

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
MATERIÁLOVOTECHNOLOGICKÁ FAKULTA V TRNAVE

Ing. Barbora Ludrovcová

Autoreferát dizertačnej práce

Štúdium interakcie laserového zväzku s materiálom obrobku
v procese laserového mikroobrábania
biokompatibilného kompozitného materiálu na báze titánu

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

v doktorandskom študijnom programe: Strojárske technológie a materiály

v študijnom odbore: 5.2.7 Strojárstvo

Forma štúdia: denná

Miesto a dátum: Trnava, 31.05.2021

Dizertačná práca bola vypracovaná na Ústave výrobných technológií, Materiálovotechnologickej fakulty v Trnave, Slovenskej technickej univerzity v Bratislave

Predkladateľ: Ing. Barbora Ludrovcová
Ústav výrobných technológií
Materiálovotechnologická fakulta v Trnave
Slovenská technická univerzita v Bratislave
Jána Bottu 25, 917 24 Trnava, Slovensko

Školiteľ: prof. Ing. Peter Šugár, CSc.
Ústav výrobných technológií
Materiálovotechnologická fakulta v Trnave
Slovenská technická univerzita v Bratislave
Jána Bottu 25, 917 24 Trnava, Slovensko

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

Autoreferát bol rozoslaný:

Obhajoba dizertačnej práce sa bude konať dňa **o****h.**

na
(presná adresa miesta konania obhajoby dizertačnej práce)

.....
prof. Ing. Miloš Čambál, CSc.
dekan fakulty

Úvod

Biokompatibilné materiály sú anorganické a organické materiály, ktoré sa používajú v tesnom alebo priamom kontakte s biologickým systémom, ako náhrady prirodzených telesných tkanív vo forme implantátov a zdravotníckych pomôcok. Najčastejšie sa delia podľa použitého materiálu na kovy, keramiku, polyméry a kompozity. Do skupiny biokompatibilných kovových materiálov patria titán a jeho zliatiny, koróziivzdorné ocele, zliatiny kobaltu a chrómu (Co-Cr), zliatiny kobaltu a materiály na báze horčíka (Bauer et al. 2013). Aplikujú sa predovšetkým ako náhrady tvrdých tkanív. Kovy používané v biomedicínskych aplikáciách by mali vykazovať nasledujúce vlastnosti: biokompatibilitu, vhodné mechanické vlastnosti, vysokú koróziu odolnosť, ako aj vysokú odolnosť proti opotrebeniu, mali by byť spracovateľné, ekonomické, dostupné a mali by vykazovať primeranú biologickú aktivitu (Hasirci et al. 2018). Bioinertnosť kovov predstavuje ich nevýhodu z hľadiska biokompatibility a znamená, že netvorí chemickú väzbu so živými tkanivami.

V medicínskej praxi sú spomedzi kovov najpoužívanejšie materiály na báze titánu. Titán sa v medicíne používa na výrobu kĺbových náhrad, náhrad kostí, zariadení na fixáciu kostí, skrutiek, platničiek, umelých kĺbových komponentov, ortopedických skrutiek, dentálnych implantátov, pomôcok na fixáciu zubov, chirurgických nástrojov, cievnych stentov atď. Je špecifickou kombináciou vlastností, ktorými sú nízka hustota ($4,5 \text{ g.cm}^{-3}$), vysoká pevnosť, odolnosť voči korózii, nízky Youngov modul pružnosti a chemická stabilita (Florea et al. 2020, Lütjering a Williams 2007). Koróziu odolnosť titánu zabezpečuje tenká ochranná pasivačná oxidická vrstva na jeho povrchu, ktorá sa tvorí v dôsledku vysokej afinity titánu ku kyslíku.

Biokompatibilné vlastnosti titánu a jeho zliatin sa hodnotia okrem mechanických vlastností aj z hľadiska interakcie povrchu s tkanivom, pričom je možné pozitívne usmerniť biologickú reakciu hostiteľského tkaniva. Na rozhraní povrchov implantát – tkanivo je najdôležitejším procesom oseointegrácie, v rámci ktorého dochádza k mnohým molekulárnym a bunkovým dejom, kedy vzniká priame prepojenie medzi implantátom a tkanivom. Výsledkom úspešnej oseointegrácie je obrastenie implantátu tkanivom a začlenenie implantátu do kosti (Hanawa 2019).

