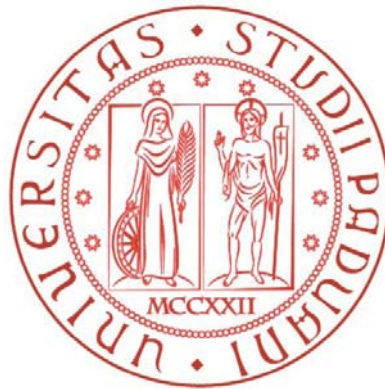


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di Laurea Specialistica in Bioingegneria



**CARATTERIZZAZIONE MECCANICA DI
FILM CERAMICI PER APPLICAZIONI
BIOMEDICHE OTTENUTI TRAMITE
TECNICA “Pulsed Plasma Deposition”**

Laureando:

Matteo Berni

Relatore:

Prof. Piero G. Pavan

Tutor Aziendale:

Prof. Nicola F. Lopomo

Sessione di Aprile

Anno Accademico 2014 – 2015

Indice

Capitolo 1. Outline

1.1	Introduzione	1
1.2	Ipotesi ed obiettivi principali	1
1.3	Realizzazione del progetto	2
1.4	Schema della tesi	3

Capitolo 2. Background

2.1	Le articolazioni	5
2.1.1	Tessuti costituenti le articolazioni	5
2.1.1.1	Tessuto osseo	6
2.1.1.2	Tessuto cartilagineo e legamentoso	6
2.1.2	Principali articolazioni coinvolte nel movimento	6
2.1.2.1	Anatomia del Ginocchio	6
2.1.2.2	Anatomia dell'Anca	8
2.2	Articolazioni: Problematica Clinica	10
2.2.1	Lesioni Traumatiche	10
2.2.1.1	Lesioni traumatiche del ginocchio	10
2.2.1.2	Lesioni traumatiche dell'anca	12
2.2.2	Lesioni di natura degenerativa	13
2.2.2.1	Osteoartrosi	13

	2.2.2.2	Osteocondrosi	14
	2.2.2.3	Artrite reumatoide	14
	2.2.2.4	Osteoporosi	15
2.3		Protesi articolari: Stato dell'arte	15
	2.3.1	Materiali	16
	2.3.1.1	Metalli	16
	2.3.1.2	Materiali ceramici	17
	2.3.1.3	Polimeri	18
	2.3.2	Tipologie di accoppiamenti impiegati in protesica	18
	2.3.2.1	Accoppiamento metallo-metallo	18
	2.3.2.2	Accoppiamento ceramica-ceramica	19
	2.3.2.3	Accoppiamento metallo- <i>UHMWPE</i>	20
	2.3.2.4	Accoppiamento ceramica- <i>UHMWPE</i>	21
2.4		Revisione di impianti protesici	21
	2.4.1	Cause di fallimento dell'impianto	22
	2.4.1.1	Degrado delle componenti polimeriche	23
	2.4.2	Osteolisi	24
	2.4.3	Mobilizzazione asettica	25
2.5		Soluzioni per ridurre il degrado delle componenti protesiche	26
2.6		Tribologia	27
	2.6.1	Attrito	27
	2.6.2	Struttura e tessitura superficiale	29

2.6.3	Usura	30
2.6.4	Contatto tra superfici protesiche	32
2.6.5	Carichi agenti sulle articolazioni	33
2.6.6	Lubrificazione	35
2.7	Valutazione delle proprietà tribologiche degli impianti protesici	38
2.8	Analisi agli elementi finiti (<i>FEA</i>) in ambito articolare – protesico	39

Capitolo 3. Materiali & Metodi

3.1	Pulsed Plasma Deposition (<i>PPD</i>)	41
3.1.1	Feedback e parametri di deposizione	42
3.1.2	Processo di deposizione	43
3.1.3	Deposizione di film sottili: zirconia	44
3.1.3.1	Materiali costituenti target e substrato	44
3.1.3.2	Fasi preliminari	45
3.1.3.3	Parametri caratterizzanti le deposizioni	45
3.2	Caratterizzazione morfologica dei ricoprimenti	46
3.2.1	Microscopia a Forza Atomica (<i>AFM</i>)	47
3.2.1.1	Misurazione di rugosità e spessore dei ricoprimenti	48
3.2.2	Contact Angle Digidrop	48
3.3	Caratterizzazione tribologica dei ricoprimenti	49

3.3.1	Protocollo test tribologici	50
3.3.1.1	Sterilizzazione	50
3.3.1.2	Posizionamento	51
3.3.1.3	Parametri caratteristici test tribologici	51
3.3.2	Tipologie di test	53
3.3.2.1	Lubrificanti utilizzati	53
3.3.2.2	Test per caratterizzazione iniziale dei ricoprimenti	53
3.3.2.3	Test di validazione film a pressione ottimale	54
3.3.3	Pressioni di contatto generate	54
3.3.4	Misurazione attrito e usura	56
3.3.4.1	Rilevazione coefficiente di attrito	56
3.3.4.2	Misurazione del tasso di usura dell'inserto polimerico	57
3.4	Caratterizzazione materiali tramite nanoindentazione	59
3.4.1	Indentatore <i>Berkovich</i>	60
3.4.2	Metodi per estrapolazione dati da curve di nanoindentazione	61
3.4.2.1	Contatto hertziano alla base del metodo <i>Oliver-Pharr</i>	61
3.4.2.2	Metodo di <i>Oliver-Pharr</i>	64
3.4.2.3	Modello visco-elasto-plastico (<i>VEP</i>)	65
3.4.3	Valutazione delle proprietà meccaniche degli inserti <i>UHMWPE</i>	67

3.4.3.1	Procedura per eliminare l'influenza della rugosità	67
3.4.3.2	Carichi e tempi di applicazione	68
3.4.3.3	Valutazione fenomeno di "nose" e creep primario	69
3.4.4	Valutazione delle proprietà meccaniche delle componenti titanio	70
3.4.5	Valutazione proprietà meccaniche complesso titanio-film ZrO_2 . .	71
3.5	Modellazione <i>FEM</i> dei test di caratterizzazione meccanica	73
3.5.1	Simulazione prova di nanoindentazione su <i>UHMWPE</i>	73
3.5.2	Simulazione prova di nanoindentazione su titanio	76
3.5.3	Simulazione prova di nanoindentazione su titanio-film ZrO_2	77
3.5.4	Simulazione prova di tribologia	78

Capitolo 4. Risultati e Discussione

4.1	Caratterizzazione morfologica dei ricoprimenti	83
4.1.1	Spessore	83
4.1.2	Rugosità	84
4.1.3	Angolo di contatto	85
4.1.4	Considerazioni sulla morfologia dei ricoprimenti	86
4.2	Caratterizzazione tribologica dei ricoprimenti	88
4.2.1	Caratterizzazione preliminare	88
4.2.1.1	Prove a secco	88

4.2.1.2	Prove in acqua deionizzata	91
4.2.1.3	Prove in soluzione fisiologica	93
4.2.1.4	Prove in siero bovino	95
4.2.1.5	Considerazioni riguardo scelta pressione ottimale	97
4.2.2	Caratterizzazione a lunga distanza	98
4.2.2.1	Prove a secco	98
4.2.2.2	Prove in siero bovino	101
4.3	Proprietà meccaniche degli inserti in <i>UHMWPE</i>	104
4.3.1	Esaurimento del creep primario	104
4.3.2	Influenza del tempo di carico sulle curve di indentazione	106
4.3.3	Influenza di creep, <i>nose</i> e velocità sui parametri di <i>UHMWPE</i>	108
4.3.3.1	Metodo <i>Oliver-Pharr</i>	108
4.3.3.2	Modello visco-elasto-plastico (<i>VEP</i>)	111
4.3.3.3	Confronto tra metodo <i>Oliver-Pharr</i> e modello <i>VEP</i>	115
4.3.3.4	Considerazioni finali su <i>UHMWPE</i>	117
4.4	Proprietà meccaniche dei substrati in titanio	117
4.4.1	Influenza della velocità di carico sui parametri del titanio	119
4.5	Proprietà meccaniche dei film ceramici	121
4.6	<i>FEA</i> del test di nanoindentazione su <i>UHMWPE</i>	123

4.7	<i>FEA</i> del test di nanoindentazione su titanio	125
4.8	<i>FEA</i> del test di nanoindentazione su titanio-film ZrO_2	126
4.9	<i>FEA</i> del test di tribologia	128

Capitolo 5. Conclusioni

5.1	Morfologia dei ricoprimenti	131
5.2	Proprietà tribologiche dei film	131
5.3	Proprietà meccaniche di inserti polimerici e metallici	131
5.4	Proprietà meccaniche dei film ceramici	132
5.5	Analisi <i>FE</i> dei test meccanici di caratterizzazione	132
5.6	Considerazioni finali	132

Bibliografia	135
-------------------------------	-----

Capitolo 1

Outline

1.1 Introduzione

Come conseguenza dell'aumento dell'aspettativa di vita, del livello di attività e funzione richiesta e della diminuzione dell'età media dei pazienti sottoposti a ricostruzione articolare, le attuali componenti protesiche presentano delle limitazioni dovute alla loro longevità intrinseca.

Il progetto generale in cui si inserisce questo specifico lavoro di tesi scaturisce quindi dalla reale necessità di innovazione nel campo della ricostruzione protesica al fine di consentire un miglioramento dell'attuale stato dell'arte in termini di materiali impiegati, proponendo soluzioni con elevate proprietà meccaniche ed anti-usura e limitando comunque i costi relativi alla loro produzione.

Come riportato nell'introduzione, esistono differenti soluzioni al problema dell'usura negli accoppiamenti protesici, le quali variano a seconda dei materiali utilizzati e del procedimento con il quale essi vengono ottenuti.

1.2 Ipotesi ed obiettivi principali

In questo lavoro di tesi si è andati nello specifico a considerare la possibilità di ricoprire il materiale metallico attualmente utilizzato nelle componenti protesiche mediante film sottili di materiale ceramico realizzato per mezzo di una metodologia innovativa, la *Pulsed Plasma Deposition (PPD)*.

L'obiettivo principale del presente lavoro è stato quindi quello di andare a caratterizzare dal punto di vista meccanico e, soprattutto, tribologico i ricoprimenti ottenuti mediante *PPD* al fine di valutarne il comportamento ad usura in accoppiamento con polietilene ad altissimo peso molecolare (*UHMWPE*). Nello specifico sono stati valutati film di zirconia depositati su lega di titanio.

La prospettiva utilizzata in questo progetto ed indirizzata ad affrontare il problema dell'usura è stata ampia ed ha considerato sia la verifica sperimentale di come la presenza di film ceramici modifichi le proprietà fondamentali dei materiali impiegati sia la simulazione del loro comportamento tribologico mediante analisi agli elementi finiti (*FEA*).

1.3 Realizzazione del progetto

Il lavoro di tesi è partito dall'ipotesi di migliorare le proprietà tribologiche delle attuali componenti protesiche realizzate in lega di titanio (*i.e. Ti4Al6V*) mediante la deposizione di film sottili di materiale ceramico (*i.e. ossido di zirconio*). Nello specifico, la realizzazione del film sottile in ossido di zirconio (*i.e. zirconia*) è stata ottenuta tramite tecnica *Pulsed Plasma Deposition (PPD)*. Tale tecnica consente la creazione di rivestimenti duri nanostrutturati e presenta, se paragonata alle attuali tecniche di deposizione sottovuoto, elevati tassi di deposizione media traducibili nella formazione continua e regolare di film altamente adesivi. Al fine di determinare quale fosse la pressione di deposizione che garantisse migliori proprietà al ricoprimento sono state effettuate molteplici deposizioni variando la quantità di gas presente in camera.

Come riportato nei materiali e metodi, esistono differenti parametri che vanno ad influenzare le caratteristiche del film sottile realizzato, tra i quali uno dei principali risulta essere la pressione di deposizione. Al fine di determinare quale fosse la pressione di deposizione ottimale che garantisse migliori proprietà al ricoprimento, sono state effettuate molteplici deposizioni variando la quantità di gas di processo presente in camera. I materiali ottenuti hanno definito la base di partenza per le caratterizzazioni meccaniche realizzate in questo lavoro. Conseguentemente sono infatti stati condotti test al fine di verificare l'efficacia dei film ottenuti, principalmente attraverso misura delle proprietà tribologiche (attrito e tasso di usura) e meccaniche (durezza e modulo elastico).

Essenziale risulta la tipologia di prove sperimentali impiegate in questo lavoro di caratterizzazione. I test tribologici sono stati eseguiti utilizzando un tribometro commerciale (*CSM Instruments*) che, attraverso la configurazione sfera in titanio ricoperta contro inserto polimerico (*UHMWPE*), ha consentito di valutare il coefficiente di attrito generato attraverso la deformazione di un braccio elastico collegato alla punta del tribometro. Per ottenere una stima dei tassi di usura si è fatto ricorso a profilometro *Surtronic 25 (Taylor-Hobson)* in grado di determinare tale grandezza a partire dal profilo di una sezione trasversale della traccia di usura generata.

In riferimento alla valutazione delle proprietà meccaniche dei materiali utilizzati, e non solo dei ricoprimenti ottenuti, di notevole importanza è stato l'utilizzo di *Nanoindentation Tester NHT (CSM Instruments)* che, attraverso il continuo monitoraggio di forza e spostamento subito da una sonda (*Berkovich tip*) vincolata a penetrare la superficie, ha permesso di ottenere una stima delle proprietà meccaniche dei rispettivi campioni.

Al fine di valutare alcune tra le caratteristiche fondamentali degli inserti polimerici, come viscosità e creep, oltre al metodo di analisi delle curve di nano indentazione direttamente implementato nella strumentazione (metodo di *Oliver-Pharr [1]*) è stato adottato il modello visco-elasto-plastico sviluppato e validato da *Oyen et al.[2-3]*, per il quale i parametri di interesse sono stati ottenuti attraverso stima a minimi quadrati non lineari implementata in *Matlab R2014a (The Mathworks)*. Per quanto riguarda l'analisi del creep nel *UHMWPE* sono stati condotti test di indentazione preliminari al fine di estrapolare, tramite predizione con serie di *Prony* a due termini, quali fossero le tempistiche necessarie per esaurire i fenomeni viscosi.

Infine, parallelamente alle prove sperimentali, sono state condotte simulazioni agli elementi finiti, tramite *Abaqus/CAE 6.13-4 (Dassault Systèmes)*, con lo scopo di sviluppare modelli dei materiali impiegati e di simulare le tipologie di test affrontate ottenendo, in particolar modo per i test tribologici, informazioni relative a come la presenza del ricoprimento su titanio alteri lo stato tensionale indotto nel substrato polimerico.

1.4 Schema della tesi

Il percorso espositivo adottato in questa tesi parte da un'analisi dello stato dell'arte dei problemi articolari e degli impianti protesici adottati in conseguenza fino a giungere, passando attraverso il procedimento adottato per la loro realizzazione e caratterizzazione, agli eventuali benefici apportati dalla presenza di ricoprimenti in termini di usura della componente polimerica. In particolare, seguendo lo sviluppo del progetto, gli aspetti specifici trattati nei capitoli sono stati:

- **Background.** Il capitolo introduttivo riporta l'analisi delle problematiche che affliggono maggiormente le articolazioni di anca e ginocchio con conseguente report sullo stato dell'arte degli impianti protesici, sia a livello di materiali impiegati che di problematiche conseguenti al loro utilizzo *in vivo*.
- **Materiali e Metodi.** Nel capitolo successivo vengono riportati i test eseguiti sulle componenti metalliche ricoperte e polimeriche, al fine di caratterizzarli a livello meccanico, e gli accorgimenti adottati all'interno della singola prova al fine di analizzare nel miglior modo possibile gli aspetti ed i fenomeni principali che hanno avuto luogo e che distinguono i singoli materiali.
- **Risultati e Discussione.** Questo la valutazione derivante dall'analisi degli output sperimentali in merito alla caratterizzazione delle componenti protesiche analizzate e dei ricoprimenti adottati e loro validazione tramite simulazioni agli elementi finiti (*FEM*).
- **Conclusioni.** Infine vengono riportate le evidenze principali derivanti dalle analisi effettuate e considerazioni riguardanti eventuali benefici apportati dalla presenza di ricoprimenti sulle componenti protesiche.

Capitolo 2

Background

2.1 Le articolazioni

La quasi totalità dei movimenti che il corpo umano è generalmente in grado di compiere è resa possibile dalla presenza delle articolazioni. Le articolazioni, comunemente intese come punti di giunzione tra elementi ossei, sono in grado di consentire spostamenti, sia planari che rotativi, di entità variabile [4]. In senso più ampio il termine viene applicato non solo alla componente ossea ma a tutto il complesso di strutture situate nell'intorno biologico. In riferimento all'entità dei movimenti, le articolazioni si suddividono in:

- **articolazioni immobili**, le quali posseggono solo una mobilità virtuale, non hanno cavità e le loro superfici articolari sono separate da uno spessore variabile di tessuto fibro-cartilagineo.
- **articolazioni mobili**, caratterizzate principalmente dall'aver una cavità posta fra i due capi articolari grazie alla quale le superfici articolari possono scorrere una sull'altra.

2.1.1 Tessuti costituenti le articolazioni

Le funzionalità garantite dalle articolazioni sono conseguenti al contributo di una grande varietà di tessuti, ognuno dei quali risulta essere essenziale ai fini dell'omogeneità del particolare atto motorio che l'articolazione stessa permette di compiere.

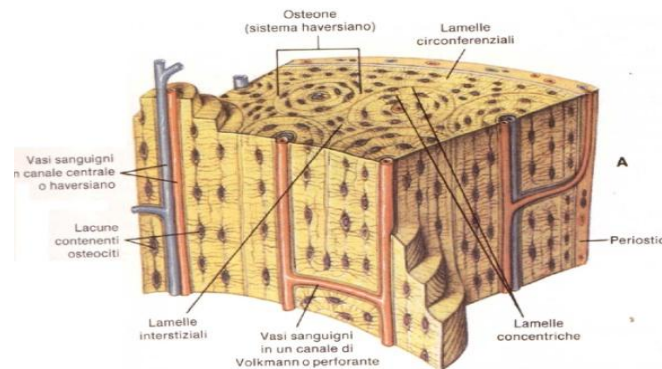


Fig.2.1. Organizzazione del tessuto osseo [5].

Oltre al tessuto osseo (*Fig.2.1*), i principali attori coinvolti nel complesso articolare risultano essere le cartilagini articolari ed i tessuti legamentosi.

2.1.1.1 Tessuto osseo

Il principale attore coinvolto nel sostegno strutturale del corpo umano è il tessuto osseo. Questo tessuto, di natura connettiva, si distingue per la durezza e le caratteristiche di resistenza alle sollecitazioni che derivano dalla presenza, a livello intracellulare, di grandi quantità di sali minerali - maggiormente fosfati di calcio - i quali svolgono anche un importante funzione metabolica fungendo da riserva di calcio e fosforo per l'intero organismo [5].

2.1.1.2 Tessuto cartilagineo e legamentoso

La cartilagine è assimilabile ad un sottile strato di tessuto connettivo che ricopre la parte terminale delle ossa permettendo il loro scorrimento relativo a livello di interfaccia articolare. La cartilagine risulta prevalentemente composta da *condrociti* immersi in una matrice formata da fibre di collagene e proteoglicani che garantisce una struttura di sostegno dotata di particolari proprietà funzionali come resistenza alla tensione ed elasticità. La morbidezza e lo spessore di questo tessuto determinano le caratteristiche di assorbimento delle sollecitazioni e la mobilità dell'articolazione stessa.

Per tessuto legamentoso si intende un complesso di strutture, composte da tessuto connettivo fibroso e da una quantità di fibre elastiche, che innestandosi in particolari punti di giunzione su più elementi ossei ha il compito di fissare, trattenere ed ancorare le stesse in una determinata posizione, al fine di limitarne l'entità e l'ampiezza di movimenti. Tra le fibre che costituiscono i legamenti vi sono terminazioni nervose adibite al continuo feedback, verso i centri nervosi, di informazioni relative a stato tensionale e spaziale.

2.1.2 Principali articolazioni coinvolte nel movimento

Nonostante la presenza di molteplici e svariati accoppiamenti articolari all'interno del corpo umano, due risultano essere sostanzialmente quelle di maggior utilizzo ed importanza nella vita quotidiana poiché legate al concetto stesso di deambulazione: l'articolazione d'anca e l'articolazione di ginocchio.

2.1.2.1 Anatomia del Ginocchio

Il ginocchio (*Fig.2.2*) risulta essere costituito da due principali articolazioni: una tra femore e tibia (i.e. articolazione tibio-femorale in cui sia articolano due giunti condiloidei con i corrispondenti menischi) ed una tra rotula e femore (i.e. articolazione patello-femorale).

I principali elementi ossei costituenti questa articolazione sono:

- **femore:** è l'osso di maggiori dimensioni presente nel corpo umano ed è situato tra l'articolazione dell'anca e quella del ginocchio. A livello di quest'ultimo è possibile riconoscere i condili femorali che definiscono la parte distale dell'osso stesso.
- **tibia e fibula:** la parte prossimale del primo elemento costituisce la porzione inferiore del ginocchio stesso mentre il secondo, parallelo al precedente [6], è situato a livello latero-posteriore della gamba e risulta avere una lunghezza inferiore rispetto alla tibia, accoppiato con la quale permette il movimento rotatorio del piede.
- **rotula:** è l'osso avente particolare geometria la cui funzione principale è di fungere da puleggia al fine di garantire una maggiore efficienza di esercizio per i muscoli quadricipiti.

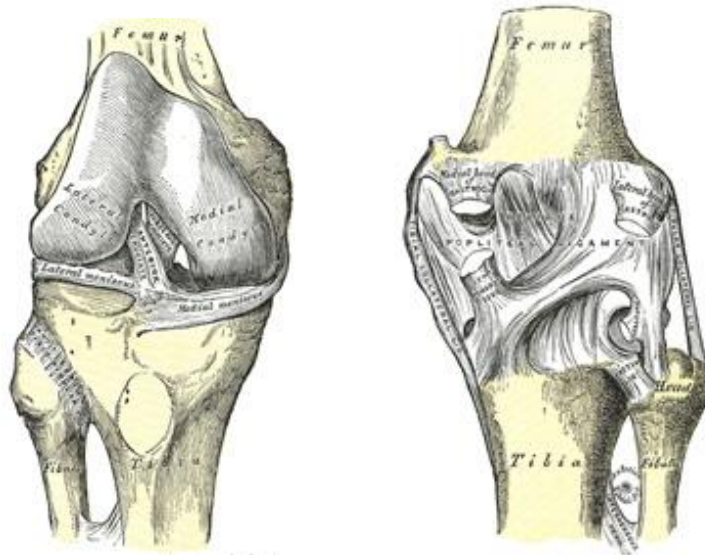


Fig.2.2. Anatomia del ginocchio [6].

Nel ginocchio la capsula articolare è mantenuta in posizione, al fine di proteggere l'articolazione stessa, da molteplici struttura legamentose. In riferimento alla stabilità dell'articolazione del ginocchio, rivestono una posizione di rilievo le seguenti strutture (*Fig.2.3*):

- **legamenti crociati:** composti da due strutture principali, il legamento crociato anteriore (*ACL*) ed il legamento crociato posteriore (*PCL*), situate al centro del ginocchio ed aventi rispettivamente la funzione di evitare che la tibia fuoriesca dall'asse femorale sia anteriormente che posteriormente. Questi legamenti hanno una struttura a multi - fascio, con la particolarità, del solo *PLC*, di auto-rigenerarsi a livello di componenti ma dando origine ad un tessuto di scarse qualità strutturali e biomeccaniche [6].

- **legamenti collaterali:** costituiti dal legamento collaterale mediale (*MCL*) e dal legamento collaterale laterale (*LCL*). Il legamento collaterale mediale protegge il medesimo lato del ginocchio dall'azione di forze che tendono a piegarlo e, poiché circondato da tessuto connettivo, ha la peculiarità, come *PLC*, di auto-curarsi se non severamente danneggiato. Il legamento laterale ha invece lo scopo di tutelare l'integrità laterale del ginocchio dall'azione di forze flessionali interne.

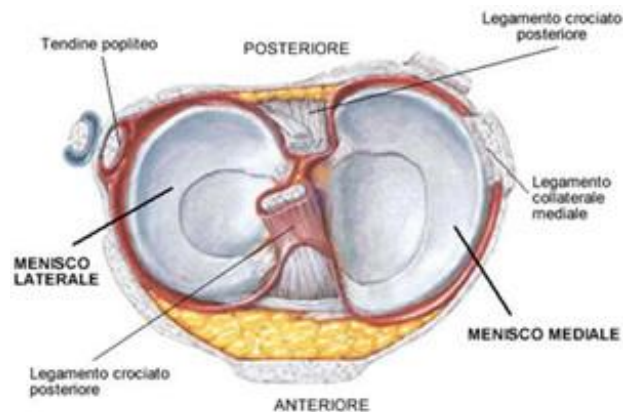


Fig.2.3. Sezione prossimale della tibia destra mostra menischi e giunzione dei legamenti [6].

Oltre alle strutture descritte, sono presenti lamelle semilunari costituite da tessuto fibrocartilagineo, i **menischi**, che permettono di approfondire le superfici della tibia per l'articolazione con i condili del femore. Il bordo periferico di ciascun menisco è spesso, convesso e fissato all'interno della capsula del giunto mentre il bordo opposto risulta essere concavo e sottile. Per garantire la maggior copertura superficiale possibile, il menisco è partizionato in due unità: mediale e laterale.

2.1.2.2 Anatomia dell'Anca

L'articolazione dell'anca è costituita da un giunto di tipo *ball-and-socket* formato dalla compenetrazione della testa femorale nella cavità acetabolare. La cartilagine all'apice del femore, più spessa centralmente che ai lati, copre l'intera superficie di contatto ad eccezione della *fovea capitis* del femore.

La principale componente ossea, ad eccezione del femore, risulta essere la pelvi. Questa struttura, avente geometria simile ad un anello osseo, risulta essere interposta tra le vertebre mobili della colonna vertebrale ed ha il compito di sostenere gli arti inferiori su cui poggia. È uno tra i tessuti ossei più densi e resistenti del corpo umano ed è composta da due ossa:

- **pelvis major:** porzione maggiore delle pelvi, supporta l'intestino e ne trasmette parte del peso all'addome.

- **pelvis minor:** parte della cavità pelvica che è situata al di sotto e posteriormente al bacino. Le pareti ossee risultano essere più complete rispetto a quelle della pelvi maggiore. A sua volta questa sezione è costituita da tre elementi, dove il principale è la cavità pelvica.

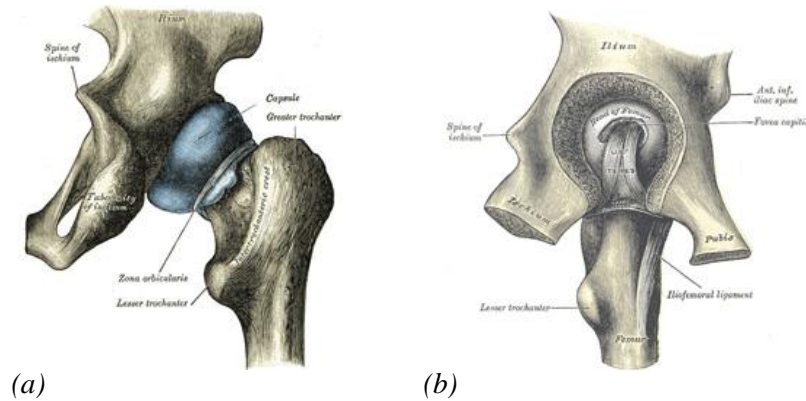


Fig.2.4. (a) Capsula articolare e (b) sezione dell'anca [7].

Di notevole importanza per il corretto funzionamento di questa articolazione risultano essere presenti differenti strutture, di natura fibro-cartilaginea, tra cui:

- **capsula articolare** (*Fig.2.4(a)*): costituita da tessuto connettivo denso, circonda il collo femorale e le superfici ossee in connessione, rivestendo interamente l'articolazione. Dalla sua fissazione a livello della testa femorale partono fibre longitudinali dirette superiormente, consentendo alla capsula stessa di essere molto spessa anteriormente e superiormente dove è richiesta la massima quantità di resistenza. Il tessuto connettivo che la compone è a sua volta formato da due insieme di fibre, circolari, più abbondanti nella parte inferiore e posteriore, e longitudinali. Queste ultime, rinforzate da legamenti accessori, forniscono maggior resistenza nella zona di contatto.
- **legamento ileo femorale:** struttura legamentosa in grado di sopportare elevati stress che si trova anteriormente al giunto. Questo legamento è intimamente connesso con la capsula che, in tal modo, viene ulteriormente rinforzata.
- **labbro acetabolare** (*Fig.2.4(b)*): circonferenza fibro-cartilaginea fissata al margine dell'acetabolo. Allo stesso tempo protegge il bordo della testa femorale, che circonda saldamente e mantiene in posizione, e colma le disuguaglianze della superficie agendo da "paraurti" e rendendo innocuo ed indolore il contatto tra collo femorale e bordo acetabolare che avviene in gesti che richiedono la massima escursione articolare.
- **membrana sinoviale:** membrana di tessuto connettivo di spessore sottile che riveste interamente capsula articolare, tendini, legamenti interarticolari e parte articolare dell'osso.

2.2 Articolazioni: Problematica Clinica

Svariate patologie affliggono le articolazioni di anca e ginocchio, sia di natura degenerativa - derivanti cioè da fattori genetici e biologici - che traumatica. Una delle principali problematiche di natura degenerativa che affliggono le articolazioni è l'osteoartrite, che ad oggi rappresenta una delle maggiori cause di disabilità negli anziani [8]. In riferimento alle patologie di natura traumatica, le principali cause sono da ricercarsi sia nella pratica di attività sportive e non, che nella realizzazione di eventi accidentali. L'attività sportiva può portare alla generazione di grandi stress a livelli articolare [9], causando quindi lesioni a cartilagine, menischi e legamenti e - con l'aumento del periodo di sollecitazione - anche ai tessuti ossei stessi. Di seguito vengono elencate le principali cause che determinano l'insorgere delle due tipologie di danni articolari.

2.2.1 Lesioni traumatiche

Le articolazioni di anca e ginocchio sono in grado di sopportare elevati sforzi, grazie alla presenza delle strutture precedentemente descritte, le quali garantiscono una rapida risposta a carichi esterni. Anche queste strutture però, in conseguenza all'impossibilità di rispondere correttamente all'entità della sollecitazione stessa, possono subire danni.

2.2.1.1 Lesioni traumatiche del ginocchio

Una delle principali cause di natura traumatica che affligge le strutture del ginocchio è la distorsione che può essere causata da due tipi di meccanismi:

- **trauma diretto:** generalmente il meno frequente, si verifica principalmente in sport dove avviene ripetutamente il contatto, dove quindi i traumi avvengono per carichi direttamente applicati sull'articolazione. In quest'ottica, sono spesso danneggiati i legamenti crociati, anteriori, posteriori e laterali.
- **trauma indiretto:** meccanismo che si verifica circa nel 70% dei casi e in presenza di movimenti che richiedono l'estensione o flessione massima dell'articolazione, interessa principalmente zone lontane dal punto di applicazione dei carichi.

Le componenti del ginocchio che risultano essere più spesso danneggiate sono i *legamenti*, in particolare nei soggetti maschili tra i 20 ed i 40 anni dove il danneggiamento più frequente affligge il legamento crociato anteriore. Le cause generali alla base di traumi per i legamenti del ginocchio, sia crociati che mediali e laterali, sono da ricercarsi nello svolgimento della loro funzione di stabilizzare reciprocamente femore e tibia durante il movimento. I carichi elevati a cui queste strutture sono soggette vengono convertiti in forze di tensione, sia statiche ma soprattutto dinamiche, le quali - per motivazioni che riguardano principalmente il ritardo di attivazione dei muscoli accessori e la non perfetta congruenza tra superfici ossee stesse - subiscono deformazioni eccessive divenendo vulnerabili a traumi.

La gravità della lesione è qualitativamente derivabile dall'instabilità del ginocchio stesso, in base si determinano tre gradi di severità:

- **deformazione:** caratterizzata dall'assenza di lesioni strutturali;
- **lesione parziale:** danneggiamento di alcune delle strutture fibro-cartilaginee, con deformazioni che non superano i 5 mm;
- **lesione totale:** perdita di funzionalità articolare e deformazione che può andare dai 5 mm a più di 10 mm a seconda della gravità (Fig.2.5).

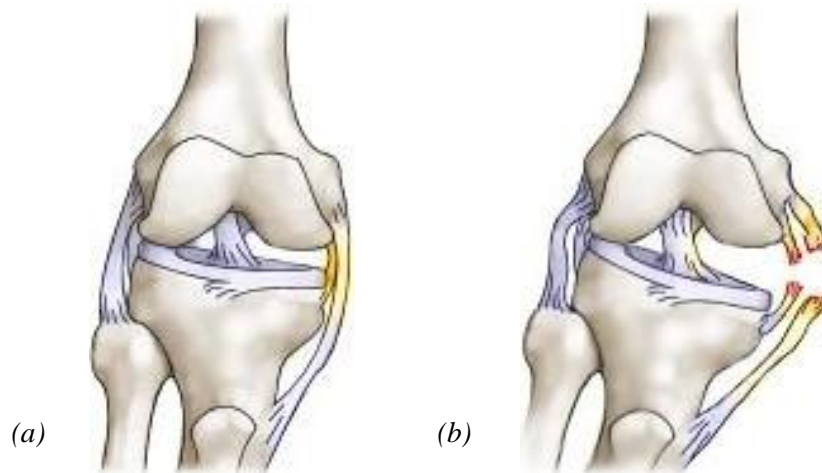


Fig.2.5. Rappresentazione schematica di danneggiamento dei legamenti nel caso di deformazione (a) e rottura totale (b) [5].

Oltre ai legamenti, un'altra componente del ginocchio che risulta particolarmente soggetta a traumi è quella dei **menischi**. Quando una di queste strutture resta intrappolata tra femore e tibia, esse vengono lacerate o contuse impedendo l'applicazione del carico sull'articolazione stessa. Infine nei casi più gravi, lesioni del ginocchio interessano più strutture contemporaneamente (frequenti sono i casi di rottura dei menischi e lesione del crociato anteriore e del collaterale mediale), causando la completa immobilità dell'arto e rendendo indispensabile la soluzione chirurgica.

2.2.1.2 Lesioni traumatiche dell'anca

Come avviene per le strutture del ginocchio, anche tendini, legamenti e muscoli dell'anca possono essere danneggiati in seguito a sollecitazioni eccessive e perduranti. In quest'ottica è necessario operare una distinzione tra:

- lesioni dell' articolazione (riguardanti epifisi femorale, acetabolo, capsula, legamenti, vasi e nervi);
- lesioni provocate dalla fuoriuscita dell'estremo cefalico sulle formazioni anatomiche vicine (nervo sciatico e vasi femorali, muscoli, organi pelvici ecc.).

Una delle principali lesioni di natura traumatica relativa all'articolazione dell'anca è la lussazione, che comporta un allontanamento degli elementi ossei che compongono la stessa. Nello specifico accade che la testa femorale fuoriesca dalla propria sede naturale a causa di impatti violenti che provocano stiramenti e/o lacerazioni delle strutture a supporto dell'articolazione. Un'ulteriore lesione che consegue da traumi è inerente al labbro acetabolare (Fig.2.6).

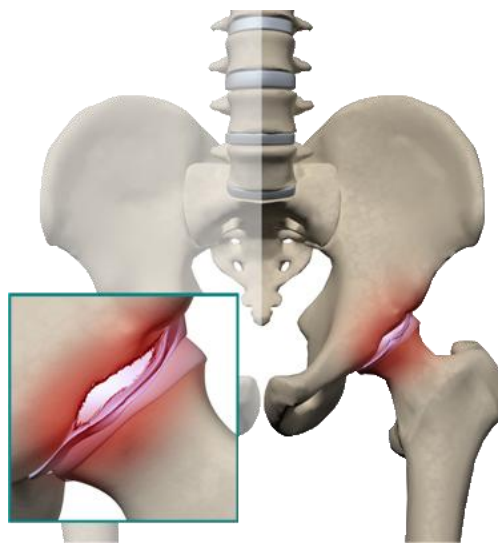


Fig.2.6. Lesione del labbro acetabolare nell'anca sinistra [6].

Il più delle volte questa problematica affligge adulti di età compresa tra 20 e 40 anni e l'anomalia che spesso ne è causa è detta conflitto femorale – acetabolare, che si verifica in presenza di contatto tra collo femorale e bordo acetabolare nei casi di rotazione interna e flessione contemporanea della gamba.

2.2.2 Lesioni di natura degenerativa

Le patologie di natura congenita che affliggono anca e ginocchio risultano essere comuni ad entrambe le articolazioni, poiché proprie dei tessuti biologici che le compongono.

2.2.2.1 Osteoartrosi

Una delle componenti articolari maggiormente soggette a disordini di carattere degenerativo è la *cartilagine*. In generale la problematica che più frequentemente affligge questo tessuto è l'*osteoartrosi* (Fig.2.7). Questa patologia ha inizio in modo asintomatico nel 2° e 3° decennio ed è estremamente diffusa oltre i 70 anni.

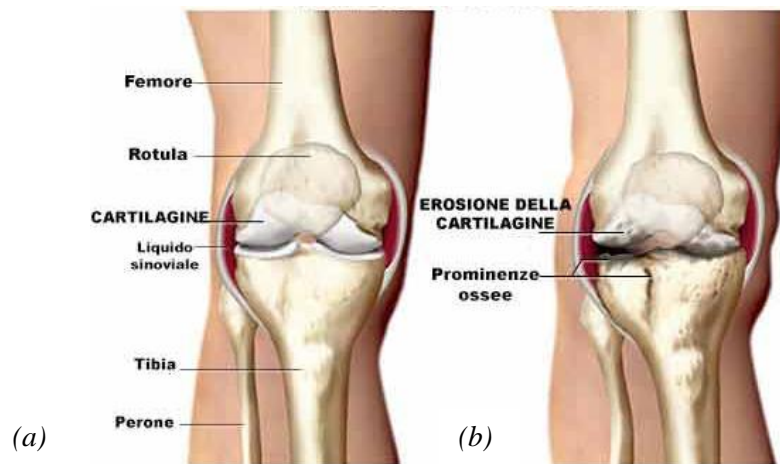


Fig.2.7. Articolazione del ginocchio (a) sana e (b) affetta da osteoartrosi [4].

La quasi totalità dei soggetti intorno ai 40 anni mostra qualche alterazione patologica delle articolazioni sottoposte al carico, benché solo una parte relativamente piccola presenti una corrispondente sintomatologia. Vengono colpiti entrambi i sessi con la stessa frequenza, ma l'esordio è più precoce nel maschio. Generalmente due diversi livelli di osteoartrosi sono clinicamente distinguibili:

- **primaria:** disordine di carattere cronico e legato sostanzialmente all'età del paziente, determina una diminuzione della sostanza fluida (acqua e proteoglicani) all'interno della cartilagine stessa che perde in elasticità.
- **secondaria:** causata da problematiche esogene e/o lesioni traumatiche, il suo decorso è comunque il medesimo dell'osteoartrosi primaria.

Il processo alla base dell'osteoartrosi è progressivo: scatenato da una modifica del microambiente che provoca un aumento della sintesi ossea e ne altera le proprietà meccaniche stesse, l'osso diventa più rigido con diminuita elasticità, generando microfratture seguite da formazione di speroni ossei (osteofiti, formati da miscugli di osso e tessuto connettivo ricoperto da fibro - cartilagine), ulteriore rigidità e ulteriori microfratture.

Nella fase finale si formano cisti ossee nel midollo, al di sotto dell'osso subcondrale. L'aspetto macroscopico è quello di una perdita di sostanza e irregolarità a carico della superficie della cartilagine, fino alla perdita di sostanza, inizialmente locale, quindi diffusa, che lascia soltanto superfici ossee a contatto. L'osteoartrosi dell'anca è caratterizzata da un graduale aumento della rigidità e da una perdita dell'ampiezza di motilità articolare. Nel caso del ginocchio invece i legamenti diventano lassi e l'articolazione meno stabile, con dolore locale insorgente dai legamenti e dai tendini. In conseguenza si può verificare un blocco funzionale da corpi mobili (frammenti ossificati che si muovono nello spazio articolare) che può causare blocco o intrappolamento. Inoltre, deformazioni e sublussazioni derivano dalla perdita di volume cartilagineo, dal collasso dell'osso e da atrofia muscolare.

2.2.2.2 Osteocondrosi

L'osteocondrosi (o osteocondrite) è una sindrome degenerativa del tessuto osseo che ne frammenta le estremità. Questa patologia insorge prevalentemente a livello delle articolazioni ed affligge in particolare i giovani. Il decorso prevede il distacco di una porzione ossea o cartilaginea dal restante tessuto sano. Generalmente l'osteocondrosi può svilupparsi in tutte le ossa dotate di epifisi ma principalmente quelle che compongono un'articolazione cartilaginea. Nelle giunture articolari la malattia separa un frammento composto da osso subcondrale, cioè al di sotto della cartilagine, e dalla cartilagine stessa. Si forma così un corpo osteocartilagineo libero che provoca dolore. Le giunture articolari più colpite dall'osteocondrosi sono localizzate a livello di anca e ginocchio.

Oggi, appare assodato che all'origine vi sia un processo di degenerazione necrotica che causa dapprima l'indebolimento e in seguito la frammentazione della porzione ossea colpita. L'evoluzione patologica segue un decorso lento, caratterizzato da 4 stadi. Nei primi due stadi, le lesioni sono considerate stabili e la prognosi è buona. Nel terzo e nel quarto stadio, invece, le lesioni sono divenute instabili e la prognosi non è favorevole. L'osteocondrosi colpisce maggiormente il sesso maschile e la sua incidenza nella popolazione generale è dell'1.7%. È una patologia tipica dell'età evolutiva (primo e secondo decennio di vita), dovuta all'intensa attività di ossificazione. Solitamente in questi casi il problema si risolve spontaneamente al termine della maturità scheletrica.

2.2.2.3 Artrite reumatoide

Artrite di tipo infiammatoria dovuta a processi autoimmunitari, cioè sostenuta da una reazione del sistema immune rivolta verso elementi dell'organismo stesso, colpisce le articolazioni estendendosi poi anche alla componente ossea. Questa patologia cronica provoca tumefazione e rigidità articolare con limitazione del range del movimento e della funzione dell'articolazione interessata. Le articolazioni più frequentemente coinvolte sono quelle di piedi, mani e ginocchia anche se non sono casi isolati quelli che coinvolgono anca, spalla e gomito. L'interessamento è di solito simmetrico: se è coinvolto il ginocchio destro spesso è colpito anche il sinistro. Sebbene l'articolazione sia la parte dell'organismo più coinvolta, e colpisce in particolare la membrana sinoviale che produce liquido necessario alla lubrificazione e al mantenimento della cartilagine articolare, l'infiammazione può svilupparsi anche in organi interni, come polmoni, reni e cuore. Nonostante la causa della malattia sia ancora ignota, i dati delle più recenti ricerche evidenziano alcuni fattori importanti nell'attivazione e nel mantenimento dell'infiammazione.

2.2.2.4 Osteoporosi

Questa patologia è caratterizzata dalla progressiva diminuzione della densità dell'osso, con conseguente aumento della sua fragilità e suscettibilità alle fratture. In condizioni normali, la resistenza e la compattezza delle ossa è correlata al loro contenuto in minerali (calcio e fosforo). Quando questo contenuto diminuisce, a seguito di processi fisiologici o patologici, le ossa perdono di resistenza. La densità ossea cala normalmente con l'età e l'osteoporosi spesso subentra con l'invecchiamento, in particolare nelle donne dopo la menopausa: circa 10 milioni di americani soffrono di osteoporosi e l'80% di essi sono donne. Possibili cause legate all'insorgere della patologia sono l'immobilizzazione prolungata, l'insufficienza renale cronica, i disturbi ormonali e l'assunzione a lungo termine di farmaci come i cortisonici ed anticonvulsivanti. Fumo, alcol, disturbi del comportamento alimentare (anoressia, bulimia), ossa sottili per costituzione scheletrica, sono tutti fattori di rischio per la comparsa di osteoporosi. Le fratture sono le complicazioni più frequenti e gravi e spesso colpiscono le vertebre o il femore, cioè le ossa che sostengono direttamente il corpo.

2.3 Protesi articolari: Stato dell'arte

La sostituzione totale di articolazione (*TJA*) è oggi uno dei trattamenti chirurgici avanzati più comuni per il trattamento di gravi danni articolari dovuti da usura della componente cartilaginea, ad eventi traumatici ed a patologie degenerative [10].



Fig.2.8. Protesi totale d'anca (*THA*) [4].

Da indagini epidemiologiche, si può ipotizzare che la richiesta di sostituzione totale di articolazione aumenti drasticamente nei prossimi 20 anni, passando da 201 mila a 453 mila all'anno per l'artroplastica totale d'anca (*THA*, *Fig.2.8*) e da 428 mila a 2.16 milioni all'anno per l'artroplastica totale di ginocchio (*TKA*, *Fig.2.9*) [11]. L'approccio indirizzato alla ricostruzione totale dell'articolazione era stato originariamente concepito da *John Charnley* come procedura per pazienti in età avanzata e con attività motoria ridotta [9]. Con il passare degli anni tuttavia l'indicazione per l'artroplastica degli arti inferiori è stata ampliata anche a soggetti più giovani e con attività motoria maggiore. L'estrapolazione di dati inerenti alla richiesta per *TJA* in pazienti di età inferiore a 65 anni fornisce proiezioni che, tra il 2011 ed il 2016, prevedono un aumento del 50% mentre tra il 2016 ed il 2030 un incremento tra il 55 ed il 62% [11].

Queste prospettive portano necessariamente a un'intensa attività di ricerca indirizzata sia a livello di disegno protesico – che garantisca congruenti attività motorie - e a livello di materiali - che garantiscano un'adeguata aspettativa di vita dell'impianto coerentemente alla riduzione dell'età dei soggetti operati e all'aumento della loro aspettativa di vita.

2.3.1 Materiali

Nell'ottica di realizzare impianti protesici in grado di sopportare l'ampia variabilità di sollecitazioni che si presenteranno *in vivo*, principalmente legati all'età ed all'attività motoria del paziente, negli ultimi decenni sono stati compiuti notevoli passi avanti riguardo ai materiali utilizzati. Ad oggi, le componenti maggiormente impiegate nella realizzazione protesica sono costituite da leghe metalliche (acciaio inossidabile, cromo-cobalto, titanio), ceramiche (zirconia, allumina e compositi) e polimeri (in particolare polietilene ad altissimo peso molecolare, *UHMWPE*).

2.3.1.1 Metalli

I metalli sono solidi cristallini che, dal punto di vista meccanico, possiedono proprietà elasto-plastiche come elevato modulo di *Young*, elevato carico di snervamento, buona duttilità ed elevata resistenza a fatica. Tutto ciò rende i materiali metallici particolarmente adatti alla realizzazione di strutture capaci di sopportare carichi, minimizzando il rischio di significative deformazioni elastiche e plastiche permanenti.

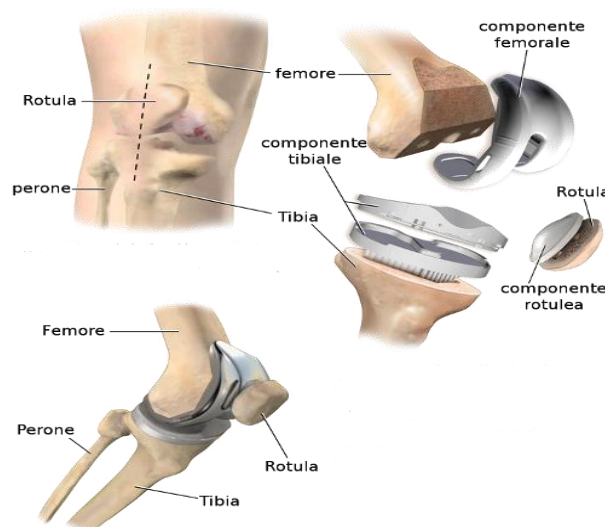


Fig. 2.9. Protesi totale di ginocchio (TKA) [4].

La duttilità in particolare rende i metalli e le loro leghe poco fragili e pertanto, nell'eventuale caso di superamento del carico di snervamento, prima di arrivare a rottura si passa generalmente attraverso una fase di deformazione plastica che consente la sostituzione del componente interessato prima che questo si rompa. Nella maggior parte dei casi, i metalli non vengono impiegati allo stato puro, ma in miscela con altri elementi: la presenza, anche minima, di quantità di elementi diversi nella struttura base porta infatti a variazioni anche molto rilevanti nelle proprietà delle leghe, che spesso risultano migliori rispetto a quelle dei singoli metalli.

La *biocompatibilità* dei metalli è direttamente proporzionale alla loro capacità di resistere all'aggressione da parte di fluidi biologici che, come noto, possiedono un elevato potere corrosivo. La corrosione provoca il rilascio di ioni metallici con possibili conseguenze di carattere meccanico (perdita di funzionalità dell'impianto) e tossicologico locale e sistemico a carico del paziente.

2.3.1.2 Materiali ceramici

I materiali ceramici sono generalmente composti inorganici (non presentano quindi carbonio) che contengono elementi metallici e non, con proprietà variabili entro un largo spettro. Tra le caratteristiche tipiche più importanti dei materiali ceramici vi è la durezza, che determina un coefficiente d'attrito estremamente basso, nel caso di superfici lappate, e caratteristiche tribologiche migliori rispetto ad altre classi di materiali. I materiali ceramici possiedono tuttavia altre caratteristiche che possono rendere svantaggioso il loro impiego, come gli elevati costi di lavorazione meccanica e la fragilità intrinseca che rende quasi impossibile la lavorazione plastica di questi materiali. A causa di durezza, fragilità, basso carico di rottura e duttilità praticamente nulla i ceramici non sono generalmente adatti alla costruzione di componenti meccanici ma possono tuttavia essere impiegati con successo nella realizzazione di rivestimenti, quando sia necessario conferire particolari proprietà superficiali a manufatti realizzati con altri materiali. Le proprietà dei materiali ceramici sono influenzate da una serie di fattori diversi. Sotto questo aspetto risultano infatti importanti la composizione chimica delle polveri di partenza, dimensione, forma e distribuzione dei granuli. In particolare le fasi presenti ai bordi dei grani costituiscono un possibile punto di debolezza del materiale, da cui potrebbero propagarsi eventuali cricche (*Fig. 2.10*).

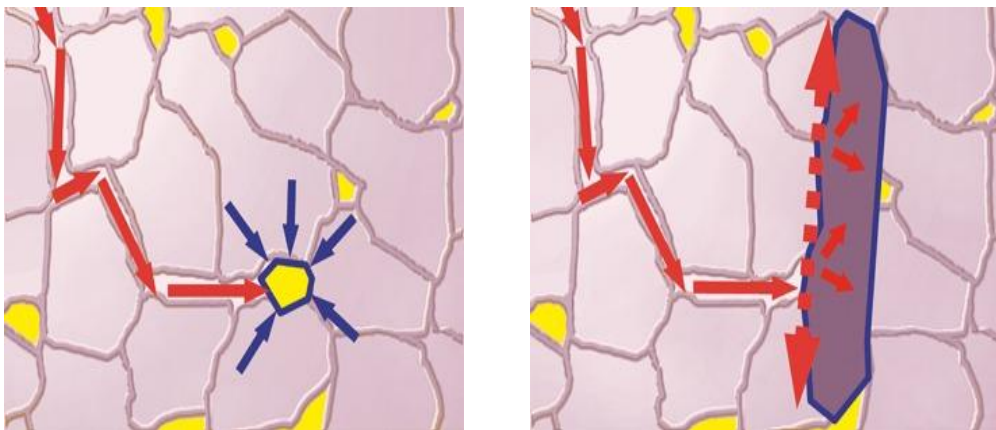


Fig. 2.10. Esempio di fasi disperse nella matrice utilizzate per stabilizzare la propagazione di cricche [32].

Altri fattori importanti sono la tecnologia di produzione, la metodologia ed i parametri di sinterizzazione, le caratteristiche della superficie e l'effetto prodotto dall'ambiente sulla modificazione superficiale e sulla struttura del materiale. Infine i materiali bioceramici sono senz'altro quelli che presentano le migliori caratteristiche di *bioinerzia* e *biorisorbibilità*, proprietà sostanzialmente legate a motivi strutturali che li rendono, tra i materiali impiantabili, quelli maggiormente biocompatibili.

2.3.1.3 Polimeri

I polimeri sono composti caratterizzati da lunghissime catene derivanti dal concatenamento di un gran numero di piccole unità, i monomeri. A motivo del loro elevato peso molecolare i polimeri vengono generalmente denominati macromolecole. Le proprietà meccaniche di questi composti sono strettamente correlate al *grado di polimerizzazione*, cioè al numero di unità monometriche per catena lineare di polimero, che possono variare dalle poche unità a decine di migliaia. In particolare un aumento del grado di polimerizzazione migliora le performance meccaniche del polimero stesso. Oltre alla polimerizzazione, le caratteristiche di questi materiali dipendono anche dall'indice di dispersione, cioè dal grado di uniformità dei pesi molecolari: quando le catene costituenti hanno la stessa lunghezza il polimero ha un peso molecolare ben definito. Tra i materiali polimerici impiegati in ambito protesico, il principale risulta essere il polietilene e le sue forme derivanti da lavorazione e processo di realizzazione (ad esempio, ad alta densità (*HDPE*) e ad altissimo peso molecolare (*UHMWPE*)). Il polietilene appartiene alla classe delle *poliolefine*, polimeri di addizione dotati di elevata cristallinità che conferisce loro ottime caratteristiche meccaniche e fisiche. Ad oggi *HDPE* è caratterizzato da un peso molecolare tra i *100* ed i *200 mila* dalton e la sua usura, rilevata in simulatore d'anca, è quattro volte maggiore rispetto al polietilene ad altissimo peso molecolare. Il *UHMWPE* utilizzato in ortopedia dal *1962* ha un peso molecolare che varia da *2* a *6 milioni* di dalton in virtù del quale possiede una buona resistenza all'usura e alle sollecitazioni, oltre ad una discreta durezza e buona duttilità. Questi attributi fanno del *UHMWPE* un componente ideale per le superfici protesiche di contatto.

2.3.2 Tipologie di accoppiamenti impiegati in protesica

In conseguenza alla varietà di materiali utilizzati nella realizzazione delle componenti protesiche, gli accoppiamenti che ne derivano risultano avere proprietà meccaniche ed un comportamento funzionale, soprattutto a lungo termine, ampiamente diversificati tra loro. Di seguito vengono riportati i principali accoppiamenti ad oggi impiegati e le loro peculiarità.

