

Michał KAROLUK, Andrzej PAWLAK, Edward CHLEBUS, Katedra Technologii Laserowych Automatyzacji i Organizacji Produkcji, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wrocławska, Wrocław

WYKORZYSTANIE TECHNOLOGII PRZYROSTOWEJ SLM W PROCESIE PRZETWARZANIA STOPU TYTANU Ti-6Al-7Nb DO ZASTOSOWAŃ BIOMEDYCZNYCH

Streszczenie: Znaczący rozwój w ostatnich latach technologii selektywnej laserowej mikrometalurgii proszków przyczynił się do rozpoczęcia badań nad możliwościami zastosowania tej technologii do wytwarzania nowej generacji implantów kości i ubytków kostnych. W niniejszej pracy został dokonany przegląd w tym kierunku. Ponadto dopasowanie właściwości mechanicznych struktur o otwartej wewnętrznej porowatości do właściwości mechanicznych kości staje się możliwe, poprzez odpowiednie sterowanie parametrami procesu.

Słowa kluczowe: Technologie przyrostowe, SLM, Ti-6Al-7Nb

1. WSTĘP

W porównaniu do konwencjonalnych technik wytwarzania, technologia selektywnej mikrometalurgii proszków (SLM) charakteryzuje się wieloma zaletami, takimi jak: wysoka dokładność wykonania elementów, wszechstronność, możliwość wytwarzania całkowicie funkcjonalnych elementów o złożonej konstrukcji wewnętrznej bezpośrednio z proszków metali, bez konieczności wykonywania pośrednich operacji w procesie wytwarzania [1,2].

Z zastosowaniem tej technologii możliwe jest wytworzenie implantu z Ti-6Al-7Nb o gęstości 99,9% i właściwościach mechanicznych zgodnych z normą ASTM F1295-11.

Wymienione powyżej zalety SLM przyczyniły się do rozpoczęcia badań nad możliwościami zastosowania tej technologii do wytwarzania nowej generacji implantów kości i ubytków kostnych, powstałych na skutek urazów mechanicznych lub w wyniku powikłań onkologicznych. Implanty takie charakteryzują się dopasowaniem do budowy anatomicznej pacjenta jak również celowo wprowadzoną wewnętrzną porowatością, dla poprawy procesu adaptowania organizmu do implantu, skrócenia czasu rekonwalescencji oraz polepszenia komfortu użytkowania implantu.



Rys. 1. (a) implant wykonany technologią SLM [8], (b) próby budowania implantu [9], (c) komórka elementarna[9]; SEM

Niniejsza praca skupia się, bazując na przeglądzie literatury, na możliwościach zastosowania technologii SLM w procesie przetapiania proszków stopu tytanu Ti-6Al-7Nb. Jest to szczególnie istotne z uwagi na to, że stop ten często stosowany jest w medycynie – przy wytwarzaniu implantów kości oraz skafoldów.

2. OPIS PRZYPADKU

2.1. Stop tytanu Ti-6Al-7Nb

Stop Ti-6Al-7Nb wynaleziono w 1977 roku. Celem badań było wytworzenie dwufazowego stopu tytanu $\alpha+\beta$, przeznaczonego do zastosowań medycznych. Stop Ti-6Al-7Nb charakteryzuje się dobrą biokompatybilnością (co wynika m.in. z jego struktury), małą gęstością, dużą odpornością korozyjną oraz znakomitymi właściwościami mechanicznymi (wysokim stosunkiem R_m/ρ i dobrą wytrzymałością zmęczeniową). Ponadto jest paramagnetykiem, co umożliwi pacjentom swobodne korzystanie z nowoczesnych metod diagnostycznych (m.in.: MR czy CT). Stop Ti-6Al-7Nb posiada również niski, wśród materiałów metalicznych, moduł Younga na poziomie 110 GPa. Tym samym zastosowanie do wytworzenia implantu stopu tytanu Ti-6Al-7Nb pozwala na ograniczenie zjawiska stress shieldingu. Tym, co odróżnia go od stopu poprzedniej generacji –Ti-6Al-4V–jest wyeliminowanie dodatku wanadu i zastąpienie go bardziej biokompatybilnym pierwiastkiem stabilizującym fazę β – niobem [3-7].

