

Comportamento alla corrosione di una lega Ti6Al4V per applicazione biomediche ottenuta tramite additive manufacturing

C. Testa, M. Cabrini, S. Lorenzi, T. Pastore, D. Manfredi, M. Lorusso, F. Calignano, M. Lombardi

La lega Ti6Al4V è attualmente quella maggiormente impiegata per la realizzazione di protesi d'anca. L'additive manufacturing (AM) permette l'ottenimento di parti con geometria riprodotte le caratteristiche anatomiche del paziente attraverso tecniche di reverse engineering. Inoltre, permette di ottenere superfici rugose, che favoriscono l'osteointegrazione. Di contro, la tecnologia stessa e l'eventuale trattamento termico di post-processing modificano la microstruttura della lega e il suo film passivo, con conseguente alterazione della sua corrente di passività. La quantità di ioni rilasciati nel corpo umano può portare a reazioni allergiche, infiammazioni e intossicazione cronica. Per questo motivo è importante conoscere la velocità di dissoluzione della lega in condizioni passive. Scopo del presente lavoro è la determinazione della corrente di passività della lega in soluzione fisiologica artificiale a 38°C tramite prove di polarizzazione potenziostatica di breve (60 ore) e lungo periodo (2500 ore), ottenendo la corrente di passività in condizioni di equilibrio.

PAROLE CHIAVE: ADDITIVE MANUFACTURING, LASER POWDER BED FUSION (LPBF), CORROSIONE, LEGA DI TITANIO, BIOMATERIALI, Ti6Al4V.

INTRODUZIONE

La tecnica di fusione laser a letto di polvere (Laser Powder Bed Fusion - LPBF) è un metodo di Additive Manufacturing (AM) per la produzione di pezzi direttamente da file CAD, strato dopo strato, tramite una sorgente laser che permette la lavorazione di materiali reattivi come cobalto, cromo, titanio e alluminio, con una riduzione dei costi e del tempo di fabbricazione (1). Di particolare interesse per quanto riguarda il campo delle protesi è il connubio tra le tecniche di reverse engineering e la stampa 3D poiché è possibile analizzare e creare un modello tridimensionale ma così da poter customizzare al massimo la stampa 3D (2). Per la realizzazione di articolazioni artificiali viene impiegata principalmente la lega Ti6Al4V (3). Attualmente la tecnica chirurgica maggiormente impiegata è la press-fit, che non prevede l'utilizzo del cemento osseo per fissare la protesi, evitando in questo modo i problemi di mobilitazione dell'impianto sul medio/lungo periodo legati al degrado

C. Testa, M. Cabrini, S. Lorenzi, T. Pastore

INSTM - Università di Bergamo, Dalmine
Dipartimento di Ingegneria e Scienze Applicate (DISA)

D. Manfredi, M. Lorusso

Center for Sustainable Future Technologies
CSFT@POLITO, Istituto Italiano di Tecnologia, Torino

F. Calignano

Dipartimento di Ingegneria Gestionale e della Produzione, Politecnico di Torino, Torino