2.3.2.1 Accoppiamento metallo-metallo

I principali elementi costituenti le leghe impiegate in questa configurazione sono cobalto, cromo e molibdeno principalmente per la loro durezza e resistenza a corrosione. Introdotto negli anni *60* l'accoppiamento metallo-metallo, in particolar modo la lega cromo-cobalto-molibdeno (*Co-Cr-Mo*), ha inizialmente causato un elevato tasso di fallimento dovuto ad un imperfetto processo produttivo [16-17]. Questo problema, combinato con l'introduzione da parte di *Charnley* dell'accoppiamento acciaio inossidabile-polietilene, ha portato ad un suo parziale accantonamento. Un rinnovato interesse per questo accoppiamento è tuttavia sorto in seguito a studi dimostranti l'elevata durata media di impianto [18], ed il tasso di usura *in situ* che, ad eccezione della fase iniziale di *run-in*, raggiunge un valore stazionario di *5 μm/anno* [18-20] contro i *200 μm/anno* ottenuti da metallo-polietilene.

L'interazione tra materiali, la quantità di lubrificante, la topografia superficiale e la geometria dell'impianto influenzano l'usura dell'accoppiamento metallo-metallo in modo maggiore rispetto a quanto avviene per la configurazione metallo-polietilene. L'usura che avviene in questi accoppiamenti è determinata da due fasi distinte: una prima fase - la cui durata è approssimativamente di 2 milioni di cicli - in cui si ha la rimozione delle asperità superficiali fino a lucidatura ed una seconda dove viene raggiunto un andamento stazionario sostanzialmente inferiore al precedente anche grazie alla creazione di strati fluidi aderenti alle superfici ripulite. Gli effetti indesiderati più gravi vengono generati in conseguenza al rilascio di ioni metallici: nonostante le particelle derivanti dall'usura abbiano dimensioni inferiori, $(0.1 \div 0.5) \mu m$, rispetto al polietilene [18-19], il loro numero è notevolmente maggiore - fino a 500 volte e per un totale di 2.5×10^{14} [18] - ed i loro aggregati hanno effetti sia a livello locale che sistemico. Il rilascio di particelle metalliche *in vivo* può andare ad aumentare il rischio di sviluppare cancro soprattutto a breve termine, poiché è dimostrato che il livello di ioni diminuisca con il tempo [20].

2.3.2.2 Accoppiamento ceramica-ceramica

Le superfici di appoggio in ceramica (*Fig. 2.11*) conferiscono, *in vivo*, il minor tasso di usura rispetto alla totalità degli accoppiamenti [21-22]. Questa classe di materiali possiede infatti due proprietà fondamentali che li rende eccezionali sotto l'aspetto tribologico. In primo luogo i ceramici sono idrofili, consentendo una miglior bagnabilità della superficie. Questa proprietà assicura la formazione di uno strato di liquido sinoviale uniformemente distribuito sulla totalità dell'area di contatto. In aggiunta l'elevata durezza ne permette una finitura superficiale più spinta, riducendo sensibilmente la rugosità.



Fig.2.11. Testa femorale realizzata in ceramica [32].

La miglior bagnabilità determina, in aggiunta, una riduzione dello spessore del film fluido rispetto alla configurazione metallo-metallo. Tuttavia a causa della durezza di questi materiali, l'usura è fortemente dipendente da geometria, processo di produzione e variabili legate all'impianto. In generale le componenti realizzate con questi materiali risultano essere molto resistenti a graffi ed abrasioni rispetto ai metalli, cosa che li rende molto efficaci nel prevenire l'usura derivante da terzo corpo.

Uno dei principali materiali ceramici utilizzati nelle componenti protesiche è l'allumina, la cui introduzione in questo specifico ambito è avvenuta negli anni 70. La caratteristica principale dell'allumina è la rigidità, fino a 500 volte più dell'osso spongioso. Come principale conseguenza a questa diversità nelle proprietà meccaniche, le componenti ceramiche fissate tramite cementi ossei mostrano elevati tassi di frattura a livello del cemento con perdita maggiore rispetto a tutte le componenti in polietilene.

Altro materiale impiegato nella realizzazione di parti ceramiche è la zirconia, introdotta nel 1985. La sua resistenza, più elevata rispetto all'allumina, la rende in grado di sopportare sollecitazioni maggiori che possono essere indotte dall'utilizzo di impianti di minor dimensione. Durante la deformazione, la zirconia pura subisce una modifica di fase, da monocilica a tetragonale, con conseguente aumento delle sue dimensioni e variazione delle sue proprietà meccaniche. Per evitare questo fenomeno e stabilizzare la componente, è sempre più utilizzato un processo di inclusione di ossido di magnesio o ittrio al fine di limitare e ridurre gli effetti delle sollecitazioni. Anche per questi accoppiamenti, le performance tribologiche mostrano la presenza di due fasi di usura durante test *in vitro*. Una prima fase di "run-in" che si estende per circa un milione di cicli, comunque inferiore rispetto a quanto avviene per metallo-metallo, in cui l'usura volumetrica è approssimativamente pari a 0.2 mm^3 per milione di cicli, ed una seconda, in cui il volume di materiale asportato si riduce anche al di sotto di 0.02 mm^3 per milione di cicli. Paragonato all'accoppiamento metallo-polietilene, in entrambe le fasi, l'usura è ridotta di circa 5000 volte.

I materiali ceramici, nonostante mostrino migliori doti di biocompatibilità rispetto alle leghe metalliche, non sono esenti da creare reazioni biologiche a livello locale, come osteolisi, e sistemico. Ad ogni modo, nel caso di impianti protesici correttamente funzionanti sono state riscontrate reazioni infiammatorie di minor gravità rispetto a quelle presenti in accoppiamenti metallo-metallo e metallo-polietilene [23-26]. Dimensione, forma, numero e distribuzione delle particelle non sono ancora state pienamente valutate, tuttavia i dati fino ad ora estrapolati da protesi espianate mostrano un gran numero di particelle aventi dimensioni medie di 24 nm , ma anche una discreta quantità tra gli 0.05 e i $3.2 \mu\text{m}$ [27-28].

2.3.2.3 Accoppiamento metallo-UHMWPE

Come avviene nel caso di metallo-metallo, anche in questa configurazione i materiali maggiormente impiegati risultano essere acciaio inossidabile, lega cromo-cobalto (*Fig.2.12*) e titanio. Questa tipologia di accoppiamento, introdotto nel 1960, è ad oggi il più impiegato e testato, sia *in vitro* che *in vivo*. Generalmente l'usura delle componenti in UHMWPE in accoppiamento con acciaio inossidabile è paragonabile a quanto ottenuto con gli altri due accoppiamenti metallici anche se il titanio e le sue leghe risultano molto vulnerabili all'abrasione da terzo corpo causando elevata usura. Temprando la superficie di queste leghe si ottiene tuttavia un miglioramento nelle prestazioni in riferimento a questa tipologia di deterioramento anche se il processo per la sua realizzazione aumenta notevolmente i costi di produzione.

La maggior parte degli accoppiamenti in quest'ottica risulta tuttavia essere lega cromo-cobalto contro *UHMWPE* che risulta essere, ad oggi, la linea guida in termini di performance tribologiche: il tasso di usura medio ottenuto è di circa $0.15 \text{ mm}^3/\text{anno}$ [30].

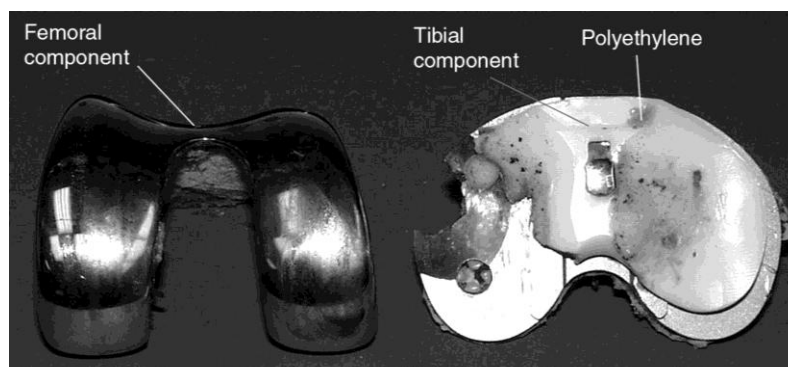


Fig 2.12. Esempio di usura della componente metallica e di quella polimerica in protesi totale di ginocchio [29].

2.3.2.4 Accoppiamento ceramica-*UHMWPE*

L'ulteriore accoppiamento che prevede come base l'inserto polimerico è quello in cui la superficie opposta è realizzata in ceramica. Nella sostituzione totale d'anca la testa femorale è realizzata in allumina o zirconia ma, recentemente, combinazioni di entrambi i materiali vengono adottate al fine di convogliarne i benefici: alla maggior durezza della zirconia si unisce la minor attitudine dell'allumina a rottura fragile. Test di usura dimostrano una sensibile diminuzione di questa scelta rispetto alla configurazione con metallo: il tasso di usura per ceramica-polietilene è valutato essere $150 \mu\text{m}/\text{anno}$, da 10 a 50 volte inferiore rispetto a quanto ottenuto in presenza di cromo-cobalto [31]. I benefici derivanti dall'utilizzo di una testa femorale realizzata in ceramica anziché metallica sono la maggiori bagnabilità, la minor rugosità superficiale, in grado di diminuire l'attrito e migliorare le caratteristiche di usura, la durezza, che riduce i danneggiamenti derivanti da graffi ed azione di terzo-corpo ed infine il minor impatto a livello biologico che i detriti generati dall'usura provocano. Ad oggi tuttavia non vengono segnalati particolari benefici a livello clinico - funzionali derivanti dall'utilizzo dell'accoppiamento ceramica-*UHMWPE* anziché metallo-polimero [32].

2.4 Revisione di impianti protesici

L'artroplastica totale di articolazione (*TJA*) è indubbiamente uno dei più grandi progressi della medicina del nostro tempo: sostituzione di anca e ginocchio sono ad oggi impiegate in milioni di casi all'anno, consentendo di migliorare la qualità della vita dei pazienti, alleviando il dolore e ripristinando la mobilità. Tuttavia casi di revisione chirurgica sono abbastanza frequenti, soprattutto entro alcuni anni dall'intervento. Assumendo che nel prossimo decennio il numero di sostituzioni articolari aumenti, un incremento nella percentuale di impianti protesici soggetti a fallimento pare ad oggi essere inevitabile [33-34].

La revisione paritetica risulta essere una procedura complessa che richiede una pianificazione preoperatoria, impianti e strumenti specializzati, e la padronanza delle tecniche chirurgiche difficili per ottenere un buon risultato. Le principali patologie alla base di una revisione protesica sono l'insorgere di infezioni, osteolisi e, in ultima istanza, la mobilizzazione asettica dell'impianto stesso [35].

2.4.1 Cause di fallimento dell'impianto

Alla base dei motivi che impongono una revisione chirurgica degli impianti vi sono sia motivazioni legate al paziente, come utilizzo "errato" dell'impianto in conseguenza ad atti motori che sollecitano in modo eccessivo le componenti protesiche, sia, come avviene nella maggior parte dei casi, un degrado delle strutture che compongono la protesi stessa. L'utilizzo "eccessivo" degli impianti protesici è, ad oggi, principalmente dovuto all'impiego di protesi in pazienti sempre più giovani, e quindi soggetti ad una maggiore attività fisica, ed a durate di utilizzo sempre più elevate, conseguenti all'aumento dell'aspettativa media di vita. In conseguenza a sforzi eccessivi, come impatti violenti o bruschi movimenti possono avvenire danni sostanziali all'intera struttura, come ad esempio la rottura fragile della componente femorale in protesi d'anca o la fuoriuscita della stessa dalla coppa acetabolare (*Fig. 2.13*).



Fig. 2.13. Disaccoppiamento tra testa femorale e coppa acetabolare.

L'usura delle componenti protesiche, causata da un utilizzo prolungato e continuo anche se nel limite della mobilità quotidiana, determina principalmente il rilascio di particelle, con effetti più o meno spinti a livello locale o sistemico in base al materiale costituente, che vanno inizialmente ad accumularsi nell'interfaccia protesi-tessuto perimplantare. Numero, forma e dimensione di queste particelle influisce sull'integrità strutturale della nuova articolazione portando alla fine alla mobilizzazione asettica della stessa. La natura del particolato rilasciato in conseguenza all'usura può essere di tipo metallico e/o ceramico ma quella che maggiormente determina una limitazione a lungo termine del successo dell'artroplastica totale d'articolazione è dovuta alla degradazione della componente polimerica [36-37].

2.4.1.1 Degrado delle componenti polimeriche

L'usura del *UHMWPE* rimane, ad oggi, la principale causa di fallimento degli impianti protesici [36]. Numero, forma e dimensione delle particelle usurate dipendono dai modi e meccanismi di usura stessi, dagli stress a cui le superfici accoppiate nell'impianto sono soggette e dal processo con cui è stata realizzata la componente polimerica. La maggior parte del debris polimerico prodotto in ambito articolare ha dimensioni micro e/o nanometriche e deriva principalmente da una combinazione di usura abrasiva ed adesiva.

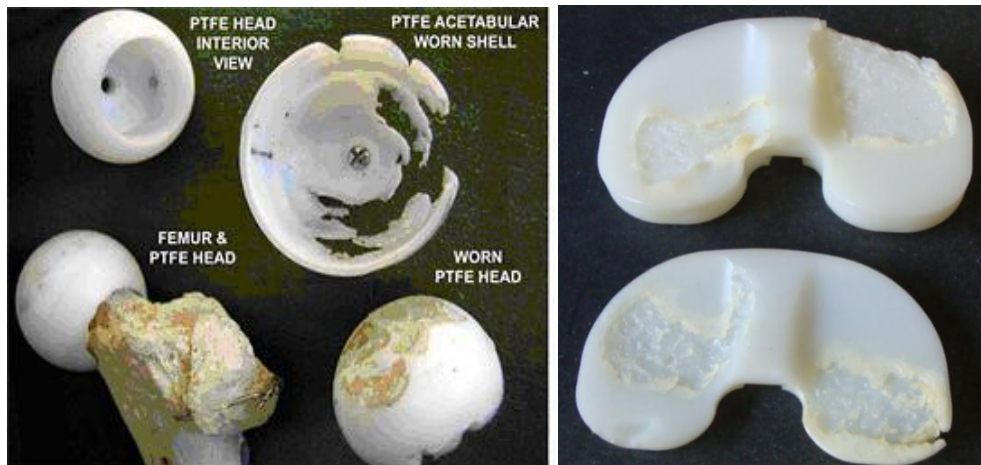


Fig. 2.14. Degrado delle componenti polimeriche in protesi d'anca e di ginocchio [29].

La concentrazione dei prodotti generati dall'impianto è direttamente correlata con la vita dello stesso [38], arrivando anche a raggiungere valori di miliardi per grammo di tessuto [39-41]. Nell'artroplastica totale di ginocchio il degrado del *UHMWPE* avviene principalmente in conseguenza ad una combinazione di strisciamento, rotolamento e movimento rotativo tra le superfici di accoppiamento, portando a delaminazione, pitting e rottura a fatica dell'inserto [39]. Questi fenomeni risultano essere sensibilmente diversi da quelli osservati nel caso di protesi articolare d'anca, dove l'usura è il risultato della sola combinazione di micro-adesione ed abrasione [42-43]: la quantità di particolato derivante da usura nell'articolazione d'anca è stimata essere circa $100 \text{ mm}^3/\text{anno}$. Tracce di degrado polimerico sono state inoltre osservate nella parte posteriore degli impianti di ginocchio ed anca. Studi *in vitro* mostrano che il processo con cui *UHMWPE* viene ottenuto influenza le sue performance meccaniche e la sua resistenza all'usura: componenti ottenuti per estrusione presentano una maggior predisposizione alla formazione di crack nello strato immediatamente sottostante quello superficiale, con conseguente delaminazione e rottura [44-46]. Come evidenziato precedentemente, l'usura degli inserti polimerici impiegati in protesica dipende sensibilmente dalla tipologia di movimento. Nel caso di semplice moto lineare, complessive risultano essere le conseguenze derivanti dall'usura della componente polimerica: formazione di increspature superficiali perpendicolari alle direzioni di strisciamento e formazione di fibre parallele al movimento stesso sono state osservate in test di simulazione di protesi d'anca.

Da quanto detto si evince che la cinematica di anca e ginocchio risulta essere molto più complessa rispetto ad un semplice moto lineare e di conseguenza agire a livello multi - direzionale, amplificando l'area e la quantità di materiale interessato dalle sollecitazioni e, in conseguenza, l'usura. Analisi dei meccanismi di contatto hanno dimostrato che gli stress indotti nel *UHMWPE* non variano solo in entità ma anche, e continuamente, in direzione durante ogni ciclo di carico.

2.4.2 Osteolisi

L'osteolisi è una delle cause primarie di fallimento e, conseguentemente, di revisione protesica: è stata determinata sia in presenza che in assenza di cemento osseo, con una percentuale che varia dal 6% al 30% nel primo caso e fino al 16% nel secondo. L'evento scatenante alla base di questa patologia è l'azione biologica derivante dalla presenza di particolato generato principalmente dall'usura delle strutture protesiche [47]. L'entità della reazione da corpo esterno dipende da dimensione, tipo, numero e superficie delle particelle. La probabilità di osteolisi in conseguenza ad artroplastica totale di ginocchio è maggiore rispetto a quella d'anca in conseguenza a sollecitazioni più spinte che danno origine a rottura a fatica ed a particolato dalle dimensioni maggiori, fino a 3 volte, e dalla forma più irregolare e tagliente. Particelle dalle dimensioni minori provocano tuttavia un aumento dell'attività biologica, incrementando la velocità di sviluppo della patologia: studi basati su analisi microscopica a scansione elettronica (*SEM*) hanno dimostrato che la dimensione media di debris particolato è di $0.5 \mu\text{m}$ ed il 90% delle particelle sono inferiori al micrometro [48]. La risposta del tessuto perimplantare al particolato dipende dalle dimensioni: particelle più grandi di $50 \mu\text{m}$ inducono la formazione di capsula fibrotica mentre debris inferiore ai $10 \mu\text{m}$ provoca la fagocitosi da parte dei macrofagi con successiva attivazione degli stessi e rilascio di svariati fattori che possono anche indurre la formazione di masse tumorali e necrosi [48]. La concentrazione dei prodotti di usura è direttamente correlata con il livello di saturazione del processo di fagocitosi: la patologia risulta presentarsi con livelli di degradazione inferiori a $50 \mu\text{m}/\text{anno}$ e diminuire in termini di rapidità di evoluzione e severità al decrescere degli stessi. In presenza di tessuto osseo sano si ha generalmente un sottile equilibrio di rimodellamento dovuto all'azione di osteoblasti ed osteoclasti. La presenza di particolato altera questo meccanismo in favore del riassorbimento osseo nella zona perimplantare. In parallelo, altri fenomeni oltre all'aumento dell'attività osteoclastica portano ad ampliare l'entità dell'osteolisi come infiammazione cronica e formazione di membrane sinoviali, che amplificano le forze idrodinamiche agenti sul già danneggiato tessuto osseo perimplantare in seguito all'operazione di impianto. La totalità degli eventi che si verificano nell'intorno biologico adiacente alla struttura protesica sono comunque correlate alla presenza di particolato generato dall'usura delle componenti protesiche e, in particolare, di quelle polimeriche.

2.4.3 Mobilizzazione asettica

Direttamente correlata alla patologia osteolitica, la mobilizzazione asettica provoca, ad oggi, rispettivamente il 70% ed il 40% delle revisioni di protesi d'anca e di ginocchio (*Fig. 2.15*). Approssimativamente il 10% delle artroplastiche d'anca vengono revisionate dopo 10 anni in conseguenza a tale patologia [49]. Osteolisi perimplantare, reazione da corpo estraneo e colonizzazione batterica sono le principali cause che provocano l'insorgere di disallineamento tra le superficie di contatto [50].

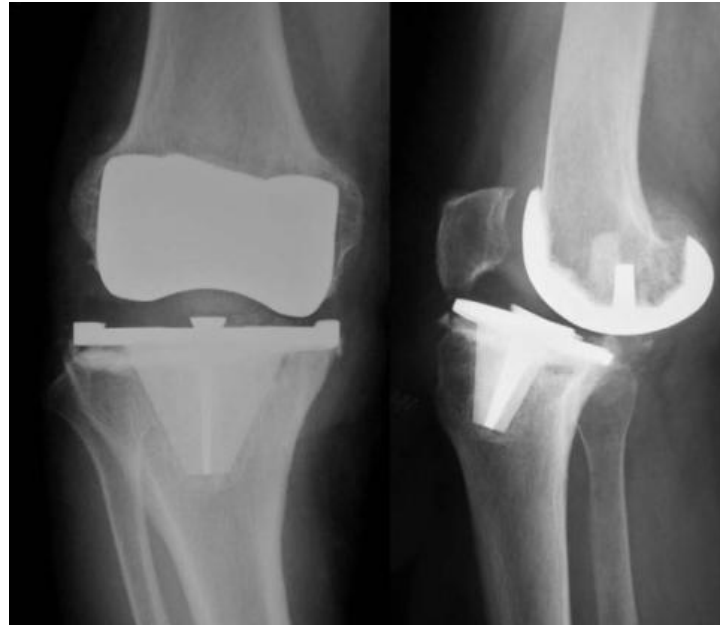


Fig. 2.15. Mobilizzazione asettica per protesi di ginocchio nel piano antero-posteriore e laterale [29].

La mobilizzazione asettica può anche essere provocata dalla presenza di infezione non rilevata avvenuta al momento dell'intervento, in conseguenza dalla formazione di film batterici sulle superficie del dispositivo impiantato. Il rischio di mobilizzazione risulta essere minore nei pazienti che hanno subito artroplastica oltre i 60 anni di vita rispetto a soggetti più giovani: la riduzione di età media dei pazienti risulta, ad oggi, sensibilmente ridotta rispetto al passato, motivo per cui le sollecitazioni subite dagli impianti sono nettamente incrementate, portando ad un logico aumento dell'usura e degrado delle componenti impiegate. Una diminuzione sostanziale è avvenuta negli ultimi anni nei confronti della mobilizzazione asettica provocata dall'errato design dell'impianto protesico stesso, evidenziando come cause ultime e principali l'usura dell'inserito polimerico, l'errato allineamento in fase di intervento e la frattura del cemento osseo impiegato per il fissaggio, in particolare nella zona di confine tra cemento stesso e tessuto osseo.

2.5 Soluzioni per ridurre il degrado delle componenti protesiche

Le tipologie di materiali impiegati nella realizzazione protesica sono ad oggi ben definiti. Ciononostante esiste la possibilità di apportare modifiche alle superfici di contatto tra le strutture dell'impianto attraverso la formazione di coating sottili che, indipendentemente dalla modalità di realizzazione, permettono di variare le proprietà superficiali del substrato senza modificare le caratteristiche intrinseche dello stesso. In particolare l'utilizzo di film di natura ceramica offre la possibilità di sfruttare le ottime caratteristiche tribologiche evitando la formazione di cricche e conseguentemente rottura fragile proprie del materiale (vedi paragrafo [2.3.1.2](#) e seguenti). Recentemente in artroplastica ricoprimenti ceramici sono stati depositati sulla superficie di componenti metalliche per ridurre l'usura della controparte in *UHMWPE* [51]. Film in zirconia sono utilizzabili in molteplici applicazioni in conseguenza della loro stabilità, bassa conducibilità elettrica e resistenza alla corrosione [52-53]. Questi ricoprimenti possono essere realizzati attraverso varie tecniche di deposizione, come sol-gel, metal-organic chemical vapor deposition (*MOCVD*), electron beam physical vapor deposition (*EBPVD*) e pulsed laser deposition (*PLD*, [Fig.2.16](#)).

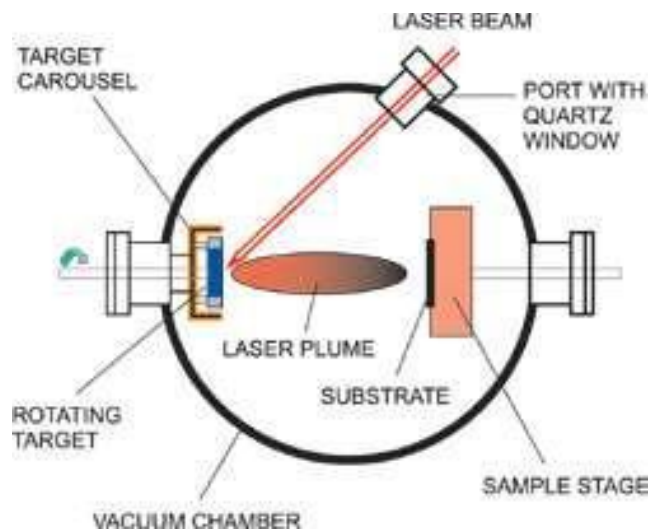


Fig. 2.16. Tecnica di deposizione *Pulsed Laser Deposition (PLD)* [52-53].

Recentemente una nuova tecnica di deposizione, pulsed plasma deposition (*PPD*), sta emergendo come metodologia performante per la realizzazione di ricoprimenti sottili su una grande varietà di substrati. Un primo vantaggio di questa tecnica è la possibilità di funzionamento anche a temperatura ambiente, permettendo in tal modo di depositare anche su substrati polimerici termosensibili.

Concettualmente la metodologia *PPD* è molto simile alla pulsed laser deposition, ma se confrontata con essa presenta svariate migliorie, conseguenza della diversa natura da cui ha origine il processo di ablazione (*elettroni vs fotoni*): fascio pulsante avente energia e frequenza maggiore (fino al 30% in più), possibilità di depositare su superfici maggiori e riducendo i costi effettivi ed infine il vantaggio di poter impiegare come target di deposizione anche materiali altamente riflettenti. Per questi motivi l'utilizzo di *PPD* è sempre più nella realizzazione di coating per le superfici metalliche e polimeriche costituenti gli impianti protesici con lo scopo di migliorarne le caratteristiche e proprietà d'interazione per consentire una maggior durata in vivo dei componenti e, di conseguenza, ridurre il numero di fallimenti e revisione d'impianti articolari.

2.6 Tribologia

Le superfici delle componenti proteiche rappresentano la parte fondamentale che garantisce il successo del risultato dell'impianto in ambito ortopedico: performance meccaniche, fenomeni d'interfaccia ed eventuali reazioni locali e sistemiche indotte dipendono dalle loro caratteristiche. In quest'ottica risulta essenziale un'analisi dei fenomeni d'interazione che avvengono tra di esse. Per ***tribologia*** - in accordo con lo standard *ASM International (American Society for Metals International)* - si intende la scienza e la tecnologia che si occupa di superfici a contatto ed in moto relativo tra di loro con i problemi associati. La sostituzione totale di articolazione prevede l'utilizzo di strutture in grado di trasmettere sollecitazioni e carichi al fine di consentire il recupero della mobilità persa. La riduzione dell'attrito tra superfici in interazione è sostanzialmente il fine ultimo da raggiungere in questo specifico ambito. In primo luogo, se elevati sforzi di taglio causati dall'attrito si generano tra superfici articolari il rischio di allentamento e mobilitazione protesica aumenta. Secondariamente, l'aumento di fenomeni di taglio derivanti dall'attrito determina una variazione di stress, con l'insorgere di danni superficiali e rilascio di particolato nell'intorno biologico, fattore che a sua volta provoca l'aumento del rischio di fallimento protesico. Una delle prime caratteristica da andare perciò a valutare nell'accoppiamento protesico è l'attrito che si viene a sviluppare tra le due componenti in normali condizioni funzionali.

2.6.1 Attrito

L'attrito nasce dall'interazione tra corpi a contatto, soggetti ad un carico normale ed in movimento relativo, e risulta essere principalmente un fenomeno dissipativo, prevenendo od ostacolando il movimento. L'entità del fenomeno risulta quindi essere correlata al carico agente perpendicolarmente allo slittamento relativo, alla finitura superficiale nella zona di contatto, alla tipologia di materiali impiegati ed alla velocità relativa tra i due corpi. Esistono due diversi tipi di attrito, *statico* e *dinamico*. In generale è richiesta una maggior forza per dare inizio al movimento relativo rispetto al mantenerlo, in rapporto 3:1. Anche l'estensione dell'area di contatto (*Fig.2.17*) influenza questo fenomeno.

L'area di contatto reale è la somma di tutte le zone in cui i solidi risultano essere in diretto contatto, è fortemente dipendente dalla rugosità e dal carico agente e per molte superfici è sensibilmente inferiore a quella apparente/nominale (spesso in rapporto $100:1$ fino a raggiungere valori, per carichi modesti, pari anche a $1000:1$). L'area di contatto apparente/nominale è infatti il luogo geometrico di tutte le possibili aree di contatto e definita dalle dimensioni del corpo ed indipendente dal carico. Questa diversità è principalmente causata dalla presenza di asperità e irregolarità superficiali a livello microscopico. La forza d'attrito è quindi definita come forza agente tangenzialmente al movimento resistivo all'interfaccia quando, sotto l'azione di una forza esterna, un corpo si muove relativamente ad un altro. Il coefficiente di attrito μ è adimensionale e definito come rapporto tra forza d'attrito F e forza normale N , che agisce al fine di mantenere a contatto i due corpi.

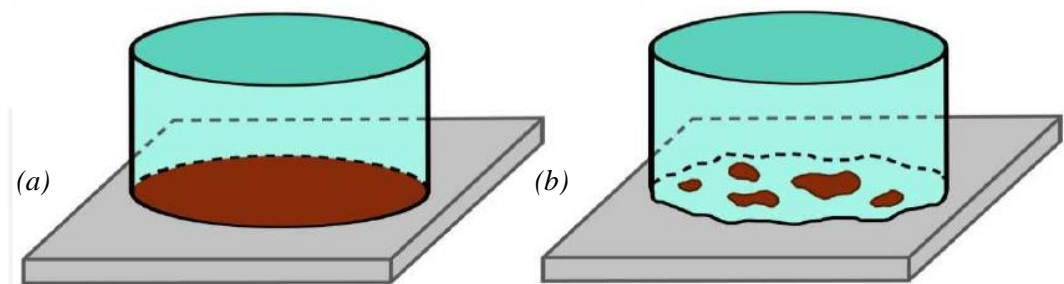


Fig. 2.17. Area di contatto (a) nominale e (b) reale tra corpi solidi [56].

Il coefficiente di attrito dinamico μ_k viene considerato in condizioni di movimento macroscopico relativo tra corpi, mentre il coefficiente di attrito statico μ_s corrisponde alla massima forza da vincere per dare origine al movimento. L'equazione

$$F = \mu N \quad (1.1)$$

detta legge di *Amontons*, prevede che μ dipenda significativamente da composizione, topografia e storia deformativa delle superfici a contatto, dall'ambiente alle quali sono esposte e dalle condizioni di carico a cui sono sottoposte. Il coefficiente di attrito appartiene all'intervallo $(0 \div 1)$, al di fuori del quale non ha senso di esistere. Al fine di dare origine al movimento, i legami tra le superfici a contatto devono essere distrutti, il che parzialmente spiega l'elevata forza che è necessario applicare all'inizio del fenomeno stesso. L'attrito ha inizio attraverso una deformazione ciclica - elastica o plastica - dei punti di giunzione costituenti l'area di contatto reale. Successivamente si ha la trasformazione in energia di deformazione elastica o plastica che va a disgregare le asperità superficiali, creando in certi casi linee di propagazioni degli stress. Queste deformazioni sono la causa della generazione di *debris* particolato. Come detto, l'entità dei fenomeni di attrito dipende principalmente dalla topografia superficiale dei solidi a contatto.

2.6.2 Struttura e tessitura superficiale

Conseguentemente alla realizzazione e lavorazione subita dagli inserti protesici, la loro superficie non risulta, nella maggior parte dei casi, essere perfettamente liscia ma caratterizzata da trame, definite come l'alternanza di picchi (*asperità*) e valli (*Fig. 2.18*). Le componenti maggiormente soggette a queste imperfezioni sono quelle polimeriche e metalliche. Gli inserti ceramici invece, grazie alla loro durezza intrinseca, sono in grado di subire trattamenti superficiali più spinti riducendo sensibilmente la loro rugosità. Le caratteristiche delle superfici rientrano sotto il nome di tessitura superficiale, la quale risulta dipendere da direzione predominante della morfologia, presenza di cricche e fessure derivanti da lavorazione, deviazione dalla planarità, in termini di frequenza, lunghezza, distanza e altezza delle irregolarità ed infine dalla deviazione irregolare dalla planarità, sviluppata su scala microscopica.

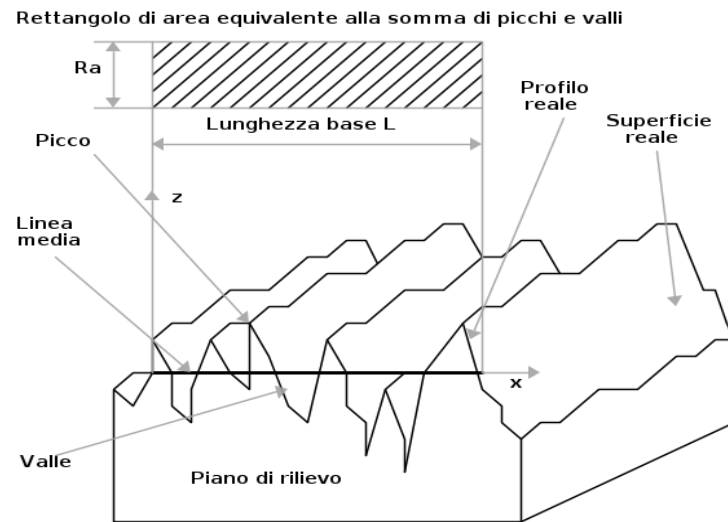


Fig. 2.18. Tessitura superficiale di un solido [56].

Le caratteristiche delle superfici rientrano sotto il nome di tessitura superficiale, la quale risulta dipendere da direzione predominante della morfologia, presenza di cricche e fessure derivanti da lavorazione, deviazione dalla planarità, in termini di frequenza, lunghezza, distanza e altezza delle irregolarità ed infine dalla deviazione irregolare dalla planarità, sviluppata su scala microscopica. Generalmente una delle caratteristiche della superficie delle componenti è espressa tramite un valore di rugosità superficiale. Assunto come x_m la linea media del profilo o linea centrale, due valori, espressi in μm , vengono generalmente adottati:

- **valor medio aritmetico**, R_a , definito come il valor medio delle ordinate del profilo rispetto alla sua media aritmetica. Questa definizione non discrimina il tipo di irregolarità.
- **media quadratica**, RMS , definita come scarto quadratico medio della somma in quadratura delle altezze delle asperità.

Un esempio di rugosità presente negli inserti protesici è quello delle superfici delle teste metalliche delle femorali nelle protesi d'anca che, ad oggi, presentano valori nel range $(0.03 \div 0.1) \mu m$. Come è logico aspettarsi, la rugosità delle superfici, indipendentemente dalla sua definizione, subisce modificazioni *in vivo*. Queste variazioni sono dovute principalmente ai fenomeni di attrito derivanti tra i picchi delle superfici a contatto che, nel moto relativo, subiscono deterioramento dando origine al fenomeno di usura delle componenti.

2.6.3 Usura

L'usura è definita come processo che porta alla rimozione progressiva e non desiderata di materiale dalla superficie in conseguenza al movimento relativo e contatto tra corpi. Si tratta di un fenomeno complesso per il quale è essenziale tenere in considerazione le caratteristiche microscopiche delle superfici, la natura dei materiali antagonisti ed il loro stato. Ciò che spesso consegue alla rimozione di materiale è il decadimento delle prestazioni stesse dell'accoppiamento e quindi dell'impianto protesico stesso. Risulta di estrema importanza distinguere quindi tra i vari tipi usura, ognuno derivante da una tipologia diversa di movimento relativo tra superfici (*Fig. 2.19*). I principali fenomeni che avvengono in ambito protesico sono:

- **usura adesiva:** se i vincoli che si instaurano tra superfici risultano essere le strutture più deboli, vengono distrutte come conseguenza al movimento. In alcuni casi però uno dei materiali impiegati risulta avere proprietà inferiori ai vincoli di contatto creati. Uno strato del materiale più debole viene quindi a formarsi sulla superficie avente proprietà migliori, modificando l'interfaccia che si presenta ad ogni movimento. Durante le sollecitazioni le microgiunzioni formate per effetto del calore conseguente all'attrito vengono a strapparsi ed i frammenti derivanti formano agglomerati o vengono trasferiti da una superficie ad un'altra e viceversa, danneggiando le stesse tramite formazione di falde e/o erosione. Se i danni evidenziati risultano essere geometricamente maggiori rispetto alle finiture superficiali, essi possono agire da particelle abrasive ed arrivare persino a bloccare l'articolazione [54].
- **usura abrasiva:** causata da una superficie molto dura, con asperità, che scivola su un'altra superficie. Questo tipo di usura si verifica principalmente nel caso di accoppiamenti che prevedono l'utilizzo di ceramici o leghe metalliche con superfici temprate. Essa può anche derivare dall'azione di particelle dure (terzo corpo), generate dal distacco di cementi ossei impiegati nel fissaggio dell'impianto protesico, intrappolate tra due superfici [54]. Le particelle abrasive sono tipicamente piccole e caratterizzate da bordi taglienti. Generalmente, maggiore è la durezza di una superficie e maggiore risulta la sua resistenza all'abrasione. Questo principio spesso si sfrutta per garantire il deterioramento di una sola delle superfici a contatto.
- **usura corrosiva:** derivante dalla combinazione di usura meccanica e reazioni chimiche che avvengono principalmente con la presenza di una componente metallica [54].
- **fretting:** si verifica quando scorrimenti ripetuti di piccola ampiezza, $(0.01 \div 0.25) mm$, come avviene per gli accoppiamenti protesici, si verificano tra due superfici in contatto, per un gran numero di cicli.

Questo fenomeno causa un danneggiamento superficiale, di gran lunga superiore all'entità dello spostamento, ed un deterioramento a fatica. Una delle caratteristiche fondamentali del fretting è un elevato tasso di usura derivante dalla ridotta ampiezza degli scorrimenti che intrappolano le particelle all'interno della zona di contatto. Questo fenomeno può essere ulteriormente accelerati da corrosione e temperatura [55].

Le modalità di usura dipendono dalle condizioni meccaniche a cui le superfici di contatto vengono sottoposte. I tipi di usura vengono definiti in base a due criteri: la struttura macroscopica dell'accoppiamento e l'interazione dinamica delle superfici che lo compongono. È essenziale specificare che la tipologia di usura non è una condizione costante nel tempo ma può variare: ad esempio le particelle generate dall'abrasione conseguente al movimento relativo tra due superfici possono costituire, agendo tra le stesse, un fenomeno di usura da terzo corpo. L'**usura di tipo 1** avviene in presenza di movimento tra superfici primarie di contatto, una rispetto all'altra. Il **secondo tipo di usura** si instaura quando una superficie primaria di contatto in movimento rispetto ad una secondaria, originariamente non prevista: ad esempio può essere dato dalla testa femorale che penetra attraverso l'insero polimerico fino al raggiungimento del sostegno metallico posteriore.

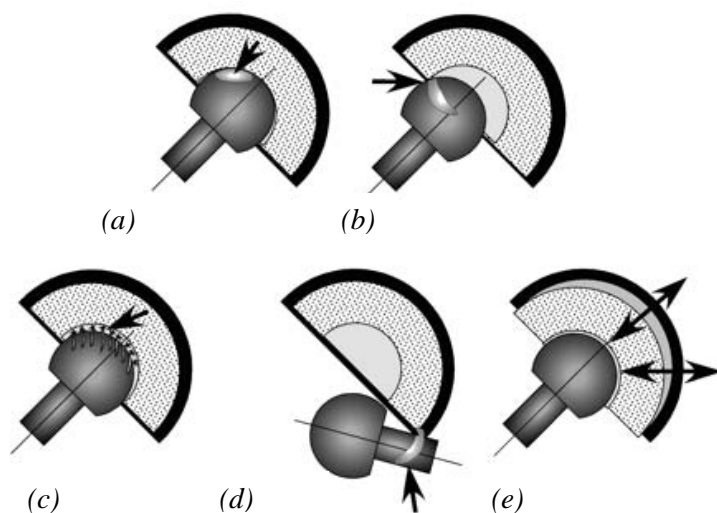


Fig. 2.19. Tipologie di usura aventi luogo in artroplastica totale d'anca: usura di tipo 1 (a), abrasiva (b), da terzo corpo (c), di quarto tipo (d) ed usura della parte posteriore (e) [56].

L'**usura di tipo 3** è sostanzialmente analoga alla prima, con l'eccezione della presenza di particelle (terzo corpo) interposta tra le superfici. La contaminazione derivante causa la diretta abrasione di una o di entrambe le superfici di appoggio [55]. Questo fenomeno è anche conosciuto come **usura o abrasione da terzo corpo**. Le superfici primarie possono essere temporaneamente o permanentemente danneggiate, portando ad un'elevata usura di primo tipo. L'**ultimo tipo di usura, il quarto**, fa riferimento a due superfici secondarie, e non primarie, che interagiscono tra loro. Un esempio include l'usura derivante dal moto relativo tra superficie posteriore dell'insero in polietilene e superficie del sostegno metallico. Le particelle derivanti dall'usura di tipo 4 possono migrare nella zona di contatto tra superfici primarie dando origine ad usura di tipo 1.

I prodotti di usura sono funzione del tipo di usura stesso: in riferimento alla protesi d'anca, una superficie liscia ed altamente levigata costituente la testa femorale in moto relativo contro un inserto polimerico, in assenza di terzo corpo, provoca un ridotto numero di particelle con minime variazioni in forma e dimensione [55].

2.6.4 Contatto tra superfici protesiche

Come conseguenza della finitura superficiale, due corpi che entrano tra loro in contatto, sotto l'azione di una forza normale, si incontrano inizialmente in una serie di punti o linee. Finché lo strato più esterno delle componenti protesiche presenterà difetti morfologici, conseguenti a lavorazione o a causa di danni accidentali, il contatto avverrà tra le asperità presenti su tale strato [56]. Ogni singolo contatto permetterà la trasmissione di una parte del carico applicato, deformando elasticamente o plasticamente le asperità. L'entità del flusso medio di tensione a cui queste giunzioni, in fase di deformazione, sono soggette è simile a quella ottenuta quando una sfera o un altro corpo di geometria differente è pressato contro una superficie, come avviene nei test di durezza. La pressione media che si genera, p_m , è correlata al limite di snervamento del materiale, σ_y , attraverso una relazione lineare:

$$p_m = c \sigma_y \quad (1.2)$$

dove c è una costante che dipende dalla geometria dell'indentatore e dalle asperità ma che, generalmente, è prossima al valore di 3. Questa semplice relazione permette di determinare l'area di contatto reale per ogni carico applicato. Se W rappresenta il carico ed a e A l'area data dalla singola giunzione tra asperità e la somma di tutte le singole aree, si ha che

$$W = \sum a p_m = p_m \sum a = p_m A \approx 3 \sigma_y A \quad (1.3)$$

Ne consegue che zone molto ridotte dell'area reale di contatto sono impiegate nel supportare il carico totale. Chiaramente queste semplificazioni a livello di analisi portano a sottostimare la complessità dell'interazione tra superfici: non tutte causano la presenza di plasticità e, secondo quanto provato da *Archard (1957)* [56], nel caso di contatto ripetuto il campo plastico non persiste all'infinito. Se parte del carico è portato da asperità deformate elasticamente, il problema appare notevolmente più complesso. Il contatto elastico è stato esaustivamente studiato da *Hertz (1896)* [56], il quale ha determinato che nel contatto tra corpi sferici, l'area reale di contatto è direttamente legata al carico attraverso una potenza, $2/3$. La relazione diventa quindi del tipo

$$\text{Area di contatto} \propto \text{carico}^{2/3} \text{ (elastico)} \quad (1.4)$$

$$\text{Area di contatto} \propto \text{carico} \text{ (plastico)} \quad (1.5)$$

Nel caso ultimo e più complesso in cui il carico sia trasferito attraverso regioni deformate elasticamente e regioni deformate plasticamente, la relazione tra area di contatto e sollecitazione diventa più complessa.

Tuttavia *Archard* ha analizzato in dettaglio il caso di contatto elastico multiplo, nel quale anche se il carico è interamente supportato da zone deformate elasticamente e composte da asperità di forma e altezza diversa, la relazione che descrive il fenomeno è più simile a (1.5) piuttosto che (1.4). Analisi più complete, basate sulla rappresentazione statistica della topografia superficiale, hanno mostrato che anche se l'interazione tra singole asperità è di natura complessa, le conclusioni tratte precedentemente restano sostanzialmente inalterate [56]. Uno degli sviluppi più impiegati è stato l'introduzione, da parte di *Greenwood* e *Williamson* (1966), dell'indice di plasticità ψ al fine di indicare la natura del contatto. L'indice di plasticità include sia le proprietà meccaniche che topografiche dei solidi in contatto ed è definito come

$$\psi = \left(\frac{E'}{H}\right) \left(\frac{\sigma}{\beta}\right)^{1/2} \quad (1.6)$$

$$\frac{1}{E'} = \left[\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right] \quad (1.7)$$

dove E_1, E_2 rappresentano il modulo di *Young* dei materiali costituenti i solidi in contatto, ν_1, ν_2 i corrispondenti valori di *Poisson*, H la durezza dell'indentatore, σ la deviazione standard della distribuzione delle altezze e β il raggio effettivo dei picchi delle asperità. Se l'indice di plasticità è inferiore a 0.6 allora il contatto risulta essere prevalentemente elastico; se eccede l'unità si ha plasticizzazione. E' solo nel range (0.6 ÷ 1) che si presenta incertezza riguardo la natura del contatto: in questo caso la plasticizzazione avviene per carichi molto ridotti, tranne nel caso in cui la superficie sia molto liscia [56]. Continui cicli accompagnati da plasticizzazione e probabile usura delle asperità porta ad un rapido decremento dell'indice di plasticità, il che indica il passaggio da contatto plastico ad elastico, condizione più stabile. In ogni tipologia di relazione è comunque presente, sia esso espresso in maniera diretta o indiretta, l'entità della sollecitazione che dà origine al contatto, cioè il carico applicato [56].

2.6.5 Carichi agenti sulle articolazioni

La storia delle sollecitazioni meccaniche a cui sono state soggette le articolazioni contribuisce al mantenimento delle strutture cartilaginee ed al rimodellamento osseo. Le sollecitazioni a cui le articolazioni sono soggette favoriscono infatti il flusso di nutrienti e la rimozione di prodotti di scarto, oltre a consentire la trasmissione di segnali meccanici per regolare l'attività cellulare [57]. Molteplici sono le metodologie che consentono di rilevare, *in vivo*, l'entità delle sollecitazioni nelle articolazioni ma i più utilizzati sono film (*Tecnica Fuji Film, 1970*) che, grazie allo spessore di (60 ÷ 80) μm , vengono inseriti nelle zone d'interesse e consentono di ottenere una buona risoluzione spaziale, fino a centinaia di μm^2 , ed una discreta valutazione dei carichi [57]. Tuttavia le stime derivante risultano affette da artefatti in conseguenza alla rigidità intrinseca dei film che provoca una non perfetta aderenza alle superfici curve. In riferimento all'articolazione d'anca le massime forze agenti, misurate *in vivo* durante atti motori come camminata o corsa, sono nell'ordine di (4 ÷ 6) volte il peso corporeo umano a fronte di un'area di contatto che, a seconda del carico, varia da 2400 a 2800 mm^2 [58].

Studi derivanti dall'analisi delle sollecitazioni agenti anca mostrano che, nel passaggio dalla posizione seduta a quella eretta l'entità delle pressioni cresce rapidamente nel tempo e risulta, nel caso di artroplastica, variare in base alla distanza intercorsa dall'operazione: i carichi presenti dopo un anno, periodo necessario al raggiungimento di una nuova condizione di equilibrio all'interno dell'articolazione, sono sensibilmente maggiori rispetto a quelli ottenuti a 6 mesi dall'operazione, con valori massimi rispettivamente di 18 e 8 MPa (Fig. 2.20).

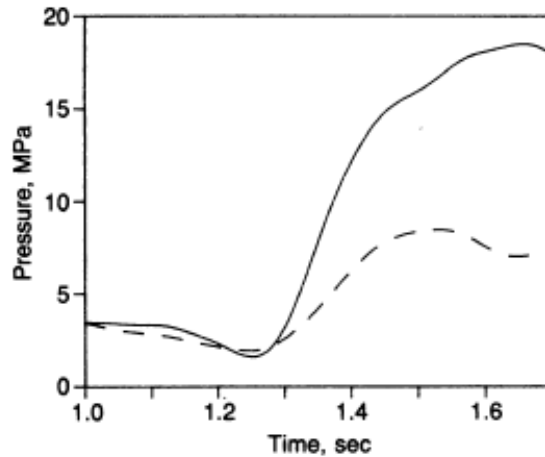


Fig.2.20. Variazione della pressione nel passaggio a posizione eretta in articolazione d'anca dopo 6 mesi (linea tratteggiata) e 1 anno (linea continua) dall'intervento [58].

Simulazioni agli elementi finiti mostrano che le pressioni di contatto generate, variano in base alla tecnica di realizzazione del polietilene ed in base alle dimensioni del complesso coppa acetabolare-testa femorale. In particolare all'aumentare di queste si ha una diminuzione delle pressioni, come è logico aspettarsi in conseguenza ad un aumento dell'area di contatto [59].

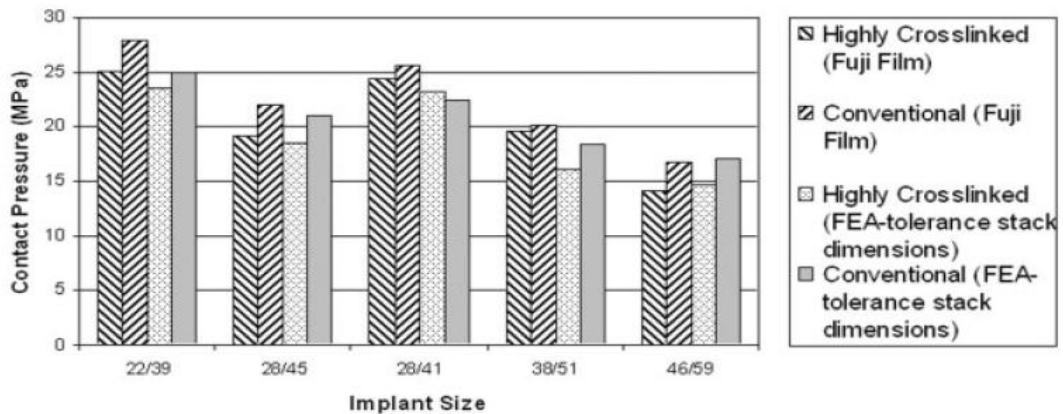


Fig. 2.21. Pressioni di contatto rilevate tramite *Fuji Film* e simulate (*FEA*) nell'articolazione d'anca in funzione della geometria e del materiale impiegato [59].

Gli stress generati nei materiali polimerici risultano essere in ogni caso superiori al limite di snervamento degli stessi ed appartengono all'intervallo (15-27) MPa (Fig.2.21).

In riferimento all'articolazione di ginocchio, area di contatto e pressione risultante sono sostanzialmente diverse rispetto all'anca. A causa delle varie strutture che compongono il ginocchio, in particolare menischi e legamenti, l'area di contatto varia, rispetto al valore massimo, fino al 50% in base alla flessione ed al particolare atto motorio che si sta compiendo: l'area di contatto, nel caso di ginocchio sano, varia da 765 a 1150 mm^2 riducendosi a $(80 \div 300) \text{ mm}^2$ nel caso di artroplastica [60-61].

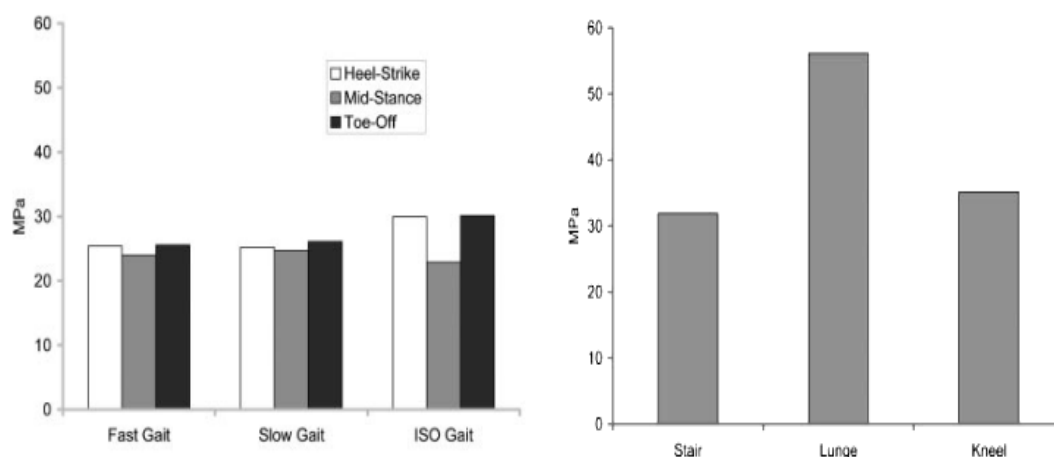


Fig. 2.22. Variazione della pressione di contatto in funzione della velocità, del punto di appoggio (a) e del movimento stesso (b) [61].

Le pressioni generate sono di conseguenza sensibilmente maggiori rispetto a quelle presenti nell'anca, sia per la diminuzione di area, sia perché il carico agisce perpendicolarmente all'articolazione stessa: valori massimi di pressione di contatto sono nell'ordine di $(30 \div 60) \text{ MPa}$ [58-61]. Analizzando diverse velocità di movimento (*Fig.2.22(a)*) e le fasi all'interno del singolo ciclo del passo (*Fig.2.22(b)*) si ottengono, soprattutto in quest'ultimo caso, sensibili differenze fino ad aumenti del $(30-40)\%$. In conclusione l'entità delle sollecitazioni generate nell'accoppiamento articolare, sia esso d'anca o di ginocchio, variano, nel caso di artroplastica totale o parziale, in base a dimensione, tipologia di accoppiamenti e materiali impiegati, ma risulta comunque possibile dire che l'entità delle pressioni sviluppate nel ginocchio sono superiori, $(30 \div 60) \text{ MPa}$, rispetto a quelle che affliggono l'anca, $(10 \div 30) \text{ MPa}$ [58-63].

2.6.6 Lubrificazione

Attrito ed usura possono essere ridotte lubrificando le superfici a contatto. L'idea principale alla base della lubrificazione è quella di interporre tra solidi a contatto uno strato, più o meno spesso, di materiale al fine di minimizzare l'interazione tra gli stessi. Per esempio bagnando le superfici viene ridotta l'adesione tra le asperità, diminuendo la quantità di giunzioni che si realizzeranno tra i corpi e riducendo i fenomeni dissipativi come l'attrito. Di conseguenza le performance tribologiche dell'articolazione protesica dipendono da spessore, viscosità intrinseca del fluido, velocità relativa di movimento, pressione di contatto generate e rugosità superficiale degli accoppiamenti [64].

