

Valutazione della rugosità e del comportamento elettrochimico del titanio in ambiente biologico

T. Monetta, A. Acquesta, F. Bellucci

L'utilizzo, oramai diffuso, del titanio in campo biomedico nasce dall'eccellente biocompatibilità, conferita dalla capacità di ricoprirsi spontaneamente di uno strato di ossido che passiva il metallo. Diversi studi hanno dimostrato che i trattamenti superficiali possono migliorare la risposta biologica e la resistenza a corrosione degli impianti. In questo lavoro è stato studiato l'effetto di trattamenti superficiali di sabbiatura e mordenzatura con HF sul comportamento elettrochimico in ambiente biologico e sulla rugosità di due tipologie di titanio commercialmente puro, Ti grado 2 e Ti grado 4. L'analisi dei dati ottenuti a seguito della caratterizzazione elettrochimica ha consentito di evidenziare che, per entrambe le leghe, la densità di corrente di passività aumenta al crescere della durata del trattamento di sabbiatura. Un minore aumento è stato riscontrato nei campioni soggetti a sabbiatura e successiva mordenzatura. Da ciò si deduce che la variazione di superficie specifica indotta dalla sabbiatura è parzialmente annullata dal trattamento chimico. Il valore della corrente di passività è stato utilizzato per valutare l'entità dell'incremento della superficie reale dei campioni. Le prove di rugosità hanno mostrato che se il processo di sabbiatura produce una superficie con un gran numero di picchi, il trattamento di mordenzatura con HF tende a livellare la superficie attenuando tali picchi. I trattamenti di sabbiatura e mordenzatura, soli o combinati, modificano notevolmente la superficie dei campioni e l'entità di tale modifica differisce secondo la tipologia di lega e la durata del trattamento di sabbiatura. Infine, è stato proposto l'utilizzo di quattro parametri di rugosità per caratterizzare una superficie trattata.

Parole chiave: Titanio e sue leghe - Trattamenti superficiali - Corrosione - Rugosità

INTRODUZIONE

Il titanio e le sue leghe sono utilizzati per applicazioni biomediche in una ampia gamma di dispositivi, dagli impianti e protesi ortopediche e dentali, alle valvole cardiache. È noto che la peculiarità delle leghe di titanio è quella di ricoprirsi di uno strato di ossido che si forma spontaneamente quando il materiale è in contatto con l'aria. L'ossido, particolarmente stabile, aderente e "self-healing", conferisce al titanio una elevata resistenza a corrosione del titanio e contribuisce alla sua eccellente biocompatibilità.

I requisiti clinici per il successo di un impianto sono molto stringenti. L'impianto deve svolgere la funzione per la quale è stato progettato ed evitare danni all'ambiente biologico nel quale è inserito. Una delle caratteristiche più importanti di uno specifico impianto è quindi la sua capacità di creare una interfaccia con i tessuti vivi del corpo. Ciò che accade è un aspetto di grande rilevanza, poiché i fenomeni che si verificano sulla superficie dell'impianto possono de-

terminare il suo successo o il fallimento. La risposta biologica all'interfaccia tra l'impianto e i tessuti è strettamente connessa alle proprietà superficiali dell'impianto stesso: per migliorare il legame interfacciale è necessario creare una superficie rugosa o porosa.

Diversi trattamenti superficiali sono stati proposti al fine di garantire una determinata topografia e composizione chimica superficiale. Si fa riferimento in particolare a metodi volti a modificare la rugosità [1], oppure a conferire un effetto antibatterico alle superfici [2], e ancora a favorire la formazione di nanostrutture sugli impianti [3]. Un valido studio degli effetti dei trattamenti superficiali del Ti in applicazioni biomediche è stato condotto da Ding et al. [4], mentre un'analisi più approfondita è riportata nel libro [1] o nel brevetto [5]. Molti articoli mostrano che i trattamenti di tipo fisico e/o chimico, avendo un diretto riscontro sulla rugosità di impianti in titanio, influenzano sia la velocità di osteo-integrazione sia le proprietà biomeccaniche [6-8].

Il presente lavoro si propone di confrontare l'effetto di un trattamento fisico, come quello di sabbiatura, e/o di un trattamento chimico con acido fluoridrico del Ti grado 2 (Ti Gr2) e Ti grado 4 (Ti Gr4) sul comportamento elettrochimico in ambiente biologico e sulla rugosità dei dispositivi. In letteratura sono presenti diversi lavori relativi allo studio del comportamento elettrochimico delle leghe di titanio in

T. Monetta, A. Acquesta, F. Bellucci

*Dipartimento di Ingegneria Chimica,
dei Materiali e della Produzione Industriale
Università degli Studi di Napoli "Federico II"
Piazzale Tecchio 80, 80125 Napoli*

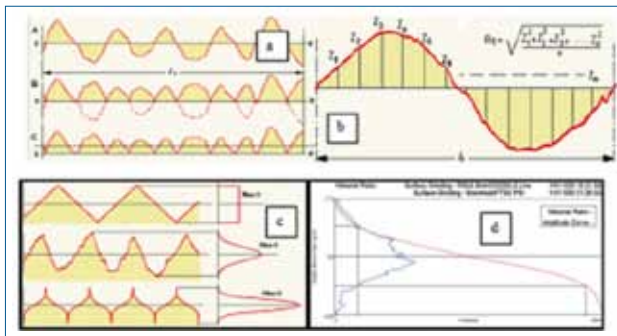


Fig. 1 - Visualizzazione grafica del modo di calcolare i parametri di rugosità.

Fig. 1 - The way to calculate the roughness parameters.

ambiente biologico a seguito di vari tipi di modifiche superficiali [9-16], ma in essi non è riportato uno studio sistematico dell'effetto della durata del trattamento di sabbiatura e del successivo trattamento con acido fluoridrico. Questo aspetto è di notevole rilevanza al fine di individuare la durata ottimale della sabbiatura e di confrontare tra loro i risultati ottenuti su leghe di titanio di composizione diversa e comunemente utilizzate per la produzione di protesi.

D'altra parte i parametri di rugosità, vengono suddivisi in parametri di ampiezza, di superficie, di volume e spaziali-ibridi-funzionali. Nel presente lavoro si propone di utilizzarne quattro che, a nostro parere, definiscono compiutamente lo stato della superficie. È noto che la rugosità media R_a , o la rugosità superficiale media S_a , è il parametro più utilizzato nella caratterizzazione di superfici ruvide [17-23]. È altresì noto che esso, da solo, non fornisce una caratterizzazione completa della superficie. In questo lavoro si è scelto di utilizzare i parametri di ampiezza S_q , S_{ku} e S_{sk} , estensione superficiale dei parametri lineari, più noti R_q , R_{ku} e R_{sk} , di cui si riporta brevemente il significato, come da norma ISO di riferimento [24].

