

# Additívan gyártott titánhordozók felületkezelése: Bioaktív hidroxipatit bevonat elektrokémiai leválasztása

## Surface treatment of additively manufactured titanium: electrochemical deposition of bioactive hydroxyapatite coatings

*BORBÁS Balázs<sup>1</sup>, Dr. CSÁMER Loránd<sup>2</sup>, Dr. KEMÉNY Alexandra<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Anyagtudomány és Technológia Tanszék, 1111 Budapest, Műegyetem rakpart 3., email: [borbasbalazs@edu.bme.hu](mailto:borbasbalazs@edu.bme.hu)

<sup>2</sup>Debreceni Egyetem, Általános Orvostudományi Kar, Ortopédiai és Traumatológiai Tanszék, Biomechanikai Laboratórium email: [csamer.lorand@med.unideb.hu](mailto:csamer.lorand@med.unideb.hu)

<sup>3</sup>Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Anyagtudomány és Technológia Tanszék, 1111 Budapest, Műegyetem rakpart 3., email: [kemeny.alexandra@gpk.bme.hu](mailto:kemeny.alexandra@gpk.bme.hu)

### Abstract

*The aim of this research is the electrochemical deposition of a hydroxyapatite coating on the surface of additively manufactured Ti-6Al-4V plates. The additively manufactured substrates exhibit adequate density and have an  $\alpha + \alpha'$  microstructure; on their rough, bioinert surfaces, a homogeneous, bioactive, soft ceramic hydroxyapatite coating layer can be deposited, resulting in a visible light surface. The coated, additively manufactured substrates may later be utilized in patient-specific implants.*

**Keywords:** titanium, hydroxyapatite, coating, additive manufacturing, electrochemical deposition

### Kivonat

*Kutatómunkánk célja hidroxipatit bevonat elektrokémiai leválasztása additívan gyártott Ti-6Al-4V anyagi sík hordozók felületén. Az additívan gyártott hordozók megfelelő tömörségűek,  $\alpha + \alpha'$  szövetszerkezetűek; érdes, bioinert felületükön homogén, bioaktív, lágy keramikus hidroxipatit bevonatréteg alakítható ki, amely bevonat szabad szemmel is látható. A bevonatolt, additívan gyártott hordozók akár személyre szabott implantátumokban is hasznosíthatóak lehetnek.*

**Kulcsszavak:** titán, hidroxipatit, bevonat, additív gyártás, elektrokémiai leválasztás

## 1. BEVEZETÉS

### 1.1. Titán mint bioanyag

A titán és ötvözetei széles körben alkalmazott implantátumanyagok. A titánimplantátumok előnyös tulajdonsága, hogy kis sűrűségük ellenére is nagy a szilárdságuk. A titánötvözetek bioinert viselkedése és korróziós ellenállása is kiváló, mindkét tulajdonságért a felületén kialakuló tömör, jól tapadó, stabil oxidréteg a felelős [1]. Buser és munkatársai 98%-os 10 éves túlélést mértek homokszórt és savmaratott titánimplantátumok klinikai alkalmazásának területén [2]. A titán rugalmassági modulusza  $E = 110$  GPa, míg a kortikális csonté  $E = 10...30$  GPa. A túl nagy rugalmassági modulusz a feszültségárnyékolás (*stress shielding*) jelenségéhez vezet, ami az implantátumok idővel történő meglazulását, a szomszédos szövetekkel való biológiai kölcsönhatás gyengülését eredményezi. Ez pedig végső soron tönkremenetelhez vezet [3].