Esistono tre principali regimi di lubrificazione che possono instaurarsi tra le superfici protesiche *in vivo*:

- **lubrificazione completa (film fluido)**: lo spessore del film generato è sufficientemente da impedire il contatto reciproco tra gli inserti protesici e l'attrito che si genera tra le giunzioni/asperità può essere spiegato nell'ambito della teoria del flusso viscoso. Questa condizione è spesso riferita al caso ideale di lubrificazione in quanto fornisce ridotto attrito e alta resistenza all'usura. Il comportamento delle asperità è regolato dalle proprietà viscoso del film fluido e la resistenza all'attrito sorge in conseguenza alle sole sollecitazioni di taglio del fluido viscoso.
- **Lubrificazione limite**: le superfici dei solidi non sono separate dal fluido ed il contatto avviene su di un'area comparabile con quella sviluppata a secco. L'interazione è governata sia dalle proprietà dei corpi solidi che da quella del fluido all'interfaccia: le proprietà del film sottile a livello molecolare sono le principali ad influire sulle caratteristiche del contatto. Le peculiarità del fluido rivestono minor importanza e il coefficiente di attrito è indipendente dalla viscosità.
- **Lubrificazione mista**: il passaggio da lubrificazione completa a limite non avviene istantaneamente ma con l'aumentare della percentuale di carico agente, sotto forma di pressione, sul film fluido presente nello spazio tra le superfici d'interesse. In questo tipo di lubrificazione il contatto è governato da varie combinazioni di fluido e corpi solidi.

Un parametro che permette la distinzione diretta tra le varie condizioni di lubrificazione è l'indice di spessore del film fluido, λ , definito come rapporto tra lo stesso spessore e la rugosità media della superficie. Valori di λ maggiori di 3 implicano la presenza di uno strato fluido più spesso rispetto alle asperità superficiali e sono caratteristici di una lubrificazione completa [65-66].

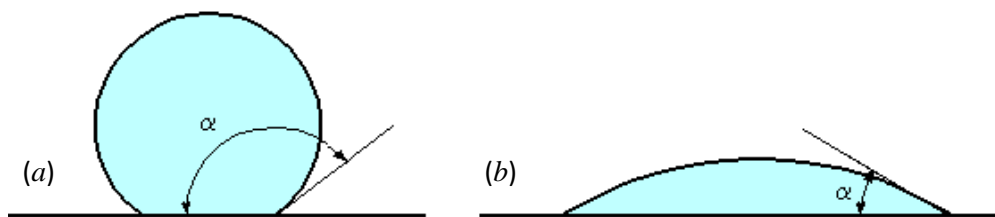


Fig. 2.23. Misura dell'angolo di contatto tra liquido e solido nel caso di superficie bagnabile (a) e non bagnabile (b) [5].

Il caso di lubrificazione limite si ha invece per valori inferiori all'unità mentre la condizione mista per $1 < \lambda < 3$. Un ulteriore fenomeno che ricopre un ruolo chiave nella formazione del film fluido tra superfici a contatto ed in movimento relativo è la **bagnabilità** del materiale, che porta appunto a contatto un liquido con una superficie solida.

Questa caratteristica dei materiali è direttamente correlata alla tensione/energia superficiale γ , generata da uno squilibrio tra forze atomiche o molecolari esistente tra le fasi diverse del materiale stesso: se si considera una molecola posta sulla superficie di un materiale, questa è attratta verso l'interno, dove può essere circondata da un campo uniforme di molecole contigue [5]. Questo fenomeno avviene in conseguenza alla maggiore energia libera della superficie rispetto all'interno del corpo stesso, che tende a rendere minima la propria area. È noto che la tensione superficiale di un solido è in relazione con l'angolo formato tra superficie di una goccia di liquido immobile e quella del solido su cui essa poggia, avente come vertice il punto d'intersezione di queste due fasi con la gassosa (*Fig. 2.23*); tale angolo prende il nome di **angolo di contatto** e definisce la bagnabilità di una superficie. Una goccia di liquido posta sulla superficie piana di un solido tenderà ad allargarsi quando la superficie è bagnabile, oppure potrà assumere forma sferica quando invece la superficie non è bagnabile. In pratica quando:

- $\alpha = 0$, la superficie è bagnabile;
- $0 < \alpha < 90^\circ$, la superficie è parzialmente bagnabile;
- $\alpha > 90^\circ$, la superficie non è bagnabile.

All'equilibrio, la somma delle tensioni superficiali tra fase solida, liquida e gassosa dovrà essere nulla:

$$\gamma_{GS} - \gamma_{LS} - \gamma_{GL} \cos \alpha = 0 \quad (1.8)$$

dove $\gamma_{GS}, \gamma_{LS}, \gamma_{GL}$ sono rispettivamente le tensioni superficiali tra solido e gas, tra solido e liquido e tra liquido e gas. Questa equazione è nota come **equazione di Young**. L'angolo di contatto α è pertanto dato dalla relazione:

$$\cos \alpha = \frac{\gamma_{GS} - \gamma_{LS}}{\gamma_{GL}} \quad (1.9)$$

L'equazione di *Young* definisce l'angolo di contatto statico, dove il liquido forma una goccia simmetrica sulla superficie del solido, con un angolo di contatto costante in ogni punto di intersezione tra le fasi [5]. Diversamente si parla di angolo di contatto dinamico se la goccia di liquido è in moto sulla superficie. In questo caso l'angolo di contatto varia a seconda del punto di intersezione tra le fasi considerato rispetto alla direzione del moto: è possibile individuare un **angolo di contatto di avanzamento**, α_A , di maggiore valore, ed un **angolo di contatto d'arretramento**, α_R . La differenza tra questi fornisce l'isteresi d'angolo di contatto che, per una superficie solida ideale morfologicamente e chimicamente omogenea, è pari a zero [5]. In conclusione è possibile dire che sia regime di lubrificazione che bagnabilità delle superficie impiegate alterano sostanzialmente la risposta sollecitativa fornita dall'impianto protesico, variando di conseguenza sia l'entità del fenomeno di attrito che la quantità di usura a cui è soggetto l'impianto stesso.

2.7 Valutazione delle proprietà tribologiche degli impianti protesici

Per determinare il comportamento dei materiali e, di conseguenza, dei vari accoppiamenti impiegati nella ricostruzione protesica, ad oggi sono impiegate principalmente due soluzioni, spesso integrate l'una all'altra.

Con lo scopo di ottenere una prima valutazione di attrito, ed usura conseguente, su scala ridotta vengono impiegati *tribometri*, cioè dispositivi in grado di mantenere in contatto permanente campioni, di cui generalmente uno ha dimensioni inferiori all'altro, durante il moto reciproco degli stessi (*Fig. 2.24*). In questi simulatori di base, una controparte viene mantenuta fissa, con la sola possibilità di subire spostamenti e sollecitazioni perpendicolarmente e trasversalmente al suo asse, mentre l'altra viene fissata ad una sostegno rotante. Le geometrie dei campioni impiegate nello svolgimento di questi test risultano essere generalmente sferiche (*ball-on-disk*) e cilindriche (*pin-on-disk*) per quanto riguarda la parte statica, mentre cilindriche, strutture rettangolari o a disco per i campioni in rotazione.



Fig. 2.24. Tribometro, CSM Instruments [67].

In base alle dimensioni e ai materiali impiegati vengono generate sollecitazioni, in particolare pressioni di contatto, di entità sensibilmente diversa: il range di carico valutabile può andare dal 10% fino alle pressioni articolari massime generate *in vivo*. I principali vantaggi riscontrati nell'utilizzo di tribometri risiedono nella possibilità di testare e caratterizzare materiali precedentemente la fase di realizzazione protesica, in modo da consentire migliorie a livello di composizione, finitura superficiale, lavorazione e sterilizzazione, e non solo a secco ma anche in presenza di una svariata serie di lubrificanti e temperature in modo da simulare quanto più fedelmente possibili le condizioni ambientali cui gli inserti stessi saranno soggetti una volta impiantati.

La pecca di queste analisi sta invece nella ridotta area di contatto che si riesce a generare ed a valutare tra i campioni: nonostante sia possibile creare stati sollecitativi analoghi a quelli articolari, non è possibile verificare direttamente se le evidenze sperimentali ottenuti dai test possano essere propagate all'intera area superficiale degli inserti utilizzati o solamente alle zone testate. Completata la fase di studio iniziale e la realizzazione protesica si procede con la valutazione funzionale della stessa in **simulatori articolari** (*Fig. 2.25*), progettati in modo da consentire il range di movimento cui la struttura protesica stessa sarebbe soggetta una volta impiantata.

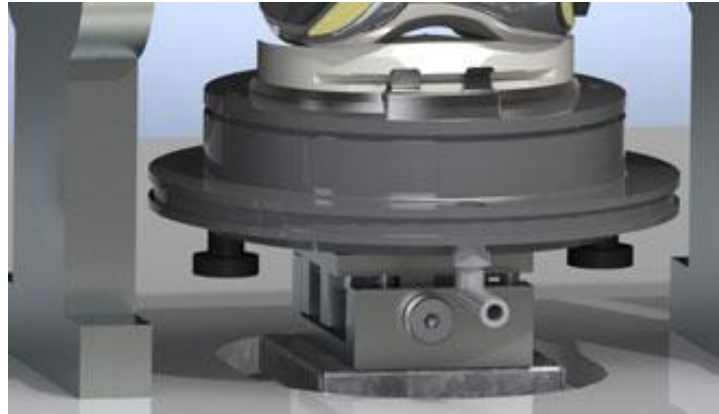


Fig. 2.25. Particolare di simulatore di ginocchio impiegante protesi articolare [68].

In questi simulatori è possibile ricreare fedelmente qualsiasi condizione ambientale e sollecitativa/deformativa presente nell'articolazione *in vivo*, andando a valutare in aggiunta i parametri precedentemente citati, cioè usura e attrito. Una possibilità data da entrambe le tipologie di test è la valutazione morfologica e strutturale del *debris particolato* generato in seguito al movimento prolungato e ripetuto della superfici a contatto in modo da verificare, soprattutto tramite simulatori articolati, come la loro produzione, concentrazione e interazioni con le superfici alteri, sino a provocare perdita di funzionalità e quindi revisione, la biomeccanica protesica.

2.8 Analisi agli elementi finiti (FEA) in ambito articolare – protesico

Parallelamente ad integrare i risultati dei test di valutazione tribologica citati nel paragrafo precedente, vengono compiute simulazioni al computer al fine di verificare e valutare preventivamente a quali stati sollecitativi e deformativi le componenti protesiche saranno soggette durante i test e, successivamente, nelle condizioni *in vivo*. In generale, la tecnica di simulazione più diffusa per affrontare questo tipo di problematiche utilizza il Metodo degli Elementi Finiti (FEM). L'obiettivo della FEM è essenzialmente la risoluzione in forma discreta e approssimata di generali sistemi di equazioni alle derivate parziali. Per ottenere le informazioni d'interesse è necessario per prima cosa lavorare al fine di modellare nel miglior modo possibile i materiali e le geometrie delle strutture protesiche, per poi ricreare le condizioni al contorno e d'interazione che avvengono tra queste.

Determinate queste si passa alla creazione di una sorta di reticolo geometrico (*mesh*) avente la funzione principale di discretizzare a livello di nodi il calcolo e la propagazione delle sollecitazioni nate in seguito all'interazione delle varie parti costituenti il modello (Fig. 2.26).

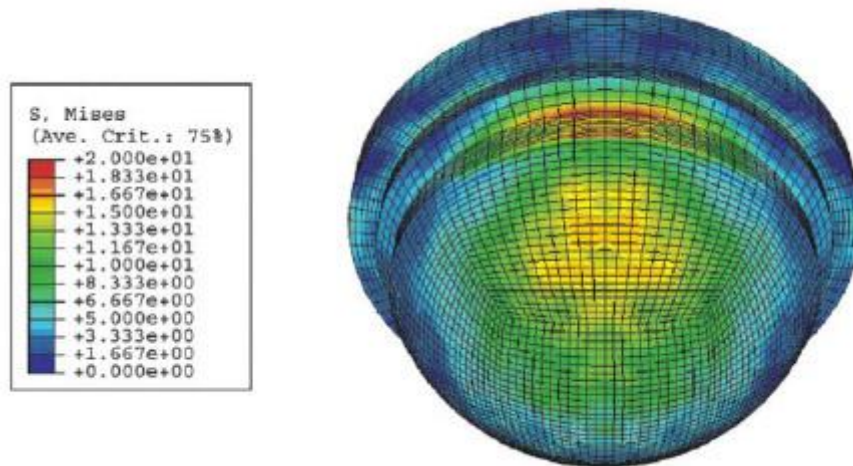


Fig. 2.26. Esempio di simulazione *FE* di coppa acetabolare, completa di *mesh*, per protesi d'anca con sollecitazioni di *Von Mises* generate dall'interazione con la struttura protesica [69].

Il principale vantaggio nell'utilizzo di questa tipologia di software risiede nelle possibilità di analizzare preventivamente una grandissima varietà di geometrie, materiali e condizioni di carico in modo da determinare quale possa essere quella ideale per una data condizione, riducendo sensibilmente tempi e costi realizzativi.

Capitolo 3

Materiali & Metodi

3.1 Pulsed Plasma Deposition

La realizzazione dei film sottili in materiale ceramico, fondamentale ai fini degli obiettivi di questo lavoro di tesi, è stata ottenuta tramite una metodologia innovativa denominata *Pulsed Plasma Deposition (PPD)*.

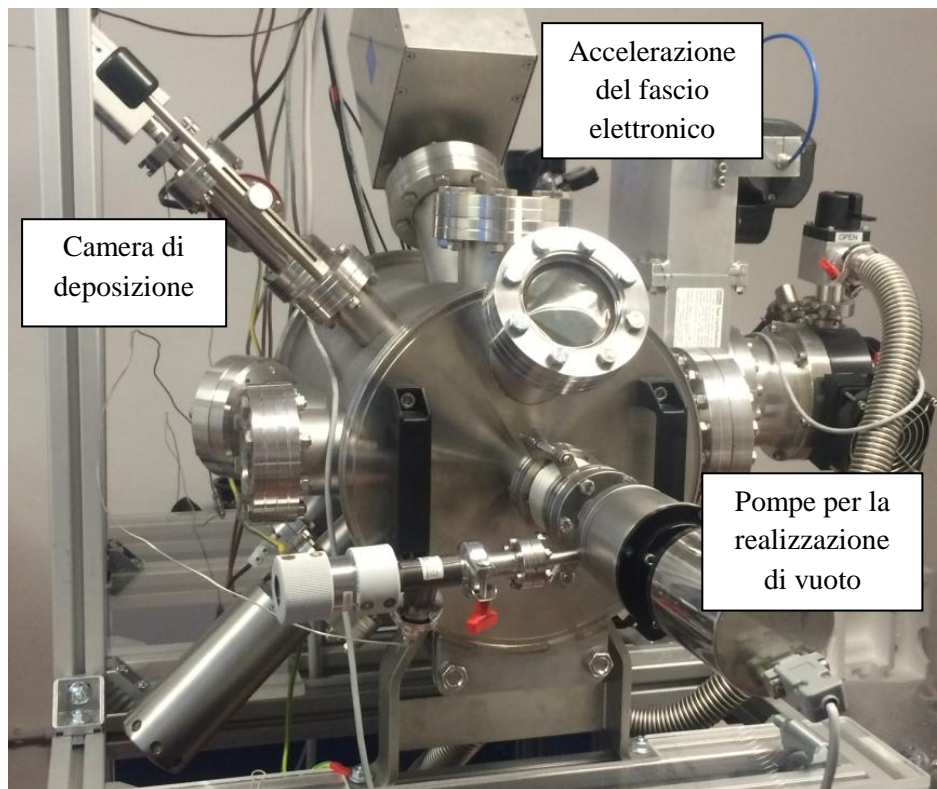


Fig. 3.1. Sistema di deposizione *Advance Electron Gun Generazione III*.

In particolare, il sistema *PPD* utilizzato monta l'*Advance Electron Gun Generazione III*, una sorgente fornita da *Organic Spintronics S.r.l (Bologna, Italy)* e presente presso il *Laboratorio di NanoBiotecnologie - NaBi* dell'*Istituto Ortopedico Rizzoli di Bologna (Italia)* (*Fig. 3.1*).

Il sistema *Pulsed Plasma Deposition (PPD)* risulta principalmente formato da due unità fisicamente separate ma tra loro in collegamento:

- Il rack con gli strumenti di controllo del processo di deposizione, che permette la selezione e la regolazione dei parametri principali, tra cui pressione di processo, frequenza e tensione di lavoro;
- il complesso che include camera ad alto vuoto, pompe per la realizzazione del vuoto (scroll e turbomolecolare), il cannone elettronico ed una serie di strumenti dedicati alla regolazione della distanza target - fascio elettronico, target-substrato e l'inclinazione del target stesso.

3.1.1 Feedback e regolazione parametri di deposizione

Ai fini della realizzazione dei coating mediante *PPD* risulta innanzitutto necessario determinare i parametri caratteristici della singola deposizione e del singolo materiale scelto. Tali parametri vengono definiti, ed eventualmente modificati durante il processo, attraverso il pannello di comandi costituente il primo blocco del sistema. I parametri che è possibile monitorare sono voltaggio, frequenza, numero di colpi (correlato in maniera indiretta allo spessore del film ottenibile), pressione di deposizione e velocità di rotazione sia del target che del substrato d'interesse.



Fig. 3.2. Pannello di controllo del sistema di deposizione *PPD*.

Il pannello di comando (*Fig. 3.2*) risulta essere suddiviso in diverse sezioni ognuna fondamentale per il funzionamento dell'apparecchiatura:

- nella parte inferiore è presente il controllo che fornisce alimentazione al sistema ed una serie di trigger e comandi che consentono di regolare e determinare voltaggio, amperaggio e frequenza di deposizione;

- nella sezione superiore (*Fig. 3.2 (a)*) alla precedente si trovano i comandi che permettono di regolare la pressione di gas (in questo caso ossigeno) all'interno della camera e l'apertura/ chiusura della valvola "gate", la quale consente il funzionamento della pompa turbo molecolare, necessaria al raggiungimento del vuoto spinto all'interno della camera di deposizione;
- al di sotto del regolatore di ossigeno sono presenti i controlli dei motori (*Fig. 3.2 (b)*) che permettono la rotazione delle unità sulle quali sono fissati target e substrato: questa è necessaria sia per garantire una deposizione omogenea sull'intera superficie del substrato sia per evitare il surriscaldamento del target colpito dal fascio elettronico ad elevata energia e dal quale si forma la piuma di deposizione;
- nel pannello situato superiormente ai precedenti si trova un sensore di pressione *Pirani/Penning* (*Fig. 3.2(c)*): il sensore di vuoto *Pirani* è in grado di rilevare con precisione pressioni nel range $(10^4 \div 10^{-3}) \text{ mbar}$, mentre il sensore *Penning* consente di monitorare pressioni caratterizzanti alto vuoto, cioè appartenenti al range $(10^{-4} \div 10^{-7}) \text{ mbar}$;
- infine, non meno importante, si trova il sistema di arresto forzato della strumentazione (*Fig. 3.2(d)*), necessario in caso di malfunzionamenti improvvisi che possono danneggiare apparecchiatura e personale.

3.1.2 Processo di deposizione

La camera di deposizione è costituita da un contenitore a tenuta stagna per alto vuoto dotato di diverse flange per eventuali espansioni della strumentazione e di viewport che permettono l'ispezione visiva del processo di deposizione. Precedentemente ad ogni processo di deposizione, la camera viene aperta per consentire il fissaggio di target, substrato, tubo capillare di quarzo e puntale in titanio (necessari per la canalizzazione e l'indirizzamento del fascio elettronico ad elevata energia). Collegato superiormente alla camera si trova il complesso all'interno del quale si ottiene la formazione del fascio elettronico ad elevata energia necessario per l'ablazione del target e la formazione della piuma di deposizione. Sul lato destro della camera, rispettivamente sopra e sotto e collegate tramite flange, si trovano due pompe, la prima, *Rafting*, che permette di ottenere una pressione di vuoto nell'ordine di 10^{-2} mbar e la seconda, *Backing*, costituita da una pompa turbo-molecolare operante il vuoto fino a pressioni di 10^{-7} mbar . La pompa *Backing*, permettendo un vuoto spinto, consente un'ottimizzazione delle prestazioni sotto il punto di vista della minimizzazione degli attriti tra i sistemi a cuscinetto che permettono la rotazione dei moduli all'interno della camera stessa. Per consentire la rimozione di particelle di detriti e per garantire la purezza del fascio elettronico e della piuma all'interno della camera, oltre all'immissione di ossigeno, attraverso un'ulteriore sezione viene permesso l'ingresso di un flusso di azoto.

3.1.3 Deposizione di film sottili: zirconia

3.1.3.1 Materiali costituenti target e substrato

Il target è rappresentato da un campione cilindrico di ZrO_2 tetragonale ($\phi \sim 3$ cm, spessore ~ 1 cm), stabilizzato con 3 mol% di Y_2O_3 prodotto da polvere pura di 3Y-TZP (Tosoh, Tokyo, Giappone) tramite pressatura isostatica a freddo (30 MPa, 1 minuto) e sinterizzato a $1500^\circ C$ per 1 ora (ISTEC-CNR, Faenza, Italia).

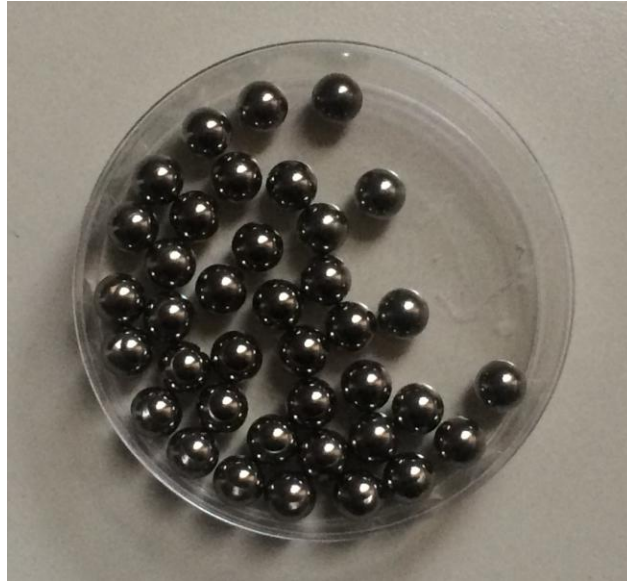


Fig. 3.3. Sfere di titanio costituenti i substrati presenti in camera di deposizione.

I substrati sono costituiti da sfere in titanio ($\phi \sim 6$ mm \pm 25 μ m, Standard Internazionali R50400, grado di precisione 100, R.G.P International S.r.l, Milano, Italia) (*Tabella.3.1*, *Fig. 3.3*) fissate al modulo rotante tramite ghiera che consentono il ricoprimento esterno di metà sfera.

Densità [g/cm³]	Modulo di Young [GPa]	Durezza [GPa]	Carico di rottura a trazione [MPa]	Rugosità superficiale [μm]
4.51	103	0.9 \div 1.3	330 \div 500	0.100

Tabella 3.1. Caratteristiche fisiche e meccaniche delle sfere in titanio.

3.1.3.2 Fasi preliminari

La deposizione di film sottili richiede di seguire una determinata procedura al fine di evitare il danneggiamento delle componenti e di garantire risultati ottimali di deposizione. La fase iniziale è rappresentata dall'inserimento e dal fissaggio di target, substrati e tubo di quarzo nei rispettivi alloggiamenti situati all'interno della camera. Fase preliminare all'inserimento nella camera è la pulitura ultrasonica dei substrati tramite lavaggio in acqua, alcol isopropilico (*10 min*) e asciugatura con flusso N_2 . Per mantenere i complessi substrati-ghiere in posizione sul modulo rotante viene utilizzato del nastro biadesivo applicato a piccole sezioni di superficie su cui non avverrà la deposizione del film. Terminata la preparazione del materiale si procede alla chiusura della camera controllando sia la distanza target- substrato che quella target-tubo di quarzo in modo da evitare possibili contatti fisici tra i vari elementi durante la rotazione dei rispettivi moduli. Si procede poi con l'azionamento della pompa *Rafting*, che in circa *30 minuti* porta ad una pressione interna, monitorata attraverso il sensore *Pirani*, di 10^{-2} mbar, in parallelo all'azionamento dei condotti necessari al fluire di ossigeno e azoto all'interno della camera. Successivamente avviene, previa apertura della gate precedentemente chiusa per evitarne il danneggiamento, l'azionamento della pompa turbo molecolare la quale porta la pressione interna sino a valori di 10^{-7} mbar. Ultime fasi antecedenti l'inizio del processo di deposizione sono l'accensione del cannone elettronico, l'attivazione del trigger per rilevare il numero di spari avvenuti e la regolazione della quantità di ossigeno in camera fino a valori per il quale il processo di formazione del fascio elettronico ha inizio.

3.1.3.3 Parametri caratterizzanti le deposizioni

Il processo di deposizione avviene attraverso l'ablazione del target tramite impulsi rapidi (*100 ns*) di elettroni ad elevata energia ($10 J/cm^2$) e densità ($10^8 W/cm^2$). La piuma di plasma formata dal materiale ablatato, per la geometria dei componenti e per la loro disposizione, risulta diretta verso il substrato, situato a circa *65 mm* dal target (*Fig. 3.4*).

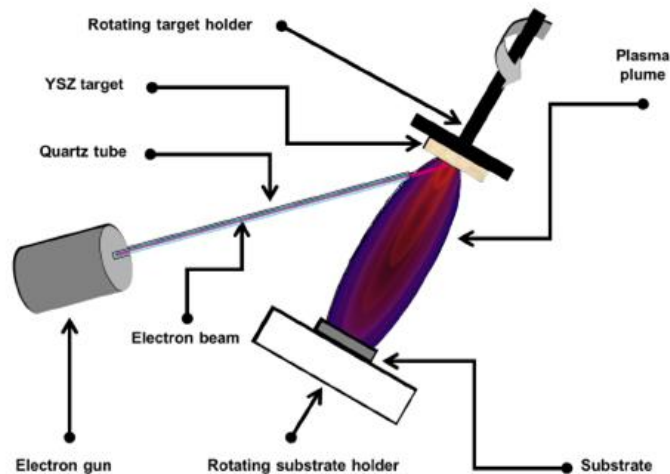


Fig. 3.4. Rappresentazione schematica del processo di ablazione alla base del funzionamento del sistema PPD.

La distanza tra superficie bersaglio e tubo in quarzo usato per indirizzare il fascio elettronico è mantenuta costante a *1 mm* per evitare il contatto tra i due corpi che, data la natura fragile della composizione del tubo, ne causerebbe la rottura.

I valori di voltaggio, corrente e frequenza sono stati impostati a 17 kV , 3 mA e 5 Hz rispettivamente. Il target subisce una pulitura superficiale preliminare tramite *condizionamento*, cioè bombardamento con circa 10000 impulsi per eliminare le impurità superficiali prima di avviare la deposizione vera e propria. Durante tale fase il substrato viene protetto tramite schermatura. La singola deposizione, della durata di circa un giorno, in cui il numero di colpi ottenuti è 150000 , avviene senza riscaldamento del substrato e variando la pressione del flusso di ossigeno in modo da ottenere una piuma di plasma continua. Nelle varie deposizioni effettuate è stato scelto di mantenere costante voltaggio, frequenza, numero di colpi, distanza target-tubo di quarzo e target-substrato variando soltanto la pressione interna della camera, in modo da verificare come questa influenzi le proprietà tribologiche dei coating. Le pressioni scelte per le deposizioni sui vari substrati di titanio sono 1.5 , 3 , 6 , $8 \times 10^{-3}\text{ mbar}$ e 10^{-2} mbar .

3.2 Caratterizzazione morfologica dei ricoprimenti

In parallelo alla caratterizzazione meccanica del complesso titanio ricoperto ed *UHMWPE*, svolta tramite test tribologici e di nanoindentazione, è stato deciso di valutare alcune proprietà fondamentali ed intrinseche dei film in ossido di zirconio realizzati tramite *PPD*, in particolare rugosità, spessore e bagnabilità.

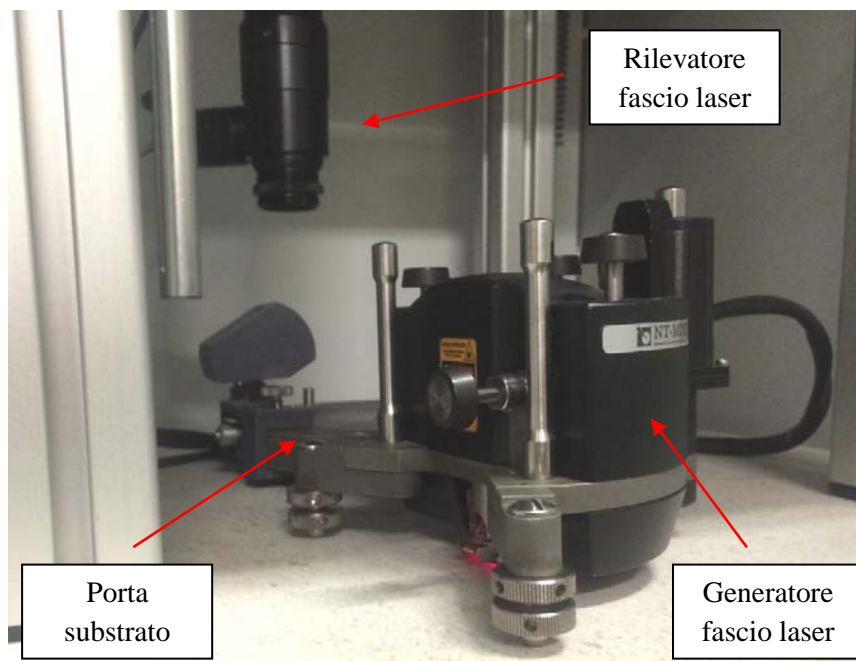


Fig. 3.5. Tecnologia AFM.

Le misure di rugosità e spessore sono state realizzate su campioni di vetro borosilicato ($2 \times 2\text{ cm}$, spessore 1 mm) ricoperti ed inseriti in camera con i campioni utilizzati in tribologia, in modo da avere un campione per l'analisi ad ogni pressione di deposizione, grazie alla tecnologia AFM (*Atomic Force Microscopy*, (*Fig.3.5*)). Infine la rilevazione della variazione dell'angolo di contatto (*wettability*) in funzione della pressione di deposizione è stata ottenuta utilizzando *Contact Angle Digidrop* (*Bourg de Peage, Francia*).

3.2.1 Microscopia a Forza Atomica (AFM)

L'analisi di microstrutture superficiali e delle relative proprietà locali è avvenuta tramite microscopio a scansione utilizzando punte di rilevazione aghiformi. La dimensione della porzione di sonda utilizzata per effettuare le misurazioni è di circa 10 nm e la distanza tipica tra punta e campione risulta generalmente nell'ordine di $(0.1 \div 10)\text{ nm}$ (Fig. 3.6).

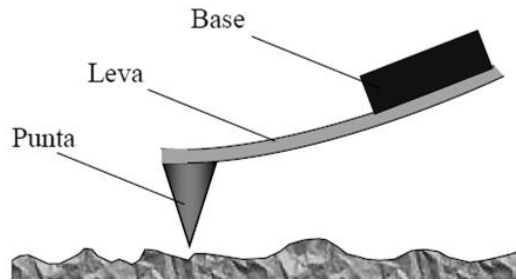


Fig. 3.6. Schema di una sonda AFM.

Il principio di funzionamento di un AFM (Fig. 3.7) consiste nella rilevazione delle forze di interazione - principalmente di *Van der Waals* - tra la superficie del campione e la sonda, costituita da un leva elastica alla cui estremità si trova una punta acuminata.

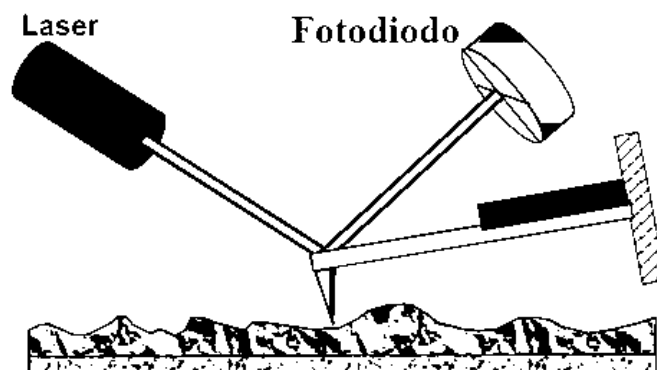


Fig. 3.7. Principio di funzionamento AFM.

L'interazione che si verifica causa una flessione della leva proporzionale alla forza sviluppata tra punta e campione. In generale questa forza è caratterizzata da una componente normale e da una laterale alla superficie da caratterizzare e la reale interazione risulta essere descritta da una funzione ad elevata complessità. Tuttavia le caratteristiche essenziali dell'interazione restano le stesse, cioè la punta viene attratta a grandi distanze dal campione e respinta a brevi. L'acquisizione della topografia AFM avviene registrando le piccole deflessioni della leva, utilizzando il metodo *beam-bounce*, dove un sistema ottico opportunamente posizionato invia, tramite diodo laser, un fascio focalizzato sulla leva stessa, dove viene riflesso verso il centro di un fotodiodo ottico. In base all'angolazione con cui il fascio stesso colpisce il fotodiodo il software è in grado di ricostruire lo spostamento subito dalla leva e, di conseguenza, il profilo, lungo l'asse z del tratto di campione analizzato.

3.2.1.1 Misurazione di rugosità e spessore dei ricoprimenti

La rugosità dei ricoprimenti realizzati è stata determinata analizzando i film sottili realizzati su specifici supporti di vetro borosilicato (*Kaltek, Padova, Italia*) presenti durante ogni processo di deposizione. La motivazione alla base del loro impiego risiede nel fatto che la loro superficie è priva di irregolarità rispetto a quella di sfere e pin in titanio, comunque aventi una discreta finitura superficiale, e tale da non influenzare la metodologia con cui gli atomi costituenti la piuma di plasma vanno a depositarsi sul substrato. La misura di rugosità superficiale rilevata tramite *AFM* è riportata principalmente come *root mean square (RMS)*, cioè la radice quadrata media delle asperità che costituiscono il profilo, ma anche come rugosità nominale (*Ra*). Poiché questo parametro dipende sostanzialmente dall'ingrandimento con cui la superficie stessa viene visualizzata, sono state effettuate rilevazioni ad ingrandimenti diversi al fine di determinare come *RMS* si modifichi in funzione dell'entità dell'area considerata. In merito allo spessore dei film, il processo adottato per ottenerne una stima è stato di applicare una serie di incisioni con punta di diamante sul singolo campione in modo tale da danneggiare parzialmente e/o rimuovere il ricoprimento stesso, lasciando così in vista il substrato. Tramite *AFM* sono poi state analizzate morfologicamente le zone interessate, dove la punta elastica ha subito sollecitazioni diverse in funzione del materiale su cui si poggiava, quindi vetro dove il ricoprimento era stato precedentemente danneggiato ed ossido di zirconio altrimenti, ricostruendo in tal modo una sorta di valle dove la differenza tra le ordinate permettesse di ottenere una stima dello spessore cercato.

3.2.2 Contact Angle Digidrop

Per rilevare l'angolo di contatto e, indirettamente, l'affinità dei coating in presenza di lubrificante si è fatto uso di *Contact Angle Digidrop (Fig. 3.8)*, in grado di rilevare ampiezze fino a 180° con accuratezza di 0.1° .

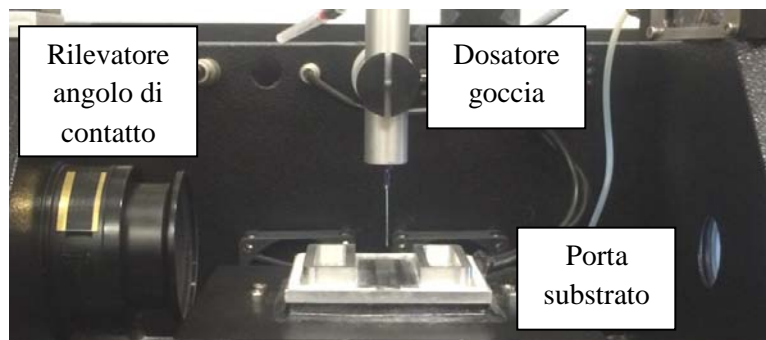


Fig. 3.8. Contact Angle Digidrop.

La misurazione di detta grandezza è avvenuta depositando sulla superficie del campione gocce appartenenti ai vari lubrificanti utilizzati anche durante le prove tribologiche e rilevando, attraverso ingrandimento ottico e procedimento software, le ampiezze degli angoli da esse formate con il materiale sottostante.

Prima di ogni misurazione i campioni in vetro sono stati puliti ultrasonicamente tramite lavaggio in acqua, alcol isopropilico (10 min) ed asciugatura con flusso O_2 . Successivamente posizionati perpendicolarmente al complesso dosatore-ago, i campioni sono venuti a contatto con il lubrificante prestabilito e, tramite immagine rilevata e catturata dall'ottico, si è proceduto all'applicazione del metodo previsto per l'ottenimento dell'ampiezza angolare.

3.3 Caratterizzazione tribologia dei ricoprimenti

Per valutare le proprietà antiusura dei ricoprimenti di ZrO_2 su titanio ottenuti tramite PPD è stato utilizzato un Tribometro (CSM Instruments, Svizzera, Fig. 3.9) formato principalmente da modulo rotante, sul quale viene fissato il substrato in UHMWPE, e parte statica, all'interno della quale viene inserita e fissata la sfera di titanio in modo che la superficie ricoperta dal film vada ad interagire con la parte sottostante, soggetta a carichi normali rilevati da un'apposita cella di carico collegata al braccio meccanico stesso. Le specifiche tecniche di questo strumento sono riportate in Tabella 3.2.

<u>Performance tribometro</u>		
<i>Velocità [rpm]</i>	<i>Velocità lineare [mm/s]</i>	<i>Lunghezza lineare massima [mm]</i>
500	100	60

<u>Sensore</u>	
<i>Carico normale massimo [N]</i>	<i>Carico di attrito massimo [N]</i>
60	20

Tabella 3.2. Specifiche tecniche tribometro e sensore di rilevazione forza.

Attraverso il software *InstrumX* (CSM Instruments, Svizzera) associato allo strumento stesso è stato poi possibile definire le caratteristiche del moto di strisciamento quali massima velocità lineare, carico applicato, eventuale presenza di sostanza lubrificante, distanza della prova, lunghezza della traccia, temperatura e tipologia di moto.

Un'ulteriore software allegato, *ModelX* (*CSM Instruments, Svizzera*), ha permesso di ottenere anche dati riguardanti area, raggio e pressione massima di contatto.

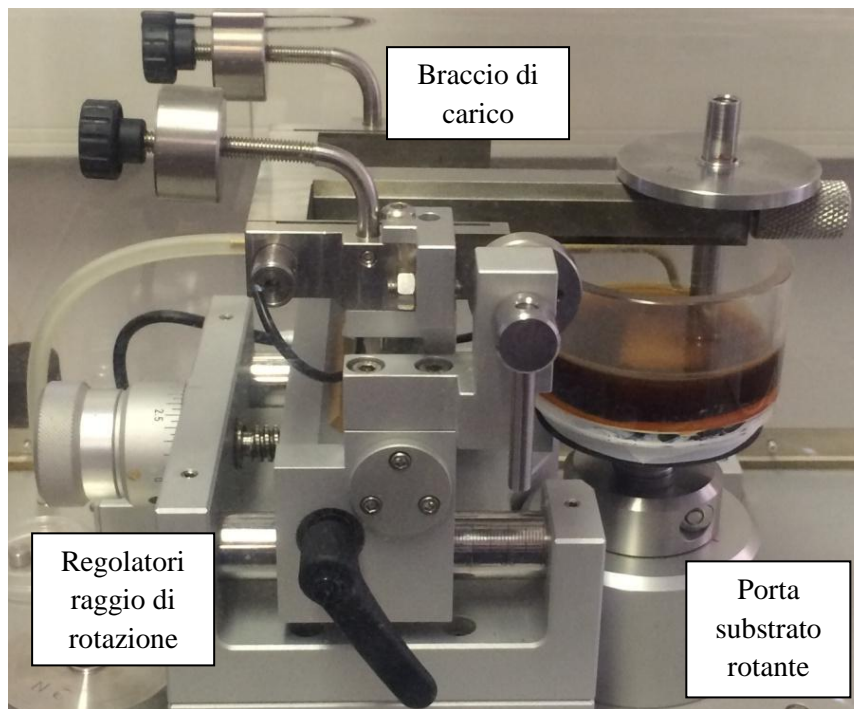


Fig. 3.9. Test tribologico titanio ricoperto vs *UHMWPE* in siero bovino.

La valutazione di usura e area della traccia rimasta sul campione di *UHMWPE* è stata ottenuta attraverso l'utilizzo di profilometro *Surtronic 25* (*Taylor-Hobson, Milano, Italia*).

3.3.1 Protocollo test tribologici

Per garantire la ripetibilità dei test di tribologia ed i risultati ottenuti è stato adottato un procedimento standard definito operativamente tramite un protocollo: si è spaziato dal processo di pulitura alla determinazione dei parametri caratterizzanti la singola prova, quali velocità, carico, lunghezza della traccia e ambiente di svolgimento del test stesso.

3.3.1.1 Sterilizzazione

Antecedentemente all'inserimento negli alloggiamenti del tribometro, si è provveduto alla pulitura di substrato in *UHMWPE* (spessore *11 mm*, *Citieffe, Bologna, Italia*) e sfera di titanio ricoperta e non attraverso lavaggio ad ultrasuoni, della durata di *10 minuti*, in acqua ed alcol isopropilico tramite sonicatore *Ultrasonic S* (*Elma Schmidbauer GmbH, Singen, Germania*) e successiva asciugatura attraverso flusso di N_2 .

3.3.1.2 Posizionamento

I campioni puliti vengono fissati all'interno del braccio statico e sulla morsa situata all'apice del modulo rotante (*Fig. 3.10*), evitandone il contatto con superfici diverse da quelle degli alloggiamenti stessi in modo da prevenirne l'adesione di particelle e pulviscoli ed alterare, seppure minimamente, i risultati ottenuti.

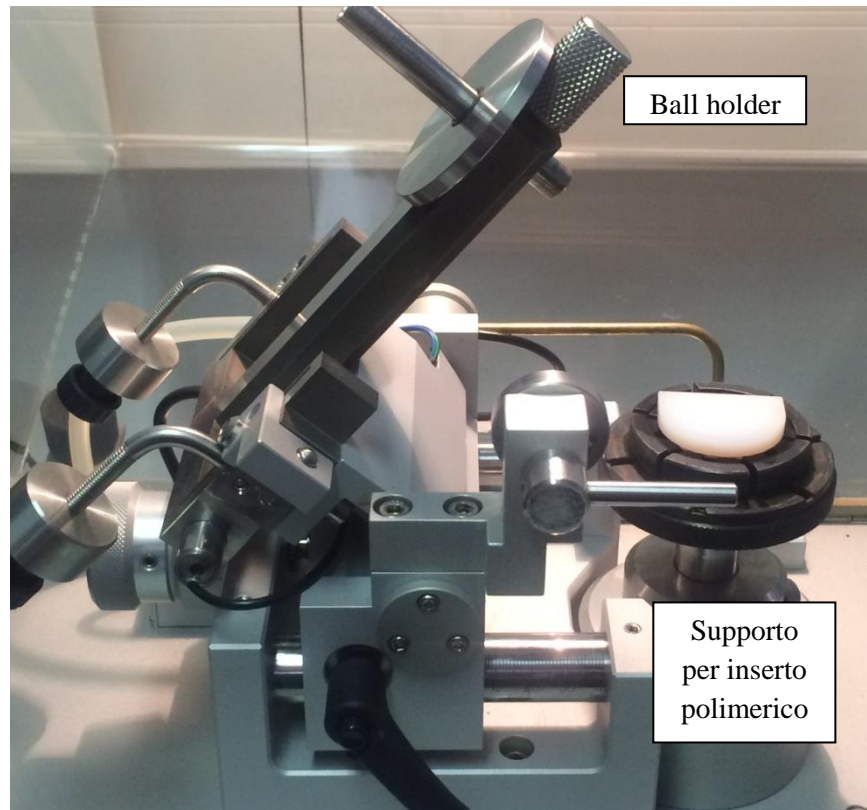


Fig. 3.10. Posizionamento iniziale dei substrati in prove tribologiche.

Di estrema importanza al fine di ottenere caratteristiche di contatto riproducibili, essenziali per ottenere una simmetria della curva rappresentante il coefficiente di attrito durante il test, è stata la valutazione della distanza iniziale tra superfici d'interesse prima dell'applicazione del carico, il cui valore scelto è di 1 mm .

3.3.1.3 Parametri caratteristici test tribologici

L'utilizzo del software *InstrumX* (*Fig. 3.11*) è stato essenziale per lo svolgimento dei test tribologici poiché l'interfaccia ha permesso di dialogare con le varie componenti del tribometro, andando a definire alcuni parametri specifici della prova, come raggio di rotazione del modulo inferiore, carico applicato, presenza o meno di sostanze lubrificanti, durata della prova in termini di distanza, frequenza di acquisizione dati e lunghezza della traccia.

Uno dei principali parametri caratterizzanti i test risulta essere la **velocità lineare** assunta dal campione sottostante. Partendo dalle specifiche indicate nella norma internazionale (**ASTM F732-00**) e alla specifica applicazione dei materiali ottenuti, la scelta del valore da assegnare è ricaduta su un valore massimo circa pari a 7 cm/s il quale ha permesso sia di effettuare svariati test su di uno stesso campione in **UHMWPE**, variando il raggio di rotazione del modulo (raggio di rotazione che influenza direttamente sia velocità lineare che massima del motore, avente un limite superiore dato da 600 rpm), sia di non sovraccaricare eccessivamente il motore elettrico in termini di prestazioni.

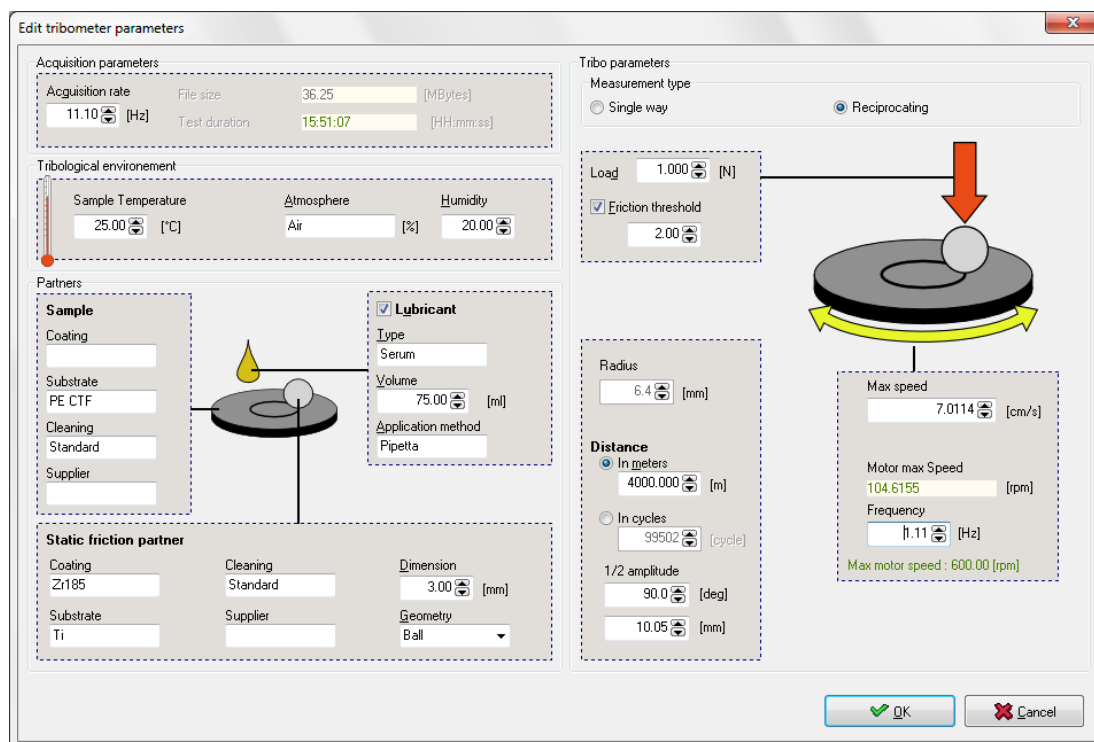


Fig. 3.11. Software *InstrumX* per la definizione dei parametri caratterizzanti le prove di tribologia.

La valutazione relativa alla **lunghezza della traccia** che la sfera di titanio con film di ZrO_2 produrrà sul campione di UHMWPE in rotazione è stata ponderata soprattutto al fine di poter garantire una certa variabilità di contatto tra le superficie, soprattutto in termini di disomogeneità e rugosità del campione in UHMWPE data dalla particolare tessitura superficiale che caratterizza gli inserti protesici di natura polimerica: nelle condizioni reali di impianto *in vivo*, la superficie che l'inserto offrirà al contatto con le componenti protesiche non sarà mai perfettamente liscia ed omogenea. In base a tali considerazioni e alle dimensioni geometriche dei campioni a disposizione, il valore di lunghezza scelto per la traccia è stato quello di circa 1 cm . La scelta relativa alla tipologia di moto per lo svolgimento delle prove è ricaduta sull'utilizzo del **moto "reciprocating"** anziché "single way" principalmente dettata dal fatto di andare a considerare un comportamento il più simile possibile a quanto accade nelle condizioni *in vivo*.

3.3.2 Tipologie test

Al fine di garantire una corretta ed esaustiva caratterizzazione tribologica dei ricoprimenti in ossido di zirconio depositati sono state effettuate svariate prove, diversificate tra loro sia in termini di ambiente di svolgimento che in relazione alla durata dello stesso.

3.3.2.1 Lubrificanti utilizzati

Per la valutazione delle proprietà antiusura dei coating realizzati tramite *PPD* è stato deciso di non limitare l'analisi al solo caso di test a secco, ma di riferirsi anche a casistiche diversificate in termini di ambiente in cui le prove avvengono, in particolare eseguendo set completi di validazione in presenza di acqua deionizzata, cloruro di sodio (0,9% soluzione per infusione, *FRESENIUS KABI ITALIA S.r.l, Verona, Italia*) e siero bovino fetale (*CAT N° ECS0180L, LOT N° EUS023131, EuroClone S.p.A, Milano, Italia*), cercando in tal modo di riprodurre quanto più possibile le condizioni che gli accoppiamenti incontreranno *in vivo*.

Comune a tutte le prove eseguite in presenza di lubrificanti, oltre al protocollo descritto nella sezione precedente, è la quantità di sostanza utilizzata. Per ottenere una completa immersione delle superfici di interesse, sia inizialmente che con il proseguire della prova ed evitando in tal modo fenomeni quali la formazione di sacche d'aria nei dintorni del complesso sfera-substrato e, di conseguenza, la parziale lubrificazione, sono stati utilizzati 75 ml di fluido. Per la geometria e configurazione di tribometro e componenti accessorie non è stato possibile, soprattutto in riferimento ai test in cui il fluido utilizzato è siero bovino fetale, il riscaldamento del lubrificante: di conseguenza tutte le prove sono state svolte a temperatura ambiente (25° C). La durata relativamente limitata delle prove ha permesso di non condizionare il siero contro proliferazione batterica.

3.3.2.2 Test per caratterizzazione iniziale dei ricoprimenti

Inizialmente è stato deciso di valutare le migliori introdotte dalla presenza di ricoprimenti, rispetto alla configurazione non ricoperta, su distanze relativamente brevi (100 m), in condizioni di forte sollecitazione, per verificare il grado di adesione ed usura dei film stessi, sia a secco che in presenza di sostanze lubrificanti citate precedentemente. Per quanto riguarda il carico utilizzato in queste prove, la scelta è ricaduta sul valore di 3 N (generante una pressione di contatto variabile tra i 30 ed i 45 MPa, ottenuta tramite software) applicati perpendicolarmente alle superfici di contatto stesse. Per ottenere una serie di valori di attrito ed usura del substrato in *UHMWPE* è stato deciso di suddividere le singole misure in più step. Il campionamento è avvenuta alle distanze di 10, 25, 50, 75 e 100 m. Al termine di ogni test sono state acquisite immagini, tramite microscopio ottico, della porzione di sfera sottoposta alla prova in modo da indagare visivamente l'usura, ed indirettamente l'adesione, del ricoprimento stesso. Un ulteriore scopo di questi test preliminare è stato di individuare quale fosse la pressione di deposizione ottimale in termini di usura, con la quale proseguire con test di durata maggiore.

3.3.2.3 Test di validazione film a pressione di deposizione ottimale

Grazie alla valutazione dei fenomeni iniziali svolta precedentemente è stato possibile determinare quale fosse, tra quelle analizzate, la pressione di deposizione tale da garantire migliori risultati in termini di usura degli inserti in *UHMWPE*. Utilizzando sfere ricoperte alla pressione scelta sono stati condotti test di maggior durata (*10000m*) sia a secco che in presenza di siero bovino fetale, con carico di *1 N*, generante una pressione di contatto variabile tra i *25* ed i *40 MPa*, condizione di sollecitazione più simile a quelle medie presenti *in vivo* [56 - 62].

Come per i test brevi, anche per questa tipologia di prove è stato deciso di campionare le grandezze di interesse al fine di estrapolarne un andamento caratteristico. Gli step intermedi in questo caso sono stati a *25, 50, 100, 500, 1000, 5000, 10000m*. Per completezza sono state effettuate anche prove in presenza di configurazioni non ricoperte al fine di verificare come la presenza di ossido di zirconio alteri le proprietà tribologiche del complesso titanio-*UHMWPE*. La scelta di non effettuare test in presenza di acqua deionizzata e cloruro di sodio è stata dettata dalla volontà di caratterizzare in maniera esaustiva la configurazione più simile, tra quelle analizzate, all'ambiente *in vivo*.

3.3.3 Pressione di contatto generate

Di maggior interesse rispetto ai carichi utilizzati nei test tribologici, risultano essere le pressioni generate dal contatto forzato tra le superfici analizzate. Per determinare tali grandezze è stato fondamentale l'utilizzo del software *ModelX* (Fig. 3.12), il quale ha permesso di simulare le condizioni testate implementando la teoria di contatto secondo quanto sviluppato da *Hertz*.