Come accennato la rugosità media R_a , da sola, non fornisce sufficienti informazioni riguardo al profilo di superficie, infatti topografie diverse potrebbero determinare lo stesso valore di R_a [25-29], nel contempo i parametri, S_q , S_{ku} e S_{sk} , sono quelli più facilmente "intelligibili" anche a studiosi che non abbiano particolari competenze nel settore specifico.

Un metodo per visualizzare il valore di R_a (scostamento medio aritmetico del profilo) è rappresentato nella figura 1a. Partendo dal grafico A, una linea XX media è tracciata nell'intervallo di misura, le porzioni del profilo nella

lunghezza di campionamento e sotto la linea media, sono invertite e collocate sopra la linea, grafico B. R_a è la linea, nel grafico C, ottenuta come media dei valori misurati.

Lo scarto quadratico medio, R_q , del profilo dalla linea media (fig.1b) è, matematicamente, la radice quadrata della media di tutti i valori delle altezze misurate elevati al quadrato. La Curtosi, R_{ku} , (fig. 1c) è una misura della distribuzione delle altezze del profilo. Una superficie con distribuzione delle altezze perfettamente casuale ha R_{ku} pari a 3. Più i valori si distanziano da 3, tanto meno l'andamento è "random" e tanto più la superficie presenta caratteristiche di ripetitività. Il coefficiente R_{sk} (skewness) (fig. 1d) è una misura della simmetria del profilo rispetto alla linea media. Il parametro risulta fortemente influenzato dalla presenza di valli e picchi isolati. Un valore di R_{sk} vicino allo zero rivela che il profilo della superficie ha una distribuzione uniforme di picchi e di valli.

MATERIALI E METODI

La composizione chimica delle leghe Ti Gr2 e Ti Gr4, entrambe di grado medicale, utilizzate in questo lavoro, è riportata nella tabella 1.

La diversa composizione chimica del materiale influenza le sue proprietà chimiche e fisiche, come ad esempio la microdurezza Vickers (quella del Ti Gr2 è dell'ordine di 130-180 HV mentre quella del Ti Gr4 è di circa 250-280 HV), allo stesso modo variano anche altre proprietà meccaniche (tab.1).

In questo lavoro sono state esaminate quattro diverse tipologie di campioni, di forma cilindrica, con diametro pari a 6 mm e lunghezza pari a 20 mm, ricavati dalle barre utilizzate per la produzione di impianti dentali. In particolare sono stati analizzati campioni tal quali (denominati "liscio"), campioni sabbiati per tempi differenti (denominati "sabXmin", con X durata del trattamento), campioni lisci soggetti a successiva mordenzatura (liscio+HF) e campioni sabbiati e mordenzati (sabXmin+HF). La sabbiatura [30-32] dei campioni è stata eseguita utilizzando particelle di TiO_2 (diametro medio 250 micrometri) in un dispositivo dotato di un ugello di diametro pari a 2 mm. La distanza tra il supporto del campione e l'ugello è pari a 100 mm, la caduta di pressione attraverso l'ugello è di 5 atm, la durata del processo è stata variata da 1, 2, 4 e 8 minuti. In genere, gli acidi maggiormente utilizzati per un trattamento di mordenzatura su impianti biomedici sono HF, HCl e HNO_3 . Essendo HF più attivo sull'ossido di titanio, il trattamento di mordenzatura è stato eseguito immergendo i campioni in una soluzione

Tipo di lega	N	C	H	O	Fe	Durezza Vickers HV	Carico di snervamento N/mm ²	Carico di rottura N/mm ²	Allungamento
Ti Gr2	0,03	0,10	0,01	0,25	0,30	130-180	275	345	20%
Ti Gr4	0,05	0,10	0,01	0,40	0,50	250-280	485	550	15%

Tab. 1 - Composizione chimica e proprietà meccaniche di Ti Gr2 e Ti Gr4.

Tab. 1 - Chemical composition and mechanical properties of Ti Gr2 e Ti Gr4

acquosa al 2% in peso di acido fluoridrico (ottenuta dal reagente al 48% in peso, Sigma Aldrich) a temperatura ambiente, per 20 secondi, con miscelazione lenta.

Misure elettrochimiche

Al fine di valutare l'effetto dei trattamenti superficiali di sabbiatura e/o mordenzatura sul comportamento elettrochimico dei materiali testati, sono state eseguite prove di polarizzazione potenziodinamica in una soluzione di Hank (H6648, Sigma Aldrich), la cui composizione simula i fluidi corporei. Le misure elettrochimiche sono state eseguite utilizzando un potenziostato Solartron 1287 accoppiato a una convenzionale cella elettrolitica a tre elettrodi, impiegando come controelettrodo un elettrodo al platino e un elettrodo al calomelano (SCE) come elettrodo di riferimento. Prima di essere sottoposti alle prove elettrochimiche, i provini sono stati preventivamente sgrassati in bagno ultrasonico di etanolo a 30° C per un tempo di 10 minuti. Successivamente si è fissata una superficie di prova pari a 2,8 cm² mediante l'utilizzo di uno smalto isolante. Dopo misure di Open Potential Circuit (OCP) condotte per 60 minuti, con una velocità di acquisizione di 3pt/sec, le curve di polarizzazione potenziodinamiche sono state registrate partendo da un potenziale di -50mV fino a +1500 mV rispetto all'OCP. La velocità di scansione per tali prove è stata di 0.3mV/s. Tutte le misure elettrochimiche, sono state eseguite a temperatura ambiente, in condizioni statiche ed in ambiente aerato. Per ogni condizione di prova sono stati testati tre campioni.

Misure di rugosità

È ben noto che le misure di micro-rugosità richiedono di essere filtrate per eliminare qualsiasi contributo dovuto alla macro-rugosità e/o per la conformazione del dispositivo in prova (il campione può non essere perfettamente piano). Per cercare di ridurre questi tipi di imprecisione, i campioni cilindrici sono stati lavorati in modo da ottenere superfici piane, come riportato in figura 2a. Per evitare la rotazione dei campioni durante le misure di rugosità, i campioni "trattati" vengono inseriti nelle capsule riempite di resina a freddo, lasciata asciugare per 24h, senza alterare successivamente la superficie da analizzare (fig. 2b). Le misure di rugosità 3D sono state condotte a temperatura ambiente utilizzando un rugosimetro Talysurf S3F prodotto dalla Taylor Hobson. La superficie di campionamento è stata fissata pari a 5 mm² (acquisendo 4 punti/micron); su ogni campione sono state eseguite tre misure e per ogni condizione di lavoro sono stati testati tre campioni.