M. Lombardi

Dipartimento Scienza Applicata e Tecnologia, Politecnico di Torino,
Torino

del polimetilmetacrilato (4). La fissazione dell'impianto è demandata alla crescita ossea. Per favorire l'aderenza degli osteoblasti, viene spesso applicato un rivestimento di idrossiapatite, un fosfato basico di calcio dotato di buone caratteristiche meccaniche (5) e struttura simile a quella dell'osso (6). Tuttavia, spesso il rivestimento di idrossiapatite è riassorbito troppo velocemente, e si hanno effetti di stress shielding che portano al fallimento dell'impianto (7). In alternativa ai rivestimenti di idrossiapatite, è possibile utilizzare dei trattamenti superficiali che introducono sulla superficie della lega un'elevata rugosità che funga da ancora per le cellule (8). La superficie ottenibile attraverso le tecniche di produzione AM è già di per sé rugosa, e rappresenta un buon supporto per rivestimenti a base di fosfato di calcio (9), (10). Tuttavia, sia la microstruttura sia il film passivo della lega ottenuta per AM sono diversi da quelle presenti sulle leghe ottenute attraverso le tradizionali tecnologie di lavorazione plastica a caldo, e possono essere ulteriormente modificati dai trattamenti termici di post-processing eseguiti per la rimozione delle tensioni residue generate durante il processo di AM stesso (11) (12) (13) (14). Lo scopo di questo lavoro è la valutazione della corrente di passività, dovuta al processo di dissoluzione e riformazione del film passivo, della lega Ti6Al4V in soluzione simulante i fluidi del corpo umano. Questa corrente è legata alla quantità di ioni rilasciata dalla lega che, pur essendo molto bassa, può provocare sensibilizzazione allergica e, nei casi più gravi, necrosi dei tessuti e fallimento dell'impianto protesico (15). In particolare, per la lega Ti6Al4V i problemi principali sono legati al rilascio di ioni alluminio: studi medici sembrano infatti riscontrare una maggiore incidenza di malattie neurodegenerative, come l'Alzheimer, per elevate concentrazioni di ioni di alluminio nell'organismo (15).

METODOLOGIA SPERIMENTALE

Le prove sono state condotte su provini cilindrici di diametro 15 mm e di altezza 6 mm prodotti mediante LPBF, impiegando polveri di Ti6Al4V prodotte da EOS GmbH (Germania), la cui composizione chimica è riportata in Tab 1, tramite una macchina EOS GmbH M270 Dual Mode (Germania). I provini sono stati accresciuti con due direzioni differenti, e precisamente con la base circolare perpendicolare alla direzione di crescita, indicati con la sigla XY, oppure con la base circolare parallela alla direzione di crescita, indicati con XZ. Al termine del processo di stampa, una parte dei provini è stata sottoposta a trattamento termico di distensione effettuato sottovuoto alla temperatura di 680°C per 4h (denominati SR), seguito da raffreddamento in forno e apertura con protezione di Argon. La parte di provini non trattata termicamente è indicata con l'acronimo NTT. I provini sono stati impiegati con la superficie tal quale (AB) oppure dopo decapaggio (DEC) con una soluzione nitrico-fluoridrica (25% acido nitrico concentrato e 2.5% acido fluoridrico) per 60 secondi a temperatura ambiente o dopo levigatura meccanica da 180 a 4000 grit e lucidatura finale con sospensione diamantata da 1 µm (denominati P). Le prove sono state condotte in soluzione fisiologica artificiale (NaCl 8.74 g/L, NaHCO₃ 0.35 g/L, Na₂HPO₄·H₂O 0.075 g/L, NaH₂PO₄·H₂O 0.069 g/L) alla temperatura di 38°C deareata con azoto. Sono state eseguite prove potenziostatiche su provino singolo in una cella in vetro a tre elettrodi ASTM G5 dalla capacità di un litro. Il provino è stato collocato in un portacampione in PTFE con superficie esposta pari a 1 cm² e polarizzato a +500mV vs. SCE per 60 ore. Sono state inoltre realizzate prove dello stesso tipo utilizzando una cella multielettrodo con 8 provini esposti contemporaneamente registrando la corrente attraverso la caduta ohmica a cavallo di opportune resistenze di Shunt per circa 2500 ore.

Tab.1 - composizione chimica nominale polveri di Ti6Al4V – Nominal chemical composition of Ti6Al4V powder

Elementi (%peso)	Al	V	O	N	H	Fe	C	Y	Ti
Polvere	6.11	4.03	0.13	0.008	0.002	0.18	0.013	<0.001	bal

RISULTATI E DISCUSSIONE

La Fig. 1 (a) riporta a titolo d'esempio le curve di densità di corrente apparente vs. tempo ottenute dalle prove poten-

ziostatiche di breve periodo sui provini non trattati termicamente con superficie tal quale e lucidata, confrontati con la curva ottenuta per la lega tradizionale lavorata a caldo