Az orvostechikában legelterjedtebb titánötvözet a Ti-6Al-4V, azaz a Grade 5 titán, amely fő ötvözőként 6 tömegszázalék alumíniumot és 4 tömegszázalék vanádiumot tartalmaz. A Grade 23 titán (Ti-6Al-4V ELI) pedig a Grade 5-tel egyező fő összetétel mellett kifejezetten alacsony interstíciós ötvözőtartalommal rendelkezik. Ezen ötvözet mechanikai tulajdonságai megfelelőek ahhoz, hogy az ízületek (pl. térd, csípő) implantátumait érő fárasztó igénybevételeket elviseljék [4]. Ezek az ötvözetek bioinert viselkedésük (azaz a biológiai aktivitásuk hiánya) miatt azonban nem felelnek meg teljes mértékben a klinikai követelményeknek, ugyanis a hosszú távú ortopédiai alkalmazás megvalósításához nélkülözhetetlen a megfelelő kölcsönhatás a szervezet és az implantátum között. E kölcsönhatás létrehozására különböző felületmódosítási eljárások

kerültek kidolgozásra, például a felületi érdesség növelése és a csont összetételét mímelő bevonat kialakítása. Az implantátum beültetését követő 1 éven belül a legvalószínűbb az implantátum tönkremenetele, ennek megelőzéséhez nélkülözhetetlen az implantátum biokompatibilitásának, geometriájának és az alkalmazott sebészeti technikának az összehangolása [5].

## 1.2. Az additív gyártás orvostechnikai potenciálja

Additív gyártás alkalmazásával már a gyártási lépés során biztosítható a bioaktivitás szempontjából előnyös, érdes implantátumfelület. Az additív gyártás továbbá személyre szabott orvoslásra, egyénre fejlesztett implantátumok kialakítására is lehetőséget nyújt [6–7]. A bonyolult geometriájú, de számos előnyös tulajdonsággal rendelkező (hangolható rugalmassági modulusz, jó folyadékáteresztőképesség, nagy tartamszilárdság) funkcionálisan gradiens cellás szerkezetek gyártására a szelektív lézeres olvasztásos (SLM, *selective laser melting*) és az elektronsugaras porágyolvasztásos (EBM, *electron-beam melting*) módszer terjedt el leginkább [8–9]. A két eljárás közül az SLM pontosabb, olcsóbb, de az orvostechnikai fejlesztésekben mind az SLM, mind az EBM eljárások rendelkeznek előnyökkel, mindkettő eljárást alkalmazva zajlanak kutatások [9–10].

## 1.3. Hidroxiapatit bevonatok jelentősége

A titánimplantátumok felülete bioinert. Ezen tulajdonságuk biokompatibilissé teszi ezen implantátumokat azonban a felületek bioaktivitásának megfelelő növelése számos előnnyel járhat. Egy biztonságos és egyszerű módszer a bioaktivitás jelentős növelésére az implantátumfelületen bioaktív hidroxiapatit bevonatok kialakítása. A hidroxiapatit a csont fő ásványi összetevője, ezért elősegíti az implantátum környezetében a csontnövekedést, ezzel bizonyítottan gyorsítva az osztointegrációt [11]. A hidroxiapatit kémiai összetétele  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Benne a Ca/P molarány 1,67. A hidroxiapatit bevonatok kialakításakor erre az arányra kell törekedni a hidroxiapatit prekursorok összekeverésekor. Elektrokémiai bevonatleválasztás esetén egyenáram hatására kémiai reakciók játszódnak le az elektródok felületén, a hidroxiapatit prekursora kiválik az elektródfelületre, majd ennek lúgos utókezelése során alakul ki hidroxiapatit. Az előanyag hordozón való kiválását azzal magyarázhatjuk, hogy a katódként kapcsolt bevonandó fémfelület környezetében – vizes oldatban – a végbemenő elektrokémiai folyamatok következtében növekszik a pH, az így kialakuló lúgos körülmények között pedig oldhatatlan  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  csapadék válik ki. Mivel ez a diffúziólimitált folyamat, csak lokalizáltan, a katód környezetében játszódik le, az itt kiváló csapadék pedig bevonatot képez a hordozón.

