

Caratterizzazione strutturale e meccanica di biomateriali altamente porosi in titanio commercialmente puro per l'ortopedia artroprotesica: il Trabecular Titanium™

E. Marin, A. Lanzutti, S. Turchet, S. Fusi, M. Pressacco, L. Fedrizzi

Negli ultimi anni, l'uso della tecnologia EBM (Electron Beam Melting, Fusione per Fascio di Elettroni) per la realizzazione di manufatti e componenti di geometria complessa è aumentata fortemente in diversi settori di produzione. Per il settore biomedicale, in particolare, l'uso dell'EBM consente di ottenere solidi cellulari in bio-materiali metallici che possono contribuire fortemente all'osteointegrazione di impianti ortopedici, mantenendo tuttavia buone proprietà meccaniche. In questo lavoro sono stati caratterizzati due differenti solidi cellulari ottenuti tramite EBM di titanio commercialmente puro grado 2. Le strutture indagate non possono essere ottenute in un tempo ragionevole usando tecniche produttive convenzionali a causa della loro complessa forma "spugnosa" tridimensionale. Per questo lavoro sono stati prodotti due differenti tipi di strutture: (A) con una dimensione di singola cella inferiore e (B) con una dimensione di singola cella superiore. Questi solidi sono stati completamente caratterizzati e confrontati con i risultati ottenuti in letteratura con strutture simili in titanio commercialmente puro e Ti-6Al-4V. La densità relativa è stata valutata con differenti metodi, il diametro delle singole porosità è stato calcolato sulla base di immagini ottenute al Microscopio a Scansione Elettronica grazie all'utilizzo di software di analisi di immagine, la composizione valutata utilizzando la spettroscopia a raggi X presente all'interno del microscopio stesso (EDXS, Energy Dispersive X-ray Diffraction), la microstruttura e la dimensione dei grani sono stati indagati utilizzando un attacco chimico ottenuto con soluzione di Kroll (2% HF, 6% HNO₃ in acqua) su campioni lucidati a specchio ed infine le proprietà meccaniche sono state misurate utilizzando uno strumento UMTS. La porosità media è risultata essere simile a quella dell'osso spongioso (attorno al 77% per il campione A e attorno all'89% per il campione B). Il diametro medio delle porosità è risultato adeguato a favorire l'osteointegrazione del componente, in particolare per il campione A. La microdurezza Vickers è risultata omogenea all'interno della struttura e l'attacco metallografico ha messo in evidenza una complessa microstruttura caratterizzata da grani di forma irregolare con un elevato rapporto area superficiale su volume e diffusa compenetrazione tra i differenti grani. I test meccanici hanno mostrato che il campione A, come atteso, è più resistente del campione B, mentre il campione B ha mostrato un minor modulo elastico, persino inferiore ai dati di letteratura per l'osso spongioso. I risultati di questo studio suggeriscono che le due strutture cellulari in titanio grado 2 possono essere usate in applicazioni biomedicali per promuovere l'osteointegrazione, in particolare per impianti protesici.

PAROLE CHIAVE:

INTRODUZIONE

L'utilizzo della tecnologia EBM per produzione massiva di componenti ha una storia relativamente recente. Ai suoi esordi, questa tecnologia è stata usata principalmente per prototipazione rapida, dato il suo costo elevato e il lungo tempo necessario per produrre un singolo componente (Chua, 2009; Kalpakjian and Schmid, 2009). Negli ultimi anni, la tecnica EBM si è dimostrata

competitiva se usata in applicazioni ad alto valore tecnologico, dove il costo elevato di produzione è bilanciato dall'elevato valore finale del componente. Questo si verifica in particolare per l'utilizzo nel campo della purificazione dei semiconduttori (Pires et al., 2003), saldature ad elevata precisione (Hershcovitch, 2005), produzione di leghe amorfe (Guan et al., 2005) e produzione di materiali porosi (Cansizoglu et al., 2008).

In una camera sotto vuoto, il fascio di elettroni fonde la lega ad una temperatura di circa 2300 gradi Kelvin, dove 1943 K è la temperatura di fusione del titanio commercialmente puro Grado 2 (Gariboldi and Previtali, 2005). Parametri come la tensione superficiale della lega fusa (1.52 ± 0.1 N/m a 1943 K, Eustathopoulos et al., 1999) il diametro del fascio elettronico (μm), il diametro medio delle particelle di polvere di titanio e la densità

E. Marin, A. Lanzutti, S. Turchet, L. Fedrizzi

Università di Udine, Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche
Autore di riferimento: E. Marin, e-mail: elia.marin@uniud.it

S. Fusi, M. Pressacco

Lima-Lto, Villanova di San Daniele

della lega possono influenzare grandemente il risultato finale. La tolleranza della tecnica è di circa $\pm 300 \mu\text{m}$.

Negli ultimi anni, differenti studi sono stati condotti sulle applicazioni biomedicali del Ti-6Al-4V ottenuto tramite EBM: Parthasarathy et al. (2010) ha indagato le proprietà meccaniche di strutture porose a base quadrata con porosità tra il 61 e il 75%, Murr et al. (2010) ha studiato la microstruttura e le proprietà meccaniche di spugne metalliche anisotrope irregolari, Li et al. (2009) ha indagato le proprietà di strutture ad alveare con porosità approssimativa del 66%, Heinel et al (2008) ha testato la microstruttura e bioattività di due solidi trabecolari differenti (80% e 60% di porosità) prima e dopo attacco chimico, Harrysson et al. (2008) e Cansizoglu et al. (2008), lavorando assieme, hanno ricercato la relazione tra parametri geometrici (dimensione di singola cella, orientamento, angolo) e le proprietà meccaniche dei solidi.

Nessun dato scientifico è al momento disponibile sulla struttura, microstruttura e proprietà meccaniche del titanio grado 2 ottenuto tramite EBM. Il titanio commercialmente puro (gradi 1-4) è ben conosciuto per la sua grande biocompatibilità e la elevata resistenza a corrosione in tutti i più comuni ambienti aggressivi. Il suo uso per componenti biomedicali è solitamente limitato ai componenti dentali a causa della mancanza di proprietà meccaniche competitive. Questo è causato dalla completa assenza, nelle leghe α , di una seconda fase che può essere trovata nelle leghe α - β , near β e β . La struttura martensitica del Ti-6Al-4V, per esempio, è ben nota per il suo comportamento meccanico, solitamente comparabile a quello di acciai a caratteristiche elevate. Coppe emisferiche forate in Trabecular Titanium per revisione di impianti totali d'anca sono attualmente disponibili sul mercato (Fig. 1). Il rivestimento esterno di Trabecular Titanium è realizzato completamente in titanio commercialmente puro e la struttura trabecolare esterna è studiata per aumentare la stabilità iniziale e massimizzare la fissazione secondaria, in particolare grazie alla presenza dell'uncino caudale e delle tre alette craniali. Queste strutture ottenute in grado 2, infatti, possono essere facilmente piegate e adattate in situ alla naturale morfologia e/o perdita ossea del paziente.

Negli ultimi dieci anni si sono fatti molti sforzi per determinare le condizioni ideali per ottenere ricrescita ossea nelle porosità di un solido cellulare o una spugna metallica. I risultati suggeriscono che questa capacità dell'osso sia riconducibile principalmente a tre fattori: una corretta rugosità superficiale, una buona biocompatibilità e una porosità adeguata (Anselme, 2000; Baleani et al., 2000; Christensen et al., 2007; Frosh et al., 2004). Nel suo lavoro, Narayan (2009) ha descritto come pori di di-



FIG. 1 Esempio di coppa acetabolare di revisione in Trabecular Titanium grado 2 ottenuta per Electron Beam Melting.

