

Trattamenti superficiali su CoCrMo per limitare l'usura del UHMWPE per protesi articolari ortopediche

R. Chiesa, F. Filus, V. Gonzalez-Mora, M. Hoffmann, M. F. Stroosnijder, A. Cigada

Un importante problema ancora aperto che riguarda le protesi ortopediche e che di fatto ne limita la durata a circa quindici anni, è l'usura dei materiali che compongono l'articolazione artificiale. I detriti di usura del polietilene a peso molecolare ultra alto (UHMWPE) prodotti dallo sfregamento con la controparte articolare metallica o ceramica sono i maggiori responsabili del fallimento di lungo periodo delle protesi articolari ortopediche.

Oggi i tipi di materiali che compongono le articolazioni artificiali sono ben definiti, tuttavia esistono ancora dei margini di intervento per apportare su di essi dei miglioramenti. In questo lavoro sono state analizzate e valutate diverse tecniche di finitura superficiale per componenti articolari artificiali in CoCrMo con l'obiettivo di diminuire l'usura della controparte articolare in UHMWPE.

Sono stati analizzati e confrontati con prove di usura dei trattamenti tradizionali di lucidatura effettuati mediante carte abrasive a paste diamantate con trattamenti di lucidatura automatica per burattatura.

Questi trattamenti sono stati confrontati con trattamenti di deposizione superficiale mediante rivestimento di film sottili di cobalto-cromo-molibdeno con tecnica PVD (Physical Vapour Deposition) e deposizione di film sottili di ossido di zirconio con tecnica CVD (Chemical Vapour Deposition).

Parole chiave: trattamenti superficiali, biomateriali, tribologia

INTRODUZIONE

Il ricorso alle protesi articolari è l'ultima e spesso inevitabile scelta nei casi di gravi patologie invalidanti e defunzionizzanti dell'articolazione dell'anca e del ginocchio. Per la sola articolazione d'anca nel 1998 nel mondo sono state messe 778000 protesi d'anca, per un valore pari a 2000 milioni di dollari [1]. La ricerca attuale nel campo delle protesi ortopediche articolari e dei materiali che le compongono ha l'obiettivo di sviluppare sistemi protesici efficienti di lunga durata, tali da garantire ai pazienti che li utilizzano un'elevata qualità di vita per il più lungo tempo possibile. Oggi i produttori di protesi ortopediche devono perseguire questo obiettivo tenendo anche conto dei costi di produzione. La situazione attuale italiana nel campo della chirurgia ortopedica protesica, caratterizzata dalla necessità di controllare e limitare la spesa sanitaria, ha comportato uno stretto controllo, da parte delle Direzioni Sanitarie degli ospedali, sia sui costi degli interventi di protesizzazione che in particolare sui costi delle protesi. Ne consegue che oggi le aziende produttrici non possono più introdurre innovazioni e miglioramenti con un innalzamento dei prezzi (innovazione con aumento dei costi), ma l'aumento della qualità dei prodotti e l'introduzione delle innovazioni deve essere conseguito realizzando un contemporaneo contenimento dei prezzi di vendita dei sistemi protesici (innovazione con contenimento dei costi).

Nella maggioranza dei casi, l'articolazione artificiale dell'anca è costituita da una testina sferica in lega di cobalto-

cromo-molibdeno che articola una coppa di UHMWPE (polietilene a peso molecolare ultra alto). In questo lavoro l'attenzione è stata posta sul miglioramento delle caratteristiche della parte metallica dell'articolazione, e in particolare del CoCrMo, che oggi è il materiale più utilizzato per questa applicazione.

Il fallimento delle protesi d'anca nel medio lungo periodo è soprattutto da imputare all'usura del polietilene. È stato dimostrato [2-5] che la formazione dei detriti di usura provoca, attraverso complesse reazioni biologiche, il riassorbimento dell'osso a cui la protesi è collegata e la conseguente mobilitazione dell'impianto ortopedico. Questo effetto indotto dalla produzione di detriti dei materiali dell'articolazione, siano essi provenienti dal polietilene a peso molecolare ultra alto (UHMWPE) o dalle superfici metalliche, può essere diminuito limitando l'usura dei materiali che compongono l'articolazione.

La scelta dei materiali per l'articolazione artificiale è soggetta a limiti di resistenza meccanica, a vincoli della corrosione e biologici. Tra i materiali a disposizione per la fabbricazione della testina che articola la coppa in UHMWPE, possono essere utilizzati sia leghe metalliche che materiali ceramici (allumina e zirconia).

Oltre alle articolazioni che utilizzano il UHMWPE, esistono protesi in cui sia la testina che la coppa sono costituite da allumina (protesi ceramica-ceramica), oppure da CoCrMo (articolazione metallo-metallo). Senza entrare nel merito dei vantaggi e degli svantaggi di queste soluzioni, questi tipi di protesi hanno costi senza dubbio superiori alla soluzione metallo/UHMWPE, e oggi sono meno diffuse.

Per la fabbricazione della testina in metallo, oggi la scelta cade prevalentemente sulle leghe di CoCrMo in getti (ISO 5832-4) o allo stato forgiato (ISO 5832-12). In passato l'utilizzo della lega Ti6Al4V ha evidenziato dei grossi limiti in termini di usura del polietilene [6-10], nonostante ripetuti tentativi di migliorarne le caratteristiche superficiali median-

R. Chiesa, F. Filus, A. Cigada

Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica Fisica Applicata, Milano

V. Gonzalez-Mora, M. Hoffmann, M. F. Stroosnijder

Institute for Health and Consumer Protection, The European Commission, Ispra (VA)

te tecniche di modificazione quali impiantazione ionica e deposizione di film ceramici [11-15]. Parimenti, l'uso di acciai inossidabili del tipo ISO 5832-1D e ISO 5832-9 per la fabbricazione delle testine è oggi una soluzione poco praticata [16, 17], soprattutto in ragione della possibilità di avere corrosione localizzata (in particolare per la lega ISO 5832-1D) e a causa degli elevati contenuti di nichel di queste leghe.

L'articolazione a più ampia diffusione di tipo CoCrMo/UHMWPE è ancora oggi oggetto di molta ricerca. Recentemente sono stati ottenuti dei netti miglioramenti delle caratteristiche tribologiche del UHMWPE mediante trattamenti di reticolazione e stabilizzazione del polimero [18-20]. Miglioramenti potrebbero essere conseguiti anche mediante l'ottimizzazione della superficie del componente in CoCrMo.