# 2. HORDOZÓGYÁRTÁS ÉS BEVONATKÉPZÉS

## 2.1. Titánminták additív gyártása

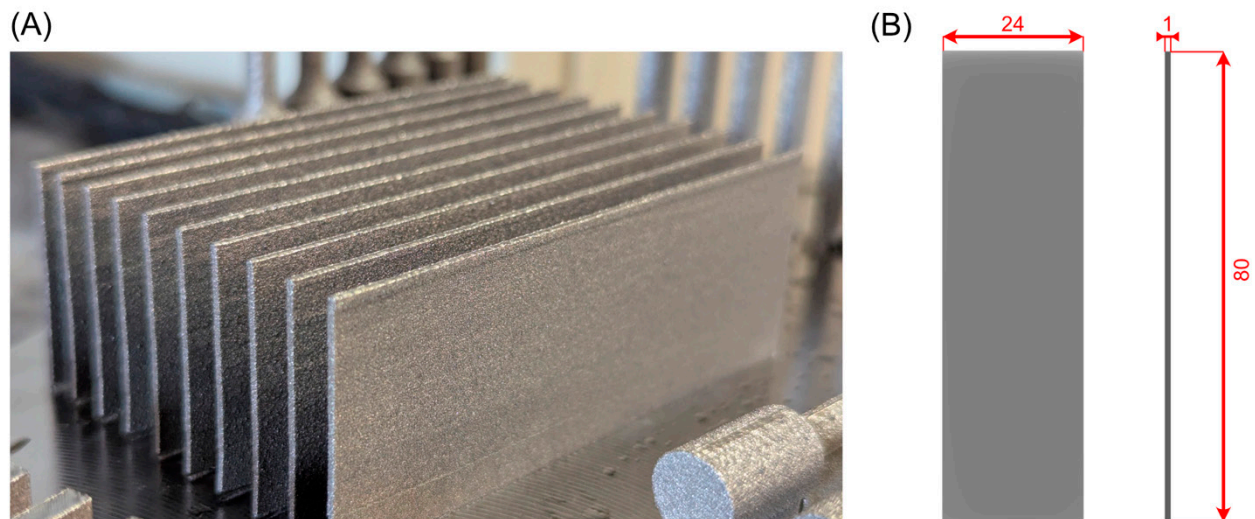
A bevonatolhatóság alapvető vizsgálatához érdemes kezdetben lemezekkel kísérletezni, az elektrokémiai bevonatleválasztás a kisméretű elektrokémiai cella miatt kisméretű mintát is követel. Ennek értelmében 1 mm vastagságú lemezmintát terveztünk, amelyet az additív gyártást követően, az elektrokémiai bevonatleválasztást megelőzően  $\sim 40 \times 8 \times 1$  mm méretűre vágunk (*Accutom-100* precíziós vágógép).

A minták additív gyártása SLM módszert (*EOS M 290* berendezés) alkalmazva EOS Titanium Ti64 Grade 23 porból (forgalmazó: *EOS GmbH Electro Optical Systems*) történt. Az alkalmazott alapanyag egy olyan additív gyártáshoz tervezett Ti-6Al-4V ötvözet, amely a Grade 5 ötvözethez képest alacsonyabb oxigén- és vastartalommal rendelkezik. A fémpor gömbszerű szemcsékből áll, ezek méreteloszlása 20...80  $\mu\text{m}$ . Az alapanyag adatlapja szerinti ötvözőtartalmat az 1. táblázat mutatja. Az SLM eljárás során 30  $\mu\text{m}$  rétegvastagságot, 6,2  $\text{mm}^3/\text{s}$  építési sebességet, 280 W lézerteljesítményt, 55,6  $\text{J}/\text{mm}^3$  energiabevitelt, argon védőgázatmoszférát és  $0^\circ$  építési szöveget alkalmaztunk. A munkaasztal és a gyártott minta közé támasztóelem került. A gyártást követően készített fényképeket az 1. ábrán mutatjuk be.

Az alapanyag ötvözőtartalma tömegszázalékban [12]

1. táblázat

Ötvöző	Al	V	O	N	C	H	Fe	Y	egyéb
<b>Tartalom (m/m%)</b>	5,50... 6,50	3,50... 4,50	max. 0,13	max. 0,15	max. 0,18	max. 0,012	max. 0,25	max. 0,005	max. 0,40



1. ábra. (A) Additívam gyártott Ti-Al-4V lemezminták és (B) azok modellje

## 2.2. Hidroxiapatit bevonat elektrokémiai leválasztása

Az additívam gyártott mintákat 96 V/V% etanol (*Centralchem, analytical grade*) és aceton (*Centralchem, analytical grade*) segítségével tisztítottuk ultrahangfürdőben (*Ultrazvuk Čistička*). A tisztított mintákat 60 °C hőmérsékleten szárítottuk (*Memmert UF30* szárítószekrény).