Example of acetabular revision cup in Trabecular Titanium grade 2 obtained by Electron Beam Melting.

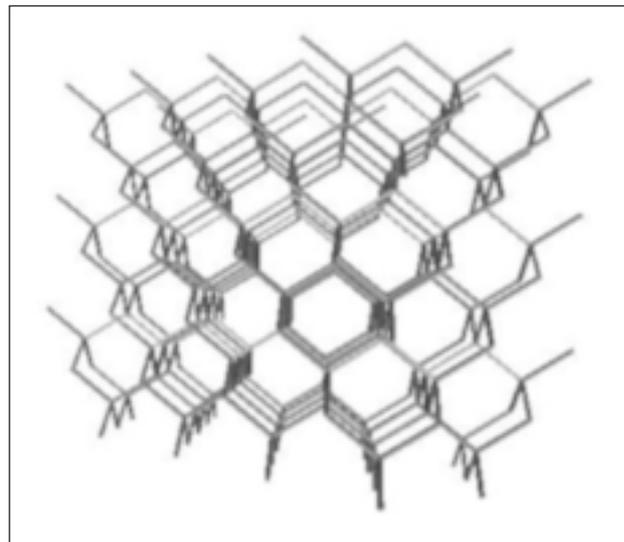


FIG. 2 Modello CAD 3D della maglia tridimensionale del Trabecular Titanium.

CAD 3D model of the tridimensional structure of Trabecular Titanium.

mensione inferiore ai $10 \mu\text{m}$ in diametro inibiscono la ricrescita di cellule; pori di dimensione tra $10\text{-}75 \mu\text{m}$ incoraggiano la ricrescita di cellule vascolari; pori di dimensione $75\text{-}100 \mu\text{m}$ danno ricrescita di osso non mineralizzato mentre pori di dimensione superiore a $150 \mu\text{m}$ facilitano la crescita di sensibili quantità di osso mineralizzato.

Anche se il Trabecular Titanium Grado 2 e il Trabecular Titanium Grado 5 sono ottenuti dallo stesso modello CAD3d, una nuova valutazione morfologica dei campioni è necessaria per validare la struttura trabecolare ottenuta. Questo non è causato dalla piccola differenza nella temperatura di fusione, $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ per il Grado 5 e $1670 \text{ }^\circ\text{C}$ per il Grado 2, quanto dalla grande differenza in conduttività termica (19.9 W/mK per il Grado 2 e 7.2 W/mK per il Grado 5), e resistività elettrica ($560 \text{ n}\Omega\text{-m}$ per il Grado 2 e $1690 \text{ n}\Omega\text{-m}$ per il Grado 5) tra le due leghe (Williams and Lutjering, 2005). Questi due parametri possono infatti cambiare sostanzialmente il risultato ottenibile tramite processo EBM.

In questo lavoro è stato caratterizzato completamente il Trabecular Titanium Grado 2, seguendo tre criteri: per prima cosa è stata valutata la morfologia della struttura trabecolare. Quindi si è passato alle proprietà microstrutturali del titanio ottenuto per EBM. Per ultime, sono state valutate le caratteristiche meccaniche. I risultati ottenuti nella caratterizzazione sono quindi stati quindi sfruttati per stabilire l'idoneità del Trabecular Titanium per l'uso negli impianti protesici.

ANALISI SPERIMENTALE

La polvere di titanio Grado 2 è stata fornita da un produttore commerciale. Le polveri sono state osservate al Microscopio a Scansione Elettronica (EVO-40, Carl Zeiss) e analizzate utilizzando la tecnologia EDXS e la granulometria laser a diffrazione (LA-950 Horiba Scientific), in modo di ottenere informazioni sulla loro morfologia, composizione chimica e distribuzione di dimensioni.

Il processo EBM scelto per il Trabecular Titanium è basato su una struttura tridimensionale realizzata tramite CAD3d il cui elemento base è un esagono sviluppato su tre piani. Per ottenere un componente, il singolo elemento viene moltiplicato in una matrice che viene poi tagliata attraverso operatori booleani con

piani e curve fino ad ottenere la forma finale desiderata (Fig. 2). Per questo progetto sono stati prodotti due differenti campioni in titanio grado 2 commercialmente puro: una struttura a maglia più piccola (campione A) e una struttura a maglia più grande (campione B). Il nome commerciale di entrambe queste strutture è Trabecular Titanium™ (Dalla Pria et al., 2008). Le strutture in Trabecular Titanium™ (TT) sono state prodotte da Lima-Lto Medical Systems (Villanova San Daniele del Friuli, Italia).

Per ottenere una caratterizzazione delle strutture comparabile con i dati presentati nel lavoro precedente sulla lega Ti-6Al-4V, sono stati prodotti dei campioni cilindrici di diametro 10.5 mm e altezza 12 mm, usati per la caratterizzazione e per i test di compressione. Alcuni cilindri sono stati tagliati, inglobati in resina e lucidati per raggiungere una rugosità superficiale inferiore a 0.1 micron Ra. Questi campioni sono stati quindi sottoposti ad un attacco acido e osservati usando microscopia ottica ed elettronica. Alcuni campioni sono stati usati per misure di porosità utilizzando due differenti metodi: il principio di Archimede e delle semplici misurazioni con bilancia e calibro.

Sono stati inoltre prodotti campioni ad osso di cane piatti (5.5 x 33 mm, 100 mm di lunghezza con estremità di 11 x 3 mm) per test di trazione e campioni di diametro 25.4 mm per test di adesione, utilizzando una struttura a sandwich fatta con 2 mm di solido cellulare tra due strati di materiale non trabecolare.

I test di densità relativa sono stati ottenuti utilizzando un kit standard per misurazioni con il metodo di Archimede. Per ottenere i valori di densità relativa il test è stato leggermente modificato aggiungendo un avvolgimento in parafilm per isolare completamente il solido cellulare e impedire all'acqua di penetrare nelle porosità e quindi riempirle. Conoscendo il peso in aria del campione (W_s) del Parafilm (W_p), la somma dei due valori (W_{ps}) la densità del Parafilm (ρ_p) e del Titanio Grado 2 (ρ_{Ti}) e misurando il peso in acqua del composito solido + parafilm + aria intrappolata (W_{ps}^w) è quindi possibile ottenere la densità relativa (ρ_r), semplificando il peso dell'aria in acqua:

$$\rho_r = \frac{\rho_s}{\rho_{Ti}} = \frac{W_s}{V_s \rho_{Ti}} = \frac{W_s}{(W_p - W_p^w) \rho_{Ti}} = \frac{W_s \rho_p}{(W_p - W_p^w) \rho_{Ti} \rho_p}$$

La densità del Parafilm ($0.77 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$) è stata fornita dal produttore (American National Can™) e verificata usando bilancia e calibro su campioni di geometria opportuna. Il volume del parafilm è stato ottenuto misurando campioni di forma rettangolare.

Per confronto, la densità è stata valutata anche con il semplice uso di calibro e bilancia:

$$\rho_r = \frac{W_s}{\pi r^2 h \rho_{Ti}}$$

Per l'analisi di immagine è stato utilizzato un software specifico in modo da valutare la dimensione delle singole porosità della struttura trabecolare. Dato il forte orientamento della maglia, si è deciso di osservare il campione da un fianco, mettendo in evidenza esattamente la porosità esagonale delle singole strutture elementari.

