley J. The characteristics of acetabular cups worn in the human body. *J. Bone Jt. Sur.* 1978;60-B:375–382. doi: 10.1302/0301-620X.60B3.681413. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [84]. Geerdink C.H., Grimm B., Vencken W., Heyligers I.C., Tonino A.J. Cross-linked Compared with Historical Polyethylene in THA: An 8-year Clinical Study. *Clin. Orthop. Relat. Res.* 2008;467:979–984. doi: 10.1007/s11999-008-0628-2. [PMC free article] [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]

- [85]. Deng M., Latour R.A., Ogale A.A., Shalaby S.W. Study of creep behavior of ultra-high-molecular-weight polyethylene systems. *J. Biomed. Mater. Res.* 1998;40:214–223. doi: 10.1002/(SICI)1097-4636(199805)40:2<214::AID-JBM6>3.0.CO;2-O. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [86]. Judet R. Hip Reconstruction by Acrylic Prosthesis. *BMJ.* 1951;2:1401. doi: 10.1136/bmj.2.4744.1401-a. [CrossRef] [Google Scholar]
- [87]. Ali U., Karim K.J.B.A., Buang N.A. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA) Polym. *Rev.* 2015;55:678–705. doi: 10.1080/15583724.2015.1031377. [CrossRef] [Google Scholar]
- [88]. Kutz M. *Handbook of Materials Selection*. Wiley; Hoboken, NJ, USA: 2002. 341p [Google Scholar]
- [89]. Frazer R.Q., Byron R.T., Osborne P.B., West K.P. PMMA: An Essential Material in Medicine and Dentistry. *J. Long-term Eff. Med Implant.* 2005;15:629–639. doi: 10.1615/JLongTermEffMedImplants.v15.i6.60. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [90]. İzmir M., Ercan B. Anodization of titanium alloys for orthopedic applications. *Front. Chem. Sci. Eng.* 2019;13:28–45. doi: 10.1007/s11705-018-1759-y. [CrossRef] [Google Scholar]
- [91]. Łapaj Ł., Rozwalka J. Retrieval analysis of TiN (titanium nitride) coated knee replacements: Coating wear and degradation in vivo. *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* 2019;108:1251–1261. doi: 10.1002/jbm.b.34473. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [92]. Zhang X., Lv Y., Fu S., Wu Y., Lu X., Yang L., Liu H., Dong Z. Synthesis, microstructure, anti-corrosion property and biological performances of Mn-incorporated Ca-P/TiO₂ composite coating fabricated via micro-arc oxidation. *Mater. Sci. Eng. C.* 2020;117:111321. doi: 10.1016/j.msec.2020.111321. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [93]. Milan P.B., Khamseh S., Zarintaj P., Ramezanzadeh B., Badawi M., Morisset S., Vahabi H., Saeb M.R., Mozafari M. Copper-enriched diamond-like carbon coatings promote regeneration at the bone–implant interface. *Heliyon.* 2020;6:e03798. doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e03798. [PMC free article] [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [94]. Aviles T., Hsu S.-M., Clark A., Ren F., Fares C., Carey P.H., IV, Esquivel-Upshaw J.F. Hydroxyapatite Formation on Coated Titanium Implants Submerged in Simulated Body Fluid. *Materials.* 2020;13:5593. doi: 10.3390/ma13245593. [PMC free article] [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]

- [95]. Ong J., Chan D.C.N. A Review of Hydroxapatite and its use as a Coating in Dental Implants. *Crit. Rev. Biomed. Eng.* 2017;45:411–451. doi: 10.1615/CritRevBiomedEng.v45.i1-6.160. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [96]. Van Hove R.P., Sierevelt I.N., van Royen B.J., Nolte P.A. Titanium-Nitride Coating of Orthopaedic Implants: A Review of the Literature. *BioMed Res. Int.* 2015;2015:485975. doi: 10.1155/2015/485975. [PMC free article] [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [97]. Zielinski J., Lacy T.A., Phillips J.H. Carbon Coated Implants as a New Solution for Metal Allergy in Early-Onset Scoliosis: A Case Report and Review of the Literature. *Spine Deform.* 2014;2:76–80. doi: 10.1016/j.jspd.2013.09.002. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [98]. Zhang M., Xie T., Qian X., Zhu Y., Liu X. Mechanical Properties and Biocompatibility of Ti-doped Diamond-like Carbon Films. *ACS Omega.* 2020;5:22772–22777. doi: 10.1021/acsomega.0c01715. [PMC free article] [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [99]. Döring J., Crackau M., Nestler C., Welzel F., Bertrand J., Lohmann C.H. Characteristics of different cathodic arc deposition coatings on CoCrMo for biomedical applications. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2019;97:212–221. doi: 10.1016/j.jmbbm.2019.04.026. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [100]. Gallo J., Holinka M., Moucha C.S. Antibacterial Surface Treatment for Orthopaedic Implants. *Int. J. Mol. Sci.* 2014;15:13849–13880. doi: 10.3390/ijms150813849. [PMC free article] [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [101]. Bhusari S.A., Sharma V., Bose S., Basu B. HDPE/UHMWPE hybrid nanocomposites with surface functionalized graphene oxide towards improved strength and cytocompatibility. *J. R. Soc. Interface.* 2019;16:20180273. doi: 10.1098/rsif.2018.0273. [PMC free article] [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [102]. Harrasser N., Jüssen S., Obermeier A., Kmeth R., Stritzker B., Gollwitzer H., Burgkart R. Antibacterial potency of different deposition methods of silver and copper containing diamond-like carbon coated polyethylene. *Biomater. Res.* 2016;20:17. doi: 10.1186/s40824-016-0062-6. [PMC free article] [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [103] Tidjani, A. “Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions.” *Polym. Degrad. Stab.* 2000, 68, 465–469. [CrossRef]

- [104]. Yang, B.-X.; Pramoda, K.P.; Xu, G.Q.; Goh, S.H. Mechanical Reinforcement of Polyethylene Using Polyethylene-Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes. *Adv. Funct. Mater.* 2007, 17, 2062–2069. [CrossRef]
- [105]. Vu-Bac, N.; Areias, P.; Rabczuk, T. A multiscale multisurface constitutive model for the thermo-plastic behavior of polyethylene. *Polymers* 2016, 105, 327–338. [CrossRef]
- [106]. Salmoria, G.V.; Fancello, E.A.; Roesler, C.R.M.; Dabbas, F. Functional graded scaffold of HDPE/HA prepared by selective laser sintering: Microstructure and mechanical properties. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2012, 65, 1529–1534. [CrossRef]
- [107]. Wang, Q.; Gao, J.; Wang, R.; Hua, Z. Mechanical and rheological properties of HDPE/graphite composite with enhanced thermal conductivity. *Polym. Compos.* 2001, 22, 97–103. [CrossRef]
- [108]. Visco, A.; Yousef, S.; Galtieri, G.; Nocita, D.; Pistone, A.; Njuguna, J. Thermal, Mechanical and Rheological Behaviors of Nanocomposites Based on UHMWPE/Paraffin Oil/Carbon Nanofiller Obtained by Using Different Dispersion Techniques. *JOM* 2016, 68, 1078–1089. [CrossRef]
- [109]. Feng, M.; Pan, Y.; Zhang, M.; Gao, Q.; Liu, C.; Shen, C.; Liu, X. Largely improved thermal conductivity of HDPE composites by building a 3D hybrid fillers network. *Compos. Sci. Technol.* 2021, 206, 108666. [CrossRef]
- [110]. Debelak, B.; Lafdi, K. Use of exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properties. *Carbon* 2007, 45, 1727–1734. [CrossRef]
- [111]. Sengupta, R.; Bhattacharya, M.; Bandyopadhyay, S.; Bhowmick, A.K. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. *Prog. Polym. Sci.* 2011, 36, 638–670. [CrossRef]
- [112]. Dao, T.D.; Jeong, H.M. Graphene prepared by thermal reduction–exfoliation of graphite oxide: Effect of raw graphite particle size on the properties of graphite oxide and graphene. *Mater. Res. Bull.* 2015, 70, 651–657. [CrossRef]
- [113]. Cai, M.; Thorpe, D.; Adamson, D.H.; Schniepp, H.C. Methods of graphite exfoliation. *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 24992–25002. [CrossRef]
- [114]. AlMaadeed, M.A.; Labidi, S.; Krupa, I.; Karkri, M. Effect of expanded graphite on the phase change materials of high density polyethylene/wax blends. *Thermochim. Acta* 2015, 600, 35–44. [CrossRef]

- [115]. Chen, G.-H.; Wu, D.-J.; Weng, W.-G.; Yan, W.-L. Preparation of polymer/graphite conducting nanocomposite by intercalation polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 82, 2506–2513. [CrossRef]
- [116]. Li, B.; Zhong, W.-H. Review on polymer/graphite nanoplatelet nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 2011, 46, 5595–5614. [CrossRef]
- [117]. Wakabayashi, K.; Brunner, P.J.; Masuda, J.; Hewlett, S.A.; Torkelson, J.M. Polypropylene-graphite nanocomposites made by solid-state shear pulverization: Effects of significantly exfoliated, unmodified graphite content on physical, mechanical and electrical properties. *Polymer* 2010, 51, 5525–5531.