SEM

Le modifiche superficiali indotte dai trattamenti di sabbiatura e/o mordenzatura sono state osservate utilizzando un microscopio elettronico a scansione (SEM) Leica S 440.

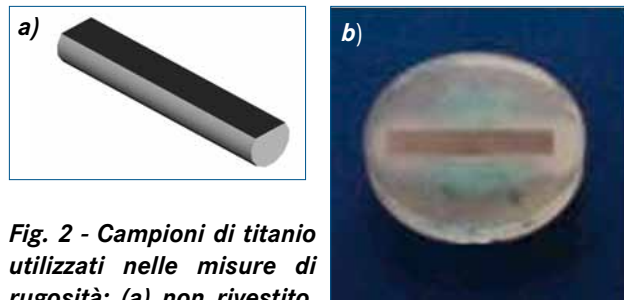


Fig. 2 - Campioni di titanio utilizzati nelle misure di rugosità: (a) non rivestito, (b) incapsulato nella resina epossidica.

Fig. 2 - Titanium samples used for roughness measurements: (a) uncoated, (b) encapsulated in epoxy resin.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Misure Elettrochimiche

L'analisi dei dati sperimentali mostrati nelle figure successive, si basa sull'ipotesi che lo strato di ossido, formatosi spontaneamente all'aria, sia non solo della stessa composizione e struttura cristallografica, ma anche dello stesso spessore per tutti i provini oggetto di indagine, ovvero che venga influenzata solo la cinetica di formazione dell'ossido. Quindi dopo un tempo sufficientemente lungo (la letteratura riporta che la cinetica di formazione dell'ossido è molto veloce [33]) lo spessore, la composizione chimica e la struttura cristallina è la medesima nei casi studiati, di conseguenza la differente risposta elettrochimica del materiale è da attribuire solo all'estensione della superficie." Dai dati riportati in fig. 4a, relativi ai campioni TiGr2, si nota che la zona in cui il materiale si mantiene attivo è abbastanza estesa, la forma che assume la curva è quella tipica dei materiali con comportamento attivo-passivo[34]. Si nota ancora che le correnti di passività, i_p , aumentano nel passare dal provino liscio a quelli sabbiati. In particolare, le i_p rimangono sostanzialmente le stesse per i provini sabbiati per $t=1-2-4$ minuti, e aumentano per la durata del trattamento di sabbiatura pari a 8 minuti. Avendo ipotizzato che lo spessore del film d'ossido è il medesimo per tutti i campioni, l'incremento della densità di corrente i_p è da attribuirsi esclusivamente alla variazione delle superfici reali dei provini prodotta dal processo di sabbiatura.

Il successivo trattamento chimico di immersione in HF determina una variazione dei potenziali di corrosione, E_{corr} , come mostrato in figura 4b, in particolare per il campione "liscio+HF", che presenta un valore del potenziale pari a -409 mV. È inoltre evidente che i valori dei potenziali di passività, E_p , in seguito al trattamento acido subiscono una notevole riduzione, mostrando valori di circa -100mV, con conseguente notevole incremento della zona di passività del materiale, in questo caso le curve potenziodinamiche non presentano la doppia gobba tipica dei materiali attivo-passivi probabilmente a causa della maggiore omogeneità della superficie. Per quanto riguarda la densità di corrente di passività, i_p , il campione "liscio+HF" presenta un valore di i_p maggiore rispetto al campione "liscio", indice del fatto che, nelle ipotesi fatte, il solo trattamento acido comporta un aumento dell'estensione della superficie. Inoltre, se la

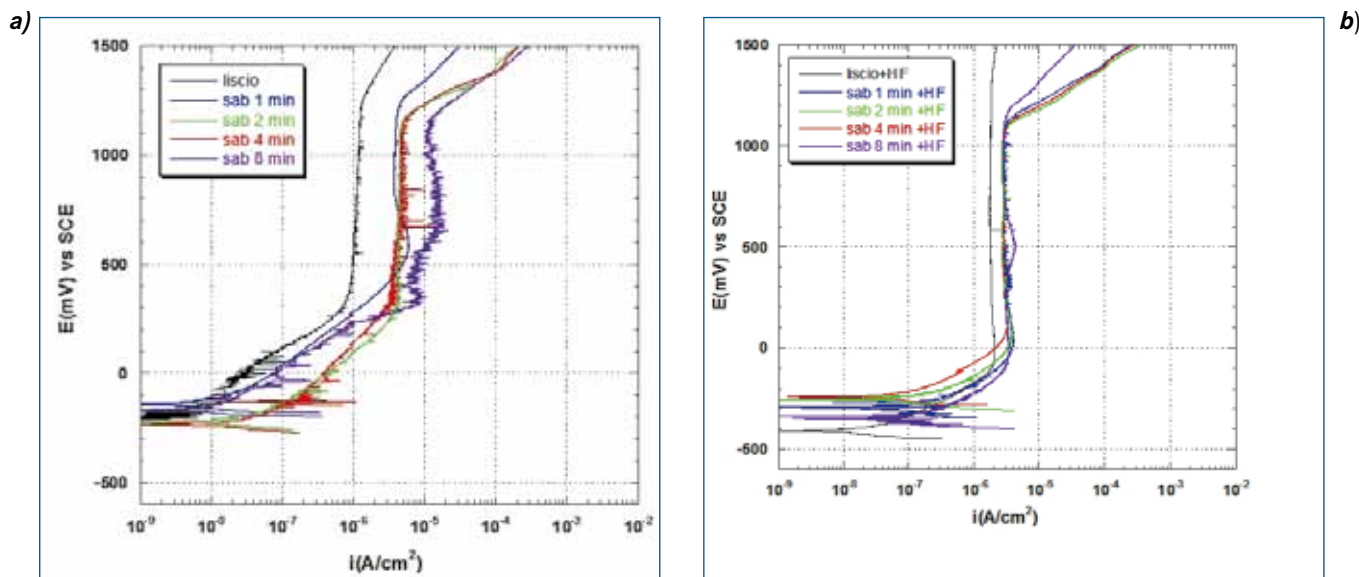


Fig. 3 - Curve di polarizzazione potenziodinamiche per il campione TiGr2: (a) dopo trattamento di sabbiatura, (b) dopo trattamento di sabbiatura e/o mordenzatura.

Fig. 3 - Polarization curves of TiGr2 sample: (a) after sandblasting treatment, (b) after sandblasting and /or etching treatments.