Le proprietà microstrutturali del Trabecular Titanium Grado 2 sono state valutate utilizzando dei test di microdurezza, delle analisi EDXS e l'attacco metallografico di campioni lucidati. La microdurezza Vickers è stata ottenuta applicando un carico di 0.981 N ($HV_{0.1}$). Il carico è stato mantenuto opportunamente il più possibile basso, in modo di evitare un eventuale influenza dello spessore dei braccetti metallici sezionati sui valori rilevati di microdurezza. Tutte le misure sono state effettuate sull'asse principale dei braccetti metallici e al centro dei nodi. Valori di

microdurezza rilevata eccessivamente bassi sono stati scartati in quanto ritenuti causati dallo spessore troppo ridotto del metallo. Differenti analisi chimiche puntuali sono state effettuate su ogni campione utilizzando la tecnologia SEM-EDXS. Dato l'ampio margine di errore nei valori rilevati, questa tecnica è stata utilizzata soltanto per ottenere valutazioni semi-quantitative oppure in combinazione con la microscopia ad elettroni retrodiffusi per valutare la presenza di difetti nel manufatto ottenuto per EBM. L'analisi dell'Ossigeno è stata eseguita utilizzando un Oxygen Gas Fusion Determination (LECO TC-400), in modo da determinare quanto ossigeno viene assorbito dal metallo durante il processo di fusione.

L'attacco metallografico è stato eseguito su superfici lucidate ($Ra=10 \text{ nm}$), sia di polveri di titanio che di strutture trabecolari. La soluzione utilizzata è stata la Kroll (6% HNO_3 , 2% HF in H_2O) in modo da mettere in evidenza la microstruttura della lega. Sono state quindi eseguite misure di dimensione dei grani e del rapporto area di bordo grano su volume del grano, assieme a valutazioni di circolarità, secondo la formula:

$$C = \frac{P_m}{P_c} = \frac{P_m}{2\pi r_c} = \frac{P_m}{2\pi \sqrt{\frac{A_m}{\pi}}} = \frac{P_m}{2\sqrt{\pi A_m}}$$

Dove C è la circolarità, P_m è il perimetro misurato del grano di microstruttura, P_c è il perimetro di una circonferenza con la stessa area superficiale del grano, r_c è il raggio di tale circonferenza, e A_m è l'area superficiale misurata del grano.

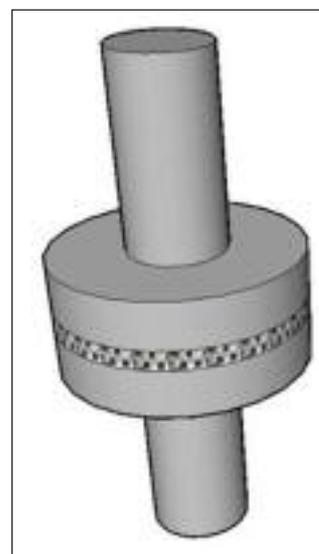
I campioni a osso di cane e cilindrici sono stati testati dai laboratori Lima-Lto utilizzando uno strumento UMTS Insight 100. L'analisi di frattura è stata successivamente eseguita tramite SEM per identificare i punti di innesco e osservare quindi le morfologie delle fratture.

I test a fatica sono stati eseguiti utilizzando una macchina UMTS su provini a osso di cane in modo da ottenere diagrammi di Carico/Vita utile del componente simili ai diagrammi di Wohler. I test sono tutti stati effettuati a trazione all'origine, ad una frequenza di 10 Hz. Il campione B non è stato testato a fatica a causa della bassa rigidità che non consentiva un corretto tuning dello strumento.

Il test di adesione è un test richiesto spesso in ambito medico. Viene eseguito su campioni di diametro 25.4 mm allo scopo di valutare l'adesione di un coating al suo substrato. Per validare un componente ottenuto tramite EBM, questo test si è rivelato necessario, anche se non vi era la presenza di un reale coating. A questo scopo è stato preparato un campione a sandwich con 2

FIG. 3
Campione per test di trazione/adesione per strutture porose.

Tensile adhesion test specimen for porous structures.



TAB. 1

Composizioni chimiche standard, del produttore, rilevate all'EDXS su polvere e su campioni.

Elementi [%]	Ti	C	H	N	Fe	O
Standard	99.2	Max 0.1	Max 0.015	Max 0.03	Max 0.3	Max 0.25
Prodotto	99.8	0.006	0.0022	0.024	0.05	0.12
EDXS (polvere)	100	-	-	-	-	-
EDXS (campioni)	100	-	-	-	-	-

Chemical composition of standard grade 2 titanium compared with producer data on samples and EDXS data.

millimetri di struttura porosa tra due strati pieni (Fig. 3). Per passare il test, la struttura porosa doveva rompersi senza distaccarsi dagli strati non porosi.

RISULTATI E DISCUSSIONE

La morfologia delle polveri è stata analizzata utilizzando il SEM (Fig. 4). La maggior parte delle particelle di polvere hanno mostrato una forma quasi sferica, tipica dei processi di atomizzazione. Il diametro delle particelle è risultato distribuito tra 10 e 100 micron, con una moda statistica compresa tra i 50 e i 60 micron.

La composizione chimica delle polveri è stata analizzata con SEM-EDXS e comparata con la composizione certificata fornita dal produttore e con la composizione standard di un ASTM Grado 2 (UNS R50400). I risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 1.

La composizione fornita dal produttore è perfettamente allineata agli standard previsti dall'ASTM Grado 2. La composizione ottenuta tramite tecnologia EDXS è risultata essere 100% titanio, senza presenza di elementi interstiziali. Questo è dovuto al fatto che la percentuale di questi elementi è relativamente bassa e la tecnologia EDXS non può risolvere correttamente tutti i picchi dello spettro raggi X. Ad analisi localizzate puntuali, la composizione della lega è risultata invariata, priva quindi di elementi contaminanti.

La distribuzione statistica della dimensione delle particelle è presentata in Fig. 5 in scala logaritmica. Il valor medio è vicino a 60 micron, con una distribuzione molto stretta.

L'analisi microstrutturale delle polveri e della struttura trabecolare è stata ottenuta utilizzando sia il microscopio ottico che il microscopio metallografico. L'analisi delle polveri (Fig. 6) ha rivelato la presenza di una struttura alfa omogenea e fine, formata sia da grani equiassici (circa il 70%) che da grani allungati (circa

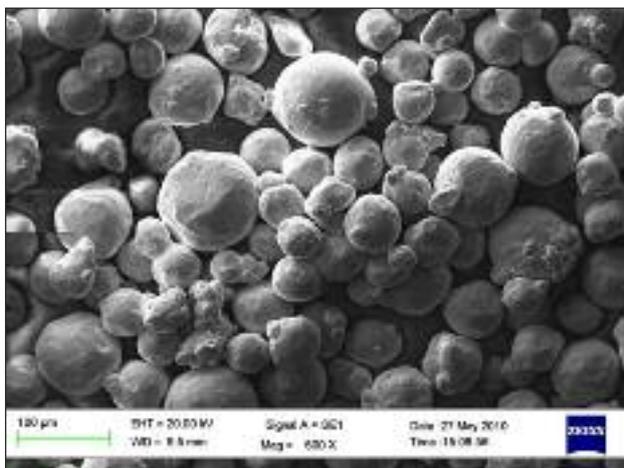


FIG. 4 *Morfologia delle polveri di titanio grado 2 utilizzate per il processo Electron Beam Melting.*

Morphology of the titanium grade 2 powders used in the Electron Beam Melting process.