A hidroxiapatit bevonatot 65 °C hőmérsékleten 0,8 V feszültség, 20 percen át választottuk le háromelektrodás rendszerben (Ti-6Al-4V munkaelektrod, Pt ellenelektrod, Ag<sub>(s)</sub>|AgCl<sub>(s)</sub>|3 M KCl<sub>(aq)</sub> referenciaelektrod). Az elektrodák a bevonat prekursorát (kalcium-nitrát és ammónium-dihidrogénfoszfát) és hidrogén-peroxid adalékanyagot tartalmazó vizes elektrolitoldatba merültek. A bevonatképzést nátrium-hidroxid oldatban végzett utókezelés követte [13].

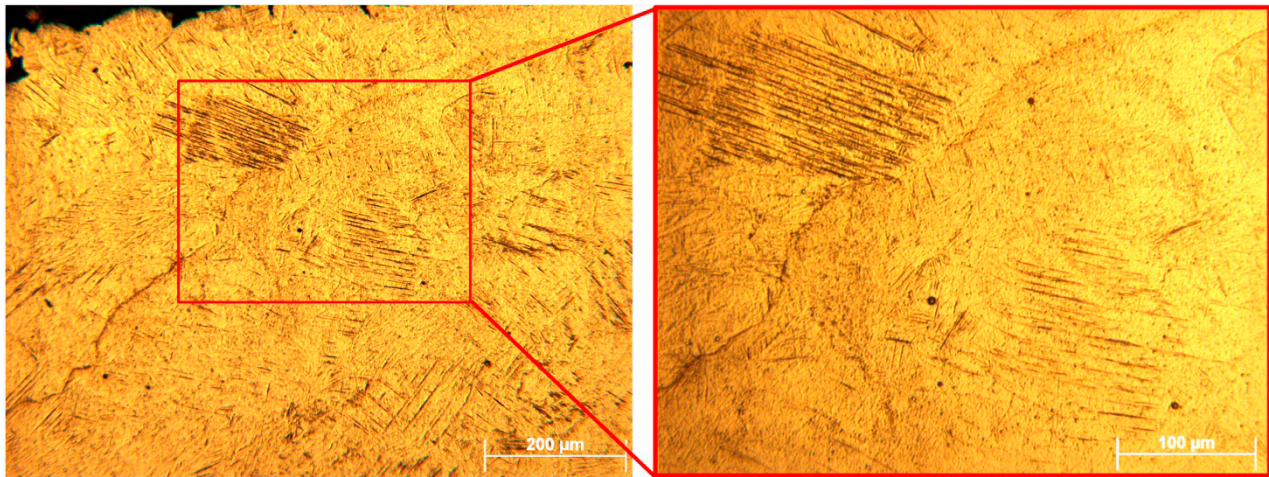
## 3. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK ÉS EREDMÉNYEK

### 3.1. Alapanyag és hordozó vizsgálata

A ~80×24×1 mm méretű, lemez alakú minták tömege – 5 minta megmérése alapján – (7,648 ± 0,034) g volt. Ez alapján a gyártás paraméterei megfelelőek, ismételhető módon alkalmas az SLM eljárás azonos méretű minták gyártására. Az Arkhimédészi elven történő sűrűségmérés során 29 °C hőmérsékletű vízzel dolgoztam ( $\rho = 0,9960 \text{ g/cm}^3$ , táblázati adat), a minta térfogatát az általa kiszorított víz tömege alapján határoztam meg. A titánminták sűrűségét pedig az előzetesen meghatározott tömegük és az ezen mérés során számított térfogatuk hányadosaként határoztam meg, amely  $\rho = (4,43 \pm 0,04) \text{ g/cm}^3$  nagyságúnak adódott. A minták sűrűsége gyakorlatilag megegyezik az alapanyagra vonatkozó táblázati adattal (4,43 g/cm<sup>3</sup>). Ez alapján kijelenthető, hogy az SLM additív gyártás során – várakozásainknak megfelelően – sikerült tömör lemezt létrehozni.

