

Texturizzazione laser della lega di magnesio AZ31 per migliorare l'adesione nelle applicazioni biomedicali

- [Commenta per primo!](#)

Gli stent cardiovascolari hanno assunto un ruolo primario per risolvere i problemi cardiaci relativi a costrizioni che portano al mal funzionamento di un organo cavo. La ricerca si sta indirizzando sempre più verso la creazione di stent meno invasivi aventi come requisiti primari la biocompatibilità e la biodegradabilità. Il metallo che soddisfa meglio sia queste caratteristiche che quelle strutturali è il magnesio con le sue leghe; il maggiore limite all'impiego di tale materiale deriva dalla bassa resistenza a corrosione che esso manifesta al pH corporeo. Tale comportamento ha spinto la ricerca verso studi indirizzati alla risoluzione della problematica. L'idea alla base del seguente lavoro è ricoprire lo stent in magnesio con un polimero biodegradabile, creando un dispositivo ibrido con velocità di degradazione inferiore alla degradazione dello stent puro in solo magnesio. Il seguente elaborato focalizza lo studio verso i trattamenti di texturizzazione superficiale, realizzabili mediante fascio laser, atti a ottimizzare l'adesione tra substrato e polimero. La lega di magnesio utilizzata è l'AZ31. Su di essa sono stati effettuati studi di modifica superficiale attraverso i meccanismi della rifusione e della foratura a percussione. La caratterizzazione delle superfici selezionate in termini di variazione di rugosità, variazione di bagnabilità, formazione di ossidi e geometria delle strutture ottenute ha condotto all'identificazione di un numero limitato di condizioni che andranno sottoposte a ulteriori approfondimenti.

di V. Furlan, A.G. Demir, N. Lecis, B. Previtali

Febbraio-Marzo 2014

I trattamenti superficiali di dispositivi biomedicali costituiscono un argomento di grande attrattiva. Uno dei materiali che sta acquisendo crescente interesse per la realizzazione di tali strumenti, in particolare per la realizzazione di stent vascolari periferici, è il magnesio con le sue leghe [1]. Il principale limite all'impiego dello stesso è dato dalla sua scarsa resistenza a corrosione, fattore che ha indirizzato la ricerca verso metodi atti al miglioramento della problematica; a tale proposito le strade percorribili sono diverse e vanno dalla modifica della composizione e/o della microstruttura della lega alla realizzazione di trattamenti superficiali con eventuale aggiunta di rivestimenti [2-3]. L'ultima opzione presenta diverse possibilità di realizzazione a seconda che i rivestimenti vengano ottenuti per crescita spontanea, attraverso un processo di conversione (il caso più comune è l'ossidazione superficiale), o per deposito [4]. Nel caso di rivestimenti per deposito un problema cardine è l'adesione tra substrato e copertura e in tale ottica la realizzazione di una texture per l'ottimizzazione di tale aspetto riveste grande importanza. Le tecnologie utilizzate per la realizzazione di texture vanno dalla sabbiatura, ai metodi elettrochimici o chimici [3]. La texturizzazione laser presenta diversi vantaggi in quanto permette di evitare un contatto diretto tra utensile e substrato, consente la realizzazione e il controllo di geometrie complesse, garantisce produttività in fase di realizzazione e possibilità di automatizzazione del processo [5]. In tale lavoro s'intende investigare l'effetto di diverse texturizzazioni superficiali su una lega di magnesio, tenendo l'attenzione focalizzata sul problema di ottimizzazione dell'adesione tra materiale e rivestimento [6]. Le superfici sono dapprima lavorate a laser, secondo diverse condizioni, così da ottenere rugosità variabili e, successivamente, sono caratterizzate attraverso differenti analisi, dirette e indirette, avendo come finalità la previsione del comportamento del substrato prima che sia depositato il rivestimento. Lo scopo finale della trattazione è la realizzazione, nell'ambito del progetto Sviluppo di Stent Degradabili Ibridi in Magnesio con Rivestimento Polimerico per Applicazioni Biomediche - Caritro, di uno stent ibrido, costituito da un substrato metallico di magnesio e da un rivestimento polimerico, completamente biocompatibile e biodegradabile.