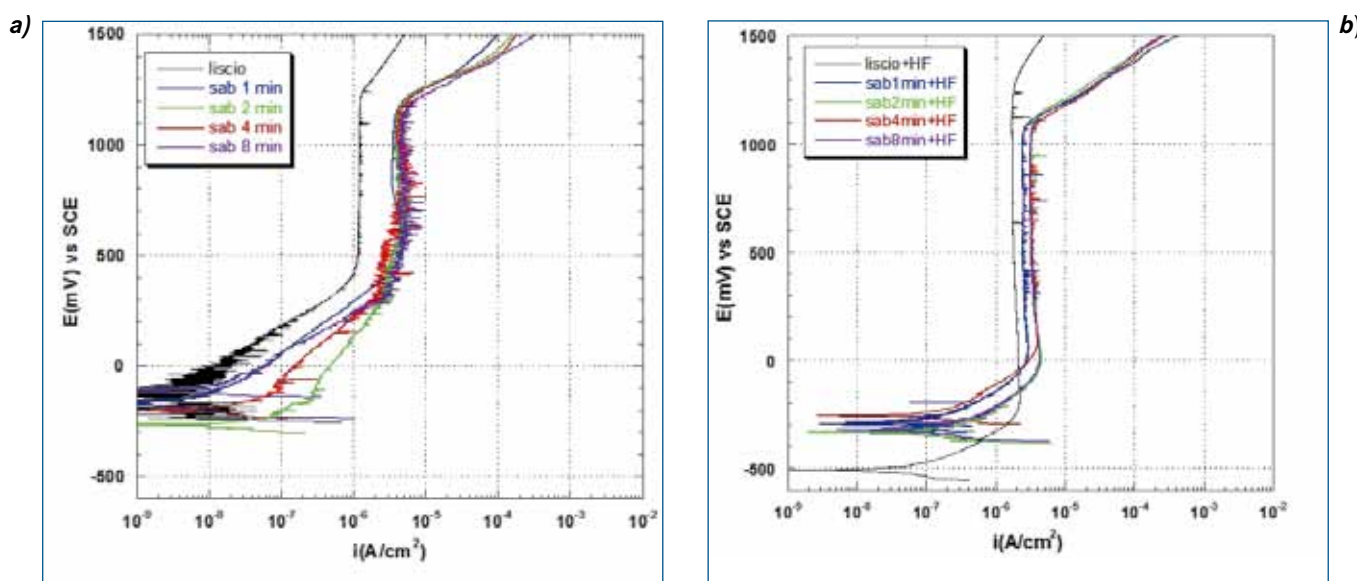


Fig. 4 - Curve di polarizzazione potenziodinamiche del campione Ti Gr4: a) dopo trattamento di sabbiatura, b) dopo trattamento di sabbiatura e/o mordenzatura

Fig. 4 - Polarization curves of Ti Gr4 sample: a) after sandblasting treatment, b) after sandblasting and /or etching treatments.

durata del trattamento di sabbiatura influisce profondamente sulle i_p , i dati raccolti sui campioni sabbiati e mordenzati, mostrano un valore della i_p praticamente costante. Questo implica che il trattamento in HF tende a influenzare quello di sabbiatura con maggiore effetto sui campioni sabbiati per tempi più lunghi, riducendo la variazione di superficie specifica prodotta dalla sabbiatura stessa. Un tentativo di valutare l'estensione della superficie reale, a seguito del trattamento di sabbiatura e/o di mordenzatura, è stato fatto ipotizzando che, se lo spessore dell'ossido

è lo stesso su tutti i campioni, se è applicato il medesimo potenziale, trattandosi dello stesso tipo di materiale, la differenza della i_p non può che essere dovuta, esclusivamente, a una differenza tra le aree reali dei campioni. Utilizzando quindi la formula seguente:

$$S_m = \frac{i_s}{i_t} S_g \quad (1)$$

dove i_s è la densità di corrente di passività del provino sabbiato e/o mordenzato e i_t la densità di corrente di passività

Ti Gr2						
	OCP (mV)	E_p (mV)	i_p (A/cm ²)	Sg (cm ²)	Sm(cm ²)	%ΔS
liscio	-196	380	1,15*10 ⁻⁶	2,828	2,828	0
sab 1 min	-135	495	3,78*10 ⁻⁶	2,828	9,295	228
sab 2 min	-220	290	4,40*10 ⁻⁶	2,828	10,82	282
sab 4 min	-235	320	4,82*10 ⁻⁶	2,828	11,853	319
sab 8 min	-168	336	1,44*10 ⁻⁵	2,828	35,411	1152
liscio+HF	-409	-65	1,75*10 ⁻⁶	2,828	4,303	52
sab 1 min +HF	-293	36	2,81*10 ⁻⁶	2,828	6,910	144
sab 2 min +HF	-260	85	2,77*10 ⁻⁶	2,828	6,812	141
sab 4 min +HF	-242	112	2,89*10 ⁻⁶	2,828	7,107	151
sab 8 min +HF	-332	-38	2,87*10 ⁻⁶	2,828	7,058	150

Tab. 2 - Caratteristiche elettrochimiche e geometriche di Ti Gr2

Tab. 2 - Geometric and electrochemical characteristics of TiGr2.

Ti Gr4						
	OCP (mV)	E_p (mV)	i_p (A/cm ²)	Sg (cm ²)	Sm(cm ²)	%ΔS
liscio	-264	431	1,20*10 ⁻⁶	2,828	2,828	0
sab 1 min	-177	480	3,42*10 ⁻⁶	2,828	8,059	185
sab 2 min	-261	338	3,98*10 ⁻⁶	2,828	9,379	232
sab 4 min	-198	333	4,55*10 ⁻⁶	2,828	10,723	279
sab 8 min	-107	316	5,06*10 ⁻⁶	2,828	11,924	322
liscio+HF	-507	-190	1,73*10 ⁻⁶	2,828	4,077	44
sab 1 min +HF	-295	61	2,40*10 ⁻⁶	2,828	5,656	100
sab 2 min +HF	-332	13	3,10*10 ⁻⁶	2,828	7,306	158
sab 4 min +HF	-256	102	3,18*10 ⁻⁶	2,828	7,494	165
sab 8 min +HF	-320	15	3,13*10 ⁻⁶	2,828	7,376	161

Tab. 3 - Caratteristiche elettrochimiche e geometriche di Ti Gr4

Tab. 3 - Geometric and electrochemical characteristics of TiGr4

del campione tal quale, è stato possibile valutare il valore dell'area misurata, S_m , che è diversa dall'area "geometrica", S_g . Inoltre, questi dati hanno consentito di stimare l'incremento dell'area dei campioni, %ΔS, come riportato nella tabella 2.

