

# OTDK DOLGOZAT

**Markovics Zoltán**

## **3D nyomtatott titán implantátum anyag felületkezelési technológiáinak fejlesztése**

Konzulens:

**Dr.habil. Hargitai Hajnalka**

tanszékvezető

**Széchenyi István Egyetem**

**Audi Hungaria Járműmérnöki Kar**

**Anyagtudományi és Technológiai Tanszék**

Győr, 2022 május 30.

**Összefoglaló**

Az irodalomkutatás során megvizsgáltam az implantátum anyagokkal szembeni követelményeket és számba vettem az implantátumok 3D nyomtatással való gyárthatóságát. A lehetséges felületmódosító technológiákat, mint esztergálás, polírozás, homokszórás, PVD bevonatképzés, titán plazmaszórás, savmaratás, kettős savmaratás, CVD bevonatképzés, anodizálás, SLA felületkezelés szintén áttekintettem.

3D nyomtatott (Grade 23) gyártótechnológiával készült titán előgyártmányokból készítettem esztergálással 3 darab 8,5 mm átmérőjű és 3 mm magas próbatestet. A beazonosíthatóság érdekében gravírozással a hengerek palástján megjelöltem a próbatesteket, majd azonos felületkezeléseknek vettem alá őket. Először a próbatesteket felpolíroztam, hogy egységes, hibától mentes kiindulási felületet kapjunk. Ezután a próbatestek egyharmadát alumínium-oxiddal ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), másik egyharmadát zirkónium-dioxiddal ( $\text{ZrO}_2$ ) homokszórtam, úgy, hogy egyharmad terület polírozott maradjon. Végül hidrogén-fluorid (HF) savba mártottam a próbatesteket, így 6 féle különböző felületkezelés lett jelen a próbatestek felületén: polírozott, polírozott és savmaratott, alumínium-oxiddal szórt, alumínium-oxiddal szórt és savmaratott (SLA), zirkónium-dioxiddal szórt, illetve zirkónium-dioxiddal szórt és savmaratott (SLA) felület. A próbatestek makrotopográfiáját optikai sztereomikroszkóppal, a mikrotopográfiát pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam meg. Végül a felületi érdességet konfokális mikroszkóppal mértem le.

A kapott eredmények alapján a 3D nyomtatott próbatest alumínium-oxid szórással és HF savmaratással rendelkezett a legnagyobb felületi érdességgel. Ennél a felületkezelésnél a próbatestek felületén az irodalomkutatás alapján kedvező mikro- és makro topográfia alakult ki az összeintegráció szempontjából. Várhatóan ez a gyártótechnológia és felületkezelés kombináció lenne a legkedvezőbb egy implantátum számára.

# Abstract

In the course of the literature search, I examined the requirements for implant materials and I accounted for the manufacturability of implants with 3D printing. I also reviewed possible surface modification technologies such as turning, polishing, sandblasting, PVD coating, titanium plasma spraying, acid etching, double acid etching, CVD coating, anodizing, SLA surface treatment.

I turned 3 specimens with a diameter of 8.5 mm and a height of 3 mm by turning from titanium preforms made with 3D printed (Grade 23) production technology. For the sake of identification, I marked the specimens by engraving on the mantle of the cylinders and then subjected them to the same surface treatments. First, I polished the specimens to obtain a uniform and error-free starting surface. One-third of the specimens were then sandblasted with alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and another one-third were blasted with zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) so that one-third of the area remained polished. Finally, I immersed the specimens in hydrogen fluoride (HF) acid so 6 different surface treatments were present on the surface of the specimens: polished, polished and acid etched, alumina blasted, alumina blasted and acid etched (SLA), zirconia blasted, zirconia blasted and acid etched (SLA) surfaces. The macrotopography of the specimens was examined with an optical stereomicroscope, and then the microtopography was examined with an electron microscope. Finally, the surface roughness was measured with a confocal microscope.

Based on the results obtained, the 3D printed specimens had the highest surface roughness after alumina spraying and HF acid etching. Based on the literature search, favorable macro- and microtopography developed on the surface of the specimens for osseointegration. It is expected that this combination of manufacturing technology and surface treatment would be most beneficial for a dental implant.

# Tartalomjegyzék

|       |                                                                     |    |
|-------|---------------------------------------------------------------------|----|
| 1     | Irodalomkutatás .....                                               | 1  |
| 1.1.1 | Implantátumgyártáshoz használt titán alapanyagok osztályozása ..... | 1  |
| 1.1.2 | 3D nyomtatás .....                                                  | 2  |
| 1.1.3 | Érdességi osztályok.....                                            | 6  |
| 2     | Titán felületkezelés kísérlet .....                                 | 13 |
| 2.1   | Felhasznált alapanyagok .....                                       | 13 |
| 2.2   | Próbatestkészítés folyamata .....                                   | 13 |
| 2.3   | Vizsgálati eszközök.....                                            | 14 |
| 2.3.1 | Makrotopográfia vizsgálata .....                                    | 14 |
| 2.3.2 | Mikrotopográfia vizsgálata .....                                    | 15 |
| 2.3.3 | Felületi érdesség vizsgálata.....                                   | 15 |
| 2.4   | Titán felületkezelési kísérlet.....                                 | 15 |
| 2.4.1 | Elvégzett felületkezelések leírása .....                            | 16 |
| 2.5   | Felületkezelt próbatestek vizsgálati eredményei .....               | 21 |
| 2.5.1 | Makrotopográfia vizsgálata .....                                    | 21 |
| 2.5.2 | Mikrotopográfia vizsgálata .....                                    | 21 |
| 2.5.3 | Felületi érdesség vizsgálata.....                                   | 24 |
| 2.6   | Eredmények kiértékelése.....                                        | 33 |
| 3     | Irodalomjegyzék .....                                               | 35 |

# 1 Irodalomkutatás

## 1.1.1 Implantátumgyártáshoz használt titán alapanyagok osztályozása

Az egyik leggyakoribb fogászati titán implantátum alapanyag a kereskedelmi tisztaságú titán (CPTi – Commercially Pure Titanium). Ezt a csoportot az alábbi négy fokozatra lehet bontani a titán tisztasága szerint, azaz az alapján, hogy mennyi oxigént, szenet, vasat tartalmaz szennyezőként: Grade I, Grade II, Grade III, Grade IV. A leggyakrabban ezek közül a Grade IV fokozatot használják, mivel jobb szilárdsági értékekkel bír, mint a többi fokozat.

A titánt gyakran ötvözik egyéb anyagokkal, hogy valamilyen kémiai vagy mechanikai tulajdonságát javítsák. Az implantátumok területén legtöbbször használt ötvözet a Ti6Al4V ötvözet, amit Grade V fokozatként említ a szakirodalom. A Ti6Al4V ötvözetnek nagyobb a folyáshatára és jobb kifáradási tulajdonságai vannak, mint a kereskedelmi tisztaságú titánoknak [1].

Marenzi és társai publikációjukban összehasonlították a Grade IV fokozatú kereskedelemben kapható tiszta titán és a Grade V fokozatú (Ti6Al4V) titán ötvözet összetételét és mechanikai tulajdonságait (1. táblázat) [2].

| Kémiai összetétel      | Fe                       | V         | Al                | O    | C                          | N    | H     | Egyéb                | Ti            |
|------------------------|--------------------------|-----------|-------------------|------|----------------------------|------|-------|----------------------|---------------|
| CpTi                   | 0,2                      | 0,0       | 0,0               | 0,18 | 0,1                        | 0,03 | 0,015 | 0,30                 | 99,175        |
| Ti6Al4V                | 0,4                      | 3,50-4,50 | 5,50-6,75         | 0,20 | 0,8                        | 0,03 | 0,015 | 0,30                 | 88,725-91,000 |
| Mechanikai tulajdonság | Szakító-szilárdság [Mpa] |           | Folyáshatár [Mpa] |      | Rugalmassági modulus [GPa] |      |       | Szakadási nyúlás [%] |               |
| CpTi                   | 660                      |           | 590               |      | 105                        |      |       | 20                   |               |
| Ti6Al4V                | 950                      |           | 880               |      | 113,8                      |      |       | 14                   |               |

1. táblázat - A kereskedelemben kapható tiszta titán (CpTi) és a Ti6Al4V névleges tömegösszetétele és mechanikai tulajdonságai [2]

A kémiai összetétel során megfigyelhető, hogy a szennyezők, mint az oxigén, a nitrogén és a hidrogén azonos mennyiségben vannak jelen, mint a Grade IV fokozat esetén, egyedül a szénttartalom növekedése figyelhető meg Ti6Al4V ötvözet esetén. A Grade V fokozatú

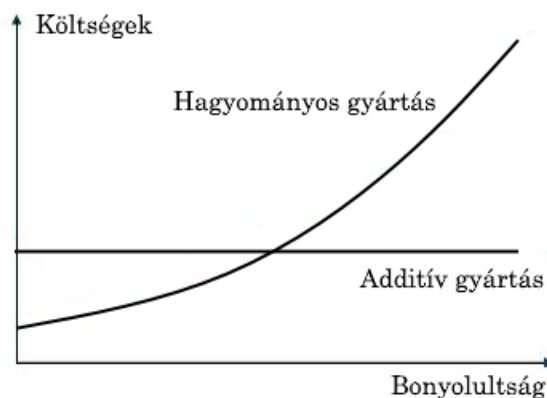
Ti6AL4V neve is arról árulkodik, hogy alumínium tartalma 6% körüli, míg vanádium tartalma 4% körüli. A Grade V fokozatú titán megemelkedett szakítószilárdsággal és folyáshatárral bír a Grade IV fokozatú kereskedelmi tisztaságú titánhoz képest. A rugalmassági modulus kismértékű növekedése is megfigyelhető. A szakadási nyúlása viszont kisebb, mint a Grade IV fokozat esetén, ami a megmunkálhatósággal hozható összefüggésbe.

A Grade V fokozat egy kétfázisú  $\alpha + \beta$  titánötvözet. Az alumínium stabilizálja az alfa-fázist, míg a vanádium stabilizálja a béta-fázist. A Grade 23 fokozat szintén  $\alpha + \beta$  fázisokból álló titánötvözet. Grade 23 fokozatot a Grade V fokozatból tudunk létrehozni mikroötvözéssel. Szokás a Grade 23 fokozatot Grade V ELI (Extra Low Interstitials – extra alacsony térköz) fokozatnak is hívni. Ez a fokozat kisebb mértékben engedi meg a szennyező anyagok jelenlétét, mint a Grade V fokozat. A vastartalma  $\leq 0,25\%$  (szemben a  $0,4\%$ -al), széntartalma  $\leq 0,08\%$  (szemben a  $\leq 0,8\%$ -al), hidrogén tartalma  $\leq 0,0125\%$  (szemben a  $\leq 0,015\%$ -al). Nagy tisztasága, kis szennyező tartalma miatt nagy előszeretettel használják implantátumok anyagaként. Szakítószilárdsága 860 MPa, folyáshatára 760 MPa, szakadási nyúlása 15%. Ezek a mechanikai tulajdonságok megfelelően erős, de viszonylag könnyen megmunkálható implantátum alapanyagot feltételeznek [3,4].

### 1.1.2 3D nyomtatás

A 3D nyomtatás technikáját más néven additív gyártótechnológiának is szokták hívni (angolul Additive Manufacturing – AM). Általánosságban elmondható, hogy a gyártandó darab 3D modelljét megtervezik valamilyen CAD (Computer Aided Design – számítógép támogatott tervezés) szoftverben, majd ezt a modellt „szeletelik”, azaz adott távolságonként metszetet készítenek belőle, majd ezeket egymásra helyezik.

Az additív eljárások előnye az, hogy nem egy előgyártmányból anyageltávolítással készülnek el a darabok, hanem a rétegek egymásra építésével készül a végleges darab, ráhagyás nélkül. Ebből kifolyólag az additív technológiák gyártási költségeire a termék bonyolultsága kevésbé van hatással, mint hagyományos gyártási eljárások esetében, ahogy látható az 1. ábrán.



1. ábra - Hagyományos és additív gyártás költsége a bonyolultság függvényében [5]

Az adatok továbbítása a CAD szoftverből a szeletelő szoftver számára STL formátumban történik. Az STL egy olyan adatforma, amely háromszögekkel írja le a geometriai formai felületét. A fájl minden háromszög csúcspontjainak koordinátáit (x,y,z) eltárolja. Továbbá minden háromszög normálvektora meghatározandó, amelyek mindig kifelé mutatnak, ez alapján határozza meg a szoftver a nyomtatandó keresztmetszeteket [5].

Bár a 3D nyomtatás – különösen a fémek 3D nyomtatása – még csak pár évtizedes múltra tekint vissza, igen sokféle változata elterjedt és sok szempont szerint lehet csoportosítani. Megkülönböztetünk fém- és műanyagok feldolgozására alkalmas eljárásokat, de műszaki területeken használnak még papír-, beton-, kerámia nyomtató eljárásokat is. Tovább csoportosíthatóak az eljárások többek között az alapanyag bevitel módja, az alapanyag állaga vagy az energiabevitel módja szerint.