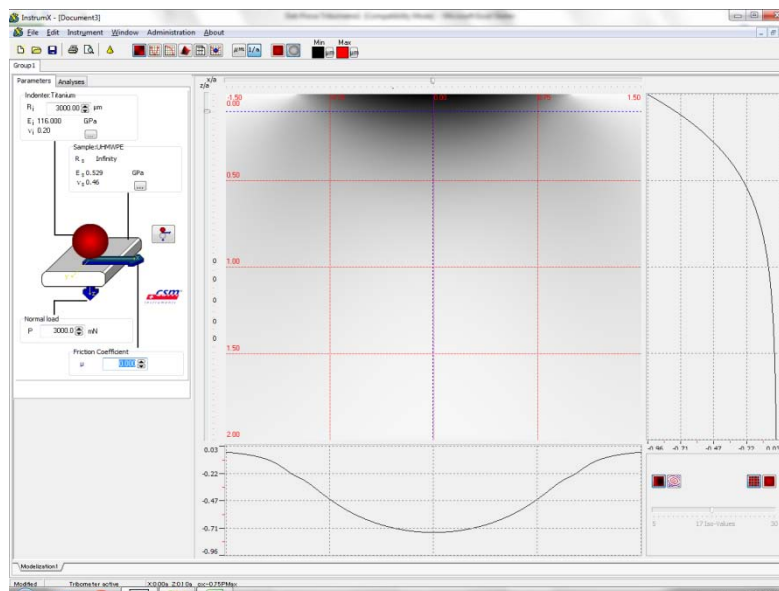


Fig. 3.12. Interfaccia software *ModelX* per la determinazioni delle pressioni di contatto generate durante i test tribologici.

Questa teoria consente di determinare la distribuzione del campo delle pressioni che nascono dal contatto tra corpi solidi e si basa sulle seguenti ipotesi semplificative:

- le deformazioni dei corpi a contatto sono ridotte entro il limite elastico;
- l'area di contatto tra i corpi è inferiore al raggio caratteristico degli stessi;
- le superfici sono continue e non conformi.

La teoria di *Hertz* prevede che il contatto non avvenga in un singolo punto ma su un'area di dimensioni finite. Pressione (p_{max}) e area conseguenti (a) sono in relazione con forza di contatto (F), proprietà dei materiali costituenti i corpi (modulo di *Young*, E_1 ed E_2 , e coefficiente di *Poisson*, ν_1 e ν_2) e geometria dei corpi stessi (esprese tramite il loro diametro d_1 e d_2). Nei casi analizzati le geometrie dei corpi risultano essere sfera e piano (per quanto riguarda l'inserito in *UHMWPE*), per i quali le espressioni analitiche per la determinazione di area di contatto a (3.1), pressione di contatto massima p_{max} (3.2) e sforzi di taglio agenti su sfera e piano σ_x , σ_z e τ_{max} (3.3) sono riportate di seguito e nelle quali la quantità d_2 , rappresentante il diametro di uno dei due corpi, viene posta pari a ∞ poichè facente riferimento all'inserito in *UHMWPE*, il quale viene modellato come un piano.

$$a = \sqrt[3]{\frac{3F}{8} \frac{(1-\nu_1^2)/E_1 + (1-\nu_2^2)/E_2}{1/d_1 + 1/d_2}} \quad (3.1)$$

$$p_{max} = \frac{3F}{2\pi a^2} \quad (3.2)$$

$$\sigma_x = -p_{max} \left[\left(1 - \left|\frac{z}{a}\right| \tan^{-1} \frac{1}{|z/a|}\right) (1 + \nu) - \frac{1}{2(1 + \frac{z^2}{a^2})} \right], \quad \sigma_z = \frac{-p_{max}}{1 + \frac{z^2}{a^2}} \quad (3.3)$$

$$\tau_{max} = \frac{\sigma_x - \sigma_z}{2} = \frac{\sigma_y - \sigma_z}{2} \quad (3.4)$$

3.3.4 Misurazione attrito ed usura

Essenziale per gli scopi del lavoro è stata la rilevazione dell'attrito generato dal complesso titanio ricoperto e non contro *UHMWPE* ed usura dell'insero polimerico conseguente alla prova. Le suddette grandezze sono state misurate con modalità e strumentazione diversa.

3.3.4.1 Rilevazione coefficiente di attrito

La misurazione di questa grandezza è restituita direttamente dal software *InstrumX* (*Fig. 3.13*) controllante il tribometro. Dato il particolare moto scelto per lo svolgimento delle prove (*reciprocating mode*) il software, per ogni ciclo compiuto, rileva lungo il percorso l'attrito generato con una frequenza media di *10 Hz* dipendente anch'essa, come velocità lineare e lunghezza della traccia, dal raggio di rotazione del modulo in cui è alloggiato l'insero di *UHMWPE*.

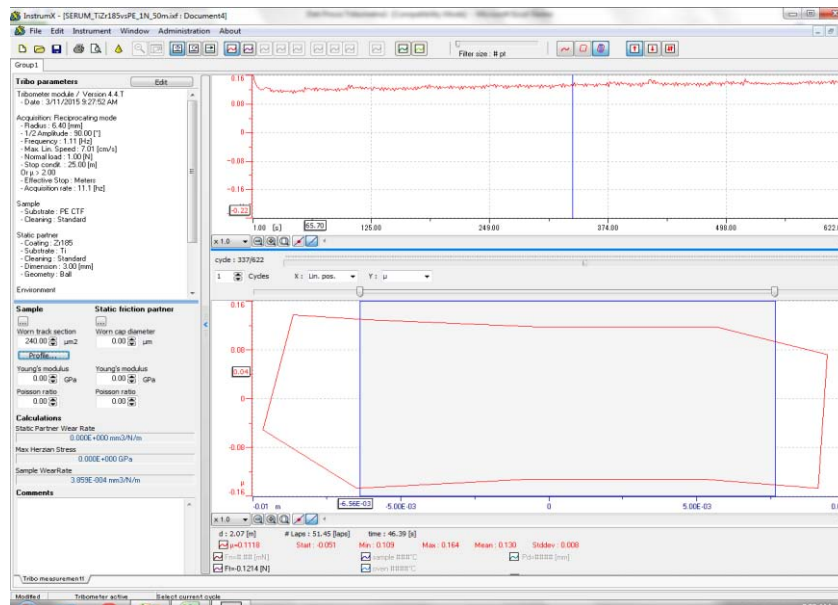


Fig. 3.13. Interfaccia per la determinazione dell'ampiezza del ciclo e la rilevazione del coefficiente di attrito generato.

Al termine della singola prova si ha la possibilità di ottenere valore medio e deviazione standard del coefficiente di attrito generato nel corso del test, con la particolarità che il valore atteso vari in base alla porzione considerata del ciclo: viene mantenuta in memoria la totalità dei cicli effettuati e, di default, il software considera la sola parte che risulta avere un andamento simmetrico all'interno della corsa caratterizzante il ciclo. Al fine di ottenere uniformità nei risultati è stata considerata sia la parte centrale, sostanzialmente simmetrica per definizione nelle sua parti (a patto che il campione fissato al modulo rotante sia planare), sia una sezione delle parti laterali (simmetriche tra loro) che all'interno del singolo test risultano avere un andamento riproducibile.

3.3.4.2 Misurazione del tasso di usura dell'inserto polimerico

Al fine di rilevare il parametro di maggior interesse ottenibile dalle prova di tribologia si è fatto uso di *profilometro Surtronic 25 (Taylor-Hobson, Milano, Italia, Fig. 3.14)*. Questo strumento, direttamente utilizzabile attraverso il software controllante il tribometro, consente di rilevare direttamente le grandezze al termine del test. Il profilometro risulta costituito principalmente da:

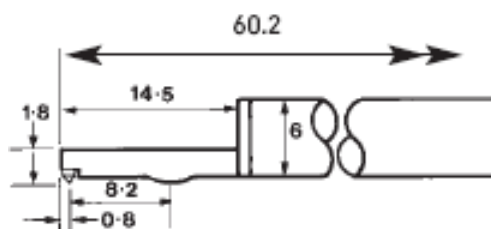
- struttura principale, contenente elettronica ed interfaccia necessaria per il dialogo con il software di comando, motore elettrico necessario per gli spostamenti del braccio meccanico e comandi di regolazione dello strumento;
- supporto a slitta collegato, il quale consente di variare geometria e distanza di approccio al campione su cui effettuare le misure;
- complesso costituito da braccio meccanico e punta di rilevazione.



Fig. 3.14. Profilometro *Surtronic 25 (Taylor-Hobson)* impiegato per la rilevazione del tasso di usura.

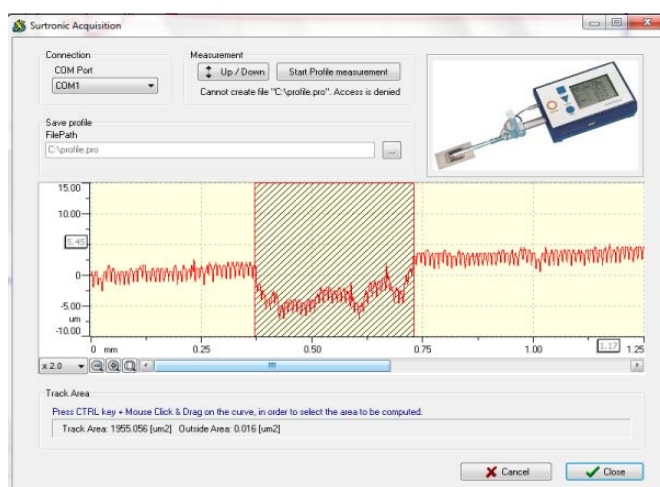
La misurazione del tasso di usura avviene a partire dall'area trasversale che la punta in diamante, collegata al braccio meccanico ed azionata dal motore elettrico interno alla struttura, rileva durante uno spostamento normale rispetto alla traccia stessa. Inizialmente la strumentazione viene posizionata in modo che la punta si trovi alla sinistra della traccia: azionando il comando da software, il motore provvede a ritrarre la stessa di una lunghezza prestabilita. Data la limitata area di contatto tra sfera e substrato e la conseguente ridotta ampiezza trasversale della traccia di usura, la scelta tra i possibili spostamenti, necessari per ottenere una misura di area, forniti dallo strumento è stata di 1.25 mm .

Per il corretto funzionamento dello strumento è necessario che, a riposo, il braccio meccanico sia perfettamente parallelo alla superficie del substrato in modo tale che la punta di rilevazione risulti perpendicolare alla stessa. La punta utilizzata è una *Small Bore Pick-up112/1504* di raggio $2\mu\text{m}$ (Ametek S.r.l, Milano, Italia, [Fig. 3.15](#)).



[Fig. 3.15](#). Geometria sonda impiegata per la misurazione del tasso di usura.

La grandezza fornita in uscita è il profilo della porzione di superficie analizzato durante il moto della punta ([Fig. 3.16](#)). In conseguenza della prova tribologica effettuata è possibile visualizzare, attraverso immagine restituita dal software, una sezione in cui il materiale non è stato interessato dal test ed una parte in cui si nota, con chiarezza maggiore al crescere della distanza, il profilo trasversale della traccia.



[Fig. 3.18](#). Interfaccia per la misura della traccia generata nella prova di tribologia.

Poiché il tasso di usura, misurato in $\text{mm}/\text{N}/\text{m}^3$, viene determinato direttamente dall'area trasversale della sezione si è deciso di adottare un metodo standard da applicare a tutte le misure effettuate tramite profilometro in modo da poter considerare i dati appartenenti alla stessa distribuzione: l'area d'interesse è individuata come la porzione di spazio racchiusa all'interno di due punti di massimo del profilo tra i quali è facilmente rilevabile la caratteristica conca.

3.4 Caratterizzazione materiali tramite nanoindentazione

Per determinare alcuni dei parametri meccanici fondamentali dei componenti utilizzati nei test tribologici (sfere di titanio, inserti protesici in *UHMWPE* e ricoprimenti in ossido di zirconio) si è fatto uso di *Nanoindentation Tester NHT* (*CSM Instruments, Svizzera, Fig. 3.17*) avente specifiche tecniche riportate in *Tabella 3.3*.

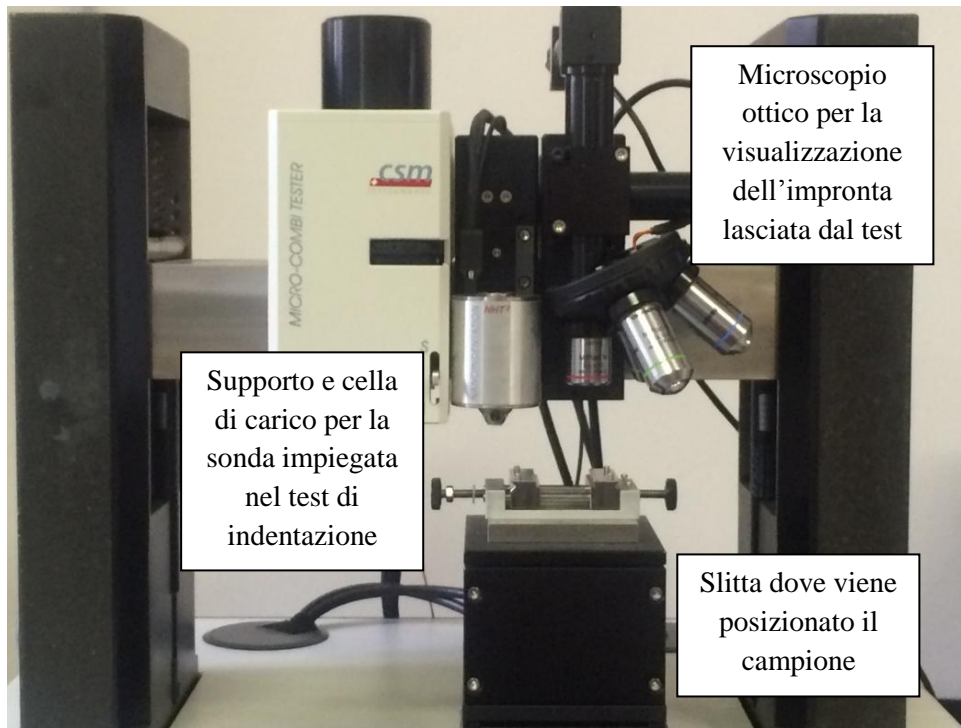


Fig. 3.17. Nanoindentation Tester *NHT* (*CSM Instruments*).

I principali vantaggi nell'utilizzo di questa tecnica sono sia la possibilità di caratterizzare la risposta meccanica di materiali a livello micro e/o nano metrico che di analizzare come la presenza di ricoprimenti ottenuti mediante tecniche di deposizione alterino, soprattutto in termini di durezza e modulo di *Young*, le caratteristiche dei substrati. Al fine di garantire un'esaustiva analisi dei campioni utilizzati si è deciso di valutare, oltre al ricoprimento che ha fornito le migliori prestazioni in termini di usura, anche campioni in titanio ed inserto in *UHMWPE* per il quale, oltre al metodo di analisi *Oliver-Pharr* implementato direttamente nella strumentazione [1], è stata valutata l'efficacia del modello visco-elasto-plastico, realizzato da *Oyen et al.* [2 – 3], nella stima dei parametri meccanici. Tutti i test sono stati effettuati a temperatura ambiente di 24°C.

<u>Carico</u>			
Risoluzione [μN]	Range [mN]	Forza di contatto minima [μN]	Velocità di carico massima [mN/min]
0.04	0.05 ÷ 500	< 1	10000

<u>Profondità di penetrazione</u>		
Profondità massima [μm]	Risoluzione [nm]	Massima profondità di lavoro [μm]
20	0.004	500

Tabella 3.3. Specifiche tecniche *Nanoindentation Tester NHT*

3.4.1 Indentatore *Berkovich*

Al fine di ottenere una stima dei parametri caratteristici dei componenti tramite nanoindentazione si è fatto uso di punta *Berkovich* (*Fig. 3.18*), realizzata in diamante. Questo tipo di indentatore è principalmente caratterizzato da geometria piramidale a tre lati avente angolo caratteristico, rilevato tra le facce e la normale alla base, di 65.27° ed angolo totale di inclusione di 142.3° .

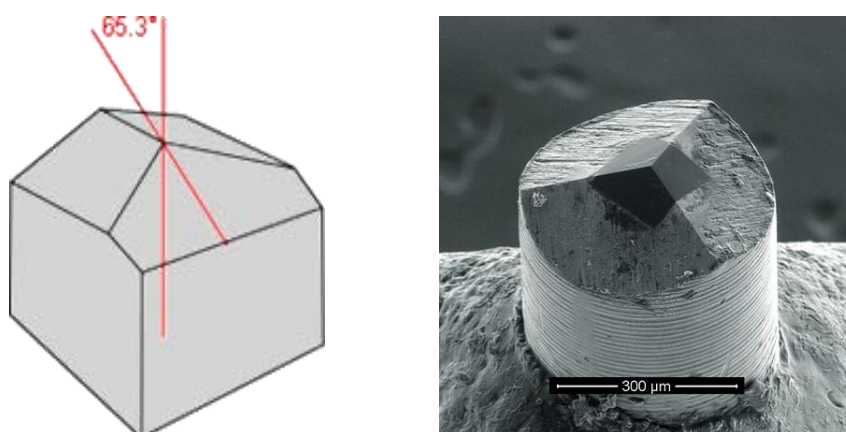


Fig. 3.18. Geometria caratterizzante punta *Berkovich* utilizzata nei test di nanoindentazione.

Con un raggio di curvatura medio di 150 nm la punta *Berkovich* è principalmente utilizzata nel caso di substrati e ricoprimenti aventi spessore maggiore di 100 nm , per l'analisi di biomateriali e polimeri rigidi aventi modulo di *Young* maggiore di 0.5 GPa e per la caratterizzazione in termini di adesione e de laminazione di coating.

3.4.2 Metodi per estrapolazione dati da curve di nanoindentazione

L'analisi delle curve ottenute da test di nanoindentazione permette di ottenere una stima di alcune proprietà meccaniche dei componenti in esame come durezza, rigidità e modulo di *Young*. Il principale metodo che permette l'extrapolazione di suddetti parametri è quello elaborato da *Oliver-Pharr* che presenta tuttavia una limitazione nell'analisi di materiali aventi comportamento viscoso. Per tale motivo è stato adottato, in riferimento alla sola analisi degli inserti in *UHMWPE* utilizzati come substrato in tribologia, un ulteriore modello, il visco-elasto-plastico.

3.4.2.1 Contatto hertziano alla base del metodo *Oliver-Pharr*

Alla base del metodo sviluppato da *Oliver-Pharr* nel 1992 [1] vi sono i fenomeni di stress e deformazione derivanti dal contatto tra due corpi. Anche in questo caso è di notevole importanza quanto ipotizzato da *Hertz*: il contatto tra punta sferica, rigida, e piano semi-infinito, isotropo, generato dall'applicazione della forza F e dipendente sia dal modulo elastico ridotto (E^*) che dal raggio combinato (R) genera un'area di contatto circolare avente raggio

$$a^3 = \frac{3}{4} \frac{PR}{E^*} \quad (3.5)$$

Il modulo elastico ridotto rappresenta una composizione delle proprietà dei materiali costituenti i due corpi a contatto e permette di considerare in tal modo sia la non rigidità della sfera che le interazioni elastiche tra punta e superficie. Questo tipo di modulo può essere espresso come :

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1-\nu_m^2)}{E_m} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (3.6)$$

dove E_m ed E_i rappresentano modulo elastico rispettivamente del materiale da testare e della punta d'indentazione mentre ν_m e ν_i sono i coefficienti di Poisson caratteristici dei materiali che compongono i due campioni. Generalmente la punta di cui l'indentatore è dotato viene realizzata in diamante, le cui proprietà fisiche vengono assunte note secondo i valori $E_i = 1141 \text{ GPa}$ e $\nu_i = 0.07$. In riferimento al raggio combinato, determinato dall'espressione

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_m} \quad (3.7)$$

è possibile evidenziare il fatto che il valore assegnato alla geometria della punta sarà certamente positivo mentre quello del campione da testare si considererà infinito poiché il corpo stesso risulta essere un piano semi-infinito rispetto alla punta la quale,

indipendentemente da forma e geometria caratteristica, risulta avere dimensioni, nel caso di nano e micro indentazione, dell'ordine di micrometri. Lo spostamento subito dai punti appartenenti alla superficie del campione da testare rispetto alla penetrazione della sonda è esprimibile in funzione dell'area di contatto secondo l'equazione

$$h = \frac{1}{E^*} \frac{3}{2} \frac{P}{4a} \left(2 - \frac{r^2}{a^2} \right) \quad (3.8)$$

dove r rappresenta la distanza radiale dall'asse di simmetria. Come evidenziato nel paragrafo 3.3.3, è possibile ottenere una distribuzione della pressione tra i corpi in contatto (Eq. 2.2), la quale, combinata con le equazioni 3.5 e 3.8, permette di ottenere la profondità di penetrazione δ sull'asse ($r = 0$) :

$$\delta^3 = \frac{P^2}{R} \left(\frac{3}{4E^*} \right)^2 \quad (3.9)$$

In base alle equazioni precedenti è possibile ricavare il carico applicato P , in funzione della profondità h , e la pressione di contatto media p_m come :

$$P = \frac{4}{3} E^* R^{1/2} h^{3/2} \quad (3.10)$$

$$p_m = \frac{P}{\pi a^2} = \left(\frac{4E^*}{3\pi} \right) \frac{a}{R} \quad (3.11)$$

Quanto sopra estrapolato per il caso semplificato di indentazione senza attrito di sfera rigida su di un semipiano isotropo è stato validato in caso di punta conica (semplificazione geometrica della punta *Berkovich*) da *Sneddon*, ottenendo il carico totale

$$P_{tot} = \frac{\pi a}{2} E^* a \cot \alpha \quad (3.12)$$

dove a ed α rappresentano rispettivamente il raggio di contatto e metà dell'angolo del cono approssimante la geometria della punta utilizzata. Risulta possibile ora esprimere, in funzione delle quantità sopra ottenute, sia lo spostamento superficiale ($r \leq a$) che sull'asse ($r = 0$) come segue :

$$h = \left(\frac{\pi}{2} - \frac{r}{a} \right) a \cot \alpha \quad (3.13)$$

Grazie a quest'ultima equazione si è ora in grado di esprimere il carico come:

$$P = \frac{2}{\pi} E^* h_{max}^2 \tan \alpha \quad (3.14)$$

ed iniziale rigidezza di scarico (S) in corrispondenza della profondità massima raggiunta sull'asse h_{max} :

$$S = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{h = h_{max}} . \quad (3.15)$$

Considerando infine l'area di contatto proiettata come $A = \pi a^2$ ed utilizzando le ultime equazioni ottenute, il modulo ridotto visto in precedenza risulta esprimibile non solo in base alle proprietà dei materiali ma anche come funzione di area di contatto e rigidezza iniziale di scarico :

$$E^* = \frac{S}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A}} \quad (3.16)$$

Risulta essenziale sottolineare in ultima istanza come le precedenti relazioni ottenute da Sneddon risultano essere soddisfatte solo nel caso, ideale, di sonda avente geometria conica perfettamente acuminata che in realtà è impossibile da realizzare.

3.4.2.2 Metodo di *Oliver-Pharr*

Il primo metodo utilizzato per ottenere una stima di durezza e modulo elastico dalle curve fornite dallo strumento è quello sviluppato da *Oliver-Pharr* [1]. Il passo iniziale prevede di interpolare i dati in fase di scarico con una legge di potenza

$$P = k(h - h_f)^n \quad (3.17)$$

dove k , h ed h_f sono parametri da determinare. La particolarità di questo metodo sta nel poter ricavare i parametri di interesse analizzando la curva di indentazione in fase di scarico, dalla quale la rigidità è direttamente ottenibile come:

$$S = nk(h_{max} - h_f)^{n-1} \quad (3.18)$$

La durezza H viene calcolata dal rapporto tra carico massimo P_{max} ed area di contatto A la quale dipende direttamente dalla profondità di contatto raggiunta h_c e dall'angolo caratteristico della sonda secondo la relazione

$$A = 3\sqrt{3} h_c^2 \tan^2 \vartheta \quad (3.19)$$

per cui la durezza può essere espressa come

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (3.20)$$

Utilizzando l'equazione (3.16) ottenuta per sonda conica ed apportando una modifica attraverso un fattore di correzione β , che per punta *Berkovich* assume il valore 1.034, è possibile esprimere il modulo elastico ridotto

$$E^* = \frac{S}{2\beta} \sqrt{\frac{\pi}{A}} \quad (3.21)$$

3.4.2.3 Modello Visco-elasto-plastico (VEP)

Al fine di considerare la natura viscosa degli inserti polimerici utilizzati è stato deciso di considerare per l'analisi delle curve di nanoindentazione anche un modello visco-elasto-plastico. La motivazione alla base di questa scelta risiede nel fatto che le sonde d'indentazione a profilo tagliente, come la *Berkovich*, provocano nel materiale una deformazione plastica. Questo metodo combina, in serie e a livello quadratico, i tre principali elementi costitutivi, cioè viscoso, elastico e plastico, in modo da valutare in maniera esaustiva il comportamento tempo-dipendente del materiale. Il modello *VEP* è applicabile nel caso di funzioni di carico trapezoidali e permette di suddividere l'analisi della singola curva ($P-h$) in tre step, ognuno dei quali caratterizzato da una propria equazione caratteristica:

- fase di carico, h^{LOAD} , avente comportamento visco-elasto-plastico

$$h^{LOAD}(t) = (kt)^{1/2} \left(\frac{2t}{3(\alpha_3 \eta_q)^{1/2}} + \frac{1}{(\alpha_2 E)^{1/2}} + \frac{1}{(\alpha_3 H)^{1/2}} \right), t < t_R \quad (3.22)$$

- fase di holding, h^{CREEP} , definita da una risposta viscosa

$$h^{CREEP}(t) = \frac{(kt_R)^{1/2}}{(\alpha_3 \eta_q)^{1/2}} (t - t_R) + h^{LOAD}(t_R), t_R < t < t_R + t \quad (3.23)$$

- fase di scarico, h^{UNLOAD} , visco-elastica

$$h^{UNLOAD}(t) = (kt)^{1/2} \left(\frac{t_R^{3/2} - (2t_R + t_C - t)^{3/2}}{3/2(\alpha_3 \eta_q)^{1/2}} + \frac{(2t_R + t_C - t)^{1/2} - t_R^{1/2}}{(\alpha_2 E)^{1/2}} \right) \quad (3.24)$$

$$+ h^{CREEP}(t_R + t_C), t > t_R + t_C.$$

Le costanti geometriche adimensionali per sonda *Berkovich* sono $\alpha_1 = 24.5$, $\alpha_2 = \alpha_3 = 4.4$; t_R e t_C sono rispettivamente il tempo di salita e di pausa al raggiungimento del carico massimo; k rappresenta invece la velocità di carico ($k = P_{max}/t_R$). Interpolando le curve ($h-t$) il modello *VEP* permette di estrarre direttamente viscosità (η_q), modulo elastico (E) e durezza (H). In questo modello la velocità di creep è assunta come lineare per l'intero periodo di pausa.

Tuttavia questa adozione è approssimativa perciò, al fine di stimare il termine viscoso, solo la parte costante del creep viene considerata:

$$h^{CREEP}(t) = \frac{(kt_R)^{1/2}}{(\alpha_3 \eta_q)^{1/2}} (t - t_1) + h(t_1) \quad (3.25)$$

dove $t_1 = t_R + t_C/6$ per considerare i 5/6 finali del periodo di pausa al fine di ottenere un'interpolazione migliore.

Per estrarre le proprietà meccaniche si è ricorso a stimatore a minimi quadrati non lineare, implementato in *Matlab R2014a (The Mathworks)*, applicato ai tre diversi step in cui il modello è stato suddiviso:

- η_q è stato calcolato interpolando la fase di pausa a massimo carico raggiunto;
- conoscendo la viscosità, il modulo elastico E viene ottenuto considerando la curva di scarico;
- infine, mantenendo costanti i parametri precedentemente ottenuti, la curva di carico è stata utilizzata per ottenere una stima della durezza.

Nel caso di indentazione con sonda *Berkovich*, il modello visco-elasto-plastico permette anche di suddividere la risposta del materiale in deformazione elastica (h_{e_VEP}), plastica (h_{p_VEP}) e viscosa (h_{v_VEP}), ognuna indipendente dalle altre, definite come

$$h_{e_VEP} = \sqrt{\frac{P_{max}}{\alpha_3 E}} \quad (3.26)$$

$$h_{p_VEP} = \sqrt{\frac{P_{max}}{\alpha_1 H}} \quad (3.27)$$

$$h_{v_VEP} = \sqrt{\frac{P_{max}}{\alpha_3 \eta_q}} (2/3t_R + t_C) \quad (3.28)$$

3.4.3 Valutazione delle proprietà meccaniche degli inserti in *UHMWPE*

Data la natura viscosa del polietilene ad altissimo peso molecolare costituente i substrati polimerici utilizzati in tribologia (*Fig. 3.19*), per completare la sua caratterizzazione attraverso test di nanoindentazione, sono stati considerati differenti carichi e velocità di applicazione del carico, al fine di valutare l'influenza dello stato sollecitativo sulla stima delle proprietà meccaniche. Oltre alla dipendenza dalle grandezze riportate, è valutato anche come la viscosità stessa influenzi i parametri caratteristici del materiale.



Fig. 3.19. Piatti tibiali in *UHMWPE* adottati come substrato per i test tribologici e di nanoindentazione.

A parità di carichi e velocità di applicazione sono state considerate quindi due tipologie di prove: una prima prova in cui il tempo di pausa al raggiungimento del carico massimo è nullo ed una seconda in cui l'intervallo di pausa è tale da considerare esaurita la fase primaria di creep. Per valutare questi intervalli temporali sono state condotte prove preliminari nella valutazione del creep con successiva interpolazione dei dati ottenuti con serie di *Prony* a due termini per ottenere un'estrapolazione dei valori temporali d'interesse.

3.4.3.1 Procedura adottata per eliminare l'influenza della rugosità

Precedentemente a ciascuna serie di test è stata scelta la zona del campione in cui essi avrebbero avuto luogo. Al fine di valutare, per ogni prova, la superficie del campione sulla quale si opererà, la strumentazione fornisce la possibilità di adottare una particolare procedura, *Visual Matrix*, che permette di selezionare esattamente il punto fisico, a livello nano metrico, in cui la sonda andrà ad agire.

Questa procedura è di fondamentale importanza poiché i campioni polimerici a disposizione, anche se di grado biomedicale, possiedono una rugosità tale da influenzare sensibilmente le prove: a tale scopo si è deciso di selezionare zone aventi la stessa messa a fuoco valutabile attraverso microscopio ottico ad ingrandimento $100x$ associato al nanoindentatore. In questo modo le prove sono state effettuate sullo stesso piano di rugosità diminuendo quanto più possibile l'influenza della stessa sulle misure. Diversamente, adottando la normale procedura messa a disposizione dallo strumento, *Advance Matrix*, sarebbe stato possibile soltanto selezionare i punti in cui i test si sarebbero svolti senza però sapere se essi si trovassero su diversi piani di rugosità o addirittura su zone di passaggio da un'asperità ad un'altra.

3.4.3.2 Carichi e tempi di applicazione

Nella valutazione delle proprietà meccaniche degli inserti polimerici in funzione dello stato di sollecitazione, sono stati adottati i carichi di $1, 5, 10, 50$ e $100mN$ in modo da poter ispezionare con buona variabilità le proprietà meccaniche d'interesse (*Tabella 3.4*).

Carico [mN]	Velocità applicazione t_{rise} 30s [mN/min]	Velocità applicazione t_{rise} 10s [mN/min]
100	200	600
50	100	300
10	20	60
5	10	30
1	2	6

Tabella 3.4. Carichi e velocità di applicazione impiegati per nei test di nanoindentazione su *UHMWPE*.

Per ciascun valore di forza, due diversi tempi di carico sono stati considerati, variando quindi la velocità di applicazione dello stesso, per verificare la forte dipendenza dei polimeri in relazione a questa grandezza, come indicato da *Oyen et al.* [2 - 3]. I tempi adottati sono stati di 10 e $30s$ in modo da valutare velocità di carico sostanzialmente diverse tra loro.

3.4.3.3 Valutazione fenomeno di “nose” e creep primario

Uno degli obiettivi principali nella caratterizzazione del polietilene ad altissimo peso molecolare è stato quello di valutare come la viscosità influisca sulla stima delle sue caratteristiche. Dove per la valutazione del *nose*, traducibile in un aumento della profondità di azione della punta nonostante essa stia risalendo dal contatto, è stato sufficiente annullare la fase di pausa al raggiungimento del massimo carico considerato, per l'analisi del fenomeno di creep è stata invece necessaria una fase preliminare di studio (*Fig. 3.20*).

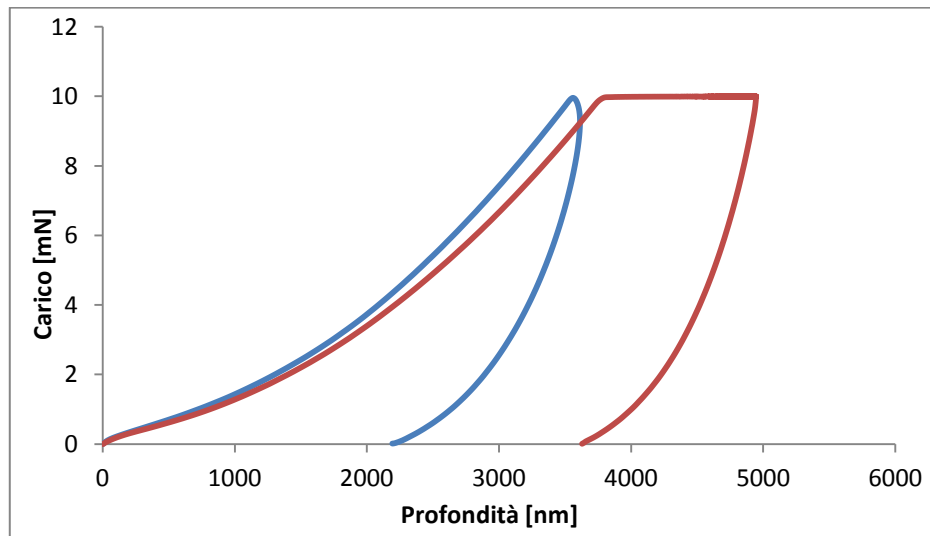


Fig. 3.20. Esempio di curva di indentazione (*P-h*) su *UHMWPE* mostrante il fenomeno di *nose* (*blu*) e la diversità tra le curve nel caso di tempo di holding tale da esaurire il fenomeno di *creep* primario (*rosso*) per carico di *10 mN* e velocità di applicazione *10 s (60 mN/min)*.

A tale proposito, per ciascun carico e velocità di applicazione, sono stati lasciati *180s* di pausa prima di procedere alla rimozione della punta. Le curve (*P-h*) ottenute sono state analizzate nella parte relativa alla sola pausa, in cui sono stati considerati i *5/6* finali delle stesse per ottenere un'interpolazione migliore, per estrapolare gli andamenti di creep displacement e creep rate. Avendo così a disposizione l'andamento caratteristico della velocità di creep per i vari carichi e tempi di applicazione si è ricorso a serie di *Prony* a due esponenziali per estrapolare dalle stesse i valori di tempo necessari a considerare terminata la fase primaria di creep. Questa serie rappresenta uno dei metodi più efficaci per caratterizzare il comportamento di un materiale visco-elastico: ognuno dei suoi termini rappresenta un elemento semplice di *Maxwell*, cioè un modello a due parametri costituito da molla e smorzatore in serie tra loro. Come noto dalla teoria del rilassamento dei materiali, la fase di creep primario ha in realtà durata illimitata ma raggiunge tuttavia, dopo un determinato intervallo di tempo, un andamento costante di spostamento e, quindi, una variazione lineare di velocità: per questi motivi si è deciso di considerare come tempo necessario ad “esaurire” il creep primario quello per cui valori successivi di creep rate differiscono per meno di *0.1*.

3.4.4 Valutazione della proprietà meccaniche delle componenti in titanio

La caratterizzazione dei pin in titanio (*Fig. 3.21*), su cui sono stati successivamente depositati i ricoprimenti ceramici impiegati in tribologia al fine di ottenerne una caratterizzazione, è avvenuta impiegando il solo metodo di analisi *Oliver-Pharr* [1] in conseguenza alla quasi totale assenza, o per lo meno la possibilità di trascurare i fenomeni viscosi aventi luogo nei metalli e nelle loro leghe.

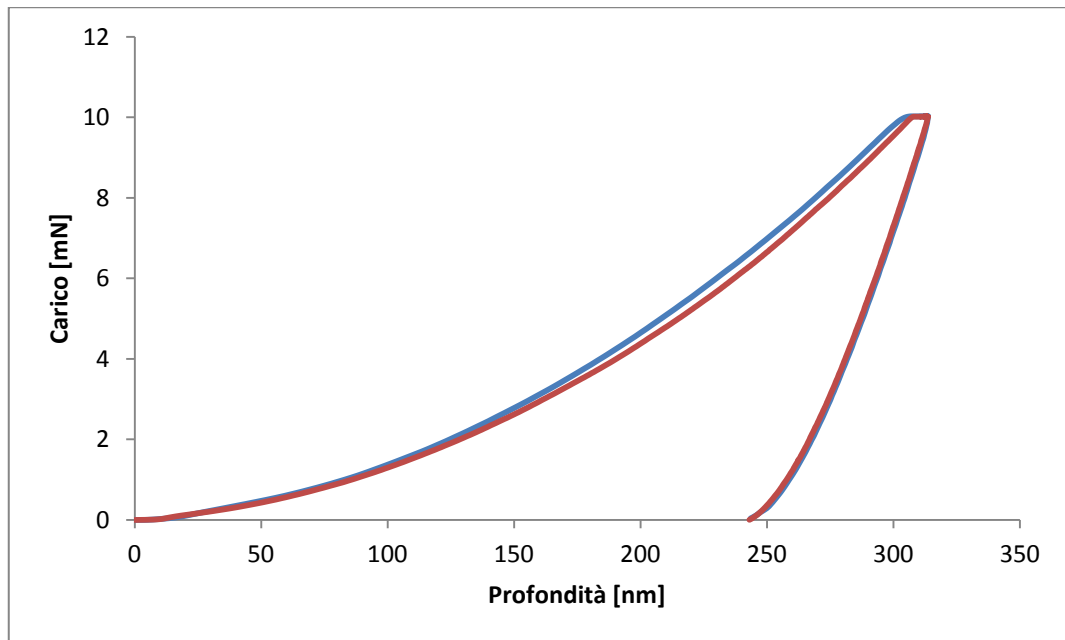


Fig. 3.21. Esempi di curve di indentazione ($P-h$) ottenute su titanio per carico di 10 mN e velocità di applicazione 60 mN/min (**blu**) e 20 mN/min (**rosso**).

Per valutare inoltre come, a differenza dei polimeri, le caratteristiche fisiche dei materiali metallici non risentano sensibilmente dell'entità delle sollecitazioni, ed ottenere comunque un'esaustiva caratterizzazione dei campioni in titanio, si è deciso di adottare il medesimo range di carichi (1-5-10-50-100 mN) e di velocità di applicazione (10, 30 s) impiegati nell'analisi degli inserti in *UHMWPE*. In questo caso non sono stati necessari accorgimenti per ridurre l'influenza della rugosità dei campioni sulla misura e conseguente stima, come il possibile utilizzo di *Visual Advance Matrix*, poiché la finitura superficiale dei campioni risulta sensibilmente inferiore a quella dei piatti tibiali in polimero.

3.4.5 Valutazione proprietà meccanica del complesso titanio-film ZrO_2

L'ultima analisi che ha visto l'utilizzo della tecnica di nanoindentazione è stata la valutazione delle proprietà dei ricoprimenti in ossido di zirconio, depositati alla pressione supposta ottimale di $6 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$, su pin di titanio precedentemente caratterizzati. Al fine di determinare un profilo di durezza e di modulo elastico del coating in funzione della profondità di penetrazione si è fatto uso di *Continuous Multi Cycle (CMC)* (Fig. 3.22).

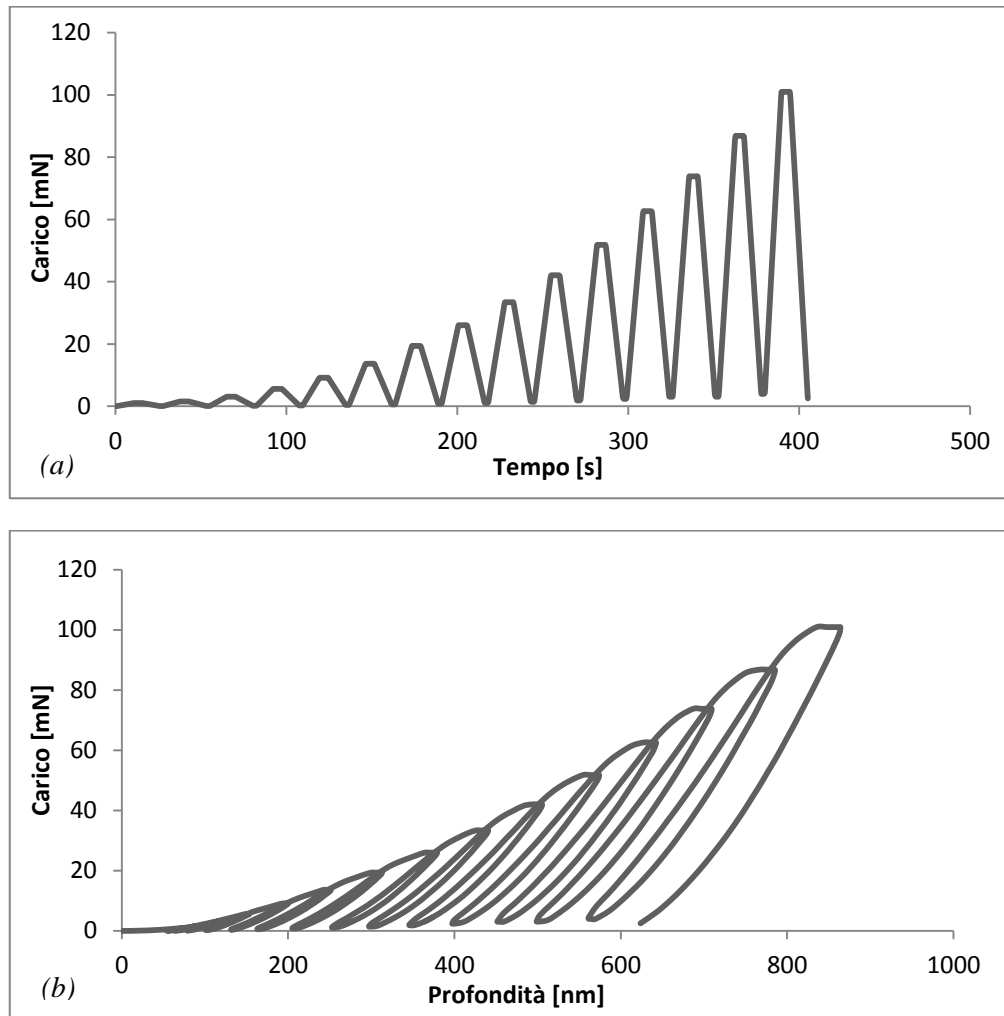


Fig. 3.22. Esempio di legge di carico (a) e curva di indentazione ($P-h$) ottenute tramite CMC su pin di titanio ricoperto con ossido di zirconia depositato alla pressione di $6 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$.

Brevemente questa tecnica di nanoindentazione, basata sul metodo *Oiver & Pharr* [1] per l'estrapolazione di durezza e modulo di *Young*, prevede di sollecitare il materiale con una serie di cicli ripetuti di carico e scarico, in cui ogni carico è crescente rispetto al precedente secondo una legge quadratica, al termine di ognuno dei quali vengono ricavati i rispettivi parametri d'interesse.

Per ottenere una valutazione delle proprietà del solo ricoprimento, evitando quanto più possibile l'influenza del substrato in titanio, sono stati adottati i seguenti accorgimenti:

- il processo di deposizione impiegato per la realizzazione dei film è stato prolungato a 300000 colpi, contro i 150000 per i campioni in tribologia, in modo da ottenere uno spessore sufficiente, valutato tramite *AFM*, e non risentire del comportamento proprio del titanio. In base alla *Rule of Thumb*, la massima profondità raggiungibile nel coating in grado di fornire misure non influenzate dal substrato è varia tra il 10% ed il 20% dello spessore del coating.
- Il range di carico utilizzato per i test è stato $(1 \div 100) \text{ mN}$, in modo da non penetrare eccessivamente nel ricoprimento stesso e risentire, di conseguenza, dell'effetto del titanio.
- Tempi di carico e scarico, pari a 10s, pausa a carico massimo e tra cicli consecutivi di 2s. La scelta di impiegare intervalli brevi di sollecitazione è stata dettata dalla volontà di danneggiare il meno possibile il coating con carichi lenti e prolungati nel tempo che, in prima istanza, potrebbero provocarne la rottura.
- Il numero di cicli successivi pari a 15, per ridurre l'effetto di *hardening*. Questo fenomeno, altrimenti definito come incrudimento, prevede un aumento di durezza e tensione di snervamento del materiale in conseguenza a deformazioni plastiche che facilitano lo scorrimento dei piani cristallini interessati dalla sollecitazione, i quali tendendo a moltiplicarsi e ad accumularsi, finiscono per interferire tra loro e bloccarsi a vicenda, aumentando quindi la resistenza meccanica.
- Il carico minimo a cui ogni fase di scarico permette di arrivare è stato impostato al 5% della sollecitazione massima ottenuta in quel ciclo, in modo da evitare il completo distacco della punta e la formazione, nel coating, di strutture derivanti dall'adesione dello stesso alla sonda e la perdita di adesione nei confronti del bulk in titanio (*pile-up*).

Dai profili di durezza e modulo elastico ottenuti sono poi stati valutati i medesimi parametri attraverso indentazioni singole. Dove tempi di applicazione e rimozione del carico sono stati mantenuti costanti a 10s, variando di conseguenza le velocità, i carichi utilizzati sono stati estrapolati dagli andamenti precedentemente ottenuti: si è deciso di considerare un range di sollecitazioni che corrispondesse a quelle sviluppate nella parte principale delle curve, dove sono situati i picchi di durezza e modulo elastico e sono ridotte al minimo sia l'influenza della punta, la quale si presenta generalmente nei primi 60-70 nm a causa di un processo di stabilizzazione in funzione dell'inclinazione e della rugosità del campione da indentare, che quella del substrato. In particolare i carichi derivanti da questa analisi sono stati 2, 3 e 4 mN, con velocità di applicazione di 12, 18 e 24 mN/min rispettivamente.

3.5 Modellazione FEM dei test di caratterizzazione meccanica

Per ampliare la conoscenza dei materiali ottenuta sperimentalmente e soprattutto in ottica di validare i risultati ottenuti in tribologia sono state implementate diverse sessioni di simulazione basate sul metodo agli elementi finiti (*FEM*). A livello effettivo è stato utilizzato il software *Abaqus/CAE 6.13-4 (Standard Version, Dassault Systèmes, Vélizy-Villacoublay, Francia)*, in cui sono state ricreate le medesime condizioni di sollecitazione impiegate sperimentalmente. I modelli costitutivi ed i parametri caratteristici dei materiali sono stati identificati partendo dalle prove sperimentali precedentemente descritte.

3.5.1 Simulazione prova di nanoindentazione su UHMWPE

In accordo con quanto presente in letteratura [70], al fine di ridurre la complessità della simulazione della prova di nanoindentazione, è stato implementato un modello parametrico di test di nanoindentazione sfruttando una geometria assi-simmetrica 2D (*Fig. 3.23*).

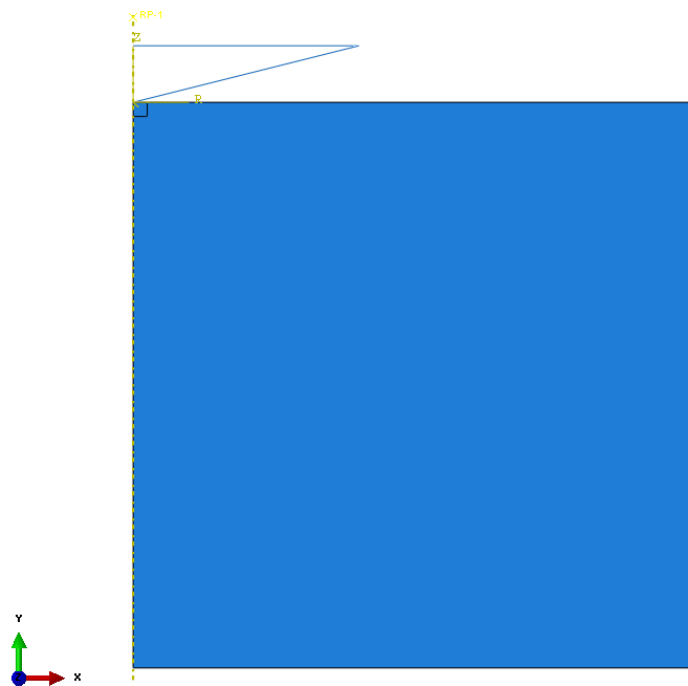


Fig. 3.23. Configurazione 2D adottata nella simulazione dei test di nanoindentazione.

La modellazione dell'indentatore *Berkovich* impiegato ha visto l'utilizzo di una punta mobile costituita da una superficie analiticamente rigida, in conseguenza alla maggior durezza del diamante rispetto al substrato polimerico.

La punta è stata inoltre modellata come conica [70], con un *angolo caratteristico* pari a 70.3° (che garantisce area di contatto analoga ad una punta *Berkovich*) ed arrotondata all'estremità (con un raggio di 250 nm anziché perfettamente affilata, ipotizzando deterioramento causato dall'utilizzo prolungato e progressivo [71] (*Fig.2.24*)).

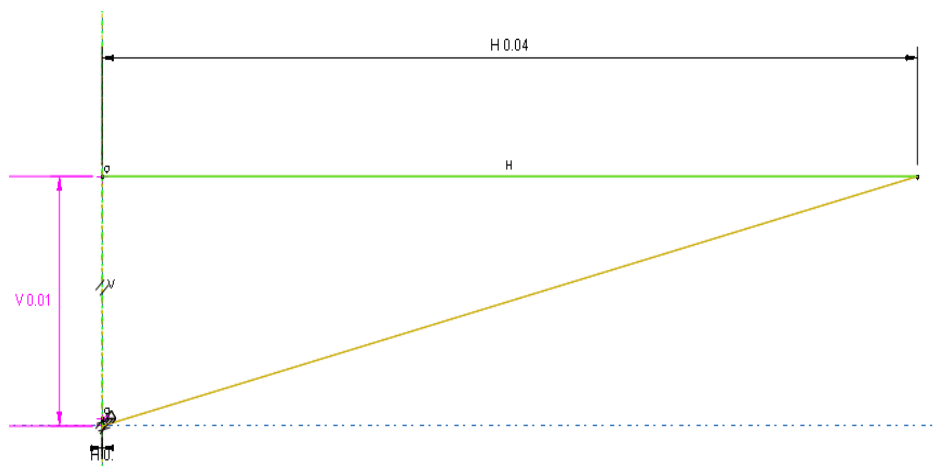


Fig. 3.24. Geometria adottata nella simulazione del test di nanoindentazione per la punta *Berkovich*.

Il substrato in *UHMWPE*, avente dimensione $100 \times 100\ \mu\text{m}$, è stato modellato come materiale visco-elasto-plastico ($E = 529\text{ MPa}$, $\nu = 0.46$). La plasticità è stata ottenuta interpolando i risultati sperimentali di test standard di compressione (*Fig. 3.25*), mentre il fenomeno di creep è stato modellato attraverso una relazione di tipo *power law – strain hardening* [72], ricavando i dati di tensione e deformazione dalla variazione di profondità-carico durante la fase di pausa presente nelle curve di nanoindentazione sperimentali ottenute su polimero. L'interpolazione è stata valutata tramite script realizzato in *Matlab R2014a*.

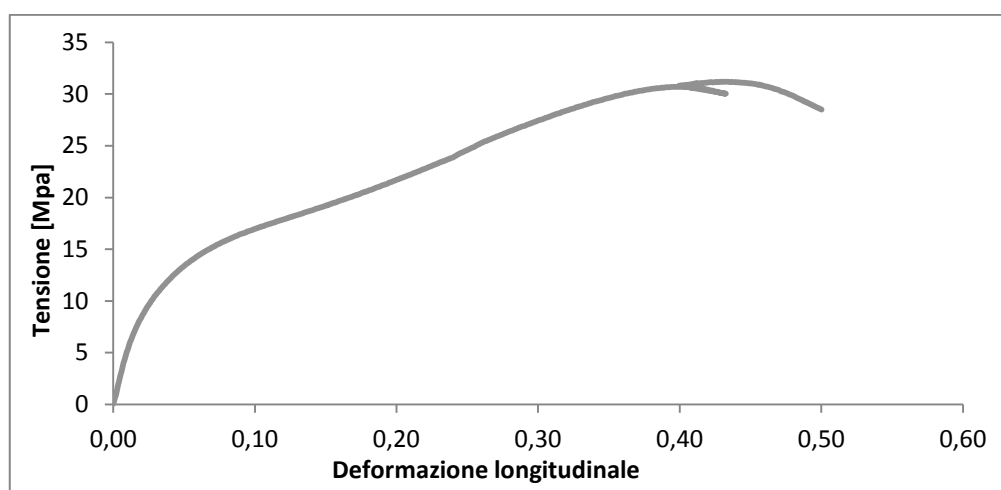


Fig. 3.25. Esempio di curva tensione-deformazione ottenuta da test di compressione mono-assiale su campione in *UHMWPE*.

L'interazione tra indentatore e substrato è stata modellata come “*hard contact*”, considerando nullo il coefficiente di attrito tra le parti stesse [69]. Per ottenere una discreta accuratezza della simulazione è stata adottata una mesh ad affinamento variabile, molto fine nella regione di contatto tra sonda e bulk - con elementi quadrangolari e triangolari di $0.1 \times 0.1 \mu\text{m}$ - e più rada all'aumentare della distanza da tale regione, terminando con elementi di $1 \times 1 \mu\text{m}$, per un totale di 17935 nodi.

Gli spostamenti permessi alla sonda durante le fasi di indentazione sono stati unicamente quelli verticali mentre la superficie inferiore del bulk in *UHMWPE* è stata vincolata e il vincolo di simmetria, rispetto all'asse delle ascisse (coincidente con l'asse di traslazione della punta), è stata applicata sulla porzione di sinistra del modello.

In base ai risultati ottenuti in fase sperimentale, la scelta del carico massimo e della sua velocità di applicazione è ricaduta sul valore di 10 mN con tempo di carico pari a 10 s . In particolare, per facilitare e rendere più stabile il modello e l'evolvere dell'analisi, il carico non è stato applicato direttamente alla superficie superiore della sonda ma ad un punto di riferimento esterno e alla stessa vincolato.

Come avvenuto sperimentalmente sono state modellate tutte le fasi di indentazione in controllo di carico andando a fornire direttamente alle simulazioni la variazione di carico stesse durante le differenti fasi in modo da ricreare quanto più fedelmente possibile le condizioni reali.