Konieczność opracowania nowego stopu wynikała z wysokiej toksyczności wanadu. Negatywne skutki dla organizmu obserwuje się już po wprowadzeniu niewielkich ilości tego pierwiastka. Obecność wanadu w tlenkach na powierzchni implantu, podobnie jak molibdenu, może mieć negatywny wpływ na fizykochemiczne właściwości tlenków tytanu. Ponadto jony wanadu mają działanie silnie neurogenne, powodując stan zapalny tkanek otaczających implant i obumieranie tkanek, co w konsekwencji prowadzi do osteolizy. Niob, którym zastąpiono wanad, należy do grupy pierwiastków nietoksycznych, o wysokiej biokompatybilności dużej odporności korozyjnej, w połączeniu ze słabą rozpuszczalnością jego tlenków w środowisku tkankowym [3,5, 10,11].

Zastosowanie tak udoskonalonego stopu Ti-6Al-7Nb oraz wykorzystanie technologii SLM do wykonania implantu pozwala na zoptymalizowanie go względem indywidualnych potrzeb pacjenta, co znacząco wpływa na poprawę jakości życia po operacji.

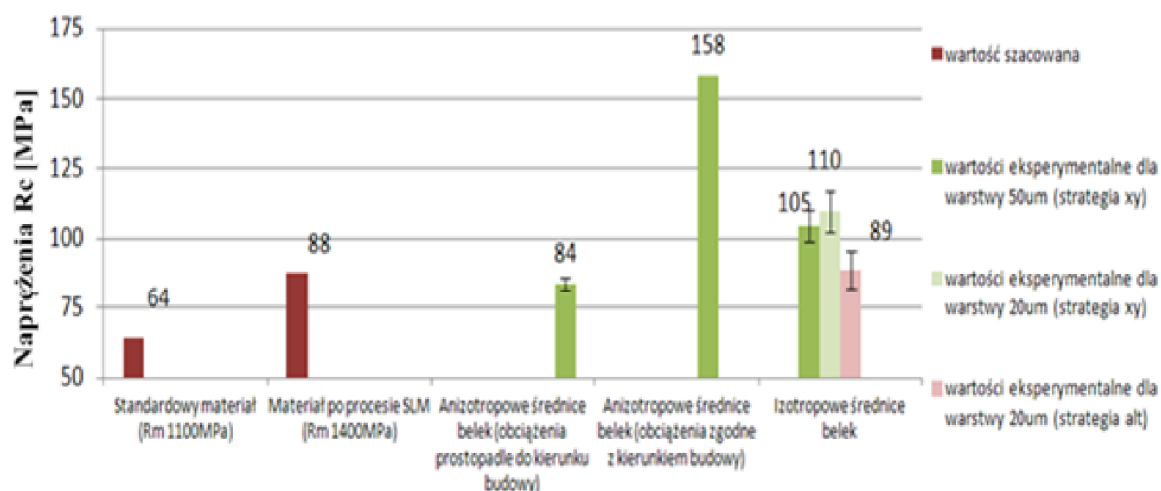
2.2 Zastosowanie technologii SLM

Dotychczas opracowana technologia wytwarzania struktur skafoldu w technologii Selekttywnej Laserowej Mirkometalurgii, pozwala na wytwarzanie struktur o porach w kształcie sześcianu, i belkach wpisanych w jego krawędzie. Średnica otrzymanych belek wynosi od $180\mu\text{m}$, przy długości krawędzi sześcianu na poziomie $600\mu\text{m}$. W rezultacie daje to światło otwartych kanałów porowatości o wielkości $\sim 420\mu\text{m}$ [12]. Według doniesień literaturowych, z punktu widzenia proliferacji komórek służących odbudowie tkanek kostnych, taki rozmiar porów w strukturze jest optymalny [13-16].

