

NOVI MATERIJALI U MEDICINI UZ PRIMJENU 3D ADITIVNIH TEHNOLOGIJA

NEW MATERIALS IN MEDICINE USING 3D ADDITIVE TECHNOLOGIES

Aida Imamović¹, Mirsada Oruč¹, Amra Talić-Čikmiš¹, Žuna Šaban²

1) University of Zenica, Fakultetska 1, 72000 Zenica, Bosnia and Herzegovina

2) JU „Centar za napredne tehnologije u Sarajevu“ Bosnia and Herzegovina

Sažetak

U novije vrijeme, 3D printanje se brzo razvilo kao moderna industrijska tehnologija. Za razliku od tradicionalne proizvodnje, ova aditivna metoda proizvodnje naširoko se koristi u vazduhoplovstvu, proizvodnji vozila, skladištenju energije, bioinženjeringu, medicinskim uređajima, stomatologiji itd. Među novim materijalima u medicini, titan i njegove legure prepoznati su kao nezamjenjivi implantacijski materijali zbog visoke biokompatibilnosti, pogodni za nosive ortopedske dijelove, instrumente i slične primjene.

U ovom radu prikazana je titanijeva legura TiAl6Nb7, značajna za tehnologiju proizvodnje praha. Ova legura poznata je po visokoj specifičnoj čvrstoći, otpornost na koroziju i izuzetnoj biokompatibilnosti, čineći je jednim od najprikladnijih materijala za medicinske primjene. U zadnje vrijeme intenzivirano je ne samo istraživanje proizvodnje dijelova od ove legure za medicinske svrhe putem 3D tehnologije, nego i mogućnosti recikliranja ove visoko vrijedne legure dobivenog simulacijom HDH tehnologije.

U radu su predstavljeni i rezultati SEM/EDS analize uzorka hidriranog praha legure TiAl6Nb7, kao i ocjena na citotoksičnosti i genotoksičnosti ovog praha.

Ključneriječi: legura titanija, proizvodnja praha, 3D print, upotreba u medicini

Summary

In recent times, 3D printing has rapidly evolved as a modern industrial technology. Unlike traditional manufacturing, this additive manufacturing method is widely used in aerospace, automotive production, energy storage, bioengineering, medical devices, dentistry, and more. Among new materials in medicine, titanium and its alloys have been recognized as indispensable implant materials due to their high biocompatibility, making them suitable for load-bearing orthopedic components, instruments, and similar applications.

This paper presents the titanium alloy TiAl6Nb7, significant in powder production technology. This alloy is known for its high specific strength, corrosion resistance, and exceptional biocompatibility, making it one of the most suitable materials for medical applications. Recently, research has intensified not only on the production of parts of this alloy for medical purposes using 3D technology, but also on the possibilities of recycling this high-value alloy obtained by simulating HDH technology.

The paper presents the results of SEM/EDS analysis of a sample of hydrated TiAl6Nb7 alloy powder, as well as an assessment of the cytotoxicity and genotoxicity of this powder.

Keywords: titanium alloy, powder production, 3D printing, medical application

1.UVOD

Razvoj naprednih materijala za 3Dprint (ispis) nastavlja zadovoljavati potrebe kliničke precizne medicine i prilagođavati najprikladniju protezu za svakog kako bi se produžio radni vijek i zadovoljstvo onoga kome je namijenjena.

Kako se tehnologija 3D printa počinje sve intenzivnije primjenjivati u području medicine, važno je razumjeti karakteristike odgovarajućih materijala za 3D print. Tako npr.u ortopediji se od materijala za 3D print mogu izraditi implantati, proteze i izraditi anatomske modeli u prirodnoj veličini. S daljnjim unapređenjem tehnologije 3D printa i smanjenjem troškova ispisa i vremena naknadne obrade, 3D print će u bliskoj budućnosti biti uključen u rutinsku kliničku dijagnozu[1].

Trodimenzijski print (3D) i aditivna proizvodnja (AM-additive manufacturing) metalnih materijala bilježe značajan napredak. Usavršavanje opreme za 3D ispis istraživačke i komercijalne proizvodnje tokom posljednjih dvadesetak godina, zajedno s povećanom raznolikosti sirovina, potaknulo je značajne istraživačke aktivnosti diljem svijeta. Najistaknutiji oblici 3D ispisa metala uključuju, između ostalog, slojeve metalnog praha, lasere i elektronske zrake kao izvore energije i preciznu opremu za automatizaciju za digitalno usmjeravanje izvora energije, sirovine ili oboje,[2].