Gli step della simulazione sono stati modellati come viscosi, dinamici e impliciti al fine di considerare il comportamento di creep inserito nella caratterizzazione del materiale. Con lo scopo di ottenere riscontro del comportamento esibito dal substrato polimerico nei test sperimentali di indentazione i parametri investigati per il confronto sono stati rigidità, valutata in fase di scarico, profondità massima raggiunta in fase di carico ed aumento della penetrazione nella fase di pausa.

3.5.2 Simulazione prova di nanoindentazione su titanio

Le condizioni al contorno per questa simulazione sono le medesime riportate nel paragrafo precedente, con l'eccezione data dalla diversa modellazione del materiale, dall'adozione di un modello deformabile per la punta *Berkovich* e dal diverso tipo e numero di elementi caratterizzanti la mesh. Il bulk in titanio è stato modellato come materiale elasto-plastico ($E = 112 \text{ GPa}$, $\nu = 0.34$) con curva di plasticità ottenuta da letteratura [73]. Ancora una volta è stata adottata una tipologia di mesh ad affinamento variabile dove, oltre che dal diradarsi della stessa all'aumentare della distanza dalla zona di contatto, anche dalla diversa tipologia di elementi impiegati: triangolari nella zona prossima all'indentazione, di dimensioni 50 nm , e quadrangolari altrove, di dimensioni $100 \mu\text{m}$, per un totale di nodi (Fig. 3.26).

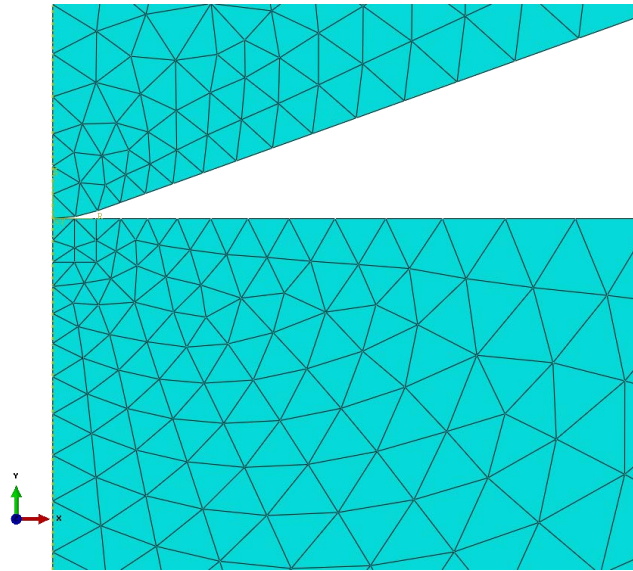


Fig. 3.26. Mesh adottata in simulazione per il substrato metallico in titanio e la sonda *Berkovich*.

L'adozione di questo tipo di elementi ha permesso di stabilizzare il sistema soprattutto in fase di carico, dove l'utilizzo di elementi geometricamente simili a quelli utilizzati in precedenza non consentiva di giungere a convergenza. La configurazione simulata è stata ancora una volta quella con carico di 10 mN e velocità di applicazione 60 mN/min , poiché caratteristica del comportamento generale del materiale. In questo modo non vengono considerati fenomeni di stabilizzazione della punta, differenze dovute all'influenza della rugosità (fenomeni che avvengono per carichi applicati ridotti) ed eventuali discontinuità date dall'eccessiva plasticizzazione del titanio, soprattutto a carichi elevati. Questa simulazione è stata eseguita nell'ottica di ottenere validazione del modulo elastico del titanio al fine di ricreare proprietà del substrato prossime a quelle reali e avvicinarsi quindi il più possibile alle condizioni al contorno dei test effettuati in seguito, sia sperimentalmente che a livello di simulazione.

3.5.3 Simulazione prova di nanoindentazione su titanio- ZrO_2

La simulazione inerente alle prove di indentazione su titanio ricoperto ha visto l'inserimento del coating come partizione del substrato metallico: lo spessore dato è di $1.5 \mu m$, in accordo con quanto fornito dall'analisi *AFM*, superiore a quello impiegato nei test iniziali di tribologia per consentire la valutazione delle proprietà caratterizzanti il ricoprimento stesso evitando, nel maggior modo possibile, l'influenza del bulk (*Fig. 3. 27*).

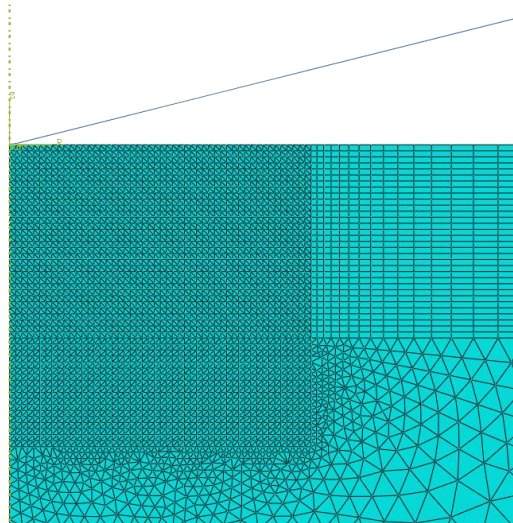


Fig. 3.27 . Particolarità della mesh adottata in simulazione per il complesso titanio-film ceramico dove si nota, all'aumentare della distanza dalla regione di contatto, la diversità tra gli elementi adottati.

A livello di mesh e geometria sono stati adottati soltanto elementi triangolari, sia per il film che per il bulk, di dimensioni minime nella zona di contatto e di interfaccia (1 nm) diradandosi progressivamente all'aumentare della distanza dall'area soggetta al test, raggiungendo i $4 \mu m$ di lato. Diversa è invece stato il carico applicato, pari a 3 mN , derivante da considerazioni espresse nel paragrafo 3.4.5 e traducibili nella condizione di minor influenza di effetti stabilizzanti della punta e di influenza del titanio sul comportamento del ricoprimento stesso. Anche per questa simulazione, come per le precedenti inerenti a nanoindentazione, le grandezze d'interesse al fine del confronto sperimentale sono state rigidità in fase di scarico e profondità massima raggiunta in fase di carico. Il ricoprimento è stato modellato come visco-elastoplastico, con modulo elastico derivante da test di indentazione, plasticità cinematica isotropica con snervamento pari a $\sigma_y = 346.42 \text{ MPa}$, ottenuto dividendo la durezza d'indentazione per la costante 2.9, in base a quanto indicato in letteratura [75] e viscosità modellata tramite *creep - power law strain hardening*, estrapolando ancora una volta i parametri caratteristici dalle curve tensione-deformazione derivate sperimentalmente da indentazione. La scelta di adottare questo tipo di plasticità è stato dettato dalla possibilità di utilizzare l'analisi agli elementi finiti per una maggiore caratterizzazione del materiale, dovendo al contempo ottimizzare un solo parametro costitutivo: la pendenza del tratto plastico della curva tensione-deformazione.

3.5.4 Simulazione prova di tribologia

L'approccio adottato per la simulazione del test di tribologia è stato sostanzialmente diverso da quanto descritto precedentemente. Mentre le precedenti simulazioni miravano ad una validazione dei modelli costitutivi dei materiali e, in parallelo, ad una loro maggior caratterizzazione, in questo caso le analisi *FE* sono state svolte nell'ottica di permettere un confronto tra configurazione a titanio ricoperto (a pressione 6×10^{-3} mbar) e non, contro inserto polimerico (*Fig. 3.28*).

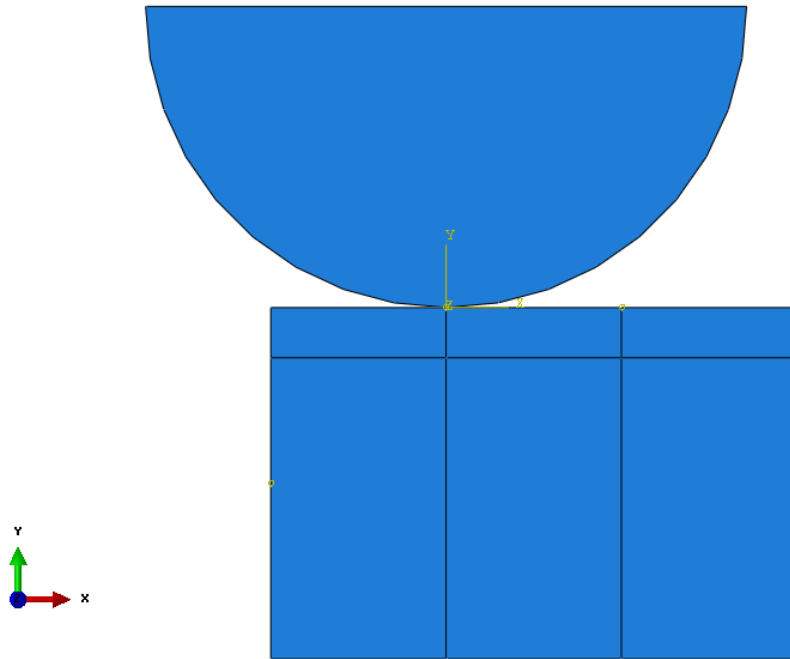


Fig. 3.28. Configurazione 2D adottata nella simulazione dei test tribologici.

Data la complessità ed il peso computazionale dei modelli, l'analisi è stata limitata alla fase di contatto e ad un primo tratto di strisciamento tra sfera e substrato. Per quanto riguarda il titanio ricoperto, il film in ossido di zirconia è stato ottenuto partizionando la sfera in modo tale da ottenere una perfetta, ed ideale, adesione tra coating e substrato. Lo spessore dato al ricoprimento è di 500 nm , in linea con i risultati ottenuti tramite *AFM*. Anche in questo caso è stato adottato un modello planare ma, data la natura e la complessità delle sollecitazioni in gioco, non assi-simmetrico: la sfera di titanio ($\varnothing \sim 6\text{ mm}$), è stata modellata come semi-sfera, per ridurre il numero di elementi del modello, e realizzata come corpo deformabile, dato il contatto intrinseco, per la configurazione ricoperta, con un film avente proprietà meccaniche simili, se non superiori, a quelle caratterizzanti la stessa. Il substrato polimerico, avente dimensioni $5.25 \times 3.5\text{ mm}$, è anch'esso realizzato come corpo deformabile con area tale da evitare effetti di bordo sui campi di sollecitazione. Per rendere il modello, e di conseguenza i risultati, il più accurato possibile è stato deciso di adottare, per la totalità delle parti realizzate, una mesh adattativa, molto fine nelle zone interessate dal contatto e rada all'aumentare della distanza da esse.

Per la controparte in *UHMWPE* sono stati adottati elementi quadrangolari dalle dimensioni di $2 \times 2 \mu\text{m}$ nell'area a contatto con la sfera, fino a diradarsi a $60 \times 60 \mu\text{m}$ nelle zone più esterne per un totale di 38491 nodi. Per la semisfera si è sfruttato lo stesso principio, ottenendo il medesimo tipo di elementi dalle dimensioni di $1 \times 1 \mu\text{m}$ nella zona di interesse e di $200 \times 200 \mu\text{m}$ nella parte superiore della parte, per un totale di 6521 nodi (Fig. 3.29).

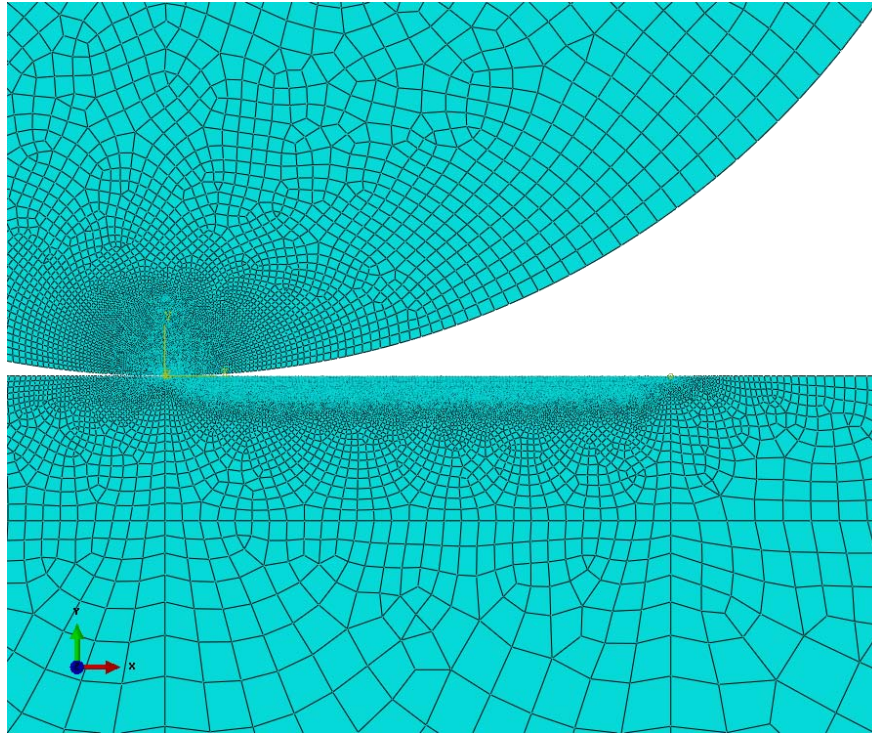


Fig. 3.29. Particolare della mesh adottata nella simulazione delle prove di tribologia nella regione di contatto tra sfera e bulk polimerico.

Data l'assenza di fenomeni viscosi, dovuta alla rapidità di svolgimento della prova, titanio e *UHMWPE* sono stati modellati come materiali elasto-plastici ($E_{\text{titanio}} = 112 \text{ GPa}$, $\nu_{\text{titanio}} = 0.34$, $E_{\text{UHMWPE}} = 529 \text{ MPa}$, $\nu_{\text{UHMWPE}} = 0.46$), con le stesse curve di plasticità adottate nei paragrafi precedenti. Le proprietà intrinseche del ricoprimento, modellato come elastico, sono state ottenute dalle analisi effettuate sul complesso titanio-ossido di zirconio tramite nanoindentazione (paragrafo 3.4.5), con la scelta di attribuire allo stesso un valore di modulo elastico che rientri nella media di quelli ottenuti, cioè 150 GPa , in modo da considerare le peggiori condizioni sperimentali per la validazione del modello. Il coefficiente di attrito attribuito alle due simulazioni rispecchia quanto ottenuto nelle fasi iniziali dei test di tribologia a secco per le configurazioni titanio ricoperto e non contro *UHMWPE*, rispettivamente $\mu_{\text{Ti_coated_vs_UHMWPE}} = 0.91$ e $\mu_{\text{Ti_vs_UHMWPE}} = 0.11$. Diversamente da quanto avvenuto sperimentalmente, per una semplice riduzione in termini di costo computazionale, la parte statica risulta essere il substrato polimerico mentre la semisfera superiore rappresenta il campione in movimento, alla medesima velocità adottata come parametro nei test, cioè 7 cm/s .

La superficie inferiore del bulk è stata vincolata mentre, a seconda delle fasi, la semisfera è in grado di traslare solo verticalmente (step di carico) o in entrambe le direzioni (step di movimento).

Fondamentale è stata l'analisi del carico applicato: nonostante il valore impiegato nelle prove fosse di $3N$, la geometria $2D$ del modello, piana per deformazione, ha impedito l'utilizzo di tale valore poiché rappresentante la sezione centrale di un cilindro che scorre sul substrato. A questo proposito, per determinare la corretta entità della sollecitazione, è stata eseguita una comparazione tra modelli $3D$ impieganti rispettivamente sfera e cilindro su bulk polimerico (*Fig. 3.30, 3.31*) per valutare quali fossero, a parità di carico, le sollecitazioni agenti sullo stesso, sia a livello tensionale che di area di contatto.

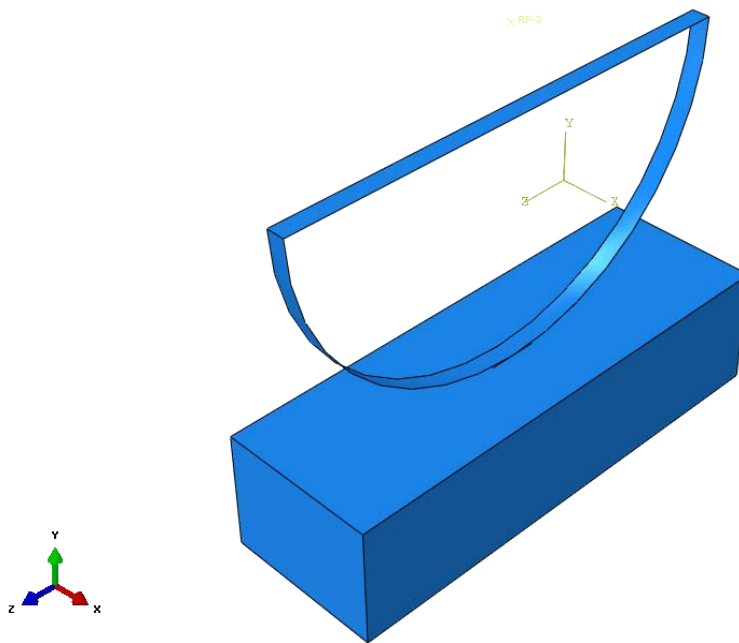


Fig. 3.30. Simulazione $3D$ del contatto tra cilindro e bulk eseguita per verificare l'uguaglianza delle sollecitazioni con il caso $2D$.

In base a tale considerazione e facendo riferimento alla teoria del contatto *Hertziano* lo spessore del cilindrico che ha permesso di ottenere risultati comparabili con quelli derivanti dall'utilizzo della sfera è stato di $226.561 \mu m$. Conseguentemente la pressione che è necessario applicare sulla superficie della semisfera $2D$ per ottenere i medesimi risultati di sollecitazione sul substrato polimerico trovati in $3D$, con l'utilizzo di sfera e cilindro, è $2.2069 MPa$. Verificate le condizioni al contorno dei modelli *FE*, i risultati ottenuti sono stati impiegati per ottenere riscontro di quanto avvenuto sperimentalmente, cioè del minor tasso di usura sviluppato nel caso di utilizzo di titanio ricoperto rispetto alla configurazione non ricoperta.

A tale proposito sono state analizzate, al termine della fase di carico e di spostamento, le sollecitazioni generate nell'inserto polimerico, con particolare riferimento alle tensioni di *Von Mises*, alle massime tensioni principali (sia di trazione che di compressione), agli sforzi di taglio e all'entità della plasticizzazione avvenuta.

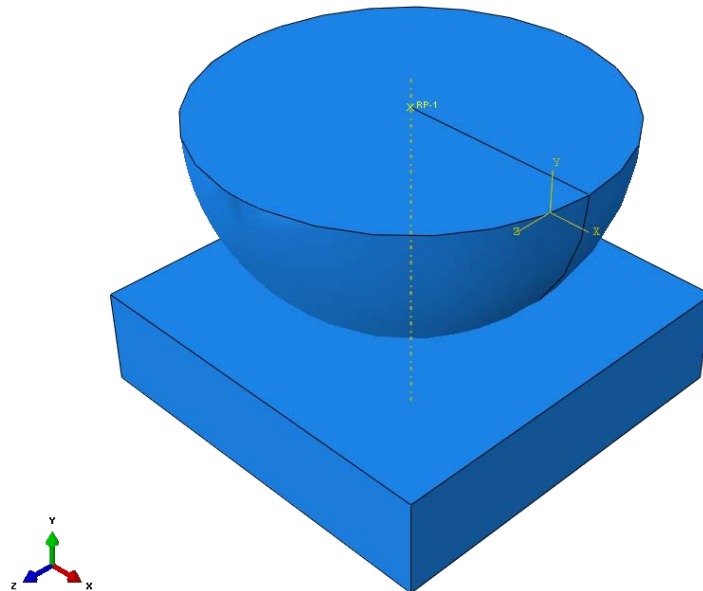


Fig. 3.31. Simulazione 3D del contatto tra sfera e bulk eseguita per verificare l'uguaglianza delle sollecitazioni con il caso 2D.

Capitolo 4

Risultati e Discussione

4.1 Caratterizzazione morfologica dei ricoprimenti

A seguito delle deposizioni effettuate, le analisi morfologiche (spessore, rugosità, angolo di contatto) dei ricoprimenti ottenuti sono state svolte su provini in vetro borosilicato presenti in camera parallelamente ai campioni destinati alle prove di tribologia.

4.1.1 Spessore

La misura dello spessore del rivestimento ha in particolare dimostrato come le condizioni ottimali per ottenere il massimo tasso di crescita (*grow rate*) a parità set up (frequenza e distanza target – substrato) si basino sull'utilizzo di un range di pressioni di lavoro corrispondente all'intervallo $(4 \div 8) \times 10^{-3}$ mbar (*Fig. 4.1*).

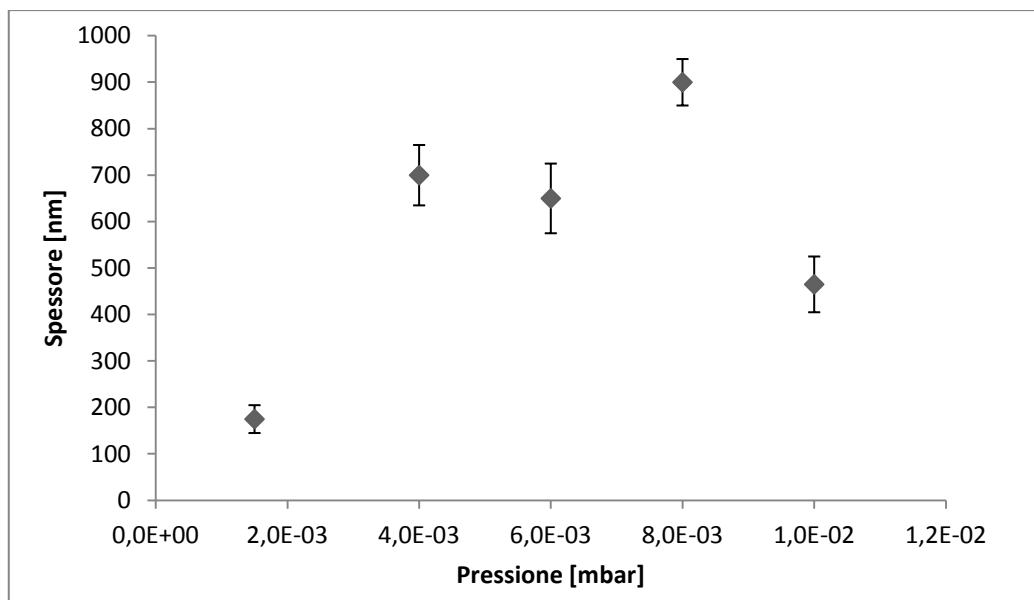


Fig. 4.1. Spessore dei substrati in ossido di zirconio in funzione della pressione di deposizione.

In questo intervallo infatti si sono ottenuti spessori tra i 650 e 900 nm per 150000 colpi, corrispondenti ad un tasso di crescita di $(0.004 \div 0.006)$ nm/colpo.

Per le pressioni 4 e 8×10^{-3} mbar è possibile notare come lo spessore del coating ottenuto risulti sensibilmente più alto rispetto ai risultati ottenuti per le altre pressioni. Questo ha permesso di identificare, in prima istanza, come ottimali le condizioni di pressione indicate. Anche la deposizione effettuata a 6×10^{-3} mbar, pur presentando uno spessore complessivo di poco inferiore alle pressioni precedenti, può considerarsi in linea con le pressioni ottimali. Per i valori di 1.5×10^{-3} e 1×10^{-2} mbar d'altro canto lo spessore risulta essere sensibilmente inferiore rispetto alle altre pressioni riportate, con una diminuzione sino al 50%. Questi risultati sono probabilmente dovuti a due condizioni limite della metodologia utilizzata e delle condizioni. Ad alte pressioni infatti il gas presente in camera può andare a frenare la piuma di plasma andando a ridurre il tasso di crescita complessivo. A basse pressioni invece la tecnologia utilizzata perde di efficienza. Riguardo alla deposizione effettuata per la valutazione delle proprietà meccaniche intrinseche del coating (durezza e modulo elastico) e per le prove di tribologia a lunga distanza (10 km), lo spessore ottenuto è di circa $1.5 \mu\text{m}$ per 300000 colpi.

4.1.2 Rugosità (RMS)

La rugosità dei ricoprimenti, valutata tramite *AFM* analizzando un'area di $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, risulta innanzitutto risentire meno, in termini di distribuzione e variabilità dei risultati, della pressione di deposizione impiegata. I valori ottenuti si concentrano mediamente attorno ai 40 nm , con un leggero scostamento, come riportato precedentemente, per le pressioni più esterne al range utilizzato per le deposizioni (*Fig. 4.2*). In generale si può notare un andamento inversamente proporzionale alla pressione; a pressione crescenti corrispondono valori di *RMS* più bassi.

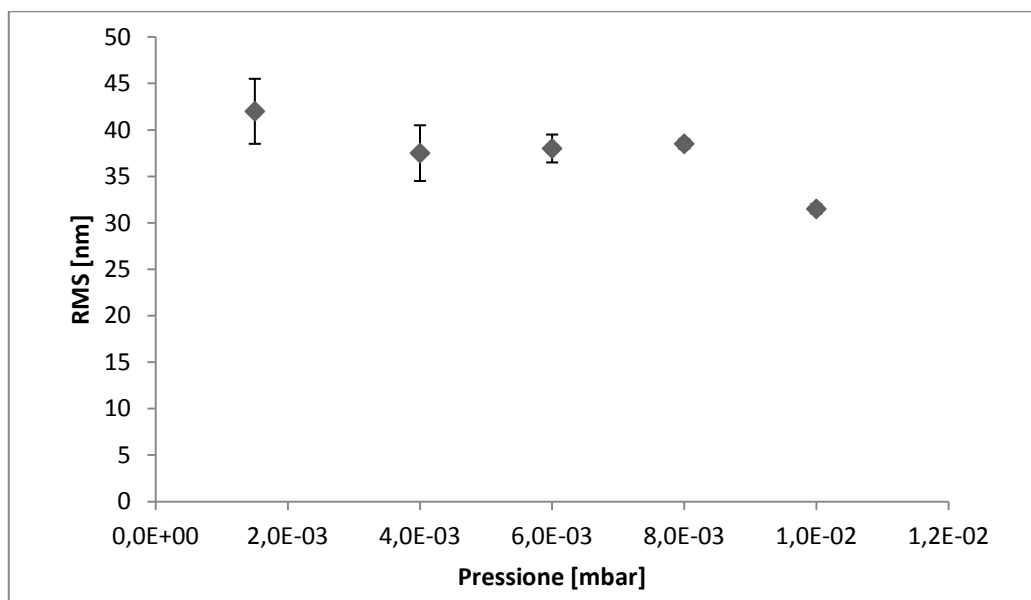


Fig. 4.2. Rugosità, valutata in merito di radice quadrata media delle asperità superficiale (*RMS*), dei film in ossido di zirconia in funzione della pressione di deposizione.

In merito alla pressione di 6×10^{-3} mbar è possibile notare come, a differenza dello spessore, non si discosti dal trend assunto in funzione della pressione ma permetta di ottenere risultati sostanzialmente nelle media. Infine gli output ottenuti per le pressioni intermedie di 6 e 8 $\times 10^{-3}$ mbar risultano essere approssimativamente i migliori, sia in termini di valori ottenuti che di riproducibilità. Per quanto riguarda la rugosità nominale media (Ra) valutata sulla medesima area di analisi, i ricoprimenti risultano essere più rugosi, (24.65 ± 0.5) nm, rispetto alla superficie sferica dei campioni in titanio impiegati in tribologia, ($10 \div 14$) nm (ISO 3290-1:2008).

4.1.3 Angolo di contatto

Una delle proprietà fondamentali che va a fornire informazioni utili relative al comportamento delle superfici dei rivestimenti ottenuti, soprattutto in presenza di lubrificanti e quindi poi nelle condizioni *in vivo*, è l'angolo di contatto. Un primo confronto con quanto caratterizza il solo titanio, (72 ± 2) ° indipendentemente dalla natura del lubrificante, mostra come i ricoprimenti ottenuti si distribuiscano attorno a tale valore, mostrando tuttavia una maggior idrofobicità per le pressioni centrali realizzate.

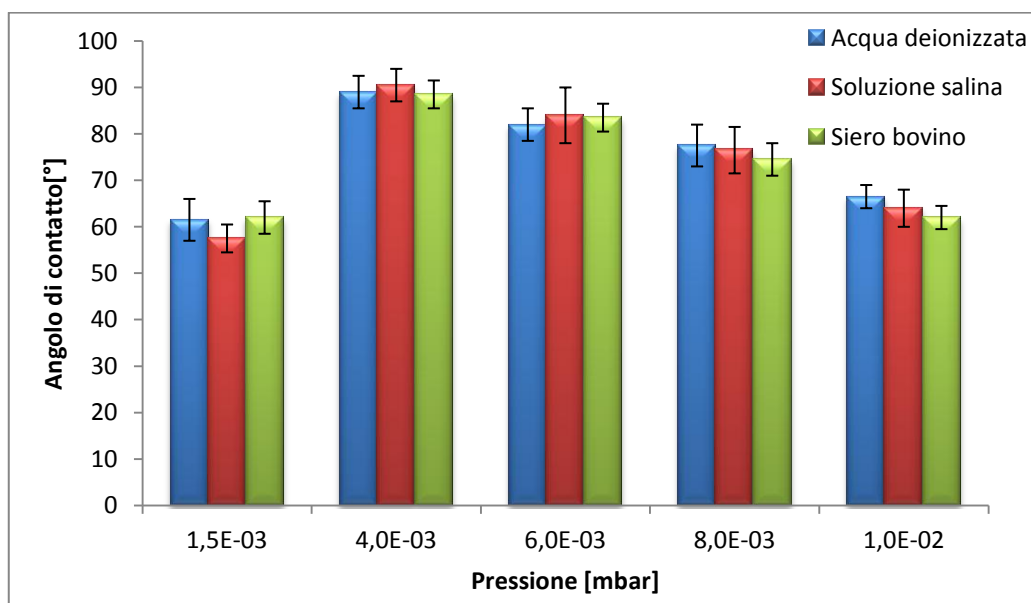


Fig. 4.3. Angolo di contatto dei ricoprimenti in funzione della pressione di deposizione per acqua deionizzata, soluzione saline e siero bovino fetale.

Inoltre, da ciò che si evince dal grafico in Fig. 4.3, l'andamento dell'angolo di contatto risulta essere essenzialmente indipendente dalla tipologia di lubrificante impiegato assumendo valori che, per le pressioni limite, permettono di ottenere una buona affinità tra ambiente lubrificato e superfici ceramiche.

Per la pressione 4×10^{-3} mbar si nota come i valori di angolo di contatto ottenuti siano sensibilmente maggiori rispetto ai risultati caratterizzanti le altre pressioni, permettendo di definire i ricoprimenti a questa pressione quasi al limite dell'idrofobicità ed impedendo, in prima istanza, la formazione di uno strato fluido sulla loro superficie. Per i valori di 6 e 8×10^{-3} mbar i risultati rientrano pienamente nella media totale, assestandosi nell'intervallo $(75 \div 80)^\circ$. Infine l'analisi di bagnabilità ottenuta per le pressioni limite mostra come gli specifici campioni risultino molto più affini ai lubrificanti, fenomeno particolare soprattutto in relazione con quanto identificato per la rugosità.

4.1.4 Considerazioni sulla morfologia dei ricoprimenti

Dalla totalità dei risultati ottenuti si evince come la pressione di deposizione interna della camera rivesta un ruolo fondamentale nella determinazione delle proprietà dei ricoprimenti realizzati, in particolar modo per spessore ed angolo di contatto. Riferendosi al primo parametro analizzato, cioè lo spessore, il range di valori ottenuti da analisi *AFM* mostra come i limiti esterni al range di pressioni considerate determinino una sensibile variabilità morfologica dei ricoprimenti consentendo di escluderle, in prima analisi, da quelle ottimali. Questa considerazione vale, nel caso di pressione 1.5×10^{-3} mbar, anche per la rugosità del ricoprimento stesso, la quale risulta maggiore rispetto alle altre.

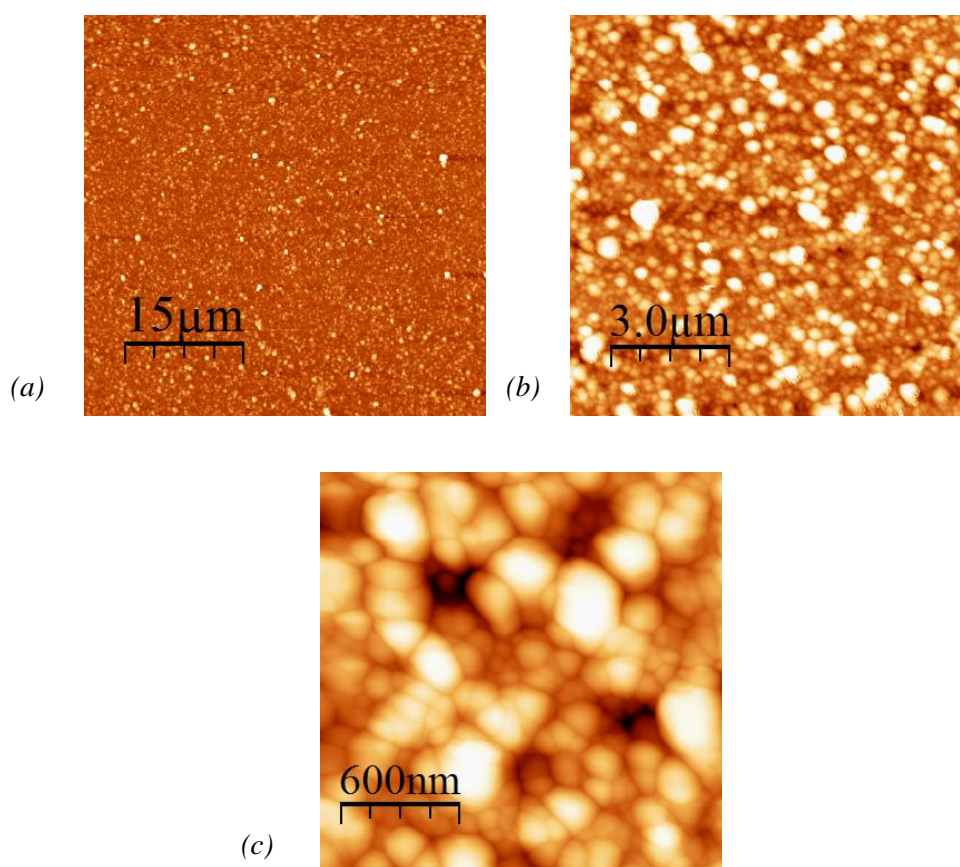


Fig. 4.4. Immagini *AFM* della superficie dei ricoprimenti ottenuti a 6×10^{-3} mbar su aree di $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ (a), $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (b) e $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ (c).

Interessante per la pressione appena citata è il comportamento assunto dall'angolo di contatto. La miglior bagnabilità superficiale pare essere legata ad un aumento dell'affinità data dalla superficie dei ricoprimenti nei confronti dei lubrificanti. Per quanto riguarda infine le pressioni centrali, cioè 4 , 6 (*Fig. 4.4*) e 8×10^{-3} mbar, le evidenze conseguenti dall'analisi AFM vanno a supportare la maggiore riproducibilità delle corrispondenti deposizioni. A tale riguardo risulta molto interessante la valutazione dell'omogeneità dei campioni stessi, ottenuta come rapporto percentuale tra rugosità e spessore (*Fig. 4.5*), dove si nota come per campioni più spessi i valori di rugosità ottenuti risultino essere minori.

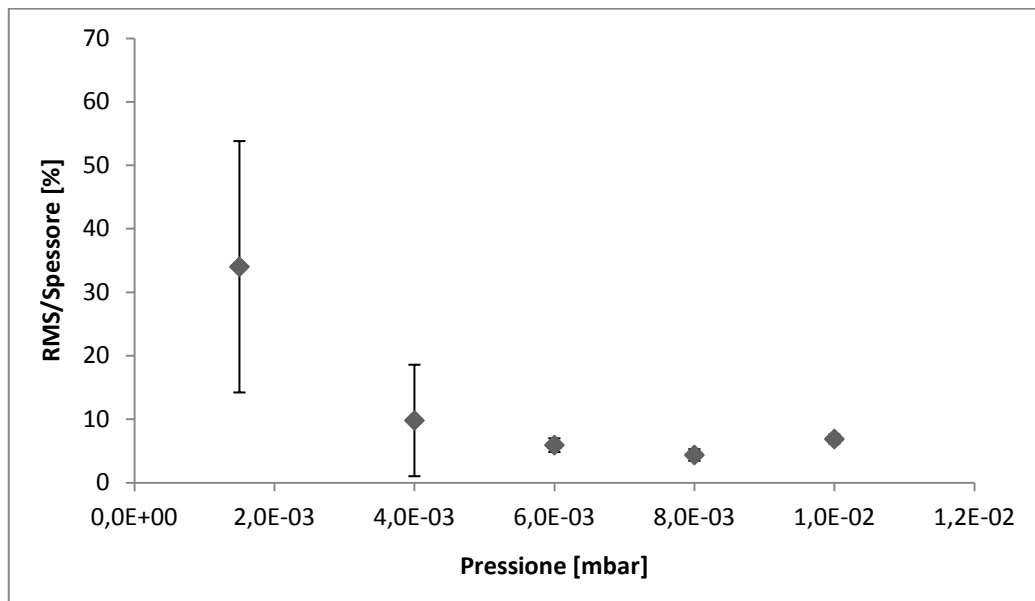


Fig. 4.5. Omogeneità dei ricoprimenti ottenuti, valutata come rapporto percentuale tra rugosità e spessore, in funzione della pressione di deposizione adottata.

Aumentando lo spessore del ricoprimento è possibile supporre che la distribuzione delle particelle derivanti dall'ablazione del target ceramico vada ad uniformarsi, evitando la formazione di avvallamenti (substrato non raggiunto da deposizione) e picchi (substrato ricoperto) che si avrebbe in caso contrario di spessore ridotto.

4.2 Caratterizzazione tribologica dei ricoprimenti

Successivamente alla fase di deposizione, i ricoprimenti ottenuti sui campioni in titanio sono stati testati per determinarne le proprietà anti-usura e di riduzione dell'attrito.

4.2.1 Caratterizzazione preliminare

Per determinare la pressione di deposizione dei film che garantisca le migliori proprietà ricercate sono stati condotti test preliminari, in vari ambienti, in condizioni sollecitative spinte. In tal modo, oltre alle caratteristiche già citate, si è potuto valutare indirettamente, tramite immagini ottiche, l'adesione dei coating al substrato metallico.

4.2.1.1 Prove a secco

La fase preliminare di caratterizzazione tribologica dei ricoprimenti ha visto, come primo passo, lo svolgersi delle prove a secco. Un parametro fornito in uscita dalla prova è l'andamento del coefficiente di attrito medio in funzione della distanza (*Fig. 4.6*).

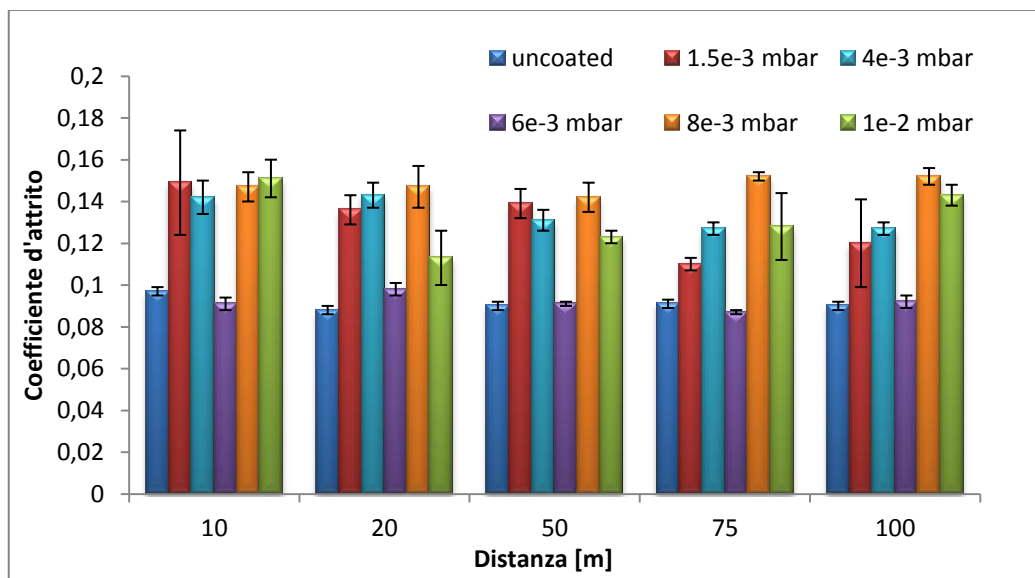


Fig. 4.6. Coefficiente d'attrito valutato in funzione della distanza e della pressione di deposizione del film, a secco e con carico applicato di 3N.

Dall'analisi è possibile notare come il coefficiente di attrito sia sensibilmente inferiore per la configurazione adottante titanio non ricoperto rispetto alla quasi totalità delle prove con l'utilizzo di coating. In merito all'accoppiamento titanio-film depositato a 1.5×10^{-3} mbar è chiaro, soprattutto nelle fasi iniziali, come la maggior rugosità media influisca sull'aumento dell'attrito che, con il progredire della distanza percorsa ed in conseguenza ad una riduzione dello spessore complessivo e, probabilmente, ad un effetto di polishing della superficie, subisce una progressiva riduzione.

Riferendosi all'altra pressione limite del range analizzato (1×10^{-2} mbar, Fig.4.7) particolare risulta l'entità dell'attrito che, nonostante il film sia uno dei migliori a livello di rugosità, risulta assumere valori piuttosto elevati all'inizio e alla fine della prova, subendo tuttavia un calo nelle fasi intermedie.

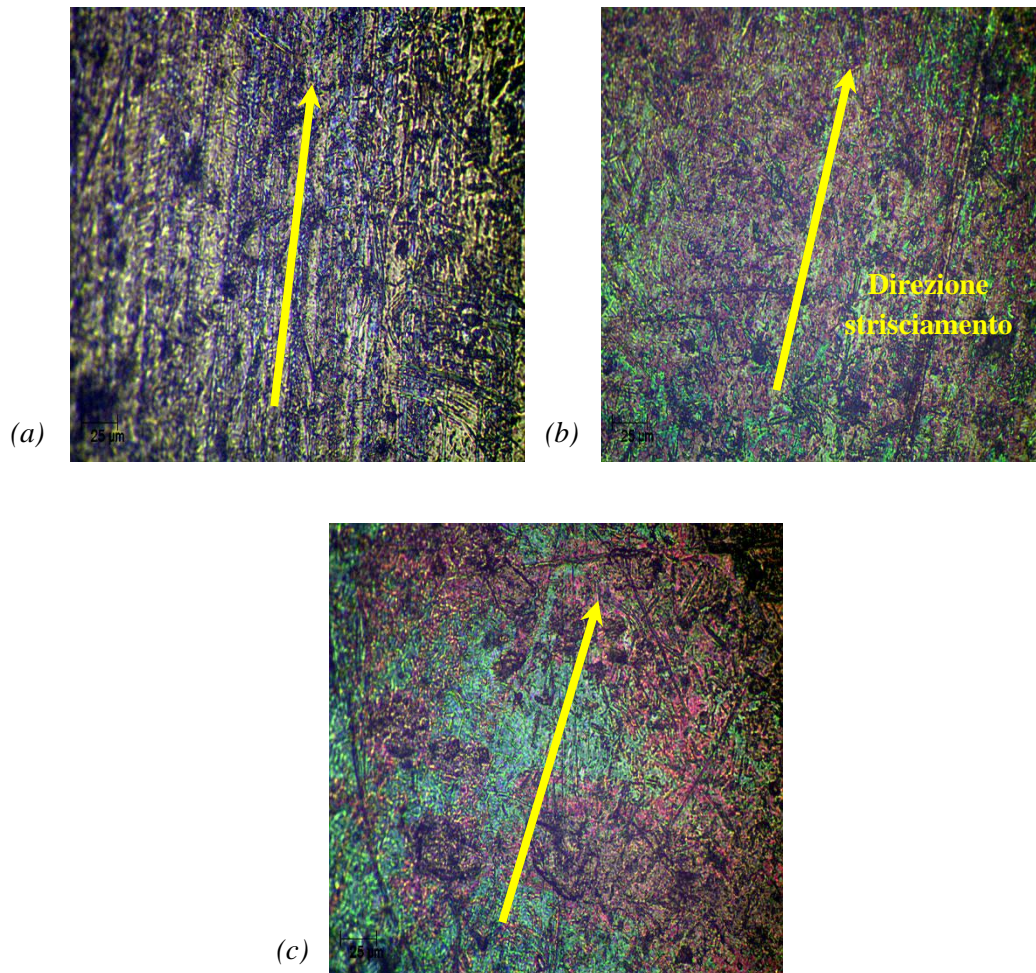


Fig. 4.7. Immagini al microscopio ottico della superficie della sfera in titanio non ricoperta (a) e ricoperta a pressione 1×10^{-2} (b) e 6×10^{-3} mbar (c).

La scala è di $25 \mu\text{m}$ per ogni immagine.

Questo risultato è parzialmente legato alla progressiva ma lenta rimozione del rivestimento, che impedisce tuttavia l'interazione del titanio con UHMWPE. Inaspettato risulta infine l'andamento dell'attrito per le pressioni centrali dove una sostanziale diversità affligge le misure nonostante le tre pressioni abbiano conferito risultati prossimi in termini di RMS. In quest'ottica la migliore risulta essere la pressione 6×10^{-3} mbar (Fig.4.7), la quale ha dato origine a fenomeni prossimi a quelli caratterizzanti la configurazione titanio non ricoperto-inserito polimerico. Il ricoprimento ottenuto a 8×10^{-3} mbar assume un andamento pressoché costante, in conseguenza anche del maggior spessore rispetto agli altri.

Molto ridotta per lo stesso motivo risulta anche l'escursione subita dalla configurazione con film a 4×10^{-3} mbar ma, nonostante essa diminuisca al progredire della prova, è in parziale disaccordo con la misura di rugosità ottenuta tramite AFM. Analizzando quanto ottenuto tramite microscopio ottico (Fig. 4.7) si può notare come il danneggiamento del coating a pressione 6×10^{-3} mbar risulti essere sensibilmente inferiore, anche in conseguenza al maggior spessore, rispetto al medesimo ottenuto a 1×10^{-2} mbar. Per quanto riguarda invece l'andamento del tasso di usura dell'insero polimerico (Fig. 4.8) è possibile notare immediatamente come esso si discosti dalle impressioni fornite dal fenomeno di attrito. L'usura generata dalla configurazione base è, ad ogni step, superiore a quella sviluppata nei test con film, diminuendo tuttavia la discrepanza con il progredire della distanza.

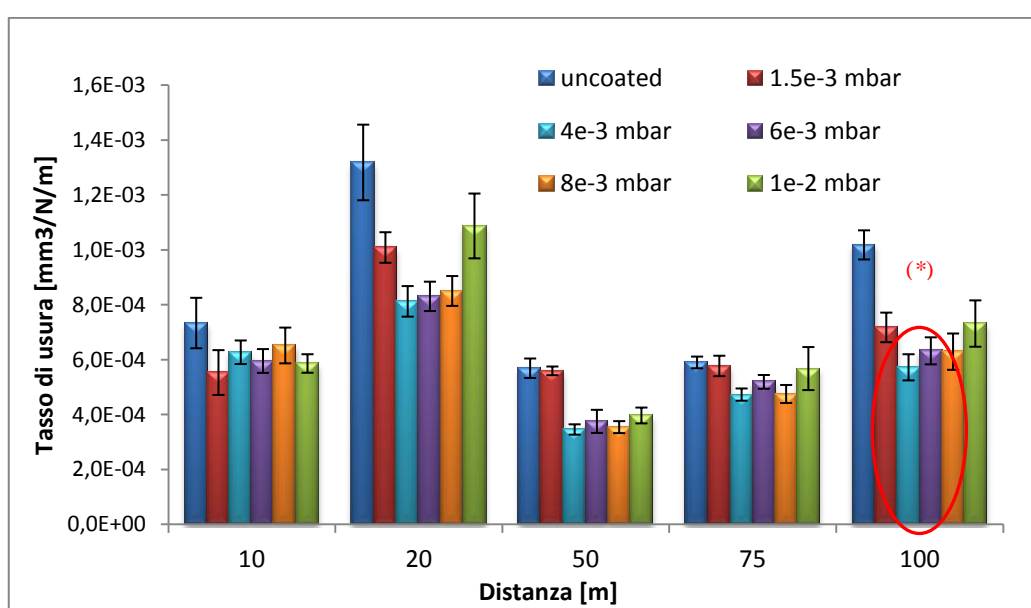


Fig. 4.8. Tasso di usura sviluppato a secco, valutato su UHMWPE in funzione della distanza e della pressione di deposizione. (*) indica significativa diversità a livello statistico ($p < 0.01$) dei risultati ottenuti rispetto alla configurazione base per la distanza di 100m.

Analizzando l'entità del parametro per le configurazioni ricoperte è possibile notare come, per gli accoppiamenti che hanno visto l'impiego di film a pressioni 1.5×10^{-3} e 1×10^{-2} mbar, il tasso di usura sia maggiore rispetto a quanto generato per le pressioni centrali, dove il parametro assume un andamento pressoché regolare, in funzione della pressione, all'aumentare della distanza. Ciò è evidenziato anche dalla differenza, in termini statistici (valutata attraverso l'analisi di varianza con test non-parametrico *Kruskal - Wallis*, $p < 0.01$), dei risultati di usura prodotti a 100 m per queste pressioni rispetto alla configurazione non ricoperta, cosa che non avviene invece per i valori di pressione precedentemente valutati.

4.2.1.2 Prove in acqua deionizzata

I test tribologici in acqua deionizzata mostrano come l'andamento dell'attrito risulti assumere generalmente il medesimo trend visto per le prove a secco (*Fig. 4.9*). Questo fenomeno risulta essere minimo per la configurazione titanio non ricoperto – *UHMWPE*, oltre che sostanzialmente costante all'aumentare della distanza, e crescere con la presenza del ricoprimento sulla superficie metallica.

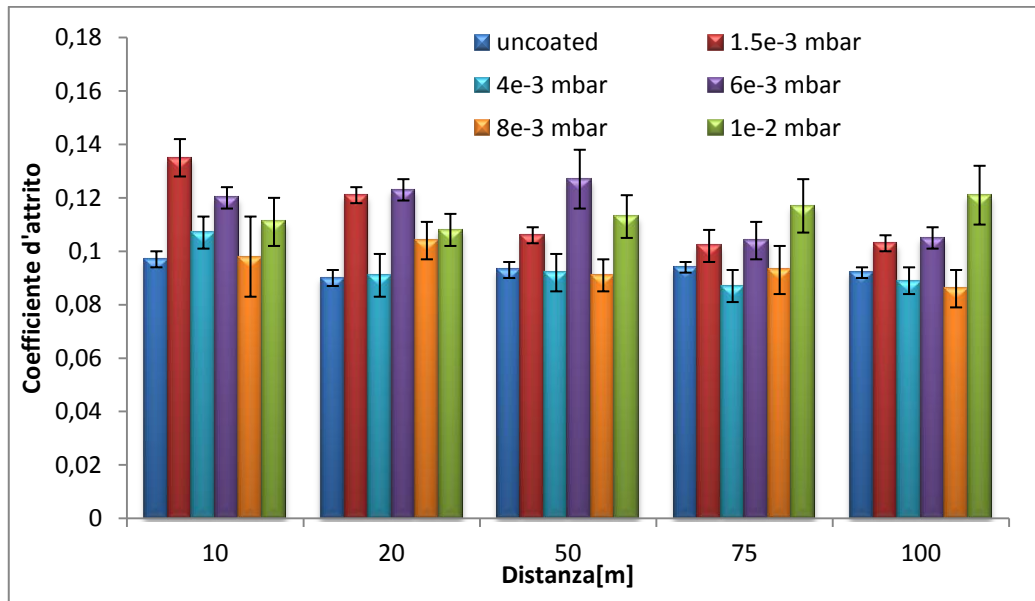


Fig. 4.9. Coefficiente d'attrito valutato in funzione della distanza e della pressione di deposizione del film, in acqua deionizzata e con carico applicato di $3N$.

Tuttavia, a differenza di quanto avviene per la configurazione base, l'entità dell'attrito generato in presenza di film risulta essere inferiore in acqua deionizzata. Particolare risulta soprattutto l'analisi in merito alla pressione $6 \times 10^{-3} \text{ mbar}$, dove, a differenza di quanto visto nel paragrafo precedente, l'attrito risulta essere uno dei più alti. Questo è parzialmente spiegabile con la maggior idrofobicità del ricoprimento che, di conseguenza, impedisce la formazione di film fluido con spessore necessario da evitare l'interazione tra le asperità superficiali di coating e substrato. Ciò non avviene tuttavia per il ricoprimento a pressione $4 \times 10^{-3} \text{ mbar}$, nonostante risulti essere il più idrofobico tra quelli analizzati. In merito al fine ottenuto a pressione più bassa, è possibile notare come, nonostante l'elevata affinità mostrata nei confronti dei fluidi, l'attrito sia quasi sempre uno dei maggiori, in conseguenza del quale è possibile esprimere come, riguardo alle proprietà tribologiche, la rugosità rivesta un ruolo più importante rispetto all'angolo di contatto ed alla bagnabilità. Per quanto riguarda le altre pressioni, l'andamento pare essere prossimo a quello visto nei test a secco, con una progressiva diminuzione dell'attrito all'aumentare della distanza, in conseguenza alla rimozione iniziale delle asperità superficiali ed alla progressiva ma lenta rimozione del coating.

Il tasso di usura, valutato sul substrato polimerico, risulta anche in presenza di acqua deionizzata, essere maggiore per il titanio non ricoperto. I valori di usura assumono in particolare un andamento, comune a tutte le configurazioni analizzate, avente il medesimo trend visto precedentemente: una prima fase di “run-in”, in cui avviene la rimozione e l’usura delle asperità superficiali delle componenti a contatto, seguita dal raggiungimento di un trend di usura sostanzialmente lineare al progredire della prova (*Fig. 4.10*).