A 3D fémnyomtatási technikák két fő kategóriába sorolhatók: lézer- és elektronsugaras bemeneti rendszerűekre. A két technológia a szelektív lézerolvasztás (SLM – Selective Laser Melting) és az elektronsugaras olvasztás (EBM – Electron Beam Melting). Az SLM folyamatait lézersugaras olvasztásnak (LBM – Laser Beam Melting), közvetlen fémlézeres szinterezésnek (DMLS – Direct Metal Laser Sintering), LaserCUSING-nek vagy lézeres fémfúzióknak (LMF – Laser Metal Fusion) is nevezik. Az SLM technológiával előállított implantátum felületi érdessége (aritmetikai közép érdesség -  $R_a$ : 5-20  $\mu\text{m}$ ) simább, mint az EBM technológiával előállított felületé ( $R_a$ : 20-50  $\mu\text{m}$ ) a kisebb lézerfolt mérete és vékonyabb rétegvastagsága, (30-50  $\mu\text{m}$  a 50-70  $\mu\text{m}$ -el szemben) illetve a kisebb por szemcseméret (átlagos átmérő 30-50  $\mu\text{m}$  a 60-80  $\mu\text{m}$ -el szemben) és alacsonyabb energiabevitel miatt [6].

A nyomtatási munka ciklikus jellegű. Első lépésben a gép elteríti az alapanyagot, ami jellemzően finomszemcsés fémpor. Egy réteg vastagsága készüléktől és beállítástól függően

10-50  $\mu\text{m}$ . A por egyenletes elterítése után a koncentrált elektron vagy lézersugár végigpásztázza a megolvasztandó felületet. Ha elkészült egy réteg, akkor a tálca lesüllyed egy rétegmagasságot, majd ismét a por terítése következik. A meg nem olvasztott por kitöltő szereppel bír. A nyomtatás végeztével ismét felhasználhatóvá válik tisztítás után [5].

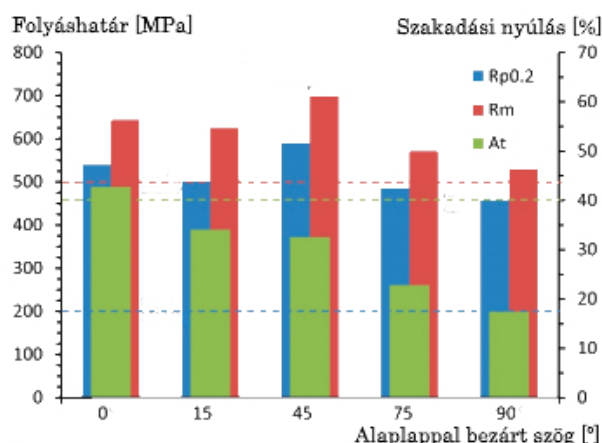
#### **1.1.2.1.1 A darabok tulajdonságait befolyásoló paraméterek**

A 3D nyomtatott darabok tulajdonságait jellemzően az alábbi paraméterek befolyásolják:

- por alapanyag típusa,
- lézerteljesítmény,
- rétegvastagság,
- pásztázási sebesség,
- védőgáz összetétele,
- munkatér hőmérséklete,
- közegáramlás,
- építési orientáció

A rosszul megválasztott beállítások gáz zárványokat, repedéseket, inhomogén szövetszerkezetet illetve részben vagy meg nem olvadt porszemcséket okozhatnak. A nyomtatás során belső feszültségek keletkezhetnek, mivel a lézer- vagy elektronsugár a fémporral nagyon rövid időre találkozik, ám ez kis helyen koncentrálódik [5].

Hitzler és társai kikísérletezték hogyan hat az acél próbatestek asztallal bezárt szöge a mechanikai tulajdonságokra. A kísérlet során 1.4404 acél anyagú próbatesteket nyomtattak vízszintesen,  $15^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $75^\circ$ -os bezárt szöggel illetve függőlegesen, majd ezeknek vizsgálták a folyáshatárát [MPa] és szakadási nyúlását [%] (2. ábra). Az ábrán jól kivehető, hogy a legnagyobb folyáshatár és szakítószilárdság értékeket  $45^\circ$ -os asztallal bezárt szög esetén kapták [6].



2. ábra - Nyomtatási orientáció hatása a szakítószilárdságra [5]

#### 1.1.2.1.2 Felületi minőség

A nyomtatott termékek felületi minősége nem közelíti meg egy átlagos forgácsolással előállított munkadarabét. Mivel a termék egységnyi vastagságú szeletekből épül fel, a külső felületen lépcsők keletkezhetnek. Ezek nagysága függ a rétegvastagságtól és a felületnek az építés irányával bezárt szögétől. A felületi érdesség nem egyenletes, mivel a csak részben átolvasztott szemcsék megtapadhatnak a falon [5].

#### 1.1.2.1.3 3D nyomtatás szerepe implantátumoknál

B. Higgins és S. Tredinnick tanulmányukban bemutatták, hogy Új-Zélandban már régóta sikeresen alkalmazzák a 3D technológiákkal gyártott implantátumokat. A folyamat kezdő lépése egy számítógépes tomográfias vizsgálat (CT) vagy mágneses rezonanciás képalkotás (MRI), majd ebből számítógépes CAD szoftverek segítségével létre tudják hozni a 3D implantátum modelljét, amit a 3D nyomtató le tud gyártani. B. Higgins és S. Tredinnick összegyűjtötték a 3D nyomtatott implantátumok használatának előnyeit is [7].

- Illeszkedik a páciens anatómiájához,
- Csökkenti az egészséges szövetek reszekcióját,
- Visszaállítja a páciens biomechanikáját és szerkezetét a normális állapotba,
- Porózus felépítmények használatával elő lehet segíteni a csontnövekedést és csökkenteni a lehet az implantátum merevségét,
- Növeli a csont-implantátum közötti kapcsolat erősségét az összeintegráció javítása által,
- Csökkenti a teherelnyelést

A terheléselnyelést a szerzők a Wolff-törvénnyel magyarázzák: a csont a terhelésre kétféleképpen tud reagálni, ha csökken a terhelés, akkor a csont felszívódik, ha pedig nő a

terhelés, arra több csontszövet növekedésével reagál. Amikor egy merev implantátum veszi át a terhelés nagy részét, akkor a csontszövet kevésbé terhelődik és felszívódik [7].

Ezt a problémát küszöbölik ki a 3D nyomtatás által nyújtott lehetőségek. A 3D nyomtatással lehetőség nyílt arra, hogy pontosan olyan alakú, akár változó sűrűségű implantátumokat gyártsunk, amilyenre a páciensnek éppen szüksége van. Lehetőség van az implantátum egy részén vagy egészen porózus részeket kialakítani, így megközelíthető a páciens csontjának sűrűsége és rugalmassági modulusa. A helyesen kialakított implantátum segítségével megszüntethető a csontreszorpció veszélye.

### **1.1.3 Érdességi osztályok**

Az implantátum felületeinek kémiája és érdessége nagy szerepet játszik a beültetést követő biológiai eseményekben. Ennek ellenére a felületeket gyakran empirikus megközelítéssel, in vitro és in vivo tesztekkel fejlesztik. [1]

A felületi érdességet három csoportra lehet osztani: makro-, mikro-, és nanoérdességre. Az implantátumgyártásban a felületkezelések célja az, hogy a termék felületi topográfiáját olyan irányba módosítsa, hogy a szövetek és az implantátum között minél jobb kapcsolat jöjjön létre és minél tartósabb legyen az implantátum beágyazódása.

#### **1.1.3.1 Makro érdesség**

A makro érdesség osztályába tartozik a felületi érdesség pár mikrontól a milliméteres nagyságig terjedő volumene. Többek között ide sorolandó az implantátum geometriája, a csavarmenetek, makropórusok. A megfelelő makro érdesség segítheti az implantátum beépülések stabilitását és hosszú távú rögzülését [1,2].

Habár alapvetően a minél nagyobb felületi érdesség segíti a csontosodás folyamatát, a túl nagy felületi érdesség fő kockázata azonban a periimplantitis (az implantátum körüli szövetek gyulladása), valamint az ionszivárgás növekedése lehet. A mérsékelt 1-2  $\mu\text{m}$  nagyságú felületi érdesség korlátozhatja ezt a két jelenséget [1].

#### **1.1.3.2 Mikro érdesség**

A mikro érdességi osztályba az 1-10 mikron nagyságú felületi egyenetlenségek tartoznak. A mikro érdesség nagy szerepet játszik a csontszövet megfelelő növekedése és az implantátum határfelületével való összekapcsolódásában [2].

Az ideális felületet körülbelül 1,5  $\mu\text{m}$  mély és 4  $\mu\text{m}$  átmérőjű félgömb alakú gödrök borítják. Számos tanulmány kimutatta, hogy a felületi érdesség ebben a tartományban nagyobb csont-implantátum kapcsolatot eredményezett, és nagyobb ellenállást eredményezett nyomatékszerű eltávolítással szemben, mint más típusú felületi topográfia [4].

### 1.1.3.3 Nano érdesség

A nano érdesség osztályába az 1 mikron nagyság alatti felületi egyenetlenségek tartoznak. A fogászati implantátumok esetében széles körben alkalmazzák a nanoszintű felületi topográfiai módosításokat, mivel vélhetően a nano érdesség elősegíti a fehérjék felszívódását és az oszteoblasztok megtapadását, ezzel segítve a csontképződést [5,8].

A nanocsövek a nano topográfián kialakuló szubmikron struktúrák, amelyek valószínűleg segítik az oszeointegrációt. A titán-oxid nanocsövek 15-100 nm közötti tartományban vannak, és anodizálással testreszabhatók. Ezen a topográfiai szinten a nanocsövek ígéretes módszernek tűnnek az implantációs fogászat jövője szempontjából, köszönhetően az olcsó, rugalmas gyártásnak [8].

### 1.1.3.4 Kutatási eredmények

Aparicio és munkatársai 425-600  $\mu\text{m}$  szemcseméretű alumínium-oxid szemcseszórást alkalmaztak, hogy magas felületi érdességet érjenek el. A kapott érték  $4,15 \pm 0,26 \mu\text{m}$  közötti volt [9].

Guehennecc és társai végeztek összehasonlító kutatást a különböző felületkezelt implantátumok felületi érdességére és kontaktszögére vonatkozóan. Eredményüket láthatjuk a 2. táblázatban [1].

| Kezelés leírása                                     | Felületi érdesség ( $\mu\text{m}$ ) | Kontaktszög ( $^\circ$ ) |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| Forgácsolt és polírozott CPTI                       | $R_a = 0,22 \pm 0,01$               | $55,4 \pm 4,1$           |
| Forgácsolt és polírozott Ti6Al4V                    | $R_a = 0,23 \pm 0,01$               | $56,3 \pm 2,7$           |
| Titan plazmaszórás (TPS)                            | $R_a = 7,01 \pm 2,09$               | n/a                      |
| Homokszórt és savmaratott (SLA)                     | $S_a = 1,15 \pm 0,05$               | $138,3 \pm 4,2$          |
| Módosított homokszórt és savmaratott (modified SLA) | $S_a = 1,16 \pm 0,06$               | 0                        |
| Plazmaszórt HA bevonatolás                          | $R_a = 1,06 \pm 0,21$               | $57,4 \pm 3,2$           |
| Biomimetikus CaP bevonatolás                        | $R_a = 1,83 \pm 0,64$               | $13,4 \pm 0,17$          |

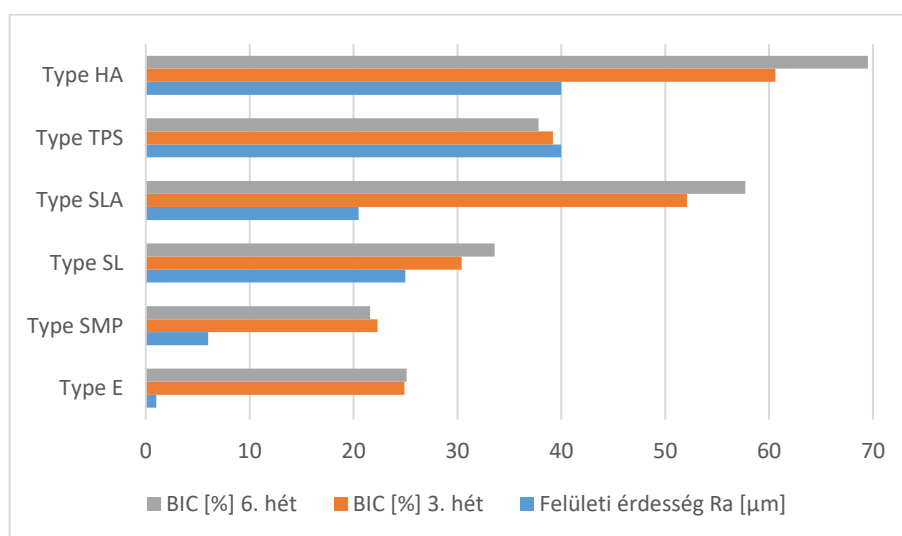
2. táblázat – Különböző felületkezelt implantátumok felületi érdessége és kontaktszöge [1]

Jemat és társai publikációjukban a TPS felületi érdességét  $3,43 \pm 0,63 \mu\text{m}$  nagyságúnak mérték, míg az esztergált felület érdességét  $0,15 \pm 0,04 \mu\text{m}$  nagyságúnak. Leírásuk alapján a bevonatos implantátumok, mint például a  $\text{ZrO}_2$ , nagy felületi érdességgel rendelkeztek, mely megközelítőleg  $5,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . Ez az érték akár  $8,68 \pm 0,37 \mu\text{m}$ -re növelhető, ha a bevonat előtt savas maratást alkalmaznak [10].

D. Buser és munkatársai megvizsgálták több felületkezelés hatását CPTi (Commercially Pure Titanium – kereskedelmi tisztaságú titán) anyagú implantátumok esetén. Összesen 72 implantátumot teszteltek, mindegyik 3,55 mm külső átmérőjű, 10 mm hosszú üreges henger volt. Ezeket különféle felületkezelésnek alávetve létrehozták a lenti csoportokat [11].