Właściwości mechaniczne otrzymanej struktury podczas próby statycznego ściskania, osiągnęły poziom 105-109 MPa. W stosunku do tkanek kostnych, które te struktury mają zastępować, otrzymane wartości stanowią minimalne naprężenia ściskające przenoszone przez kość korową w kierunku poprzecznym (106-133MPa). Natomiast w przypadku kierunku wzdłużnego kości korowej, wartości naprężeń ściskających wynoszą 131-224 MPa [17].

Przedstawione wartości wytrzymałości mechanicznej otrzymanych struktur odpowiadają najmniejszym możliwym do wytworzenia, geometriom – wg obecnego stanu wiedzy. Możliwe jest zwiększanie zarówno średnic wytwarzanych belek jak i wielkości porów w strukturze, tak aby dopasować wytrzymałość mechaniczną otrzymanej struktury, do właściwości mechanicznych kości.

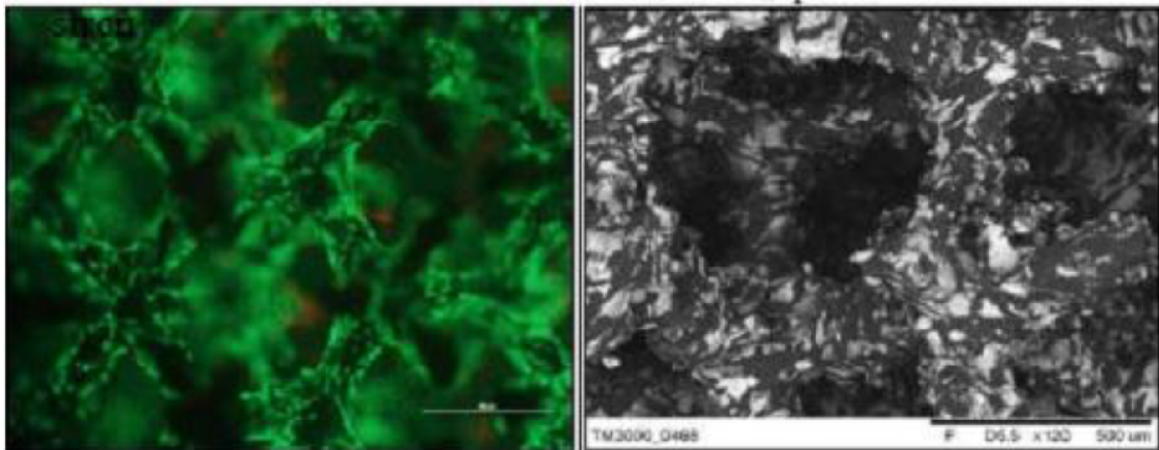
Dodatkowo zaletą obiektów wytwarzanych w technologii laserowej mikrometalurgii proszków, jest anizotropowość właściwości mechanicznych, w zależności od orientacji budowy części, względem kierunku przyrastania kolejnych warstw modelu. Anizotropia ta, wywołana jest szczątkowymi naprężeniami w przetopionym materiale, powstałymi na skutek obecności dużego gradientu temperatur pomiędzy ciekłym jeziorkiem metalu, a otaczającym je nieprzetopionym proszkiem, o temperaturze platformy procesowej $\sim 200^\circ\text{C}$. W przypadku wytworzonych struktur poddanych mechanicznej statycznej próbie ściskania, w zależności od kierunku przyłożenia siły do kierunku wytwarzania struktury, wyniosły 84 i 158MPa (rys. 2).