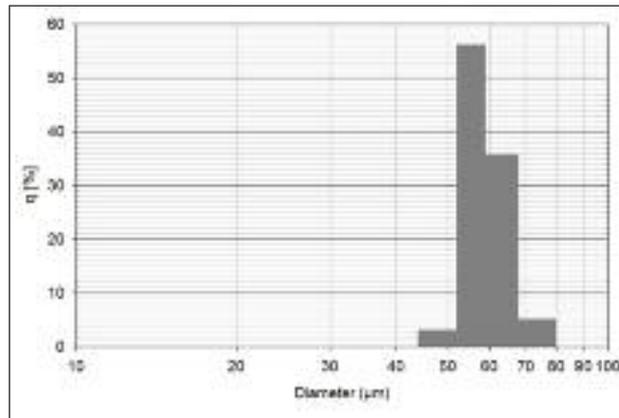


FIG. 5 *Distribuzione statistica della granulometria della polvere di titanio utilizzate per la produzione del Trabecular Titanium grado 2.*

Granulometric statistical distribution of titanium powders used for Trabecular Titanium grade 2

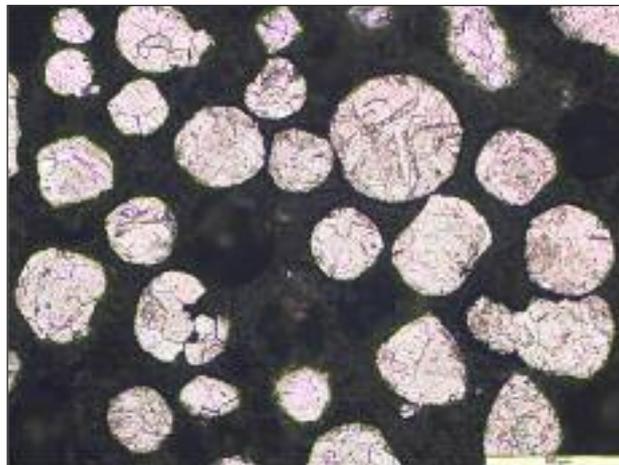


Fig. 6 *Microstruttura della polvere di titanio utilizzata per la produzione del Trabecular Titanium evidenziata a seguito di attacco metallografico con soluzione di Kroll.*

Microstructure of the titanium grade 2 evidenced by metallographic etch using Kroll solution.

il 30% con una dimensione media dei grani di circa 30 µm². Una struttura fine è il tipico risultato dei processi di atomizzazione. Per la struttura trabecolare, le analisi sono state effettuate nelle tre direzioni principali, risultando in una struttura alfa fine e omogenea, caratterizzata da grani di forma complessa e penetranti, probabilmente plasmati dalla fluidodinamica della lega liquida sottoposta a fascio di elettroni e dal successivo rapido raffreddamento (Fig. 7). Non sono state individuate differenze significative della microstruttura a seconda della direzione di analisi. Dalle immagini è stata identificata inoltre la presenza

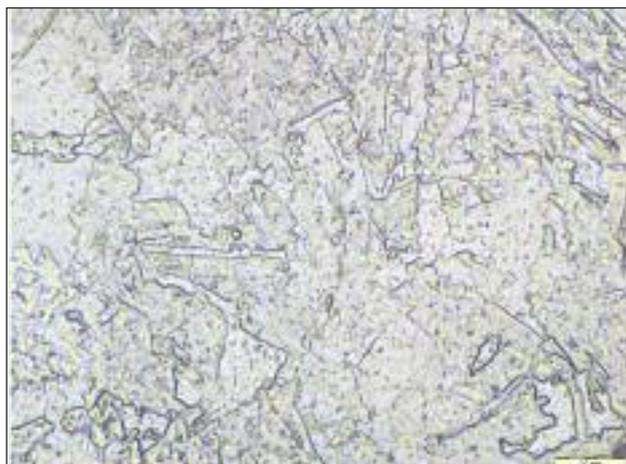


FIG. 7 *Microstruttura del campione di Trabecular Titanium EBM a seguito di attacco metallografico con soluzione di Kroll.*

Microstructure of Trabecular Titanium EBM obtained after metallographic attack with Kroll solution.

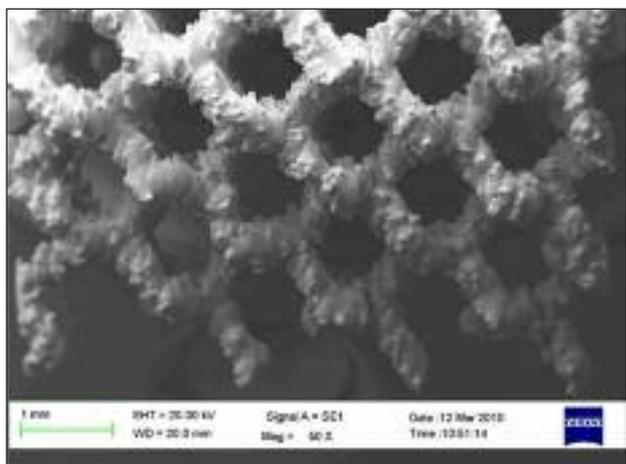


FIG. 8 *Struttura del Trabecular Titanium a maglia stretta (A) vista al SEM.*

Structure of Trabecular Titanium sample (A) as obtained by SEM.

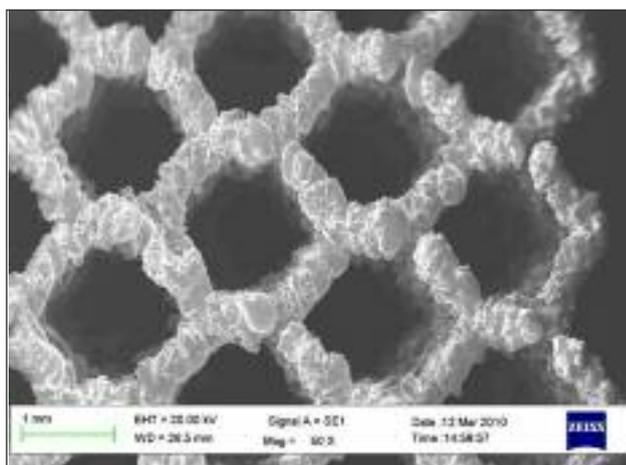


FIG. 9 *Struttura del Trabecular Titanium a maglia larga (B) vista al SEM.*

Structure of Trabecular Titanium sample (B) as obtained by SEM.

di una piccola percentuale di porosità microstrutturale. La dimensione misurata dei grani di questa struttura è risultata essere attorno agli 80 μm^2 , caratterizzata però da una elevata deviazione standard. Questo significa che la microstruttura della lega non è uniforme, con sia grani molto piccoli che molto grandi rispetto alla media. La circolarità dei grani è risultata essere maggiore di 2.5 $\mu\text{m}/\mu\text{m}$, con grani quindi principalmente non circolari.

Il titanio commercialmente puro è ben noto per le sue scarse proprietà meccaniche (Ferreira et al., 1995), influenzate principalmente dalla porosità, dalla microstruttura e dal contenuto di impurezze. Simbi e Scully (1996) hanno analizzato accuratamente l'influenza dell'azoto, dell'ossigeno, del carbonio e del ferro sulle proprietà meccaniche del titanio commercialmente puro, mostrando come anche piccole variazioni nella composizione possano risultare in grandi differenze di resistenza meccanica e allungamento a rottura. Gli elementi interstiziali possono infatti innalzare la resistenza meccanica, ma il loro effetto principale risulta essere una riduzione di duttilità e resistenza a fatica. Per ottenere effetti benefici sulle proprietà è quindi necessario sottoporre la lega a trattamenti come la pressatura isostatica a caldo per ridurre le porosità residue o trattamenti termici per affinare il grano cristallino.

Le figure 8 e 9 mostrano la struttura del campione A e del campione B rispettivamente, come ottenute da immagini SEM a seguito del processo EBM e di una leggera sabbiatura atta a rimuovere residui di polveri presenti all'interno dei pori. Le superfici metalliche appaiono rugose e irregolari, le singole porosità non sono esagoni perfetti.

Le misure di densità relativa sono state ottenute con due differenti sistemi. I risultati sono riportati in Tabella 2 espressi come percentuali di porosità di entrambi i campioni, A e B.

