

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave**Ing. Richard Antala****Autoreferát dizertačnej práce****Laserová modifikácia funkčných vlastností povrchov Ti práškových kompozitov****na získanie akademického titulu:** doktor („philosophiae doctor“, v skratke „PhD.“)**v doktorandskom študijnom programe:** strojárské technológie a materiály**v študijnom odbore:** Strojárstvo**Forma štúdia:** denná**Miesto a dátum:** Trnava, 31.05.2025

Ing. Richard Antala

Autoreferát dizertačnej práce

**Laserová modifikácia funkčných vlastností povrchov Ti práškových
kompozitov**

na získanie akademického titulu: doktor („philosophiae doctor“, v skratke „PhD.“)

v doktorandskom študijnom programe: strojárské technológie a materiály

v študijnom odbore: Strojárstvo

Forma štúdia: denná

Miesto a dátum: Trnava, 31.05.2025

Dizertačná práca bola vypracovaná na:

Ústave výrobných technológií Materiálovotechnologickej fakulty (MTF) STU so
sídлом v Trnave

Predkladateľ: Ing. Richard Antala
Ústav výrobných technológií
Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave
Jána Bottu 25, 917 24 Trnava

Školiteľ: prof. Ing. Peter Šugár, CSc.
Ústav výrobných technológií
Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave
Jána Bottu 25, 917 24 Trnava

Oponenti:
.....
.....
.....
.....
.....

Autoreferát bol rozoslaný

Obhajoba dizertačnej práce sa bude konať dňao.....hod.

na Materiálovotechnologickej fakulte STU so sídlom v Trnave, Ulica Jána Bottu
č. 2781/25, 917 24 Trnava

.....
prof. Ing. Miloš Čambál, CSc.
dekan MTF STU so sídlom v Trnave

Obsah

Zoznam symbolov, skratiek a značiek	4
1 Prehľad súčasného stavu	5
2 Ciele dizertačnej práce.....	7
3 Metodika experimentálneho skúmania	7
3.1 Návrh plánu experimentu	7
3.2 Experimentálny materiál.....	8
3.2.1 Práškový kompozit Ti-grafit.....	8
3.2.2 Práškový kompozit Ti-TiB ₂ spekaný plazmovým výbojom (SPS)	8
3.2.3 Práškový kompozit Ti-TiB ₂ spekaný solárnou energiou (SE).....	9
3.3 Laserová úprava experimentálnych vzoriek	9
3.4 Analýza vlastností experimentálnych vzoriek	10
4 Zhrnutie experimentálnych prác	11
4.1 Skúmanie vplyvu vstupných parametrov laserového obrábania na funkčné vlastnosti kompozitu Ti-grafit	11
4.1.1 Vplyv výstupného výkonu P _A na funkčné vlastnosti Ti-grafit	11
4.1.2 Vplyv skenovacej rýchlosti v _s na funkčné vlastnosti Ti-grafit	13
4.2 Skúmanie vplyvu plynnej pracovnej atmosféry laserového obrábania na funkčné vlastnosti kompozitu Ti-TiB ₂ (SPS)	14
4.3 Laserové mikroobrábanie kompozitu Ti-TiB ₂ (SPS) za účelom zvýšenia biokompatibility metódou Box-Behnkenovho plánu experimentu	17
4.4 Overenie biologickej kompatibility vyrobených povrchov in vitro	21
4.4.1 Biokompatibilita a osteogénna diferenciácia Ti-TiB ₂ (SPS)	21
4.4.2 Porovnanie biokompatibility Ti-TiB ₂ a zliatiny CP TiG2	22
5 Diskusia	24
Záver.....	26
Použitá literatúra.....	27
Zoznam publikačnej činnosti.....	28

Zoznam symbolov, skratiek a značiek

BIC	Bone-Implant Contact
CIP	Cold Isostatic Pressing
CP	Commercially Pure
HDH	Hydride-Dehydride method
hMSCs	Human Mesenchymal Stem Cells
HVP	Hot Vacuum Pressing
SE	Solar Energy
SPS	Spark Plasma Sintering

Úvod

Dostupnosť rôznych skupín biomedicínskych materiálov, akými sú napr. keramika, polymérne materiály, kovové zliatiny na báze Ti, Zr, Cr-Co alebo koróziivzdornej ocele, umožňuje výber najvhodnejšej alternatívy na konkrétnu aplikáciu v ortopedickej, dentálnej, traumatologickej ale aj kardiologickej praxi. Zo všetkých uvedených alternatív sa práve biomedicínske materiály na báze Ti považujú za najvhodnejšie na výrobu dentálnych implantátov, pretože titán sa vyznačuje priaznivou kombináciou biokompatibility, vysokej odolnosti proti korózii, pevnosti a nízkeho modulu pružnosti pri relatívne nízkej hustote, čo pozitívne ovplyvňuje životnosť a rýchlosť oseointegrácie implantátu.

Avšak, proces oseointegrácie, ktorá predstavuje základný mechanizmus na rozhraní kosť-implantát zabezpečujúci štrukturálne spojenie implantátu so živým tkanivom, je v prípade neošetrených povrchov na báze Ti relatívne nízky. Na základe výsledkov mnohých autorov sa ukázalo, že proces oseointegrácie možno podporiť rôznymi metódami úpravy povrchu, ktoré umožňujú modifikovať biologické, fyzikálne ako aj chemické vlastnosti povrchu, pričom práve modifikácia povrchových vlastností laserovým žiarením sa javí ako vhodná alternatíva na výrobu biokompatibilných povrchov s antibakteriálnymi schopnosťami. V mnohých aplikáciách nie sú mechanické vlastnosti čistého Ti dostatočné a preto sa zvýšená pozornosť venuje predovšetkým jeho zliatinám alebo kompozitným materiálom s titánovou maticou, ktorých vlastnosti je možné modifikovať v závislosti od konkrétnej aplikácie (Yamanoglu et al. 2021).

Zo súčasného literárneho poznania možno konštatovať, že výskumu povrchovej integrity biomedicínskych materiálov na báze Ti sa v posledných štyroch desaťročiach venuje množstvo výskumných prác, avšak doposiaľ neexistujú jednoznačne zadefinované kritériá ich návrhu (Eghbali et al. 2021; Schnell et al. 2019; Veiko et al. 2022). Napriek vynikajúcim výsledkom preukázaným in vivo testovania na komerčne dostupných, laserom modifikovaných Ti implantátoch sa zdá, že mechanizmus oseointegrácie zostáva dodnes nejasný.

1 Prehľad súčasného stavu

Biologická odozva ľudského tkaniva na titánový implantát závisí okrem chemickej povahy jeho povrchovej vrstvy aj od charakteristík integrity povrchu na mikro a nanogeometrickej úrovni, kam možno zaradiť topografiu, morfológiu, povrchovú energiu, zostatkové napätia alebo pórovitosť, ktoré definujú jeho bioaktívne a antibakteriálne schopnosti (Andrukhov et al. 2016; Veiko et al. 2022). Výroba implantátov práškovou metalurgiou pomáha zvýšiť pórovitosť povrchu implantátu, ktorá zabezpečuje silnejšie prepojenie kosti s implantátom.

Pórovitá štruktúra sa všeobecne vyznačuje nízkou hustotou, veľkou kontaktnou plochou a tiež dobrou priepustnosťou, čo pôsobí ako vhodný základ pre rast tkaniva a prúdenie telesných tekutín. Porézne dentálne implantáty by mali mať mechanické vlastnosti porovnateľné s ľudskou kosťou, ktorá má modul pružnosti v intervale 10 až 40 GPa (Yamanoglu et al. 2021).

Viacerí autori, ako aj výrobcovia odporúčajú, že implantáty na báze Ti by mali dosahovať drsnosť povrchu v intervale 1 až 2 μm , pretože mierne zdrsnený povrch preukázateľne stimuluje produkciu proteínov extracelulárnej matrice, posilňuje BIC, zrýchľuje proces zrážania krvi a tým zvyšuje aktivitu osteoblastov v okolí implantátu (Andruxhov et al. 2016). Z výsledkov množstva výskumných prác vyplýva, že výsledná povrchová vrstva by mala byť, z hľadiska dobrej bunkovej odozvy a silného mechanického prepojenia s okolitou kosťou, tvorená súborom mikrogeometrických útvarov šírky 30 a hĺbky 10 μm (Fiorucci et al. 2015), a posilnená prítomnosťou nanogeometrických útvarov, ktoré zabezpečujú antibakteriálny účinok (Marticorena et al. 2007). Predpokladá sa, že aj drsnosť Ra presahujúca 2 μm môže poskytnúť pozitívnu bunkovú odozvu, ak sa zohľadní počet, tvar a vzdialenosť jednotlivých topografických útvarov, na kvantifikáciu čoho slúžia parametre Rku, Rsk a Rsm (Eghbali et al. 2021). Z výsledkov autorov viacerých prác vyplýva, že na laserom modifikovanom povrchu by parameter Rsm mal nadobúdať hodnoty v intervale 30 až 80 μm , a koeficienty Rsk > 0 a Rku < 3 , čo vo výsledku predstavuje povrch tvorený malým množstvom nízkych a zároveň plochých výstupkov a priehlbín s rozstupmi porovnateľnými s rozmermi ľudských mezenchymálnych kmeňových buniek hMSCs (Šugar et al. 2021, Starý et al. 2013). Laserom modifikovaný povrch by mal taktiež vykazovať zvýšenú povrchovú energiu a zmäčavosť, danú hodnotou kontaktného uhla θ v intervale 40° až 70° , čo napomáha posilniť adsorpciu a orientáciu jednotlivých proteínov a minerálnych fáz z krvi (Tiainen et al. 2019).

Na porovnanie, chemické zloženie povrchu implantátu možno posilniť prostredníctvom bioaktívnych prísad v objeme materiálu, napr. vystužujúcimi časticami Mg alebo hydroxyapatitom, ako aj obohacovaním povrchovej vrstvy o biologicky prospešné produkty na báze oxidov, nitridov a oxynitridov. Práve laserová oxidácia umožňuje posilniť prirodzene sa vyskytujúcu pasívačnú vrstvu TiO_2 , ktorá napomáha zlepšiť bioaktívne a optické vlastnosti, ako aj koróziu odolnosť titánového povrchu (Brånemark et al. 2011). V praxi zohrávajú významnú úlohu predovšetkým dve modifikácie TiO_2 rutil a anatás so zvýšenou stabilitou, zmäčavosťou a odolnosťou voči adhézii bakteriálnych kmeňov.

Na porovnanie, laserová modifikácia povrchu Ti v prostredí plynného N_2 je určená na posilnenie biokompatibility, antibakteriálnych a mechanických vlastností, zmäčavosti ako aj na zvýšenie odolnosti voči opotrebovaniu a korózii, ak je výsledný povrch tvorený súvislou vrstvou TiN (Ohtsu 2019).