Dai dati riportati si evince che esiste una sostanziale differenza di S_m tra i vari campioni. In particolare all'aumentare della durata del trattamento di sabbiatura, l'estensione dell'area diventa sempre più rilevante. La mordenzatura acida tende, invece, ad annullare gli effetti procurati dalla sabbiatura.

Anche nel caso della lega Ti Gr4 (fig. 4a), si nota che la variazione della densità delle correnti di passività, i_p , è notevole fra il campione liscio e quelli sabbiati, ma, in questo caso, non si riscontra una differenza sostanziale tra i campioni sabbiati. Ciò è dovuto al fatto che il Ti Gr4 ha una maggiore durezza rispetto al Ti Gr2 e per tale motivo risente meno del processo di sabbiatura.

Il comportamento del Ti Gr4, a seguito del trattamento chimico di immersione in HF, è analogo a quello mostrato dal Ti Gr2. La mordenzatura acida comporta piccole variazioni dei potenziali di corrosione, E_{corr} , come mostrato in figura 4b, ad eccezione del campione "liscio+HF", che presenta un valore del potenziale, pari a -507mV e un incremento

del tratto di passività del materiale. Anche in questo caso, per quanto riguarda le densità di corrente di passività, i_p , il campione "liscio+HF" presenta delle i_p superiori rispetto al campione "liscio", indice del fatto che anche il solo trattamento acido comporta un'estensione della superficie; la durata del trattamento di sabbiatura influisce sulle i_p , ed il successivo trattamento di mordenzatura ne mitiga gli effetti.

Le caratteristiche elettrochimiche e geometriche dei campioni sono riportate in tabella 3.

Misure di rugosità

Le misure di rugosità hanno consentito, attraverso l'utilizzo dei parametri S_a , S_q , S_{ku} e S_{sk} , di ottenere una valutazione quantitativa degli effetti procurati dai trattamenti superficiali. In tabella 4 sono riportati i valori dei parametri citati.

Dall'analisi dell'istogramma riportato in figura 5a, è possibile osservare che per il campione Ti Gr4 i valori di rugosità media, S_a , sono mediamente minori, a parità della durata del processo di sabbiatura, di quelli ottenuti per il campione TiGr2, a causa della maggiore durezza del Ti Gr4 rispetto al Ti Gr2. In particolare, per il campione Ti Gr4, nel passare dal campione liscio ai campioni sabbiati si rileva

Campione	Sa (μm)		Sq (μm)		Sku		Ssk	
	Ti Gr 2	Ti Gr 4	Ti Gr 2	Ti Gr 4	Ti Gr 2	Ti Gr 4	Ti Gr 2	Ti Gr 4
liscio	0,340	0,220	0,424	0,269	2,73	2,76	-0,214	-0,336
sab 1 min	1,28	1,41	1,63	1,79	3,38	3,33	-0,148	-0,145
sab 2 min	1,29	1,09	1,64	1,41	3,36	3,67	-0,151	-0,091
sab 4 min	1,56	1,02	1,96	1,36	3,18	3,77	-0,010	0,006
sab 8 min	1,74	1,08	2,21	1,39	3,28	3,56	0,050	0,008
liscio + HF	0,530	0,290	0,608	0,367	1,95	2,54	0,114	0,110
sab 1 min + HF	1,23	1,24	1,57	1,65	3,46	3,93	-0,22	-0,201
sab 2 min + HF	1,18	1,10	1,51	1,43	3,76	3,42	-0,209	-0,193
sab 4 min + HF	1,47	1,01	1,95	1,29	3,70	3,57	-0,140	-0,130
sab 8 min + HF	1,64	1,06	2,07	1,36	3,21	3,55	-0,060	-0,149

Tab. 4 - Valori assunti dai parametri di rugosità Sa, Sq, Sku e Ssk, relativi ai campioni Ti Gr2 e Ti Gr4 ottenuti nelle varie condizioni sperimentali adottate.

Tab. 4 - Values of roughness parameters Sa, Sq, Sku e Ssk of Ti Gr2 and Ti Gr4.

un incremento di Sa che si attenua all'aumentare della durata del trattamento di sabbiatura, fino ad un valore quasi costante, anche se inferiore al valore mostrato dal campione "sab 1min". Analogamente, dopo il trattamento in HF si misura un incremento di Sa nel passare dal campione liscio ai campioni sabbiati e mordenzati, che si porta ad un valore costante, pur variando la durata del processo di sabbiatura; indice del fatto che l'effetto del trattamento acido ha un minor effetto sul Ti Gr4 quando confrontato con il campione non sabbiato.

In fig. 5b sono riportati i valori del parametro Sq (radice quadrata del valore medio degli scostamenti dal piano medio). Sq è un parametro che può essere utilizzato per amplificare l'effetto dovuto alla presenza di picchi e valli profonde; in questo caso Sq non differisce sostanzialmente dal comportamento Sa, per entrambe le tipologie di leghe, ciò implica che, in media, non ci sono, sulla superficie dei campioni valli molto profonde o picchi molto elevati.

Il parametro Sku permette l'analisi della forma dei picchi della superficie analizzata, se $Sku = 3$, la distribuzione della forma dei picchi è assimilabile a quella gaussiana. Come si può vedere dalla fig. 6a, per entrambe le tipologie di lega, i campioni "liscio" e "liscio+HF" mostrano un valore di $Sku < 3$, mentre tutti i campioni sabbiati e sabbiati/mordenzati presentano un valore di $Sku > 3$, ciò significa che la forma dei picchi cambia completamente dopo il trattamento di sabbiatura. I campioni sabbiati, d'altra parte, mostrano un cambiamento della forma dei picchi a seconda della durata del trattamento, ma, l'attacco acido sembra essere più efficace su Ti Gr2 anziché su Ti Gr4, come già verificato in precedenza.

Infine viene analizzato il parametro Ssk (fig.6b), che, come detto, è una misura della simmetria del profilo in relazione alla sua linea media. Se questo parametro assume valori negativi, la superficie presenta una distribuzione di rugosità con più valli che picchi, al contrario se risulta positiva. Come riportato nella letteratura medica [35], le superfici con Ssk negativi sono preferibili dal momento che l'interazione tra impianto e tessuti è più efficace e riduce i periodi di riabilitazione. I valori di Ssk risultano di notevole interesse, dal momento che evidenziano come la durata del trattamento di sabbiatura influisce sulla microtopografia della superficie. Infatti Ssk mostra valori negativi per tutti i