- Type E = elektropolírozott,
- Type SMP = homokszórás közepes szemcsenagysággal ( $0,12\text{-}0,15 \mu\text{m}$ ) és HF/ $\text{HNO}_3$  savval pácolt,
- Type SL = homokszórt nagy szemcsenagysággal ( $0,25\text{-}0,50 \mu\text{m}$ ),
- Type SLA = homokszórt nagy szemcsenagysággal ( $0,25\text{-}0,50 \mu\text{m}$ ) és HCL/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  savval maratva,
- Type TPS = Titán plazma-szórt,
- Type HA = HA plazma-szórt

A 3. ábrán jól látható, hogy a felületi érdesség növekedése általánosságban pozitív hatással van a BIC értékre is, továbbá az SLA kezelés annak ellenére is kiemelkedő BIC értéket mutatott, hogy a felületi érdesség erre okot adott volna következtetni [11].



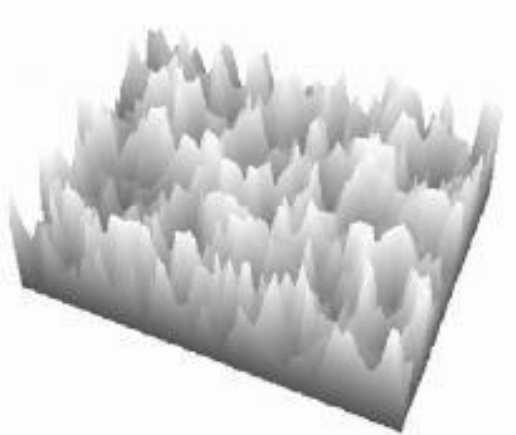
3. ábra – Különböző felületkezelések felületi érdességének és BIC értékének összehasonlítása [11]

Joudzbalys és társai csupán savas maratással szerettek volna létrehozni olyan topográfiát, mely hasonlít az SLA kezelt felületére. Kísérletükhöz Grade V osztályú titánból készült 8 mm átmérőjű, 2 mm magasságú korongokat használtak. A korongokat 4 féle savval és ezek keverékével maratták, 11 féle különböző időhosszig, így összesen 44 féle csoportot alkotva, mely mindegyike 5 korongot tartalmazott. Így összesen 220 minta állt rendelkezésükre [12].

Az alábbi savmaratási csoportokkal dolgoztak:

- I-es csoport: HCL maratás
- II-es csoport: HCL és  $H_2SO_4$  maratás
- III-as csoport:  $H_2SO_4$ /HCL és  $H_3PO_4$  maratás
- IV-es csoport:  $H_2SO_4$  maratás 72 órán át, majd HCL maratás 30 órán át

Az I-es csoport elemei a maratási időtől függetlenül gyenge mikrotextúrával bírtak, a mikrogödrök jelenléte nélkül. A II-es csoport elemei a maratási időtől függetlenül meglehetősen érdes felületet eredményeztek, de a mikrotextúra itt is gyenge volt, kevés mikrogödröt lehetett megfigyelni és alacsony hullámokat. A III-as csoport tagjai érdekes felületet eredményeztek, melyek mikrotextúra nélkül határozott hullámosságot mutattak. A IV-es csoport tagjai szignifikáns felületi érdességet mutattak 1-10  $\mu$ m-es mikrogödrökkel és 20-30  $\mu$ m-es nagy völgyekkel, különböző méretű csúcsokkal. A felület hullámossága és érdessége szabályos volt, ép területek nélkül, ahogy a 4. ábrán is látható [12].



4. ábra – A IV-es csoport 3D- topográfiája. Jól kivehetők a 20-30  $\mu$ m-es nagy völgyek. [12]

Qin és munkatársai Ti6Al4V titánporból (Grade V) 3D nyomtatással 12 mm x 12 mm x 0,6 mm nagyságú próbatesteket állítottak elő SLM típusú géppel. A nyomtató 300 W-os lézerrel (1070 nm 50%-os teljesítmény mellett) és argon atmoszféra (~500 ppm  $O_2$ ) jelenlétében üzemelt. A kereskedelemben kapható titánfóliát szintén azonos méretűre vágta, kontroll

gyanánt. A próbatesteket 10 percig etanolban ultrahanggal tisztították, majd N<sub>2</sub>-ben szárították. Ezt követően elektrokémiai eloxálással TNT réteget alakítottak ki a felületen. A folyamat során a 3D-Ti anódként, egy vékony Ti fólia pedig katódként szolgált. Mindkét elektródát ammónium-fluoridot (0,1 M), tejsavat (1,5 M) és vizet (5 térfogat%) tartalmazó etilén-glikol elektrolitba merítették. Az egész rendszert állandó 60°C-on tartották, állandó fordulatszámú mágneses keverés mellett (50 fordulat/perc). 15 percig állandó 60 V feszültséget kapcsolnak, végül az eloxálás után a mintákat MilliQ vízzel alaposan mosták és levegőn szárították. A felületkezelés utolsó lépése a HA bevonat felvitele volt, amit Kodama alternatív merítési módszere (AIM) alapján végeztek. A pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek az előkészített implantátumok felületi morfológiájáról azt mutatják, hogy a 3D nyomtatott Ti implantátumokat számos, 5-20 µm (átlagosan ~12 µm) átmérőjű mikrogömb borította. Ebben a vizsgálatban az implantátumot reprodukálhatóan egységes nanocsövekből állították elő, amelyek átlagos egyedi csőátmérője ~120 nm, hossza ~3 µm és sűrűsége ~5 × 10<sup>9</sup> nanocső/cm<sup>2</sup> [13].

Ren és munkatársai a 10 mm × 10 mm × 1 mm méretű Ti-6Al-4V titán lemezeket és a Ø 2 mm × 3 mm méretű hengeres titánrudakat EBM technológiával gyártották, majd savas maratással és anódos oxidációval tovább módosították, hogy hierarchikus mikro/nano-struktúrát hozzanak létre a felületen. A nyomtató tálcáját 750 °C-ra melegítették elő, majd a 45–106 µm nagyságú gömb alakú titán porból elkészítették a próbatesteket. Védőgázként nagy tisztaságú Hélium gázt használtak. A nyomtatás átlagos teljesítménye 900 W, pásztázási sebessége 800 mm·s<sup>-1</sup>, nyalábátmérője 100 µm és rétegvastagsága 50 µm volt. A mintákat 2 tömeg%-os HF és 1,8 tömeg%-os HCl vegyes savas oldatába maratták 5 percig. Ezután egy ultrahangos savas maratási eljárást hajtottak végre. Anódos oxidációhoz 0,25 tömeg% ammónium-fluoridot (NH<sub>4</sub>F) és 2 tömeg% desztillált vizet tartalmazó etilén-glikol elektrolitot használtak 1 órán keresztül 5 V állandó feszültség mellett. A Ti-6Al-4V lapokat platina gézelektrodával (10 mm × 10 mm × 1 mm), míg a Ti-6Al-4V rudakat tekercs alakú platina katóddal kötötték össze. Az anód és a katód távolságát 40 mm-re állították be. Az eloxálás után a mintákat desztillált vízzel alaposan leöblítették és levegőn szárították. SEM vizsgálattal megállapították, hogy a felületen látható árkok szélessége körülbelül 100-200 µm. Az árkok alján 1 µm-nél kisebb méretű, savas maratással keletkező szubmikronos gödröket és barázdákat találtak, amelyek a hullámos morfológia alapján mikro/szubmikron szerkezetet alkotnak. A további megfigyelések egységes 40 nm-es nanocső szerkezetet mutattak, ami azt jelzi, hogy a harmadrendű nanoszerkezet sikeresen létrejött a felületen. A minták nagy érdekességet mutattak,

25,51 ± 3,17 µm Sa értékkel nyomtatás után, majd 16,34 ± 1,87 µm értéket savmaratás után, végül 15,62 ± 1,85 µm értéket anodizálás után [14].

Az irodalomkutatás eredményeként több szerző publikációjának eredményét a 3. összefoglaló táblázatba gyűjtöttem. Ahogy arról korábban már volt szó, a felületi topográfia és az azzal összefüggésben lévő felületi érdesség az egyik legmeghatározóbb tényező az implantátumok számára, így első sorban arra fókuszáltam a felületkezelő technológiák mellett.

| Szerző          | Felületkezelés                                                                             | Felületi érdesség (µm) |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| Guehennec [1]   | Forgácsolt és polírozott CPTI                                                              | 0,22 ± 0,01            |
| Guehennec [1]   | Forgácsolt és polírozott Ti6Al4V                                                           | 0,23 ± 0,01            |
| Guehennec [1]   | Titan plazmaszórás (TPS)                                                                   | 7,01 ± 2,09            |
| Guehennec [1]   | Homokszórt és savmaratott (SLA)                                                            | 1,15 ± 0,05            |
| Guehennec [1]   | Módosított homokszórt és savmaratott (modified SLA)                                        | 1,16 ± 0,06            |
| Guehennec [1]   | Plazmaszórt HA bevonatolás                                                                 | 1,06 ± 0,21            |
| Guehennec [1]   | Biomimetikus CaP bevonatolás                                                               | 1,83 ± 0,64            |
| Aparicio [9]    | Szemcseszórás                                                                              | 4,15 ± 0,26            |
| Jemat [10]      | Titan plazmaszórás (TPS)                                                                   | 3,43 ± 0,63            |
| Jemat [10]      | Esztergálás                                                                                | 0,15 ± 0,04            |
| Jemat [10]      | Zirkónium-dioxid (ZrO <sub>2</sub> ) bevonatolás                                           | 5,7 ± 0,2              |
| Jemat [10]      | Savas maratás majd zirkónium-dioxid (ZrO <sub>2</sub> ) bevonatolás                        | 8,68 ± 0,37            |
| Buser [11]      | Homokszórás 0,12-0,25 µm szemcsenagysággal + HF/HNO <sub>3</sub> savmaratás                | 6                      |
| Buser [11]      | Homokszórás 0,25-0,50 µm szemcsenagysággal                                                 | 22-28                  |
| Buser [11]      | Homokszórás 0,25-0,50 µm szemcsenagysággal + HCl/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> savmaratás | 18-23                  |
| Buser [11]      | Titán plazmaszórás                                                                         | 30-50                  |
| Buser [11]      | HA plazmaszórás                                                                            | 30-50                  |
| Joudzbalys [12] | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HCL maratás                                               | 1,16-2,24              |
| Qin [13]        | Eloxálás + HA bevonat 3D nyomtatott implantátumra                                          | N/A                    |

|            |                                                                   |                              |
|------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| Ren [14]   | 3D nyomtatott próbatest                                           | $25,51 \pm 3,17$             |
| Ren [14]   | 3D nyomtatott próbatest HF majd HCL savval<br>maratva             | $16,34 \pm 1,87$             |
| Ren [14]   | 3D nyomtatott próbatest HF majd HCL savval<br>maratva, anodizálva | $15,62 \pm 1,85 \mu\text{m}$ |
| Galli [15] | TPS                                                               | 5,6                          |
| Galli [15] | SLA                                                               | 4,54                         |

*3. táblázat – Különböző felületkezelések eredményei a kutatásokban [1,9,10,11,12,13,14,15]*

## 2 Titán felületkezelés kísérlet

### 2.1 Felhasznált alapanyagok

A 3D nyomtatással készített előgyártmány esetében az alapanyag Grade 23 típusú titán fémpor volt.

### 2.2 Próbatestkészítés folyamata

A 3D nyomtatott próbatestek előgyártmányát SISMA MYSINT 100 RM típusú fémnyomtatóval készítettük (5. ábra). Ez a készülék 200W-os szilárdtest lézert használ a fémpor megolvasztására. Az alkalmazott fémpor Powder Range Ti-6Al-4V grade 23 osztályú titán fémpor volt, szemcseméret nagysága 15-45  $\mu\text{m}$ . Az alkalmazott rétegvastagság 20  $\mu\text{m}$ . A nyomtatáskor használt védőgáz típusa Argon gáz volt, a maximális oxigén tartalom pedig 100 ppm alatti (0,01%). A relatív páratartalom 25%, a környezeti hőmérséklet pedig 21 °C volt. A por terítési sebessége a munkadarabig 110 mm/s, a munkadarab felett 55 mm/s volt, a szkennelési sebesség pedig 1000 mm/s. A fókuszpont nagysága 55  $\mu\text{m}$ .



5. ábra - SISMA MYSINT 100 RM típusú fém 3Dnyomtató (LMF) [16]

3D nyomtatott előgyártmányokat oxidálással kék színűre színeztük (6. ábra).



6. ábra – 3D nyomtatott próbatestek előgyártmányai kék színűre oxidálva

A próbatestek egységes geometriai kialakítása érdekében a befejező művelet mindegyik gyártástechnológia esetében esztergálás volt, hogy azonos átmérőjű próbatesteket kapjunk. Esztergálás után a próbatestek 8,5 mm átmérőjűek és 3 mm magasak lettek.