Rys. 2. Wyniki statycznych prób ściskania wytworzonych struktur dla różnych grubości warstw, orientacji próbki względem platformy oraz wykorzystanej strategii skanowania [12]

Obecne prace koncentrują się nad opracowaniem obróbki poprocesowej wytwarzania implantów o strukturze skafoldu, mającej na celu poprawienie charakterystyk mechanicznych, przede wszystkim plastyczności materiału. Równocześnie w rusztowaniach,

prowadzone są hodowle komórkowe wewnątrz struktur, ich zasiedlanie metodami statycznymi i dynamicznymi oraz ocena wpływu metody zasiedlania na proliferację (rys. 3).



Rys. 3. Obrazy komórek ADSC zasiedlonych w wytwarzanych rusztowaniach w technologii SLM ze stopu Ti6Al7Nb, obraz fluorescencyjny (test pico-green) po lewej, obraz SEM po prawej [18]

Pierwsze wyniki wykazują, że komórki macierzyste, wyodrębnione z tkanki tłuszczowej (ADSC), proliferują dając 10-krotny wzrost po zaledwie 14 dniach. Test przeżywalności wykazuje niewielki promil obumarłych komórek po 14 dniach, natomiast po 42 dniach komórki w pełni zarastają pory skafoldu. Badania SEM wykazują również, zainicjowanie macierzy pozakomórkowej po 14 dniach, która w kolejnych tygodniach dalej się rozwija. Potwierdzone to zostało testem fluoroscencyjnym, barwiącym hydroksyapatyt [18].

3. PODSUMOWANIE

Stop Ti-6Al-7Nb charakteryzuje się dobrą biokompatybilnością, małą gęstością, dużą odpornością korozyjną, wysokim stosunkiem R_m/ρ i dobrą wytrzymałością zmęczeniową. Ponadto ww. stop posiada niski, wśród materiałów metalicznych, moduł Younga na poziomie 110 GPa, tym samym w zastosowaniu implantologicznym pozwala na ograniczenie zjawiska stress shieldingu.

Technologia wytwarzania struktur skafoldu w technologii Selekttywnej Laserowej Mirkometalurgii, pozwala na wytwarzanie struktur o porach w kształcie sześcianu i belkach wpisanych w jego krawędzie. Średnica otrzymanych belek wynosi od $180\mu\text{m}$, przy długości krawędzi sześcianu na poziomie $600\mu\text{m}$. Uzyskane w ten sposób światło otwartych kanałów porowatości o wielkości $\sim 420\mu\text{m}$ wg doniesień literaturowych jest optymalne z punktu widzenia proliferacji komórek służących odbudowie tkanek kostnych.

Wyniki badań z hodowli komórek wewnątrz struktur ażurowych są bardzo obiecujące. Komórki macierzyste wyodrębnione z tkanki tłuszczowej proliferują dając 10-krotny wzrost po zaledwie 14 dniach. Ponadto po 14 dniach test przeżywalności wykazuje jedynie niewielki promil obumarłych komórek, natomiast po 42 dniach komórki w pełni zarastają pory skafoldu.

Obecne prace koncentrują się nad określeniem parametrów obróbki poprocesowej implantów o strukturze skafoldu wytworzonych technologią SLM, w celu otrzymania możliwie optymalnego zestawienia własności wytrzymałościowych i plastycznych.