- [118]. Zheng, W.; Lu, X.; Wong, S.-C. Electrical and mechanical properties of expanded graphite-reinforced high-density polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 91, 2781–2788.
- [119]. She, Y.; Chen, G.; Wu, D. Fabrication of polyethylene/graphite nanocomposite from modified expanded graphite. *Polym. Int.* 2007, 56, 679–685.
- [120]. Li, Y.-C.; Chen, G.-H. HDPE/expanded graphite nanocomposites prepared via masterbatch process. *Polym. Eng. Sci.* 2007, 47, 882–888.
- [121]. Lu, J.-R.; Weng, W.-G.; Chen, X.-F.; Wu, D.-J.; Wu, C.-L.; Chen, G.-H. Piezoresistive Materials from Directed Shear-Induced Assembly of Graphite Nanosheets in Polyethylene. *Adv. Funct. Mater.* 2005, 15, 1358–1363.
- [122]. Chen, G.; Chen, X.; Wang, H.; Wu, D. Dispersion of graphite nanosheets in polymer resins via masterbatch technique. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 103, 3470–3475.
- [123]. Krupa, I. Chodak Physical properties of thermoplastic/graphite composites. *Eur. Polym. J.* 2001, 37, 2159–2168.
- [124]. Djebara, Y.; El Moumen, A.; Kanit, T.; Madani, S.; Imad, A. Modeling of the effect of particles size, particles distribution and particles number on mechanical properties of polymer-clay nanocomposites: Numerical homogenization versus experimental results. *Compos. Part B Eng.* 2016, 86, 135–142.
- [125]. Hubert, P.J.; Kathiresan, K.; Wakabayashi, K. Filler exfoliation and dispersion in polypropylene/as-received graphite nanocomposites via cryogenic milling. *Polym. Eng. Sci.* 2011, 51, 2273–2281.

- [126]. Okhlopkova, A.A.; Borisova, R.V.; Okhlopkova, T.A.; Nikiforov, L.A. Structure and Friction Behavior of UHMWPE/Inorganic Nanoparticles. *Key Eng. Mater.* 2015, 670, 69–75.
- [127]. Heo, S.I.; Yun, J.C.; Oh, K.S.; Han, K.S. Influence of particle size and shape on electrical and mechanical properties of graphite reinforced conductive polymer composites for the bipolar plate of PEM fuel cells. *Adv. Compos. Mater.* 2006, 15, 115–126.
- [128]. Jiang, X.; Drzal, L.T. Multifunctional high density polyethylene nanocomposites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets 1: Morphology and mechanical properties. *Polym. Compos.* 2009, 31, 1091–1098.
- [129]. Visco, A.; Yousef, S.; Scolaro, C.; Espro, C.; Cristani, M. Tribological Behavior of Nanocomposites Based on UHMWPE Aged in Simulated Synovial Fluid. *Polymers* 2018, 10, 1291.
- [130]. Yousef, S.; Visco, A.; Galtieri, G.; Njuguna, J. Wear Characterizations of Polyoxymethylene (POM) Reinforced with Carbon Nanotubes (POM/CNTs) Using the Paraffin Oil Dispersion Technique. *JOM* 2016, 68, 288–299.
- [131]. Catauro, M.; Scolaro, C.; Poggetto, G.D.; Pacifico, S.; Visco, A. Wear Resistant Nanocomposites Based on Biomedical Grade UHMWPE Paraffin Oil and Carbon Nano-Filler: Preliminary Biocompatibility and Antibacterial Activity Investigation. *Polymers* 2020, 12, 978.