Nel presente lavoro sono state analizzate e confrontate diverse possibilità di finitura superficiale delle leghe di CoCrMo, al fine di valutare l'influenza dei diversi trattamenti sulla resistenza all'usura del UHMWPE.

MATERIALI E METODI

Sono stati realizzati dei dischi (dimensioni campioni Ø 33 mm e spessore 4 mm) da una barra in lega di CoCrMo allo stato forgiato (lega ISO 5832-12), sui quali sono stati eseguiti i seguenti trattamenti di finitura superficiale:

- lucidatura manuale utilizzando carte abrasive e paste diamantate;
- lucidatura mediante processo di burattatura;
- deposizione di un film sottile di CoCrMo di spessore pari a 5 µm mediante il processo Magnetron Sputtering PVD (Teers Coating, Ltd., UK);
- deposizione di un film sottile di ZrO₂ di spessore pari a 1 µm mediante il processo Plasma Assisted - CVD (Centro Comune di Ricerca, Ispra).

La lucidatura manuale dei campioni è stata ottenuta mediante carte abrasive (numero di mesh 200, 380, 500 e 1000 in successione) e mediante la lucidatura finale ai panni con paste diamantate (dimensioni delle polveri di diamante 9, 6 e 3 micron).

Nella lucidatura automatica mediante burattatura i pezzi da trattare sono stati inseriti in contenitori vibranti (buratti) assieme a dei materiali inerti di diverse dimensioni bagnati da soluzioni di acido ossalico. La lucidatura è stata eseguita in tre fasi successive. Nelle prime due, sono stati utilizzati inerti di diversa dimensione bagnati da una soluzione di acido ossalico (nella prima fase sono stati utilizzati inerti grossolani di diametro pari a circa 30 mm, nella seconda di dimensioni ridotte, pari a circa 10 mm). Nella terza fase è stato utilizzato un buratto contenente dei semi di miglio mescolati con polvere micrometrica di allumina sospesa in olio minerale. Le prime due fasi hanno avuto un tempo di lavorazione di 15 ore ciascuna, l'ultima fase un tempo di 6 ore.

Per i depositi di tipo Magnetron Sputtering - Physical Vapour Deposition i campioni dopo essere stati burattati sono stati rivestiti con uno strato uniforme di CoCrMo. Questa soluzione è stata praticata con il fine di ottenere un deposito metallico della stessa natura del substrato ma dalla morfologia superficiale regolare, per sigillare gli eventuali rigature e microdifetti presenti sulla superficie del materiale.

I depositi di zirconia ottenuti mediante processo Plasma Assisted PVD su campioni preventivamente burattati, sono stati effettuati con il fine di testare le proprietà antiusura di un rivestimento ceramico sottile.

Questi materiali sono stati analizzati con diverse tecniche. La durezza sul CoCrMo lucidato a mano, burattato e sul materiale con il deposito di CoCrMo è stata valutata mediante prove di microdurezza Vickers (microduremetro Shimadzu HMV-2000, carico 0.2 Kg, tempo di applicazione di 10 s). Per il deposito di biossido di zirconio, dato l'esiguo spessore

di questo rivestimento e per evitare che il penetratore oltrepassasse il deposito, è stato necessario ricorrere ad una prova di nanodurezza Vickers. In questa analisi, la profondità di penetrazione è stata fissata a 100 nm, e lo strumento ha elaborato il carico necessario per raggiungerla, elaborando una misura della durezza in unità HV.

Per la valutazione dell'usura del polietilene UHMWPE è stata eseguita una prova d'usura con una macchina unidirezionale di tipo pin-on-flat operante secondo la norma ASTM F732. Questa metodologia di prova, anche se tende a sottostimare l'usura del polietilene rispetto a metodologie che prevedono un moto multidirezionale [21], risulta comunque vicina alla situazione cinematica che si verifica per la protesi di ginocchio, in cui la cinematica articolare è appunto vicina ad una situazione unidirezionale. In questa prova un campione cilindrico di UHMWPE viene fatto strisciare con moto alternato su un disco di metallo o ceramica. La massa di polietilene persa durante la prova fornisce un'indicazione dell'usura. Le prove sono state eseguite in triplo in siero bovino integrato da acqua distillata con un contenuto iniziale di proteine di 30 mg/ml (per simulare la presenza di fluidi organici), la frequenza del moto alternato è stata di 1 Hz e l'ampiezza della corsa del campione di UHMWPE è stata pari a 17 mm per ogni ciclo.

I campioni cilindrici (pin) di UHMWPE (diametro 9 mm altezza 13 mm) sono stati ottenuti da una barra di GUR 1120, e sono stati successivamente sterilizzati in aria con 25 KGy di raggia gamma. Durante la prova è stato applicato un carico costante pari a 3,5 MPa. Sono stati eseguiti 1.000.000 di cicli per ogni prova, e ogni 250.000 cicli è stata quantificata l'usura del campione di UHMWPE mediante pesatura con una bilancia MettlerToledo AT261 DeltaRange® (precisione ±10 µg), al netto dell'assorbimento di acqua valutato su dei campioni di controllo immersi nel siero della prova, caricati senza però essere testati ad usura.

La morfologia dei diversi materiali è stata valutata mediante Microscopio a Forza Atomica e microscopia elettronica.

La misura della variazione della morfologia della superficie dei campioni metallici, prima e dopo la prova di usura è stata valutata attraverso misure di rugosità con un profilometro laser 3D (Microfocus, UBM, Germania). Sono state effettuate delle misurazioni di lunghezza pari a 1.75 mm (cut-off 0.25 mm). Per l'analisi sono stati considerati i parametri Ra (rugosità media), Rt (rugosità massima) e Rpm (rugosità media massima). Oltre a questi parametri sono stati considerati i due parametri Sk e K, rispettivamente i momenti centrali di ordine tre e quattro adimensionalizzati della funzione di distribuzione degli scostamenti verticali. Sk e K forniscono una stima della distribuzione delle variazioni verticali del profilo, consentendo di effettuare una analisi più approfondita della morfologia dei diversi materiali prima e dopo la prova di usura. In particolare Sk, chiamato coefficiente di asimmetria, misura l'asimmetria del profilo rispetto alla linea media: quando il profilo rilevato è perfettamente simmetrico Sk vale zero, se il profilo è caratterizzato dalla presenza di tanti picchi stretti Sk è maggiore di zero, e se il profilo è costituito da una linea piatta e da sporadiche avvallature, Sk è minore di zero. K, chiamato coefficiente di eccesso o curtosi, misura invece la dispersione delle ordinate del profilo intorno alla linea media; come riferimento è considerata la dispersione della curva di Gauss che ha K=3: se la distribuzione delle ordinate ha K<3, la dispersione è maggiore di quella di Gauss, se K>3 la dispersione è minore.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Le figure 1, 2, 3, e 4 espongono le immagini ottenute mediante SEM della superficie dei 4 trattamenti considerati prima della prova di usura.