A P180...P4000 finomságú (78...5 μm átlagos szemcseméretű) csiszolópapírok segítségével *Jean Wirtz* forgókorongos berendezéssel 20-20 másodpercig csiszolt, majd 3 és 1 μm szemcseméretű gyémántsuszpenzióval (*MetaDi Supreme* és *Kemet*) *Buehler Beta grinder-polisher* berendezéssel 2-2 percig polírozott mintát ( $R_a = 0,057 \pm 0,012 \text{ μm}$ ), Keller's maratószer (190 mL desztillált víz, 5 mL tömény salétromsav, 3 mL tömény sósav, 2 mL tömény folyosav) segítségével 1 percen át marattuk. A maratott felület fémmikroszkópos felvételeit a 2. ábrán mutatom be.

Az additívam gyártott minta  $\alpha + \alpha'$  mikroszerkezetet mutat, azaz a szorosan pakolt hexagonális a mátrixban  $\alpha'$  martenzitűk figyelhetőek meg (ld. sötét túszerű vonalak a 2. ábrán). A martenzit kialakulása a gyártás során a lézeres olvasztást követő gyors hűléssel magyarázható. A minták hőkezelésével kedvezőbb mechanikai tulajdonságokat mutató  $\alpha + \beta$  szerkezet alakítható ki, a  $\beta$  fázis térben középpontos köbös kristályszerkezetű [14], [15]. A hordozófelület bevonatolhatóságára azonban a mikroszerkezetnek vélhetően nincs jelentős hatása.



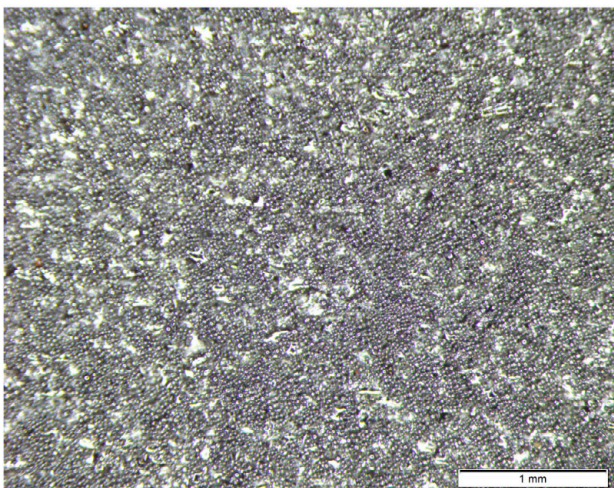
2. ábra. A maratott felület  
fém-mikroszkópos felvétele

A felületi érdességet *Mitutoyo SJ-400* profilométerrel gyémánt tapintófej segítségével határoztam meg ISO 21920-2:2022 szabvány szerint (800 µm méréshatár, 2,5 mm határhullámhossz, 12,5 mm mérési hossz, 0,5 m/s mérési sebesség). A műszert előzetesen etalonnal kalibráltam, majd a hordozón és a bevonatokon típusonként 5 párhuzamos mérést végeztem. Az additívan gyártott hordozók érdességi paraméterei:  $R_z = (86,9 \pm 3,8) \mu\text{m}$  és  $R_a = (14,3 \pm 1,0) \mu\text{m}$  értékűnek adódtak. Az additívan gyártott hordozók felülete nagymértékben érdes, a mérési helyek között pedig nagy szórás figyelhető meg. Ez azzal magyarázható, hogy a gyártási eljárás során széles méreteloszlású, nagy szemcseméretű por alapanyagot használtunk, továbbá 30 µm rétegvastagság mellett történt gyártás során a porok részleges megolvastása.