2 Ciele dizertačnej práce

Hlavné ciele experimentálnej časti boli zadefinované nasledovne:

- Optimalizovať postupy modifikácie povrchových vrstiev práškových kompozitov Ti-grafit a Ti-TiB₂ (vrátane riadeného generovania povrchových oxidov a nitridov) využitím nanosekundového laserového žiarenia.
- Vytvoriť povrchové vrstvy na báze oxidov a nitridov, ktorých mechanizmus vzniku bude skúmaný v závislosti na meniacom sa množstve laserom transferovanej tepelnej energie E_T , variovanej zmenou vyžiareného výkonu P_A , rýchlosti skenovacieho pohybu v_s laserového zväzku, prekrytia dráh O_T a zloženia plynnej atmosféry.
- Vyhodnotiť charakteristiky generovaných vrstiev (mikrogeometria, zmáčavosť, chemické a fázové zloženie), ako aj ich vplyv na adhéziu, tvar a šírenie ľudských mezenchymálnych kmeňových buniek (hMSCs).

3 Metodika experimentálneho skúmania

3.1 Návrh plánu experimentu

Výskumné úlohy, nevyhnutné na dosiahnutie hlavných cieľov boli riešené nasledovne:

- V prvej etape experimentálneho skúmania bol navrhnutý čiastkový plán experimentu s obmedzenou ortogonalitou na preskúmanie vplyvu stredného vyžiareného výkonu P_A a skenovacej rýchlosti laserového zväzku v_s na biologicky relevantné ukazovatele z hľadiska morfológie, chemického zloženia a zmáčavosti práškového kompozitu Ti-grafit obrobeného v Ar atmosfére.
- V nasledujúcej fáze experimentu bol analyzovaný vplyv pracovnej plynnej atmosféry a množstva transferovanej energie E_T pri laserovej modifikácii pomocou úplného dvojfaktorového dizajnu experimentu na experimentálnom práškovom kompozite Ti-TiB₂ (SPS) v rôznych plynných atmosférach, t.j. atmosferický vzduch, Ar, N₂ a O₂.
- V tretej etape experimentu bol laserovým zväzkom modifikovaný povrch práškového kompozitného materiálu Ti-TiB₂ (SPS) na vzduchu za účelom zlepšenia funkčných vlastností použitím plánu experimentu Box-Behnke a multikriteriálnej optimalizácie kľúčových parametrov mikroobrábania, konkrétne pulznej energie E_P , prekrytia jednotlivých stôp zväzku v laterálnom aj transverzálnom smere O_L a O_T .

- V poslednej etape práce bola pozornosť venovaná in vitro testovaniu biologickej odozvy ľudských mezenchymálnych kmeňových buniek (hMSCs) z hľadiska adhézie, proliferácie a diferenciácie, na vybraných laserom modifikovaných povrchoch kompozitov Ti-TiB₂ (SPS) a Ti-TiB₂ (SE) v porovnaní s biomedicínskou zliatinou CP TiG2.

Zadefinovaný bol vedecký predpoklad, ktorý bolo nutné pomocou uvedených výskumných úloh overiť:

- Riadením procesných parametrov nanosekundovej laserovej modifikácie povrchov Ti práškových kompozitov (P_A, v_s, O_r a typu pracovnej atmosféry) je možné generovať stabilné povrchové vrstvy, s vhodnou kombináciou povrchovej morfológie, zmáčavosti, mikroštruktúry a topografie, vyjadrenej výškovými charakteristikami profilovej krivky a charakteristikami rozstupu profilových prvkov, vytvárajúce vhodný interface na rozhraní implantát – biologické prostredie.

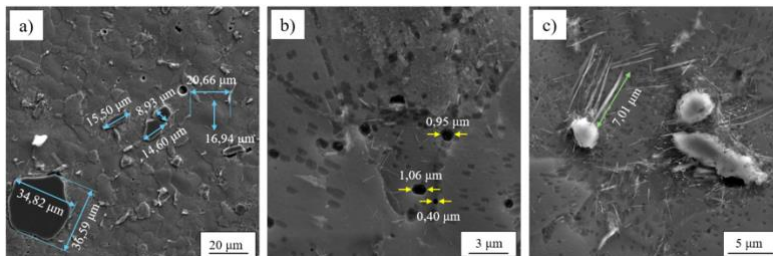
3.2 Experimentálny materiál

3.2.1 Práškový kompozit typu Ti-grafit

Materiál charakterizuje titánová matrica, tvorená chemicky čistým HDH titánovým práškom s priemernou veľkosťou častíc do 32 μm. Vystužujúcu zložku tvoria vločky grafitu s 15 % objemovým podielom a priemernou veľkosťou častíc 16 μm. Vzorky boli vyrobené izostatickým lisovaním za studena metódou CIP tlakom 200 MPa a následným pretlačovaním metódou HVP pri teplote 450 až 470 °C a tlaku 500 MPa, čím sa dosiahla výsledná pórovitosť $2,44 \pm 0,15$ % a hustota 4,10 až 4,15 g.cm⁻³.

3.2.2 Práškový kompozit typu Ti-TiB₂ spekaný plazmovým výbojom (SPS)

Experimentálny materiál je tvorený titánovou matricou, vystuženou keramickou zložkou TiB₂ s 5 % objemovým podielom. Práškový kompozit bol pripravený metódou spekania plazmovým výbojom (SPS) z HDH Ti prášku čistoty 99,4 % s veľkosťou častíc $d_{50} = 25$ μm a $d_{90} = 46$ μm, pričom výstuž tvorí prášok TiB₂ čistoty 99,5 % s veľkosťou častíc $d_{50} = 15$ μm a $d_{90} = 35$ μm (Obr. 1a). Kompozit bol lisovaný jednoosovým tlakom 30 kN (42 MPa), napätím 5 V, prúdom 1,7 kA a dĺžkou pulzu 1 ms. Spekanie kompozitu prebehlo pri teplote 950 °C s dobou zotrvania 5 minút a tlaku 5 mbar vo vákuu. Výsledná hustota kompozitu bola 4,49 g.cm⁻³ a pórovitosť 0,5 % (Obr. 1b). XRD analýzou bola zaznamenaná prítomnosť fázy TiB v podobe whiskerov (Obr. 1c).



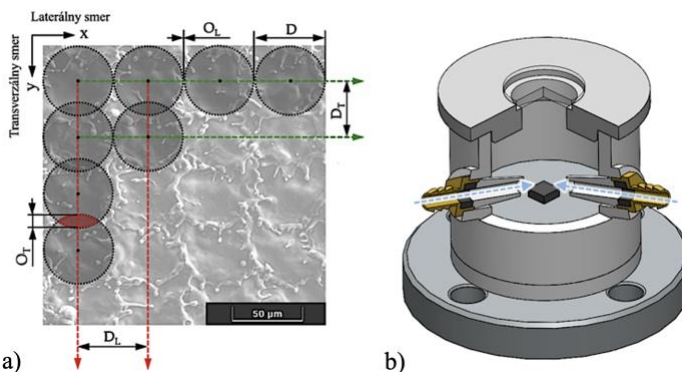
Obr. 1 SEM analýza povrchu Ti-TiB₂ (SPS) po leptaní Krollovým leptadlom a) 2000× zväčšenie b) pórovitosť povrchu pri 15000× zväčšení c) TiB whiskery pri 10000× zväčšení

3.2.3 Práškový kompozit typu Ti-TiB₂ spekaný solárnou energiou (SE)

Materiál je tvorený titánovou maticou, vystuženou keramickou zložkou TiB₂, ktorá tvorila podiel 5 obj. %. Titánová matica je vyrobená z HDH Ti prášku s veľkosťou častíc $d_{50} = 25 \mu\text{m}$ a $d_{90} = 46 \mu\text{m}$. Veľkosť častíc keramickej zložky TiB₂ je $d_{50} = 15 \mu\text{m}$ a $d_{90} = 35 \mu\text{m}$. Experimentálny práškový kompozit Ti-TiB₂ (SE) bol v prvom kroku jednoosovo lisovaný tlakom 278 MPa a následne spekaný použitím koncentrovaného slnečného žiarenia pri teplote 1237 °C po dobu 20 minút. Hustota výsledného kompozitu bola 3,90 g.cm⁻³ a pórovitosť 13,43 %.

3.3 Laserová úprava experimentálnych vzoriek

Na povrchovú úpravu experimentálnych vzoriek bolo použité 5-osové CNC obrábacie centrum Lasertec 80 Shape, ktorého systém tvorí pulzný yterbiom dopovaný vláknový laser s vlnovou dĺžkou 1064 nm. Prívod plynnej pracovnej atmosféry bol zabezpečený prototypovou komorou (Obr. 2b), s dvojicou vtokových kanálov priemeru 6 mm.



Obr. 2 Podmienky procesu obrábania a) parametre procesu definujúce pohyb laserového zväzku b) zostava asistenčnej komory

Konštantné parametre laserového zväzku v procese obrábania boli dĺžka jednotlivých pulzov laserového žiarenia 120 ns, vlnová dĺžka 1064 nm, priemer spotu 50 μm , pulzná frekvencia 20 kHz, stratégia obrábania crosshatching a pracovný mód TEM₀₀. Tepelný účinok laserového zväzku bol korigovaný prostredníctvom variácie výstupného výkonu lasera P_A , skenovacej rýchlosti v_s , vzdialenosťou a prekrytím spotov lasera v laterálnom smere (D_L , O_L) ako aj vzdialenosťou a prekrytím jednotlivých dráh prechodu lasera v transverzálnom smere D_T a O_T (Obr. 2a).

3.4 Analýza vlastností experimentálnych vzoriek

Na experimentálnych vzorkách modifikovaných laserovým mikroobrábaním boli realizované nasledujúce analýzy:

- Vyhodnotenie zmien integrity povrchu prostredníctvom profilových parametrov drsnosti dotykovou profilometriou podľa normy STN EN ISO 21920-2:2021.
- Meranie parametrov plošnej drsnosti podľa normy STN EN ISO 25178-2:2021 digitálnou mikroskopiou a interferometrickou profilometriou.
- Zhodnotenie topografických a morfológických zmien a povrchových chýb skenovacou elektrónovou mikroskopiou (SEM).
- Posúdenie chemicko-tepelných zmien prostredníctvom plošnej a bodovej energiovo-disperznej spektroskopie (EDS).
- Overenie fázoového zloženia po laserovej modifikácii prostredníctvom röntgenovej difrakčnej analýzy (XRD).
- Posúdenie zmäčavosti povrchu prostredníctvom merania statického kontaktného uhla θ metódou sediacej kvapky deionizovanej vody v časom intervale 30 dní.
- Preskúvanie biokompatibility experimentálnych vzoriek v spolupráci s l. Lekárskou fakultou Karlovej Univerzity v Prahe, pomocou ľudských mezenchymálnych kmeňových buniek hMSCs in vitro pred aj po pulznej laserovej modifikácii prostredníctvom:
 - 1) kolorimetrických testov typu MTS na overenie metabolickej aktivity po 24 hodinách,
 - 2) fluorescenčnej (FM) a skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM) na posúdenie adhézie, rastu a rozmnožovania buniek,
 - 3) testu osteogénnej diferenciácie buniek po 14 dňoch kultivácie.
- Štatistická analýza nameraných odoziev prostredníctvom analýzy variantnosti ANOVA na hladine významnosti 95 % ($\alpha = 0,05$) a 99 % ($\alpha = 0,01$).