Sfortunatamente il test in Parafilm per il campione B non è risultato possibile a causa di problemi di galleggiamento della struttura trabecolare.

I test di densità relativa sono stati eseguiti considerando il valore medio di 4.43 g/cm^3 come la densità del Titanio Grado 2 commercialmente puro. Tutti i risultati dei test ottenuti sono comparabili e affidabili, con solo il 4% di differenza tra i diversi metodi. La dispersione dei dati per un singolo metodo è risultata essere bassa, con solo il 2% o meno di differenza tra i diversi test. Il metodo a bilancia e calibro si è mostrato più rapido ma meno accurato e fortemente influenzato dall'errore umano. Il metodo in parafilm si è dimostrato molto accurato ma non applicabile a strutture leggere e molto porose a causa del galleggiamento.

In letteratura si possono trovare differenti valori per la porosità delle ossa umane, a seconda che si tratti di osso spongioso (50-80%) o corticale (5-10%) (Gilbert et al., 2009; Haire et al., 1998; Zioupos et al., 2008). L'osso corticale ha valori teorici molto differenti da quelli ottenuti per questi campioni. D'altro canto è cosa ben nota come l'osteointegrazione di un componente sia fortemente migliorata se un materiale poroso ha una porosità simile a quella dell'osso spongioso. Per questo motivo i risultati ottenuti fanno supporre che entrambe le strutture possano essere adeguate per applicazioni osteointegrative.

Campione	Metodo	Porosità %
Campione A	Calibro e bilancia	79,67 \pm 0.2
	Parafilm	75,01 \pm 0.5
Campione B	Calibro e bilancia	89,34 \pm 0.4

TAB. 2 *Misure di porosità relativa con differenti metodi.*

Relative porosity results obtained by different methods.

Campioni	Area media mm ²	Diametro equivalente mm
Campione A	0.46 ± 0.09	0.76 ± 0.06
Campione B	1.48 ± 0.19	1.37 ± 0.91

TAB. 3 *Misure di dimensione dei vuoti della struttura trabecolare.*

Measures of the pores of the trabecular structure.

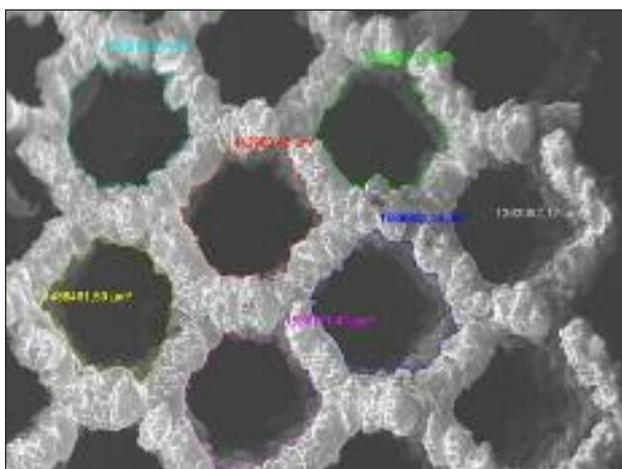


FIG. 10 *Risultato del software di analisi di immagine applicato a immagine ottenuta dal microscopio SEM.*

Results from the image post-processing software obtained from the SEM images.

In Fig. 10 viene mostrato il risultato ottenuto con il software di analisi di immagine utilizzato per misurare la dimensione dei vuoti strutturali. I risultati sono riassunti in Tabella 3.

I test per valutare la dimensione delle porosità sono risultati affidabili per entrambi i campioni, presentando solitamente una differenza dalla media per singola porosità non superiore al 5%. Come atteso, il campione B mostra porosità di dimensione maggiore con una maggior dispersione dei risultati. In accordo con la letteratura, il campione A è teoricamente in grado di fornire una osteointegrazione rapida e bilanciata.

La microdurezza Vickers ($HV_{0,1}$) è stata misurata su aree specifiche della struttura, in particolare sui braccetti e i nodi, dando i risultati mostrati in Tabella 4.

Le misure sono state effettuate su differenti parti della struttura in modo da determinare l'influenza della posizione geometrica rispetto alle caratteristiche microstrutturali della lega metallica. Non si è registrata una sensibile differenza della microdurezza, fatto che suggerisce la presenza di una microstruttura omogenea. La microdurezza Vickers solitamente associata al Titanio Grado 2 è 145-155 HV dopo trattamento di ricottura. L'elevata durezza registrata suggerisce che il trattamento termico causato dal fascio di elettroni abbia un grande effetto nell'indurimento della lega.

Campioni	Microdurezza $HV_{0,1}$
Campione A	309.2 ± 65.3
Campione B	293.0 ± 23.0

TAB. 4 *Microdurezza $HV_{0,1}$ dei campioni EBM.*

$HV_{0,1}$ vickers microhardness results on EBM samples.

Usando il SEM sono state effettuate diverse analisi composizionali EDXS in differenti macro-aree e difetti locali del campione. L'unico elemento evidenziato da queste analisi è stato il Titanio. Questo è probabilmente dovuto al fatto che la percentuale di altri elementi presenti in lega è molto bassa, al di sotto del valore rilevabile con questa tecnologia.

Sono state quindi effettuate analisi LECO per verificare i livelli di ossigeno presenti, rilevando un sensibile aumento da 0.12% a 0.15 o addirittura 0.21% dopo trattamento EBM. Questo può essere causato dalla presenza di atmosfera all'interno della camera EBM oppure dall'umidità intrappolata nelle polveri. Il contenuto di interstiziali è fondamentale per la grande influenza sulle proprietà meccaniche. La presenza di ferro è anche di primaria importanza, dato che, come dimostrato da Simbi e Scully (1996), può aumentare le caratteristiche meccaniche e la durezza del titanio puro.

La caratterizzazione meccanica è stata effettuata attraverso prove di trazione e compressione. I risultati a trazione sono presentati in Figura 11 e Tabella 5.

Il carico a rottura per il Campione A è risultato essere triplo rispetto al Campione B. La curva sforzo-deformazione del campione A mostra una linearità fino a circa 1% di allungamento (circa 8 MPa), che indica un comportamento elastico, quindi mostra una sensibile deformazione plastica fino al 7% di allungamento (circa 15 MPa), prima della frattura. Il Campione B mostra una regione elastica molto limitata, fino allo 0.5% di allungamento (circa 1 MPa) seguita da una grande zona di deformazione plastica, fino al 12-14% di allungamento (circa 5 MPa). Questi valori non sono paragonabili al carico di 345 MPa che è in grado di sostenere una struttura in Titanio Grado 2 non porosa. I risultati per materiali porosi presentano in genere una grande dispersione dei valori (Ashby and Medalist, 1985), ma in questo caso i grafici mostrano una buona ripetibilità, almeno per il Campione A. Una elevata dispersione dei risultati è causata dalla presenza di un numero di braccetti metallici relativamente piccolo in ogni sezione della struttura. Durante il test a trazione, alcuni braccetti si fratturano, ma la struttura nel suo complesso non cede fino a quando un numero di braccetti sufficienti non si sono rotti sullo stesso piano.