Az így kapott próbatesteket a könnyebb beazonosíthatóság érdekében gravírozott felirattal láttuk el, mely alapján a kísérlet bármely stáuszában egyértelműen beazonosíthatók a próbadarabok. A gravírozás első számjegye a gyártástechnológiára utal, majd egy „/” jellel elválasztva a második szám a próbatest sorszámát jelenti. Így kaptuk meg az alábbi gravírozott felirattal ellátott próbatesteket:

- 3D nyomtatott: 3/1, 3/2, 3/3

## 2.3 Vizsgálati eszközök

### 2.3.1 Makrotopográfia vizsgálata

A próbatestek makrotopográfiáját ZEISS Axio Imager A1 típusú optikai sztereomikroszkóppal (7. ábra) vizsgáltam. A tárgyasztal durva és finom mozgatása gombok segítségével, szoftveres úton történik. A mikroszkóp kialakítása lehetővé teszi az átesőfényes és ráesőfényes megvilágítást. A mikroszkóp működtethető hagyományosan az okulárlencsék használatával, de a fényút megváltoztatásával a képet a kamera segítségével rögzíthetjük is. A képet az egységgel összekapcsolt számítógép képernyőjén lehet látni, illetve rögzíteni. A készülékhez tartozó szoftver alkalmas távolságmérésre, területmérésre, nagyítás kiválasztására, skála felhelyezésére.



7. ábra – A Széchenyi István egyetem Anyagtudományi és Technológiai Tanszék laborjának ZEISS Axio Imager A1 típusú optikai sztereomikroszkópja

### 2.3.2 Mikrotopográfia vizsgálata

A próbatestek mikrotopográfiájának vizsgálatát HITACHI 3400 típusú pásztázó elektronmikroszkóppal végeztem. A mikroszkópba helyezhető minták maximális mérete: 106 mm átmérő és 40 mm vastagság. Legkisebb felbontás: 3nm. Az optikai mikroszkópokhoz képest az elektronmikroszkópokon sokkal kisebb részletek figyelhetők meg, mivel a kapott képeknek jobb a mélységélessége.

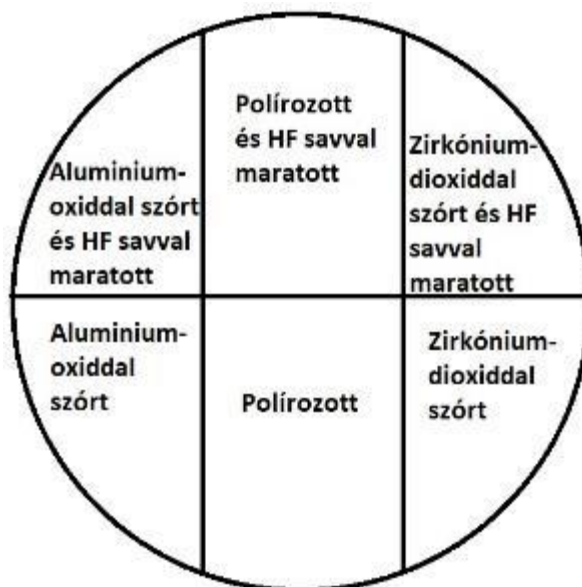
### 2.3.3 Felületi érdesség vizsgálata

A felületi érdesség vizsgálatához ALICONA Infinite Focus típusú konfokális mikroszkópot használtam. A mikroszkóphoz alkalmazható objektívek: x2,5, x5, x10, x20, x50, x100. Az ALICONA Infinite Focus típusú konfokális mikroszkóp a fókuszsíkot egy felületen mozgatja, és masszív 3D-s adatokat gyűjt, melyek segítségével azután egyetlen optikai érzékelővel mérhetők geometriai formák és a felületkiképzés. A fókusz-variációs rendszer kombinálja az optikai rendszer kis mélységű fókuszát a függőleges szkenneléssel, hogy topográfiai és színinformációkat biztosítson a fókusz változásaiból. A minta domborzatától függően a fény több irányba verődik vissza, amint az objektíven keresztül eléri a mintát. A műszer a kívánt felületi tartomány beszkennelése után rengeteg mérési lehetőséget nyújt az ALICONA cég kiértékelő szoftverén keresztül. A készülék lehetőséget ad egy szakasz mentén felvenni az érdességi értékeket, melyet a szoftver ki is rajzol [17].

## 2.4 Titán felületkezelési kísérlet

A próbatesteket a 8. ábra szerinti felosztás szerint kezeltem, így egyszerre egy próbatesten jelen lett csak polírozott, polírozott és savmaratott, alumínium-oxiddal szórt, alumínium-

oxiddal szórt és savmaratott (SLA), zirkónium-dioxiddal szórt, illetve zirkónium-dioxiddal szórt és savmaratott (SLA) felület is.



8. ábra – Próbatetek felosztása különböző felületkezelési eljárásokhoz

A felosztás célja a gazdaságos próbatet felhasználás mellett az is volt, hogy egyszerre legyenek jelen a felületen a különböző technológiák által kialakított topográfiák, így együtt is tudjuk őket vizsgálni.

## 2.4.1 Elvégzett felületkezelések leírása

### 2.4.1.1 Polírozás

A próbateteket a gyártás után polírozásnak vettem alá, hogy biztosítani tudjam az egységes felületet a felületkezelések előtt, ugyanis a gyártótechnológiákból adódó hibákat (karcok, zárványok, stb.) a felületről polírozással tudjuk eltávolítani.

Polírozáshoz Wassermann WP-EX 2000 típusú polírozógépet használtam. A készülék egyfázisú aszinkronmotorról üzemel. A polírozás fordulatszáma 2850 1/perc volt. A polírozó korongok típusa rongykorongok voltak, melyek a 9. ábrán láthatóak.



9. ábra – Polírozáshoz használt rongykorongok

A korongot a lépcsős kialakítású kúpos, menetes felfogatóra rögzítettük. A korongra gyémánt tartalmú polírozó pasztát vittünk fel. A polírozás folyamata látható a 10. ábrán.



10. ábra – Próbatétel csiszolása a Wassermann WP-EX 2000 típusú polírozógéppel

A próbatéteket addig políroztam, amíg megfelelően fényes, egyenletes és hibáktól mentes felszín nem kaptam. A polírozás után ellenőrizni kellett, hogy az azonosításhoz használt gravírozások olvashatóak maradtak –e. A felpolírozott próbatétek a 11. ábrán láthatóak.



11. ábra – Felpolírozott próbatétek

A polírozás után jól láthatóak maradtak a gravírozott azonosítók. Befejező műveletként a polírpasztá maradványok, a titán szemcsék és egyéb szennyezők eltávolításához gőzborotvát használtam.

#### 2.4.1.2 Homokszórás

A próbatesteket két különböző anyaggal is homokszórtam. Először alumínium-oxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) szemcsékkel szórtam a próbatestek felületének nagyjából egyharmadát, majd cirkónium-dioxid ( $\text{ZrO}_2$ ) szemcsékkel végeztem homokszórást a próbatestek másik egyharmadán. A két terület között polírozott maradt a felület, így létrehozva a kontrollcsoportot.

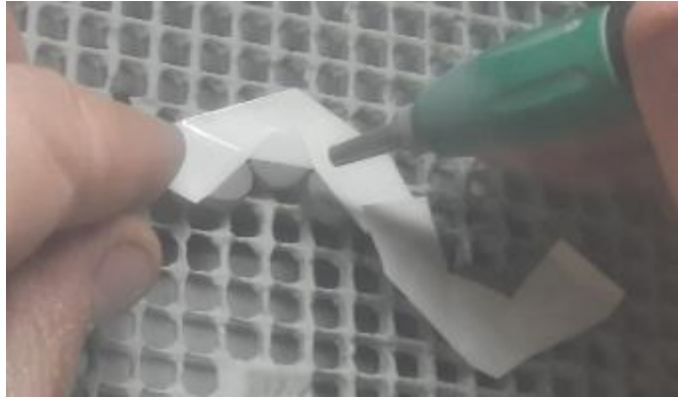
A megtisztított próbatestek területének nagyjából a 2/3-át maszkolószalaggal letakartam, hogy az alumínium-oxid szemcsékkel szórt terület a próbatest lapjának egyharmadát töltse ki, ahogy az a 12. ábrán is látható.



12. ábra – Próbatestek maszkolása alumínium-oxid szórás előtt

A homokszórást Renfert Basic quattro IS típusú homokszóróval végeztem. A készülék több alapanyagot tud tárolni egyszerre és szoftver segítségével lehetséges kiválasztani, hogy melyiket használja a homokszóráshoz. A négy tartályból kettőt töltöttem meg: egyiket alumínium-oxiddal, a másikat zirkónium-dioxiddal.

Az alumínium-oxiddal történő szórást 2 bar nyomáson, 20 másodpercig végeztem, a tárgyra merőlegesen tartva a fúvókát és körkörös mozgásokat végezve. A fúvóka távolsága a próbatestektől 30 mm volt. A szemcsenagyság 70-100  $\mu\text{m}$  közé esett. Az alumínium-oxiddal történő szórásról a 13. ábrán láthatunk képet.



13. ábra – Próbatetek felületkezelése alumínium-oxid szórással

A próbatetekről a maszkolást eltávolítottam, majd gőzborotvával tisztítottam és nagynyomású levegővel szárítottam meg a következő művelet előtt. A tisztítási folyamat után egyértelműen elkülöníthetők a homokszórt és polírozott felületek. A homokszórt felületek felérdesedtek, elveszítették fényességüket, ahogy az a 14. ábrán is látható.



14. ábra – Próbatetek alumínium-oxid homokszórás és tisztítás után.

A próbateteket ezt követően ismét maszkolószalaggal takartam le, úgy, hogy a maszkolószalag ismét a próbatest lapjának 2/3-át takarja, az előzőleg kezelt felületeket teljes mértékben takarja, illetve a két felszín között takarás alatt legyen polírozott felület is. A lemaszkolt próbatetek a 20. ábrán láthatóak.

A zirkónium-dioxiddal történő szórást 4 bar nyomáson, 20 másodpercig végeztem, a tárgyra merőlegesen tartva a fúvókát és körkörös mozgásokat végezve. A fúvóka távolsága a próbatestektől 30 mm volt. A szemcsenagyság 50-130  $\mu\text{m}$  közé esett.

A homokszórás után a próbatetekről a maszkolást eltávolítottam, majd gőzborotvával tisztítottam és nagynyomású levegővel szárítottam meg. A tisztítás után egyértelműen

elkülöníthetők a különbözően kezelt felületek, ahogy az a 15. ábrán is látható. A próbatesteket jelölő gravírozás tisztán olvasható maradt.



*15. ábra – Próbatestek polírozás, alumínium-oxid és zirkónium-dioxid szórás után. A különbözően kezelt felületek jól elkülöníthetők.*

### **2.4.1.3 Savmaratás**

Mindhárom gyártótechnológia esetében minden felületkezelés hidrogén-fluoriddal (HF) lett maratva. Azért lett HF választva maratáshoz, mivel a titán a fluorral rendkívül reakcióképes, így a HF savval várhatóan erőteljes reakcióba lép. A maratópác töménysége 30 tömegszázalékos volt, a környezeti hőmérséklet 22 °C. A próbatest és a maratópác reakcióba lépését a próbatest körüli pezsgés, gázképződés jelezte. A maratás idejét innentől kezdtem számolni, ami két perc volt.

A két perces savmaratás után a próbatesteket vízbe mártottuk a maratási folyamat leállításához. Ezután szobahőmérsékleten, szabad levegőn hagytuk megszáradni a próbatesteket.

A maratás hatására kialakult felület világosabb volt, mint az azonosan kezelt, de nem maratott felületek. Ez annak köszönhető, hogy maratás hatására a felületen lévő csúcsok lekerekednek, a felület egyenetlenség-magasság (Rz) értéke viszont megnőtt. (16. ábra).



*16. ábra – Öntött titán próbatestek savmaratás után*

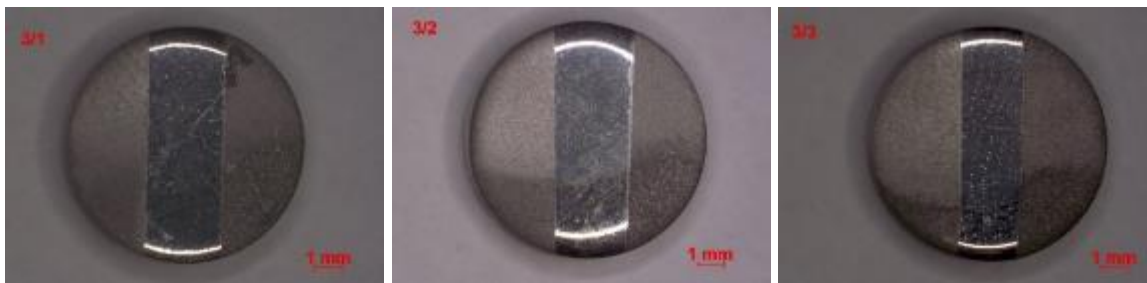
## 2.5 Felületkezelt próbatestek vizsgálati eredményei

### 2.5.1 Makrotopográfia vizsgálata

A felületek makrotopográfiájának a vizsgálatát ZEISS Axio Imager A1 típusú optikai sztereo mikroszkóppal vizsgáltam 20 és 50-szeres nagyítások mellett.

#### 2.5.1.1 3D nyomtatással készült próbatestek vizsgálata

A 3D nyomtatott próbatesteken szintén jól elkülöníthető mindegyik szekció a 17. ábrán és a 18. ábrán. Emellett 50-szeres nagyítás mellett megfigyelhető (főként a 3/3-as próbatesten) a 3D nyomtatásra jellemző pötty-szerű mintázat. Szintén megfigyelhető a 3/3-as mintán, hogy az alumínium-oxiddal szórt felület területe kisebb lett, mint a többi felületkezelt frakció területe.