View the embedded image gallery online at:

http://www.publitechonline.it/applicazioni-laser/index.php?option=com_k2&view=item&id=965:texturizzazione-laser-della-lega-di-magnesio-az31-per-migliorare-l-adesione-nelle-applicazioni-biomedicali&Itemid=123&tmpl=component&print=1#sigProGalleria42993cf63f

http://www.publitechonline.it/applicazioni-laser/index.php?option=com_k2&view=item&id=965:texturizzazione-laser-della-lega-di-magnesio-az31-per-migliorare-l-adesione-nelle-applicazioni-biomedicali&Itemid=123&tmpl=component&print=1#sigProGalleria42993cf63f

Strategie di preparazione delle superfici <

Le strategie di texturizzazione sono state condotte tenendo in considerazione i due concetti principali alla base di una corretta adesione: 1. la bagnabilità della superficie; 2. l'ancoraggio e/o bloccaggio meccanico. La bagnabilità è un indice di valutazione diretto della tendenza di una superficie a farsi bagnare e quindi a prestarsi all'adesione di un materiale di rivestimento. La caratterizzazione della bagnabilità viene realizzata andando a misurare l'angolo che il liquido forma con la superficie da rivestire, definito come angolo di contatto (CA). Il comportamento che si ricerca è di tipo idrofilico, quindi molto bagnabile e caratterizzato da angoli di contatto molto inferiori a 90° (Figura 1). Le due teorie più note, che consentono di mettere in relazione le variazioni superficiali realizzate con la variazione di bagnabilità della superficie, sono la teoria di Wenzel e quella di Cassie-Baxter. In particolare Wenzel prevede, per un materiale di partenza idrofilico, un aumento di bagnabilità della superficie all'aumentare della rugosità (Figura 2a)[7]; Cassie-Baxter invece relaziona la complessità delle strutture superficiali ottenute alla presenza di tre fasi all'atto della copertura: il liquido che deve penetrare le cavità, il solido la cui superficie è stata texturizzata e una fase gassosa che intrappolata nelle microcavità potrebbe impedire il corretto riempimento delle stesse conducendo a un comportamento idrofobico (Figura 2b) [8]. Un ulteriore aspetto da considerare per ottenere una buona adesione è il bloccaggio meccanico. La geometria delle microcavità realizzate assume in tale ottica importanza fondamentale. Facendo riferimento alla Figura 3 è immediatamente evidente come le due geometrie riportate mostrino comportamenti molto diversi. In particolare, la geometria A consente di realizzare l'ancoraggio meccanico; il materiale riempiendo la cavità rimane intrappolato e ben adeso nel caso in cui gli sforzi siano diretti parallelamente alla superficie. La geometria B si adatta invece molto bene al bloccaggio meccanico indispensabile quando le forze, esercitate sul dispositivo in uso, sono dirette anche perpendicolarmente alla superficie dello stesso. I sottosquadri della geometria permettono in tale caso di garantire una maggiore adesione del materiale di rivestimento, impedendone il distacco [9]. È da sottolineare come gli aspetti di chimica superficiale del substrato in relazione al concetto di adesione, sebbene presenti e influenti, non sono stati considerati ai fini della seguente trattazione. Il materiale utilizzato nello studio è la lega di magnesio AZ31, già nota e utilizzata in ambito biomedicale grazie alle caratteristiche di biocompatibilità e biodegradabilità che la caratterizzano. Le texturizzazioni laser, per le due strategie che verranno descritte, sono state eseguite utilizzando una sorgente in fibra pulsata, avente impulsi che operano nel campo dei nanosecondi; la sorgente è l'YLP-1/100/50/50 di IPG Photonics avente una lunghezza d'onda pari a 1064 nm, durata dell'impulso di circa 100 ns e una frequenza di ripetizione dell'impulso compresa tra 20 e 80 kHz. Per realizzare i trattamenti si è utilizzata una testa scanner, la Century Sunny, avente focale di 100 mm. Il diametro di spot sul pezzo, sotto tali condizioni è di 39 mm. È da evidenziare che per le lavorazioni effettuate non è stato utilizzato nessun gas di protezione. Per l'ottenimento di superfici a elevata idrofilicità, e quindi altamente bagnabili si è deciso di seguire una strategia di texturizzazione per rifusione superficiale; i parametri variati in tale caso sono: energia dell'impulso, frequenza dell'impulso, velocità di scansione, numero e strategia delle passate (Tabella 1). È da far notare che durante il trattamento di rifusione superficiale si è lavorato per elevati valori di fattore di ricopertura sia in direzione orizzontale sia verticale. La seconda strategia adottata, realizzata per tenere in considerazione la geometria delle microcavità, è quella della microforatura a percussione; in tale caso la realizzazione di microcavità aventi geometria e densità spaziale controllata, è stata scelta per garantire la condizione di ancoraggio meccanico (la A della Figura 3). Per tale strategia è stata utilizzata una tecnica specifica per la sorgente in esame. Non essendo possibile utilizzare singoli impulsi si è utilizzato il tempo di modulazione per generare delle rampe di emissione mantenendosi sotto il tempo di stabilizzazione dell'emissione laser [10]. In tale caso l'unico fattore variato è il tempo di modulazione; in Tabella 2 è possibile identificare i parametri di interesse impostati per la lavorazione. Per entrambe le strategie adottate si è proceduto con una selezione delle superfici di maggiore interesse e con una caratterizzazione delle stesse.