Jedan od materijala koji se istražuje u zadnje vrijeme za primjenu u medicini kroz 3D ispis je titanijeva legura TiAl6Nb7, koja ima visoku čvrstoću, otpornost na koroziju i odličnu biokompatibilnost od posebnog značaja za medicinsku upotrebu. U sklopu toga istraživano je da se simulacijom HDH (Hidrid-dehidrid)postupka, hidratizira uzorak titanijeve legure, namijenjene za recikliranje. Obogaćivanje ovog materijala vodikom procesom hidratacije dovelo je do povećanja krutosti titanijeve legure, koja se zatim mogla mehanički drobiti do povoljne granulacije praha koji se dalje može koristiti kao potencijalna sirovina za 3D metal print tehnologije, [3].

2. PRIMJENA METALNIH MATERIJALA ZA 3D PRINT ISPIS

Različite vrste metalnih materijala obrađuju se 3D metal printanjem. To uključuje čiste metale (zlat, bakar, niobij, tantal, titan), legure u prahu (na bazi aluminija, na bazi kobalta, na bazi bakra, na bazi željeza, na bazi nikla i na bazi titanija) i mješavine praha (na bazi bakra, na bazi željeza i legure kao što su Ni-Al, Ti-Ni, Ti-Mo i Ti-V).

Titanij i legure imaju dobru žilavost, otpornost na zamor savijanjem, biokompatibilnost i izvrsna svojstva obrade i trenutno su najčešće korišteni materijali za nosive implantate. Metalni 3D ispis olakšava proizvodnju složenih geometrijskih i multifunkcionalnih dijelova i nastavlja ispunjavati kliničke potrebe poboljšane osteointegracije.

Titanij, kao važan implantacijski materijal za nosive dijelove ortopedskih bolesti, obično zahtijeva i dobru biokompatibilnost.Kako bi se dodatno poboljšala njegova učinkovitost, obično mu se dodaju tantal i niobij kao stabilni materijali.

Legura TiAl6V4 naširoko se koristi u ortopedskim implantatima, kao što su intramedularni vijci, zbog svoje dobre otpornosti na koroziju i visoke zatezne čvrstoće.

Također legura CoCrMo (Cr 26,5-30% ; Mo 4,5-7%) se naširoko koristi u implantaciji ortopedskih proteza zbog svoje dobre otpornosti na koroziju i visoke zatezne čvrstoće i napona tečenja.

Bakar je element koji može pospješiti metabolizam i ima antibakterijsko djelovanje, tako na primjer dodatak različitih sadržaj Cu u Ti-Si-Cu premaz *in situ* laserom je pokazala izuzetno dobre rezultate.

Za razliku od nerazgradivosti titanija i nikla, magnezij je privukao pažnju kao nova vrsta razgradivog metala za eventualnu upotrebu u ovom području.

Aluminijev oksid visoke čistoće ima biološku inertnost i visoku površinsku obradu te se često koristi u dijelovima pumpi srčanog stimulatora. Kombinacijom tehnologije 3D ispisa s infiltracijom tečnih prekursora, kroz kontrolu broja infiltracija i temperature sinterovanja, može se dobiti aluminijev kaljeni cirkonij (ATZ), s dobrom tvrdoćom i otpornošću na lom.

Primjenu u medicini sve više nalaze i kompozitni materijali izrađeni koji su od dvije ili više različitih vrsta materijala. Kombinacija keramike i metalnih materijala, kao i keramike i polimernih materijala, postao je novi iskorak u primjeni materijala za 3D ispis [1].

Neposredni učinci primjene 3D ispisa metalnih prahova uključuju značajno smanjenje troškova i vremena isporuke, mogućnost proizvodnje malih serija ili "jedinostvenih" komponenti na zahtjev te mogućnost izrade prototipa i proizvodnje naprednih, visokoučinkovitih i komponenti koje se ne mogu proizvesti konvencionalnim metodama zbog inherentnih ograničenja na geometriju, materijal, mikrostrukturu i svojstva. Ove prednosti su prepoznate i metalni 3D ispis se danas koristi za ograničenu proizvodnju u industriji, institucijama za istraživanje i razvoj diljem svijeta.