(Wrought). I provini con superficie lucidata hanno un andamento simile e a volte migliore, rispetto a quest'ultima. Viceversa, i provini con superficie AB presentano elevati valori iniziali di densità di corrente anodica e numerosi picchi di corrente che potrebbero essere legati ad un peggior comportamento del film formatosi a caldo durante il processo di stampa oppure alla presenza di polvere non fusa e gocce risolidificate (balling) (16) che non si riesce a separare attraverso la pulitura in acetone e ultrasuoni. In un ipotetico utilizzo di questa lega in ambito biomedico, la presenza di piccole particelle di polvere non fusa o di gocce di

liquido evaporate e ridepositate (balling) non è ammissibile. Quindi un trattamento di pulizia (chimica o meccanica) è indispensabile per il loro utilizzo. Per questo motivo i provini con superficie tal quale sono stati esclusi dalle prove di lungo periodo. Il decapaggio in soluzione nitrico fluoridrica è in grado di rimuovere il film scarsamente protettivo e la maggioranza delle particelle aderenti alla superficie, ma presenta ugualmente correnti iniziali più elevate rispetto ai provini lucidati (figura 1b). Ciò potrebbe essere dovuto alla maggiore area superficiale data dalla rugosità che non viene eliminata dal trattamento chimico.

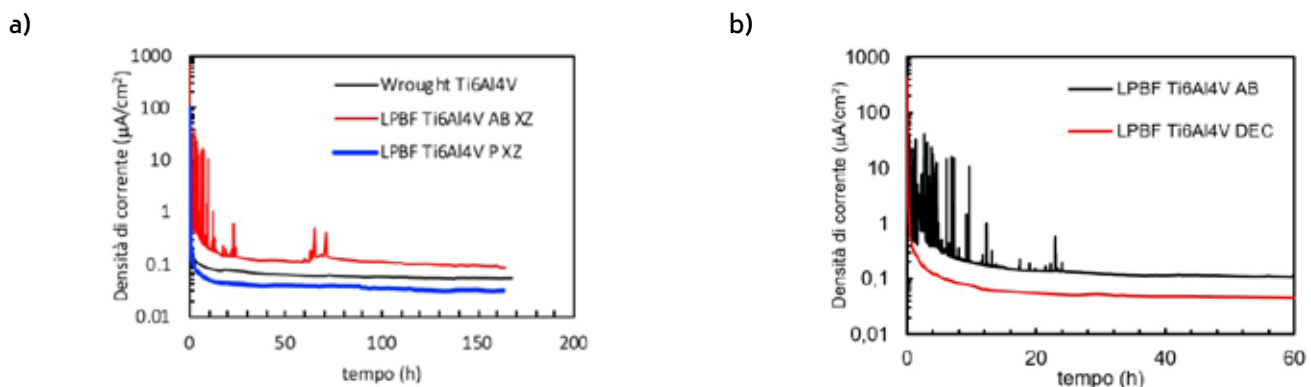


Fig.1 - a) esempio di curve potenziostatiche ($E = +500$ mV vs. SCE) di breve periodo per il campione LPBF XZ con superficie tal quale (AB) e lucidata (P) e il per il campione di lega deformata a caldo (W);

b) esempio di curve potenziostatiche ($E = +500$ mV vs. SCE) di breve periodo per il campione LPBF XZ con superficie tal quale (AB) e decapata (DEC);

- a) example of short time potentiostatic tests ($E = +500$ mV vs. SCE) for the sample LPBF XZ with as built (AB) and polished (P) surface and for the specimen wrought;

b) example of short time potentiostatic tests ($E = +500$ mV vs. SCE) for the sample LPBF XZ with as built (AB) and pickled (DEC) surface

L'andamento della corrente anodica rispetto al tempo a potenziale costante nei primissimi istanti di polarizzazione è limitato dalla caduta ohmica tra il campione e la sonda capillare di Luggin, in seguito è possibile osservare un andamento lineare tra il logaritmo della corrente e quello del

tempo (17). Tuttavia, la corrente esterna non può scendere al di sotto di un valore che rappresenta la corrente di dissoluzione e del film passivo ad opera dell'ambiente corrosivo e la sua ricostruzione (i_p). La cinetica di passivazione può quindi essere espressa con una relazione del tipo:

$$i = i_p + i_0 t^{-n} \quad (1)$$

Dove i_0 rappresenta la corrente nei primi istanti di immersione, i_p la corrente di passività all'equilibrio e n il coefficiente della cinetica di passivazione. I valori di i_0 e n sono stati calcolati dall'interpolazione delle curve ottenute dalle prove di breve periodo su campione singolo. Tuttavia, non è stato possibile protrarre queste prove per un tempo sufficiente

a raggiungere la corrente asintotica i_p . Per ottenere il valore della densità di corrente all'asintoto, sono state utilizzate le prove di lungo periodo su campione multiplo (Fig. 2 (a)). In questo caso, malgrado l'accorgimento delle resistenze di diverso valore adottato, il valore di polarizzazione iniziale è influenzato dalla caduta ohmica della resistenza, ma all'au-

mentare del tempo di prova, con il diminuire della corrente circolante sul provino, la curva tende a sovrapporsi con quella di breve periodo. È stato quindi possibile leggere i valori di corrente fino ad oltre 2500 ore. Le curve sperimentali ottenute dalle prove a breve e lungo periodo, sono state quindi interpolate con l'equazione (1), (Fig. 2 (a)). La Fig. 2 (b) mostra i valori di i_o e i_p calcolati per i provini con superficie decapata e lucidata. I primi presentano dei valori di i_o maggiori rispet-

to a quelli lucidati, dovuti presumibilmente alla maggiore area esposta, viceversa i valori di i_p tendono a coincidere, nell'ambito dell'errore sperimentale. Il valore di n è praticamente identico per tutti i provini, pari a circa 0.9. Questo valore è leggermente superiore a quanto riportato da Beck (17) per il titanio puro (0.8), ciò potrebbe essere dovuto alla presenza degli elementi di lega.

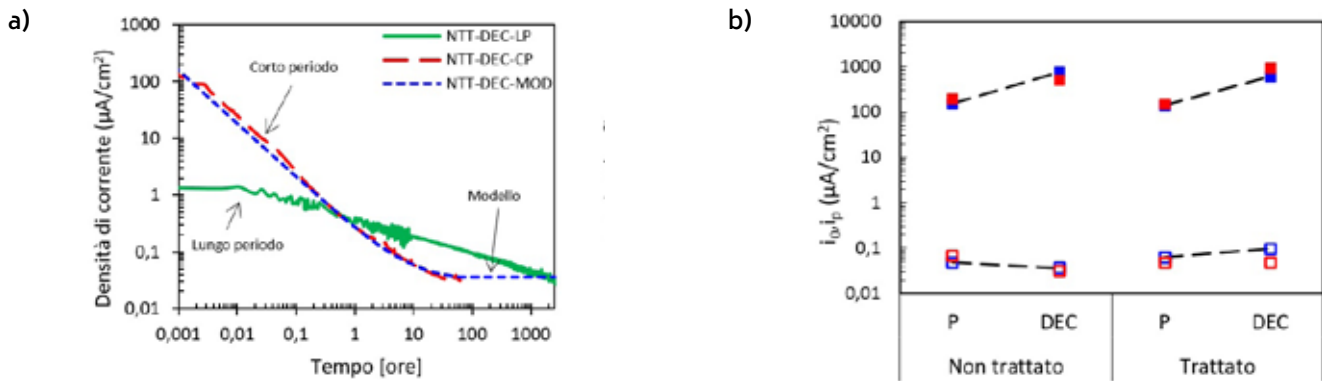


Fig.2 - a) andamento della corrente di passività (di breve periodo, lungo periodo e modellazione) per un provino non trattato termicamente con decapaggio acido della superficie esposta;
b) i_o (simboli pieni) e i_p (simboli vuoti) in funzione del trattamento termico e della condizione superficiale.
a) passive current (for short test., long test and modelling) for un-treated specimen after acid pickling;
b) i_o (full marker) and i_p (empty marker) as a function of heat treatment and surface