View the embedded image gallery online at:

http://www.publiteconline.it/applicazioni-laser/index.php?option=com_k2&view=item&id=965:texturizzazione-laser-della-lega-di-magnesio-az31-per-migliorare-l-adesione-nelle-applicazioni-biomedicali&Itemid=123&tmpl=component&print=1#sigProGalleria5bf8f3f83f

Analisi preliminari e scelta delle superfici d'interesse

Dalle prove sperimentali realizzate sono state ottenute molteplici condizioni sperimentali, a tale proposito è stata effettuata un'analisi preliminare delle superfici ottenute. Per la condizione di rifusione superficiale si è proceduto con un'analisi mediante SEM (Microscopio a Scansione Elettronica), e alla determinazione dei profili e dei valori di rugosità media (Ra) attraverso microscopio tridimensionale, Alicona Infinite Focus. Si è notato che per elevati valori di energia dell'impulso, di frequenza dell'impulso e di numero di passate, così come per bassi valori di velocità, le strutture superficiali sembrano assumere geometrie sempre più complesse e i valori di rugosità superficiale tendono ad aumentare. In tale ottica si è deciso di selezionare 5 superfici di interesse da caratterizzare con test sperimentali specifici. Tali condizioni sono state scelte in funzione della struttura superficiale formatasi e dei valori di rugosità ottenuti; in Figura 4 sono riportate le 5 superfici scelte, con la relativa immagine SEM e i valori di rugosità ottenuti. Per il trattamento superficiale di microforatura a percussione sono state effettuate delle analisi preliminari, che hanno condotto attraverso microscopio tridimensionale alla misura del diametro e profondità dei fori, realizzati per i diversi tempi di modulazione. In tale caso è stata selezionata un'unica condizione di interesse ottenuta per un tempo di modulazione pari a 50 ms, in corrispondenza del quale il valore medio del diametro è di 38.4 μm e la profondità è di 15.3 μm , valori compatibili con le dimensioni caratteristiche di uno stent. In Figura 5 è possibile osservare uno schema dell'array di fori realizzato e un'immagine SEM per la condizione d'interesse.