Trodimenzijski (3D) ispis metalnih materijala uključuje slojevitou konsolidaciju sirovinskih materijala u obliku praha, žice ili ploče korištenjem različitih izvora energije za formiranje složenih oblika. Protekla dva desetljeća došlo je do značajnog napretka na ovom području, kako u pogledu tehnologija tako i materijala za 3D metal ispis. To je dovelo do širokog istraživanja i usvajanja tehnologija u industriji, akademskoj zajednici i organizacijama za istraživanje i razvoj [2].

3. METODE 3D PRINTANJA METALA

Danas se koriste različite metode 3D ispisa metala koje koriste različite izvore energije i sirovine. Razlikuju se direktne metode izrade metala koje su ovdje značajnije i indirektne metode koje uključuju tiskanje oblika nakon čega slijedi naknadna termička obrada za sinterovanje ili infiltraciju.

Metode direktnog ispisa za metal općenito se mogu kategorizirati kao [2]:

- laserske,
- elektroničke zrake,

- lučne i ultrazvučne.

Metode 3D ispisa metala temeljene **na laseru** mogu se klasificirati na:

- lasersko sinterovanje (LS),
- lasersko topljenje (LM) i
- lasersko taloženje metala (LMD).

Lasersko sinterovanje (LS) je tehnika fuzije u sloju praha u kojoj se skenirajući laser koristi za konsolidaciju sekvencijalno nanesenih slojeva metalnog praha.

Lasersko topljenje (LM) je druga tehnika fuzije sloja praha koja uključuje konsolidaciju metalnog praha pomoću snažnih lasera. Dok su postavljanje i konfiguracija opreme te metodologija obrade slični u LS i LM, u laserskog topljenja se prah potpuno ili gotovo potpuno rastopi.

Primjenom LM tehnologije se proizvode metalni dijelovi s višom nivoom mikrostrukturne homogenosti u poređenju sa LS tehnologijom. LM je prevladavajuća metoda za 3D ispis metala na bazi fuzije praha i koristi se za obradu jednokomponentnog metalnog praha, kao i niza legura.

Lasersko taloženje metala (LMD) je tehnika usmjerenog taloženja. U LMD-u sirovina može biti prah ili žica. U LMD-u na bazi praha, prah se prenosi pod pritiskom kroz mlaznicu ili više mlaznica u talinu koju stvara laserska zraka na podlozi. Laser i sistem za isporuku praha pomiču se duž programiranih putanja kako bi se proizvele naslage željene debljine na podlozi. LMD proces se može koristiti za popravak i izgradnju monolitnih objekata kao i za proizvodnju funkcionalnih struktura.

Metode 3D ispisa metala temeljene na **elektronskom snopu** (EBM- electron-beam machining) uključuju ili sloj praha ili dovod žice za opskrbu sirovinskim materijalom. U verziji sa slojem praha, elektronski snop se skenira preko sloja praha u više prolaza kako bi se prah prethodno zagrijao na oko 80% temperature tačke topljenja. Zraka se zatim skenira velikom snagom kako bi se prah otopio. Obrada se odvija pod vakuumom sa helijem koji se naknadno ispušta u blizini područja izrade kako bi se ohladila komponenta. Čisti metalni ili prethodno legirani prahovi se koriste i potpuno se rastope tokom obrade.

Metode metalnog 3D ispisa temeljene **na luku** primjeri su DED-a (usmjereno taloženje energije). U ovim procesima, električni luk se stvara između osnovnog materijala i potrošne šipke koja sadrži sirovinski materijal. Šipka biva potpuno otopljena kako bi se stvorio talog za zavarivanje.

Ultrazvučni AM (UAM- ultrasonic additive manufacturing) je inovativan proces koji koristi tanke metalne trake kao sirovinu za proizvodnju složenih struktura kombinovanjem ultrazvučnog zavarivanja šavova i mašinske obrade. 3D metalna tehnika štampanja koja koristi patentiran ultrazvučni aditiv za proizvodnju (UAM) koristi zvučne talase za spajanje slojeva metalne folije. Ova tehnologija može proizvoditi složene komponente sa karakteristikama i atributima koji nisu mogući putem tradicionalnih proizvodnih tehnika [3].