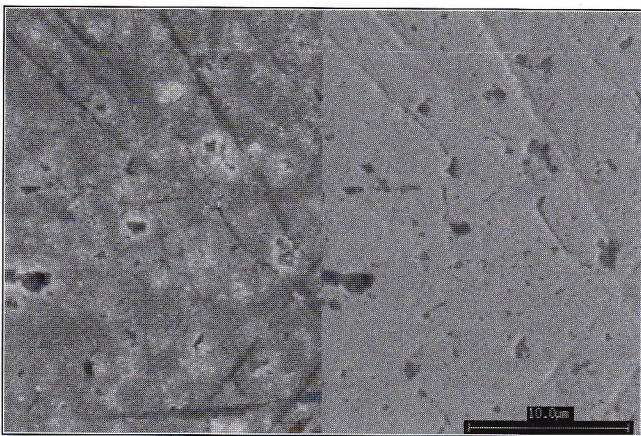


Figura 1 - Immagine SEM della superficie burattata ad elevati ingrandimenti (a sinistra modalità SE, a destra modalità BS).

Fig.1 - High magnification SEM image of the metal surface polished by vibrator finishing technique (left: SE mode, right: BS mode).

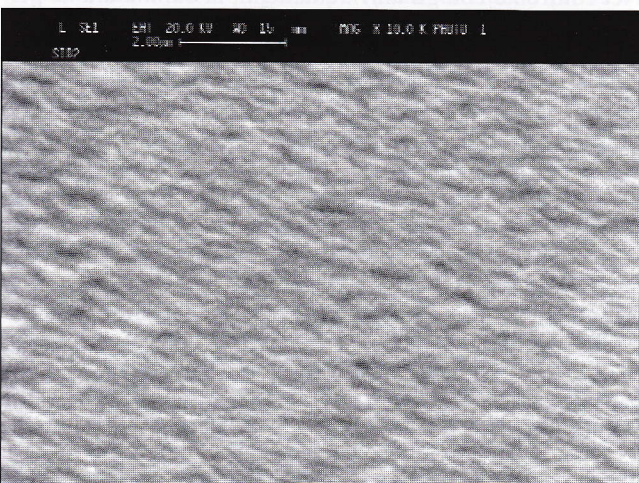


Figura 2 - Immagine SEM ad alti ingrandimenti della superficie del deposito PVD di CoCrMo.

Figure 2 - High magnification SEM image of the CoCrMo coating obtained by PVD technique.

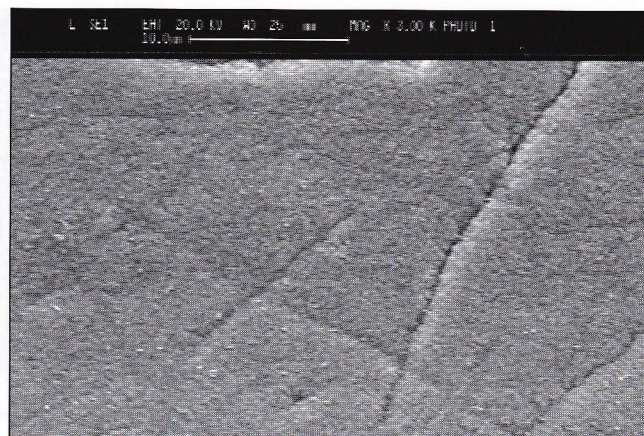


Figura 3 - Immagine SEM della superficie del deposito PA-CVD di ZrO₂ (modalità SE).

Figure 3 - SEM image of the ZrO₂ coating obtained by PA-CVD technique (SE mode).

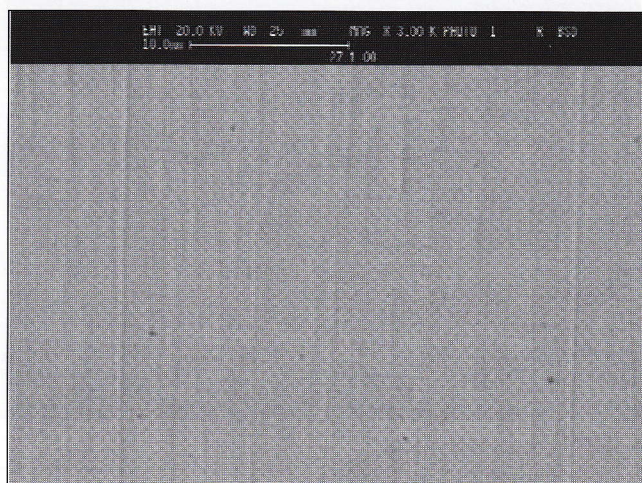


Figura 4 - Immagine SEM della superficie lucidata manualmente (modalità BS).

Figure 4 - SEM image of the hand polished surface (BS mode).

Si noti come per il trattamento di burattatura si riscontri un elevato numero di difetti superficiali e di rigature (figura 1). La superficie con il deposito PVD di CoCrMo (figura 2) risulta invece regolare e omogenea, capace di ricoprire interamente i difetti lasciati dal trattamento di burattatura. La superficie con il deposito PA-CVD di ZrO₂ (figura 3) risulta anch'essa estremamente regolare, ma dato il suo limitato spessore (1 mm circa) non riesce a ricoprire le rigature presenti sulla superficie; sulla superficie lucidata manualmente (figura 4) sono visibili alcune rigature lasciate dal processo di lucidatura ma non sono presenti i vuoti e i microdifetti che sono stati riscontrati sulla superficie burattata. I risultati delle prove di microdurezza Vickers (HV_{0.2/10}) ottenuti con 5 misurazioni sono riassunti in tabella 1. La prova di nanodurezza effettuata in singolo sul campione con deposito di ZrO₂ ha fornito una durezza Vickers di 1000 HV.

In Figura 5 sono messe a confronto le diverse durezze superficiali dei quattro materiali esaminati (si tenga comunque presente il limite nel confronto con la misura di nanodurezza Vickers rilevata sul campione PA-CVD di zirconia). Tra i due tipi di lucidatura è stato rilevato che il trattamento

	Burrato (media ± dev.st.)	CoCrMo (media ± dev.st.)	Lucidato (media ± dev.st.)
HV _{0.2/10}	687,6 ± 24,11	722,4 ± 39,60	538,6 ± 16,15

Tabella 1 - Misure delle prove di microdurezza Vickers.