4 Zhrnutie experimentálnych prác

4.1 Skúmanie vplyvu vstupných parametrov laserového obrábania na funkčné vlastnosti kompozitu Ti-grafit

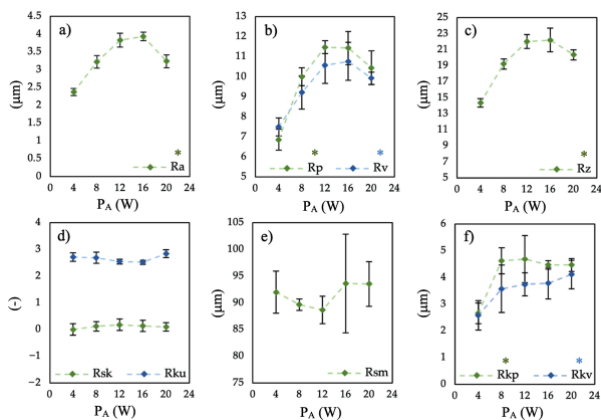
Za účelom preskúmania vplyvu procesných parametrov boli navrhnuté dve skupiny vzoriek, ktoré sa vzájomne líšili hodnotou vyžiaréného výkonu laserového zväzku P_A (vzorky P1 až P5) a hodnotou skenovacej rýchlosti v_s (vzorky V1 až V5) (Tabuľka 1). Konštantné parametre procesu laserového obrábania boli vzdialenosť dráh $D_T = 10 \mu\text{m}$, transversálne prekrytie dráh $O_T = 80 \%$ a prítomnosť atmosféry Ar s prietokovou rýchlosťou $Q = 20 \text{ l.min}^{-1}$.

Tabuľka 1 Návrh experimentálneho priestoru obrábania práškoveho kompozitu Ti-grafit

Označenie povrchu	P_A (W)	v_s (mm.s^{-1})	D_L (μm)	O_L (%)	E_P (mJ)	E_D (J.cm^{-2})	E_T (mJ)
P1	4	2000	100	-100	0,2	10,19	0,5
P2	8			-100	0,4	20,37	1
P3	12			-100	0,6	30,56	1,5
P4	16			-100	0,8	40,74	2
P5	20			-100	1	50,93	2,5
V1	4	500	25	50	0,2	10,19	2
V2		1000	50	0			1
V3		1500	75	-50			0,67
V4		2000	100	-100			0,5
V5		2500	125	-150			0,4

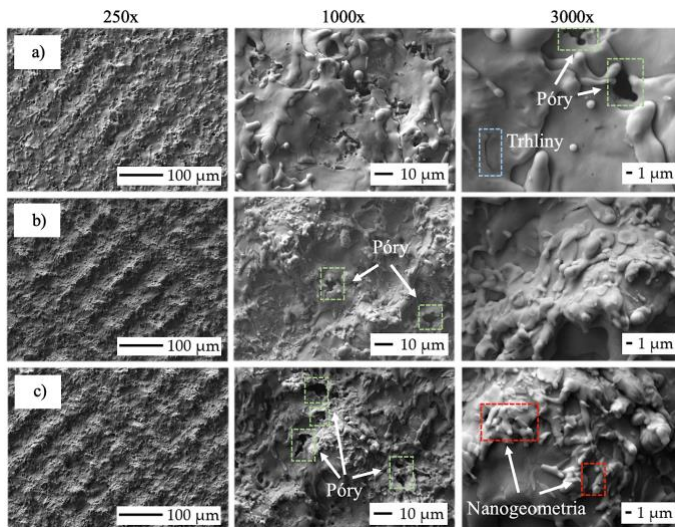
4.1.1 Vplyv výstupného výkonu P_A na funkčné vlastnosti kompozitu Ti-grafit

Z nameraných údajov vyplýva, že zmena výstupného výkonu laserového žiarenia P_A nemala štatisticky významný vplyv na biologicky relevantné parametre profilu R_{sk} , R_{ku} , ani na rozstupovú vzdialenosť topografických prvkov R_{sm} .



Obr. 3 Grafy závislosti medzi výstupným výkonom P_A a parametrami profilovej drsnosti
a) R_a b) R_p, R_v c) R_z d) R_{sk}, R_{ku} e) R_{sm} f) R_{pk}, R_{kv}

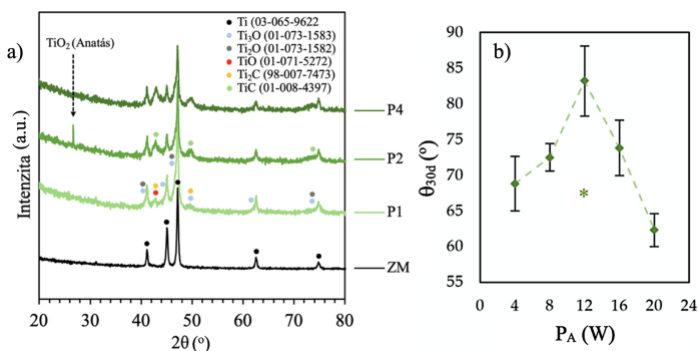
Kým nízka úroveň výstupného výkonu $P_A = 4$ W obmedzila výskyt viditeľnej povrchovej textúry (Obr. 4a), zvyšovanie výstupného výkonu P_A viedlo k vzniku relatívne pravidelnej povrchovej textúry mriežkového tvaru (Obr. 4b,c).



Obr. 4 Analýza morfológických zmien povrchu v skupine P1 až P5 s konštantnou hodnotou skenovacej rýchlosti $v_s = 2000$ mm.s⁻¹ pomocou SEM

a) Povrch P1 ($P_A = 4$ W) b) Povrch P3 ($P_A = 12$ W) c) Povrch P5 ($P_A = 20$ W)

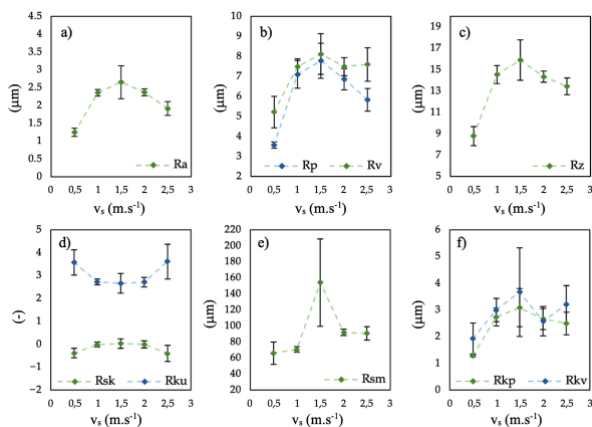
XRD analýza odhalila prítomnosť suboxidických produktov Ti_3O , Ti_2O a TiO už po obrábaní hodnotou výstupného výkonu $P_A = 4$ W. Prítomnosť fázy TiO_2 vo forme rutilu sa však zaznamenať nepodarilo (Obr. 5a). Účinok výstupného výkonu na kontaktný uhol θ_{30d} mal nejednoznačný trend (Obr. 5b).



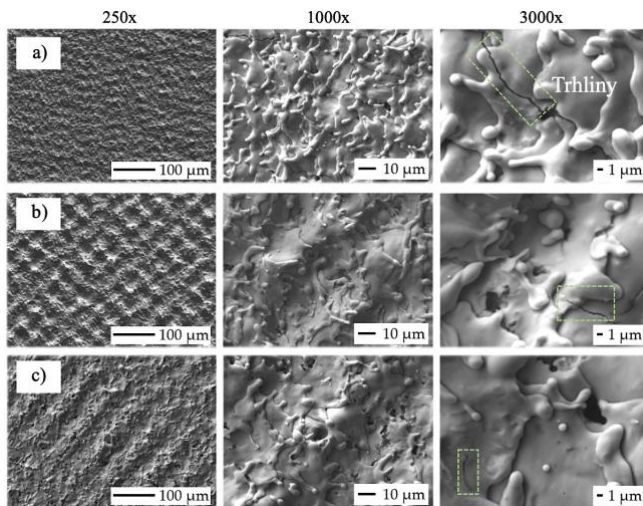
Obr. 5 Analýzy vplyvu výstupného výkonu P_A na a) fázové zloženie b) kontaktný uhol θ_{30d}

4.1.2 Vplyv skenovacej rýchlosti v_s na funkčné vlastnosti kompozitu Ti-grafit

Na základe výsledkov možno konštatovať, že zmena skenovacej rýchlosti v_s štatisticky významne ovplyvnila biologicky relevantné parametre R_{sk} , R_{ku} aj R_{sm} (Obr. 6). Variácia skenovacej rýchlosti v_s mala za následok najmä výraznejšie kolísanie parametra R_{sm} , ktorý sa pohyboval v rozmedzí od 66,08 do 92 μm .

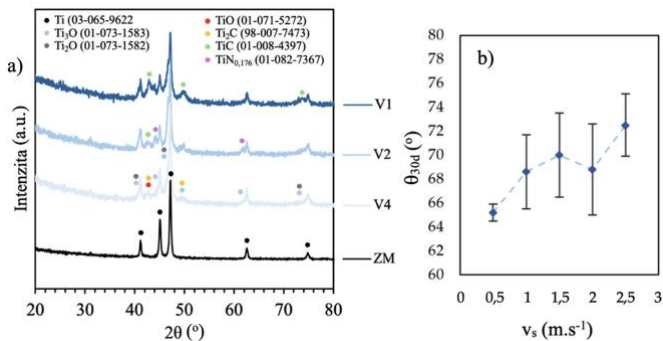


Obr. 6 Grafy: závislosti medzi skenovacou rýchlosťou v_s a parametrami profilovej drsnosti a) R_a b) R_p , R_v c) R_z d) R_{sk} , R_{ku} e) R_{sm} f) R_{pk} , R_{kv}



Obr. 7 Analýza morfológických zmien povrchu v skupine V1 až V5 s konštantnou hodnotou výstupného výkonu $P_A = 4 W$ pomocou SEM a) Povrch V1 ($v_s = 500 mm.s^{-1}$) b) Povrch V2 ($v_s = 1000 mm.s^{-1}$) c) Povrch V4 ($v_s = 2000 mm.s^{-1}$)

Na Obrázku 7 možno pozorovať, že stratégia krížového šrafovania v prípade zmeny rýchlosti skenovania v_s viedla k vzniku vlnitých topografických štruktúr v dôsledku rozmanitejšieho pohybu laserového zväzku, pričom so zvyšujúcou sa rýchlosťou v_s dochádzalo k poklesu iniciácie trhlín. Biologicky prospešný oxid TiO_2 vo forme rutilu sa zaznamenať nepodarilo (Obr. 8a), pričom rast skenovacej rýchlosti v_s spôsoboval pokles zmačavosti povrchu (Obr. 8b).