Najveće dobrobiti i prednosti 3D printanja su [4]:

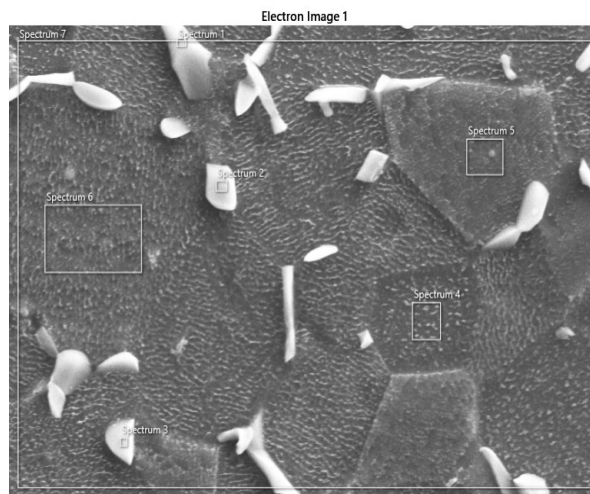
- Brzo vrijeme izrade i niski troškovi pri razvoju specifične ideje,
- Ispravljanje grešaka u ranim fazama razvoja proizvoda,
- Jednostavna provjera dimenzija, oblika, funkcionalnosti i ergonomije,
- Optimizacija proizvoda prije izrade alata.

4.TITANIJEVA LEGURA TiAl6Nb7

Titanijeva legura s oznakom TiAl6Nb7 je od velikog značaja za tehnologiju proizvodnje praha, koji ima višestruke namjene. Legura TiAl6Nb7 je legura s visokom specifičnom čvrstoćom, otpornošću na koroziju i izuzetnom biokompatibilnošću. Proizvodnja praha na bazi titanijevih legura je vrlo skupa, pa je istraživanje tehnologije recikliranja titanijevih legura i dobijanja praha su od posebne važnosti. HDH (Hidrid-dehidrid) proces je ekonomičan proces za proizvodnju visokovrijednog praha na bazi titanijeve legure, koji se koristi za dobijanje praha titanijeve legure sa nepromijenjenim hemijskim sastavom. Suština HDH postupka sastoji se u iniciranju stvaranja hidridne faze koja uzrokuje krtost ove legure.

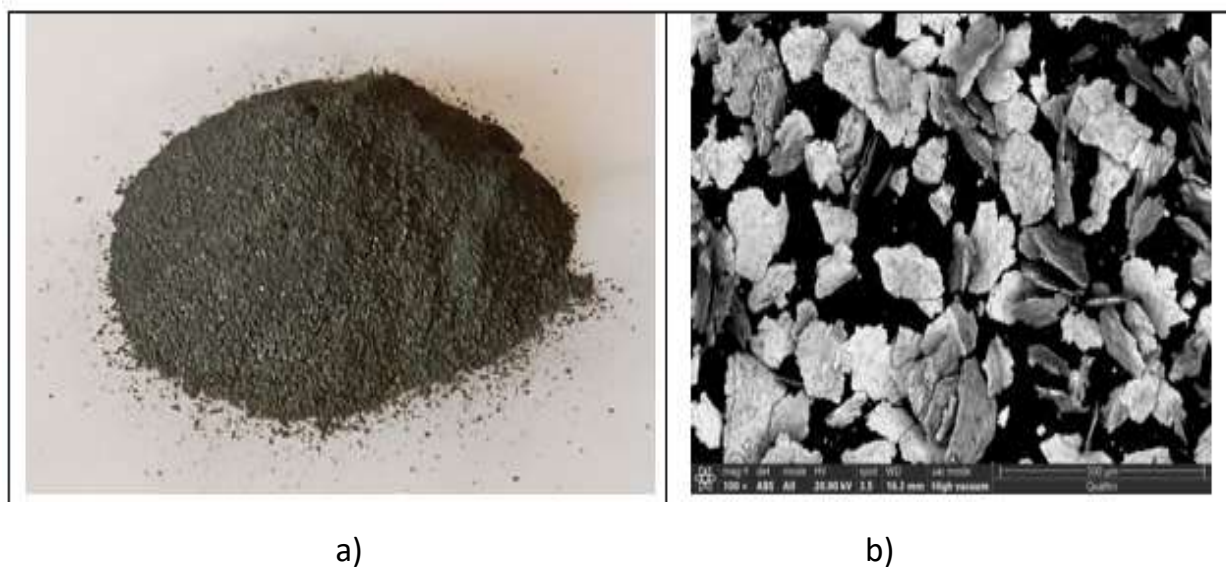
Tretman hidratacije proveden prema definisanim parametrima, ovisno o veličini i karakteru titanovog otpada s ciljem povećanja krtosti, pokazao se uspješnim jer se hidratizirani uzorak mogao relativno lako mehanički usitniti do željene veličine praha[5]. Rastvorljivost vodika u matrici titanove legure varira ovisno o količini i vrsti prisutnih faza [6].