L'analisi della frattura è stata effettuata dopo i test di trazione. In Figura 12 è presentata la tipica frattura di un braccetto metallico della struttura trabecolare. In questo esempio il braccetto è stato strappato dal nodo, lasciando una frattura concava a forma di coppa dalla superficie composta di piccole cavità. Nella parte inferiore dell'immagine, si possono notare alcune

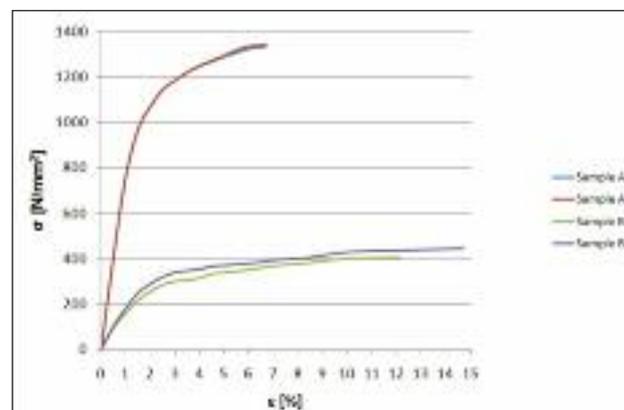


FIG. 11 *Andamento sforzo-deformazione per le prove di trazione del Trabecular Titanium grado 2.*

Tensile stress-strain curves obtained for Trabecular Titanium grade 2.

TAB. 5
Risultati test di
trazione.

Tensile tests results.

Campione	Allungamento %	Area mm ²	Carico max N	Peak Stress MPa
Campione A	4.21 ± 3.36	85.8 ± 3.21	1339.0 ± 5	15.5 ± 0.1
Campione B	12.15 ± 8.25	85.2 ± 2.36	453.6 ± 51.7	5.3 ± 0.7
Grado 2 pieno	~30	-	-	~345

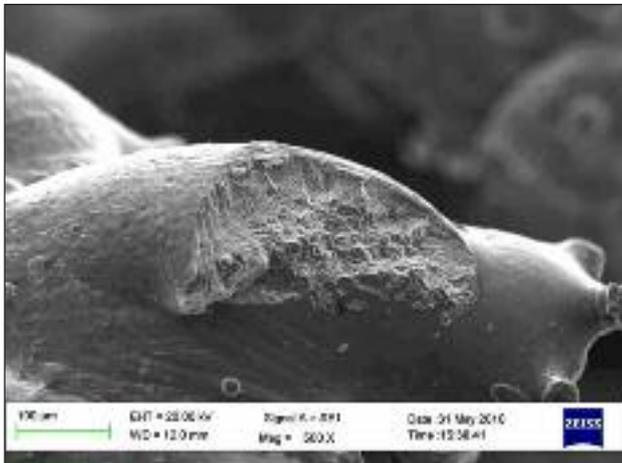


FIG. 12 *Frattura a trazione di braccetto metallico della struttura trabecolare.*

Tensile fracture of a metallic arm of the trabecular structure.

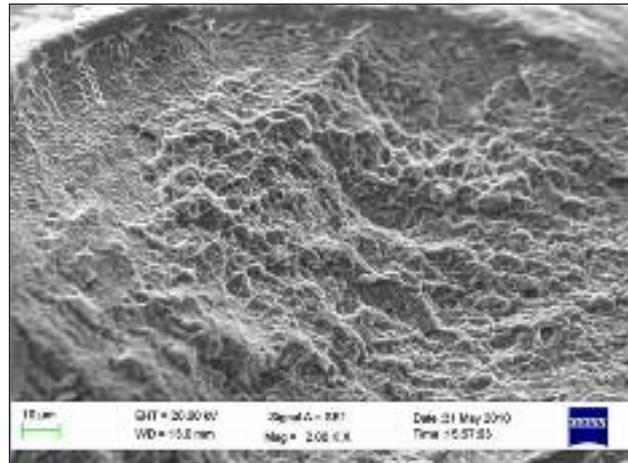


FIG. 14 *Area interna di una frattura di braccetto della struttura trabecolare causata da prova di trazione.*

Internal area of a tensile fracture on a metallic arm of the trabecular structure.

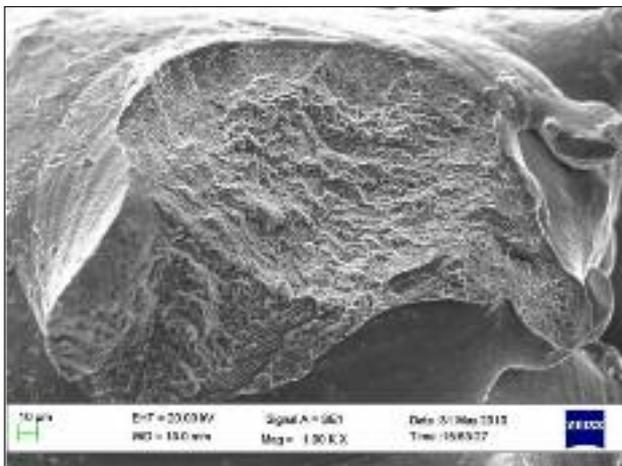


FIG. 13 *Frattura a trazione di un braccetto della struttura trabecolare vista ad elevati ingrandimenti.*

Tensile fracture of an arm of the trabecular structure at high magnifications.

linee di Luder. Queste linee indicano chiaramente che il braccetto è stato sottoposto a deformazione plastica durante il test meccanico. Questo effetto si vede solo nella parte inferiore dato che il braccetto si è rotto per sforzo di taglio e la parte inferiore era in condizioni di trazione durante il test, mentre la parte superiore era in compressione. La frattura si è prodotta in una superficie con area resistente inferiore rispetto alle componenti circostanti.

In Figura 13 può essere osservata un'altra frattura dalla struttura concava. La morfologia può essere suddivisa chiaramente in due regioni: la parte circonferenziale, in cui la frattura sembra essere piatta e orientata a 45° rispetto alla

normale del braccetto e la regione centrale in cui la morfologia appare totalmente irregolare. Il campione si è rotto in modo duttile e la regione irregolare sembra essere formata da grani che si sono scollati dalla matrice metallica a causa della forza applicata.

In Figura 14 è mostrata la microstruttura interna alla frattura. Il centro della frattura è composto principalmente da cavità, dimples e superfici di divisione. La presenza di questi elementi è indice di frattura duttile. Il braccetto si è quindi rotto per nucleazione e accrescimento di micro vuoti formati a bordo grano. Quando i volumi di vuoti, interagendo l'un l'altro, raggiungono la dimensione critica, la struttura collassa risultando in una frattura duttile. La parte esterna della frattura ha una morfologia differente a causa della distribuzione degli sforzi sulla sezione del braccetto.

I test di compressione hanno dato i seguenti risultati (Figura 15 e Tabella 6).

I test di compressione sono stati eseguiti solo sul campione A, a causa della rigidità troppo bassa del campione B che impediva il tuning dello strumento UMTS. All'inizio il campione si comporta in modo elastico fino ad una deformazione di circa 0.5 mm. Questo può essere paragonato all'azione di compressione su una molla. In un secondo momento, il grafico mostra una prima deformazione plastica. In un terzo momento la struttura collassa, mostrando uno sforzo richiesto minore per ottenere costante la deformazione nel tempo. Questo è dovuto al piegarsi dei braccetti metallici oltre un angolo di non ritorno. La struttura si compatta, cercando di raggiungere una forma cilindrica piena. Prima della frattura duttile, in alcuni campioni A è possibile vedere un nuovo aumento dello stress richiesto per deformare il campione. Questo accade perché la struttura è ormai collassata e tende ad agire come un corpo non poroso. Questa parte è molto limitata a causa della già intensa deformazione subita dalla struttura in precedenza.

TAB. 6
Risultati test di compressione.

Compression tests results.