Table 1 - Micro-hardness Vickers measurement.

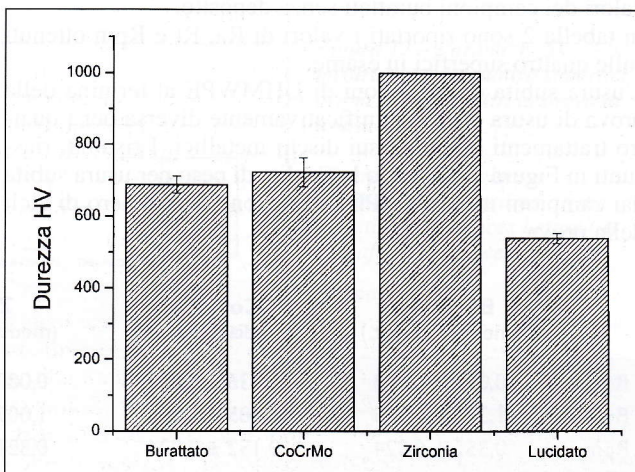


Figura 5 - Confronto tra le durezze dei diversi materiali.

Figure 5 - Hardness comparison of the investigated materials.

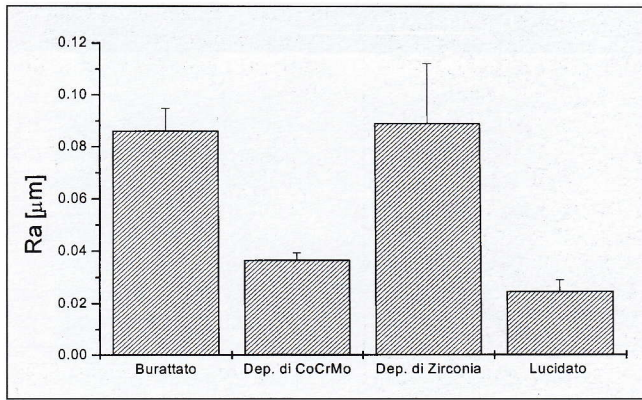


Figura 6 - Valori di Ra misurati sui diversi materiali prima della prova di usura.

Figure 6 - Roughness Ra parameter measured before the wear test.

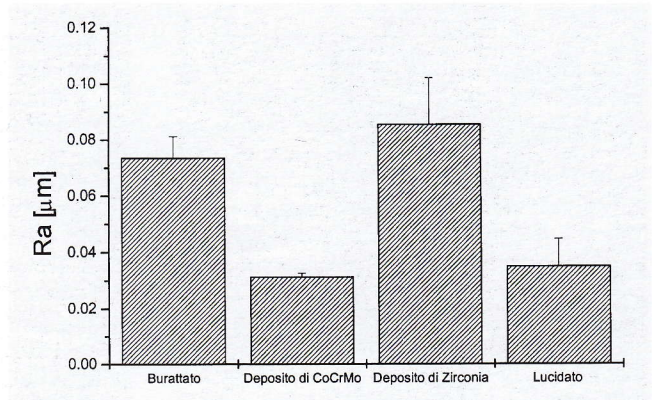


Figura 8 - Valori di Ra rilevati sui diversi materiali al termine della prova di usura.

Figure 8 - Roughness Ra parameter measured on the different materials after the wear test.

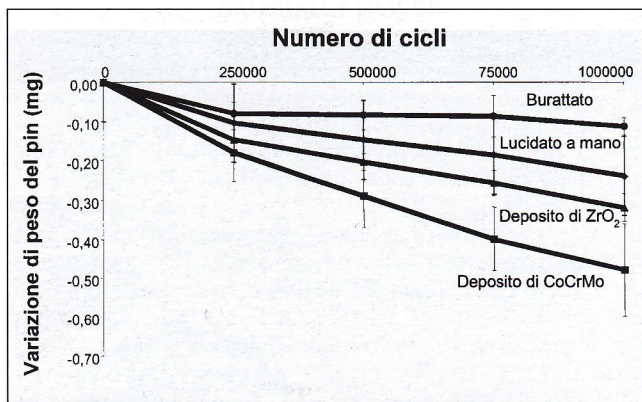


Figura 7 - Risultati delle prove di usura.

Figure 7 - Wear test results.

di burattatura, rispetto alla più tradizionale lucidatura manuale, comporta un significativo incremento della microdurezza superficiale (test di Student, $p < 10^{-5}$). Il deposito di CoCrMo evidenzia una microdurezza leggermente superiore a quella della superficie burattata (T-test, $p = 0.13$).

Il parametro di rugosità media Ra ha permesso di confrontare il livello di finitura superficiale dei quattro trattamenti (Figura 6).

Il campione burattato è risultato significativamente più ruvido sia di quello con deposito di CoCrMo (T-test, $p < 10^{-5}$), che di quello lucidato manualmente (T-test, $p < 10^{-6}$). Il campione con il deposito di zirconia, effettuato su provini burattati, non ha modificato sostanzialmente la finitura superficiale, e i valori di rugosità misurati risultano molto simili ai valori dei campioni burattati senza deposito.

In tabella 2 sono riportati i valori di Ra, Rt e Rpm ottenuti sulle quattro superfici in esame.

L'usura subita dai campioni di UHMWPE al termine della prova di usura è stata significativamente diversa per i quattro trattamenti effettuati sui dischi metallici. I risultati riassunti in Figura 7 mostrano la perdita di peso per usura subita dai campioni in UHMWPE in funzione del numero di cicli della prova.

Nel confronto con gli altri trattamenti, la burattatura ha permesso di ridurre l'usura dei pin in polietilene a circa la metà rispetto alla lucidatura manuale, e ad un quarto rispetto alla deposizione di CoCrMo, nonostante i campioni burattati avessero la finitura superficiale peggiore (si vedano i valori di Ra, Rt e Rpm).

È stato rilevato (Figura 8) che i campioni burattati, quelli con deposito di CoCrMo, e quelli lucidati manualmente hanno subito delle variazioni significative del parametro Ra (cfr. fig. 6) al termine della prova di usura (T-test per Ra tra i tre tipi di superficie prima e dopo la prova di usura, rispettivamente $p = 0.042$, $p = 0.006$ e $p = 0.057$); questo a testimonianza del fatto che la prova di usura ha modificato radicalmente la morfologia superficiale dei tre materiali. Il materiale con deposito di ZrO_2 è stato invece l'unico che ha mantenuto inalterati questi parametri, probabilmente in ragione della sua maggiore durezza e resistenza alla scalfittura. Anche la scansione di un'area di $25 \times 25 \mu\text{m}$ eseguita con AFM prima e dopo la prova d'usura ha confermato per questo materiale l'assenza di modificazioni della morfologia superficiale (Figura 9a e 9b).