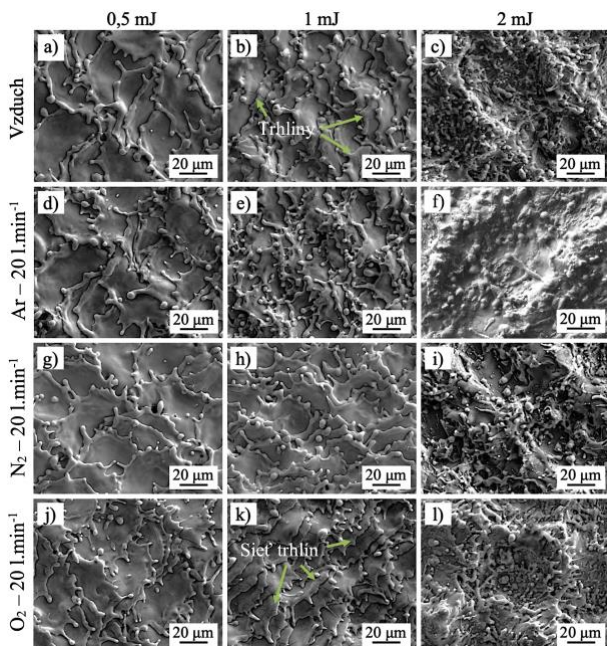
Obr. 8 Analýzy vplyvu skenovacej rýchlosti v_s na a) fázové zloženie b) kontaktný uhol θ_{30d}

4.2 Skúmanie vplyvu plynnej pracovnej atmosféry laserového obrábania na funkčné vlastnosti kompozitu Ti-TiB₂ (SPS)

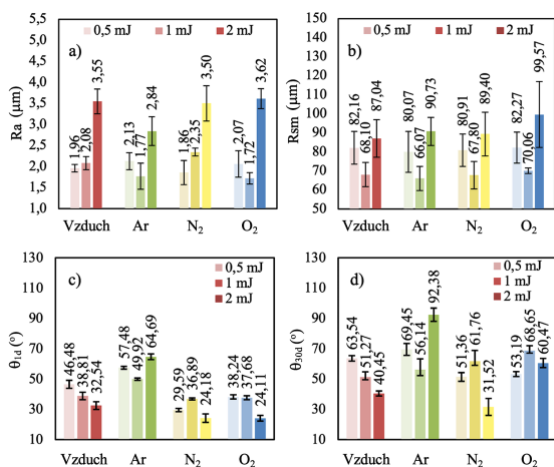
Pozornosť bola následne venovaná porovnaniu funkčných vlastností práškoveho kompozitu Ti-TiB₂ (SPS) modifikovaného laserovým zväzkom v atmosfére čistého vzduchu, Ar, N₂ a O₂ s konštantnou prietokovou rýchlosťou $Q = 20 \text{ l.min}^{-1}$, pri konštantnom rozstupe dráh $D_T = 10 \text{ } \mu\text{m}$ ($O_T = 80 \text{ } \%$) (Tabuľka 2).

Tabuľka 2 Experimentálne podmienky obrábania Ti-TiB₂ (SPS) v rôznych pracovných atmosférach

Povrch	Plyn	Q (l.min ⁻¹)	E _T (mJ)	P _A (W)	v_s (mm.s ⁻¹)	E _D (J.cm ⁻²)
B0V	Vzduch	-	0,5	4	2000	10,19
B1V	Vzduch	-	1	4	1000	10,19
B2V	Vzduch	-	2	16	2000	40,74
B0Ar	Ar	20	0,5	4	2000	10,19
B1Ar	Ar	20	1	4	1000	10,19
B2Ar	Ar	20	2	16	2000	40,74
B0N	N ₂	20	0,5	4	2000	10,19
B1N	N ₂	20	1	4	1000	10,19
B2N	N ₂	20	2	16	2000	40,74
B0O	O ₂	20	0,5	4	2000	10,19
B1O	O ₂	20	1	4	1000	10,19
B2O	O ₂	20	2	16	2000	40,74



Obr. 9 Morfológický stav povrchu Ti-TiB₂ (SPS) po laserovej modifikácii rôznou hodnotou transferovanej energie E_r pri konštantnej prietokovej rýchlosti $Q = 20 \text{ l.min}^{-1}$ a) B0V b) B1V c) B2V d) B0Ar e) B1Ar f) B2Ar g) B0N h) B1N i) B2N j) B0O k) B1O l) B2O (zv. 2000 $\times$)



Obr. 10 Rozdielne vlastnosti obrobených povrchov z pohľadu a) Ra b) Rsm c) θ_{1d} d) θ_{30d}

Pri obrábaní v atmosfére O_2 bolo možné pozorovať prítomnosť mikroskopických priečných trhlín už pri najnižšej hodnote transferovanej energie $E_T = 0,5$ mJ (Obr. 9j). Pri energetickej úrovni $E_T = 1$ mJ, boli trhliny prítomné aj po obrábaní v prostredí atmosferického vzduchu (Obr. 9b), pričom množstvo trhlín sa v prostredí O_2 výrazne zvýšilo (Obr. 9k). Použitie atmosfér Ar a N_2 pomohlo zachovať celistvosť povrchovej vrstvy bez trhlín v prípade hodnôt $E_T = 0,5$ mJ (Obr. 9d,g) aj $E_T = 1$ mJ (Obr. 9e,h).

Výrazný vplyv na morfológiu povrchu mala úroveň transferovanej energie $E_T = 2$ mJ, daná zvýšením výstupného výkonu P_A na 16 W, čo vyvolalo vznik hierarchickej štruktúry na všetkých analyzovaných povrchoch (Obr. 9c,f,i,l). Na základe štatistickej analýzy bolo možné konštatovať, že vývoj parametrov R_a , θ_{1d} a θ_{30d} bol okrem meniacej sa hodnoty transferovanej energie E_T signifikantne ovplyvnený taktiež zložením plynnej atmosféry (Tabuľka 3).

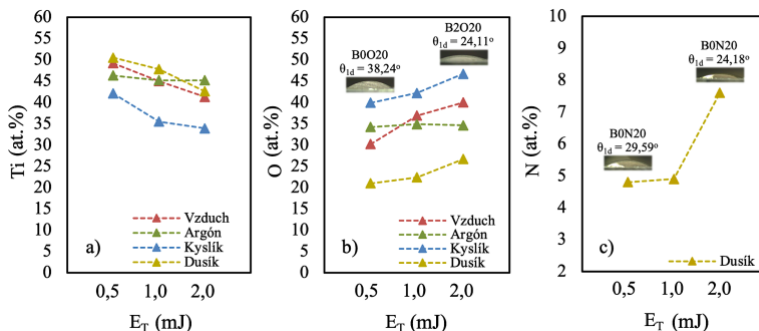
Tabuľka 3 Výsledky dvojfaktorového ANOVA testu

Parameter	Plyn		Energia		Plyn*Energia		R^2 (%)
	F-hodnota	p-hodnota	F-hodnota	p-hodnota	F-hodnota	p-hodnota	
R_a (μm)	5,72	0,001**	245,81	0,000**	8,72	0,000**	88,63
R_{sm} (μm)	1,41	0,246	45,38	0,000**	0,65	0,688	57,87
θ_{1d} ($^\circ$)	1168,85	0,000**	118,82	0,000**	143,79	0,000**	97,96
θ_{30d} ($^\circ$)	181,13	0,000**	7,00	0,001**	127,18	0,000**	93,22

Z hľadiska vplyvu laserovej modifikácie na zmáčavosť povrchu bolo možné konštatovať, že typ pracovnej atmosféry, rovnako ako množstvo transferovanej energie E_T štatisticky významne ovplyvnilo zmáčavosť povrchu. Prvý deň po výrobe mali všetky laserom modifikované povrchy silnú hydrofilitnosť ($\theta_{1d} = 24,11$ až $64,69^\circ$), ktorá pretrvávala počas prvých 30 dní ($\theta_{30d} = 31,52$ až $92,38^\circ$) (Obr. 10c,d).

Z nameraných údajov vyplýva, že zmena transferovanej energie E_T vyvolala na povrchu experimentálnych vzoriek práškoveho kompozitu Ti-TiB₂ (SPS) rozdielny chemický stav v závislosti od typu plynnej atmosféry (Obr. 11). Na základe získaných poznatkov možno konštatovať, že v prípade obrábania na vzduchu, ktoré vyvolalo prítomnosť malého množstva povrchových trhlín, sa s množstvom transferovanej energie E_T zvyšovala drsnosť povrchu vyjadrená parametrom R_a , ktorá korelovala s nárastom zmáčavosti a koncentráciou kyslíka obsiahnutého v Ti_3O , Ti_2O , Ti_3O_2 a TiO zlúčeninách.

Po obrábaní v atmosfére N_2 bola zaznamenaná relatívne malá koncentrácia atómov dusíka, zodpovedajúca intersticiálnemu tuhému roztoku dusíka v αTi matici v podobe tetragonálnej fázy Ti_2N so zvýšenou zmáčavosťou.



Obr. 11 Vývoj chemického zloženia v závislosti od transferovanej energie E_T a typu plynnej pracovnej atmosféry a) úbytok Ti b) nárast O c) nárast N

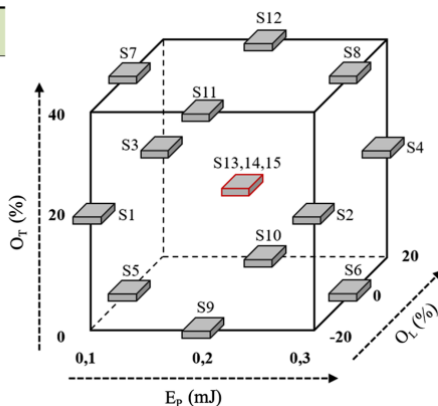
4.3 Laserové mikroobrábanie kompozitu Ti-TiB₂ (SPS) za účelom zvýšenia biokompatibility metódou Box-Behnkenovho plánu experimentu

V nasledujúcej etape experimentu bola pozornosť venovaná optimalizácii parametrov laserového mikroobrábania kompozitu Ti-TiB₂ (SPS) na vzduchu s cieľom zlepšiť biologicky relevantné funkčné vlastnosti z hľadiska topografie, zrnčavosti a chemického zloženia.