Campione	Diametro mm	Area mm ²	Carico massimo N	Tensione massima MPa
Campione A	11.0 ± 0.2	95.03 ± 0.68	1224 ± 138	13 ± 1

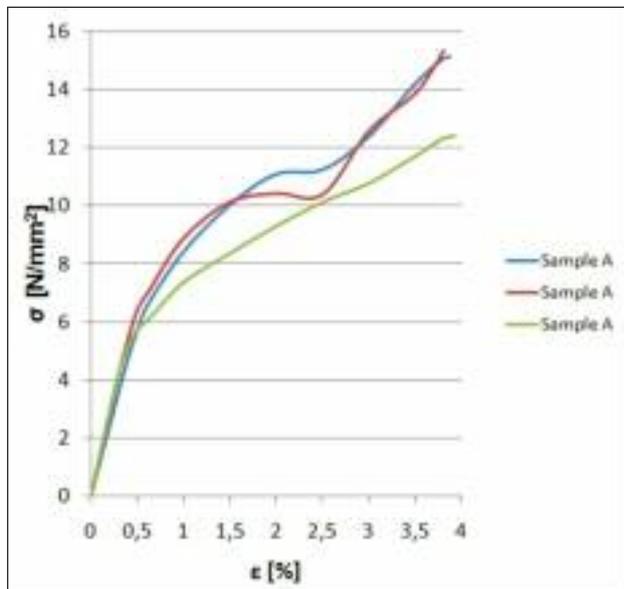


FIG. 15 **Andamento sforzo-deformazione per le prove di compressione del Trabecular Titanium grado 2.**

Stress-strain curves obtained for compression tests of Trabecular Titanium grade 2.

Il modulo elastico è stato misurato e comparato con risultati di letteratura per altre strutture ottenute tramite EBM da leghe di titanio. Tutte le strutture analizzate mostrano un basso modulo elastico, facilmente comparabile con i valori dell'osso spongioso e molto inferiori a quelli per l'osso corticale. Questo è dovuto all'alto livello di porosità di queste strutture. In particolare, il Trabecular Titanium Grado 2 B mostra un modulo elastico che può essere considerato la metà di quello dell'osso spongioso. Altre strutture EBM mostrano risultati simili, come quelle analizzate da Cansizoglu et al. (2008) e Heini et al. (2008).

I risultati dei test a fatica sono presentati in Figura 16. Il grafico è una semplice variazione del diagramma di Wolher ed è inteso a prevedere la vita dei campioni trabecolari. Dato che sono stati testati pochi campioni, questo diagramma non è da ritenersi affidabile e i valori sono da considerare qualitativi. È comunque chiaramente evidente che la vita a fatica del Trabecular Titanium Grado 2 è fortemente legata al carico applicato, che appare essere basso a causa della struttura trabecolare e delle caratteristiche meccaniche della lega. Vite a fatica superiori a 10⁶ cicli sono state infatti ottenute solo con carichi inferiori ai 6 MPa.

I test di adesione a trazione hanno dato i risultati riassunti in Tabella 7.

Lo strato trabecolare non viene staccato dal materiale pieno ma si frattura. Questo è considerato un buon risultato per questo tipo di analisi.

TAB. 7
Risultati test di adesione.

Results of the adhesion tests

Diametro mm	Area mm ²	Carico massimo N	Tensione massima MPa
25.4 ± 0.12	506.71 ± 7.41	19312 ± 368	38.11 ± 0.73

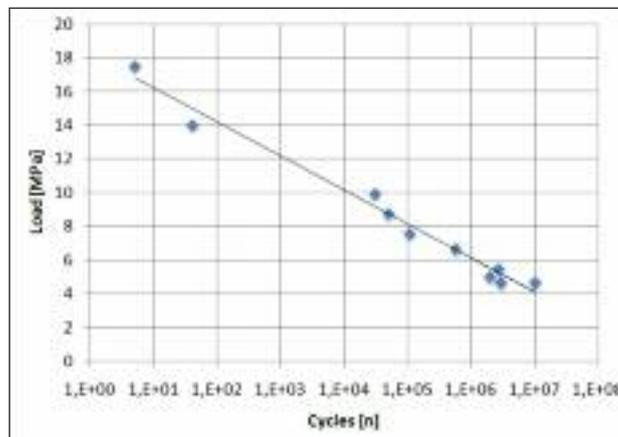


FIG. 16 **Risultati prove di fatica all'origine su Trabecular Titanium grado 2 (numero di cicli in funzione del carico applicato).**

Results of the tensile fatigue tests on Trabecular Titanium grade 2 (number of cycles as a function of applied load)

CONCLUSIONI

I risultati sperimentali riportati in questo studio mostrano che l'applicazione della tecnologia EBM consente di ottenere componenti che soddisfano le seguenti caratteristiche:

- La porosità di entrambi i campioni (77% per il campione A e 89% per il campione B) è comparabile o maggiore dei valori di letteratura per l'osso spongioso;
- I vuoti strutturali, specialmente per il campione (A), hanno dimensioni comparabili con i valori che possono essere trovati in letteratura per strutture che migliorano l'osteointegrazione; rimane da determinare se questa tendenza teorica può realmente aiutare la fissazione biologica dell'impianto a lungo termine;
- La composizione chimica della lega è nel range di valori per titanio grado 2 per applicazioni biomedicali e la microstruttura appare omogenea, come suggerito dai test di microdurezza e confermato dalle osservazioni al microscopio ottico su campioni attaccati chimicamente. Il titanio Grado 2 è universalmente considerato adatto ad applicazioni biomedicali;
- Entrambi i campioni in Trabecular Titanium hanno mostrato limitate proprietà meccaniche, fortemente influenzate dalla porosità e dalla composizione della lega;
- I test di adesione a trazione hanno dimostrato che la struttura trabecolare non tende a distaccarsi dal materiale pieno, in quanto sono ottenuti durante lo stesso processo e con la stessa tecnica;
- Il modulo elastico del Trabecular Titanium B è risultato essere simile a quello dell'osso spongioso umano. Il Trabecular Titanium A ha un modulo maggiore, ma comunque inferiore a quello dell'osso corticale;

- I test a fatica hanno mostrato che il Trabecular Titanium Grado 2 ha una vita utile maggiore di 10^6 cicli a carichi inferiori ai 6 MPa.

Le proprietà meccaniche adeguate assieme al potenziale aumento della fissazione biologica di un impianto che può essere ottenuta con queste strutture possono consentire di ottenere migliori risultati clinici rispetto ad altri component realizzati con tecniche convenzionali. Test clinici verranno comunque svolti in futuro per comprovare la stabilità a lungo termine del componente.