17. ábra - A 3D nyomtatott próbatestek teljes felületkezelés után, 20-szoros nagyítás alatt



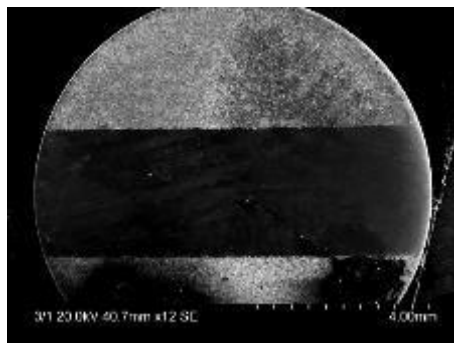
18. ábra - A 3D nyomtatott próbatestek teljes felületkezelés után, 50-szeres nagyítás alatt

### 2.5.2 Mikrotopográfia vizsgálata

A próbatestek mikrotopográfiájának vizsgálatához a próbatesteket pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam meg. A dolgozat terjedelme nem engedte meg, hogy mindegyik próbatestről készítsek felvételeket, ezért véletlenszerűen kiválasztottam egy-egy darabot mindegyik gyártótechnológiából készült próbatestből és csak azokat vizsgáltam pásztázó elektronmikroszkóp alatt.

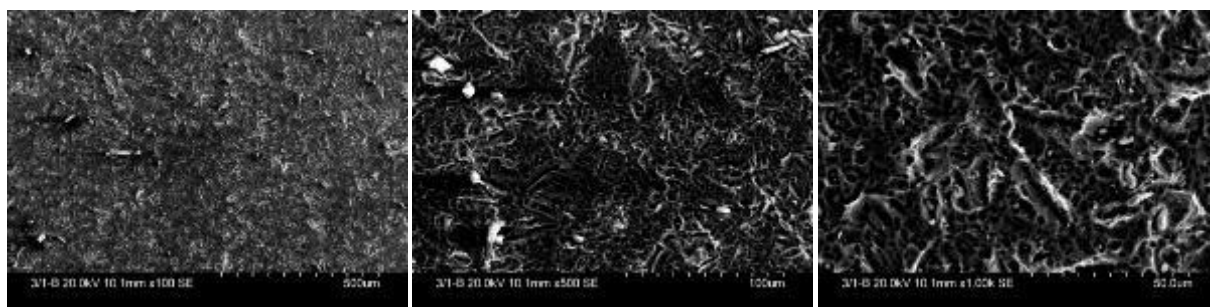
### 2.5.2.1 3D nyomtatással készült próbatestek vizsgálata

A pásztázó elektronmikroszkóp alatt megvizsgálva a próbatestet 12 szerez nagyítás mellett (19. ábra) jól kivehetők a zirkónium-dioxiddal szórt (jobb felső szekció) illetve a zirkónium-dioxiddal szórt és savmaratott (bal felső szekció) területek. A felvételen – ellenben az öntött és a húzott-hengerelt előgyártmányokból készült próbatestekével – a többi szekciónál nem látható a savmaratás határvonala. A felvétel bal alsó és jobb alsó negyedében található egy-egy fekete folt, amit vélhetően hibás beállítások okozhattak.



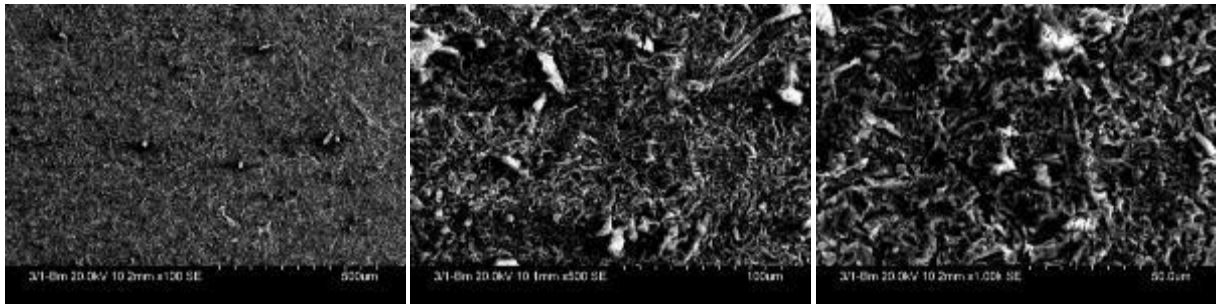
19. ábra – 3D nyomtatott előgyártmányból készült próbatest elektronmikroszkópos képe 12-szeres nagyítás mellett

A 20. ábrán látható a zirkónium-dioxiddal szórt felület SEM képe. A felület egységes mikro- és makrotopográfiát mutat. 500 és 1000-szeres nagyítás mellett a szóróanyag szemcséinek beágyazódása jól látható. A felszínt éles csúcsok és völgyek alkotják.



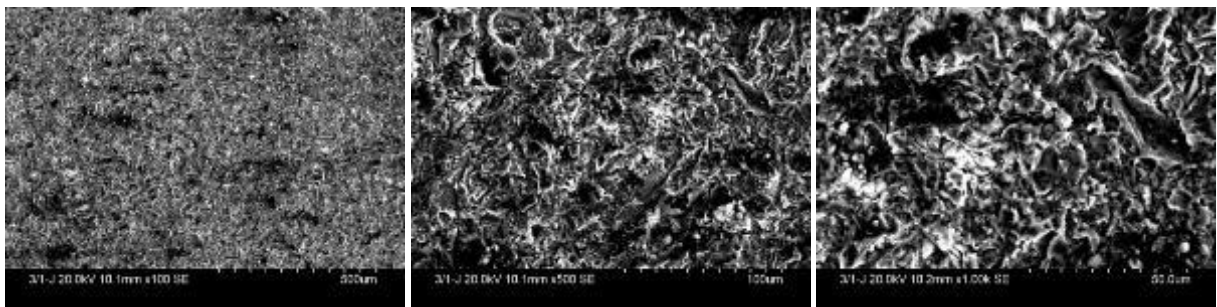
20. ábra – Elektronmikroszkópos felvétel 100, 500 és 1000-szeres nagyítás mellett a 3D nyomtatott,  $ZrO_2$ -al szórt próbatestről

Savmaratás után a felszín egységesebb, letisztultabb képet mutat (21. ábra). Már 100-szoros nagyítás mellett is jól láthatóak a megmaradt beágyazódások, amelyek a gőzborotvás tisztítás, a nagynyomású levegővel történő szárítás és a savas maratás ellenére is megmaradtak. A savmaratásnak köszönhetően a felszínt alkotó csúcsok élei lekerekedtek.



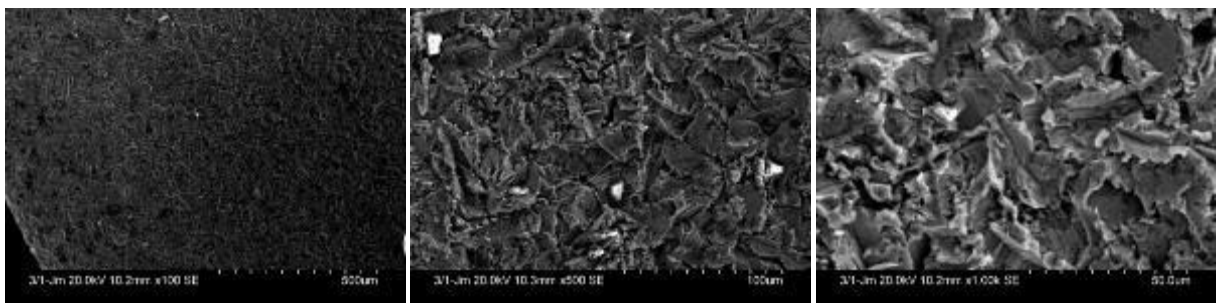
21. ábra - Elektronmikroszkópos felvétel 100, 500 és 1000-szeres nagyítás mellett a 3D nyomtatott,  $ZrO_2$ -al szórt és HF savval maratott próbatestről

Az alumínium-oxiddal szórt felületrész vizsgálata (22. ábra) sokkal érdekesebb felszín képét mutatja, mint a zirkónium-dioxiddal szórt felületé (20. ábra). A topográfiát éles csúcsok és völgyek váltakozása alakítja. Az alumínium-oxid beágyazódások már 100-szoros nagyítás mellett is észlelhetők, de 1000-szeres nagyítás mellett látható, hogy a beágyazódás mértéke számottevő.



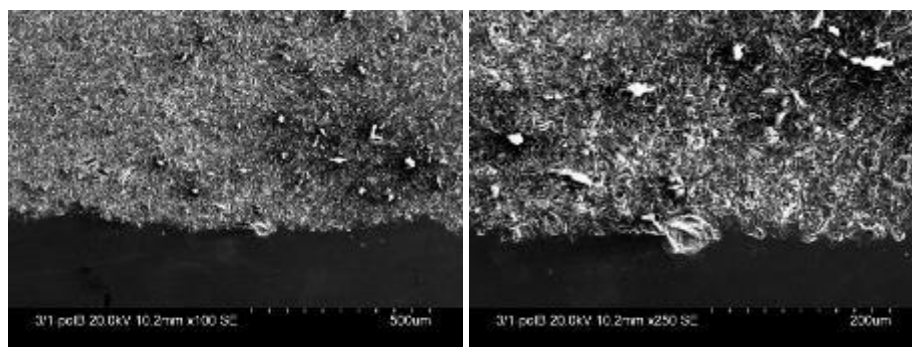
22. ábra – Elektronmikroszkópos felvétel 100, 500 és 1000-szeres nagyítás mellett a 3D nyomtatott,  $Al_2O_3$ -al szórt próbatestről

Savmaratás után a felület sokkal egységesebb képet mutat (23. ábra). 100-szoros nagyítás mellett szintén találhatóak beágyazódások, de érezhetően kevesebb, mint a savmaratás nélküli felszín esetében (22. ábra). A felszínt az éles csúcsok lekerekedése jellemzi.



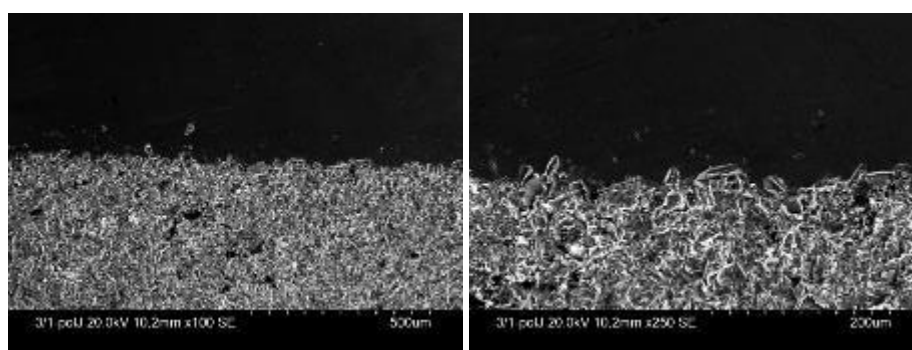
23. ábra – Elektronmikroszkópos felvétel 100, 500 és 1000-szeres nagyítás mellett a 3D nyomtatott,  $Al_2O_3$ -al szórt és HF savval maratott próbatestről

A 24. ábrán megfigyelhető a polírozott és savmaratott (bal alsó negyed), a zirkónium-dioxiddal szórt és savmaratott (bal felső negyed), a csak zirkónium-dioxiddal szórt (jobb felső negyed) és a csak polírozott felület kialakítás (jobb alsó negyed). Már 100-szoros nagyítás mellett is láthatóak a beágyazódott zirkónium-dioxid szemcsék a savmaratott és a nem savmaratott felületen is. Halványan, de a savmaratás határvonala is észlelhető a homokszórt felületek esetében. A polírozott felületeknél nem látható a savmaratás határvonala.



24. ábra - Polírozott határfelület elektronmikroszkópos képe ( $ZrO_2$  felőli oldal) a 3D nyomtatott próbatestről, 100 és 250-szeres nagyítás mellett.

A 25. ábrán megfigyelhető a polírozott és savmaratott (bal felső negyed), az alumínium-oxiddal szórt és savmaratott (bal alsó negyed), a csak alumínium-oxiddal szórt (jobb alsó negyed) és a csak polírozott felület kialakítás (jobb felső negyed). A savmaratás határvonala itt is csak a homokszórt felületek esetében látható. A savmaratott felszín egyenletesebb képet mutat, mint a csak alumíniummal szórt felület. A polírozott felületeknél itt sem érzékelhető a savmaratás határfelülete.



25. ábra - Polírozott határfelület elektronmikroszkópos képe ( $Al_2O_3$  felőli oldal) a 3D nyomtatott próbatestről, 100 és 250-szeres nagyítás mellett.