Experiment zahŕňal prípravu 15 skúšobných povrchov pri rozličnej kombinácii trojice analyzovaných parametrov procesu laserové obrábania, konkrétne pulznej energie E_P , prekrytia spotov O_L a dráh O_T (Tabuľka 4).

Tabuľka 4 Experimentálny priestor Box-Behnke

Povrch	Poradie	E_P (mJ)	O_L (%)	O_T (%)
S1	14	0,1	-20	20
S2	15	0,3	-20	20
S3	12	0,1	20	20
S4	8	0,3	20	20
S5	5	0,1	0	0
S6	6	0,3	0	0
S7	7	0,1	0	40
S8	3	0,3	0	40
S9	10	0,2	-20	0
S10	11	0,2	20	0
S11	1	0,2	-20	40
S12	9	0,2	20	40
S13	4	0,2	0	20
S14	13	0,2	0	20
S15	5	0,2	0	20

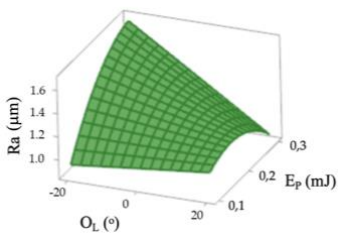


Obr. 12 Označenie vzoriek experimentálneho priestoru Box-Behnke

Získaný polynomiálny regresný model v prípade posudzovania účinku skúmaných parametrov obrábania na parametre drsnosti R_a (Tabuľka 5) a R_{sm} (Tabuľka 6) vykazoval vysokú spoľahlivosť $R^2 = 87,34\%$ a $R^2 = 92,13\%$. V prípade kontaktného uhla θ_{id} (Tabuľka 7) a koncentrácie O (Tabuľka 8) vykazoval model porovnateľne vysokú spoľahlivosť $R^2 = 89,16\%$ a $R^2 = 95,99\%$. Avšak, predikčná schopnosť regresného modelu pri predikcii parametrov R_a , R_{sm} a θ_{id} bola veľmi slabá ($R^2_{pred} = 0,00\%$). Predikčná schopnosť modelu v prípade koncentrácie O vykazovala mierne vyššiu hodnotu $R^2_{pred} = 36,39\%$.

Tabuľka 5 Analýza vplyvu parametrov obrábania na parameter drsnosti R_a

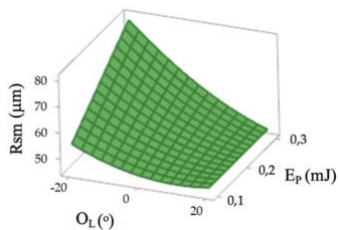
Efekt	DF	Adj SS	R_a (μm)	
			F-hodnota	p-hodnota
E_p	1	0,151	6,84	0,047*
O_L	1	0,224	10,16	0,024*
O_T	1	0,019	0,85	0,398
E_p^2	1	0,088	4,00	0,102
O_L^2	1	0,000	0,00	0,985
O_T^2	1	0,011	0,49	0,516
E_p*O_L	1	0,209	9,50	0,027*
E_p*O_T	1	0,004	0,16	0,705
O_L*O_T	1	0,050	2,25	0,194
Lack-of-Fit	3	0,108	31,62	0,031*



Obr. 13 Interakcia faktorov E_p*O_L ($O_T = 20\%$)

Tabuľka 6 Analýza vplyvu parametrov obrábania na parameter drsnosti R_{sm}

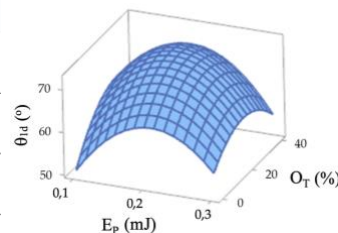
Efekt	DF	Adj SS	R_{sm} (μm)	
			F-hodnota	p-hodnota
E_p	1	325,850	12,23	0,017*
O_L	1	897,970	33,70	0,002**
O_T	1	27,540	1,03	0,356
E_p^2	1	0,030	0,00	0,976
O_L^2	1	58,200	2,18	0,199
O_T^2	1	37,440	1,41	0,289
E_p*O_L	1	161,470	6,06	0,057
E_p*O_T	1	20,310	0,76	0,423
O_L*O_T	1	35,660	1,34	0,300
Lack-of-Fit	3	122,550	7,65	0,118



Obr. 14 Interakcia faktorov E_p*O_L ($O_T = 20\%$)

Tabuľka 7 Analýza vplyvu parametrov obrábania na kontaktný uhol θ_{id}

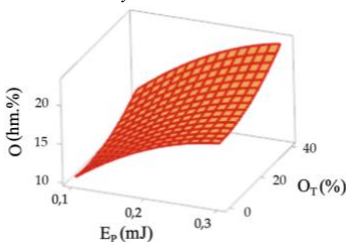
Efekt	DF	Adj SS	θ_{id} ($^\circ$)	
			F-hodnota	p-hodnota
E_p	1	1,233	0,07	0,800
O_L	1	19,751	1,14	0,334
O_T	1	54,335	3,14	0,136
E_p^2	1	399,533	23,11	0,005**
O_L^2	1	12,548	0,73	0,433
O_T^2	1	133,466	7,72	0,039*
E_p*O_L	1	39,659	2,29	0,190
E_p*O_T	1	27,290	1,58	0,264
O_L*O_T	1	66,528	3,85	0,107
Lack-of-Fit	3	84,670	32,11	0,030*



Obr. 15 Interakcia faktorov E_p*O_T ($O_L = 0\%$)

Tabuľka 8 Analýza vplyvu parametrov obrábania na koncentráciu kyselika

Efekt	DF	Adj SS	O (hm.%) F-hodnota	p-hodnota
E_P	1	132,845	82,46	0,000**
O_L	1	2,645	1,64	0,256
O_T	1	34,445	21,38	0,006**
E_P^2	1	7,237	4,49	0,088
O_L^2	1	0,748	0,46	0,526
O_T^2	1	5,317	3,30	0,129
$E_P * O_L$	1	2,560	1,59	0,263
$E_P * O_T$	1	0,640	0,40	0,556
$O_L * O_T$	1	5,290	3,28	0,130
Lack-of-Fit	3	7,975	66,46	0,015*



Obr. 16 Interakcia faktorov $E_P * O_T$ ($O_L = 0\%$)

Z nameraných efektov vyplýva, že najvyšší účinok na pokles parametra R_a a R_{sm} malo zvyšovanie prekrytia spotov laserového zväzku O_L (Obr. 13, Obr. 14). Zvyšovanie pulznej energie E_P spôsobilo predpokladaný nárast hodnoty oboch parametrov drsnosti R_a aj R_{sm} , ktoré spolu korelovali. Zaznamenané efekty na Obrázku 16 vykazovali lineárny nárast koncentrácie O s faktormi E_P a O_T . Na porovnanie, účinok sledovaných faktorov E_P , O_L a O_T na vývoj kontaktného uhla θ_{id} (Obr. 15) bol nejednoznačný, t.j. hydrofilný stav po obrábani bol zachytený na povrchov s odlišným morfológickým a chemickým stavom.

Získané regresné modely boli použité na dosiahnutie vhodnej kombinácie funkčných vlastností na obrobenom povrchu kompozitu Ti-TiB₂ (SPS) pomocou multikriteriálnej optimalizácie (Tabuľka 9) a potvrdzovacieho testu (Tabuľka 10).

Tabuľka 9 Vybrané optimalizačné kritéria na posilnenie biokompatibility povrchu Ti-TiB₂ (SPS)

Parameter	Trend	Dolná úroveň	Horná úroveň	Dôležitosť
R_a (μm)	Maximalizovať	0,813	1,693	1
R_{sm} (μm)	Maximalizovať	45,671	80,429	1
θ_{id} ($^\circ$)	Minimalizovať	50,830	73,115	1
O (hm.%)	Maximalizovať	10,800	22,100	1

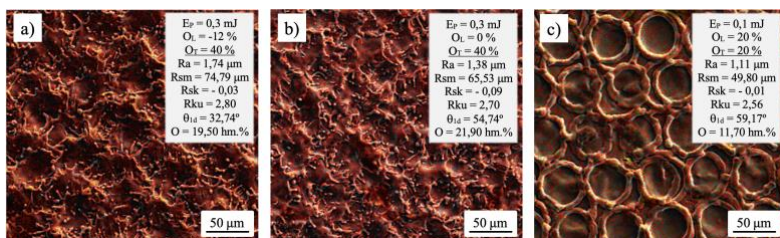
Tabuľka 10 Potvrdzovací test optimalizačnej schopnosti modelu pri obrábani povrchu S_0 (Ti-TiB₂ (SPS))

Povrch S_0	E_P (mJ)	O_L (%)	O_T (%)	R_a (μm)	R_{sm} (μm)	θ_{id} ($^\circ$)	Ti (hm.%)	O (hm.%)
Nameraná hodnota S_0	0,3	-12	40	1,74 0,09	74,79 2,62	32,74 1,95	70,00 0,10	19,50 0,10
Predikovaná hodnota S_{0pred}	0,3	-12	40	1,66 0,14	80,22 4,95	54,76 3,99	69,17 0,90	22,77 1,22
Chyba (%)	-	-	-	4,60	7,26	67,26	1,19	16,77

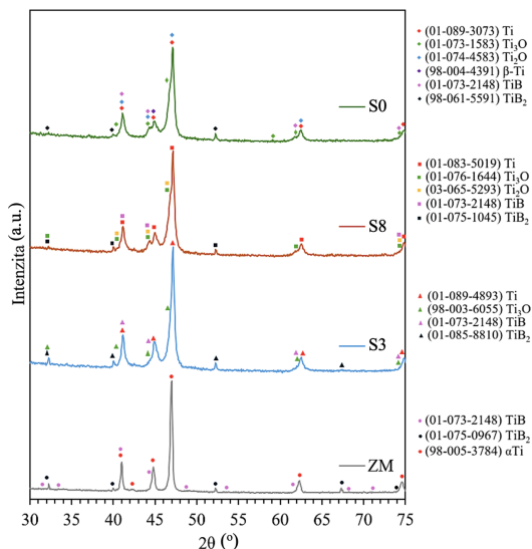
Na účely testu overenia biokompatibility bola zvolená kombinácia vstupných parametrov laserového zväzku $E_P = 0,3$ mJ, $O_L = -12\%$ a $O_T = 40\%$, ktoré boli následne použité na výrobu optimalizovaného povrchu S_0 (Obr. 17a).

Na in vitro testovanie biokompatibility boli vybrané aj potenciálne vhodné povrchy S8 a S3 (Obr. 17b,c).