- [132]. Yousef, S.; Visco, A.; Galtieri, G.; Nocita, D.; Espro, C. Wear behaviour of UHMWPE reinforced by carbon nanofiller and paraffin oil for joint replacement. *Mater. Sci. Eng. C* 2017, 73, 234–244.
- [133]. Wang, L.; Hong, J.; Chen, G. Comparison study of graphite nanosheets and carbon black as fillers for high density polyethylene. *Polym. Eng. Sci.* 2010, 50, 2176–2181.
- [134]. Bassiouny, R.; Ali, M.R.; Hassan, M.K. An idea to enhance the thermal performance of HDPE pipes used for ground-source applications. *Appl. Therm. Eng.* 2016, 109, 15–21.
- [135]. Das, T.K.; Prusty, S. Graphene-Based Polymer Composites and Their Applications. *Polym. Technol. Eng.* 2013, 52, 319–331.
- [136]. De Domenico, D.; Ricciardi, G.; Infanti, S.; Benzoni, G. Frictional Heating in Double Curved Surface Sliders and Its Effects on the Hysteretic Behavior: An Experimental Study. *Front. Built Environ.* 2019, 5.

- [137]. De Domenico, D.; Ricciardi, G.; Benzoni, G. Analytical and finite element investigation on the thermo-mechanical coupled response of friction isolators under bidirectional excitation. *Soil Dyn. Earthq. Eng.* 2018, 106, 131–147.
- [138]. Liu, F.; Wang, Y.; Li, K.; Jiang, L.; Wang, X.; Shao, X.; Zhang, B.; Cui, F. Graphene Oxide/Ultrahigh MolecularWeight Polyethylene Composites: Ball-Milling Preparation Mechanical Performance and Biocompatibility Effects. *Am. J. Biomed. Sci. Eng.* 2015, 1, 51–57. Available online: www.aascit.org/journal/ajbse (accessed on 20 March 2021).
- [139]. Lorenzo-Bonet, E.; Hernandez-Rodriguez, M.; Perez-Acosta, O.; De La Garza-Ramos, M.; Contreras-Hernandez, G.; Juarez- Hernandez, A. Characterization and tribological analysis of graphite/ultra high molecular weight polyethylene nanocomposite films. *Wear* 2019, 426–427, 195–203.
- [140]. Gu, X.; Wang, Y.; Jiang, Y.; Liu, M.; Fu, Q.; Zhang, J. High impact performance induced by a synergistic effect of heteroepitaxy and oriented layer-unoriented layer alternated structure in iPP/HDPE injection molded part. *Polymers* 2019, 175, 206–214.
- [141] H. Breme, V. Biehl, N. Reger, E. Gawalt, Chap. 1c Metallic biomaterials: titanium and titanium alloys, in *Handbook of biomaterial properties*, Springer, New York, USA 2016
- [142] D.L.P. Macuvele, J. Nones, J.V. Matsinhe, M.M. Lima, C. Soares, M.A. Fiori, H. G. Riella, *Mater. Sci. Eng. C* 2017 76 1248–1262
- [143] J. A. Tamayo, M. Riascos, C. A. Vargas, L. M. Baena, *Heilyon* 2021 7 e06892
- [144] H. Barber, C. N. Kelly, B. Abar, N. Allen, S. B. Adams, K. Gall, *Biotribology* 2021 26 100167
- [145] M. Merola, S. Affatato, *Materials* 2019 12(3):495.
- [146] G. Ç. Efe, E. Yenilmez, .I. Altinsoy, S. Türk, C. Bindal, *Surface Coatings Technology* 2021 DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127091
- [147] J. P. Hung, J. S. Wu, A comparative study on wear behavior of hip prosthesis by finite element simulation. *Biomed Eng. Appl. Basis Commun.* 2002 14(04):139–48.
- [148] A. Ruggiero, A. Sicilia, *Tribology International* 2020 142 105993
- [149] X. Zhang, K. Chen, L. Xu, J. Qi, Y. Luo, D. Zhan, *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 2019 DOI: 10.1177/0892705719881180

- [150] Arcam A.B. Welcome to Manufacturing Unbound. Available online: <http://www.arcam.com/wp-content/uploads/arcamebm-corp.pdf> (accessed on 23 May 2021).