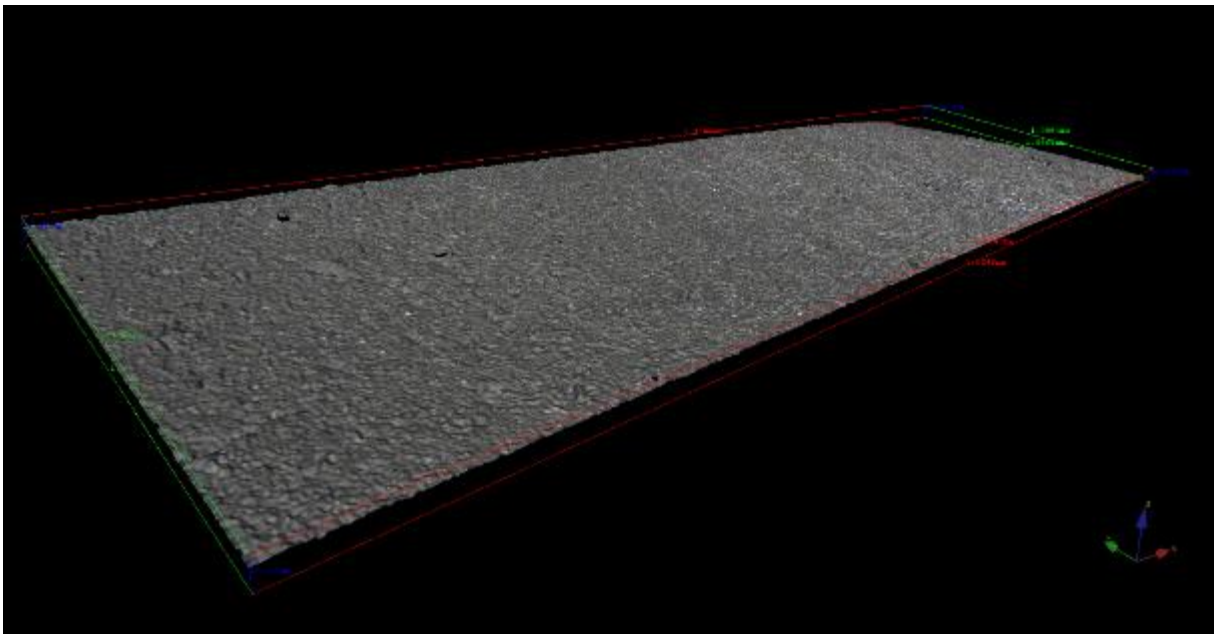
### 2.5.3 Felületi érdesség vizsgálata

A próbatestek felületi érdességének vizsgálatához a kiválasztott próbatesteket konfokális mikroszkóppal vizsgáltam meg. A választott próbatestek különbözően felületkezelt szekcióit a

készülék beszkenelte, majd a felvételeken látható kék színű szakasz mentén felvettük a felületi érdességi értékeket, amelyet a készülék szoftvere ki is rajzolt. A felületi érdesség mérést minden próbatesten elvégeztem, hogy megfelelő számosságú elem álljon rendelkezésre a kiértékeléshez.

#### **2.5.3.1 3D nyomtatással készült próbatestek vizsgálata**

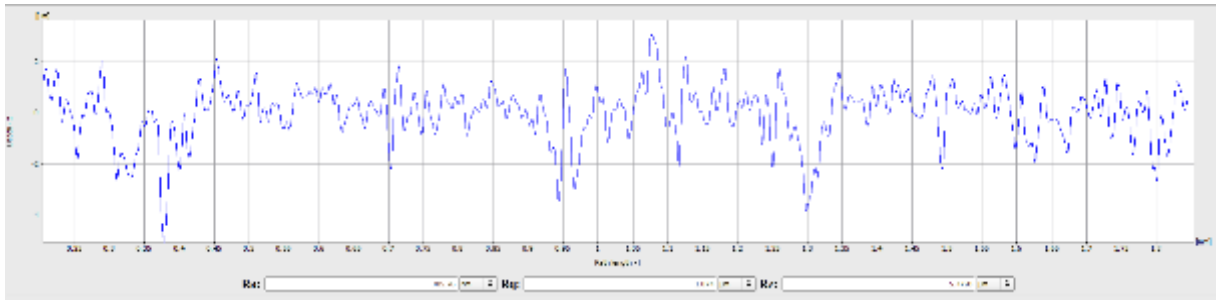
A  $\text{ZrO}_2$ -al szórt, 3D nyomtatott próbatest felülete tipikus homokszórt felület képét mutatja (26. és 27. ábrák). A felület homokszóráshoz képest alacsony csúcsokkal rendelkezik ( $2\text{ }\mu\text{m}$  alattiak), ahogy az látható a 28. ábrán is.



26. ábra – 3D nyomtatott próbatest  $\text{ZrO}_2$ -al szórt felületrészletének 3D-s topográfiája

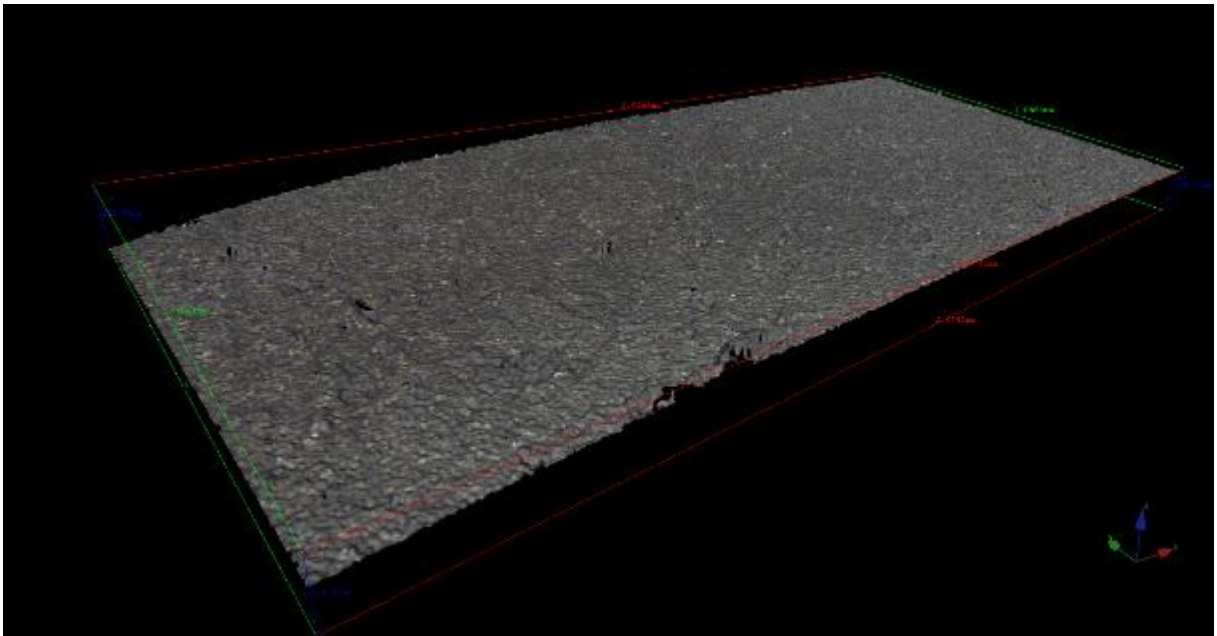


27. ábra – 3D nyomtatott próbatest  $\text{ZrO}_2$ -al szórt felületrészlete



28. ábra – 3D nyomtatott próbatest  $ZrO_2$ -al szórt felületének érdességi profilja

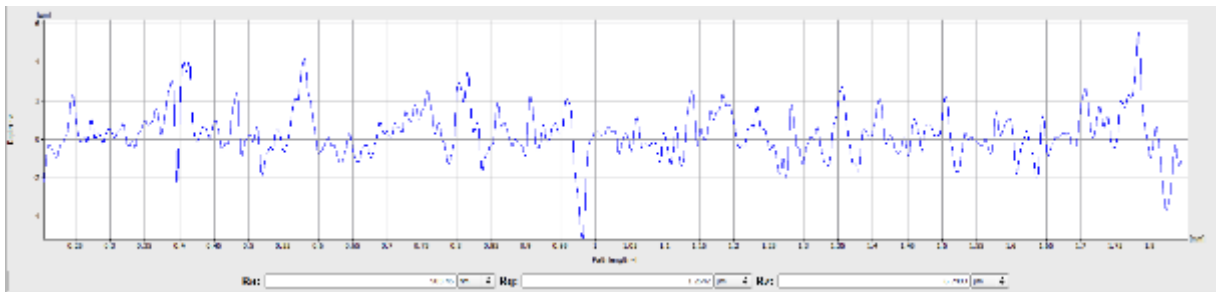
A 3D nyomtatott  $ZrO_2$ -al szórt és HF savval maratott próbatest felülete tipikus homokszórt felület képét mutatja (29. és 30. ábrák). A felszín a savas maratásnak köszönhetően sokkal egységesebbé vált. A felületet alkotó élek lekerekedtek a savmaratásnak köszönhetően (31. ábra).



29. ábra – 3D nyomtatott próbatest  $ZrO_2$ -al szórt és HF savval maratott felületrészletének 3D-s topográfiája

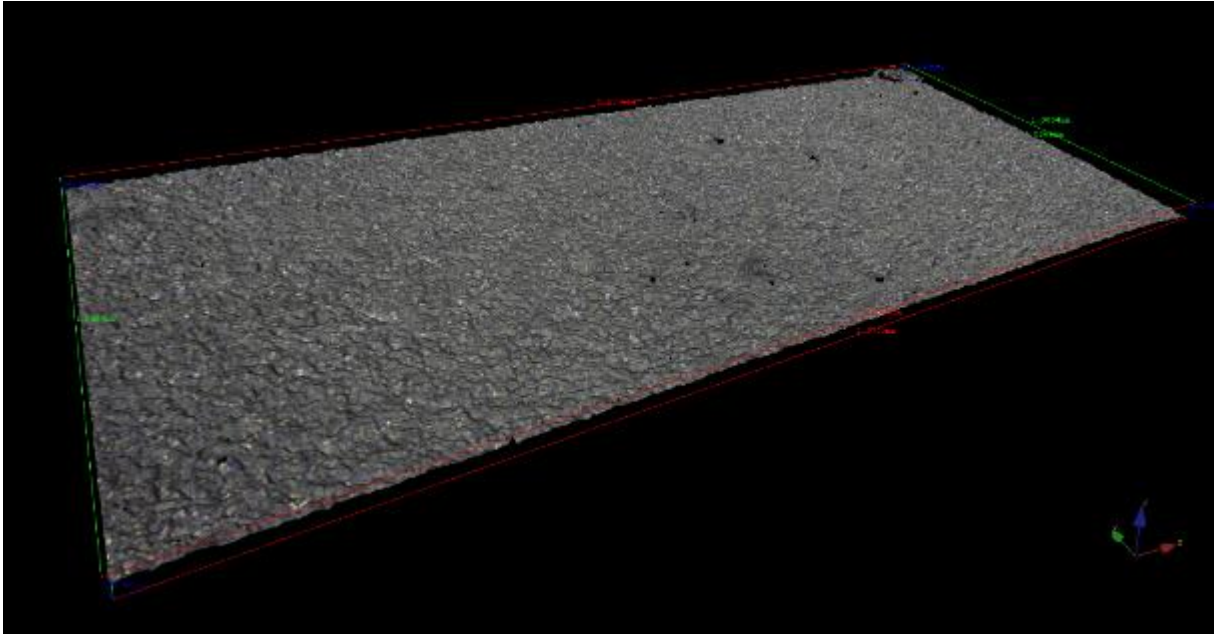


30. ábra – 3D nyomtatott próbatest  $\text{ZrO}_2$ -al szórt és HF savval maratott felületrészlete

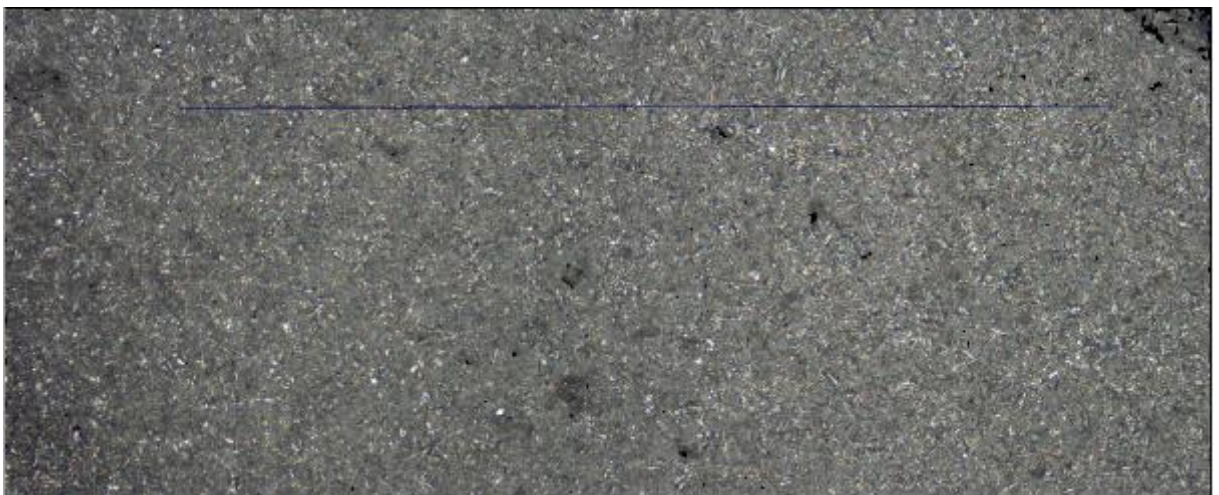


31. ábra – 3D nyomtatott próbatest  $\text{ZrO}_2$ -al szórt és HF savval maratott felületének érdességi profilja

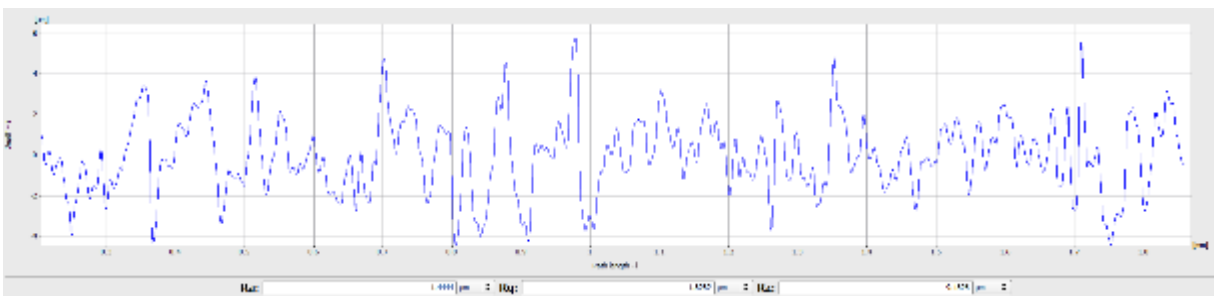
A 3D nyomtatott és  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -al szórt próbatest felszíne durvább, érdesebb képet mutat (32. és 33. ábrák), mint a 3D nyomtatott,  $\text{ZrO}_2$ -al szórt felületé (26. és 27. ábrák). A felület érdességi profilján (34. ábra) látható, hogy a nagy csúcsok és mély völgyek nagy arányban vannak jelen.