Caratterizzazione delle superfici selezionate

Le superfici individuate sono state oggetto di test specifici. Per quello che concerne il trattamento per rifusione superficiale, si è proceduto con un'analisi preliminare con Raggi X. Tale studio ha consentito di determinare il grado di ossidazione delle diverse superfici ottenute; in particolare "Polishing" e "Transizione" non sembrano presentare strati ossidati consistenti, mentre "Batuffoli" e "Cavolfiori" sono le condizioni più ossidate. Rilevata la presenza dell'ossido superficiale si è condotto uno scratch test che evidenziasse la resistenza dello stesso; la prova è stata condotta andando ad incidere lo strato superficiale con un indentatore sferico e misurando il valore di carico critico (LC-Critical Load) da intendersi come il primo carico in prossimità del quale si verifica un distacco dell'ossido (Figura 6). Andando a diagrammare i risultati si ottiene il grafico in Figura 7. Ciò che è possibile notare è che le superfici che rivelano un valore di carico critico molto vicino a quello del "Materiale di Base" sono "Polishing" e "Vermicelli", mentre le altre tipologie presentano valori inferiori. Ultimo test effettuato, sia per la strategia di rifusione che per quella che prevede microforatura, è quello della misura dell'angolo di contatto (CA) eseguita attraverso il Wilhelmy Plate Method ovvero immergendo in un becher, contenente acqua distillata, un campione della superficie avente dimensione 10 x 10 mm e spessore 0,4 mm. Con tale prova è possibile caratterizzare la bagnabilità di una superficie ovvero la sua tendenza a farsi ricoprire da un liquido, pertanto si presenta come un indice per prevedere l'adesione futura del polimero. I risultati sono stati confrontati con le variazioni di rugosità ottenute. Facendo riferimento alla Figura 8 si può osservare come esistano due differenti tendenze di comportamento. Per "Polishing", "Transizione" e "Vermicelli" si osserva come, nella prima zona, l'aumento crescente di rugosità sia accompagnato da una diminuzione dell'angolo di contatto per un intervallo compreso tra 70° e 20°; quindi da una superficie di partenza idrofilica quale l'AZ31, avente rugosità iniziale di 0.25 μm , si ottiene una superficie che tende a diventare sempre più bagnabile quale quella di "Vermicelli" per cui Ra: 1.069 μm . Non si osserva invece la stessa tendenza nel caso di incremento ulteriore di rugosità delle superfici. In particolare nel caso di "Batuffoli" e "Cavolfiori" (appartenenti alla seconda area della Figura 8), per cui i valori di Ra risultano essere massimizzati, il valore dell'angolo di contatto mostra un nuovo incremento. I due differenti comportamenti possono essere spiegati utilizzando i modelli che stanno alla base del concetto di adesione ovvero: il modello di Wenzel e quello di Cassie-Baxter. Nel primo caso le condizioni rispettano il modello di Wenzel secondo cui per una superficie in partenza idrofilica un incremento del "fattore di rugosità" permette di ottenere valori ridotti del CA [7]. Viceversa nel secondo caso le geometrie superficiali ottenute dalla texturizzazione sono particolarmente complesse, l'acqua non riesce pertanto a riempire completamente le microcavità, e la presenza di una terza fase gassosa, intrappolata tra esse, funge da cuscinetto e genera uno stato di parziale bagnabilità della superficie,

secondo il modello di Cassie-Baxter [8]. Per quello che concerne la superficie texturizzata per microforatura è da specificare che la misura di rugosità, effettuata con microscopio tridimensionale è stata condotta facendo una media sia della porzione di superficie avente fori che quella corrispondente al materiale di base; il valore di Ra ottenuto è pari a 0.85 μm . Per "Microfori" si ottiene un valore di CA pari a circa 44° . Anche in questo caso la superficie presenta per un incremento di rugosità un valore CA molto diminuito che segue le logiche di comportamento del modello di Wenzel. Da sottolineare che la superficie che consente di minimizzare il CA è "Vermicelli".

Conclusioni

Lo studio condotto ha permesso, attraverso corretta impostazione dei parametri laser, di ottenere un buon controllo sulle superfici ottenute sia in termini di rugosità superficiale e conseguentemente di bagnabilità del substrato, per la strategia di rifusione, che in termini di geometria del microforo e bagnabilità per la microforatura a percussione. I test sperimentali hanno permesso di evidenziare come "Vermicelli" si presti, presumibilmente, a essere la superficie con miglior comportamento adesivo per il caso della rifusione superficiale; essa, infatti, presenta uno stato ossidato intermedio, comportamento allo scratch test comparabile a quello del "Materiale di Base" e minimo per l'angolo di contatto ottenuto, quindi elevata idrofilità. Nel caso dei microfori si è invece riusciti a ottenere una buona controllabilità sulla geometria in termini di diametro e profondità dei fori i cui valori sono stati scelti in funzione della dimensione dello stent; inoltre la superficie, sottoposta a test di bagnabilità ha rilevato un valore dell'angolo di contatto basso, fattore che la rende una candidata adatta a successivi studi di adesione. Si è pertanto ridotto ulteriormente il campo da investigare a tre condizioni di interesse: "Vermicelli", "Microfori" e "Polishing", quest'ultima scelta come condizione antitetica alla prima. "Polishing" sebbene rappresenti l'unico caso in cui si ha incremento del CA risulta interessante proprio ai fini della verifica di adesione; si prevede per tale superficie un comportamento opposto a quello di "Vermicelli" e quindi una scarsa capacità adesiva. I lavori futuri prevedono un'analisi di adesione per le 3 superfici selezionate che devono prima essere state immerse tramite dip-coating nel biopolimero selezionato.