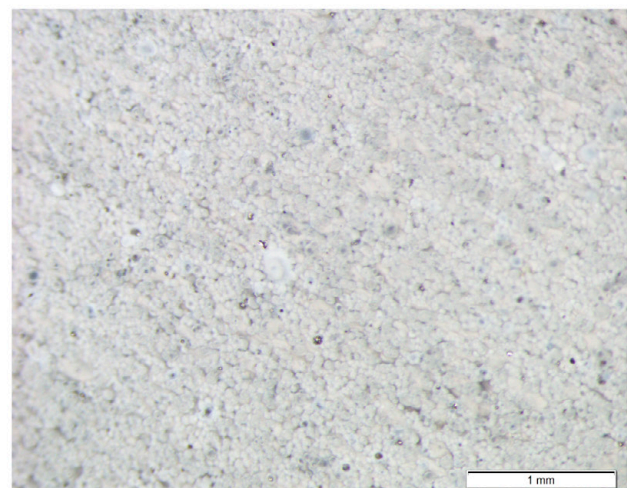
### 3.2. Bevonatok vizsgálata

A bevonat nélküli hordozó és a kialakított hidroxipatit bevonat optikai mikroszkópos képét a 3. ábrán mutatom be. A mikroszkópos felvételek alapján is látható a fémpor alapanyagból additívan gyártott minták kimondottan nagy felületi érdessége, továbbá az, hogy a tervezett geometriát pontosan, jelentős hibától mentesen lehetett legyártani. A kezelt felületen pedig szabad szemmel is látható, egyenletes, fehér bevonatréteg alakult ki. A bevonatleválás a minták tömegnövekedésével is igazolható, a kialakított bevonatok tömege  $m = (4,4 \pm 0,4) \text{ mg}$ . A hidroxipatit bevonattal ellátott felületek érdességét  $R_z = (72,5 \pm 6,1) \mu\text{m}$  és  $R_a = (12,5 \pm 1,3) \mu\text{m}$  érték jellemzi. A hordozó és a bevont felület érdességi paramétereinek összehasonlítása a 3/B. ábrán látható. Megállapítható, hogy a kialakított 5–10 µm rétegvastagságú bevonatok kismértékben csökkentették az érdességi paramétereket (4. ábra). Ezáltal arra következtetnek, hogy a bevonatok kissé kitöltik az additívan gyártott felületek külső porozitását, ezzel csökkentve az érdességet.

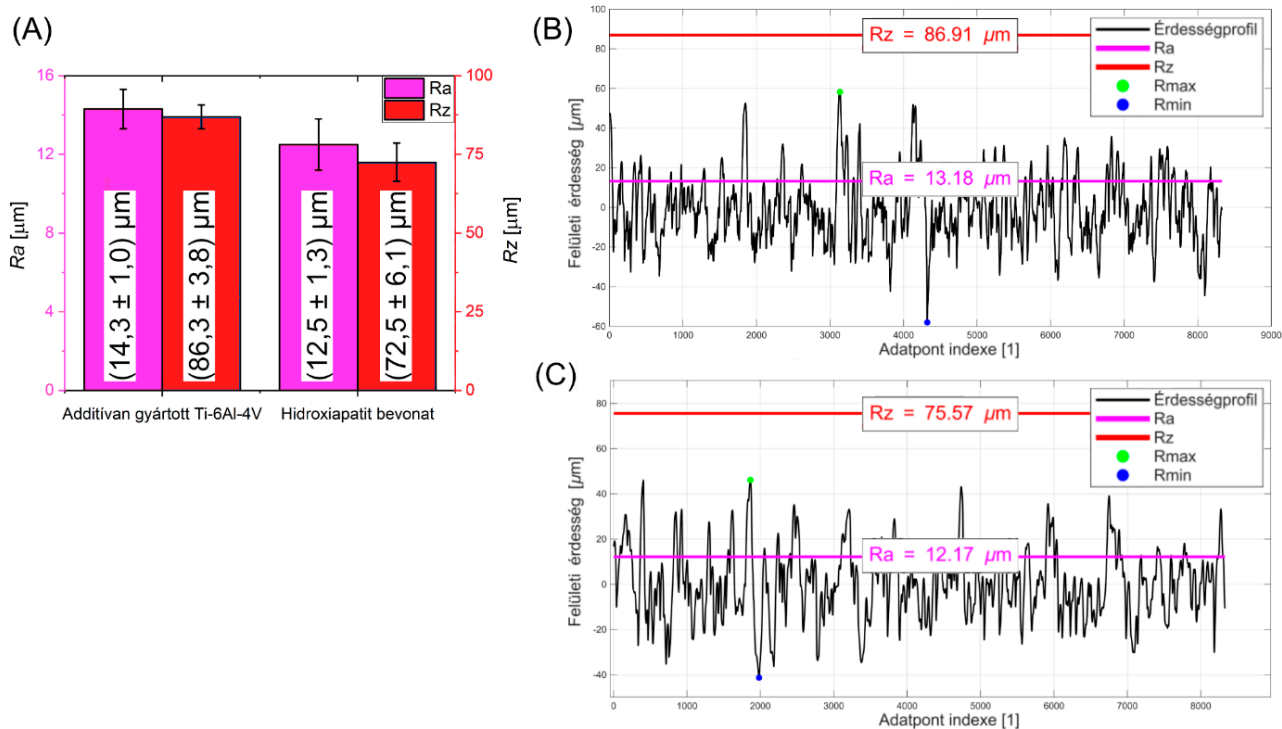
(A)