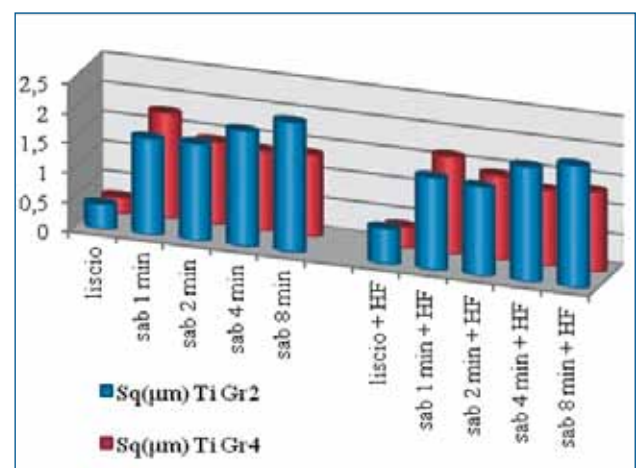
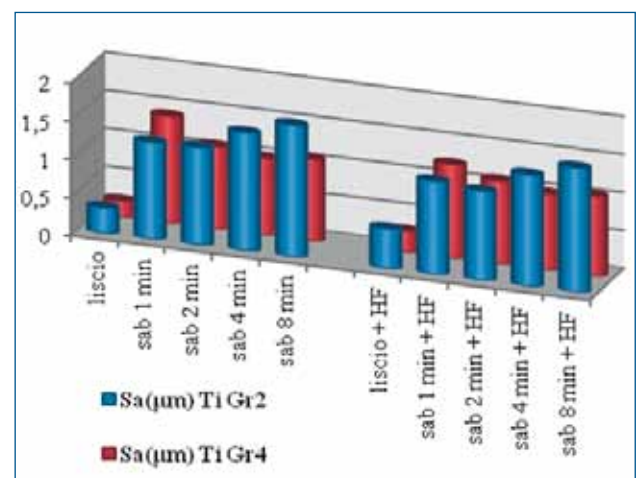


Fig. 5 - Valutazione del parametro Sa(a) e Sq(b) per i campioni Ti Gr2 e Ti Gr4 a valle dei vari trattamenti subiti.

Fig. 5 - Evaluation of Sa(a) and Sq(b) parameters for the samples Ti Gr2 and Ti Gr4 after the treatments.

campioni, a meno dei campioni Ti Gr2 e Ti Gr4 mordenzati e di quelli Ti Gr2 sabbiati per più di 4 minuti, che mostrano un $Ssk > 0$. Aumentando, quindi, la durata del trattamento di sabbiatura si determina un aumento dei valori Ssk, ossia del numero dei picchi (rispetto alle valli) sulla superficie. Inoltre si nota che l'azione dell'acido sui campioni sabbiati provoca la riduzione di altezza dei picchi (come si è visto discutendo i risultati relativi al parametro Sa), ma nel contempo ne aumenta il numero come dimostrano i valori negativi di Ssk, sia per Ti Gr2 che per Ti Gr4. La mordenzatura sui campioni lisci, invece, induce numerosi picchi, mostrando valori positivi di Ssk, per ambedue le tipologie di lega (campione "liscio+HF", tab. 4).

SEM

Le immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM) confermano i risultati ottenuti e dalla caratterizzazione elettrochimica e dalle prove di rugosità. In particolare, i campioni Ti Gr2 e Ti Gr4 "liscio" (fig. 7a e 7b, rispettivamente), mostrano una superficie abbastanza "flat", anche se il campione Ti Gr2 presenta alcune "valli" a causa dei processi di produzione. Come già riscontrato nelle prove elettrochimiche, il trattamento di mordenzatura altera la morfologia della superficie piana producendo molti picchi (fig. 7c e fig. 7d). La topografia, invece, creata dal trattamento di sabbiatura è decisamente più rugosa, rispetto alla sola mordenzatura, come mostrato in fig. 7e e 7g ("sab 1 min" Ti Gr2 e "sab 8 min" Ti Gr2, rispettivamente); dalle micrografie SEM, però, non si può valutare l'effetto della durata del trattamento di sabbiatura e della successiva mordenzatura.

CONCLUSIONI

In questo lavoro è stata analizzata l'influenza di trattamenti superficiali di leghe di titanio, ampiamente utilizzate per la realizzazione di impianti dentali, sul comportamento elettrochimico in una soluzione che simula un fluido biologico e sulla rugosità e si è valutato quali parametri di rugosità sono sufficienti per definire l'interazione ottimale tra impianto e tessuto. Le principali conclusioni del lavoro possono essere riassunte come segue:

- Le prove elettrochimiche hanno evidenziato che (i) la durata del trattamento di sabbiatura influenza profondamente l'estensione della superficie reale del materiale e quindi le correnti di passività; (ii) l'effetto della mordenzatura acida è opposto sui campioni sabbiati rispetto ai lisci in quanto si nota, sui primi, una diminuzione della superficie specifica del campione.
- Le misure di rugosità hanno evidenziato un diverso comportamento delle due leghe a seguito del trattamento di sabbiatura: infatti, mentre per Ti Gr2 si ha un incremento della rugosità, Sa, all'aumentare della durata del trattamento di sabbiatura, per il Ti Gr4, la rugosità, Sa, raggiunge un massimo e poi si stabilizza. Il tratta-

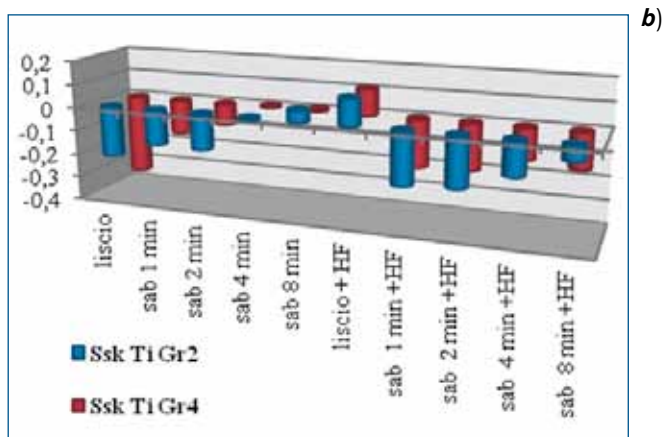
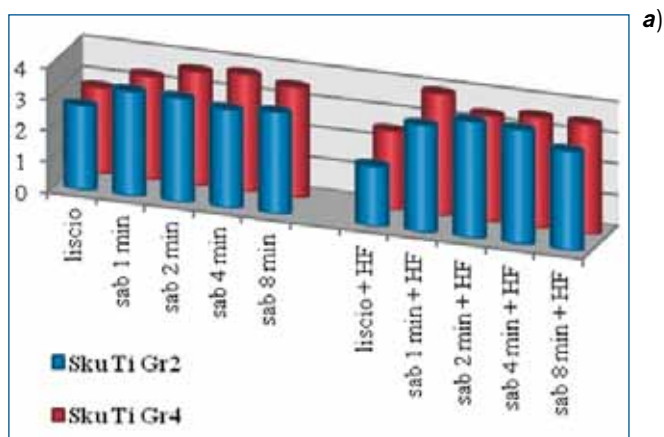


Fig. 6 - Valutazione del parametro Sku(a) e Ssk(b) per i campioni Ti Gr2 e Ti Gr4 a valle dei vari trattamenti subiti.