- [151] P. Aliprandi, F. Giudice, E. Guglielmino, A. Sili, *Metals* 2019 9 1207
- [152] A. Visco, A. Grasso, D.C. Carbone, G. Recca, A. Pistone, *Polymers* 2021 13 975
- [153] S. Yousef, A. Visco, G. Galtieri, D. Nocita, C. Espro, *Mater. Sci. Eng. C* 2017 73:234-244.
- [154] K. S. Morley, P. B. Webb, N. V. Tokareva, A. P. Krasnov, V. K. Popov, J. Zhang, C. J. Roberts, S. M. Howdle, *Eur Polym J* 2007, 43, 307.
- [155] N. A. Patil, J. Njuguna, *Eur Polym J* 2020, 125, 109529.
- [156] A. Visco, E. Richaud, C. Scolaro, *Polym Degrad Stab* 2021, 189, 109605.
- [157] A. Visco A, S. Yousef, C. Scolaro, C. Espro, M. Cristani, *Polymer* 2018, 10, 1291.
- [158] A. Visco, N. Campo, V. Brancato, M. Trimarchi, *Int J Polym Anal Charact* 2013, 18, 545.
- [159] M. Hussain, R. A. Naqvi, N. Abbas, S. M. Khan, S. Nawaz, A. Hussain, N. Zahra, M. W. Khalid, *Polymer* 2020, 2, 323.
- [160] M. Zhang, J.-Y. Wang, J. Su, J.-J. Wang, S.-T. Yan, C. Y. Luan, C. K. Cheng, *Polymer* 2021, 13, 1847.
- [161] A. Visco, S. Yousef, G. Galtieri, D. Nocita, A. Pistone, J. Njuguna, *JOM* 2016, 68, 1078.
- [162] M. J. Martínez-Morlanes, P. Castell, V. Martínez-Nogués, M. T. Martinez, P. J. Alonso, J. A. Puértolas, *Compos Sci Technol* 2011, 71, 282.
- [163] M. Catauro, F. Barrino, C. Scolaro, A. Visco, *Macromol Symp* 2020, 389, 1900055.
- [164] E. Lorenzo-Bonet, M. A. L. Hernandez-Rodriguez, O. Perez- Acosta, M. A. De la Garza-Ramos, G. Contreras-Hernandez, A. Juarez-Hernandez, *Wear* 2019, 426–427, 195.
- [165] J. Gu, N. Li, L. Tian, Z. Lv, Q. Zhang, *RSC Adv* 2015, 5, 36334.
- [166] X. Li, F. Yue, W. Pang, J. Wu, B. Kong, *Fuller Nanotub Carbon Nanostruct* 2019, 27, 459.
- [167] W. Pang, Z. Ni, J. Wu, Y. Zhao, *Appl Surf Sci* 2018, 434, 273.
- [168] G. Huang, Z. Ni, G. Che, Y. Zhao, *Int J Polym Sci* 2016, 2016, 1.
- [169] J. Abdi, M. Vossoughi, N. M. Mahmoodi, I. Alemzadeh, *Chem Eng J* 2017, 326, 1145.
- [170] S. Suñe, N. Emami, *Tribol Mater Surf Interfaces* 2014, 8, 1.

- [171] Z. Tai, Y. Chen, Y. An, X. Yan, Q. Xue, *Tribol Lett* 2012, 46, 55.
- [172] Y. Chen, Y. Qi, Z. Tai, X. Yan, F. Zhu, Q. Xue, *Eur Polym J* 2012, 48, 1026.
- [173] C. Nayak, K. Balan, *J Appl Polym Sci* 2021, 138, 51275.
- [174] X. Chen, S. Zhang, L. Zhang, P. Zhu, G. Zhang, *Polymer* 2021, 13, 482.
- [175] S. A. Haddadi, A. R. Saadatabadi, A. Kheradmand, M. Amini, M. Ramezanzadeh, *J Appl Polym Sci* 2019, 136, 47796.
- [176] I. K. Aliyu, A. S. Mohammed, A. Al-Qutu, *Polym Compos* 2019, 40, E1301.
- [177] N. H. Shahemi, S. Liza, Y. Sawa, T. Morita, K. Fukuda, Y. Yaakob, *Polym Adv Technol* 2021, 32, 4263.
- [178] H. Dong, W. Shi, T. Bell, *Wear* 1999, 225–229, 146.
- [179] X. Zhang, K. Chen, L. Xu, J. Qi, Y. Luo, D. Zhan, *J Thermoplast Compos Mater* 2019, 32, 1.