LITERATURA

- [1] Santos E. C., Shiomi M., Osakada K., Laoui T.: Rapid manufacturing of metal components by laser forming, *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 46, 2006, s.1459–1468
- [2] Kruth J.P., Froyen L., Van Vaerenbergh J., Mercelis P., Rombouts M., Lauwers B.: Selective laser melting of iron-based powder, *Journal of Materials Processing Technology* 149, 2004, s.616–622
- [3] Marciniak J.: *Biomateriały*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2002, s.266-298
- [4] Nałęcz M.: *Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna 2000*, Tom 4 *Biomateriały*, Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa, 2003, s.42-48, s.62-71
- [5] Steinemann S.: *Beta-Titanium Alloy for Surgical Implants*, Seventh World Conference on Titanium, San Diego CA, 28 Jun-02 July 1992
- [6] Melechow R., Tubielewicz K., Błaszczuk W.: *Tytan i jego stopy*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2004, s.11-110
- [7] Majumdar P., Singh S.B., Chakraborty M.: Elastic modulus of biomedical titanium alloys by nano-indentation and ultrasonic techniques—A comparative study, *Materials Science and Engineering A*, 489, 2008, s.419–425
- [8] Szymczyk P., Junka A., Ziółkowski G., Smutnicka S., Bartoszewicz M., Chlebus E.: The ability of *S.aureus* to form biofilm on the Ti-6Al-7Nb scaffolds produced by Selective Laser Melting and subjected to the different types of surface modifications, *Acta of Bioengineering and Biomechanics*, vol. 15, nr 1, 2013, s. 69-76
- [9] <http://www.arcam.com/index.asp>, 28.11.2013
- [10] Brunette, D.M., Tengvall, P., Textor M., Thomsen P., *Titanium in Medicine*, Springer Verlag, Berlin, 2001, Heidelberg New Zork.
- [11] Marciniak, J.: *Metallic biomaterials – directions and development forecast*, *Advanced forming technologies and nanostructured materials*, XIX KONTECH 2012, 2012, s.103-123
- [12] Szymczyk P., Pawlak A., Ziółkowski G., Dybała B., Chlebus E.: Charakteryzacja geometryczna i mechaniczna skafoldów ze stopu Ti6Al7Nb wytworzonych w technologii laserowej mikrometalurgii, *Aktualne Problemy Biomechaniki*, 7/2013, 2013, s. 157-162
- [13] Murphy CM., Haugh MG., O'Brien FJ.: The effect of mean pore size on cell attachment, proliferation and migration in collagen-glycosaminoglycan scaffolds for tissue engineering. *Biomaterials*; 31(3), 2010, s.461-466
- [14] Yan Wang, Yifu Shen, Zhiyang Wang, Jialin Yang, Ning Liu, Wenrong Huang: Development of highly porous titanium scaffolds by selective laser melting, *Materials Letters*, 64, 2010, s.674-676
- [15] Lichte P., Pape H.C., Pufe T., Kobbe P., Fischer H.: Scaffolds for bone healing: Concepts, materials and evidence; *Injury*, 42, 2011, s.569-573
- [16] Elema, H., de Groot, J.H., Nijenhuis, A.J., Pennings, A.J., Veth, R.P.H., Klompmaker, J., et al.: Biological evaluation of porous biodegradable polymer implants in menisci. *Colloid and Polymer Science*, Vol. 268, 1990, 1082–1088
- [17] Weiner S.: *THE MATERIAL BONE: Structure-Mechanical Function Relations*, *Annu. Rev.Mater. Sci.* 28, 1998, s. 271-298
- [18] Ruminski S., Noga M., Ostrowska B., Pawlak A., Dybała B., Dąbrowski B., Świążkowski W., Lewandowska-Szumiel M.: Osteogenic-like behaviour of adipose derived stem cells in selected scaffolds obtained by 3D-printing, *European Cells and Materials*, vol. 26. Suppl. 3, 2013, s. 62

PROCESSING OF TITANIUM ALLOY TI-6AL-7NB FOR BIOMEDICAL APPLICATION USING ADDITIVE TECHNOLOGY SELECTIVE LASER MICROMETALURGY

Abstract: A significant development of the selective laser micrometalurgy in recent years, contributed to the beginning of research into the possibilities of applying SLM technology for the production of a new generation of bone implants. The adjustment of the mechanical properties of the produced structures, with open porosity, to the mechanical properties of bone, becomes possible, by appropriate control of process parameters. Moreover, the results of biological tests, which look promising, confirm the right direction of research.