Al termine della prova di usura, tuttavia, per questo trattamento sono state riscontrate delle zone in cui il deposito è risultato distaccato (Figura 10). Il fenomeno riscontrato può indurre a pensare che a lungo andare potrebbe portare all'insuccesso di usura catastrofica a tre corpi.

Per il materiale con deposito di CoCrMo e per quello lucidato manualmente, dopo la prova d'usura è stato riscontrato un aumento del parametro K (T-test, rispettivamente $p = 0.0088$ e $p = 0.16$) e contemporaneamente una riduzione del parametro Sk (T-test, rispettivamente $p = 0.002$ e $p = 0.06$). Alcuni autori [22] hanno notato che analizzando il profilo di una superficie sottoposta ad usura i picchi del profilo si deformano e appiattiscono mentre le valli rimangono sostanzialmente immutate. Ciò potrebbe portare ad una riduzione della dispersione delle altezze (aumento del parametro K) e ad una concentrazione dei picchi al disopra della linea media (diminuzione del parametro Sk verso valori negativi). Questo fenomeno è stato effettivamente riscontrato per le superfici dei campioni lucidati a mano e dei campioni con deposito PVD di CoCrMo (Figure 11 e 12).

Tabella 2 - Misure di rugosità: Ra, Rt e Rpm (μm).

Table 2 - Roughness measurement: Ra, Rt and Rpm (μm).

	Burattato (media \pm dev.st.)	CoCrMo (media \pm dev.st.)	ZrO2 (media \pm dev.st.)	Lucidato (media \pm dev.st.)
Ra	0,086 \pm 0,008	0,036 \pm 0,002	0,089 \pm 0,023	0,0244 \pm 0,004
Rt	1,327 \pm 0,275	0,485 \pm 0,104	1,009 \pm 0,281	0,2068 \pm 0,086
Rpm	0,355 \pm 0,024	0,152 \pm 0,026	0,321 \pm 0,067	0,076 \pm 0,023

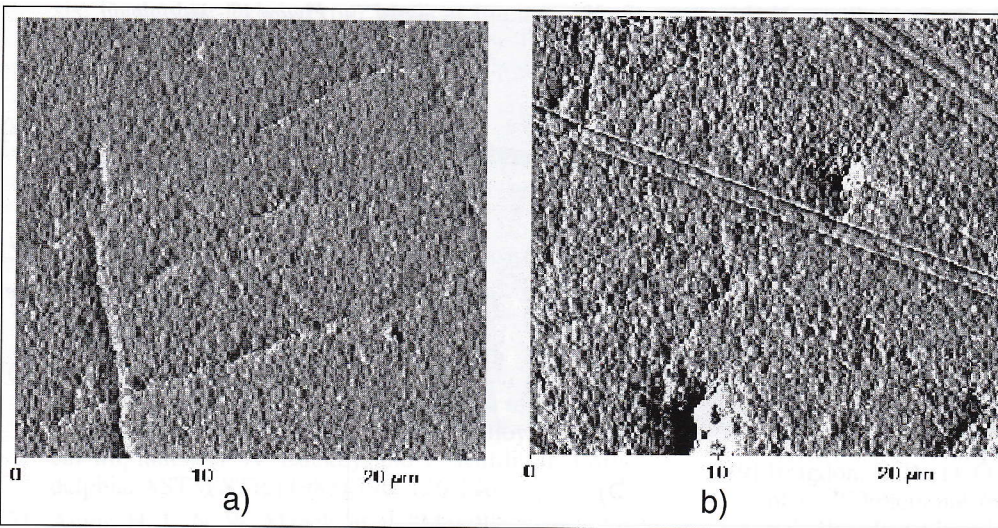
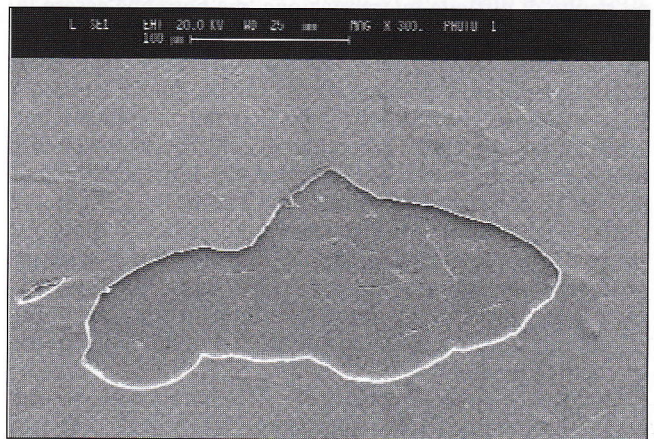


Figura 9 – Immagini AFM del rivestimento di ZrO₂ PA-CVD prima (a) e dopo (b) la prova di usura.

Figure 9 – AFM image of the PA-CVD ZrO₂ before (a) and after (b) the wear test.

Figura 10 – Immagine SEM della zona di distacco del rivestimento di ZrO₂

Figure 10 – SEM image of a failure zone of the PA-CVD coating.



Le analisi della morfologia superficiale effettuata prima e dopo la prova di usura mediante Microscopio a Forza Atomica hanno sostanzialmente confermato quanto rilevato dall'analisi mediante profilometria laser.