Titanijeva legura TiAl6Nb7 ima visoku čvrstoću, otpornost na koroziju i odličnu biokompatibilnost te je od posebnog značaja za medicinsku upotrebu. Simulacijom HDH postupka, hidratiziran je uzorak titanijeve legure, namijenjene za recikliranje. Obogaćivanje ovog materijala vodikom procesom hidratacije dovelo je do povećanja krtosti titanijeve legure, koja se zatim mogla mehanički drobiti do povoljne granulacije praha. U ovom radu predstavljena su neka svojstva hidratiziranog titanijevog praha legure Ti6Al7Nb, s granulacijama ispod 60 µm, tj. njene primarne i sekundarne faze, istražene SEM/EDS analizom (JEOL JSM 5610), [5]. Rezultati su pokazali da formiranja sekundarne faze kompleksnog intermetalnog spoja u matričnoj fazi, što na sobnoj temperaturi dovodi do povećanja krtosti legure Ti6Al7Nb, slika 1. Hidrirani uzorak se može mehanički samljeti na sobnoj temperaturi i tako dobiti prah legure titana nepromijenjenog hemijskog sastava, sa nepravilnim oblikom čestica. Istraživanje provedeno u ovom radu predstavlja dobru pretpostavku za dobijanje početnog materijala, tj. praha koji može biti potencijalna sirovina za proizvodnju gotovog praha za 3D metal print.



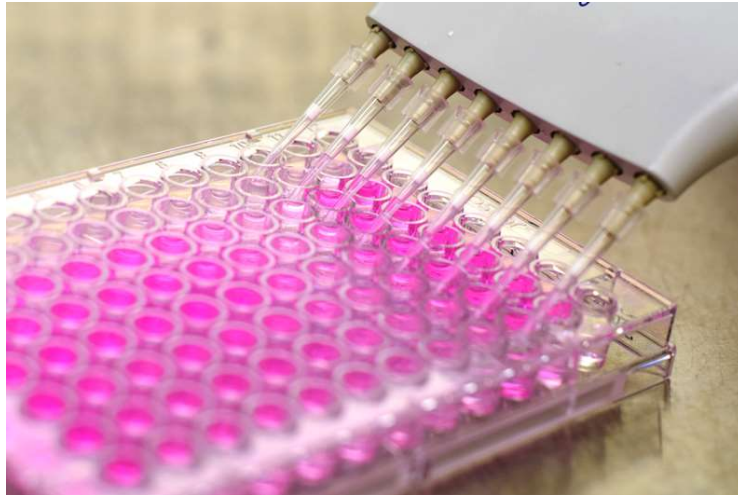
Slika 1. EDS prikaz primarne faze matrice i sekundarne faze hidratiziranog uzorka legure titanija TiAl6Nb7 (uvećanje 5000x)

Tretman hidratacije proveden je prema definisanim parametrima, s ciljem povećanja krutosti. U procesu mljevenja u planetarnom mlinu dobiven je hidratizirani prah na bazi legure titanija TiAl6Nb7, slika 2a, s nepravilnim oblikom čestica, slika 2b, ali izuzetno povoljnom granulacijom, gdje značajan dio ima veličinu čestica ispod 60 μm , što je veoma bitno [5].



Slika 2. Prah TiAl6Nb7 nakon mljevenja hidratiziranog uzorka (a), Prah TiAl6Nb7 nakon mljevenja hidratiziranog uzorka s nepravilnim oblikom čestica pri povećanju od 100x (b)

Proizvodnja praha je provedena u "Centru znanostne tehnologije" u Sarajevu, a dodatna ispitivanja su urađena i na Institutu za genetičko inženjerstvo i biotehnologiju Univerziteta u Sarajevu. Reciklirani prah titanijum legure (TiAl6Nb7), dobijen HDH procesom, testiran je na citotoksičnost i genotoksičnost na liniji humanih embrionalnih bubrežnih ćelija (HEK-293T) slika 3, [7].