Ringraziamenti

Si desidera ringraziare la Fondazione Caritro per il loro parziale supporto finanziario dentro il progetto di Sviluppo di Stent Degradabili Ibridi in Magnesio con Rivestimento Polimerico per Applicazioni Biomediche. Infine si ringrazia il Professor L. Di Landro del Politecnico di Milano per la disponibilità nell'utilizzo del tensiometro.

Laser surface texturing of AZ31 Magnesium Alloy to improve adhesion in biomedical application

Cardiovascular stent have assumed a primary role to solve heart problems related to constraints that lead to the malfunctioning of a hollow organ. The research is shifting more and more towards the creations of less invasive stent having biocompatibility and biodegradability as primary requirements. Metal that best meets both these requirements and also the structural ones is Magnesium and its alloys. The greatest limit to the use of this material comes from its low corrosion resistance that it is manifested at the body pH. The idea at the basis of this work is to cover the Magnesium stent with a biodegradable polymer to increase its resistance to corrosion. The following paper focuses the study on the texturing surface treatments, achievable by a laser beam, in order to optimize the adhesion between the substrate and the polymer. The Magnesium alloy used is AZ31. Studies of surface modification through the mechanisms of the remelting and microdrilling by laser have been performed on the AZ31 surface. The characterization of the selected surfaces in terms of roughness variations, changes in wettability, oxides formation and geometry of the obtained structures, led to the identification of a limited number of conditions that will be further investigated.

QUALIFICA AUTORE

di V. Furlan, A.G. Demir, N. Lecis1, B. Previtali - **Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Politecnico di Milano**, Via La Masa 1, 20156 Milano, Italy

Bibliografia

- [1] Moravej M. e Mantovani D.: «Biodegradable Metals for Cardiovascular Stent Application: Interests and New Opportunities». *Int. J. Mol. Sci.*, 12/2011, pp. 4250-4270
- [2] Hornberger H., Virtanen S. e Boccaccini A.R.: «Biomedical coatings on magnesium alloys - A review». *Acta Biomaterialia*, 8/2012, pp. 2442-2455
- [3] Kurella A. e Dahotre N.B.: «Surface Engineering Review paper: Surface Modification for Bioimplants: The Role of Laser». *Journal of Biomaterials Application*, 20/2005, pp. 5-50
- [4] Yang J., Cui F. e Lee I.S.: «Surface Modifications of Magnesium Alloys for Biomedical Applications». *Annals of Biomedical Engineering*, 39(7)/2011, pp. 1857-1871
- [5] Manivasagam G., Dhinasekaran D. e Rajamanickam A.: «Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention - A Review». *Recent Patents on Corrosion Science*, 2/2010, pp. 40-54
- [6] Furlan V.: «Texturizzazione laser della lega AZ31 per migliorare l'adesione dei rivestimenti biomedicali». Tesi di laurea specialistica in Ingegneria Meccanica, Politecnico di Milano, 2013
- [7] Luo B.H., Shum P.W., Zhou Z.F. e Li K.Y.: «Surface geometrical model modification and contact angle prediction for the laser patterned steel surface». *Surface & Coatings Technology*, 205/2010, pp. 2597-2604
- [8] Milne A.J.B. e Amirfazli A.: «The Cassie equation: How it is meant to be used». *Advances in Colloid and Interface Science*, 170/2012, pp. 48-55
- [9] Baldan A.: «Adhesion phenomena in bonded joints». *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 38/2012, pp. 95-116
- [10] Demir A.G., Previtali B. e Lecis N.: «Development of laser dimpling strategies on TiN coatings for tribological application with a highly energetic Q-switched fibre laser». *Optics & Laser Technology*, 54/2013, pp. 53-61