Per il campione burattato è stato invece riscontrato un andamento diverso. Anche per esso, come per il rivestimento di CoCrMo e per la superficie lucidata manualmente, e contrariamente a quanto riscontrato per il deposito di ZrO₂, i parametri di rugosità hanno subito delle variazioni. Le variazioni riscontrate sono avvenute tuttavia secondo una modalità differente a quanto evidenziato per il deposito di CoCrMo e per la superficie lucidata manualmente: la variazione subita da K ed Sk dopo la prova d'usura è risultata opposta a quella riscontrata per gli altri materiali: il parametro K ha subito una diminuzione e il parametro Sk un aumento. Questo fenome-

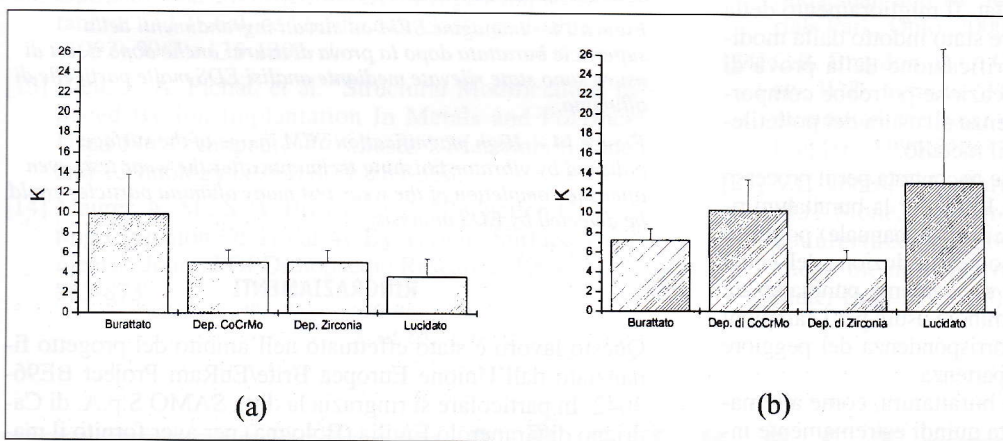


Figura 11 – Parametro K misurato per le quattro superfici prima (a) e dopo (b) la prova di usura.

Figure 11 – Roughness parameter K measured on the investigated surfaces before (a) and after (b) the wear test.

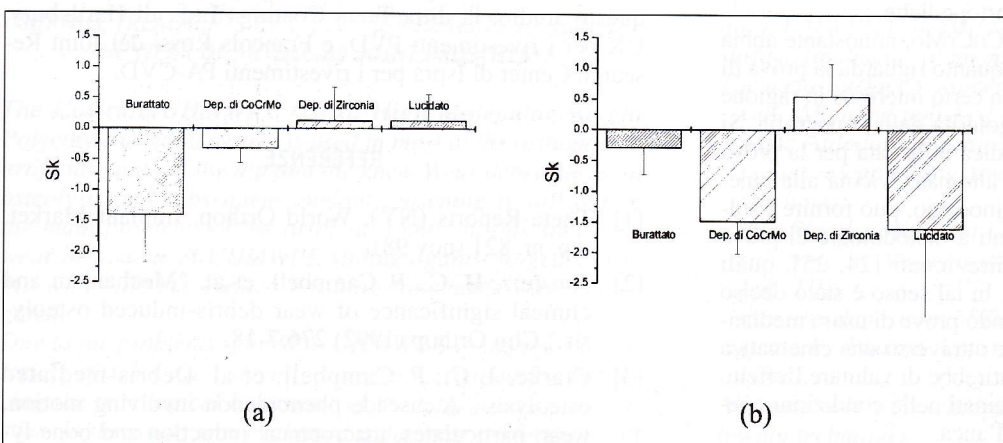


Figura 12 – Parametro Sk misurato per le quattro superfici prima (a) e dopo (b) la prova di usura.

Figure 12 – Roughness parameter Sk measured on the investigated surfaces before (a) and after (b) the wear test.

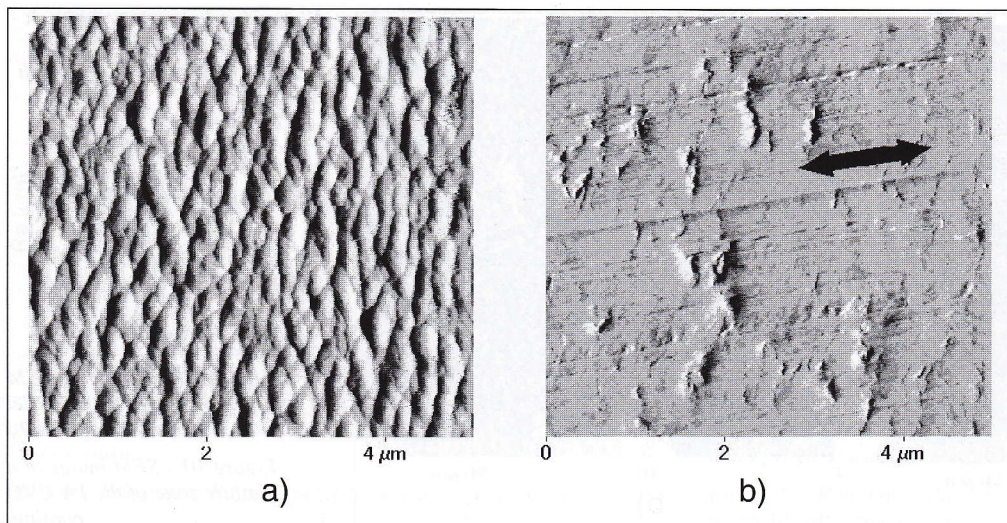


Figura 13 - Morfologia superficiale ottenuta mediante AFM della superficie rivestita con deposito PVD di CoCrMo prima (a) e dopo (b) la prova di usura. La freccia di figura b rappresenta la direzione di strisciamento.

Figure 13 - Surface morphology obtained by AFM technique of the CoCrMo PVD coated surface before (a) and after (b) the wear test. The pointer in figure b indicate the sliding direction of wear test.

no risulta di difficile interpretazione, ma potrebbe essere legato all'azione delle particelle di allumina di dimensioni submicrometriche che sono state riscontrate sulla superficie burattata prima e dopo la prova di usura in grande quantità. L'osservazione al SEM della superficie del campione burattato ha infatti permesso di mettere in evidenza la presenza di un gran numero di piccole particelle, visibili sia sulla zona usurata (figura 14 a) che sulla zona non usurata (figura 14 b). Da analisi EDS sono risultate essere particelle di Al_2O_3 provenienti quasi certamente dagli abrasivi utilizzati nel processo di burattatura [23], e in particolare dall'ultimo passaggio del processo di burattatura effettuato con semi di miglio immersi in una soluzione di olii minerali e polvere micrometrica di allumina.

È ipotizzabile che queste particelle di allumina abbiano concorso alla modificazione della morfologia superficiale (parametri Ra, Rt, Rpm, K e Sk) e a determinare la minore usura riscontrata dalla prova pin-on-flat. Il miglioramento della resistenza all'usura potrebbe essere stato indotto dalla modificazione del meccanismo di lubrificazione della prova di usura in siero bovino: tale modificazione potrebbe comportare un miglioramento della resistenza all'usura del polietilene UHMW nell'articolazione con il metallo.