CONCLUSIONI

In conclusione, il processo di produzione LPBF è in grado di produrre componenti in lega Ti6Al4V con superficie rugosa potenzialmente in grado di favorire l'osteointegrazione. Le superficie tal quale non possono essere utilizzate senza un trattamento superficiale che rimuova il film poco protettivo e le particelle di polvere non fusa così come le

gocce risolidificate. Il trattamento di decapaggio in soluzione nitrico-fluoridrica permette di ottenere superfici rugose, con correnti di passività paragonabili a quelle dei campioni lucidati e della lega ottenuta per lavorazione plastica. Non è stato osservato alcun peggioramento del comportamento elettrochimico della lega a seguito del trattamento termico di distensione eseguito sottovuoto.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Frazier, W. E., *J. Mat. Engin. Perform.* 2014, 23 (6), 1917-1928.
- [2] Wang, K. *Mat. Sci. Engin. A* 1996, 213, 134-137.
- [3] Sabadin Bertol, L.; Kindlein J., W.; Pinto da Silva, F.; Aumund-Kopp, C. *Mat & Design* 2010, 31 (8), 3982-3988.
- [4] Santavirta, S.; Gristina, A.; Konttinen, Y. T., *Acta Orthopaedica Scandinavica* 1992, 63 (2), 225-232.
- [5] Marcassoli, P.; Cabrini, M.; Tirillò, J.; Bartuli, C.; Palmero, P.; Montanaro, L. *Key Engin. Mat.* 2010, 417-418, 565-568.
- [6] Zhou, H.; Lee, J. *Acta Biomaterialia* 2011, 7 (7), 2769-2781.
- [7] Radl, R.; Aigner, C.; Hungerford, M.; Pascher, A.; Windhager, R., *The J.l of Bone and Joint Surgery* 2000, 82 (8), 1151-1155.
- [8] Kienapfel, H.; Sprey, C.; Wilke, A.; Griss, P., *The J. of Arthroplasty* 1999, 14 (3), 355-368.
- [9] Arabnejad, S.; Burnett Johnston, R.; Pura, J. A.; Singh, B.; Tanzer, M.; Pasini, D. *Acta Biomaterialia* 2016, 30, 345-356.
- [10] Tan, X. P.; Tan, Y. J.; Chow, C. S. L.; Tor, S. B.; Yeong, W. Y., *Mat. Sci. Engin.: C* 2017, 76, 1328-1343.
- [11] Vrancken, B.; Thijs, L.; Kruth, J.-P.; Van Humbeeck, J., *J. Alloys Comp.* 2012, 541, v.
- [12] Thijs, L.; Verhaeghe, F.; Craeghs, T.; Van Humbeeck, J.; Kruth, J.-P. *Acta Materialia* 2010, 58 (9), 3303-3312.
- [13] Baufeld, B.; Van der Biest, O.; Gault, R., *Mat. & Design* 2010, 31 (1), 5106-5111.
- [14] Yang, J.; Yan, H.; Yu, H.; Wang, Z., *Metall. Mat. Trans. A* 2017, 48 (7), 3583-3593.
- [15] Okazaki, Y.; Gotoh, E., *Biomaterials* 2005, 26 (1), 11-21.
- [16] Townsend, A.; Senin, N.; Blunt, L.; Leach, R. K.; Taylor, J. S., *Precision Engineering* 2016, 46, 34-47.
- [17] Beck, T. R., *J. Electrochem. Soc.* 1982, 129 (11), 2500-2501.

Corrosion behavior of Ti6Al4V alloy for biomedical application manufactured by Additive Manufacturing

The Ti6Al4V alloy is the most used to fabricate hip prostheses. Additive Manufacturing technology (AM) leads to obtain parts with geometry reproducing the anatomical shape of the patient through reverse engineering techniques. Moreover, it allows to obtain rough surfaces, which favor the osseointegration. On the other hand, the technology and the post-processing heat treatment modify the alloy microstructure and the passive film, with consequent alteration of the passivity current. The ions released into the human body can lead to allergic reactions, inflammation and chronic intoxication. For this reason, it is important to know the speed of dissolution of the alloy in passive conditions. The aim of this work is to determine the passivity current of the alloy in simulated body solution at 38 °C by means of short (60 hours) and long (2500 hours) potentiostatic tests, obtaining the passivity current in equilibrium conditions.

KEYWORDS: ADDITIVE MANUFACTURING, LASER POWDER BED FUSION (LPBF), CORROSION, TITANIUM ALLOY, BIOMATERIALS, Ti6Al4V.