32. ábra – 3D nyomtatott próbatest  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -al szórt felületrészletének 3D-s topográfiája



33. ábra - 3D nyomtatott próbatest  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -al szórt felületrészlete

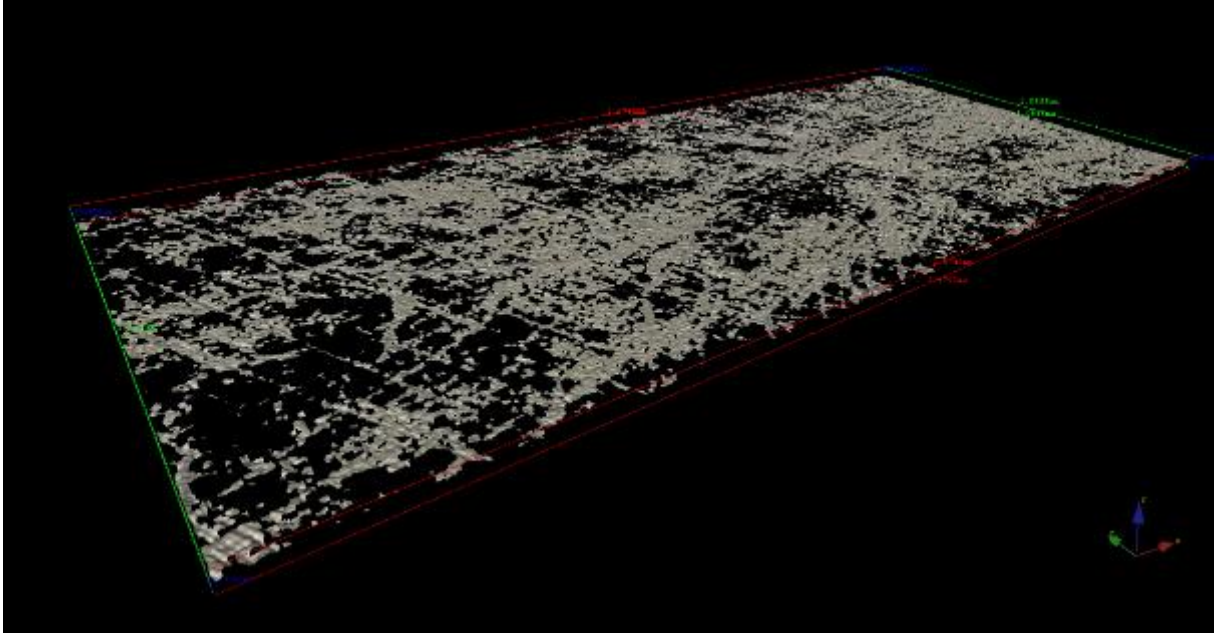


34. ábra – 3D nyomtatott próbatest  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -al szórt felületének érdességi profilja

A 3D nyomtatott,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -al szórt és HF savval maratott felület savmaratás után még változatosabb felszín mutat, mint a 3D nyomtatott,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -al szórt felszín (35. és 36. ábrák). A



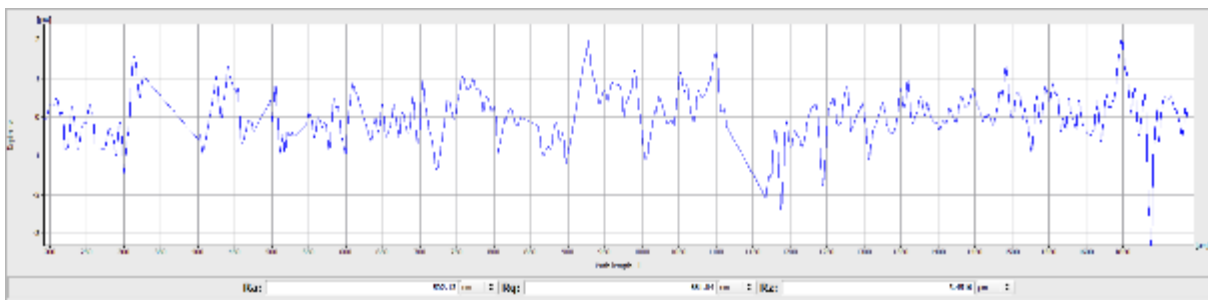
részben megolvadt szemcsék bár a felülethez tapadnak és jellemzően a felületkezelések során eltávolításra kerülnek, ez nem minden esetben történik meg. Ez a hiányosság megjelenik a felületi érdesség elemzésekor is (40. ábra) és torzíthatja az információt, ennek ellenére mégis egységes az érdességi profil, jellemzően  $\pm 1 \mu\text{m}$ -en belüli értékeket láthatunk.



*38. ábra – 3D nyomtatott próbatest polírozott felületrészletének 3D-s topográfiája*

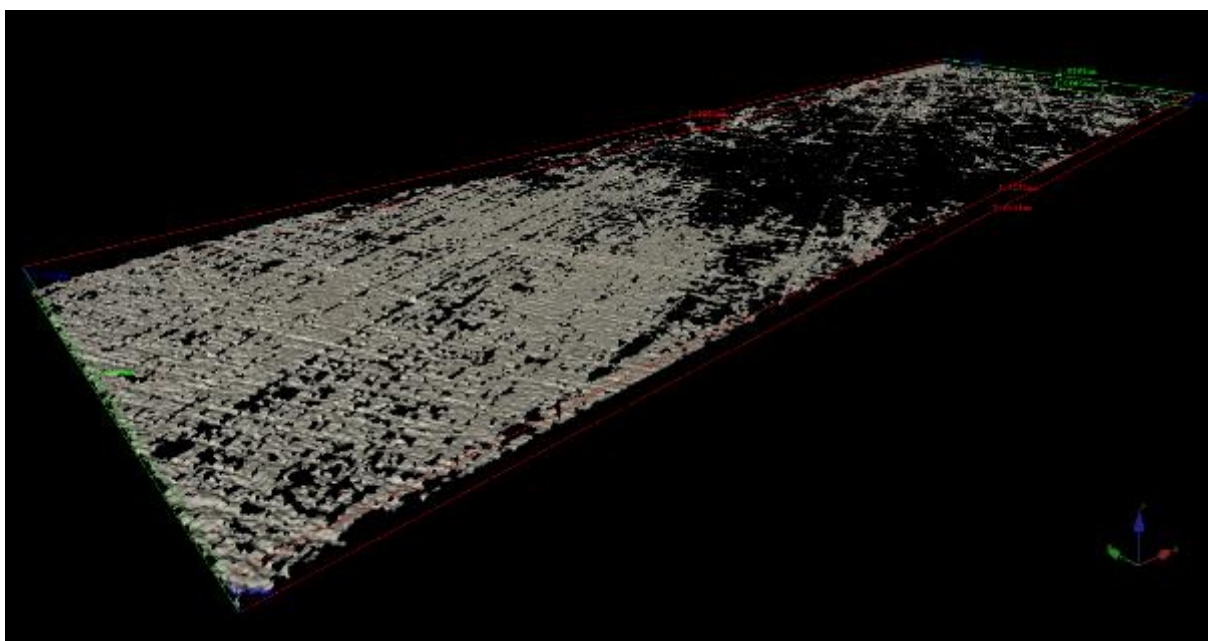


*39. ábra – 3D nyomtatott próbatest polírozott felületrészlete*

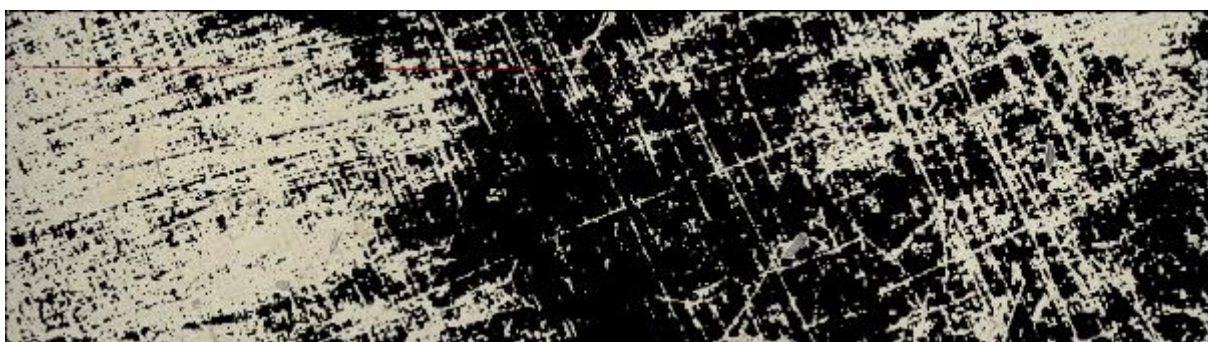


40. ábra – 3D nyomtatott próbatest polírozott felületének érdességi profilja

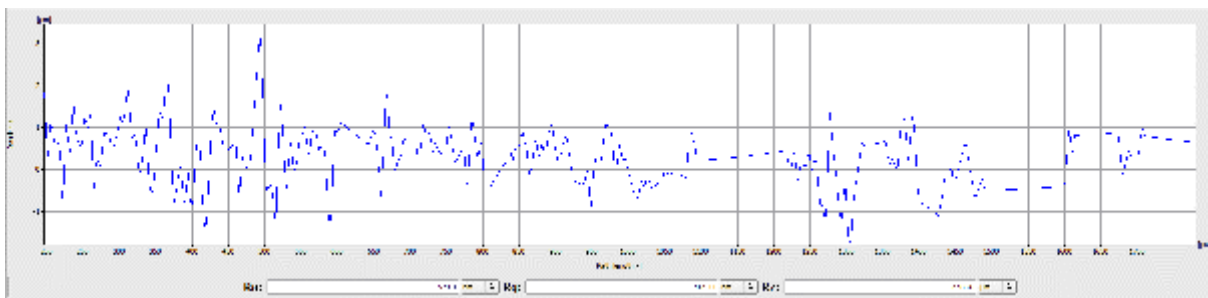
A 3D nyomtatott és polírozott, savmaratott próbatest felületének szkennelésakor szintén történtek folytonossági hiányok, ahogy az a 41. és 42. ábrákon láthatóak. Ezek a folytonossági hiányok megjelennek az érdességprofilon is közel vízszintes egyenesek formájában (43. ábra).



41. ábra – 3D nyomtatott próbatest polírozott és HF savval maratott felületrészletének 3D-s topográfiája



42. ábra – 3d nyomtatott próbatest polírozott és HF savval maratott felületrészlete



43. ábra – 3D nyomtatott próbatest polírozott és HF savval maratott felületének érdességi profilja

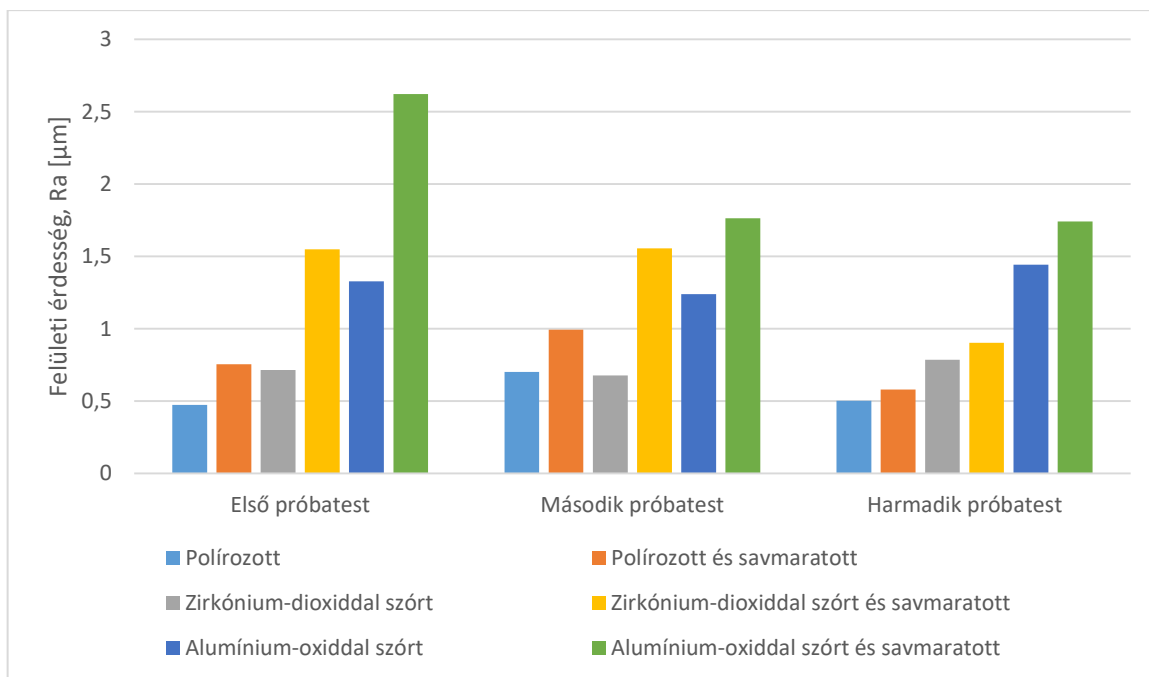
### 2.5.3.2 A mért felületi érdesség értékek

A konfokális mikroszkópból kinyert felületi érdességre vonatkozó (Ra és Rz) adatokat a 4. táblázatban összesítettem.