- [180] H. Barber, C. N. Kelly, B. Abar, N. Allen, S. B. Adams, K. Gall, *Biotribology* 2021, 26, 100167.
- [181] M. Merola, S. Affatato, *Materials* 2019, 12, 495.
- [182] A. Wilk, D. Szypulska-Koziarska, B. Wiszniewska, *Postepy Hig Med Dosw* 2017, 71, 850.
- [183] L. E. Murr, S. M. Gaytan, E. Martinez, F. Medina, R. B. Wicker, *Int J Biomater* 2012, 2012, e245727.
- [184] A. Grasso presented at POLCOM Conf. 2021, Bucharest, Romania, November 2021. Work accepted at: A. Visco, A. Grasso, C. Scolaro, H. Belhamdi, A. Sili, *Macromolecular Symposia* (manuscript number masy.202100294).
- [185] A. P. Harsha, T. J. Joyce, *Proc Inst Mech Eng Part H J Eng Med* 2011, 225, 948.
- [186] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J Am Chem Soc* 1958, 80, 1339.
- [187] V. C. Souza, J. E. Oliveira, S. J. G. Lima, L. B. Silva, *Macromol Symp* 2014, 344, 8.
- [188] P. Aliprandi, F. Giudice, E. Guglielmino, A. Sili, *Metals* 2019, 9, 1207.
- [189] S. Yousef, A. Visco, G. Galtieri, D. Nocita, C. Espro, *Mater Sci Eng C* 2017, 73, 234.
- [190] M. R. Esfahani, E. M. Languri, M. R. Nunna, *Int Commun Heat Mass Transf* 2016, 76, 308.
- [191] M. Gijare, S. Chaudhari, S. Ekar, A. Garje, *ES Mater Manuf* 2021, 14, 110.
- [192] Z. Yang, Z. Guo, Z. Yang, C. Wang, C. Yuan, *Tribol Int* 2021, 153, 106629.

- [193] R. Siburian, H. Sihotang, S. Lumban Raja, M. Supeno, C. Simanjuntak, *Orient J Chem* 2018, 34(1), 182.
- [194] X. Ma, M. Chen, B. Chen, Z. Meng, Y. Wang, A. C. S. Sustain, *Chem Eng* 2019, 7, 19732.
- [195] F. Farivar, P. Lay Yap, R. U. D. Karunagaran, *Losic C* 2021, 7, 41.
- [196] H. M. A. Hassan, A. Tolba, E. S. El-Sharkawy, *Front Sci Res Technol* 2020, 1, 57.
- [197] A. Kaniyoor, S. Ramaprabhu, *AIP Adv* 2012, 2, 032183.
- [198] L. Xu, L. Cheng, *J Nanomater* 2013, 2013, e731875.
- [199] R. Muzyka, S. Drewniak, T. Pustelny, M. Sajdak, L. Drewniak, *Materials*. 2021, 14, 769.
- [200] R. Muzyka, S. Drewniak, T. Pustelny, M. Chrubasik, G. Gryglewicz, *Materials*. 2018, 11, 1050.
- [201] B. Kouini, H. Belhamdi, *Carbon Nanostructures*. Springer Nature, Switzerland AG 2019, pp. 231-257.
- [202] W. Pang, Z. Ni, G. Chen, G. Huang, H. Huang, Y. Zhao, *RSC Adv* 2015, 5, 63063.
- [203] S. Kamal, F. Khan, H. Kausar, M. S. Khan, A. Ahmad, S. Ishraque Ahmad, M. Asim, W. Alshitari, S. A. A. Nami, *Polym Compos* 2020, 41, 3758.
- [204] P. Aliprandi, F. Giudice, E. Guglielmino, G. La Rosa, A. Sili, *Metall Ital* 2019, 6, 18.
- [205] Y. Fan, W. Tian, Y. Guo, Z. Sun, J. Xu, *Adv Mater Sci Eng* 2016, 2016, 1.
- [206] F. Trevisan, F. Calignano, A. Aversa, G. Marchese, M. Lombardi, S. Biamino, D. Ugues, D. Manfredi, *J Appl Biomater Funct Mater* 2018, 16, 57.
- [207] I. Hutchings, P. Shipway, *Tribology*, 2nd ed., Elsevier, Butterworth-Heinemann 2017.

FINE