V porovnaní s brúseným stavom kompozitu Ti-TiB₂ (SPS), zabezpečila laserová modifikácia na vzduchu prítomnosť suboxidických fáz Ti₃O v prípade povrchu S3, obrábaného najnižšou hodnotou pulznej energie E_P = 0,1 mJ (Obr. 18). Zvýšenie pulznej energie E_P na hodnotu 0,3 mJ s prekrytím spotov O_L = 0 % a najvyšším prekrytím dráh O_T = 40 % indukovalo na povrchu S8 okrem fázy Ti₃O aj prítomnosť Ti₂O. Použitie najvyššej hodnoty pulznej energie E_P = 0,3 mJ, v kombinácii s vysokým prekrytím dráh O_T = 40 % a najmenším prekrytím spotov O_L = -12 % na povrchu S0, indukovalo navyše prítomnosť fázy βTi.



Obr. 17 SEM analýza laserom modifikovaných povrchov práškoveho kompozitu Ti-TiB₂ (SPS) s potenciálne vhodnou kombináciou funkčných vlastností a) S0 b) S8 c) S3 (zv. 2000×)



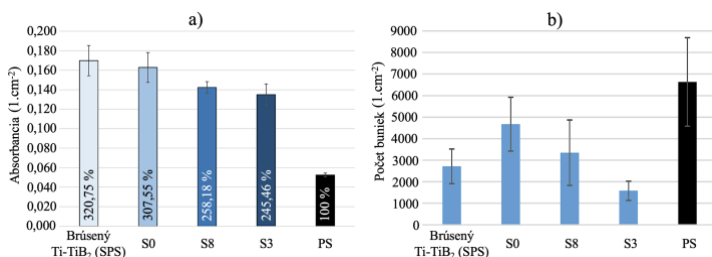
Obr. 18 Porovnanie fázového zloženia laserom modifikovaných povrchov práškoveho kompozitu Ti-TiB₂ (SPS) pred testami biokompatibility in vitro

4.4 Overenie biologickej kompatibility vyrobených povrchov in vitro

4.4.1 Biokompatibilita a osteogénna diferenciácia kompozitu Ti-TiB₂ (SPS)

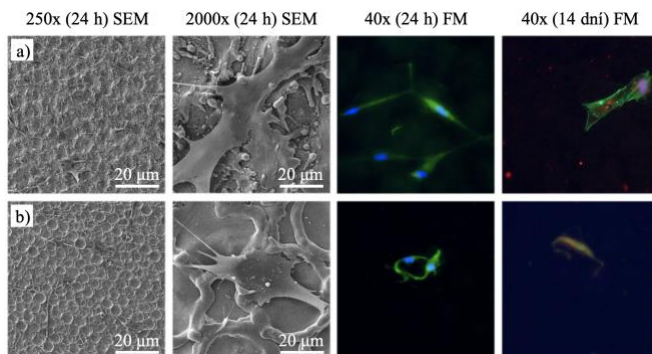
Na obrobených povrchoch bola následne posudzovaná úroveň metabolickej aktivity (Obr. 19a) ako aj počet adherovaných živých buniek (Obr. 19b).

Najvyššie množstvo buniek a metabolická aktivita boli zaznamenané práve na laserom modifikovanom, optimalizovanom povrchu S0 s morfológiou v podobe „μ-rooms“ s najvyššou hodnotou parametra Ra = 1,74 μm a Rsm = 74,79 μm, najvyššou zrnčavosťou θ_{1d} = 32,34° a prítomnosťou oxidických produktov typu Ti₂O a Ti₃O. Na povrchu S0 vykazovali bunky najlepší tvar (Obr. 20a).



Obr. 19 Test a) metabolickej aktivity hMSCs buniek na povrchu vzoriek Ti-TiB₂ (SPS) MTS médiom po 24 h b) počtu hMSCs buniek fluorescenčnou mikroskopiou zafarbených jadier pomocou DAPI po 24 h

Naopak najnižšie množstvo buniek bolo zaznamenané na povrchu S3 s morfológiou v podobe ohraničených kráterov, s najnižšou hodnotou parametrov Ra = 1,11 μm a Rsm = 49,80 μm, najnižšou zrnčavosťou θ_{1d} = 59,17° a najnižším obsahom kyslíka v podobe Ti₃O. Bunky na obrobenom povrchu S3 vykazovali prednostne veľmi dlhý tvar kvôli aktívnym filopódiám (Obr. 20b).



Obr. 20 Testovanie biokompatibilita kompozitu Ti-TiB₂ (SPS)
a) laserom obrobený povrch S0 b) laserom obrobený povrch S3

Počet buniek koreloval silne negatívne s kontaktným uhlom θ_{1d} ($r = -0,90$), silne pozitívne s parametrami R_a ($r = 0,99$), R_{sm} ($r = 1,00$), R_{ku} ($r = 1,00$) a koncentráciou O ($r = 0,79$), pričom iba negatívne s parametrom R_{sk} ($r = -0,32$).

Avšak, dlhodobé vystavenie adherovaných buniek povrchu kompozitu Ti-TiB₂ (SPS) malo na bunky negatívny vplyv bez ohľadu na morfológiu, keďže väčšina buniek počas 14 dní zahynula.

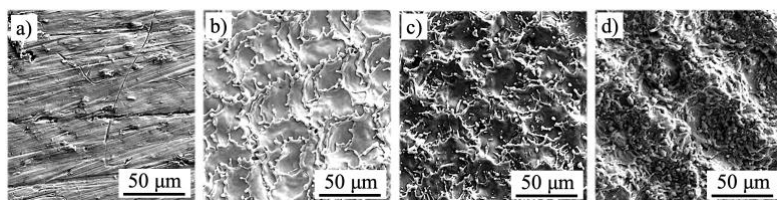
4.4.2 Porovnanie biokompatibility kompozitov Ti-TiB₂ a zliatiny CP TiG2

V ďalšej etape bol, okrem kompozitu Ti-TiB₂ (SPS), posúdený aj kompozitný materiál Ti-TiB₂ (SE) a komerčná biomedicínska zliatina CP TiG2, modifikované vybranými stratégiami laserového mikroobrábania (Tabuľka 11).

Stratégia obrábania SA (Obr. 21b) bola zvolená na základe výsledkov v kapitole 4.1 ako aj pilotnej štúdie testovania biokompatibility na kompozite Ti-grafit, ktorý preukázal silnú osteogénnu aktivitu v štúdií Šugár et al. (2021). Stratégia SN (Obr. 21d) vychádza z experimentov v kapitole 4.2, ktorých výsledkom bola hierarchická povrchová morfológia, ktorá výrazne prekračuje odporučený interval $R_a = 1$ až $2 \mu m$. Stratégia S0 (Obr. 21c) vychádza z multikriteriálnej optimalizácie v kapitole 4.3.

Tabuľka 11 Vybrané procesné podmienky modifikácie analyzovaných Ti materiálov

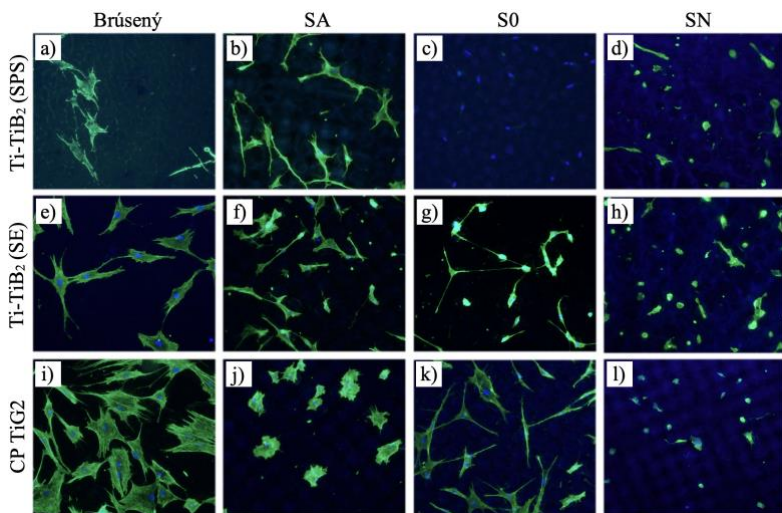
Stratégia obrábania	P_A (W)	v_s (mm.s ⁻¹)	f (kHz)	E_P (mJ)	O_L (%)	O_T (%)	E_D (J.cm ⁻²)	E_T (mJ)	Plyn (-)	Q (l.min ⁻¹)
SA	4	2000	20	0,2	-100	80	10,19	0,5	Ar	10
S0	6	1120	20	0,3	-12	40	15,28	0,45	V	-
SN	16	2000	20	0,8	-100	80	40,74	2	V	-



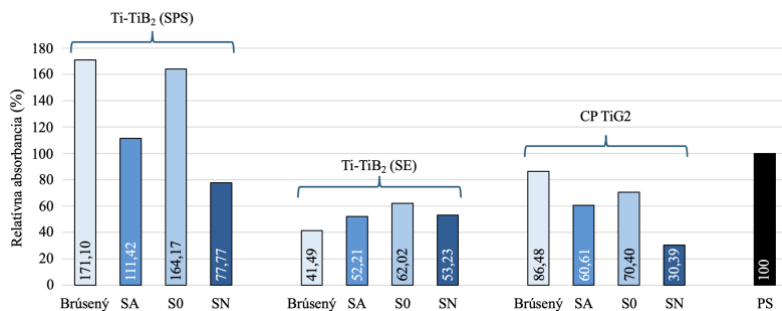
Obr. 21 Porovnanie stratégie povrchovej úpravy analyzovaných materiálov na kompozite Ti-TiB₂ (SPS) a) brúsený stav b) stratégia SA c) stratégia S0 d) stratégia SN

Po 24 hodinách inkubácie možno konštatovať, že najlepšie podmienky na adhéziu buniek boli zaznamenané na povrchu CP TiG2 v brúsenom stave (Obr. 22i), kde sa bunky vyznačovali porovnateľným tvarom, počtom a aktivitou ($A_{rel} = 86,48 \%$) s kontrolnou vzorkou na báze PS (Obr. 23). Povrch práškoveho kompozitu Ti-TiB₂ (SE) v brúsenom stave taktiež vykazoval štandardný tvar a počet buniek porovnateľný s kontrolnou vzorkou PS (Obr. 22e).

Všetky povrchy vyrobené optimalizovanou stratégiou obrábania S0 sa vyznačovali zvýšeným počtom buniek. Kompozit Ti-TiB₂ (SE) a zliatina CP TiG2 obrobené stratégiou S0 vykazovali podobnú metabolickú aktivitu ako kontrolná vzorka PS ($A_{rel} = 62,02 \%$ a $A_{rel} = 70,40 \%$), čo v porovnaní s kompozitom Ti-TiB₂ (SPS), môže znamenať vhodnejšie podmienky na proliferáciu buniek pri dlhších interakčných časoch ako 24 hodín. Stratégia obrábania s označením SN sa preukázala ako najmenej účinná metóda laserovej modifikácie povrchu bez ohľadu na typ použitého materiálu.