Fig. 6 - Evaluation of Sku(a) and Ssk(b) parameters for the samples Ti Gr2 and Ti Gr4 after the treatments.

to di mordenzatura con HF, tende a livellare le superfici sabbiate, asportando, principalmente, i picchi presenti su di essa, indipendentemente dal valore di Sa e della composizione del materiale. La mordenzatura con HF, eseguita sui campioni lisci di entrambe le leghe, al contrario, determina un incremento della rugosità media, Sa.

- La durata del trattamento di sabbiatura superiore ai 4 min determina un valore di Ssk positivo, ossia un aumento del numero picchi (rispetto alle valli), che va ad influire negativamente sull'interazione impianto-tessuto.
- Le micrografie SEM hanno dato conferma delle deduzioni tratte a seguito della valutazione delle prove elettrochimiche e dei parametri di rugosità.
- Il solo parametro di rugosità Sa (o Ra), non è in grado di fornire informazioni sulla topografia di una superficie, ma esso, insieme ai parametri Sq, Sku e Ssk, consente di effettuare una caratterizzazione quantitativa dello stato della superficie.

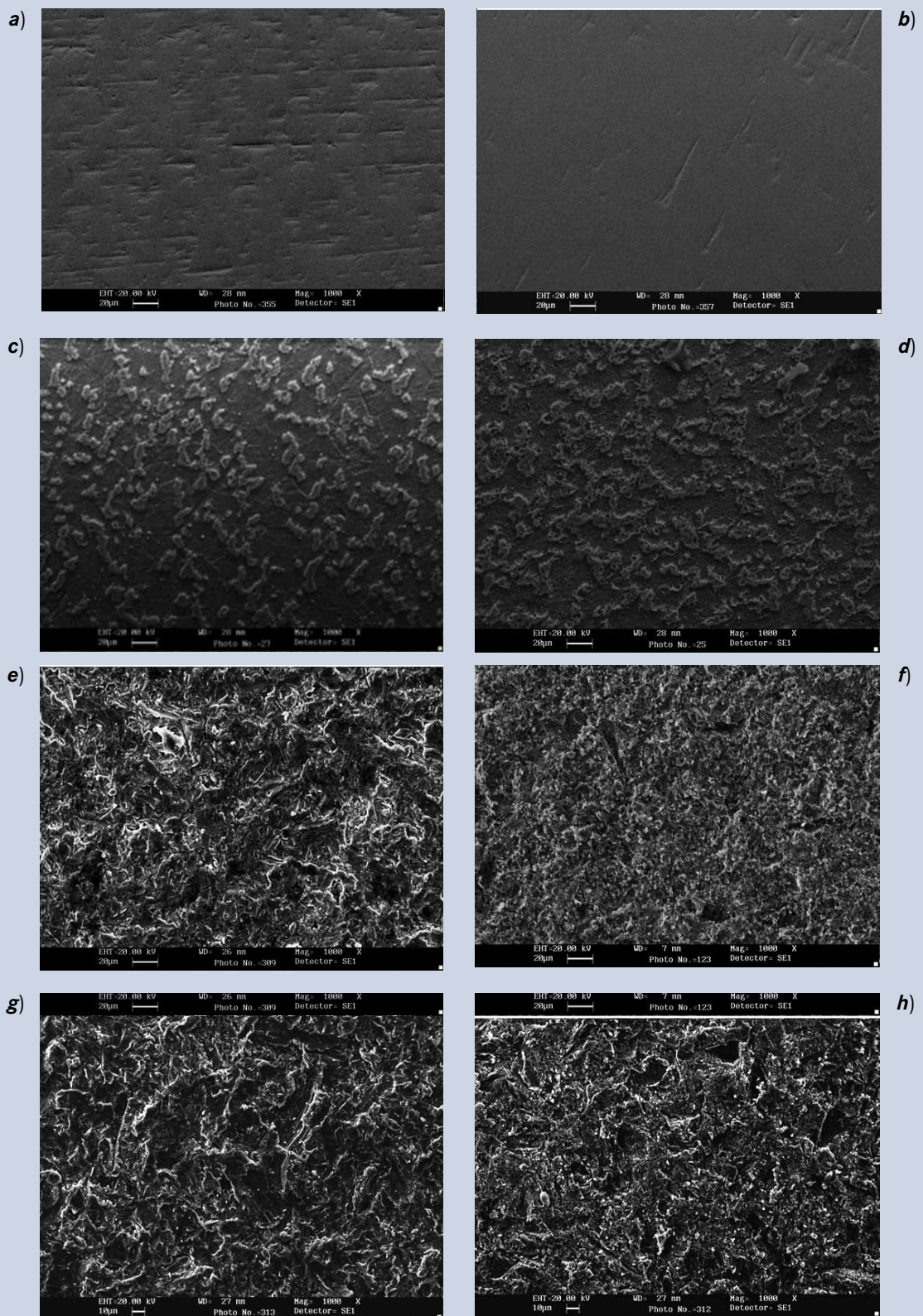


Fig. 7 - Immagini SEM (1000x) dei campioni Ti Gr2 "liscio" (a), Ti Gr4 "liscio" (b), Ti Gr2 "liscio+HF" (c), Ti Gr4 "liscio+HF"(d), Ti Gr2 "sab 1min" (e), Ti Gr2 "sab 1min+HF"(f), Ti Gr2 "sab 8min" (g), Ti Gr2 "sab 8min+HF"(h).

Fig. 7 - SEM images (1000x) of the samples Ti Gr2 "liscio" (a), Ti Gr4 "liscio" (b), Ti Gr2 "liscio+HF" (c), Ti Gr4 "liscio+HF"(d), Ti Gr2 "sab 1min" (e), Ti Gr2 "sab 1min+HF"(f), Ti Gr2 "sab 8min" (g), Ti Gr2 "sab 8min+HF"(h).