(B)



3. ábra. (A) a hordozó és (B) a hidroxipatit bevonat optikai mikroszkópos képe



4. ábra. (A) a minták érdességi paraméterei és (B) a hordozó, (C) a hidroxiapatit bevonat érdességprofilja

A felületi érdesség hatása kettős – az implantátumok területén való hasznosíthatóságot tekintve: annak növelése kedvez a sejtadhéziónak, ezáltal a bioaktivitás növelésének. Ugyanakkor, az érdesség növeli a felületi feszültséggyűjtőhelyek számát is, ezzel csökkentve az implantátum alakíthatóságát és fáradással szembeni ellenállóságát. Jahani és munkatársai szerint Ti-13Nb-13Zr ötvözet esetén a felületi érdesség optimuma  $R_a = 20...25 \mu\text{m}$ , más kutatások azonban az ideális felületi érdesség maximumát  $R_a = 10 \mu\text{m}$ -nek határozzák meg [16]. Ezek értelmében az általam vizsgált minták felületi érdessége a sejtadhéziós és mechanikai tulajdonságok tekintetében kedvezőnek tekinthető.

## 4. KÖVETKEZTETÉSEK

Összefoglalva, az additívan gyártott, érdes felületű Ti-6Al-4V szubsztrátumokra homogén hidroxiapatit bevonat képezhető elektrokémiai bevonatleválasztással. Az így kapott bevonatolt rendszerek az additív gyártás kiváló mechanikai tulajdonságait és tervezési rugalmasságát kombinálják a biomimetikus bevonat által biztosított megnövelt bioaktivitással. Eredményeink megalapozzák a kialakított rendszerek potenciális klinikai alkalmazhatóságát, a jövőben mechanikai, felületi, korróziós és biokompatibilitási vizsgálatok kivitelezését egyaránt tervezzük.

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerzők köszönik Radka Gorejovát (Pavol Jozef Šafárik Egyetem, Kassa), Geier Norbert és Kemény Dávid (Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem), Mankovits Tamás és Manó Sándor (Debreceni Egyetem) mintaelőkészítésben nyújtott segítségét! A jelen kutatás a Kulturális és Innovációs Minisztérium EKÖP-25-2-BME-78 kódszámú Egyetemi Kutatói Ösztöndíj Programjának Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.

## IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] J. Alipal, T. C. Lee, P. Koshy, H. Z. Abdullah, és M. I. Idris, *Evolution of anodised titanium for implant applications*, Heliyon, 2021, vol. 7, no. 7, p. e07408.
- [2] D. Buser, S. F. M. Janner, J. Wittneben, U. Brägger, C. A. Ramseier, és G. E. Salvi, *10-Year Survival and Success Rates of 511 Titanium Implants with a Sandblasted and Acid-Etched Surface: A Retrospective Study in 303 Partially Edentulous Patients*, Clin. Implant Dent. Relat. Res., 2012, vol. 14, no. 6, pp. 839–851.