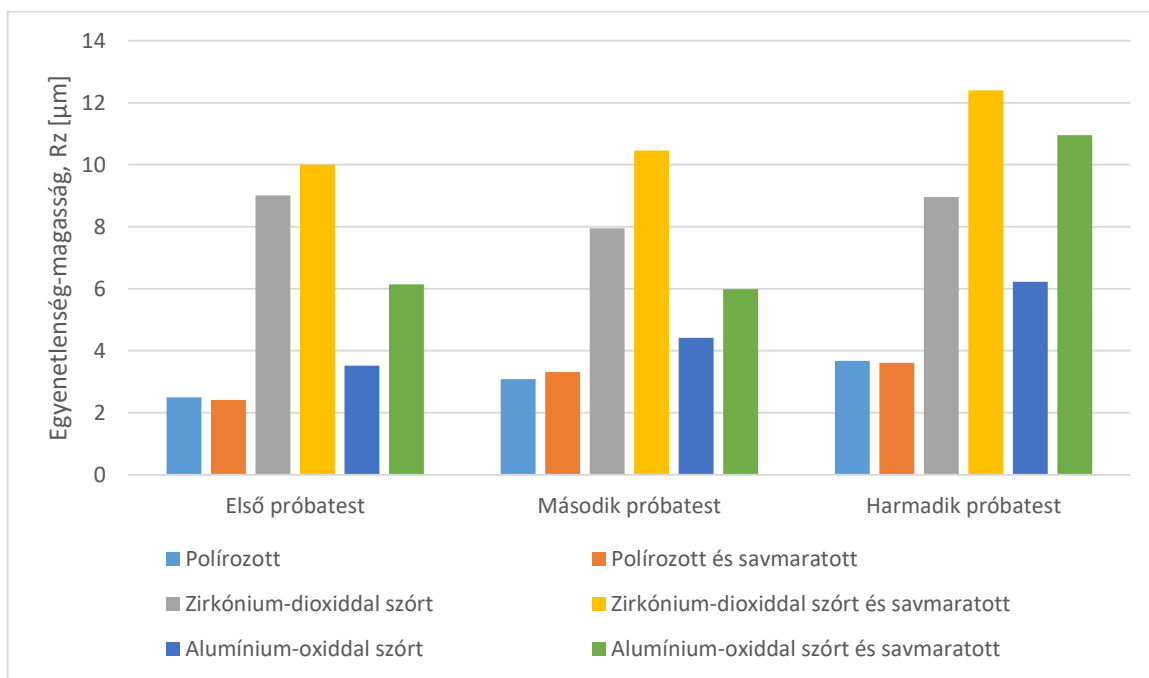
| Gyártás<br>technológia | Felületkezelés<br>típusa                            | Felületi érdesség, Ra<br>[μm] |       |       | Egyenetlenség magasság,<br>Rz [μm] |        |        |
|------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------|-------|-------|------------------------------------|--------|--------|
|                        |                                                     | Próbatest sorszáma            |       |       | Próbatest sorszáma                 |        |        |
|                        |                                                     | 1                             | 2     | 3     | 1                                  | 2      | 3      |
| 3D nyomtatott          | Polírozott                                          | 0.474                         | 0.701 | 0.502 | 4.079                              | 4.915  | 3.4516 |
| 3D nyomtatott          | Polírozott és<br>maratott                           | 0.755                         | 0.995 | 0.579 | 4.787                              | 5.974  | 2.923  |
| 3D nyomtatott          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> szórt                | 1.328                         | 1.239 | 1.444 | 9.091                              | 7.507  | 9.183  |
| 3D nyomtatott          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> szórt és<br>maratott | 2.623                         | 1.763 | 1.743 | 20.625                             | 11.252 | 11.349 |
| 3D nyomtatott          | ZrO <sub>2</sub> szórt                              | 0.715                         | 0.677 | 0.786 | 6.103                              | 5.024  | 5.473  |
| 3D nyomtatott          | ZrO <sub>2</sub> szórt és<br>maratott               | 1.549                         | 1.557 | 0.903 | 11.618                             | 12.693 | 6.748  |

4. táblázat – A mért felületi érdesség eredményeket összegző táblázat

A 3D nyomtatott próbatestek esetében ZrO<sub>2</sub> szemcseszórás és HF savval történő maratás 0,9-1,5 μm átlagos felületi érdességet (Ra) és 6,7-12,7 μm közötti egyenetlenség magasságot (Rz) eredményezett (44. és 45. ábrák). A 3D nyomtatott próbatestek esetében az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-al történt szórás és savas maratás eredményeként egységes, lekerekedett völgyekkel és csúcsokkal tarkított topográfiát kaptunk, melynek átlagos felületi érdessége (Ra) 1,7-2,6 μm közötti, egyenetlenség magassága (Rz) pedig 11,2-20,6 μm közötti (44. és 45. ábrák).



44. ábra - 3D nyomtatott próbatestek felületi érdessége ( $R_a$ ) különböző felületkezelések után



45. ábra - 3D nyomtatott próbatestek egyenetlenség-magassága ( $R_z$ ) különböző felületkezelések után

## 2.6 Eredmények kiértékelése

A próbatesteken 6 különböző felületet hoztam létre felületkezelésekkel (csak polírozott, polírozott és savmaratott, alumínium-oxiddal szórt, alumínium-oxiddal szórt és savmaratott, zirkónium-dioxiddal szórt, illetve zirkónium-dioxiddal szórt és savmaratott). A különböző

eljárásokkal készített titán próbatestek topográfiáját optikai és pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam. A próbatestek felületi érdességét konfokális mikroszkóppal mértem meg.

A 3D nyomtatással előállított próbatestek esetében a makrotopográfia vizsgálata során a polírozott részen 50-szeres nagyítás mellett jól látható volt a nyomtatásra jellemző apró pontszerű mintázat. A felület  $\text{ZrO}_2$  szemcseszórás és HF savmaratás után tipikus SLA kezelt felület képét mutatta. A pásztázó elektronmikroszkóp alatt 1000-szeres nagyítás mellett megvizsgálva látható a hierarchikus makro- és mikroszerkezet. Létrejöttek a savmaratás által lekerekedett csúcsok és völgyek, emellett megfigyelhetők a mikrogödrök is. Az öntött próbatestnél tapasztaltakhoz hasonlóan ez esetben is érdekesebb felületet kaptunk  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -al történt szórás és savas maratás után, mint  $\text{ZrO}_2$  szemcseszórás és HF savval történő maratás után. Mindkét típusú szemcseszórás és savval történő maratás után lehetett még beágyazódott szemcséket találni a próbatest felületén. A 3D nyomtatott próbatestek esetében a polírozott illetve a polírozott és savmaratott felületek felületi érdességének mérése a fókuszvariációs optikai mikroszkóppal bizonytalan volt a csillogás miatt, így a kapott értékek nem pontosak.

Általánosságban elmondható, hogy a szemcseszóráskor beágyazódott szemcséket egyetlen esetben sem sikerült eltávolítani. A beágyazódások eltávolítására kettős savmaratást (DAE) javasolnék. A szakirodalom alapján még jobb eredményt kapunk, hogyha a szóróanyagot kalcium-foszfátra cseréljük, ami az emberi csont egyik legfőbb összetevője és biokompatibilis, sőt képes lebomlani, így akár segítheti is a csontosodás folyamatát.

A 3D nyomtatott próbatestek közül az alumínium-oxid szórás és HF savmaratás után rendelkezett a legnagyobb felületi érdességgel és nagy egyenetlenség magassággal. A felület topográfiája a szakirodalmak kutatása alapján megfelelő makro- és mikrotopográfia szintézisét mutatja. Továbbá ennek a gyártástechnológia és felületkezelés kombinációnak a vizsgálata során találtam a legkevesebb beágyazódott szóróanyagot. A 3D nyomtatás további előnye az, hogy képes porózus, így változó sűrűségű implantátumok kialakítására, aminek segítségével megközelíthető a páciens csontjának sűrűsége és elkerülhető a csontreszorpció veszélye. A felkutatott irodalmak és a vizsgálatok eredményei alapján ez a kombináció a legalkalmasabb implantátumok gyártására.

### 3 Irodalomjegyzék

- [1] L. Le Gu'ehennec, A. Soueidan, P. Layrolle, Y. Amouriq: Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration, Science Direct, vol. 23, issue 7, 2007 July, pp. 844-854
- [2] Gaetano Marenzi, Filomena Impero, Fabio Scherillo, Josè Camilla Sammartino, Antonino Squillace, Gianrico Spagnuolo: Effect of Different Surface Treatments on Titanium Dental Implant Micro-Morphology, Materials, vol. 12, issue 5, Article ID 733, 2019, pp. 1-14
- [3] Rafael Menezes Nunes et al.: Volume 4 heat treating, 10th edition, ASM International, Ohio, 1991, 1012 pages
- [4] Eman Abuhajar: EFFECT OF IMPLANT MATERIAL AND SURFACE CHARACTERISTICS ON THE SURFACE AND MECHANICAL PROPERTIES OF DENTAL IMPLANTS, PhD thesis, The University of Sydney School of Medical Sciences, Sydney, 2019
- [5] Hatos István: Additív szerszámgyártás technológiájának fejlesztése járműipari alkatrészek gyártásához, doktori értekezés, Széchenyi István Egyetem, Győr, 2020
- [6] L. Hitzler, J. Hirsch, B. Heine, M. Merkel, W. Hall, A. Öchsner: On the Anisotropic Mechanical Properties of Selective Laser-Melted Stainless Steel, Materials (Basel). 10 (2017) 1136. <https://doi.org/10.3390/ma10101136>.
- [7] Brent Higgins, Seamus Tredinnick: 3D printed implants and osseointegration: What you can do with 3D printed implants, Proceedings of the Annual Seminars of the Companion Animal Society of the NZVA, Volume 2016 Proceedings of the CAS of the NZVA Annual Conference, Issue 312, Hamilton, New-Zealand, 2016 Jan, pp. 63-67
- [8] A. Barfeie, J. Wilson and J. Rees: Implant surface characteristics and their effect on osseointegration, British Dental Journal, vol. 218, issue 9, 2015
- [9] C. Aparicio, A. Padr'os, F.-J. Gil: "In vivo evaluation of micro-rough and bioactive titanium dental implants using histometry and pull-out tests," Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, vol. 4, issue 8, 2011, pp. 1672–1682
- [10] A. Jemat, M. J. Ghazali, M. Razali, Y. Otsuka: Surface Modifications and Their Effects on Titanium Dental Implants, BioMed Research International, vol. 2015, Article ID 791725, 2015 September, pp. 1-11

- [11] Buser D., Schenk R.K., Steinemann S.: Influence of surface characteristics on bone integration of titanium implants. A histomorphometric study in miniature pigs Journal of Biomedical Materials Research, vol. 25, issue 7, 1991, pp. 889-902.
- [12] Gintaras Juodzbals, Marija Sapragoniene, Ann Wennerberg: New Acid Etched Titanium Dental Implant Surface, Stomatologija, Baltic Dental and Maxillofacial Journal, vol. 5, issue 3, 2003, pp. 101-105
- [13] Jie Qin, Dongqing Yang, Shaheer Maher, Luis Lima-Marques, Yanmin Zhou, Yujie Chen, Gerald J. Atkins, Dusan Losic: Micro- and Nano-structured 3D Printed Titanium Implants with Hydroxyapatite Coating for Improved Osseointegration, Royal Society of Chemistry, vol. 6, issue 19, 2018, pp. 3136-3144
- [14] Bing Ren, Yi Wana, Chao Liuc, Hongwei Wanga, Mingzhi Yua, Xiao Zhanga, Yong Huang: Improved osseointegration of 3D printed Ti-6Al-4V implant with a hierarchical micro/nano surface topography: An in vitro and in vivo study, Materials Science & Engineering: C, vol. 118, Article ID 111505, 2021, pp. 1-14
- [15] Carlo Galli, Stefano Guizzardi, Giovanni Passeri, Desiree Martini, Anna Tinti, Giovanni Mauro, Guido Maria Macaluso: Comparison of Human Mandibular Osteoblasts Grown on Two Commercially Available Titanium Implant Surfaces, Journal of Periodontology, vol. 76, issue 3, 2005, pp. 364-372
- [16] SISMA S.p.A.: SISMA / ADDITIVE MANUFACTURING MYSINT100 RM, <https://www.sisma.com/en/products/mysint100-rm/>, 2021.12.03.
- [17] Gyurika István Gábor: Mart gránitfelület-élek minősítése és kitöredezéseinek vizsgálata technológiai optimalizálás céljából, doktori értekezés, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Budapest, 2015