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] D.M. BRUNETTE, P. TENGVALL, M. TEXTOR AND P. THOMSEN, Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (2001), p. 232.
- [2] T. MONETTA, A. SCALA, C. MALMO, F. BELLUCCI, Plasma Medicine, Vol. 1 (2011), no. 3-4, p. 215.
- [3] T. MONETTA, F. BELLUCCI, Advanced Science Focus, Vol. 1 (2012), no. 1-3.
- [4] X. LIU, P.K. CHUB AND C. DING, Materials Science and Engineering, Vol. 47(2004), no. 3-4, p. 49.
- [5] Implants with modified surfaces for increased biocompatibility, and method for production thereof. US Patent No. 6627321.
- [6] D.L. COCHRAN, R.K. SCHENK, A. LUSSI, F.L. HIGGINBOTTOM, D. BUSER, Journal of Biomedical Materials Research, Vol. 40 (1998), no. 1-11.
- [7] I DE SANTO, L. SANGUIGNO, F. CAUSA, T. MONETTA AND P.A. NETTI, Analyst, Vol. 137 (2012), no.21, p. 5076.
- [8] A. WENNERBERG, C. HALLGREN, C. JOHANSSON, AND S.A. DANELLI, Clinical Oral Implants Research, Vol. 9 (1998), no. 1, p. 11.
- [9] W.YU, J. QIU, F. ZHANG, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Vol. 84 (2011), p. 400.
- [10] J. WAN, X. YAN, J. DING, M. WANG, K. HU, Materials Characterization, Vol. 60 (2009), p. 1534
- [11] J. PAN, D. THIERRY, C. LEYGRAF, Electrochimica Acta , Vol. 4 (1996), no. 7/S, p. 1143.
- [12] J.E.G. GONZALEZ, J.C. MIRZA-ROSCA, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 471 (1999), p. 109.
- [13] S CANAY, N. HERSEK, A. CULHA & S. BILGIC, Journal of Oral Rehabilitation, Vol. 25(1998), p. 759.
- [14] A. CHOUBEY1, B. BASU AND R. BALASUBRAMANIAM, Trends in Biomaterials and Artificial Organs, Vol 18(2005) , no. 2, p. 137.
- [15] K. MA, W. RL, W. DF, Biomaterials, Vol.17(1996),no. 22, p. 2117.
- [16] C. APARICIOA, F. J. GILA, C. FONSECAB, M. BARBOSAB, J. A.PLANELL, Biomaterials, Vol. 24 (2003), p. 263.
- [17] A. BAGNO AND C. DI BELLO, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, Vol. 15 (2004), p. 935.
- [18] D.O. MEREDITH, L.G. HARRIS, M.O. RIEHLE, A.S.G. CURTIS AND R.G. RICHARDS, European Cells and Materials, Vol. 13 (2007), no. 2, p. 77.
- [19] Y.T. SUL, C.B. JOHANSSON, S. PETRONIS, A. KROZER, Y. JEONG, A. WENNERBERG AND T. ALBREKTSSON, Biomaterials, Vol. 23 (2002), no. 2, p. 491.
- [20] K. SUZUKI, K. AOKI, AND K. OHYA, Bone, Vol. 21 (1997), no. 6, p. 507.
- [21] I. WATANABE AND E. WATANABE, American Journal of Orthodontics & Dentofacial Orthopedics, Vol. 123 (2003), no. 6, p. 653.
- [22] F. LUTHEN, R. LANGE, P. BECKER, J. RYCHLY, U. BECK, AND J.G. NEBE, Biomaterials, Vol. 26 (2005), p. 2423.
- [23] B. FENG, J. WENG, B.C. YANG, J.Y. CHEN, J.Z. ZHAO, L. HE, S.K. QI, AND X.D. ZHANG, Materials Characterization, Vol. 49 (2002), p. 129.
- [24] Geometrical product specifications (GPS) - Surface texture: Areal - Part 2: Terms, definitions and surface texture parameters (ISO/DIS 25178-2:2008).
- [25] D. D'LIMA, S.M. LEMPERLE, P.C. CHEN, R.E. HOLMES, AND C.W. COLWELL, The Journal of Arthroplasty, Vol. 8 (2003), p. 928.
- [26] J. WILK, AND Z.W. KOWALSKI, Vacuum, Vol. 70 (2003), p. 87.
- [27] N. TSUKIMURA, N. KOJIMA, K. KUBO, W. ATT, K. TAKEUCHI, Y. KAMEYAMA, H. MAEDA AND T. OGAWA, Journal of Biomedical Materials Research Part A, Vol. 1 (2008), p. 108.
- [28] S. HANSSON, Journal of Biomechanics, Vol. 33 (2000), no. 10, p. 1297.
- [29] T. MONETTA, F. BELLUCCI, Open Journal of Regenerative Medicine, Vol.1 (2012) no.3, p. 41.
- [30] A. WENNERBERG, The International Journal of Oral and Maxillofacial Implants, Vol. 15 (2000), no. 3, p. 331.
- [31] WENNERBERG, T. ALBREKTSSON, AND B. ANDERSSON, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, Vol. 6 (1995), no. 5, p.302.
- [32] A. WENNERBERG, T. ALBREKTSSON, Clinical Oral Implants Research, Vol. 20 (2009), no. 4, p. 172
- [33] C. SITTING, M. TEXTOR, N. D. SPENCER, M. WIELAND, P.-H. VALLOTTON, Journal Of Materials Science: Materials in Medicine, Vol. 10 (1999), p. 35.
- [34] A.K. SHUKLA, R. BALASUBRAMANIAM, S. BHARGAVA, Intermetallics, Vol. 13 (2005), p. 631.
- [35] C.N. ELIAS, Y. OSHIDA, J.H. CAVALCANTI LIMA, C.A. MULLER, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, Vol. 1 (2008), p. 234.

Evaluation of roughness and electrochemical behavior of titanium in biological environment

Keywords: Titanium and its Alloy - Surface Treatments - Corrosion - Roughness

The increasing use of titanium in the biomedical field arises from the excellent biocompatibility due to the ability to spontaneously become covered with a passive layer. Several studies have shown that some surface treatments can enhance the biological response and corrosion resistance of the implants.

The aim of this work is to study the effect of surface treatments of sandblasting and etching with HF on the electrochemical behavior in biological environment and on the roughness of two types of commercially pure titanium, Ti grade 2 and Ti grade 4, used for prostheses and dental implants. The electrochemical characterization has allowed showing that the passive current density increases with the duration of the sandblasting treatment for both alloys. A smaller increase was found in samples subjected to blasting and subsequent etching. It follows that the variation of specific surface induced by blasting is partially canceled by the chemical treatment. The value of passive current density was used to assess the extent of the increase of the real surface of the samples. The roughness analysis showed that the blasting process produces a surface with a large number of peaks, and that the etching with HF tends to level the surface attenuating peaks. The sandblasting and etching treatments, alone or combined, significantly modify the surface of the samples and the magnitude of this change differs depending on the alloy used. Finally, it is proposed to use four roughness parameters to characterize the treated surfaces.