Obr. 22 Analýza adhézie, morfológie a tvaru buniek v závislosti od použitej stratégie obrábania na rôznych materiáloch fluorescenčnou mikroskopiou pri $10\times$ zväčšení a) brúsený (SPS) b) SA (SPS) c) S0 (SPS) d) SN (SPS) e) brúsený (SE) f) SA (SE) g) S0 (SE) h) SN (SE) i) brúsený (G2) j) brúsený SA (G2) k) S0 (G2) l) SN (G2)



Obr. 23 Test metabolickej aktivity hMSCs buniek MTS médiom po 24 h

5 Diskusia

Použitie nanosekundového, yterbiom dopovaného vláknového laserového systému s vlnovou dĺžkou 1064 nm umožnilo dosiahnuť, v prípade všetkých skúmaných povrchov, preukázateľné zmeny analyzovaných funkčných vlastností. Avšak, úber materiálu, ako aj tepelne ovplyvnená oblasť, záviseli okrem dĺžky trvania pulzu aj od schopnosti laserového žiarenia materiál efektívne odstraňovať, čo bolo podmienené prahovou hodnotou hustoty dodanej energie E_D .

Prekročenie hodnoty $E_D = 19 \text{ J.cm}^{-2}$ pri vlnovej dĺžke 1064 nm a dĺžke trvania pulzu 140 ns je podľa Pattanayak et al. (2021) sprevádzané úplným odparovaním Ti ($3287 \text{ }^\circ\text{C} < T_p$), ako aj vyhrnutím tavného kúpeľa z krátera v podobe rozstreku, čo bolo zaznamenané na vzorkách P2 až P5 na kompozite Ti-grafit a vzorkách B2V, B2A, B2N a B2O na kompozite Ti-TiB₂ (SPS) pri dĺžke trvania pulzu 120 ns. Na porovnanie, úroveň hustoty energie $E_D = 5,10 \text{ J.cm}^{-2}$, vyvolalo iba ohriatie a čiastočné natavenie ($T_p < 1668 \text{ }^\circ\text{C}$) ožarovaného povrchu Ti kompozitu, sprevádzané prednostne vyhrnutím materiálu a prítomnosťou najnižšej formy oxidických produktov typu Ti₃O v prípade vzorky S3.

Z hľadiska sledovaných trendov možno konštatovať, že variácia skenovacej rýchlosti v_s mala štatisticky významný vplyv na topografiu a morfológický stav povrchu. Zvýšenie skenovacej rýchlosti v_s malo za následok nárast kontaktného uhla θ na kompozitoch Ti-grafit aj Ti-TiB₂ (SPS), čo koreluje s výsledkami Kasman et al. (2023). Zvyšovaním parametrov drsnosti povrchu rástla hodnota kontaktného uhla θ_{30d} , t.j. hydrofóbnosť povrchu, čo pravdepodobne súviselo so zachytávaním vzduchových bublín do laserom indukovanej štruktúry a dutín v povrchových nerovnostiach podľa Cassie-Baxterovho modelu. Získané výsledky preukázali, že parametre drsnosti povrchu R_{sk} a R_{ku} , ktorým sa pripisuje význam pri oseointegrácii neboli štatisticky významne ovplyvnené výstupným výkonom lasera P_A ani úrovňou pulznej energie E_p .

Ako sa predpokladalo, prítomnosť Ar atmosféry pomohla zamedziť výraznejším zmenám koncentrácie atómov Ti, O, C a B s rastúcou hodnotou výstupného výkonu P_A , skenovacej rýchlosti v_s aj celkovej transferovanej energie E_T , čo pomohlo obmedziť vznik biologicky relevantnej fázy TiO₂ v podobe rutilu. Hydrodynamické efekty v tavnom kúpeli pri obrábaní v Ar atmosfére boli podmienené vysokou tepelnou kapacitou Ar, ako aj efektívnym vytesnením atómov kyslíka z ožarovanej oblasti ťažšími atómami inerého Ar.

V prípade obrábania v O₂ došlo k miernemu zvýšeniu koncentrácie kyslíka v porovnaní s obrábaním na vzduchu o 7 až 10 at.%. Prítomnosť siete priečných trhlín v prípade vzoriek B0O, B1O a B2O bola pravdepodobne spôsobená v dôsledku kombinácie rýchleho chladnutia a fázových premien pri zvýšenom obsahu kyslíka, čoho výsledkom bol vznik tvrdej martenzitickej α' -Ti fázy ako

uvádza napríklad Rafiee et al. (2020). Laserové obrábanie vyvolalo prítomnosť teplotných gradientov, ktoré pri rýchlom tuhnutí taveniny, sprevádzanom zmrašťovaním tuhnuceho titánu, podnecovali vznik ťahových napätí a priečnych trhlin v povrchovej vrstve.

Obrábanie v atmosfére čistého N_2 , ktorý má, podobne ako kyslík a vzduch, vyššiu tepelnú kapacitu ako Ar, pomohlo zabezpečiť efektívnejšie odvádzanie tepla. Z hľadiska absencie vzniku súvislej vrstvy TiN je vhodné spomenúť prácu Santos et al. (2006), ktorí uvádzajú, že nárast skenovacej rýchlosti v_s vo výraznej miere znižuje hrúbku a celistvosť laserom indukovanej nitridickej vrstvy, čo môže predstavovať kľúčový dôvod absencie kryštalickej fázy TiN na vzorkách B0N, B1N a B2N, ktoré boli obrábané relatívne vysokou hodnotou skenovacej rýchlosti v_s v intervale 1000 až 2000 $mm.s^{-1}$. Na porovnanie, štúdia Ohtsu (2019) uvádza, že najdôležitejším parametrom prípravy nitridickej vrstvy je tlak dusíka, ktorému v práci nebola venovaná pozornosť.

Na porovnanie, Lavissee et al. (2007) uvádzajú, že biologicky prospešná fáza TiO_2 v podobe rutilu vzniká v prípade obrábania Ti nanosekundovým Nd:YAG laserom nad úrovňou hustoty energie $E_D = 28 J.cm^{-2}$. Táto hodnota bola na vzduchu prekročená iba v prípade vzoriek obrábaných stratégiou SN, ktoré sa však všetky počas testov biokompatibility preukázali ako nevhodné v dôsledku príliš vysokej drsnosti povrchu $Ra = 3,76$ až $4,20 \mu m$ a $R_{sm} > 90 \mu m$, čo potvrdilo výsledky prác Starý et al. (2013) aj Andrukhov et al. (2016). Ako vhodné sa naopak ukázalo zvýšenie parametra R_{ku} tesne pod hodnotu 3, čo potvrdzuje výsledky práce Šugár et al. (2021) a Eghbali et al. (2021).

Autori Makau et al. (2013) uvádzajú, že povrch kompozitu Ti-TiB₂ (SPS) vykazoval vynikajúcu kompatibilitu s krvou, dobrú kolonizáciu buniek, ako aj najnižšiu úroveň hemolýzy v porovnaní s CP Ti a CP TiG5. Pozitívny účinok sa však biologickými testami in vitro na vzorkách Ti-TiB₂ (SPS) v predkladanej práci nepodarilo potvrdiť v základnom, ani laserom obrobenom stave. Dôvodom nízkej biokompatibility kompozitu Ti-TiB₂ (SPS) s pórovitosťou 0,5 % mohlo byť vyplavovanie biologicky toxickéj fázy, ktorá sa do pórovitej štruktúry práškoveho kompozitu mohla dostať počas výroby metódou SPS, zachytením brúsnych elementov na báze SiC, prípadne zachytením nečistôt z dielektrika počas rezania technológiou W-EDM. Odozvu buniek mohla ovplyvniť taktiež prítomnosť povrchových napätí vyvolaných rastom whiskerov fázy TiB.

Povrch kompozitu Ti-TiB₂ (SE) so zvýšenou pórovitosťou 13,43 % vykazoval výrazne lepšiu biologickú kompatibilitu, ktorá mohla byť zapríčinená práve odlišným spôsobom výroby a metalografickej prípravy.

Záver

V dizertačnej práci bola pozornosť venovaná skúmaniu funkčných vlastností nových typov práškových kompozitných materiálov s Ti matricou, ktoré boli modifikované nanosekundovým vláknovým laserom. Vykonanými experimentami bol naplnený hlavný cieľ dizertačnej práce optimalizovať postup modifikácie funkčných povrchových vrstiev práškových kompozitov Ti-grafit a Ti-TiB₂ využitím nanosekundového laserového žiarenia a následne analyzovať mikrogeometrické, fyzikálne a štruktúrne charakteristiky povrchu ako aj ich vplyv na odozvu kmeňových buniek in vitro testami biokompatibility.

Pozornosť bola venovaná taktiež skúmaniu mechanizmu vzniku oxidických a nitridických vrstiev v závislosti od vstupných parametrov laserového mikroobrábania a zloženia pracovnej plynnej atmosféry. Experimentálne bol overený vedecký predpoklad, že riadením procesných parametrov laserovej modifikácie bolo možné na Ti práškových kompozitoch generovať stabilné povrchové vrstvy s vhodnou kombináciou topografie, morfológie a zmáčavosti, avšak bez prítomnosti oxidickej a nitridickej mikroštruktúry typu TiO₂ a TiN. Najlepšie podmienky z hľadiska prvej adhézie a proliferácie ľudských mezenchymálnych kmeňových buniek (hMSCs) boli zaznamenané na povrchu kompozitu Ti-TiB₂ (SE) a CP TiG2 v mechanicky brúsenom stave, ako aj po obrábaní optimalizovanými parametrami $E_p = 0,3 \text{ mJ}$, $O_L = -12 \%$, $O_T = 40 \%$.

Prínosy pre prax

- Dizertačná práca priniesla nové poznatky o vplyve množstva dodaného tepla a typu plynnej pracovnej atmosféry na mikrogeometrický stav, chemické a fázové zloženie a zmáčavosť povrchov Ti práškových kompozitov modifikovaných nanosekundovým laserom.
- Verifikovaná bola vhodnosť modelu experimentu Box-Behnke na optimalizáciu procesu laserového mikroobrábania.
- Experimentálne bol overený vplyv typu procesného plynu, mikrogeometrického stavu a chemického zloženia povrchu na jeho zmáčavosť.

Prínosy pre vedu

- Preskúmaný bol účinok laserového žiarenia na funkčné vlastnosti nových typov kompozitných materiálov typu Ti-TiB₂ (SPS) a Ti-TiB₂ (SE), vyrobených rôznymi postupmi práškovej metalurgie.
- Porovnaná bola biologická kompatibilita laserom upravených Ti práškových kompozitov s laserom modifikovanou biomedicínskou zliatinou CP TiG2.
- Definované boli kombinácie biologicky relevantných charakteristík povrchu – topografia, morfológia, zmáčavosť a povrchová chémia – determinujúce pozitívnu odozvu biologického prostredia.