L'aumento della durezza superficiale riscontrata per il processo di lucidatura ai buratti ($687,6 \pm 24,1$ HV per la burattatura rispetto a $538,6 \pm 16,2$ HV per la lucidatura manuale) potrebbe avere avuto un ruolo di primo piano nella riduzione dell'entità di usura del polietilene. Vogliamo nuovamente puntualizzare che i migliori risultati in termini di minore usura per i campioni burattati sono stati riscontrati in corrispondenza del peggiore grado di finitura della superficie di partenza.

Il processo di lucidatura mediante burattatura, come alternativa alla lucidatura manuale, risulta quindi estremamente interessante per le operazioni di finitura di componenti metallici per le articolazioni di protesi ortopediche.

Il trattamento di rivestimento con CoCrMo, nonostante abbia evidenziato i risultati peggiori per quanto riguarda la prova di usura, ci è apparso comunque di un certo interesse in ragione della particolare omogeneità e regolarità della topografia. Si deve infatti segnalare che la metodica utilizzata per la prova di usura, di tipo monodirezionale alternato, vicina alla cinematica articolare delle protesi di ginocchio, può fornire risultati diversi o addirittura contrastanti a metodologie di prova con cinematica articolare multidirezionali [24, 25], quali quelle tipiche delle protesi d'anca. In tal senso è stato deciso di effettuare ulteriori studi effettuando prove di usura mediante simulatore di protesi d'anca, che attraverso una cinematica articolare multidirezionale, consentirebbe di valutare l'effetto dei trattamenti di finitura qui esaminati nelle condizioni operative caratteristiche delle protesi d'anca.

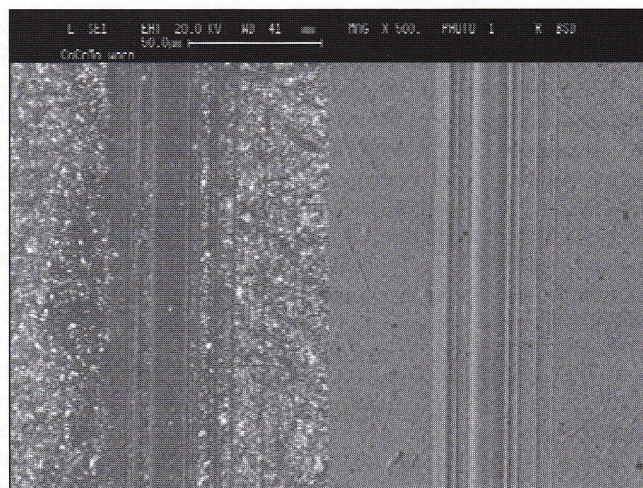


Figura 14 - Immagine SEM ad elevati ingrandimenti della superficie burattata dopo la prova di usura: anche dopo il test di usura sono state rilevate mediante analisi EDS molte particelle di allumina.

Figure 14 - High magnification SEM image of the surface polished by vibrator finishing technique after the wear test: even after the completion of the wear test many alumina particles could be detected by EDS analysis.

RINGRAZIAMENTI

Questo lavoro è stato effettuato nell'ambito del progetto finanziato dall'Unione Europea Brite/EuRam Project BE96-3042. In particolare si ringrazia la ditta SAMO S.p.A. di Cadrano di Granarolo Emilia (Bologna) per aver fornito il materiale e alcuni dei trattamenti con i quali è stato effettuato questo studio, la ditta Teers Coatings Ltd., di Hartlebury, UK per i rivestimenti PVD, e Francois Rossi del Joint Research Center di Ispra per i rivestimenti PA-CVD.

REFERENZE

- [1] Theta-Reports (NY): World Orthop. Implant Market, rep. nr. 821 (nov 98).
- [2] Amstutz, H. C., P. Campbell, et al. "Mechanism and clinical significance of wear debris-induced osteolysis." Clin Orthop (1992) 276:7-18.
- [3] Clarke, I. C., P. Campbell, et al. Debris-mediated osteolysis - A cascade phenomenon involving motion, wear, particulates, macrophage induction and bone ly-