BIBLIOGRAFIA

- Anselme, K., 2000. Osteoblast adhesion on biomaterials. *Biomaterials*. 21, 7, 667-681;
- Ashby, M. F., Medalist, R. F. M., 1983. The mechanical properties of cellular solids. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 14, 1755-1769;
- Baleani, M., Viceconti, M., Toni, A., 2000. The Effect of Sandblasting Treatment on Endurance Properties of Titanium Alloy Hip Prostheses. *Artificial Organs*. 24, 4, 296-299;
- Cansizoglu, O., Harrysson, D., Cormier, D., West, H., Mahale, T., 2008. Properties of Ti-6Al-4V non stochastic lattice structures fabricated via electron beam melting. *Material Science and Engineering*. 492, 1-2, 468-474;
- Cartwright, P. J., Cartwright, L.E., Humphreys, F.J., Beanland, R., 2000. Electron microscopy and analysis. Taylor & Francis Ltd;
- Chen, L.J. Li, T., Li, T.M., He, H., Hu, Y.H., 2009. Porous titanium implants fabricated by metal injection molding. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 19, 1174-1179;
- Christensen, A., Lippincott, A., Kircher, R., 2007. Qualification of electron beam melted (EBM) Ti6Al4V-ELI for orthopaedic implant applications. *Medical Modelling LLC*;
- Chua, C. K., 2009. *Rapid Prototyping Principles and Applications*, World Scientific Publishing Company;
- Dalla Pria, P., Pressacco, M., Veronesi, E., 2008. Nuove frontiere dell'osteointegrazione: il trabecular titanium. *Sphera Medical Journal*. 7, 46-50;
- Eustathopoulos, N., Nicholas, M.G., Drevet, B. 1999. *Wettability at High Temperature*, Pergamon, New York;
- Ferreira, J. A. M., Costa, J. D. M., Reis, P. N. B., 1995. Fatigue and creep in titanium grade 2. *Fatigue*, 18, 227-233;
- Frosh, K. H., Barvencik, F., Viereck, V., Lohmann, C. H., Dresing, K., Breme, J., Brunner, E., Sturmen, K. M., 2004. Growth behavior, matrix production, and gene expression of human osteoblasts in defined cylindrical titanium channels. *Journal of biomedical materials research*. 68A, 2, 325-334;
- Gariboldi, E., Previtali, B., 2005. High tolerance plasma arc cutting of commercially pure titanium. *Journal of Materials Processing Technology*. 160, 77-89;
- Gilbert, R. P., Liu Y., Groby, J. P., Ogam, E., Wirgin, A., Xu, Yongzhi, 2009. Computing porosity of cancellous bone using ultrasonic waves, II: The muscle, cortical, cancellous bone system. *Mathematical and Computer Modelling*. 50, 3-4, 421-429;
- Guan, Q. F., Zou, H., Wu, A. M., Hao, S. Z. Zou, J. X., Qin, Y., Dong, C., Zhang, Q. Y., 2005. Surface nanostructure and amorphous state of a low carbon steel induced by high current pulsed electron beam. *Surface and Coating Technology*. 196, 1-3, 145-149;
- Haire, T. J., Hodgskinson, R., Ganney, P. S., Langton, C. M., 1998. A comparison of porosity, fabric and fractal dimension as a predictors of the Young's modulus of equine cancellous bone. *Medical Engineering & Physics*. 20, 8, 588-593;
- Harrysson, O. L. A., Cansizoglu, O., Marcellin-Little, D. J., Cormier, D. R., West, H. A. II, 2008. Direct metal fabrication of titanium implants with tailored materials and mechanical properties using electron beam melting technology. *Material Science and Engineering*. 28, 3, 366-373;
- Heinl, P., Muller, L., Korner, C., Singer, R. F., Muller, F. A., 2008. Cellular Ti-6Al-4V structures with interconnected macro porosity for bone implants fabricated by selective electron beam melting. *Acta Biomaterialia*. 4, 5, 1536-1544;
- Hershcovitch, A., 2005. Non-vacuum electron beam welding through a plasma window. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 241, 1-4, 854-857;
- Jaeggi, C., Mooser, R., Frauchiger, V., Wyss, P., 2009. 3D characterization of open porous vacuum plasma sprayed titanium coatings by means of high resolution micro computer tomography. *Material Letters*. 63, 2643-2645.
- Kalpakjian, S., Schmid, S. R., 2009. *Manufacturing Engineering and Technology Fifth Ed.*, Prentice Hall;
- Levine, B., 2008. A New Era in Porous Metals: Applications in Orthopaedics. *Advanced Engineering Materials* 10, 788-792;
- Li, X., Wang, C., Zhang, W., Li, Y., 2009. Fabrication and characterization of porous Ti6Al4V parts for biomedical applications using electron beam melting process. *Material Letters*. 63, 3-4, 403-405;
- Marin, E., Fusi, S., Pressacco, M., Pausa, L., Fedrizzi, L., 2010. Characterization of cellular solids in Ti6Al4V for orthopaedic implant applications: Trabecular titanium. *Journal of Mechanical Behavior of Biomaterials*. 3, 373-381;
- Murr, L. E., Gaytan, S. M., Medina, F., Martinez, E., Martinez, J. L., Hernandez, D. H., Machado, B.I., Ramirez, D.A., Wicker, R.B., 2010. Characterization of Ti-6Al-4V open cellular foams fabricated by additive manufacturing using electron beam melting. *Materials Science and Engineering. A* 527, 1861-1868;
- Narayan, R. 2009. *Biomedical Materials*. Springer;
- Parthasarathy, R., Sheng, Z., Sun, Z., Palli S. R., 2010. Mechanical evaluation of porous titanium (Ti6Al4V) structures with electron beam melting (EBM). *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 3, 249-259;
- Pires, J. C. S., Braga, A. F. B., Mei, P. R., 2003. Profile of impurities in polycrystalline silicon samples purified in an electron beam melting surface. *Solar energy materials & solar cells*. 79, 3, 347-355;
- Simbi, D. J., Scully, J. C. 1996. The effect of residual interstitial elements and iron on mechanical properties of commercially pure titanium. *Material Letters*. 26, 35-39;
- Sun, J., Han, Y., Cui, K., 2008. Innovative fabrication of porous titanium coating on titanium by cold spraying and vacuum sintering. *Materials Letters*. 62, 3623-3625;
- Takemoto, M., Fujibayashi, S., Neo, M., Suzuki, J., 2005. Mechanical properties and osteoconductivity of porous bioactive titanium. *Biomaterials*. 26, 6014-6023;
- Williams, J. C. and Lutjering, G., 2007. *Titanium*. Springer;
- Ziopoulos, P., Cook, R. B., Hutchinson, J. R., 2008. Some basic relationship between density values in cancellous and cortical bone. *Journal of Biomechanics*. 41, 9, 1961-1968;

Abstract**Structural and mechanical characterization of highly porous biomaterials in commercially pure titanium for orthopaedic arthroplasty: Trabecular Titanium™****Keywords:**

The use of EBM (Electron Beam Melting) for the production of objects and components with complex shape has strongly increased in the past years in different industrial sectors. For the biomedical sector, in particular, the use of EBM allows to obtain bio compatible metallic cellular solids that may strongly enhance the osseointegration of orthopaedic implants, while keeping good mechanical properties. In this work, two different cellular solids obtained by EBM processes of commercially pure grade 2 titanium have been characterized. The investigated structures, having a complex three dimensional foam shape, cannot be easily obtained using conventional productive technologies. For this work, two different kinds of structure have been produced: (A) with a smaller single cell diameter and (B) with a larger single cell diameter. These structures have been completely characterized and confronted with literature results for commercially pure titanium and Ti-6Al-4V grade 5. The relative density has been evaluated using two different techniques, with scale and caliber and with Archimede's method, the single porosity diameter has been evaluated using Scanning Electron Microscope Images and image post-processing software, the composition has been investigated by X-ray spectroscopy using the EDXS (Energy Dispersive X-ray Diffraction) equipment of the SEM, the microstructure and the grain dimension has been investigated on polished samples using chemical etching performed with Kroll solution (2% HF, 6% HNO₃ in demineralized water) and the mechanical properties have been evaluated using a UMTS equipment. Mean porosity resulted to be close to spongy bone (near 77% for sample A and near 89% for sample B). The mean porosity diameter (0.76 mm for sample A and 1.37 mm for sample B) resulted to be sufficient to enhance the osseointegration of the component, in particular in sample A. Vickers microhardness resulted to be around 300 HV for both samples, homogeneous across the entire structure and sensibly higher than literature values for grade 2 titanium (200 HV), while metallographic attack showed a complex microstructure with irregular shaped grains characterized by a high surface over volume ratio and compenetration between the different grains. Mechanical tests showed that sample A, as expected, is more resistant than sample B (Tensile ultimate strength: 15.5 MPa for sample A and 5.3 for sample B, compressive ultimate strength 13 MPa for sample A), while sample B showed a lower elastic modulus, even lower than literature data on spongy bone. This study results suggest that the two different structures in grade 2 titanium may be successfully used for biomedical applications in order to promote osseointegration of prosthetic implants.