Použitá literatúra

- ANDRUKHOV, O., HUBER, R., et al. 2016. Proliferation, behavior, and differentiation of osteoblasts on surfaces of different microroughness. *Dental Materials*, 32, Part 11, pp. 1374–1384. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2016.08.217>
- EGHBALI, N., NAFFAKH-MOOSAVY, H., et al. 2021. The influence of laser frequency and groove distance on cell adhesion, cell viability, and antibacterial characteristics of Ti-6Al-4V dental implants treated by modern fiber engraving laser. *Dental Materials*, 37, Part 3, pp. 547–558. <https://doi.org/10.1016/J.DENTAL.2020.12.007>
- FIORUCCI, M. P., LÓPEZ, A. J., et al. 2015. Surface modification of Ti6Al4V by nanosecond laser ablation for biomedical applications. *Journal of Physics: Conference Series*, 605. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/605/1/012022>
- LAVISSE, L., JOUVARD, J. M., et al. 2007. Pulsed laser growth and characterization of thin films on titanium substrates. *Applied Surface Science*, 253, Part 19, pp. 8226–8230. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.02.136>
- MAKAU, F., MORSI, K., et al. 2013. Viability of Titanium-Titanium Boride Composite as a Biomaterial. *International Scholarly Research Notices*, 970535, pp. 8. <https://doi.org/10.5402/2013/970535>
- MARTICORENA, M., CORTI, G., et al. 2007. Laser surface modification of Ti implants to improve osseointegration. *Journal of Physics: Conference Series*, 59, Part 1, pp. 662. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/59/1/139>
- OHTSU, N. 2019. Parameter settings in a compact laser - nitriding system for titanium composed of a focused pulsed Nd : YAG laser and nitrogen gas blow. *Surface and Interface Analysis*, 51, pp. 302–307. <https://doi.org/10.1002/sia.6579>
- PATTANAYAK, S., SAHOO, A. K., et al. 2021. Micro engraving on Ti-6Al-4V using fiber laser for orthopedic implant-A study. *Optical Fiber Technology*, 67. <https://doi.org/10.1016/j.yofte.2021.102745>
- RAFIEE, K., NAFFAKH-MOOSAVY, H., et al. 2020. The effect of laser frequency on roughness, microstructure, cell viability and attachment of Ti6Al4V alloy. *Materials Science and Engineering C*, 109. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2020.110637>
- SANTOS, E. C., MORITA, M., et al. 2006. Laser gas nitriding of pure titanium using CW and pulsed Nd:YAG lasers. *Surface and Coatings Technology*, 201, Part 3–4, pp. 1635–1642. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.02.048>
- SCHNELL, G., STAEHLKE, S., et al. 2019. Femtosecond laser nano/micro textured Ti6Al4V surfaces-effect on wetting and MG-63 cell adhesion. *Materials*, 12, Part 13. <https://doi.org/10.3390/ma12132210>
- STARÝ, V., DOUDĚROVÁ, M., et al. 2014. Influence of surface roughness of carbon materials on human osteoblast-like cell growth. *Journal of Biomedical Materials Research*, 102, Part 6, pp. 1868–1879 <https://doi.org/10.1002/jbm.a.34833>
- ŠUGÁR, P., LUDROVCOVÁ, B., et al. 2021. Laser Surface Modification of Powder Metallurgy-Processed Ti-Graphite Composite Which Can Enhance Cells' Osteo-Differentiation. *Materials*, 14, Part 20, pp. 6067. <https://doi.org/10.3390/MA14206067>
- TIAINEN, L., ABREU, P., et al. 2019. Novel laser surface texturing for improved primary stability of titanium implants. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 98, pp. 26–39. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.04.052>
- VEIKO, V., KARLAGINA, Y., et al. 2022. Laser-Induced μ -Rooms for Osteocytes on Implant Surface: An In Vivo Study. *Nanomaterials*, 12, Part 23. <https://doi.org/10.3390/nano12234229>
- YAMANOGLU, R., BAHADOR, A., et al. 2021. Fabrication Methods of Porous Titanium Implants by Powder Metallurgy. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 74, Part 11, pp. 2555–2567. <https://doi.org/10.1007/s12666-021-02332-4>

Zoznam publikačnej činnosti

ADC Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch

ADC01 ŠUGÁR, Peter [35 %] - ANTALA, Richard [35 %] - ŠUGÁROVÁ, Jana [20 %] - KOVÁČIK, Jaroslav [5 %] - PATA, Vladimír [5 %]. Study on Surface Roughness, Morphology, and Wettability of Laser-Modified Powder Metallurgy-Processed Ti-Graphite Composite Intended for Dental Application. In *Bioengineering*. Vol. 10, iss. 12 (2023), s.1-19. ISSN 2306-5354 (2023). V databáze: DOI: 10.3390/bioengineering10121406 ; SCOPUS: 2-s2.0-85180712367 ; WOS: 001131028600001 ; CC: 001131028600001.

Typ výstupu: článok; Výstup: zahraničný; Kategória publikácie do 2021: ADC

Ohlasy:

1. [1] SHUAI, Cijun - XIE, Jiading - YU, Zou - YANG, Youwen - WANG, Chunming. Enhanced wear resistance of in-situ nanoscale TiC reinforced Ti composites fabricated by additive manufacturing. In: *Vacuum*, 2024-12-01, 230, pp. ISSN 0042207X., Registrované v: SCOPUS, WOS

Ohlas: zahraničný

ADM Vedecké práce v zahraničných časopisoch registrovaných v databázach Web of Science alebo SCOPUS

ADM01 ANTALA, Richard - ŠUGÁR, Peter - KOVÁČIK, Jaroslav - ŠUGÁROVÁ, Jana - FERENČÍK, Filip. Laser modification of surface properties of Ti based composites prepared via powder metallurgy. In *MM Science Journal*. 2025, ISSN 1805-0476 On-line, (v tlači).

AEC Vedecké práce v zahraničných recenzovaných vedeckých zborníkoch, monografiách

AEC01 ŠUGÁR, Peter [35 %] - ANTALA, Richard [35 %] - ŠUGÁROVÁ, Jana [20 %] - KOVÁČIK, Jaroslav [10 %]. Powder Metallurgy-Prepared Ti-Based Biomaterials with Enhanced Biocompatibility. In *Mechanical Engineering in Biomedical Applications*. 1. vyd. New York, USA : Wiley, 2024, S. 151-183. ISBN 978-13-9417-452-2. V databáze: DOI: 10.1002/9781394175109.ch6 ; SCOPUS: 2-s2.0-85184531185.

Typ výstupu: príspevok; Výstup: zahraničný; Kategória publikácie do 2021: AEC

AFD Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách

AFD01 ANTALA, Richard [25 %] - ŠUGÁR, Peter [25 %] - ŠUGÁROVÁ, Jana [25 %] - MOŠKO, M. [25 %]. Effect of nanosecond laser modification on roughness, morphological and wettability state of Ti Grade 2 surfaces. In *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 2931, 33rd Joint Seminar Development of

Materials Science in Research and Education (DMSRE33) 09/09/2024 - 13/09/2024 Tatranská Štrba, Slovakia (2024), s. 1-14. ISSN 1742-6588 (2023). V databáze: DOI: 10.1088/1742-6596/2931/1/012010 ; SCOPUS: 2-s2.0-85213940830.

Typ výstupu: príspevok z podujatia; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: AFD

AFD02 ŠUGÁR, Peter [35 %] - ŠUGÁROVÁ, Jana [25 %] - ANTALA, Richard [25 %] - BOČÁKOVÁ, Barbora [Bočáková, Barbora] [10 %] - KOVÁČIK, Jaroslav [5 %]. Surface morphology, roughness and phase composition analysis of the laser-modified powder metallurgy-processed Ti-graphite composite. In *PRO-TECH-MA 2023 and Košice Summit of Innovation and Technology "KSIT 2023" : International Scientific Conference, ÚVZ Herľany 06. - 08.09.2023*. 1. vyd. Košice : Technical University of Košice, 2023, S. 49-50. ISBN 978-80-553-4420-1.

Typ výstupu: príspevok z podujatia; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: AFD

AFK Postery zo zahraničných konferencií

AFK01 ŠUGÁR, Peter [40 %] - ANTALA, Richard [40 %] - ŠUGÁROVÁ, Jana [15 %] - KOVÁČIK, Jaroslav [5 %]. Surface topography and roughness analysis of the laser-treated powder metallurgy prepared Ti-graphite composite for application in dental implantology. In *ESB 2022 : 32nd Annual Conference of the European Society for Biomaterials, 4-8 September 2022, Bordeaux, France*. 1. vyd. Strasbourg : European Society for Biomaterials, 2022, S. 274.

Typ výstupu: poster z podujatia; Výstup: zahraničný; Kategória publikácie do 2021: AFK

BFB Abstrakty odborných prác z domácich podujatí (konferencie...)

BFB01 ANTALA, Richard [40 %] - ŠUGÁR, Peter [40 %] - ŠUGÁROVÁ, Jana [15 %] - MOŠKO, Michal [5 %]. Roughness and wettability of the Ti Grade 2 surfaces modified by nanosecond laser. In *DMSRE 2024 [Book of Abstracts] : Development of Materials Science in Research and Education, 33rd Joint Seminar, Tatranská Štrba, 9-13 September 2024*. 1. vyd. Bratislava : FCHPT STU, 2024, S. 17. ISBN 978-80-8208-129-2 (printed).

Typ výstupu: abstrakt z podujatia; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: BFB

BFB02 KOVÁČIK, Jaroslav [25 %] - ŠUGÁR, Peter [15 %] - ANTALA, Richard [15 %] - ŠUGÁROVÁ, Jana [15 %] - BRUDNY, Anna [10 %] - KULASA, Joana [10 %] - LIS, Marcin [10 %]. PM Ti and Ti composites prepared via green and cost effective technologies. In *KSIT 2024. Košice Summit of Innovation and Technology [Conference Proceedings] : International Scientific*

Conference, Tále, 02. - 05.11.2024. 1. vyd. Košice : Technical University of Košice, 2024, S. 15-16. ISBN 978-80-553-4722-6.

Typ výstupu: abstrakt z podujatia; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: BFB

Štatistika podľa kategórie publikačnej činnosti do roku 2021

ADC	Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch	1
AEC	Vedecké práce v zahraničných recenzovaných vedeckých zborníkoch, monografiách	1
ADM	Vedecké práce v zahraničných časopisoch registrovaných v databázach Web of Science alebo SCOPUS	1
AFD	Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách	2
AFK	Postery zo zahraničných konferencií	1
BFB	Abstrakty odborných prác z domácich podujatí (konferencie...)	2
Súčet		8

Štatistika kategórie ohlasov od roku 2022

Citácie v publikáciách registrovaných v citačných indexoch	1
Zahraničné	1
Spolu	1

Zdroje metrik: Clarivate, Scopus a Journalmetrics