- [3] C. Hou, Y. Liu, W. Xu, X. Lu, L. Guo, Y. Liu, S. Tian, B. Liu, J. Zhang és C. Wen, *Additive manufacturing of functionally graded porous titanium scaffolds for dental applications*, Biomaterials Advances, 2022, vol. 139, p. 213018.
- [4] L. Zhang és L. Chen, *A Review on Biomedical Titanium Alloys: Recent Progress and Prospect*, Adv. Eng. Mater., 2019, vol. 21, no. 4.
- [5] J. Deering D. Mahmoud , E. Rier , Y. Lin, A. C. do Nascimento Pereira, S. Titotto, Q. Fang, G. Wohl, F. Deng, K. Grandfield, M. Elbestawi és J. Chen, *Osseointegration of functionally graded Ti6Al4V porous implants: Histology of the pore network*, Biomaterials Advances, 2023, vol. 155, p. 213697.
- [6] R. Alkentar és T. Mankovits, *Development of Surrogate Model for Patient-Specific Lattice-Structured Hip Implant Design via Finite Element Analysis*, Applied Sciences (Switzerland), 2025, vol. 15, no. 7
- [7] R. Alkentar, S. Manó, D. Huri, és T. Mankovits, *Development of Patient-Specific Lattice Structured Femoral Stems Based on Finite Element Analysis and Machine Learning*, Crystals, 2025, vol. 15, no. 650.
- [8] H. Shi, P. Zhou, J. Li, C. Liu, és L. Wang, *Functional Gradient Metallic Biomaterials: Techniques, Current Scenery, and Future Prospects in the Biomedical Field*, Front. Bioeng. Biotechnol., 2021, vol. 8., p. 616845
- [9] H. Wang, B. Zhao, C. Liu, C. Wang, X. Tan, and M. Hu, *A Comparison of Biocompatibility of a Titanium Alloy Fabricated by Electron Beam Melting and Selective Laser Melting*, PLoS One, 2016, vol. 11, no. 7, p. e0158513,
- [10] C. García-Hernández, C. García-Cabezón, F. González-Diez, M. Ampudia, D. Juanes-Gusano, J. C. Rodríguez-Cabello és F. Martín-Pedrosa, *Effect of processing on microstructure, mechanical properties, corrosion and biocompatibility of additive manufacturing Ti-6Al-4V orthopaedic implants*, Sci. Rep., 2025, vol. 15, no. 1, p. 14087
- [11] R. Oriňaková, R. Gorejová, Z. Orságová Králová, és A. Oriňak, *Surface Modifications of Biodegradable Metallic Foams for Medical Applications*, Coatings, 2020, vol. 10, no. 9, p. 819.
- [12] EOS Titanium Ti64 Grade 23 Material Data Sheet Metal Solutions.
- [13] R. Gorejová, R. Oriňaková, Z. O. Králová, T. Sopčák, I. Šišoláková, M. Schnitzer, M. Kohan és R. Hudák, *Electrochemical deposition of a hydroxyapatite layer onto the surface of porous additively manufactured Ti6Al4V scaffolds*, Surf. Coat. Technol., 2023, vol. 455, p. 129207,
- [14] J. Xu, J. Zhu, J. Fan, Q. Zhou, Y. Peng, és S. Guo, *Microstructure and mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy fabricated using electron beam freeform fabrication*, Vacuum, 2019, vol. 167, pp. 364–373.
- [15] Y. Chong, T. Bhattacharjee, J. Yi, A. Shibata, és N. Tsuji, *Mechanical properties of fully martensite microstructure in Ti-6Al-4V alloy transformed from refined beta grains obtained by rapid heat treatment (RHT)*, Scr. Mater., 2017 vol. 138, pp. 66–70.
- [16] B. Jahani, *The Effects of Surface Roughness on the Functionality of Ti13Nb13Zr Orthopedic Implants*, Biomed. J. Sci. Tech. Res., 2021, vol. 38, no. 1.