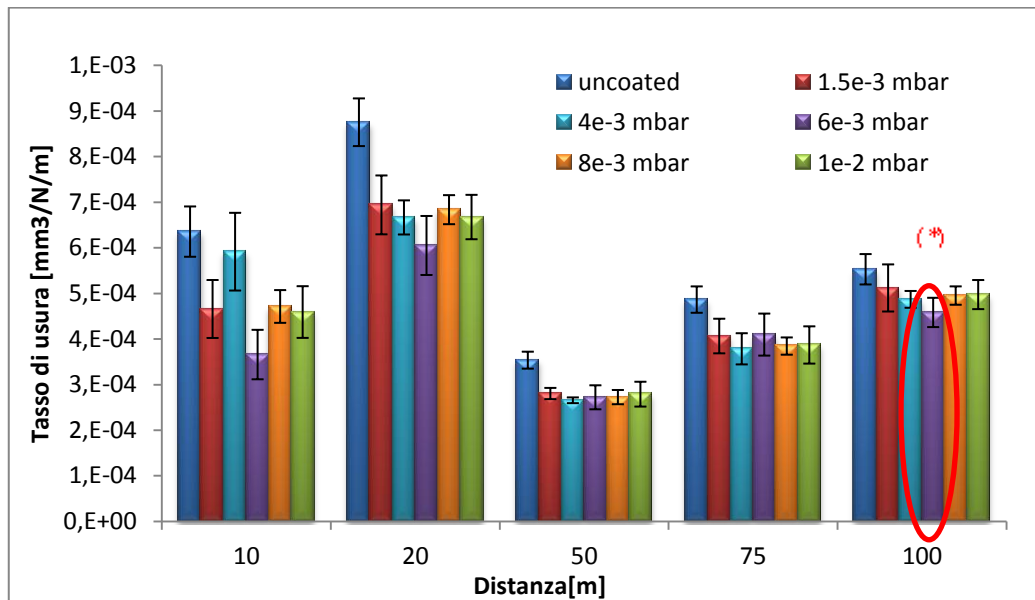


Fig. 4.10. Tasso di usura sviluppato in acqua deionizzata, valutato su *UHMWPE* in funzione della distanza e della pressione di deposizione. (*) indica significativa diversità a livello statistico ($p < 0.05$) dei risultati ottenuti rispetto alla configurazione base per la distanza di *100m*.

Si nota immediatamente come la presenza del lubrificante porti ad omogeneizzare i risultati di usura, soprattutto con il progredire della distanza, mostrando generalmente entità simili per le pressioni considerate, eccetto che per il film a 6×10^{-3} mbar che, anche questa volta, risulta avere, in merito al tasso di usura sviluppato a *100m*, significativa differenza statistica ($p < 0.05$) rispetto a quanto ottenuto per la configurazione base.

4.2.1.3 Prove in soluzione fisiologica

In conseguenza alla similarità del fluido adottato per questi test con quello discusso nel paragrafo precedente si nota immediatamente come l'attrito risulti essere analogo a quello misurato in presenza di acqua deionizzata (*Fig. 4.11*). Tuttavia, pur valendo le medesime considerazioni fatte sopra, si ritiene importante evidenziare quanto avvenuto per la pressione più bassa analizzata.

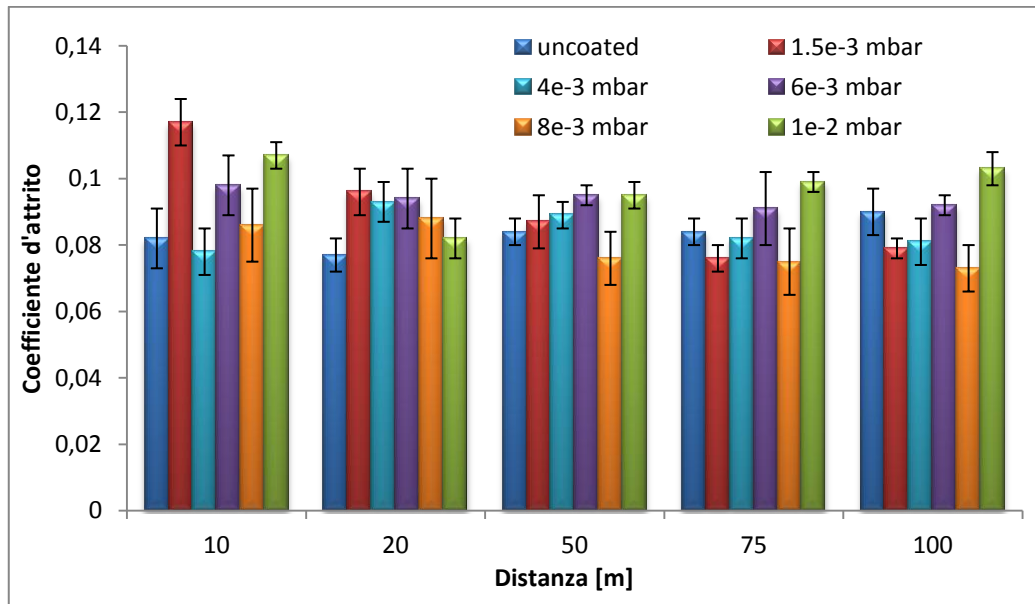


Fig. 4.11. Coefficiente d'attrito valutato in funzione della distanza e della pressione di deposizione del film, in acqua deionizzata e con carico applicato di $3N$.

Il comportamento mostrato dal film a pressione $1.5 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ nei confronti della soluzione fisiologica è molto particolare, a dispetto dell'angolo di contatto assunto che risulta il medesimo rilevato per l'acqua deionizzata. Questo legame va ad avere, per i test tribologici svolti in questo ambiente, un'importanza superiore rispetto alla rugosità del coating stesso determinando una sensibile e sostanziale riduzione, soprattutto se confrontata con quanto avvenuto precedentemente, di attrito ed usura del polimero.

Molto particolare è anche il fenomeno di attrito sviluppato per la pressione $8 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ che, come in precedenza, risulta spesso essere il minore, evidenziando come coating aventi proprietà morfologiche nella media dei risultati ottenuti sembrano, per ora ed in merito al solo fenomeno di attrito, essere quelli maggiormente performanti. Le considerazioni fatte per la pressione minore in merito all'attrito risulta, diversamente dalle prove precedenti, riflettersi anche sul tasso di usura (*Fig. 4.12*).

In questo set di prove infatti, all'aumentare della distanza e nonostante l'omogeneità dei risultati introdotta dalla presenza del lubrificante, i risultati tribologici forniti mostrano, come l'affinità del singolo ricoprimento sia molto spinta e tale da ridurre persino l'entità dell'usura provocata su *UHMWPE* che, nei test precedenti, risultava essere una delle maggiori. Tale considerazione viene avvalorata dalla significativa diversità statistica ($p < 0.05$) ottenuta per questo ricoprimento (rispetto al caso titanio non ricoperto vs polimero) che mai aveva conferito risultati rimarcabili.

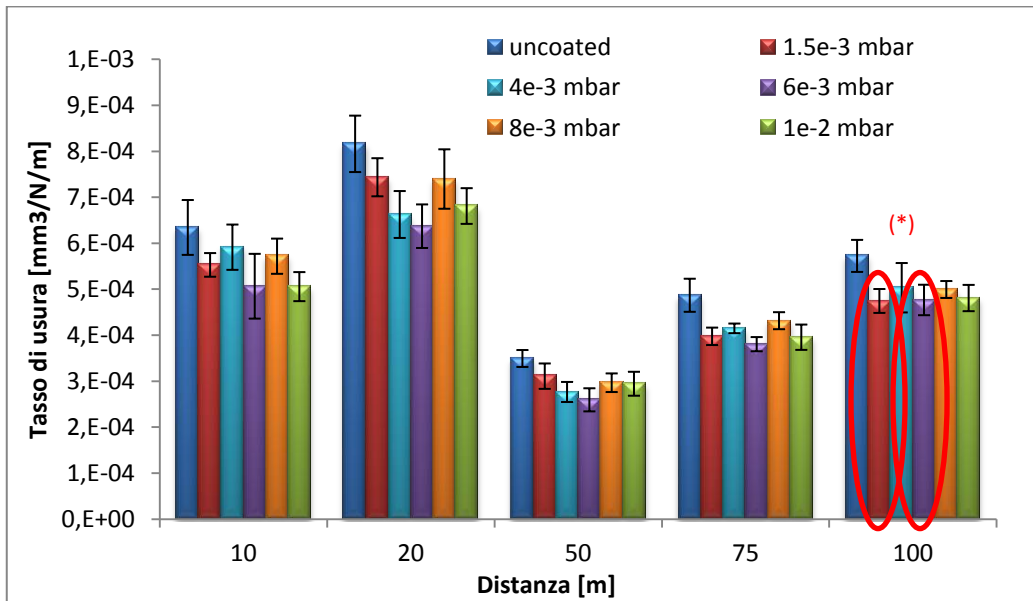


Fig. 4.12. Tasso di usura sviluppato in soluzione fisiologica, valutato su *UHMWPE* in funzione della distanza e della pressione di deposizione. (*) indica significativa diversità a livello statistico ($p < 0.05$) dei risultati ottenuti rispetto alla configurazione base per la distanza di 100m.

Si propaga inoltre anche a questa prova la maggior usura provocata dalla configurazione base sul substrato polimerico. Infine anche per questi test il film ottenuto a pressione 6×10^{-3} mbar ha fornito le migliori performance tribologiche nei confronti dell'insero polimerico determinando, ad ogni step, un tasso di usura sensibilmente inferiore rispetto alla totalità delle configurazioni analizzate.

4.2.1.4 Prove in siero bovino

L'ultima sessione di test per la valutazione preliminare delle proprietà tribologiche conferite dai film ceramici, depositati a diverse pressioni, all'accoppiamento titanio-UHMWPE ha visto l'utilizzo, come lubrificante, di siero bovino. Per quanto riguarda l'attrito sviluppato è possibile notare immediatamente come la riduzione di attrito ed usura mostrata dal ricoprimento a $1.5 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ in presenza di soluzione fisiologica non si ripeta anche nel caso di siero. L'entità dell'attrito risulta infatti essere, ad ogni step, molto superiore a quella provocata dall'interazione degli altri accoppiamenti (*Fig. 4.13*). Ancora una volta la frizione generata dal titanio non ricoperto risulta essere la minor, a riprova della minor rugosità superficiale ottenuta nel processo realizzativo.

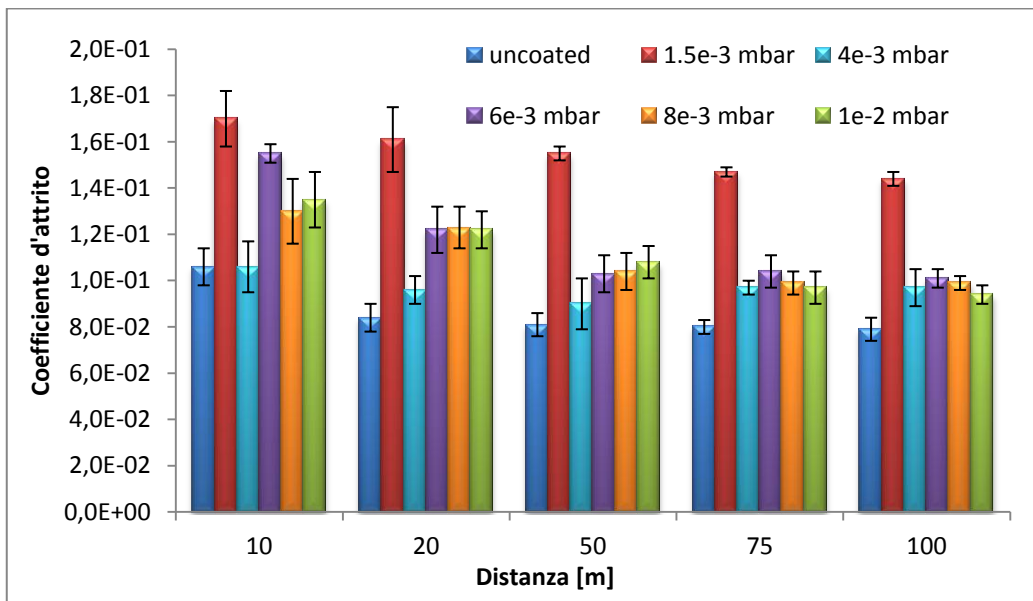


Fig. 4.13. Coefficiente d'attrito valutato in funzione della distanza e della pressione di deposizione del film, in siero bovino e con carico applicato di $3N$.

L'andamento del coefficiente di attrito misurato in presenza di film realizzato a $4 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ risulta pressoché costante. In base ai risultati ottenuti precedentemente, questa condizione risulta fornire il materiale più performante, anche all'aumentare della distanza di verifica. In merito ai risultati forniti dalle configurazioni con ricoprimento a $6, 8 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ e $1 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ è possibile notare come, ad eccezione della fase iniziale, si possa identificare un valore coerente del coefficiente d'attrito, comunque superiore a quanto ottenuto per la configurazione base. Tale coefficiente risulta essere tuttavia decrescente in funzione della distanza ed invariato, nei limiti della deviazione standard, tra i tre diversi accoppiamenti. Passando invece alla valutazione del tasso di usura generato (*Fig. 4.14*), si nota immediatamente come, rispetto alle tipologie di test precedentemente discusse, l'entità del fenomeno risulti variare pochissimo da configurazione a configurazione, sia per quanto riguarda la presenza che l'assenza di ricoprimento. L'analisi statistica stessa non rileva significative differenze a 100 m nell'usura prodotta.

Questo risultato può significare come la presenza di siero bovino, lubrificante che tra quelli adottati ricrea più fedelmente le condizioni *in vivo*, tenda ad uniformare l'entità di questo fenomeno considerando le varie condizioni di deposizione.

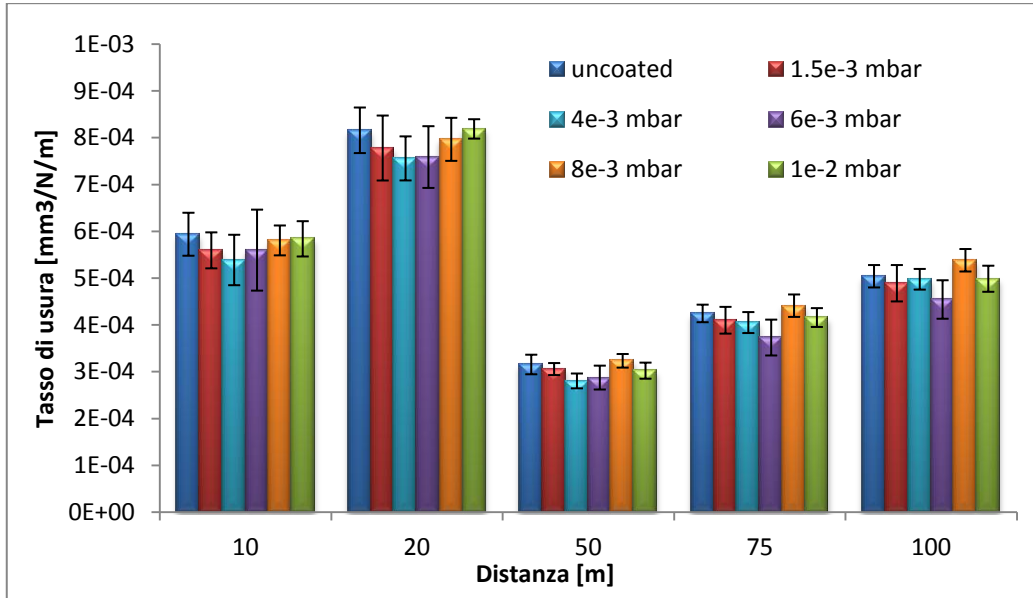


Fig. 4.14. Tasso di usura sviluppato in siero bovino, valutato su UHMWPE in funzione della distanza e della pressione di deposizione.

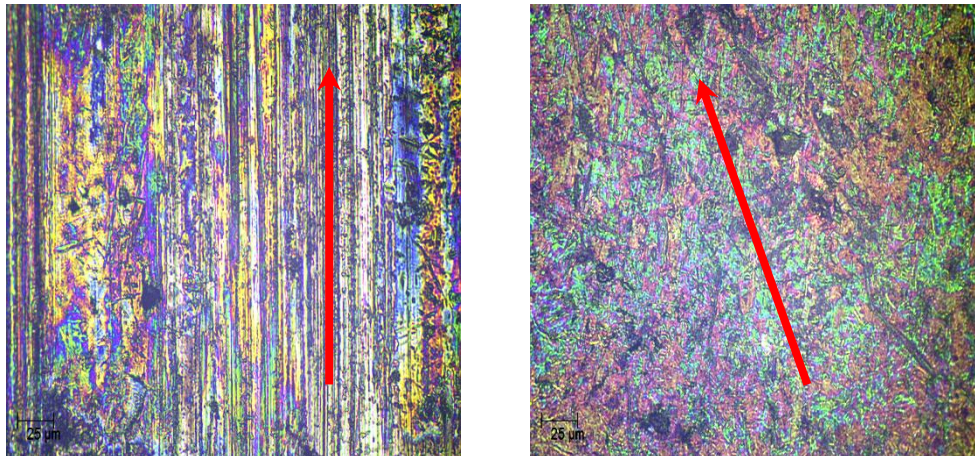


Fig. 4.15. Immagini al microscopio ottico della superficie della sfera in titanio non ricoperta (a) e ricoperta a pressione $6 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ (b) in seguito allo svolgimento della prova in siero ($3N$, $100m$). La scala è di $25 \mu\text{m}$ per ogni immagine.

Anche se non supportato dall'analisi statistica, da un'analisi qualitativa si può tuttavia identificare un trend che va ad evidenziare come, ancora una volta, sia la presenza del film ottenuto a $6 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ a fornire i risultati migliori, riducendo rispetto alle altre configurazioni il tasso di usura del substrato polimerico. Infine, analizzando al microscopio ottico le superfici dopo i test (*Fig. 4.15*), è possibile evidenziare un'usura maggiore nella componente non ricoperta rispetto alla sfera ricoperta a $6 \times 10^{-3} \text{ mbar}$. In particolare, nella sfera non ricoperta è possibile evidenziare delle tracce relative allo strisciamento della superficie sulla componente polimerica. Sulla sfera ricoperta si può invece identificare la presenza del coating, ancora parzialmente presente nella zona di contatto.

4.2.1.5 Considerazioni riguardo la scelta della pressione ottimale

Come conseguenza a quanto esposto nei paragrafi precedenti, la scelta della pressione ottimale per proseguire nella valutazione del coefficiente di attrito e dell'usura a distanze più lunghe è ricaduta sul valore di $6 \times 10^{-3} \text{ mbar}$, principalmente per i seguenti motivi:

- in termini di rugosità e spessore i ricoprimenti ottenuti a tale pressione hanno rappresentato lo standard medio rispetto alla totalità di condizioni considerate, in particolar modo a livello di omogeneità (*RMS/spessore*) del film stesso.
- per quanto riguarda invece le performance tribologiche, nella quasi totalità dei test svolti i risultati ottenuti sono stati discreti sia in termini di coefficiente di attrito - dove l'entità del fenomeno non risulta essere la minore in assoluto ma rientrare pienamente nella media ottenuta considerando la totalità delle configurazioni adottate - ma soprattutto di usura - per la quale i valori generati risultano essere sempre tra i più bassi, ottenendo, anche a livello statistico, una significativa diversità rispetto alla configurazione di base.

4.2.2 Caratterizzazione a lunga distanza

Dalle evidenze sperimentali ottenuti nella fase di validazioni iniziale inerenti alla scelta della pressione ottimale si è deciso di proseguire con test a lunga distanza e a carichi minori per meglio simulare lo stato sollecitativo caratterizzante la condizione in vivo ed ottenere così ulteriore riprova del comportamento anti-usura del film realizzato.

4.2.2.1 Prove a secco

Conseguentemente alla scelta della pressione di deposizione ottimale, la prima tipologia di test atti alla verifica dei ricoprimenti è stata a secco. Per queste tipologie di prove, come evidenziato nel paragrafo 3.2.3 del *Capitolo 3*, i carichi impiegati sono stati inferiori (*1N* contro *3* impiegati prima) per ricreare condizioni di sollecitazione più simili a quelle medie presenti *in vivo*. Per quanto riguarda l'attrito è interessante notare come, nei primi step, si abbia un andamento simile a quanto visto nelle prove preliminari, con valori sensibilmente più elevati mostrati dalla configurazione ricoperta (*Fig. 4.16*). Tuttavia, a partire dalla distanza 100m si nota una progressiva diminuzione dell'attrito in presenza di film e ad un aumento del fenomeno per la configurazione base.

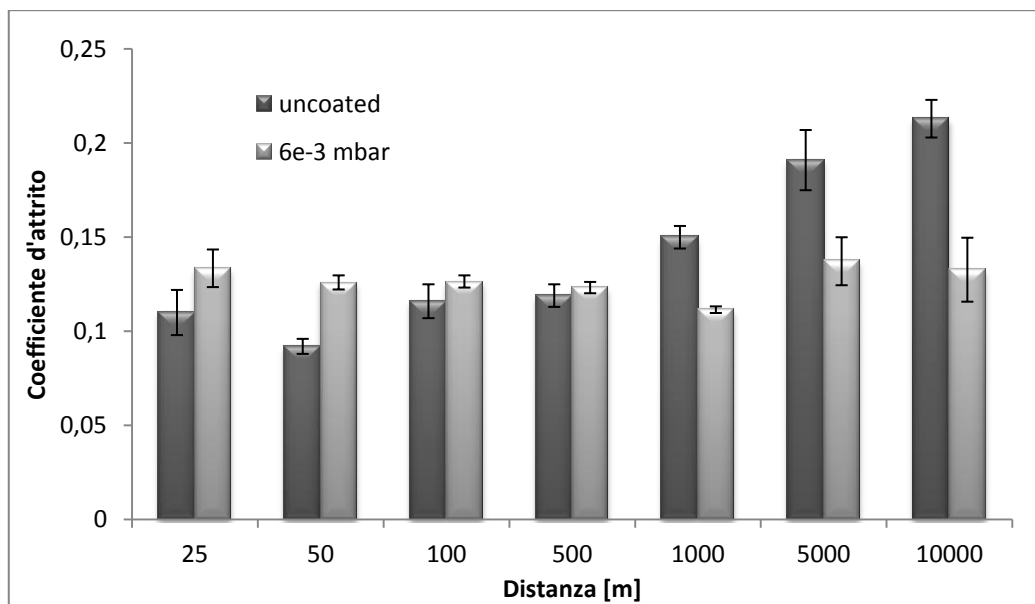


Fig. 4.16. Coefficiente d'attrito valutato in funzione della distanza a secco e con carico applicato di *1N*.

Questo è spiegabile con una completa rimozione delle asperità superficiali del film al progredire della prova, ottenendo una superficie molto liscia in grado di limitare il fenomeno d'attrito stesso, prerogativa dei materiali ceramici. Molto interessante è inoltre l'andamento assunto dalla frizione nel caso di coating in funzione della distanza.

Nella fase iniziale si ha una pulitura superficiale degli strati più esterni del film, con il progredire del test si assiste ad una diminuzione del fenomeno di interesse fino a giungere a distanze tali da provocare una parziale e progressiva rimozione del ricoprimento, con conseguente aumento del coefficiente d'attrito sviluppato che tenderà a portarsi (da quanto si può notare negli step finali a 5 e 10 km) verso i valori caratteristici della configurazione base.

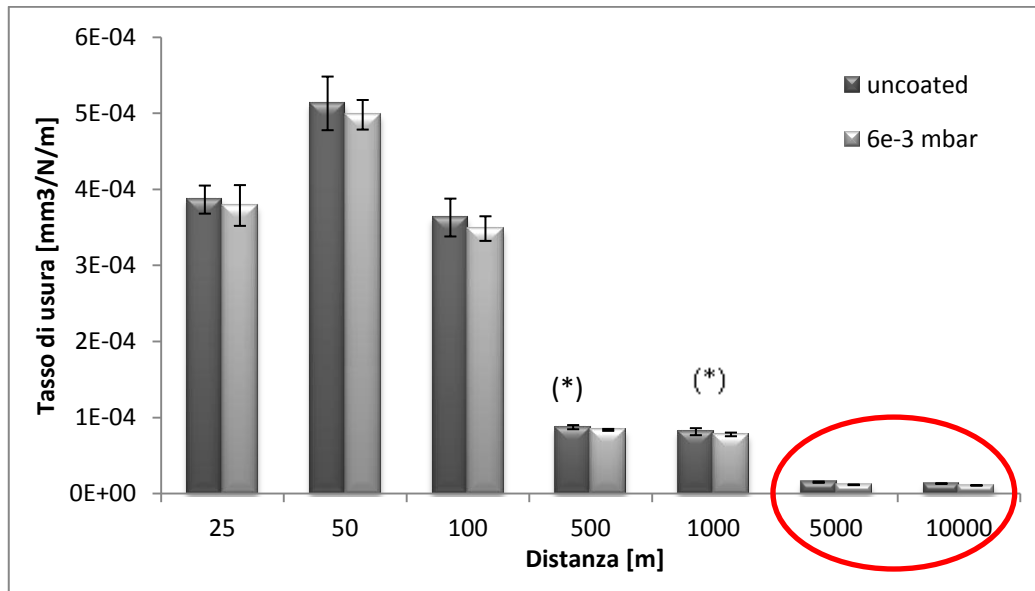


Fig. 4.17. Tasso di usura sviluppato a secco in funzione della distanza e della presenza di ricoprimento. (*) indica significativa diversità a livello statistico ($p < 0.05$) dei risultati ottenuti.

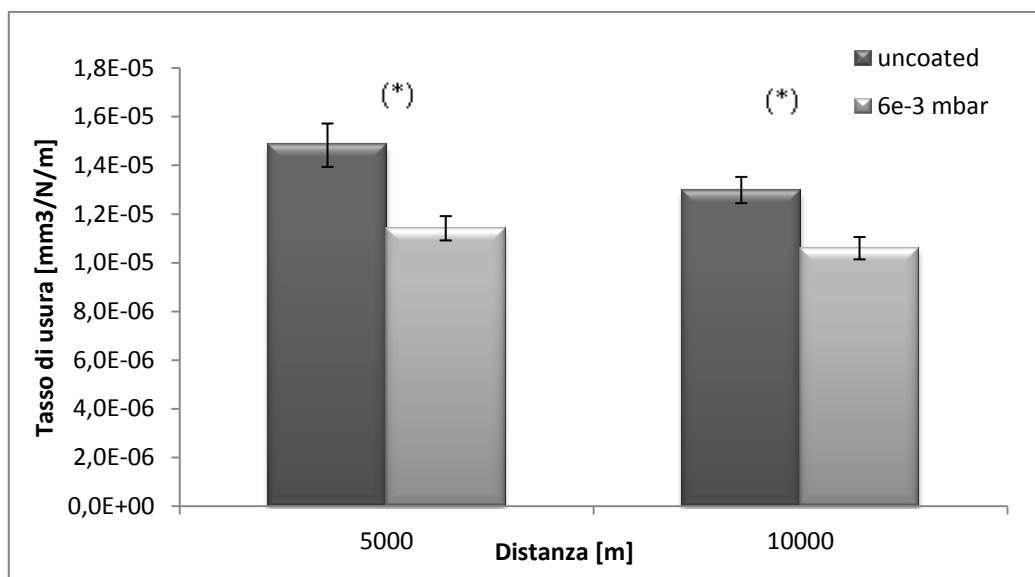


Fig. 4.18. Particolare mostrante il tasso di usura sviluppato a secco alle distanze di 5 e 10 km.

Per quanto riguarda il tasso di usura, la presenza del film determina una sensibile riduzione confermata anche da analisi statistica (test *t di Student* a due code a varianza dissimile) sulle rilevazioni del fenomeno all'aumentare della distanza (*Fig. 4.17* e *4.18*). Mentre nelle fasi iniziali la differenza è apprezzabile solo visivamente, da *500 m* in poi la riduzione del degrado del substrato polimerico è confermata anche statisticamente.

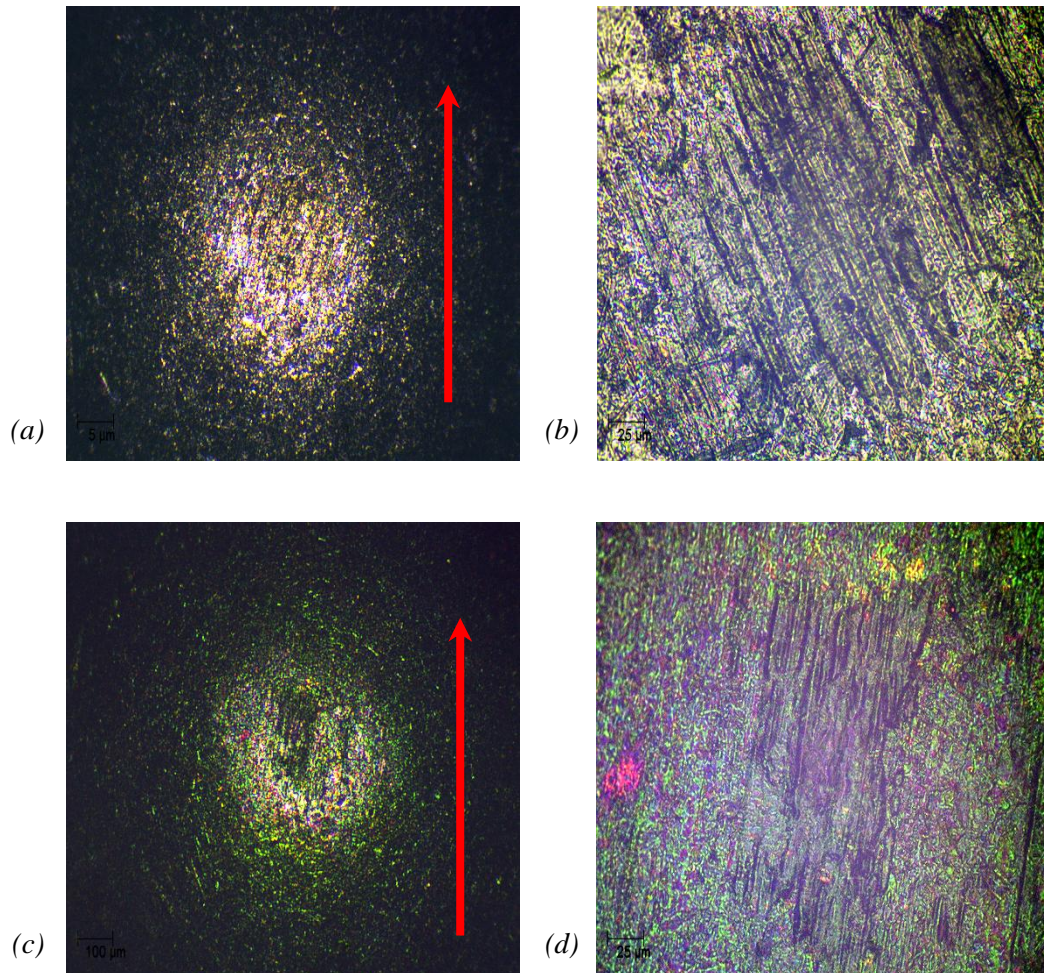


Fig. 4.19. Immagini al microscopio ottico della superficie della sfera in titanio non ricoperta (*a, b*) e ricoperta a pressione $6 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ (*c, d*) in seguito allo svolgimento della prova a secco (*1N, 10km*). La scala è di $5 \mu\text{m}$ per (*a, c*) e $25 \mu\text{m}$ per (*b, d*).

In riferimento all'analisi qualitativa dell'usura della parte metallica (*Fig. 4.19*) è possibile dire come la componente non ricoperta risulti essere apparentemente più danneggiata rispetto alla medesima con film che, nonostante l'elevata durata del test, è ancora in parte presente sulla superficie interessata dal contatto ed inoltre l'estensione dell'area interessata dall'usura pare visivamente essere inferiore per quest'ultima configurazione.

4.2.2.2 Prove in siero bovino

Un'ulteriore sessione di prove in cui le proprietà tribologiche della deposizione a pressione ottimale sono state indagate è stata effettuata in presenza di siero bovino. La scelta di limitare l'analisi solo alla presenza di questo lubrificante è dettata dalla maggior somiglianza che lo stesso porta, rispetto agli altri, nei confronti delle condizioni *in vivo*. In completa analogia con quanto visto nei test preliminari, il coefficiente di attrito misurato nella configurazione base risulta essere sempre inferiore rispetto a quanto misurato in presenza di coating (Fig. 4.20).

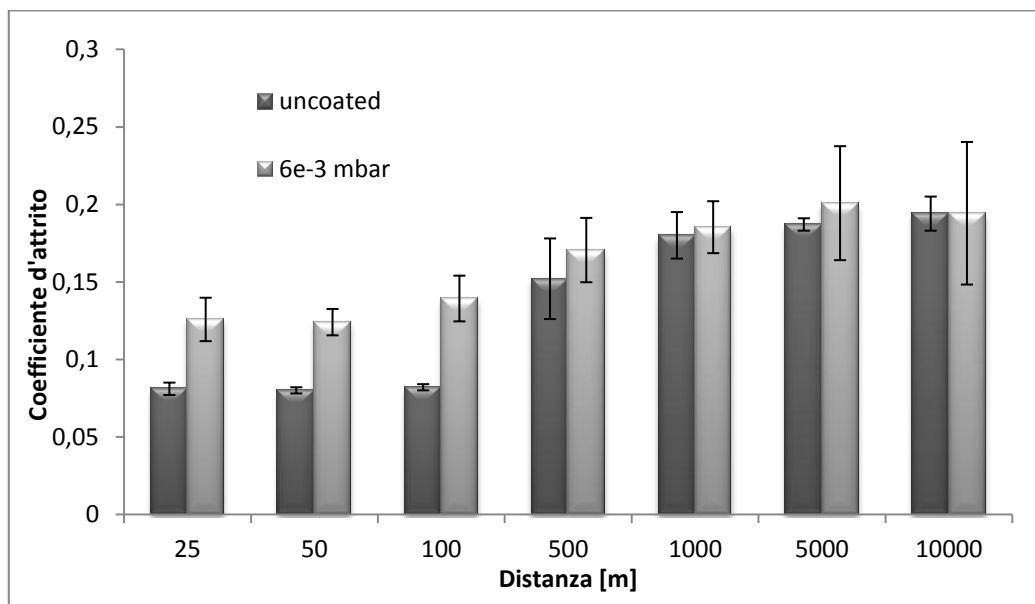


Fig. 4.20. Coefficiente d'attrito valutato in funzione della distanza in siero bovino e con carico applicato di 1N.

Tuttavia ciò che è di maggior interesse risulta il trend identificabile nei due andamenti. Entrambi i valori subiscono un progressivo aumento ma l'entità del coefficiente di attrito è notevolmente maggiore in assenza di film. Si ricorda che nei test in siero (paragrafo 4.2.1.4) l'attrito per la configurazione ricoperta, nonostante diminuisca, non raggiunge comunque i livelli dell'accoppiamento con titanio non ricoperto. In questo caso il fenomeno infatti risulta raggiungere entità praticamente simili al termine della prova. Inoltre, a riprova del solo accoppiamento titanio non ricoperto-UHMWPE, è interessante notare come il trend assunto in siero sia lo stesso evidenziato nel paragrafo precedente.

In merito alla seconda tipologia di informazione fornita dai test tribologici - cioè l'andamento del tasso di usura in funzione della distanza - ancora una volta è possibile dire che questo fenomeno viene parzialmente ma sensibilmente ridotto dall'introduzione del film ceramico a ricoprire la componente metallica in titanio (Fig. 4.21 e 4.22).

Nonostante l'andamento del fenomeno indagato sia lo stesso per entrambi gli accoppiamenti, i rilevamenti effettuati alle distanze previste mostrano come l'usura generata nel substrato polimerico sia inferiore per l'accoppiamento con film rispetto all'alternativa non ricoperta, non solo per gli step finali, ma addirittura nelle fasi iniziali a brevi distanze. Questa considerazione è avvalorata anche dall'analisi statistica che, per tutte le distanze monitorate tranne quella finale a 10 km, fornisce un *pvalue* inferiore a 0.05.

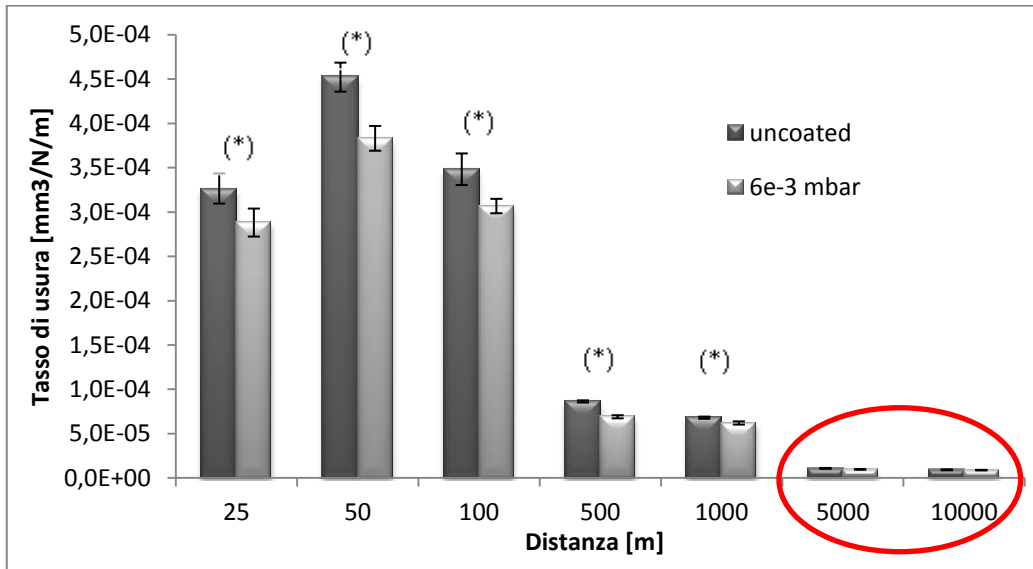


Fig. 4.21. Tasso di usura sviluppato in siero bovino in funzione della distanza e della presenza di ricoprimento. (*) indica significativa diversità a livello statistico ($p < 0.05$) dei risultati ottenuti.

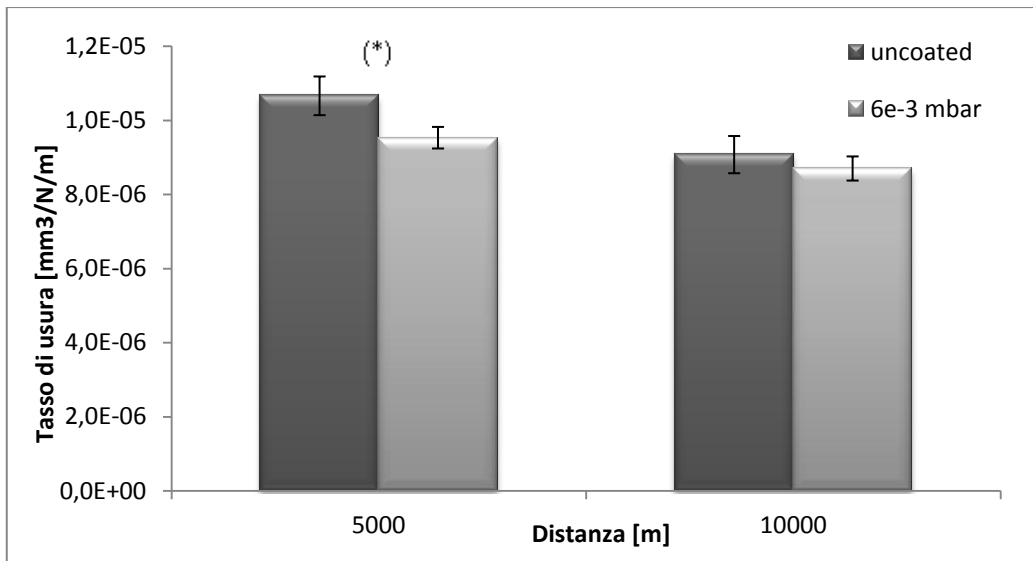


Fig. 4.22. Particolare mostrante il tasso di usura sviluppato in siero bovino alle distanze di 5 e 10 km.

Dall'analisi della superficie sferica in contatto con il substrato polimerico (*Fig. 4.23*) durante lo svolgimento del test si nota come questa volta il film risulti quasi interamente aver lasciato il substrato metallico, non mostrando tuttavia particolari ed evidenti segni di usura del titanio come invece accade per la configurazione non ricoperta.

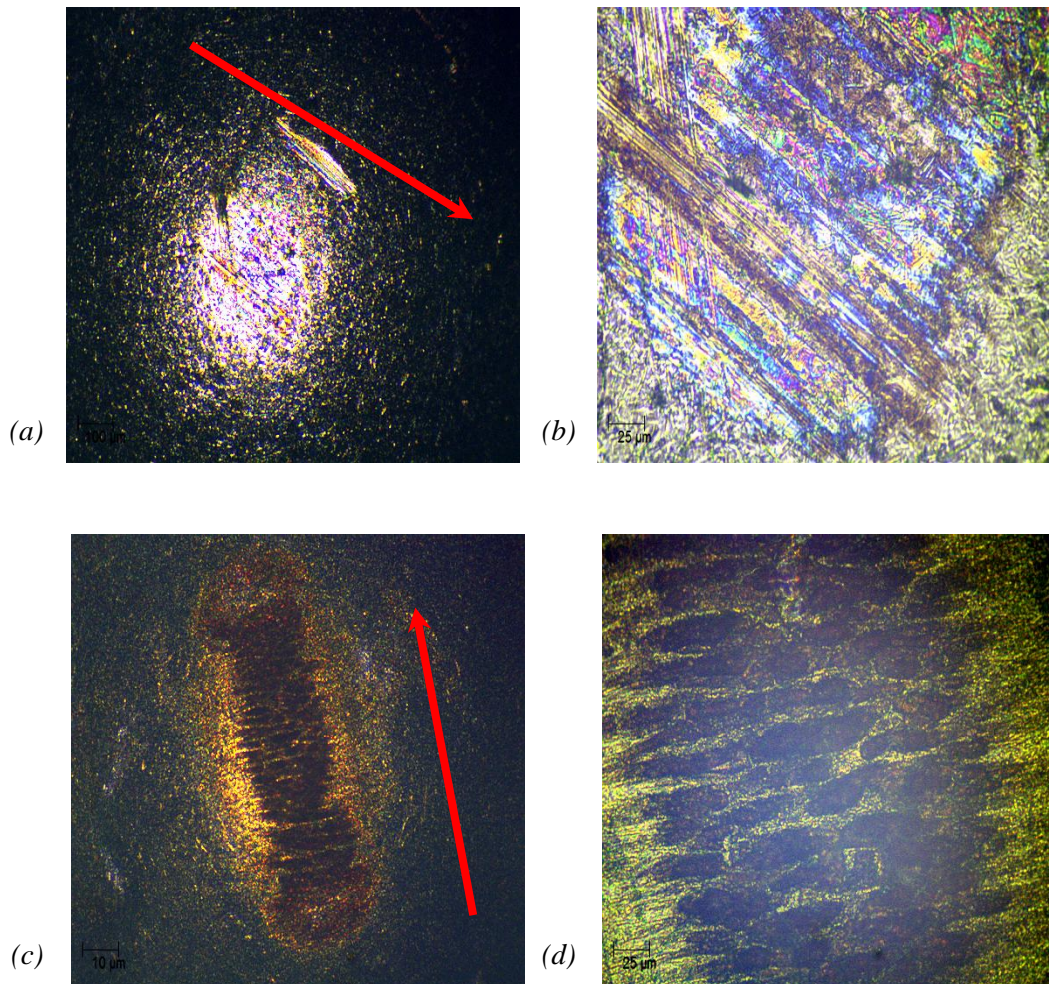


Fig. 4.23. Immagini al microscopio ottico della superficie della sfera in titanio non ricoperta (*a, b*) e ricoperta a pressione $6 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ (*c, d*) in seguito allo svolgimento della prova in siero (*1N, 10km*). La scala è di $10 \mu\text{m}$ per (*a, c*) e $25 \mu\text{m}$ per (*b, d*).

4.3 Proprietà meccaniche degli inserti in UHMWPE

4.3.1 Esaurimento del creep primario

La valutazione delle caratteristiche intrinseche dei substrati polimerici utilizzati nei test tribologici ha innanzitutto visto la caratterizzazione del comportamento viscoso del materiale. A tale scopo, come indicato nel paragrafo 3.4.3.3 del capitolo *Materiali e Metodi*, è stata necessaria una fase di studio preliminare per ottenere valori di pausa a massimo carico da poter considerare esaurito il creep primario. Dalle analisi effettuate tramite serie di *Prony* a due esponenziali (Fig. 4.24) è risultato come le tempistiche ricercate fossero praticamente indipendenti dalla velocità di applicazione del carico (Fig. 4.25) ma strettamente correlate con l'entità stessa della sollecitazione (Tabella 4.1).

<u>Carico [mN]</u>	<u>Pausa [s]</u>
100	360
50	330
10	270
5	240
1	120

Tabella. 4.1. Durata degli intervalli di pausa, ottenuti attraverso analisi con serie di *Prony* a due esponenziali, per ottenere un esaurimento del creep primario.

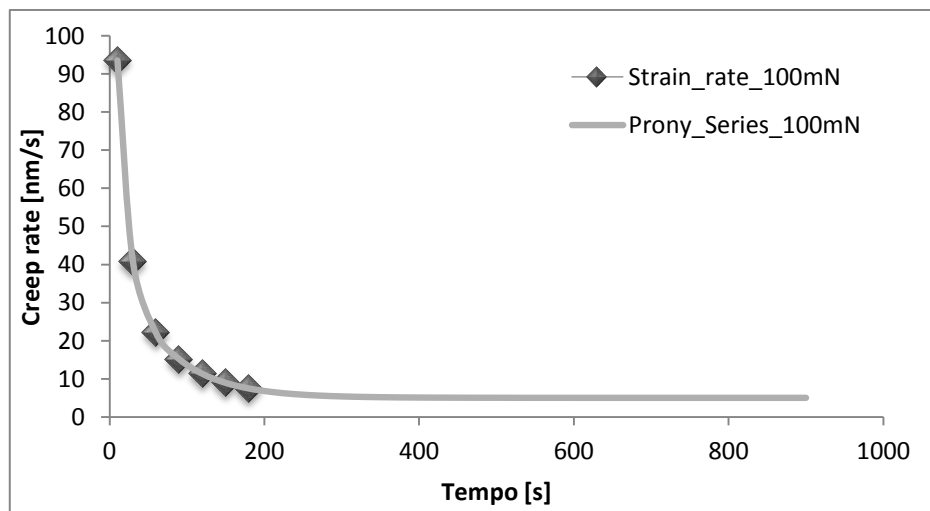


Fig. 4.24. Esempio di estrapolazione temporale valutata sui dati di deformazione derivanti da test di indentazione su UHMWPE ed ottenuta con serie di *Prony* (carico 100mN, velocità di applicazione 600 mN/min).

Dalle simulazioni effettuate si evince come l'extrapolazione temporale ottenuta con *Prony*, le cui costanti sono riportate in Tabella 4.2, determini una sovrastima dei valori di creep ottenuti sperimentalmente.

Per tale motivo è stato scelto di considerare esaurito il fenomeno per variazioni successive di *creep rate* inferiori e non più uguali a 0.1, in modo da rispecchiare maggiormente quanto avviene in realtà.

<u>Tempo di carico</u> [s]	<u>Carico</u> [mN]	<u>G1</u>	<u>G2</u>	<u>γ_1</u>	<u>γ_2</u>	<u>τ_1</u>	<u>τ_2</u>
10	100	38.2	131.1	3.2	0.32	11.9	63.6
	50	31.7	101.4	3	0.33	11.8	62.1
	10	16.8	43.7	2.6	0.35	12.1	62.5
	5	13.7	33.7	2.6	0.34	11.4	58.5
	1	19.1	51.9	3.047	0.23	3.478	30.1
30	100	65.4	33.4	0.96	0.94	13.5	70.5
	50	9.2	71.5	5.6	0.36	13.5	69.2
	10	5.9	25.2	3.3	0.41	13.6	70.4
	5	3	17.7	4.23	0.42	13.2	64.4
	1	3.1	15.7	3.8	0.41	4.9	32.3

Tabella 4.2. Coefficienti caratteristici dei termini esponenziali adottati per la serie di *Prony*. G_i , γ_i e τ_i indicano rispettivamente ampiezza, fase e scarico del termine *i-esimo* della serie.

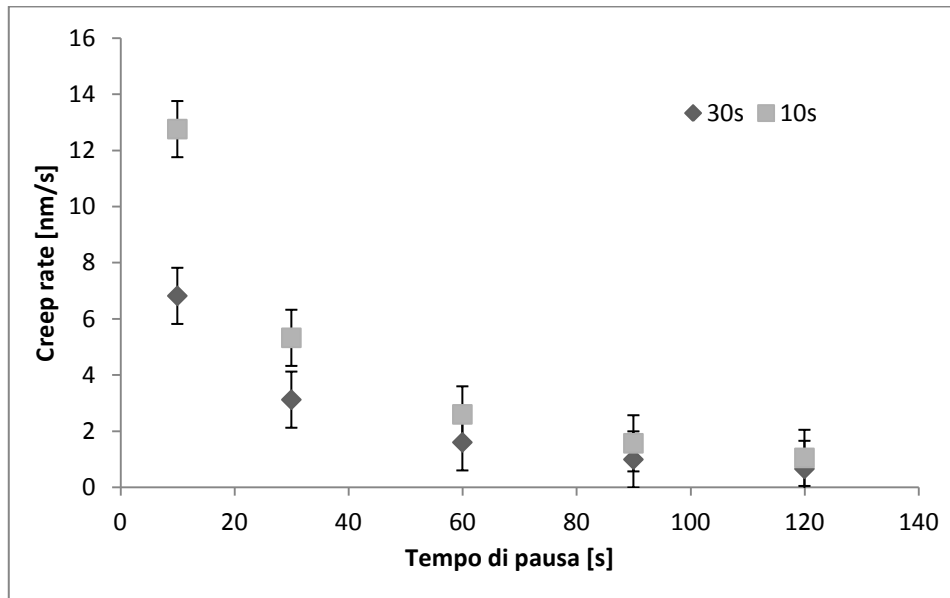


Fig. 4.25. Variazione del fenomeno di *creep rate* in funzione del tempo di pausa a carico massimo per tempi di carico 10s (chiaro) e 30s (scuro) a 1mN.

4.3.2 Influenza del tempo di carico sulle curve di indentazione

Dall'analisi delle curve medie ottenute sperimentalmente è evidente come il tempo di carico svolga un ruolo fondamentale nell'influenzare il comportamento del polimero. Per carichi elevati l'aumento del tempo di carico (a 10 a 30s) provoca un aumento dello sprofondamento iniziale della punta nel substrato, rendendo il materiale apparentemente meno rigido rispetto a quanto invece parrebbe essere (*Fig. 4.26*). Tuttavia tale fenomeno non ha influenza nella fase di scarico dove i valori di penetrazione raggiunti risultano essere, infine, prossimi tra loro. Da evidenziare inoltre come il fenomeno di *nose* provochi uno scostamento rispetto alla curva ottenuta per l'esaurimento del creep che aumenta con il diminuire della velocità di carico (e quindi all'aumentare del tempo di applicazione dello stesso).

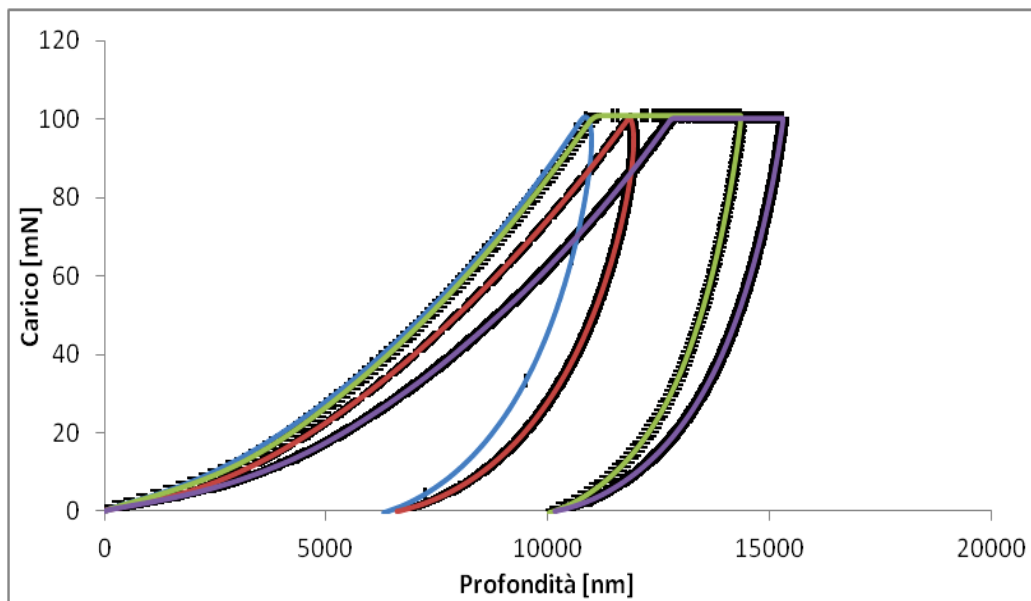


Fig. 4.26. Confronto tra curve medie di indentazione su UHMWPE ottenute per tempi di carico pari a 10s (blu e verde) e 30s (rosso e viola), esauendo il fenomeno di creep (verde e viola) e non considerando la viscosità (blu e rosso) per un carico di 100 mN.

Per sollecitazioni che rientrano nella media dell'intervallo di carico considerato (*i.e.* 10 mN) (*Fig. 4.27*) permane l'entità dello scostamento tra curve con *nose* ed esaurimento del creep, a parità di velocità di carico. Tale discrepanza risulta anzi aumentare ancora, rispetto a quanto visto precedentemente, all'aumentare del tempo impiegato per raggiungere la massima forza. Infine, per i carichi più ridotti tra quelli appartenenti all'intervallo medio considerato (1 mN) è possibile notare come, a differenza di quanto visto precedentemente, una riduzione della velocità di carico determini una riduzione delle penetrazioni dell'indentazione e, conseguentemente un aumento della resistenza del materiale alle sollecitazioni (*Fig. 4.28*). Trend opposto è ottenuto anche per lo scostamento, a parità di tempo di applicazione della forza, tra curve con *nose* e con esaurimento del creep. In particolare, in opposizione a quanto prima riportato, una riduzione della velocità di sollecitazione genera nel substrato una sollecitazione simile determinando variazioni minimali tra le curve ottenute.

Una possibile motivazione risiede nella riduzione del comportamento viscoso mostrato per carichi inferiori, che risulta ancor più mascherato aumentando il tempo di carico stesso.