Slika 3. Humane embrionalne bubrežne ćelijske kulture (HEK-293T) za testiranje praha Ti-legura TiAl6Nb7 praha, dobijenog HDH procesom[7].

Parametri oštećenja DNK nisu bili značajno povećani ni pri jednoj od testiranih koncentracija Ti-legura što ukazuje da analizirani prah Ti legure ne inducira oštećenje DNK u testiranim koncentracijama u HEK ćelijama.

ZAKLJUČCI

Primjene 3D metalnog ispisa trenutno su koncentrirane u vazduhoplovnom i biomedicinskom sektoru. Na temelju kapitalne opreme i troškova sirovina, trenutni 3D print dijelovi skupi su u poređenju s proizvodnim dijelovima, osim kada se složene geometrije proizvode u kratkim proizvodnim serijama. Kako se prihvaćanje 3D metal ispisa povećava, očekuje se da će se troškovi proizvodnje smanjiti, što će otvoriti prostor za primjenu u mnogim sektorima.

Biokompatibilni materijaliako što su titanijum legure koriste za poboljšanje i promicanje regeneracije kostiju u ortopediji, kao jedno od veoma značajnih područja, pored izrade dijelova koji se ugrađuju i zamjenjuju oštećenu strukturu. Ukratko, 3D ispis metala pruža znatno šire mogućnosti za primjenu novih materijala u medicini.

S obzirom na visoke troškove proizvodnje titanijuma, HDH proces predstavlja obećavajuću metodu za dobijanje praha titanijumskih legura iz otpadnog materijala, kao što su i dijelove koji više nisu za medicinsku primjenu. Reciklirani prah Ti-legura dobijen HDH procesom, pozitivno je ocjenjen na citotoksičnost i genotoksičnost na liniji humanih embrionalnih bubrežnih ćelija.

Istraživanje predstavljeno u ovom radu predstavlja dobru pretpostavku za dobijanje početnog materijala, odnosno praha od legure TiAl6Nb7 koji može biti osnova za proizvodnju gotovog praha uz 3D metal print.

LITERATURA

- [1] Binglong Li, MengZhang, Qunshan Lu, Baoqing Zhang, Zhuang Miao, Lei Li, Tong Zheng, Peilai Liu: Application and Development of Modern 3D Printing Technology in the Field of Orthopedics; Application and Development of Modern 3D Printing; National Institutes of Health
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/35211626/>, [pristup: juni 2025]
- [2] Suman Das, David Bourell, Sudarsaman S Babu: Metallic materials for 3D printing
Metallic materials for 3D printing | Request PDF
ResearchGate, <https://www.researchgate.net/publication/30900100...>, [pristup: juli 2025]
- [3] Ultrasonic additive manufacturing [pristup: septembar 2025]
<https://ba.ultrasonicmachiningtool.com/> ...
- [4] Tehnologije 3D printanja - 3WAY
<https://www.3way.hr/tehnologije...> [pristup: septembar 2025]
- [5] A. Imamović, M. Oruč, A. Talić-Čikmiš, Š. Žuna, Z. Alispahić: Recycled titanium alloy TiAl6Nb7 and 3D print Technology, Machine and Industrial Design in Mechanical Engineering, 2025
- [6] A. Imamović, Š. Žuna, B. Kosec, A. Nagode, M. Oruč: QUALITY OF HYDRATED TITANIUM POWDER OBTAINED BY THE RECYCLING PROCESS, 14th Research/Expert Conference with International Participations, QUALITY 2025, Neum. BiH
- [7] A. Haverić, I. Durmisević, Z. Ademović, Š. Žuna, T. Četković Pecar, M. Hadžić Omanović, F. Sipović, A. Imamović, S. Haverić: Ti-alloy (TiAl6Nb7) metal powder toxicity in human embryonic kidney (HEK-293T) cell line, 57th Congress of the European societies of toxicology EUROTOX 2023, Ljubljana – Slovenia, 10-13 September 2023.