- sis. Particulate Debris From Medical Implants. K. St John. Philadelphia, American Society for Testing and Materials. ASTM Special Technical Publications (1992) 1144: 7-26.
- [4] Cooper, R. A., C. M. McAllister, et al. "Polyethylene debris-induced osteolysis and loosening in uncemented total hip arthroplasty: A cause of late failure." *J Arthroplasty* (1992) 7(3): 285-90.
- [5] Schmalzried, T. P., M. Jasty, et al. "Periprosthetic bone loss in total hip arthroplasty. Polyethylene wear debris and the concept of the effective joint space." *J Bone Joint Surg* (1992) 74A(6): 849-863.
- [6] Clarke, I. C., H. A. McKellop, et al. "Wear of Ti-6Al-4V implant alloy and ultrahigh molecular weight polyethylene combinations." Titanium alloys in surgical implants. H. A. Luckey and F. Kubli, Jr. Philadelphia, ASTM STP. (1983) 796: 136-146.
- [7] Agins, H. J., N. W. Alcock, et al. "Metallic wear in failed titanium-alloy total hip replacements. A histological and quantitative analysis." *The Journal of Bone and Joint Surgery* (1988) 70A(3): 347-356.
- [8] McKellop, H. A., A. Sarmiento, et al. "In vivo wear of titanium-alloy hip prostheses." *J Bone Joint Surg [Am]* (1990) 72(4): 512-517.
- [9] Witt, J. D. and M. Swann "Metal Wear and Tissue Response in Failed Titanium Alloy Total Hip Replacements." *The Journal of Bone and Joint Surgery* (1991) 73B(4): 559-563.
- [10] Budinski, K. G. "Tribological Properties Of Titanium-Alloys." *Wear* (1992) 151(2): 203-217.
- [11] Kurakin, I. B., A. E. Ligachov, et al. "Wear-Resistance Of Ion-Implanted Metallic Materials." *Surface & Coatings Technology* (1992) 51(1-3): 180-185.
- [12] Mucha, A. and M. Braun "Requisite Parameters For Optimal Wear Performance Of Nitrogen-Implanted Titanium and Ti-6al-4v." *Surface & Coatings Technology* (1992) 50(2): 135-139.
- [13] Rieu, J., A. Pichat, et al. "Structural Modifications Induced By Ion-Implantation In Metals and Polymers Used For Orthopedic Prostheses." *Materials Science and Technology* (1992) 8(7): 589-593.
- [14] Maurer, A. M., S. A. Brown, et al. "Reduction Of Fretting Corrosion Of Ti-6al-4v By Various Surface Treatments." *Journal Of Orthopaedic Research* (1994) 11(6): 865-873.
- [15] Horswill, N. C., K. Sridharan, et al. "A Fretting Wear Study Of a Nitrogen-Implanted Titanium-Alloy." *Journal Of Materials Science Letters* (1995) 14(19): 1349-1351.
- [16] Weightman, B. and D. Light "The effect of the surface finish of alumina and stainless steel on the wear rate of UHMW polyethylene." *Biomaterials* (1986) 7: 20-25.
- [17] Davidson, J. A. "Characteristics of metal and ceramic total hip bearing surfaces and their effect on long-term ultra high molecular weight polyethylene wear." *Clin Orthop* (1993) (294): 361-378.
- [18] Chiesa, R., M. C. Tanzi, et al. "Enhanced wear performance of highly crosslinked UHMWPE for artificial joints." *Journal of Biomedical Materials Research* (2000) 50(3): 381-387.
- [19] Bragdon, C. R., D. O. O'Connor et al., "The importance of multidirectional motion on the wear of polyethylene". *Proc Inst Mech Eng [H]*, (1996) 210(3): 157-65.
- [20] McKellop, H., F.-W. Shen, et al., "Extremely Low Wear Rate of gamma-crosslinked/Remelted UHMW polyethylene Acetabular Cups." 44th Annual Meeting, Orthopaedic Research Society, (1998) New Orleans, Louisiana.
- [21] Bragdon, C. R., D. O. O'Connor, et al. "A New Polyethylene with Undetectable Wear at 12 Million Cycles." 24th Annual Meeting of the Society for Biomaterials, San Diego, California, U.S.A. (1998).
- [22] Thomas T.R. "Characterization of surface roughness." *Precision Engineering* (1981) 3: 97-104.
- [23] V. Gonzalez-Mora, M. Hoffmann, J. Hampshire, R. Chiesa, A. Cigada, M.F. Stroosnijder "Wear of Ultra-High-Molecular-Weight-Polyethylene Sliding against a CoCrMo Coating applied by Physical Vapour Deposition" *Surface Modification Technologies XIV*, ed: T.S. Sudarshan and M. Jeandin, ASM International, Materials Park, Ohio, 2000.
- [24] C.R. Bragdon, D.O. O'Connor, J.D. Lowenstein, M. Jasty, W.D. Syniuta "The importance of multidirectional motion on the wear of polyethylene" *Proc Inst Mech Eng [H]*. 1996;210(3):157-65.
- [25] V.C. Jones, D.C. Barton, D.P. Fitzpatrick, D.D. Auger, M.H. Stone, J. Fisher "An experimental model of tibial counterface polyethylene wear in mobile bearing knees: the influence of design and kinematics" *Biomed Mater Eng*. 1999;9(3):189-96.

— A B S T R A C T —

SURFACE TREATMENTS OF CoCrMo COMPONENTS TO REDUCE THE WEAR OF ARTIFICIAL JOINT PROSTHESES

The CoCrMo/UHMWPE (Ultra High Molecular Weight Polyethylene) joint system is used in most of the orthopaedic artificial joints of the hip and the knee. Wear debris induced osteolysis and subsequent implant loosening is still one of the main problems of the artificial joints. In this study, the wear behaviour of UHMWPE sliding against forged CoCrMo with different surface finishing treatments was investigated.

Due to the problems related to UHMWPE wear, new biomaterials systems are currently being investigated for improving the tribological behaviour of the total joint arthroplasties. In this study was evaluated if the wear performance of

the UHMWPE/CoCrMo wear couple can be improved by surface treatments of the metal component.

The metal surface treatments investigated were:

- *CoCrMo hand polished with abrasive paper and diamond paste (standard polishing treatment);*
- *industrial polishing treatment using vibrators finishing machines;*
- *thin film deposition of CoCrMo on the polished CoCrMo substrate by Magnetron Sputtering PVD (Teers Coating, Ltd., UK);*
- *thin film deposition of ZrO₂ on the polished CoCrMo substrate by Plasma Assisted CVD (Joint Research Centre, Ispra).*

All materials were characterised and tested with the following techniques:

Hardness was measured using a Fischerscope H100 hardness tester at 50mN load. The surface of all materials before and after wear test was analysed by SEM and EDS. Atomic Force Microscopy (AFM) analysis was performed as well to obtain high-resolution images of the surface topography: this allowed visualising micro-scratches, which cannot be observed in the SEM images. The roughness of the disks was measured by a 3D laser profilometer (Microfocus UBM, Germany) according to the DIN 4762 (ISO 4287/1) standard.

The evaluation of UHMWPE wear was performed on a 2-station Reciprocating Pin-on-Flat (RPOF) machine according to ASTM F732. In this set up the UHMWPE pins performed a reciprocating sliding motion against the metallic counterface (disk). The wear path was 17 mm and the test frequency was set to 1 Hz. As required by the standard, the contact pressure was set to 3.5 MPa during the whole test. A solution consisting of bovine serum and distilled water was used as lubricant, which had a total protein concentration of 30 mg/ml simulating the situation in the human body. The wear of the UHMWPE pins was determined by weight loss measurements every 250000 cycles up to a total test length of 1 million cycles, which approximately corresponds to one year's use of the prosthesis. Three samples of each material were tested. The cleaning and drying of the UHMWPE pins was performed according to the ASTM 15. Weighing was carried out with a Mettler Toledo AT 261DeltaRange® microbalance with an accuracy of $\pm 10 \mu\text{g}$.

Figures 1, 2, 3, e 4 show the different surfaces before wear testing. Microhardness test results are exposed in table 1 and figure 5, while table 2 and figure 6 show roughness parameters of the surface before wear test. Figure 7 summarise the results of the wear test, and figure 8 shows Ra roughness values for the different surface at the end of the wear test. Figure 9 and 10 are respectively AFM and SEM images of ZrO₂ coated surface. In figure 11 and 12 the difference before and after wear test is shown using roughness parameters K and Sk. Figure 13 and 14 show the surface morphology of CoCrMo coated surface and of the surface polished by the polishing treatment using vibrators finishing machines.

The main result of the following study, in the experimented unidirectional wear testing conditions, was the best wear performance of the polishing process by vibrating machine in comparison with the other surface treatments.

Despite of this results the authors believe that the PVD deposition of CoCrMo film could have great potential for artificial joints applications, due to its interesting surface morphology capable to cover all surface micro-defects of the substrate, and such treatment needs more studies and characterisation.

The results of this study suggested also that the mean surface roughness of different materials sliding against UHMWPE cannot be used alone to predict the UHMWPE wear, even qualitatively.