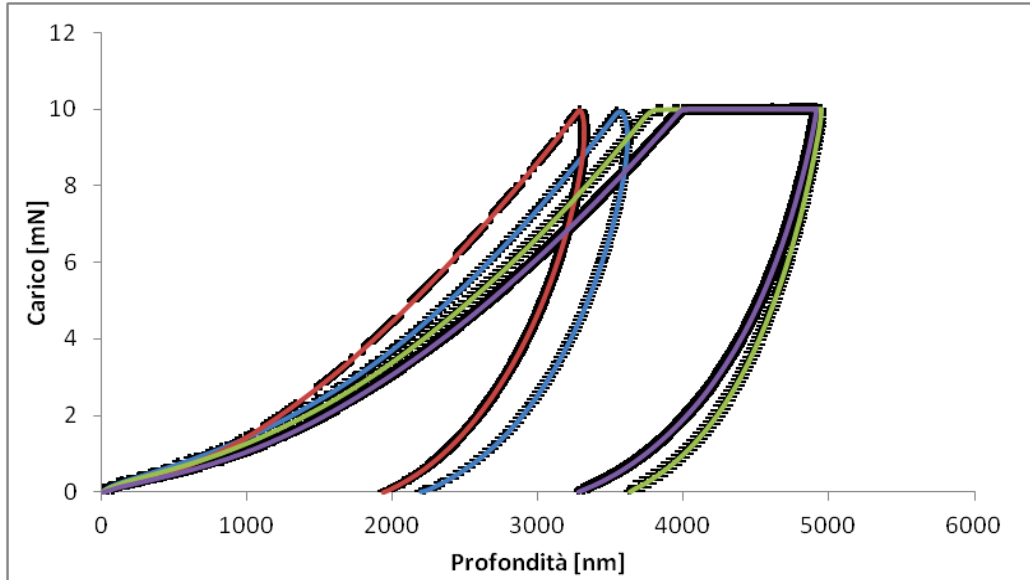


Fig. 4.27. Confronto tra curve medie di indentazione su UHMWPE ottenute per tempi di carico pari a 10s (blu e verde) e 30s (rosso e viola), esauendo il fenomeno di creep (verde e viola) e non considerando la viscosità (blu e rosso) per un carico di 10 mN.

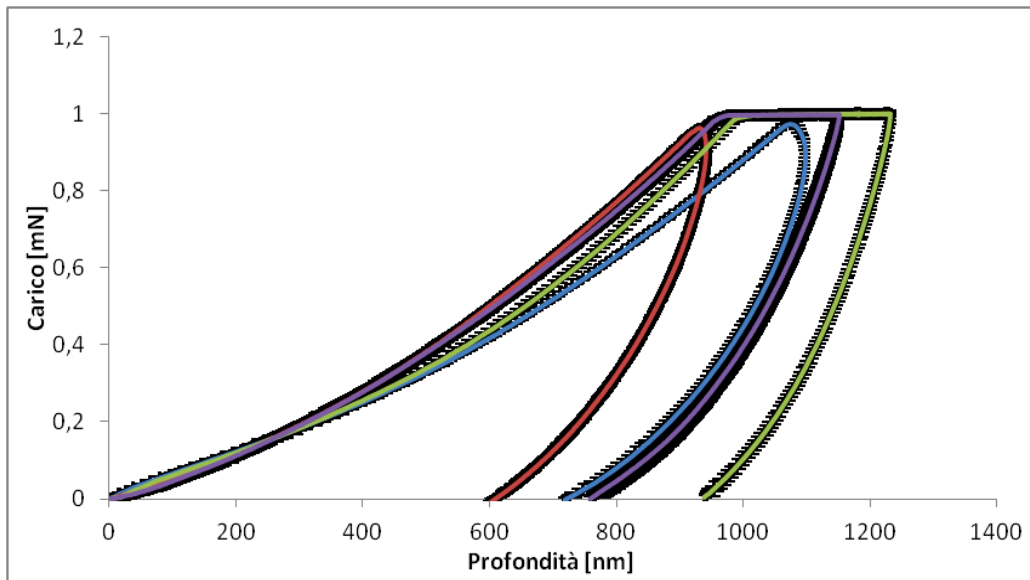


Fig. 4.28. Confronto tra curve medie di indentazione su UHMWPE ottenute per tempi di carico pari a 10s (blu e verde) e 30s (rosso e viola), esauendo il fenomeno di creep (verde e viola) e non considerando la viscosità (blu e rosso) per un carico di 1 mN.

4.3.3 Influenza di creep, *nose* e velocità di carico sui parametri meccanici stimati per il UHMWPE

Il fine ultimo dei test di nanoindentazione condotti sul substrato in UHMWPE è di verificare come i parametri propri del materiale risultino influenzati da tre fenomeni caratteristici per i polimeri: creep, *nose* e velocità di carico. Le evidenze sperimentali ottenute vengono mostrate separatamente per i diversi metodi di analisi impiegati, riportando in ultima istanza quanto gli stessi determinino variazioni di stima a parità di condizioni di sollecitazione.

4.3.3.1 Metodo *Oliver-Pharr*

I primi risultati analizzati sono quelli ottenuti direttamente in output dallo strumento, impiegante il metodo *Oliver-Pharr*. Il parametro che viene fornito in prima istanza dal software è la stima del modulo elastico (*Fig. 4.29*).

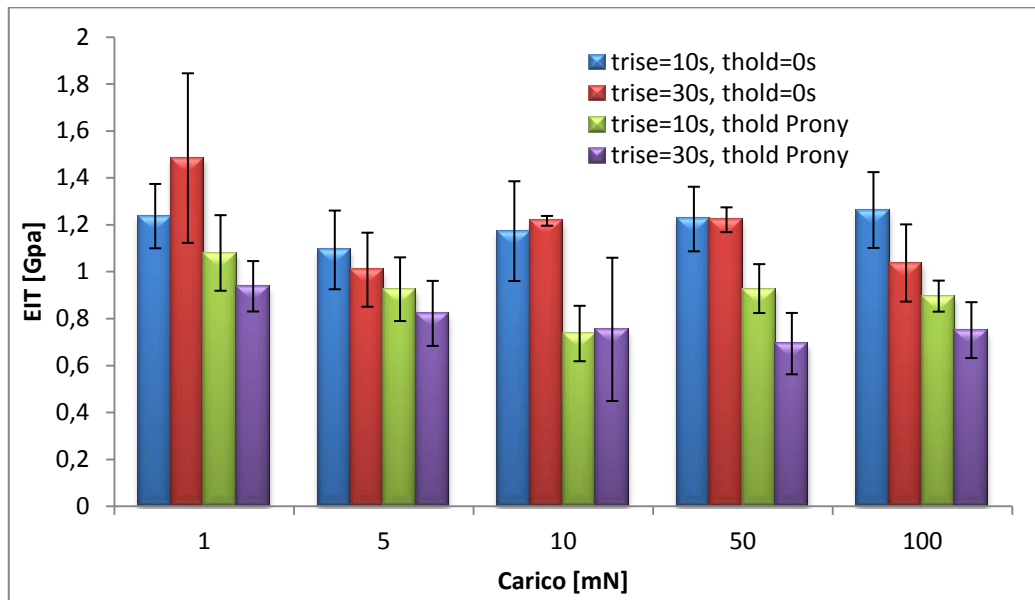


Fig. 4.29. Stima del modulo elastico per UHMWPE per tempi di carico/scarico di 10s (blu e verde) e 30s (rosso e viola), considerando il fenomeno di *nose* (blu e rosso) e l'esaurimento del creep (verde e viola).

Si nota immediatamente come il parametro fornito dalle curve con *nose* porti ad una sovrastima di *EIT* rispetto a quanto avviene con esaurimento del creep primario. Ciò è spiegabile con l'influenza della viscosità sulla fase di scarico delle curve, dove avviene l'estrapolazione dei parametri, che porta ad un errore nel calcolo del parametro indagato. Interessante inoltre vedere come per entrambe le tipologie di curve, sia con *nose* che con creep, velocità di carico e scarico maggiori portino ad una caratterizzazione del materiale con proprietà elastiche maggiori.

Quindi per il modulo elastico del polietilene viene confermato come la velocità di sollecitazione sia un parametro fortemente influenzante le caratteristiche del materiale. In merito alla valutazione della durezza d'indentazione (*HIT*) del substrato polimerico (*Fig. 4.30*) si propaga il ragionamento fatto sopra, cioè la sovrastima che il nose porta nel calcolo, sulla curva di scarico, dei parametri caratteristici.

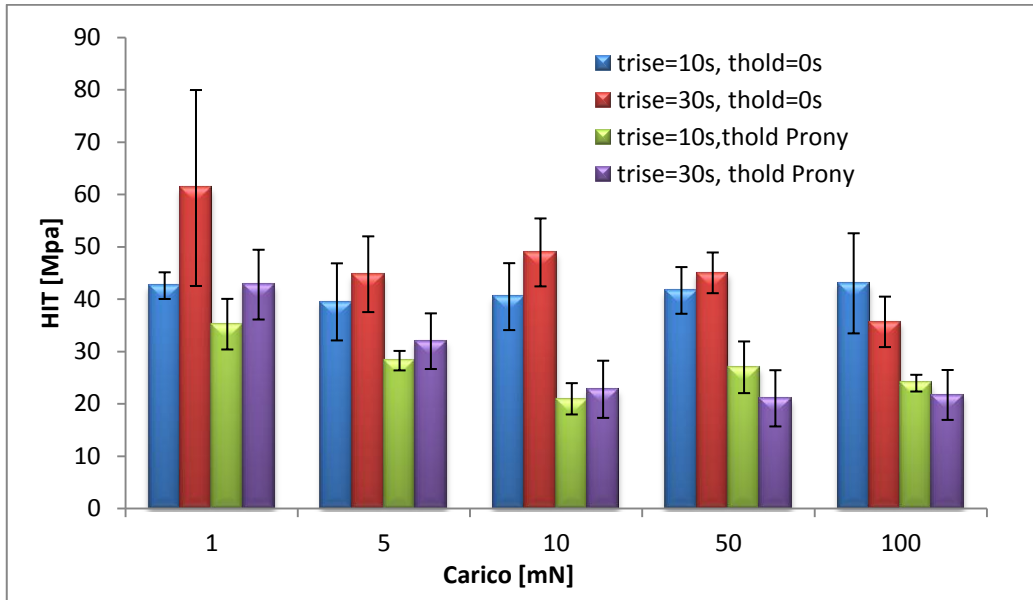


Fig. 4.30. Stima della durezza per UHMWPE per tempi di carico/scarico di 10s (blu e verde) e 30s (rosso e viola), considerando il fenomeno di *nose* (blu e rosso) e l'esaurimento del creep (verde e viola).

Per la durezza tuttavia è interessante notare invece come tale discrepanza risulti essere influenzata dall'entità della sollecitazione, risultando diminuire all'aumentare del carico applicato. Un'ulteriore analisi in merito alla velocità di sollecitazione mostra - in opposizione a quanto avvenuto per il modulo elastico - che aumentando tale parametro si ottiene un aumento di durezza per carichi bassi, invertendo tuttavia questo trend con il crescere della sollecitazione.

Parametro che risulta, in apparenza, risentire poco della viscosità è la rigidezza (*Fig. 4.31*). È possibile notare come, a carichi ridotti, la discrepanza tra curve con *nose* e con creep esaurito risulti molto bassa rispetto a quanto avviene per modulo elastico e durezza. Questa considerazione vale anche a riguardo della velocità di carico che per sollecitazioni inferiori a 10 mN influisce minimamente sulle stime. All'aumentare del carico tuttavia la discrepanza per curve con *nose* aumenta, come maggiore risulta essere l'influenza del tempo di carico che porta all'aumentare della rigidezza, a conferma di quanto avvenuto per i parametri precedentemente indagati.

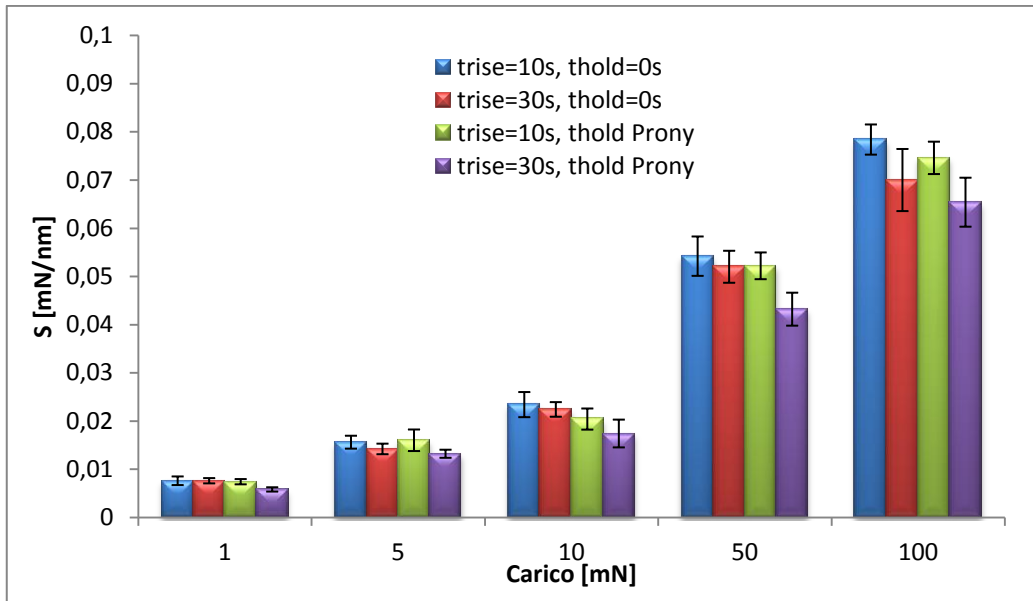


Fig. 4.31. Stima della rigidità per UHMWPE per tempi di carico/scarico di 10s (blu e verde) e 30s (rosso e viola), considerando il fenomeno di *nose* (blu e rosso) e l'esaurimento del creep (verde e viola).

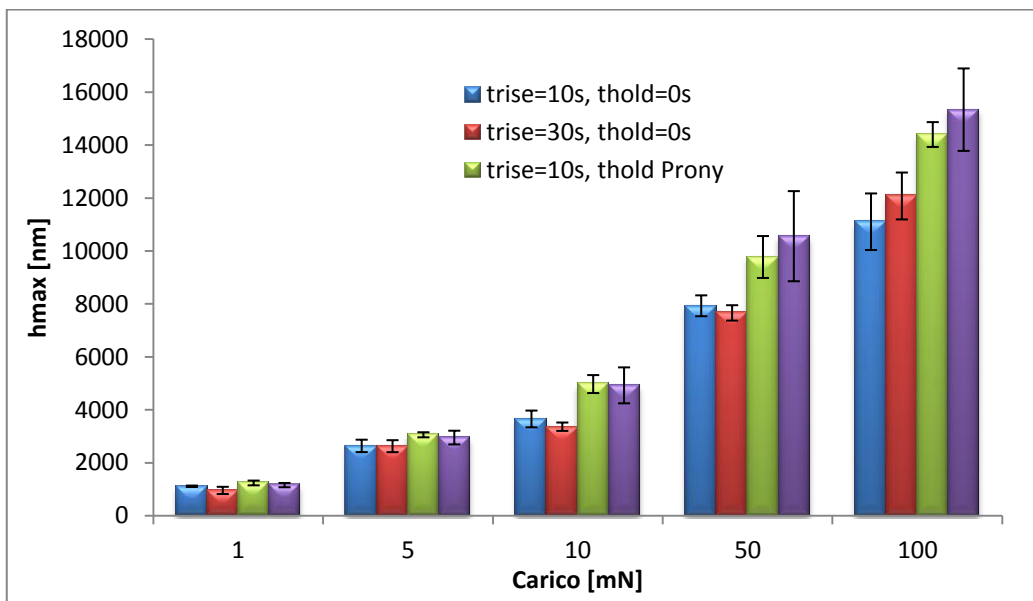


Fig. 4.32. Profondità massima raggiunta per UHMWPE per tempi di carico/scarico di 10s (blu e verde) e 30s (rosso e viola), considerando il fenomeno di *nose* (blu e rosso) e l'esaurimento del creep (verde e viola).

Infine, l'ultimo parametro analizzabile è la profondità massima d'indentazione raggiunta (*Fig. 4.32*).

Si nota come all'aumentare della sollecitazione si ottenga un aumento della discrepanza tra curve con *nose* e con esaurimento del creep. La maggior profondità raggiunta risulta quindi essere legata alla viscosità stessa del materiale, in conseguenza della quale il carico applicato per i tempi estrapolati con serie di *Prony* determina, nonostante non subisca variazioni, un progressivo aumento della penetrazione nel materiale. Interessante vedere inoltre - in particolare per le curve con creep - come una diminuzione della velocità di carico porti ad un aumento della profondità raggiunta a parità di durata della pausa a sollecitazione massima.

4.3.3.2 Modello visco-elasto-plastico (VEP)

L'applicazione del modello visco-elasto-plastico ai dati acquisiti tramite nanoindentazione, ha permesso di considerare il comportamento viscoso del polimero, anche per le curve con *nose* che, in base a quanto visto dall'analisi con *Oliver-Pharr*, portano ad un mascheramento di tale fenomeno. Quanto detto precedentemente si ripercuote sulla stima del modulo di *Young* (*Fig. 4.33*) dove si nota subito, a dispetto di quanto ottenuto applicando il metodo precedente, come la presenza di *nose* provochi in questo caso una sottostima del parametro elastico, se rapportato con le curve a creep esaurito, che diminuisce con il calare del carico stesso.

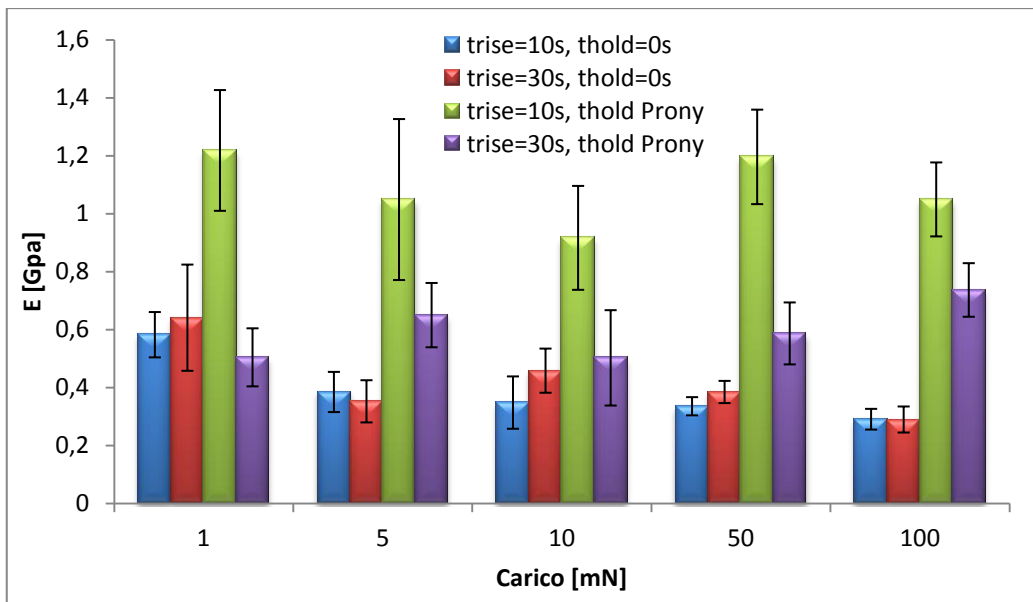


Fig. 4.33. Stima del modulo elastico, ottenuta con modello *VEP*, per *UHMWPE* per tempi di carico/scarico di *10s* (*blu* e *verde*) e *30s* (*rosso* e *viola*), considerando il fenomeno di *nose* (*blu* e *rosso*) e l'esaurimento del creep (*verde* e *viola*).

Particolare risulta inoltre essere la forte influenza della velocità di carico ottenuta per queste ultime curve dove l'aumento della stessa porta ad un aumento del valore stimato di modulo elastico.

La maggior velocità porta quindi, nella fase di scarico dove viene estrapolato il parametro in esame, ad un mascheramento progressivo della viscosità del materiale che risulta in tal modo dare output prossimi a quelli ottenuti con *Oliver-Pharr*.

In merito alla durezza (*Fig. 4.34*), rispetto al paragrafo precedente, si nota una maggior uniformità dei risultati ottenuti, dove si evince ugualmente come le curve con nose, indipendentemente dal carico considerato, portino a valori non in linea con quelli derivanti dall'analisi con curve a creep esaurito.

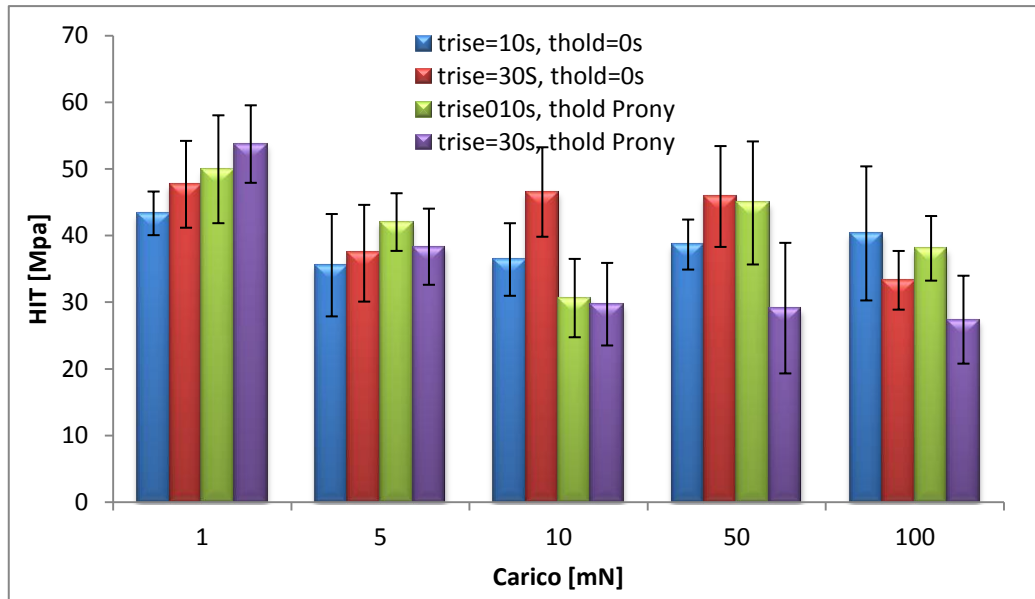


Fig. 4.34. Stima della durezza, ottenuta con modello *VEP*, per *UHMWPE* per tempi di carico/scarico di 10s (*blu* e *verde*) e 30s (*rosso* e *viola*), considerando il fenomeno di *nose* (*blu* e *rosso*) e l'esaurimento del creep (*verde* e *viola*).

Generalmente si assiste inoltre ad un'influenza opposta della velocità di carico sulle diverse tipologie di curve: dove, nel caso di nose, ad una maggior velocità consegue una riduzione nella stima della durezza, per le curve con creep si ottiene un trend opposto, che per entrambe risulta valere per carichi generanti sollecitazioni medie nel substrato e non in presenza di carichi massimi e minimi dove, probabilmente, l'influenza della plasticità e della rugosità superficiale del materiale affliggono maggiormente la stima.

L'adozione del modello *VEP* permette inoltre di ottenere una stima del coefficiente di viscosità che caratterizza il comportamento del substrato polimerico (*Fig. 4.35*). Come da aspettative, si nota come la dipendenza dal tempo dell'inserto risulta notevolmente diminuita per le curve con pausa rispetto a quelle con nose, con valori ridotti fino al 90% per tutti i carichi analizzati. In entrambi i casi inoltre si nota come la maggior velocità di carico provochi una diminuzione di tale coefficiente, confermando quanto evidenziato precedentemente riguardo il crescere del mascheramento della viscosità con la velocità.

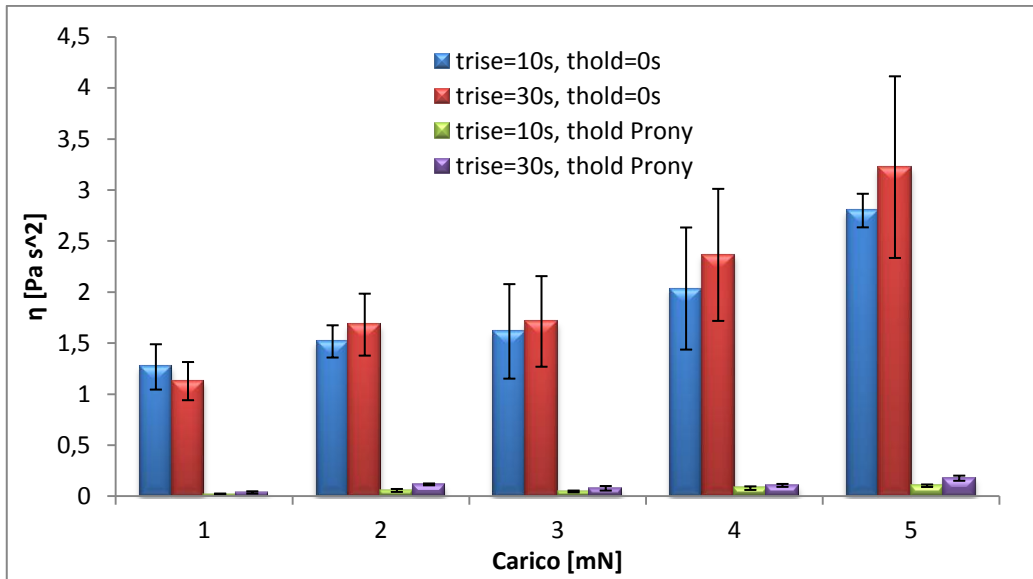


Fig. 4.35. Stima del coefficiente di viscosità, ottenuta con modello VEP, per UHMWPE per tempi di carico/scarico di 10s (blu e verde) e 30s (rosso e viola), considerando il fenomeno di *nose* (blu e rosso) e l'esaurimento del creep (verde e viola).

Uno dei principali vantaggi nell'adottare questo modello di analisi è la possibilità di ottenere una valutazione sulle deformazioni elastiche, plastiche e viscosi del materiale sotto esame.

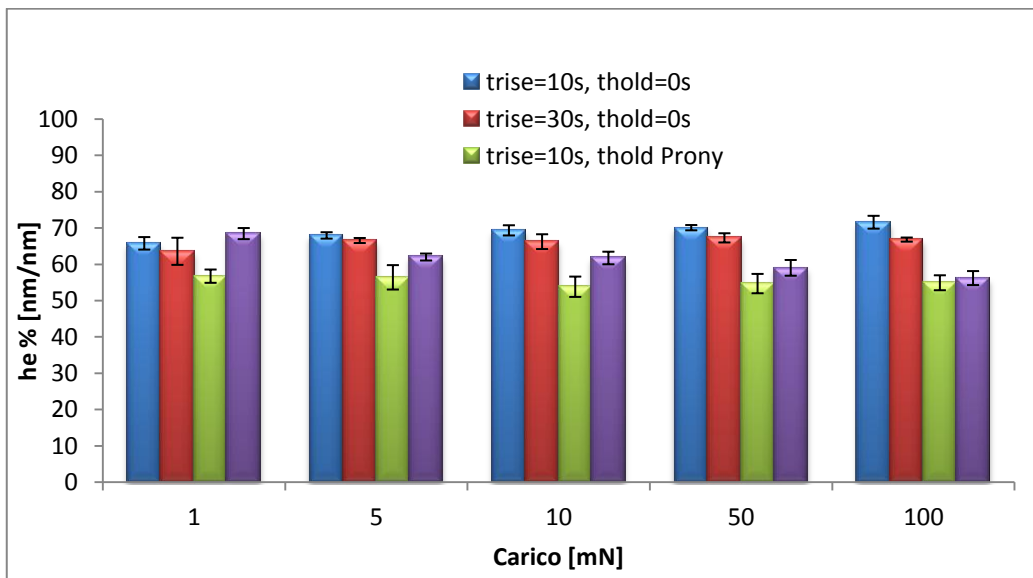


Fig. 4.36. Deformazioni elastiche, ottenute con modello VEP, per UHMWPE per tempi di carico/scarico di 10s (blu e verde) e 30s (rosso e viola), considerando il fenomeno di *nose* (blu e rosso) e l'esaurimento del creep (verde e viola).

Dove, per le curve con *nose*, i valori assunti dalle deformazioni elastiche risultano pressoché costanti al variare del carico (*Fig. 4.36*), per le curve con pausa si ha invece una progressiva diminuzione di tale fenomeno, in opposizione con quanto inizialmente supposto. Effetti opposti ha inoltre l'aumento della velocità di carico: dove nel primo caso un aumento determina una riduzione della deformazione elastica, per il secondo tipo di curva si ha un trend opposto, aumentando di conseguenza al calare della velocità stessa.

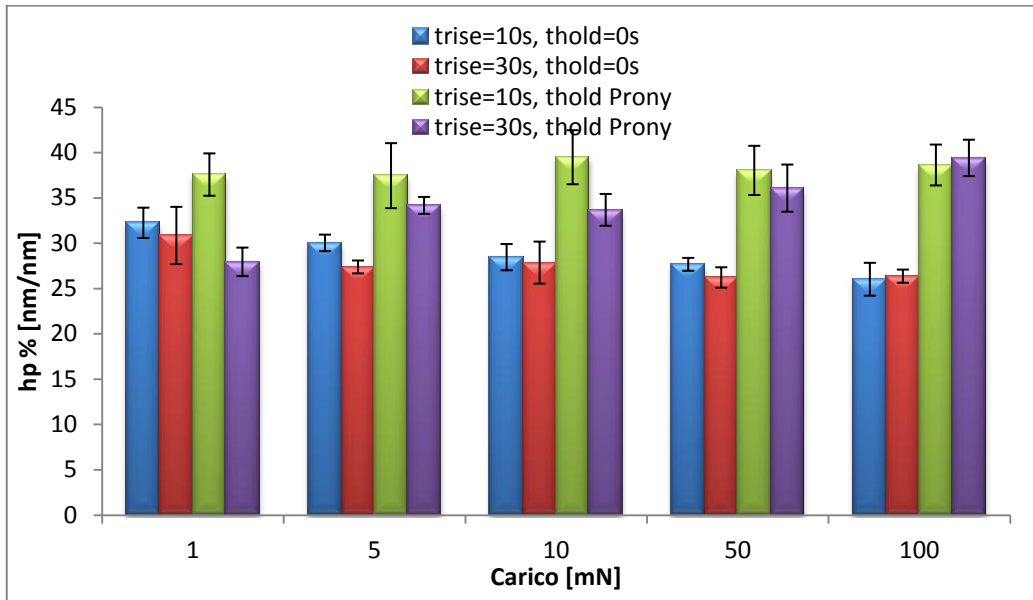


Fig. 4.37. Deformazioni plastiche, ottenute con modello *VEP*, per *UHMWPE* per tempi di carico/scarico di *10s* (*blu* e *verde*) e *30s* (*rosso* e *viola*), considerando il fenomeno di *nose* (*blu* e *rosso*) e l'esaurimento del creep (*verde* e *viola*).

Per le deformazioni plastiche (*Fig. 4.37*) invece l'andamento assunto al variare del carico risulta essere opposto a quanto ottenuto precedentemente: il *nose* porta a ridurre la plasticizzazione del materiale e, come era logico aspettarsi, l'applicazione del carico per tempi elevati aumenta sensibilmente la natura di questo fenomeno. Risulta essere inoltre concorde il comportamento di *nose* e creep al variare della velocità di carico.

Infine le deformazioni viscosi risultano assumere un andamento piuttosto particolare. Dove era logico aspettarsi una maggior entità delle stesse per le curve con creep, si ottiene invece valori molto prossimi per velocità di carico e tipologia di curve diverse (*Fig. 4.38*). In funzione del tempo di carico/scarico si ha - per le curve con *nose* - un aumento delle deformazioni con la velocità, mentre - per le curve con creep - una diminuzione. I valori ridotti ottenuti per le curve con creep a velocità minori mostrano come riducendo tale parametro si instauri un regime sollecitativo, proprio in conseguenza della maggior lentezza di applicazione, permette di esaurire progressivamente la viscosità del materiale. Contrariamente, per le curve di creep con velocità elevate si nota come la dipendenza dal tempo permanga e, anzi, vada oltre la fase di carico in conseguenza della rapidità con cui essa è ottenuta.

Il discorso opposto sembra essere valido per le curve con *nose* : la maggior velocità in fase di scarico non permette, in assenza di pausa, lo sviluppo della viscosità intrinseca del materiale, cosa che invece avviene aumentando tale intervallo.

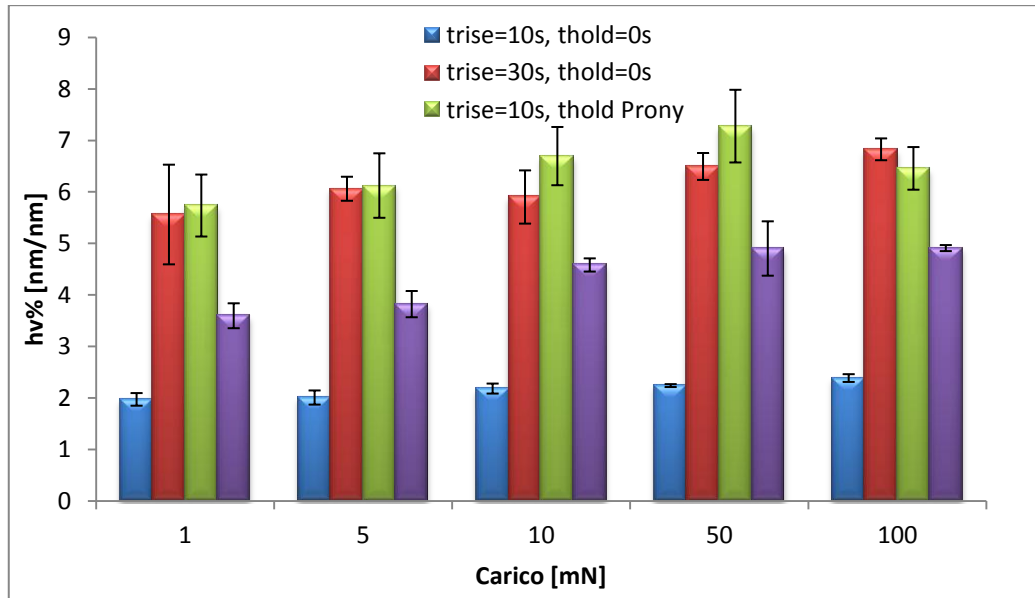


Fig. 4.38. Deformazioni viscosi, ottenute con modello *VEP*, per *UHMWPE* per tempi di carico/scarico di 10s (blu e verde) e 30s (rosso e viola), considerando il fenomeno di *nose* (blu e rosso) e l'esaurimento del creep (verde e viola).

4.3.3.3 Confronto tra metodo *Oliver-Pharr* e modello *VEP*

In base a quanto visto nei paragrafi precedenti è evidente come il tipo di modello impiegato per l'analisi delle curve di nanoindentazione ottenute su *UHMWPE* abbia un'influenza sostanziale nella stima delle proprietà caratteristiche. Comune ad entrambi i modelli adottati è la valutazione di modulo di *Young* (*Fig. 4.39*) e durezza (*Fig. 4.40*). In merito al primo parametro il metodo *Oliver-Pharr* determina una sovrastima rispetto a quanto ottenuto con *VEP*, in particolare per le curve con *nose* dove porta valori maggiori anche del 50%. Diverso è invece il discorso per le curve con esaurimento del creep dove si nota, per velocità di carico elevate, come la stima risulti essere piuttosto vicina indipendentemente dall'aumentare del carico. Invece per tempi di applicazione prolungati, tale considerazione è meno valida, soprattutto per carichi ridotti. Tuttavia tale discrepanza risulta diminuire con l'aumento della sollecitazione impiegata. In generale quindi è possibile dire che la differenza data dalla stima parametrica con *Oliver-Pharr* diminuisca al crescere della velocità di carico/scarico che, come evidenziato precedentemente e a sua parziale riconferma, tende a mascherare il comportamento viscoso del materiale. Osservando invece le stime ottenute per la durezza del polimero si nota subito come esse risultino essere meno disperse rispetto a quanto avvenuto per il modulo elastico.

Tuttavia è possibile confermare anche ora come *Oliver-Pharr* sovrastimi il parametro per curve con nose e come avvenga invece l'opposto per curve con creep esaurito, dove i valori ottenuti per la durezza risultano essere molto più alti nel caso di modello *VEP*.

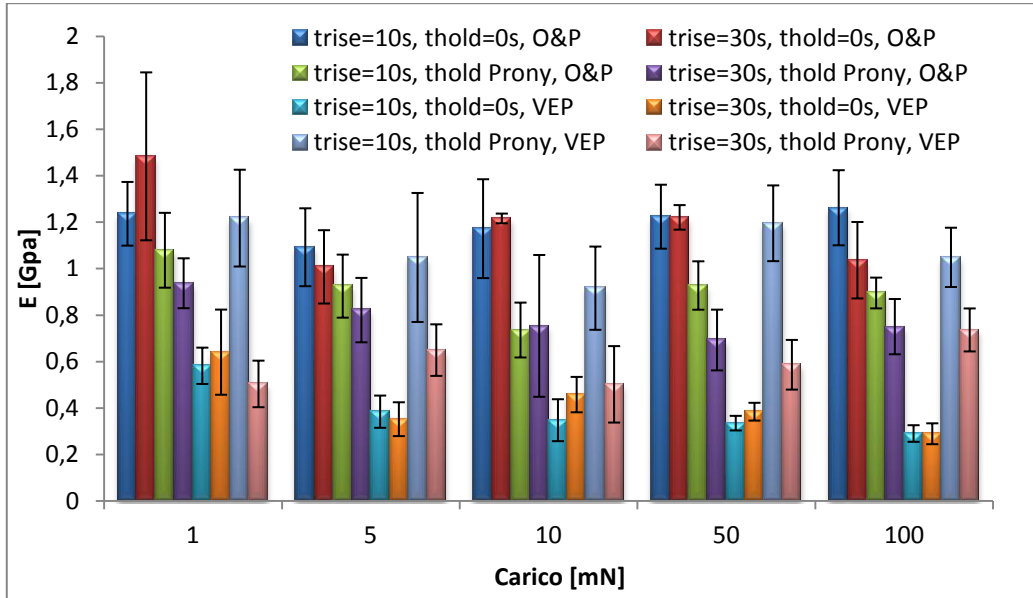


Fig. 4.39. Stima del modulo elastico per *UHMWPE* con metodo *Oliver-Pharr* e modello *VEP* per tempi di carico/scarico di *10s* e *30s* considerando il fenomeno di *nose* e l'esaurimento del creep.

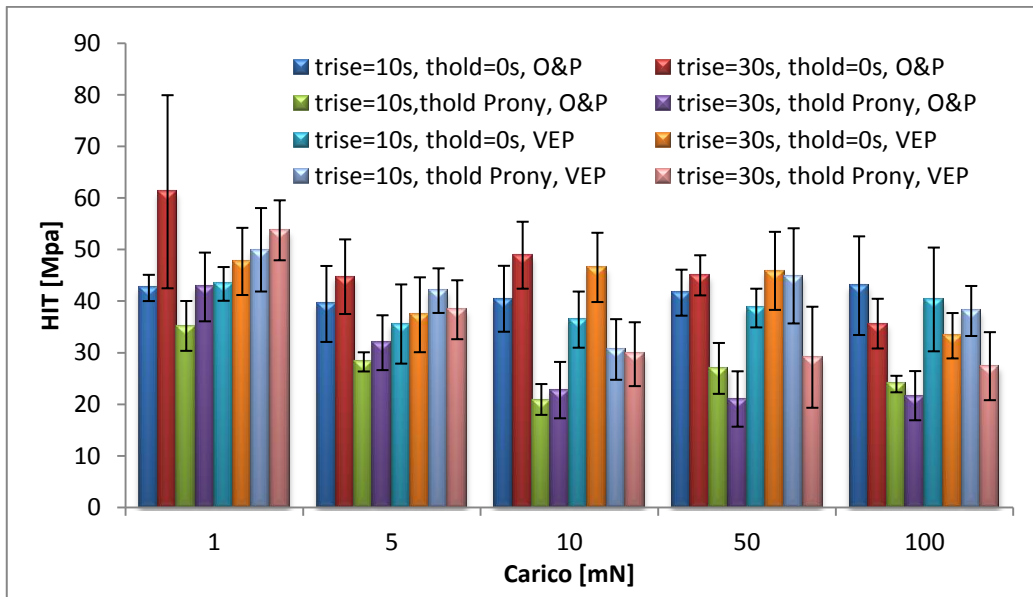


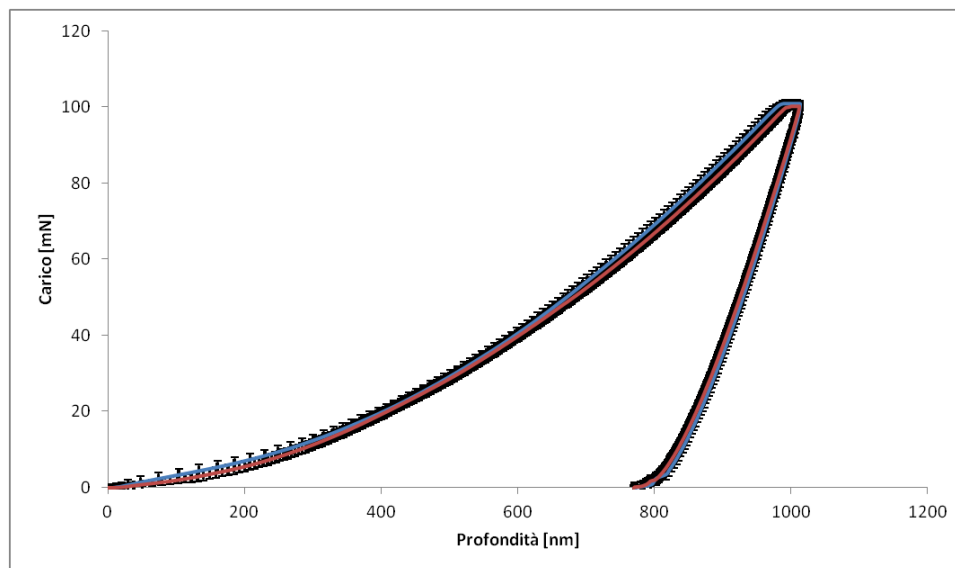
Fig. 4.40. Stima della durezza per *UHMWPE* con metodo *Oliver-Pharr* e modello *VEP* per tempi di carico/scarico di *10s* e *30s* considerando il fenomeno di *nose* e l'esaurimento del creep.

4.3.3.4 Considerazioni finali su UHMWPE

In base alle analisi ed ai risultati esposti nei paragrafi precedenti si evince come la caratterizzazione dei substrati polimerici impiegati nelle prove di tribologia risulti essere fortemente influenzata dalla velocità di carico e, in seconda istanza, dall'entità della sollecitazione. Il legame esistente tra queste grandezze inoltre non pare essere costante ma variare sia in base alla considerazione del comportamento viscoso del bulk, sia in base al metodo utilizzato per stimare i parametri da curve di indentazione. Ciò sta a significare come la caratterizzazione dei materiali impiegati in protesica, in particolare degli inserti plastici, debba essere eseguita in modo approfondito e, ove possibile, indagando gli aspetti principali che contraddistinguono il comportamento stesso del materiale. I valori medi di modulo elastico stimati dall'applicazione del modello *VEP* sulle curve d'indentazione ottenute su *UHMWPE* sono stati impiegati per la definizione del materiali stesso nelle simulazioni *FEM*.

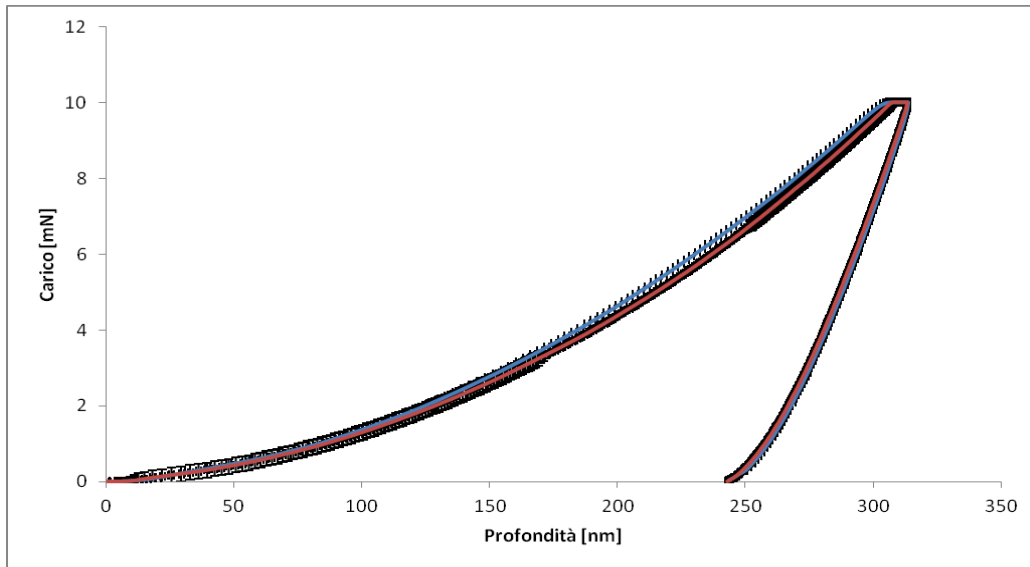
4.4 Proprietà meccaniche dei substrati in titanio

In conseguenza ai ridotti fenomeni viscosi che caratterizzano i metalli a temperatura ambiente, è stato deciso di indagare soltanto come - a parità di pausa a massimo carico - la velocità di applicazione della sollecitazione e il carico stesso modificano la stima dei parametri di interesse. A differenza di quanto avvenuto per i substrati polimerici è subito chiaro come la diversa velocità di carico abbia un'influenza davvero ridotta sulle curve di indentazione ottenute. Al diminuire della sollecitazione si assiste comunque ad un leggero sfasamento al variare del tempo di carico che tuttavia risulta essere notevolmente inferiore a quanto visto per la controparte plastica. Per carichi elevati (*i.e.* 100mN, [Fig. 4.41](#)) e nella media (*i.e.* 10mN, [Fig. 4.42](#)) si assiste ad una quasi sovrapposizione delle curve medie ottenute, sia in fase di carico che di scarico, a riprova della stabilità del metallo al variare delle condizioni di sollecitazione.



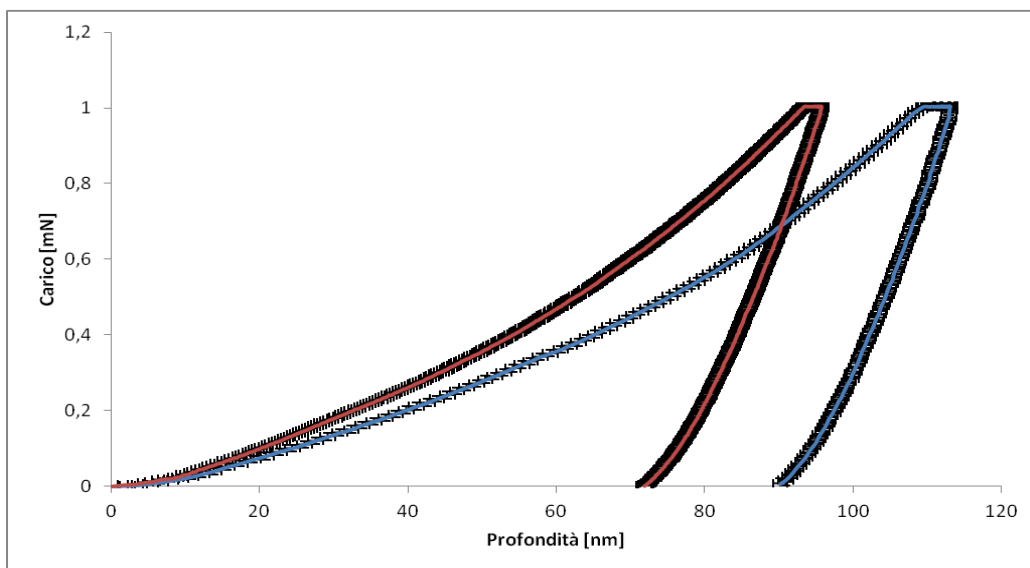
[Fig. 4.41](#). Confronto tra curve medie di indentazione su *titanio* ottenute per tempi di carico pari a 10s (blu) e 30s (rosso) per un carico di 100 mN.

Per carichi ridotti (*i.e* 1 mN, [Fig. 4.43](#)) si assiste ad un leggero sfasamento tra le curve che tuttavia può essere spiegato con l'influenza della rugosità superficiale nella fase di approccio della punta.



[Fig. 4.42](#). Confronto tra curve medie di indentazione su *titanio* ottenute per tempi di carico pari a 10s (**blu**) e 30s (**rosso**) per un carico di 10 mN.

Per velocità di carico minori l'influenza della finitura superficiale dei campioni risulta avere meno effetto sulla penetrazione della sonda, cosa che invece non avviene per tempi di carico elevati, dove si risente in maniera sostanziale e fin dalle prime fasi dello scostamento dato dalle asperità superficiali.



[Fig. 4.43](#). Confronto tra curve medie di indentazione su *titanio* ottenute per tempi di carico pari a 10s (**blu**) e 30s (**rosso**) per un carico di 1 mN.

4.4.1 Influenza della velocità di carico sui parametri del titanio

Quanto detto per le sole curve di indentazione risulta essere valido anche per i parametri estrapolati con metodo *Oliver-Pharr*. In merito alla valutazione del modulo elastico si nota come la stima risulti essere sostanzialmente stabile e costante al variare della sollecitazione con discrepanze minime dovute all'aumento della velocità di carico/scarico (*Fig. 4.44*).

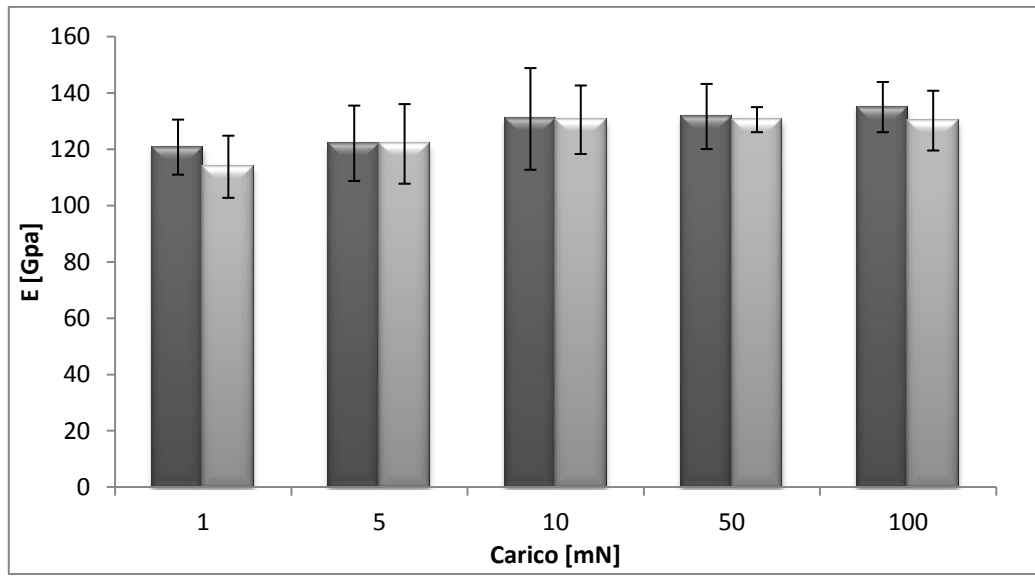


Fig. 4.44. Stima del modulo elastico per titanio con tempi di carico/scarico di 10s (*scuro*) e 30s (*chiaro*) al variare del carico applicato.

Leggermente crescente risulta essere invece il trend assunto dalla durezza in funzione del carico applicato (*Fig. 4.45*). A dispetto di quanto avvenuto per il modulo di *Young* un aumento della velocità di sollecitazione provoca una maggiore resistenza del materiale, fenomeno che cresce di intensità al diminuire del carico stesso. Le discrepanze ottenute sembrano comunque essere molto ridotte.

Discorso opposto risulta essere valido per la rigidità mostrata dal substrato metallico (*Fig. 4.46*) che, con l'aumentare della sollecitazione, è maggiore per velocità di carico elevate. Questo fenomeno rispecchia le aspettative in quanto aumentando la velocità con cui la sonda impatta il substrato, la risposta del materiale risulterà essere più rigida di quanto effettivamente sarebbe in caso contrario.

Infine, riguardo alla profondità di indentazione raggiunta si ha, diversamente da quanto avvenuto per la caratterizzazione del polimero, uniformità di valori che, oltre ad aumentare come logico con il carico, risultano essere pressoché indipendenti dalle tempistiche di carico testate.

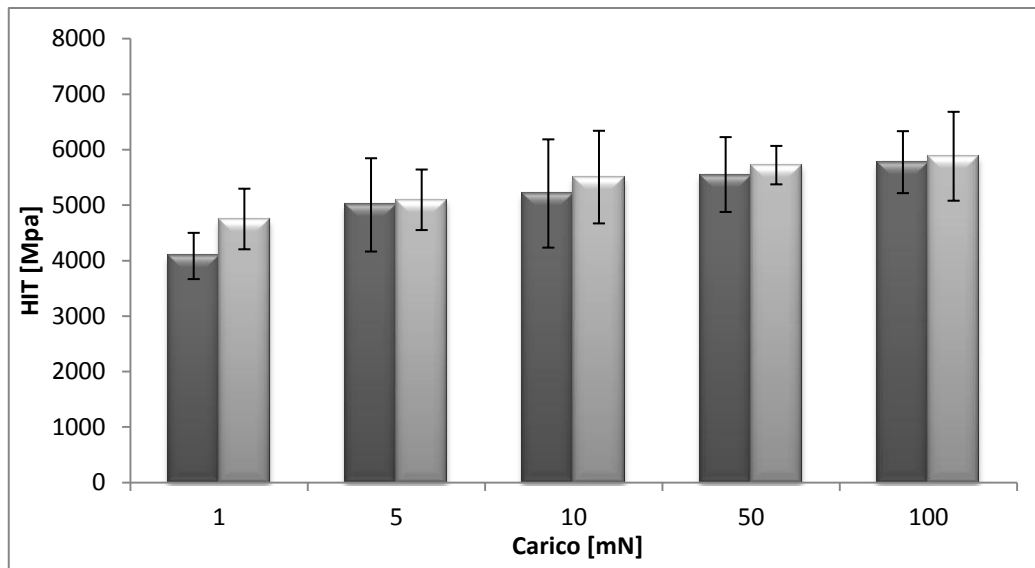


Fig. 4.45. Stima della durezza per titanio con tempi di carico/scarico di 10s (scuro) e 30s (chiaro) al variare del carico applicato.

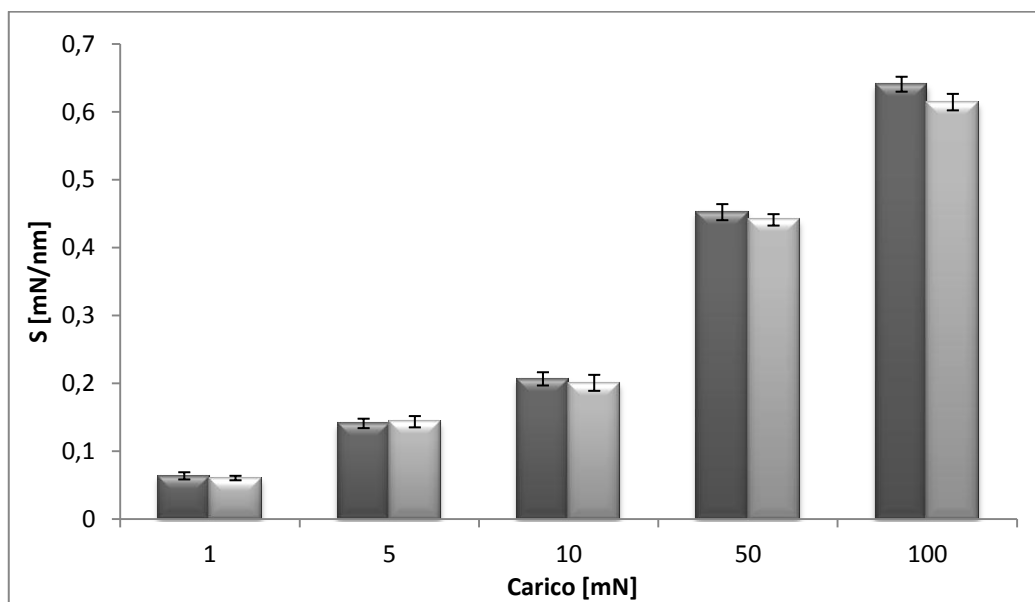


Fig. 4.46. Stima della rigidità per titanio con tempi di carico/scarico di 10s (scuro) e 30s (chiaro) al variare del carico applicato.

4.5 Proprietà meccaniche dei film ceramici

Come riportato nel paragrafo 3.4.5 del capitolo *Materiali e Metodi*, l'analisi preventiva di modulo elastico e durezza (Fig. 4.47) dei ricoprimenti è stata valutata tramite *CMC*. Questa metodologia ha permesso di ottenere un profilo dei parametri cercati in funzione della profondità d'indentazione raggiunta. All'aumentare dello sprofondamento della punta nel campione la misura risente sempre di più dell'effetto del substrato metallico portandosi, di conseguenza, ai valori propri del titanio.

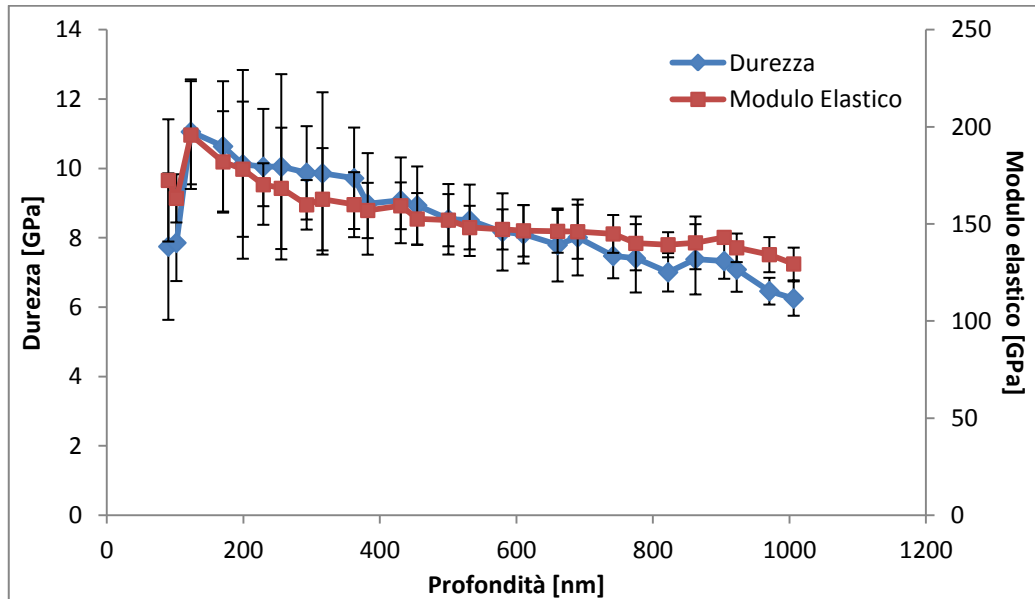


Fig. 4.47. Profilo di durezza (blu) e modulo elastico (rosso) ottenuto tramite *CMC* al variare della profondità di indentazione.

Tuttavia si nota in modo evidente come il coating in ossido di zirconio mostri maggior durezza ($10 \div 11 \text{ GPa}$) e modulo elastico ($150 \div 200 \text{ GPa}$) rispetto al substrato impiegato ($HIT = 5 \div 6 \text{ GPa}$, $EIT = 100 \div 120 \text{ GPa}$). Da quanto si evince dai profili ottenuti, il range di profondità al quale è possibile evidenziare il prevalente comportamento del ricoprimento è tra i 100 ed i 150 nm . In base a questa valutazione, i carichi corrispondenti, come evidenziato nel paragrafo precedente, sono stati 2 , 3 e 4 mN , dall'applicazione dei quali si evince come il valore centrale (3 mN) risenta in minor entità dell'influenza della rugosità e stabilità del campione (cosa che avviene invece per carichi inferiori, i.e 2 mN) e, in ultima istanza, del substrato in titanio. Proprio per tale carico infatti si ha conferma dei valori massimi dei parametri d'interesse ottenuti tramite *CMC*, in particolar modo rispecchiando il profilo stesso in funzione della profondità: in merito alla durezza si ottengono rispettivamente 9.43 GPa , 11.65 GPa e 10.36 GPa a riprova di come, per ridotte entità di penetrazione si abbia, nonostante l'influenza del coating sia evidente, un effetto di disturbo dovuto dalla strumentazione e dalla morfologia del ricoprimento stesso.

Per carichi che consentono di rientrare nel ridotto range di profondità in cui si ha il solo comportamento del film si nota invece un picco di durezza, al di fuori del quale ha inizio l'influenza del substrato metallico. Le stesse considerazioni sono applicabili per il modulo elastico, per il quale sono stati ottenuti i seguenti valori: 176.5 GPa per il carico 2 mN , 186.6 GPa per 3 mN e 181.4 per 4 mN . A riprova di quanto appena evidenziato si può notare come le curve d'indentazione ottenute sul complesso titanio-film per i carichi analizzati (Fig. 4.48) mostrino un maggior accorpamento delle proprietà intrinseche del ricoprimento per il valore di 3 mN .

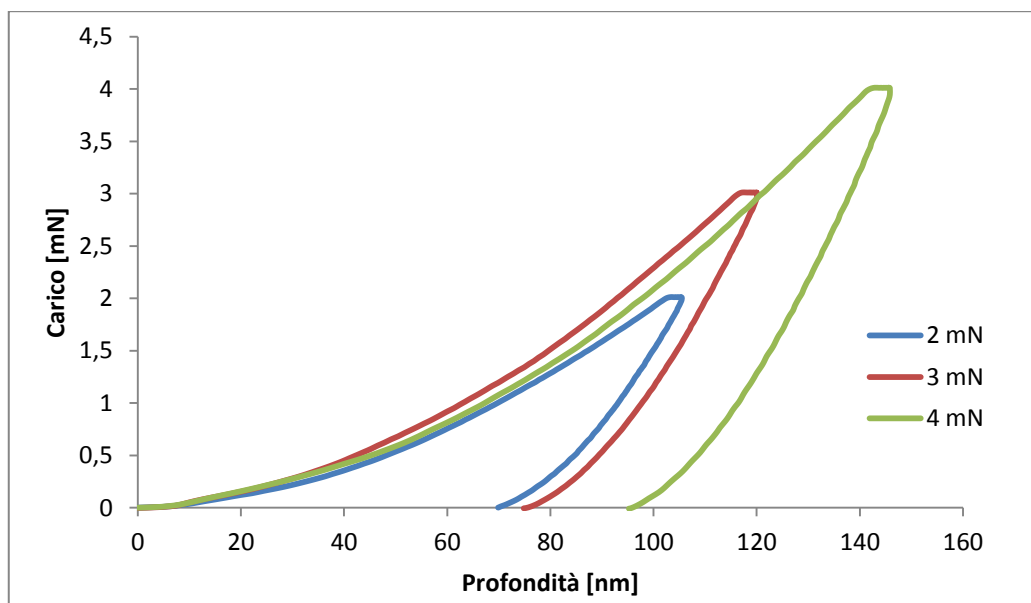


Fig. 4.48. Esempi di curve d'indentazione ottenute su titanio ricoperto mostrano come il carico di 3 mN permetta di indagare le proprietà del coating risentendo meno di rugosità e stabilizzazione dell'indentatore (2 mN) e dell'influenza del substrato metallico (4 mN).

I risultati ottenuti risultano essere in linea con quanto ottenuto da *Bianchi et al.* [76] dove durezza e modulo elastico, ottenuti tramite *CMC*, risultano 17 GPa e 154 GPa rispettivamente. La discrepanza mostrata è imputabile al diverso substrato di deposizione adottato, vetro borosilicato anziché titanio, che presenta maggior durezza (8 GPa contro 6 GPa del titanio) e minor modulo elastico (72 GPa contro 150 GPa del metallo). Stessa sensibile discrepanza è riscontrata nei confronti di quanto evidenziato da *Portinha et al.* [77] dove la maggior durezza (15.3 GPa) è parzialmente spiegabile con la diversa tecnica di deposizione adottata ed il riscaldamento del complesso substrato-film eseguito per ottenere una maggior cristallinità del ricoprimento stesso.

4.6 FEA del test di nanoindentazione su UHMWPE

In base ai test e alle caratterizzazioni svolte sui diversi materiali è stato possibile effettuare differenti simulazioni. La simulazione agli elementi finiti basata sul test di nanoindentazione su UHMWPE, con carico di 10mN , velocità di carico/scarico 60mN/min e tempo di pausa 270s , ha permesso in prima istanza di validare le caratteristiche viscosi di questo materiale. I parametri derivanti dall'analisi di tensione-deformazione, avvenuta sulle curve di indentazione, tramite *power law – strain hardening* sono *Power Law Multiplier* = $1.2752 \cdot 10^{-6}$, *Equation Stress Order* = 3.317 e *Time Order* = -0.486 . Dalla modellazione così avvenuta è possibile notare come il comportamento del materiale abbia portato ad ottenere, in merito alla curva ($P-h$), un andamento molto prossimo a quello sperimentale (*Fig. 4.49*).

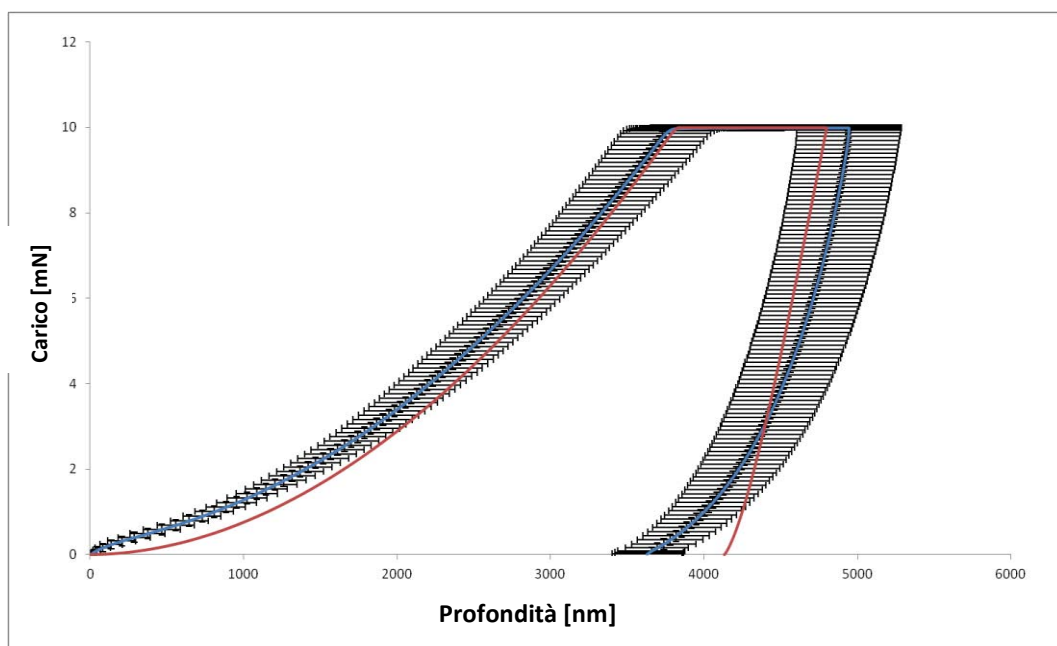


Fig. 4.49. Comparazione tra curva di indentazione media sperimentale (**blu**) e simulata (**rosso**) ottenute per carico di 10mN e velocità 60mN/min .

In fase di carico e pausa si ha un andamento prossimo a quello ottenuto da test mentre, per lo scarico si nota un minor recupero, principalmente dovuto ad un'eccessiva plasticizzazione del materiale poiché, per implementare la curva di compressione sperimentale con un modello visco-elasto-plastico in *Abaqus*, si è dovuto indicare uno snervamento inferiore a quanto indicato in bibliografia ($\geq 17\text{MPa}$) [78]. Ciò tuttavia non comporta un grande scostamento rispetto alla parte sperimentale, soprattutto in conseguenza del fatto che l'estrapolazione dei parametri avviene nella fase di carico e nel primo tratto, lineare, di scarico: da quanto si evince dai risultati presenti in *Tabella 4.2* rigidità e profondità raggiunta in fase di carico sono molto vicini a quelli sperimentali a riprova che il comportamento del materiale, almeno a livello di caratteristiche base, è stato modellato discretamente.

In merito alla variazione di profondità ottenuta durante la pausa, una leggera discrepanza è presente tra i due valori nonostante risultino essere della stessa entità.

	<u>Rigidezza</u> [mN/nm]	<u>Profondità a fine</u> <u>carico</u> [nm]	<u>Aumento profondità</u> <u>in fase di pausa</u> [nm]
<u>Sperimentale</u>	0.019	3789	1156
<u>Simulazione</u>	0.018	3805	996

Tabella 4.2. Confronto tra modello e output sperimentale in merito ai parametri indagati per la prova di nanoindentazione.

Di conseguenza ulteriori prove e test sarebbero necessarie al fine di ottenere maggiori informazioni sui fenomeni viscosi propri degli inserti polimerici. Ai fini di questo lavoro preliminare di caratterizzazione dei materiali nell'ottica di simulare i test tribologici, quanto parte è ritenuta sufficiente, soprattutto grazie alla rapidità con cui tali test si svolgono, non producendo sensibili effetti di variazione del comportamento del materiale in funzione del tempo. Infine è interessante notare come lo stato sollecitativo che il test provoca all'interno del polimero vari a seconda dello step, risultando massimo al termine del carico, riducendosi parzialmente in seguito alla pausa e riducendosi notevolmente al termine dello scarico, a riprova dell'elevato recupero elastico che caratterizza *UHMWPE* (*Fig. 4.50*).

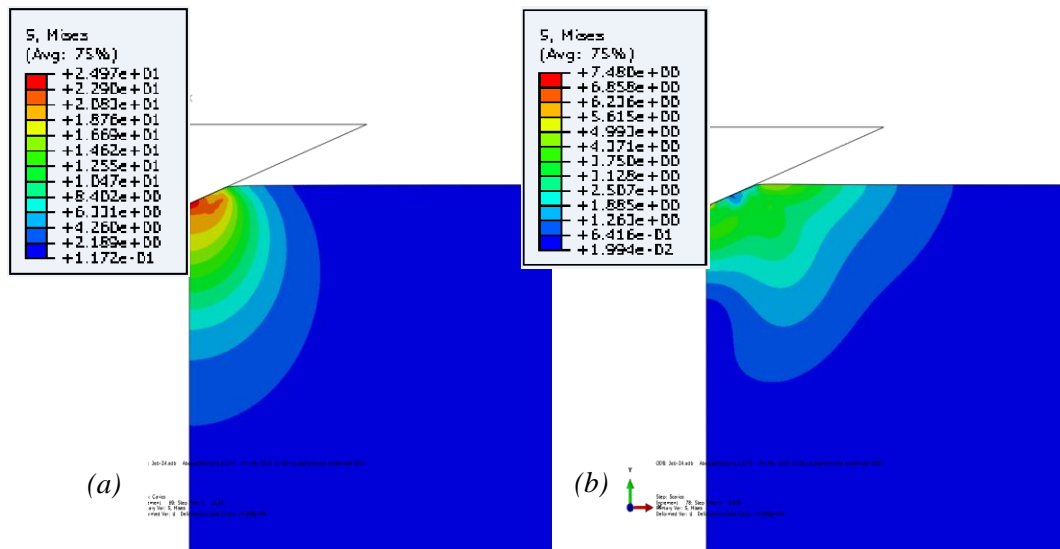


Fig. 4.50. Variazione dello stato sollecitativo indotto nell'inserto polimerico dalla penetrazione della punta al termine della fase di carico (a) e di scarico (b).

4.7 FEA del test di nanoindentazione su titanio

In questo caso, per ottenere una stima della bontà del modello sviluppato per il materiale, si è fatto riferimento ai soli parametri inerenti a profondità raggiunta al termine del carico e rigidezza in fase di scarico. La scelta di non considerare la variazione di profondità durante la pausa è dettata dal limitato comportamento viscoso riscontrato nel titanio a livello sperimentale in conseguenza del quale, in simulazione, non è stata modellato tale step.

La variabilità che si nota (*Fig.4.51*) è spiegabile con l'adozione, al fine di modellare la plasticità del materiale, di curva da bibliografia [74] che porta ad ottenere risultati, in termini di elasticità, prossime a quelle sperimentali.

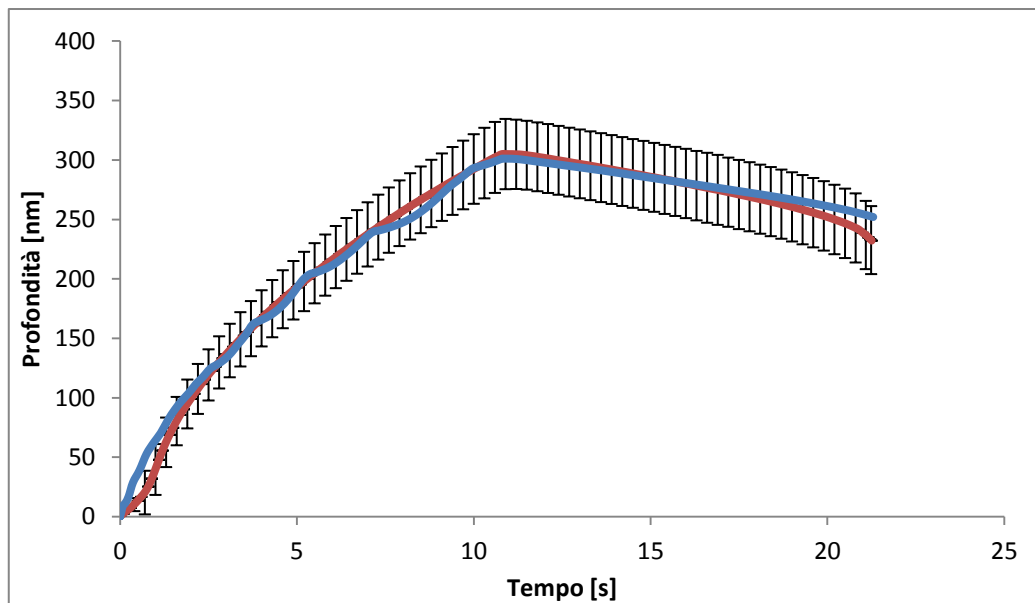


Fig. 4.51. Comparazione tra curva profondità - tempo media sperimentale (**rosso**) e simulata (**blu**) ottenute per carico di $10mN$ e velocità $60mN/min$.

Questo risulta importante soprattutto in ottica della simulazione di nanoindentazione su film ceramico dove il comportamento del substrato risulta essere essenziale. In merito ai parametri di validazione, nonostante la non modellazione della fase di pausa, si osservano valori piuttosto simili, sia in merito alla rigidezza ($0.219 mN/nm$ sperimentale contro $0.246 mN/nm$ da simulazione) che alla profondità raggiunta in carico ($313.6 nm$ da test contro $301.3 nm$ da FEA).

4.8 FEA del test di nanoindentazione su titanio - ZrO_2

La simulazione agli elementi finiti basata sul test di nanoindentazione su titanio ricoperto con ossido di zirconio- effettuata con carico di $3mN$, velocità di carico/scarico $18 mN/min$ e tempo di pausa $2s$ - ha permesso di valutare le caratteristiche meccaniche del complesso ceramica-metallo. I parametri derivanti dall'analisi di tensione-deformazione, avvenuta sulle curve di indentazione, tramite *power law – strain hardening* sono *Power Law Multiplier* = $1.3 \cdot 10^{-14}$, *Equation Stress Order* = 3.218499 e *Time Order* = -0.35811 . A livello di simulazione, è stato essenziale modellare il materiale come viscoso alla luce del creep evidenziato dalla prova e poiché in caso contrario il comportamento derivante dalla simulazione sarebbe stato totalmente diverso da quello ottenuto sperimentalmente. Si vuole comunque evidenziare come il creep nei materiali ceramici possa dipendere dalla dimensione dei grani, dalla purezza e dalla composizione della fase semi-cristallina od amorfa presente. Questi fenomeni sono maggiormente evidenti a livello di coating realizzati tramite *PPD* dove è comunque presente un percentuale di fase semi-cristallina. Lo sviluppo di microcrack ai bordi di grano probabilmente porta all'evidenza del fenomeno di creep. Da quanto si evince dall'analisi delle curve ottenute (*Fig. 4.52*) si nota come risultino essere molto prossime nella fase di carico e praticamente coincidenti in quello di pausa e scarico.

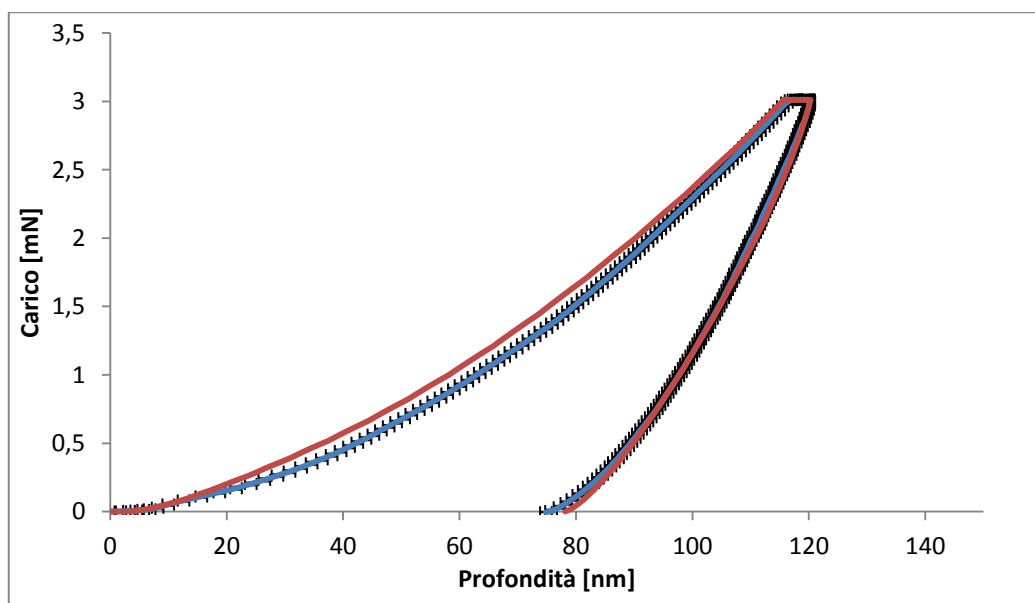


Fig. 4.52. Comparazione tra curva di indentazione media sperimentale (*blu*) e simulata (*rosso*) ottenute per carico di $3mN$ e velocità $18mN/min$.

Questo sta a significare che il materiale costituente il film è stato modellato in maniera ottimale e che nel test di indentazione sono state testate le proprietà intrinseche del coating stesso senza l'influenza del substrato metallico, data l'assenza del fenomeno ondulatorio ottenuto in output dalla simulazione su titanio. A tal proposito è possibile notare come l'ipotesi fatta risulti veritiera analizzando semplicemente lo svolgimento della prova simulata (*Fig. 4.53*).

In particolare, il substrato metallico, in presenza di carico massimo di indentazione risulta minimamente sollecitato a livello deformativo, a riprova del ruolo protettivo assunto dal film stesso. In merito ai parametri di validazione indagati è possibile dire come risultino prossimi a quelli sperimentali. La profondità raggiunta a massimo carico è di 115.7 nm e 116.3 nm rispettivamente per *FEA* e test, a significare come il comportamento elasto-plastico del film modellato rispecchi quanto avviene realmente.

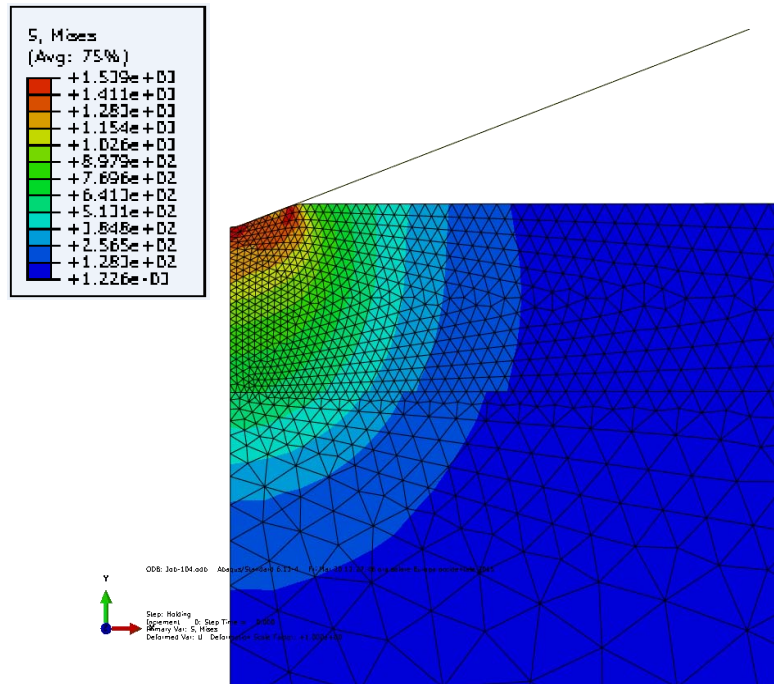


Fig. 4.53. Stato tensionale indotto dall'applicazione del massimo carico in simulazione sul complesso film-metallo mostra come il ricoprimento assorba la maggior parte delle deformazioni che intaccano in minima entità il titanio.

Importante è anche il parametro che fornisce una stima dei fenomeni viscosi del ricoprimento, ossia la variazione di profondità durante la fase di pausa che risulta essere di 4.6775 nm (simulazione) e 3.8416 nm (prova di indentazione). Questa elevata somiglianza mostra come la viscosità del materiale, oltre ad essere estremamente evidente anche per un tempo di pausa così ridotto (2 secondi), sia stata modellata correttamente nonostante la sola analisi avvenuta sulle curve tensionali - deformative estrapolate da indentazione. Infine, per quanto riguarda la rigidità rilevata in fase di scarico, si ripropone la prossimità vista in precedenza: 0.1249 mN/nm per simulazione e 0.112 mN/nm ottenuta da test. A riprova della corretta adozione del comportamento elastico del materiale si nota inoltre come la fase di scarico porti il valore di profondità residua ad essere praticamente coincidente a quello sperimentale.

4.9 FEA del test di tribologia

Le proprietà dei materiali, in particolare elasticità e plasticità, impiegate nelle simulazioni precedenti, sono state utilizzate per definire gli stessi in questa sessione di simulazione. La scelta di rilevare i parametri d'interesse al termine della fase di carico e soprattutto di strisciamento è stata adottata nell'ottica di confermare un aumento dello stato sollecitativo, e quindi della possibile usura, indotto nel substrato polimerico con il proseguo del test.

In merito alle tensioni di *Von Mises* sviluppate (*Fig. 4.54*), per entrambe le configurazioni si assiste ad un loro aumento tra fase di carico e di traslazione ma, dove al termine della prima risultano maggiori per il titanio non ricoperto su *UHMWPE* (18.15 MPa contro 18.21 MPa), all'esaurirsi dello strisciamento la situazione è ribaltata, portando rispettivamente a 19.69 MPa nel primo caso e 19.43 MPa nel secondo.

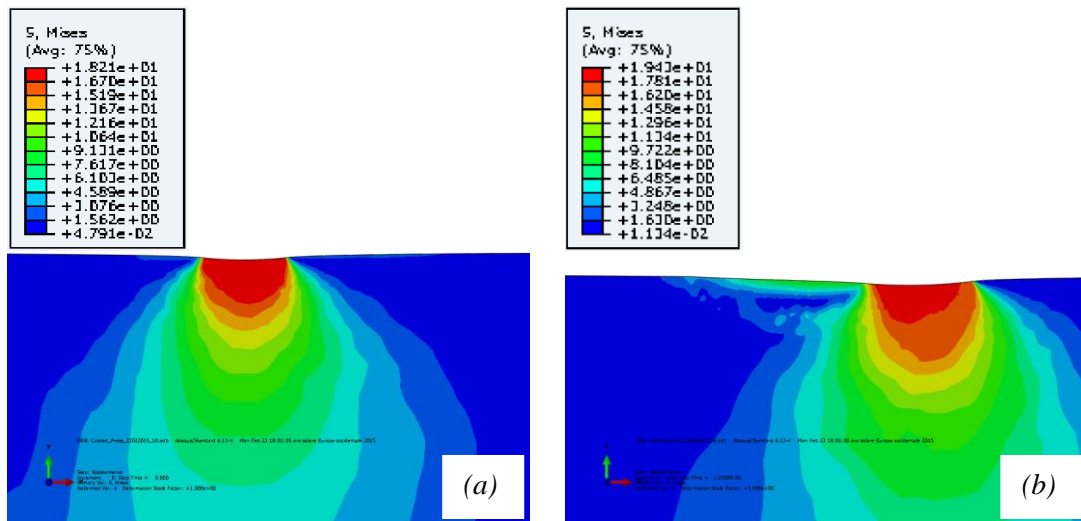


Fig. 4.54. Tensioni di *Von Mises* indotte dalla prova di tribologia sul substrato polimerico nella fase di carico (a) e al termine della simulazione (b) nel caso di coating sulla sfera metallica.

Maggiormente indicative dell'usura provocata nel *UHMWPE* sono le tensioni di trazione (*Fig. 4.55*) e di taglio massime generate. Di nuovo, all'applicazione del carico, le trazioni risultano maggiori nel polimero in presenza di film rispetto alla configurazione base (3.416 MPa a dispetto di 2.966 MPa) con un capovolgimento di fronte al cessare della traslazione (10.74 MPa e 11.54 MPa). Le sollecitazioni di taglio agenti nel piano di deformazione analizzato sin dall'inizio risultano essere minori in presenza del film (6.846 MPa contro 6.992 MPa) mantenendo tale trend durante lo strisciamento (7.494 MPa contro 7.692 MPa). Da notare come, a dispetto di quello ottenuto per le tensioni di *Von Mises*, si ha una sensibile riduzione di queste sollecitazioni.

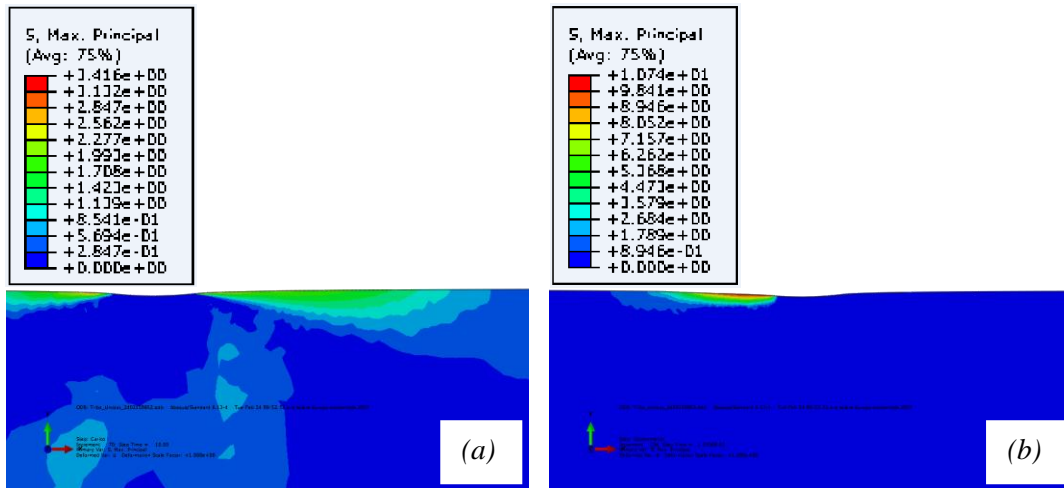


Fig. 4.55. Variazione della propagazione delle tensioni di trazione massime nel substrato polimerico nella fase di carico (a) e al termine della simulazione (b) nel caso di presenza del film sulla controparte in titanio.

Come anticipato, al fine di comprendere i meccanismi indotti dai test di tribologia nell'inserto in *UHMWPE*, sono state indagate anche le deformazioni permanenti generate nel substrato (*Fig. 4.56*), ottenute come numero di elementi che hanno superato il limite di snervamento considerato per il polietilene (*17.02 MPa*) [78]. Per questo parametro si assiste ad un maggior numero di elementi plasticizzati nella fase di carico in presenza di coating sulla sfera di titanio (*5133* contro *5118*) che diminuiscono al termine della traslazione (*12814* contro *12967*). Ancora una volta in entrambe le configurazioni la deformazione del substrato aumenta con lo strisciamento.

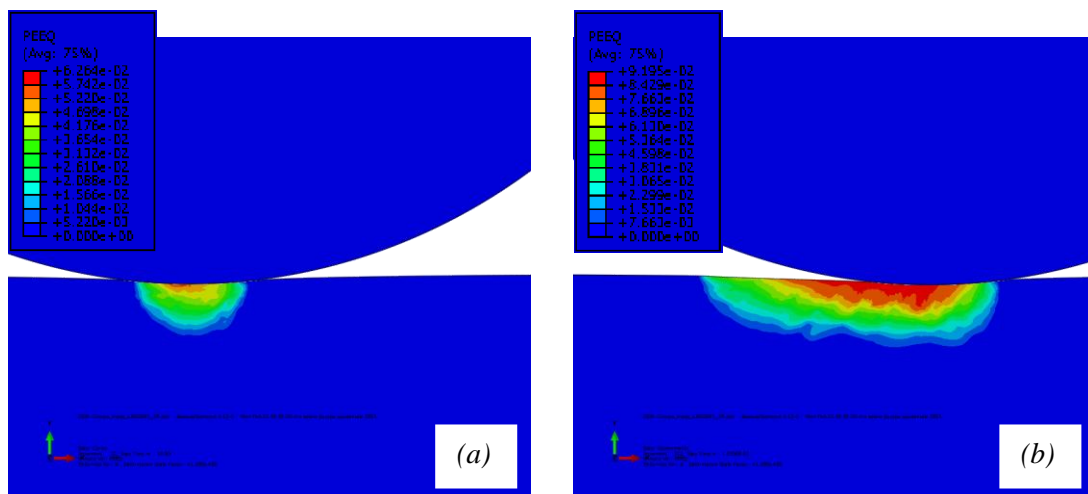


Fig. 4.56. Aumento della plasticizzazione nel substrato polimerico nel passaggio da fase di carico (a) al termine della simulazione (b) nel caso di presenza del film sulla controparte in titanio.

Considerando infine l'estensione dell'area di contatto durante lo strisciamento, rilevata come diametro dell'impronta lasciata dalla sfera sul bulk, le simulazioni indicano come essa sia maggiore nel caso non ricoperto ($612.785 \mu\text{m}$ contro $621.492 \mu\text{m}$). In analogia con quanto discusso precedentemente, e contrariamente a quanto pensato inizialmente, la maggior area di contatto ottenuta in assenza di film non determina, nel substrato polimerico, una maggior estensione delle sollecitazioni con conseguente loro diminuzione ma un loro aumento, spiegando come la presenza di coating porti ad un minor tasso di usura per il *UHMWPE* tramite la riduzione dell'area e dell'entità delle sollecitazioni.

I risultati ottenuti sperimentalmente dalla tribologia, in particolare nello step iniziale a 25m eseguito a secco su cui si basano le simulazioni effettuate, sono in tal modo supportati dall'analisi *FE*, la quale ha dimostrato come la presenza del ricoprimento in ossido di zirconio sulla controparte metallica determini una leggera ma comprovata diminuzione dello stato sollecitativo e deformativo nel substrato polimerico rispetto alla configurazione solitamente adottata, agendo da attenuatore per la maggior parte delle tipologie di tensione analizzate, soprattutto in termini di tensioni di taglio ed elementi plasticizzati. Questa diminuzione influisce direttamente sulla quantità di materiale asportato e, di conseguenza, sulla sua variazione (*tasso di usura*).

Capitolo 5

Conclusioni

5.1 Morfologia dei ricoprimenti

I film ceramici realizzati mediante *PPD* sono sostanzialmente idrofobici, dallo spessore variabile ma generalmente superiore ai *500 nm* e con rugosità che si aggira attorno ai *40 nm*. La pressione di deposizione è risultata essere un parametro importantissimo ed in grado di influire pesantemente sulle caratteristiche intrinseche dei film ceramici, soprattutto in termini di spessore ed omogeneità, per le quali il range di valori che ha permesso di ottenere proprietà migliori è stato $(4 \div 8) \times 10^{-3} \text{ mbar}$.

5.2 Proprietà tribologiche dei film

Data la maggior rugosità superficiale dei ricoprimenti ceramici rispetto alla componente metallica in titanio, sia in termini di *RMS* che di *Ra*, l'attrito generato nel moto di strisciamento su inserti polimerici risulta essere generalmente maggiore rispetto alla configurazione base.

Altrettanto non si può dire riguardo il tasso di usura che, indipendentemente dalla pressione di deposizione, risulta essere minore in presenza dei film. Dai test preliminari è emerso come, sia sperimentalmente che statisticamente, il ricoprimento in grado di migliorare le proprietà tribologiche dell'accoppiamento metallo-polimero è ottenuto alla pressione interna della camera di $6 \times 10^{-3} \text{ mbar}$.

Le prove di validazione a distanze maggiori hanno mostrato come, soprattutto in siero, la diversità garantita dalla presenza di coating migliori sia attrito che usura nei confronti del *UHMWPE*, avvalorando la decisione di proseguire con tale pressione per la realizzazione di ricoprimenti ceramici.

5.3 Proprietà meccaniche di inserti polimerici e metallici

Enorme diversità è emersa nel corso della caratterizzazione delle componenti base utilizzate per la realizzazione della struttura protesica. In merito al polietilene ad altissimo peso molecolare si evince come il suo comportamento, e la risposta conseguente, sia fortemente influenzata dalla tipologia di sollecitazione e soprattutto dalla velocità di carico, a riprova di come la viscosità del polimero sia una componente essenziale di cui è necessario tener conto al fine di determinarne le proprietà caratteristiche.

Per quanto riguarda la controparte in titanio si nota come il comportamento sia sostanzialmente indipendente dalle condizioni di carico, sia per quanto riguarda l'entità che il tempo di applicazione. Inoltre è emerso, come da aspettative, la quasi totale indipendenza della risposta di tale componente nei confronti del tempo e, di conseguenza, della velocità a riprova della quasi totale assenza di fenomeni viscosi.

5.4 Proprietà meccaniche dei film ceramici

L'apporto fornito dalla presenza di ricoprimenti sulla componente metallica si traduce soprattutto in un aumento di durezza e modulo elastico del complesso che tuttavia risulta diminuire all'aumentare della profondità testata, in conseguenza dell'insorgere della risposta del substrato stesso. Ciò avvalorava quanto riscontrato nei test di tribologia a lunghe distanze dove, all'aumentare della durata della prova, si tende, soprattutto in termini di attrito generato, a raggiungere il medesimo stato prodotto dalla configurazione titanio non ricoperto contro *UHMWPE*.

5.5 Analisi *FE* dei test meccanici di caratterizzazione

Le simulazioni preliminari adottate per modellare i test di nanoindentazione sui vari substrati, compresi i ricoprimenti, hanno permesso di comprendere meglio i fenomeni alla base dei comportamenti mostrati sperimentalmente. In particolare è emerso come, diversamente dalle aspettative, i film realizzati abbiano un comportamento viscoso dovuto probabilmente ad un'interazione tra i vari livelli di ossido generati durante la deposizione. Quanto ottenuto ha comunque permesso di modellare i test di tribologia nel miglior modo possibile mostrando come il ricoprimento depositato sulla componente metallica, all'aumentare della distanza della prova e quindi del livello di carico, protegga il materiale polimerico, riducendone, seppur di poco, lo stato tensionale e deformativo.

5.6 Considerazioni finali

Dall'analisi dei risultati ottenuti, la strada intrapresa nella riduzione dell'usura delle componenti protesiche, in particolare del *UHMWPE*, pare solida e ben delineata. L'apporto fornito dall'innovativa tecnica di deposizione *PPD* nel realizzare ricoprimenti ceramici nanostrutturati a basso costo ha permesso di migliorare le proprietà di interazione tra le componenti analizzate, consentendone una maggior durata, considerazione supportata dall'elevato stato sollecitativo adottato nei test e paragonabile a quello caratterizzante le articolazioni di anca e di ginocchio.

Bibliografia

- [1]. W C Oliver, G M Pharr. *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. J Mater Res 7, 1564-83, 1992.
- [2]. M L Oyen, R F Cook. *Load-displacement behavior during sharp indentation of viscous-elastic-plastic materials*. J Mater Res 18, 139-50, 2003.
- [3]. N R Florez, M L Oyen. *Insight into differences in Nanoindentation properties of bone*. J Mech Biomed Mater 18, 90-99, 2013.
- [4]. M Federici, U Veronesi. *Enciclopedia medica della Fondazione Umberto Veronesi*, (1):353-54, 2006.
- [5]. C Di Bello. *Biomateriali: Introduzione allo studio dei materiali per uso biomedico*, Pàtron Editore, 2004.
- [6]. Gray H. *Anatomy of the human body*. Bartleby.com, bartleby.com edition, 2008.
- [7]. K D Shelbourne, R W Jennings, T N Vahey. *Magnetic resonance imaging of posterior cruciate ligament injuries: assessment of healing*. Am J Knee Surg, 12(4):209-13, 1999.
- [8]. Sakeba N Issa and Leena Sharma. *Epidemiology of osteoarthritis: an update*. Curr Rheumatol Rep, 8(1):7-15, Feb 2006.
- [9]. Q A Louw, J Manilall, K A Grimmer. *Epidemiology of knee injuries among adolescents: a systematic review*. Br J Sports Med, 42(1):2-10, Jan 2008.
- [10]. O Ethgen, O Bruyere, F Richy. *Health-related quality of life in total hip and total knee arthroplasty. A qualitative and systematic review of the literature*. J Bone Jt Surg, Am Vol, 2004, 86A, 963-74.
- [11]. S M Kurtz, F Mowat, K Ong. *Future Young Patient Demand for Primary and Revision Joint Replacement: National Projections from 2010 to 2030*. Clin Orthop Relat Res, 2009, 467, 2606-12.
- [12]. J Charnley, *Arthroplasty of the hip: A new operation*. Lancet. 1961; I:1129-32.
- [13]. Willert H G, Gobel D. *Wear behavior and histopathology of classic cemented metal-on-metal hip endoprostheses*. Clin. Orthop. 329(Suppl.), S160-86, 1996.

- [14]. Bentley G, Duthie RB. *A comparative review of the McKee-Farrar and Charnley total hip prostheses*. Clin. Orthop. 95, 9-25, 1973.
- [15]. Silva M, Heisel C. *Metal on metal total hip replacement*. Clin. Orthop. 430, 53-61, 2005.
- [16]. Schmidt M, Weber H, Cobalt chromium molybdenum metal combination for modular hip prostheses. Clin. Orthop. 329 (Suppl.) S:35-47, 1996.
- [17]. Santavirta S, Bohler M. *Alternative materials to improve total hip replacement Tribology*. Acta Orthop. Scand. 74, 380-88, 2003.
- [18]. Doorn PF, Campbell PA. *Metal versus polyethylene wear particles in total hip replacement. A review*. Clin. Orthop. 329 (Suppl.), S:206-16, 1996.
- [19]. Doorn PF, Campbell PA. *Metal wear particles characterization from metal on metal total hip replacement: transmission electron microscopy study of periprosthetic tissues and isolated particles*. J Biomed Mater Res 42, 103-11, 1998.
- [20]. Firkins PJ, Tipper JL. *Quantitative analysis of wear and wear debris on metal-on-metal hip prostheses tested in a physiological hip joint simulator*. Biomed Mater Eng 11, 143-57, 2001.
- [21]. Clarke IC, Good V. *Ultra-lower wear rates for rigid-on-rigid bearings in total hip replacements*. Proc Inst Mech Eng [H] 47, 214-31, 200.
- [22]. Boutin P, Christel P. *The use of dense alumina-alumina ceramic combination in total hip replacement*. J Biomed Mater Res 22, 1203-32, 1988.
- [23]. Yoon TR, Rowe SM. *Osteolysis in association with a total hip arthroplasty with ceramic bearing surfaces*. J Bone Joint Surg Am 80, 1459-68, 1998.
- [24]. Wirganowicz PZ, Thomas BJ. *Massive Osteolysis after ceramic on ceramic total hip arthroplasty. A case report*. Clin Orthop 4, 338-40, 1997.
- [25]. Hatton A, Nevelos JE. *Effects of clinically relevant alumina ceramic wear particles on TNF-alpha production by human peripheral blood mononuclear phagocytes*. Biomaterials 24, 1193-04, 2003.
- [26]. Germain MA, Hatton A. *Comparison of the cytotoxicity of clinically relevant cobalt-chromium and alumina ceramic wear particles in vitro*. Biomaterials 24, 469-79, 2003.
- [27]. Hatton A, Nevelos JE. *Alumina-alumina artificial hip joints. Part I: a histological analysis and characterization of wear debris by laser capture micro dissection of tissues retrieved at revision*. Biomaterials 23, 3429-40, 2002.
- [28]. Bos I, Willmann G. *Morphologic characteristics of periprosthetic tissues from hip prostheses with ceramic-ceramic couples: a comparative histologic investigation of 18 revision and 30 autopsy cases*. Acta Orthop Scand 72, 335-42, 2001.
- [29]. Douglas DR Naudie, Deborah J. *Wear and Osteolysis Around Total Knee Arthroplasty*. J Am Acad Orthop Surg 15(1), 53-64, 2007.

- [30]. McKellop HA. *Bearing surfaces in total hip replacement: state of the art and future developments*. Instr Course Lect 50, 165-79, 2001.
- [31]. Simon JA, Dayan AJ. *PE: Catastrophic failure of acetabular component in a ceramic-polyethylene bearing total hip arthroplasty*. J Arthroplasty 13, 108-13, 1998.
- [32]. Black J. *Performance of the wear couple BIOLOX forte in hip arthroplasty: proceedings of the 2nd Symposium on ceramic wear couple*, 2-10, 1997.
- [33]. P Cram, X Lu. *Total knee arthroplasty volume, utilization and outcomes among Medicare beneficiaries*. JAMA 308, 1227-36, 2012.
- [34]. Pedersen AB, Mehnert F. *Existing data sources for clinical epidemiology: the Danish knee arthroplasty register*. Clin Epidemiol 4, 125-35, 2012.
- [35]. Paxton EW, Furnes O. *Comparison of the Norwegian knee arthroplasty register and United States arthroplasty register*. J Bone Joint Surgery Am 93, 20-30, 2011.
- [36]. Lonner JH, Siliski JM. *Prognosticators of failure in total knee arthroplasty*. J Arthroplasty 14, 488-92, 1999.
- [37]. Sharkey PF, Hozack WJ. *Why are total knee arthroplasties failing today?* Clin Orthop Relat Res 404, 7-13, 2002.
- [38]. Hirakawa K, Bauer TW. *Characterization of debris adjacent to failed knee implants of 3 different designs*. Clin Orthop 331, 151-58, 1996.
- [39]. Hirakawa K, Bauer TW. *Comparison and quantification of wear debris of failed total hip and total knee arthroplasty*. J Biomed Mater Res 31, 257-63, 1996.
- [40]. Margevicius KJ, Bauer TW. *Isolation and characterization of debris in membranes around total joint prostheses*. J Bone Joint Surg Am 76, 1664-75, 1994.
- [41]. Tipper JL, Ingham E. *Quantitative comparison of polyethylene wear debris. Wear rate and head damage in retrieved hip prostheses*. Trans Orthop Res Soc, 22-335, 1997.
- [42]. Collier JP, Mayor MB. *Analysis of the failure of 122 polyethylene insert from uncemented tibial knee components*. Clin Orthop Relat Res 273, 232-242, 1991.
- [43]. McKellop HA, Campbell P. *The origin of submicron polyethylene wear debris in total hip arthroplasty*. Clin Orthop Relat Res 311, 3-20, 1995.
- [44]. Tranner MG, Whiteside LA. *Effect of polyethylene quality on wear in total knee arthroplasty*. Clin Orthop Relat Res 317, 83-88, 1995.
- [45]. Won CH, Rohatgi S. *Effect of resin type and manufacturing method on wear of polyethylene tibial components*. Clin Orthop Relat Res 376, 161-71, 2000.
- [46]. Berzins A, Jacobs JJ. *Surface damage in machined ram-extruded and net-shape molded retrieved polyethylene*. J Bone Joint Surg Am 84, 1534-40, 2002.

- [47]. TK Fehring. *Early failures in total knee arthroplasty*. Clin Orthop Relat Res, 392, 2001.
- [48]. S Agarwal. *Osteolysis - basic science, incidence and diagnosis*. Cur Orthop 18, 220 - 31, 2004.
- [49]. Mulroy WF, Estok DM. *Total hip Arthroplasty with use of so-called second-generation cementing technique: a fifteen year average follow-up study*. J Bone Joint Surg AM 77, 1845-52, 1995.
- [50]. Peters G, Schumacher-Perdreau F. *Aseptic prosthetic hip loosening-a chronic polymer associated infection by coagulase-negative staphylococci?* Zentralbl Bakteriол Suppl 21, 329-31, 1991.
- [51]. MP Gispert, AP Serro. *Wear of ceramic coated metal-on-metal bearings used for hip replacement*. Wear 263(7), 1060-65, 2007.
- [52]. D Beckel, A Bieberle-Hutter. *Thin films for micro solid oxide fuel cells*. J Power Sources 173, 325-45.2007.
- [53]. S K Pandey, O P Thakur. *Structural and optical properties of YSZ thin films grow by PLD technique*. J Surf Sci 257, 6833-36, 2011.
- [54]. Howcroft B, Head M. *Bearing surfaces in the young patient: out with the old and in with the new?* Current Orthop 22, 3, 177-84, 2008.
- [55]. Heisel C, Silva M. *Bearing surface options for total hip replacement in young patients*. J Bone J Surgery 85-A, 7, 1366-79, 2003.
- [56]. D Dowson, V Wright. *An Introduction to the Bio-mechanic of Joints and Joint Replacement*. 198.
- [57]. Richard Brand A. *Joint Contact Stress: A reasonable surrogate for biological processes?*, Iowa Orthop J 25, 82-94, 2005.
- [58]. W A Hodge, R S Fuan. *Contact pressures in the human hip joint measured in vivo*. Biophysics 83, 2879-83, 1986.
- [59]. Gordon R Plank, Daniel M. *Contact Stress Assessment of Conventional and Highly Crosslinked Ultra High Molecular Weight Polyethylene Acetabular Liners With Finite Element Analysis and Pressure Sensitive Film*. J Biomed Mater Research 80B-1, 1-10, 2006.
- [60]. Fukubayashi T, Kurosawa H. *The contact area and pressure distribution pattern of the knee. A study of normal and osteoarthrotic knee joints*. Acta Othop Scand 51, 871-79, 1980.
- [61]. Kettelkamp DB, Jacobs AW. *Tibiofemoral contact area – determination and implications*. J Bone Joint Surg 54, 349-56, 1972.

- [62]. Kuster MS, Wood GA. *Joint load consideration in total knee replacements*. J Bone Joint Surg 79, 109-13, 1997.
- [63]. Szivek JA, Anderson PL. *Average and peak contact stress distribution evaluation of total knee arthroplasties*. J Arthroplasty 11, 952-63, 1996.
- [64]. Dowson D. *A comparative study of the performance of metallic and ceramic femoral head components in total replacements hip joint*. Wear 190, 311-20, 1995.
- [65]. Medley JB, Bobyn JD. *Elastohydrodynamic lubrication and wear of metal-on-metal hip implants*. World tribology forum in arthroplasty, Bern, 125-36, 2001.
- [66]. Dowson D. *New joints for the Millennium: wear control in total replacements hip joint*. Proc Inst Mech Eng 215, 335-58, 2001.
- [67]. CSM Instruments website. <http://www.csm-instruments.com/en/Tribometer>.
- [68]. Prosim Knee Simulator. <http://www.prosim.co.uk/knee1.php>.
- [69]. Sensor Product Inc. website. <http://www.sensorprod.com/index.php>.
- [70]. Huang X, A A Pelegri. *Finite Element Analysis on Nanoindentation with friction contact at interface of film/substrate*. J Compos Sci Technol 67, 1311-19, 2007.
- [71]. Tunis J, Wang X. *Experimental and numerical investigation into the adhesion of PVD coatings on Minting Die*. 13th international Conference on fracture, China, 2013.
- [72]. S J Bull. *Nanoindentation of coatings*. J Physics D 38, 393-413, 2005.
- [73]. Liu H, Polak M. *A practical approach to modeling time-dependent nonlinear creep behavior of polyethylene for structural applications*. Poly Eng Sci 48, 160-67, 2008.
- [74]. *Getting Started Abaqus, Interactive Edition 6.14, 12.8 "Abaqus/Standard 3D example: shearing of a lap joint"*.
- [75]. Keshavarz M, Idris M H. *Mechanical properties of stabilized zirconia nanocrystalline EB-PVD coating evaluated by micro and nano indentation*. J Adv Cer 2(4), 333-40, 2013.
- [76]. M Bianchi, N Lopomo, A Russo. *Pulsed plasma deposition of zirconia thin films on UHMWPE: proof of concept of a novel approach for joint prosthetic implants*. J Mat Chem B, 310-318, 2013.
- [77]. A Portinha, V Teixeira. *Mechanical properties of ZrO₂-Al₂O₃ nanostructured PDV coatings evaluated by nanoindentation*. J Adv Cer 2(4), 333-40, 2013.
- [78]. Steven M K. *UHMWPE Biomaterials Handbook, 2nd edition*, Elsevier Editor, 2011.