Zlepšenie biokompatibilných vlastností materiálu a podpora oseointegrácie titánových biokompatibilných materiálov boli riešené v rámci dizertačnej práce.

1 Prehľad súčasného stavu riešenej problematiky

V priebehu jednotlivých fáz vývoja zdravotníckych pomôcok, alebo implantátov je nevyhnutné dôkladne charakterizovať vlastnosti použitých materiálov. Objemové vlastnosti materiálov určujú mechanické a fyzikálne vlastnosti. Mechanické vlastnosti musia spĺňať kritériá pre dlhodobú aplikáciu v prostredí živého organizmu, v ktorom musia odolávať cyklickej záťaži a namáhaniu. Naopak, chemické vlastnosti materiálu majú vplyv na jeho stabilitu, biokompatibilitu a reakciu organizmu. Povrchové vlastnosti biomateriálov môžu vyvolávať komplexné procesy bunkovej adhézie. Jedná sa o rôzne procesy hojenia rán, makromolekulovú adsorpciu, ako aj adhéziu buniek, proliferáciu a diferenciáciu. Funkcionalizáciou povrchov je možné riadiť nielen morfológiu buniek, ale aj ich reakcie. Medzi dôležité vlastnosti povrchov patria chemické zloženie povrchu, morfológia povrchu a povrchová drsnosť, náboj a energia povrchu (Metwally a Stachewicz 2019). Povrchy implantátov sa vo všeobecnosti modifikujú za účelom zlepšenia oseointegrácie, podpory interakcie na rozhraní implantát - tkanivo a optimalizácie mechanických vlastností (Bauer et al. 2013).

Technologické procesy využívané na zmenu fyzikálno-chemických vlastností povrchov materiálov možno rozdeliť do dvoch hlavných skupín na aditívne a subtraktívne. Medzi aditívne technológie modifikácie povrchov biomateriálov patrí plazmové striekanie, povlaky vyhotovené technológiou fyzikálnej depozície z pár (PVD), naprašovanie, trenie povrchu s premiešaním, CVD povlaky, anodická oxidácia. Medzi subtraktívne technológie patria obrábanie abrazívnym lúčom, chemické obrábanie, elektrochemické obrábanie, obrábanie laserovým zväzkom. Uvedenými technológiami je možné vytvárať nové povrchy implantátov s kontrolovanými vlastnosťami na mikro- alebo nanometrickej úrovni. Napriek intenzívnemu výskumu našlo širšie uplatnenie iba niekoľko technológií, konkrétne obrábanie abrazívnym lúčom, chemické obrábanie a ich vzájomná kombinácia, anodizácia a modifikácia pomocou laserového zväzku (Dhaliwal et al. 2019; Mandracci et al. 2016).

Laserové obrábanie je progresívnou bezkontaktnou technológiou založenou na premene svetelnej energie na energiu tepelnú, ktorá spôsobuje intenzívny lokálny ohrev obrábaného materiálu (10^4 °C). Princípom je termálny mechanizmus úberu materiálu. Kinetická energia fotónov sa pri dopade na povrch materiálu mení na tepelnú a dochádza k zahrievaniu, taveniu, odparovaniu a ablácii materiálu. Komerčne používané, laserom textúrované sú napr. dentálne implantáty LaserLok®.

2 Ciele dizertačnej práce

Hlavné ciele výskumu povrchu grafit – titánového kompozitu po laserovom mikroobrábaní boli zadané nasledovne:

- identifikovať vplyv jednotlivých parametrov procesu laserového mikroobrábania (hustota energie, celkové množstvo energie vnesenej do jednotkového objemu materiálu, druh pracovného prostredia) na sledované výstupné vlastnosti obrobeného povrchu (topografia, drsnosť, chemické a fázové zloženie),
- nájsť vhodnú kombináciu vstupných parametrov laserového mikroobrábania, ktorou by bolo možné na povrchu vytvoriť súbor dopĺňajúcich sa povrchových vlastností podporujúcich biokompatibilitu a oseointegráciu grafit – titánového kompozitného materiálu.

3 Metodika výskumu

Metodika práce bola zvolená s ohľadom na dosiahnutie hlavných cieľov. Výskum bol rozdelený do piatich fáz:

1. štúdium vlastností grafit - titánového kompozitu.
2. návrh plánu experimentu.

Začínajú sa vedecké predpoklady, ktoré sa experimentálne overovali:

- Vhodnou kombináciou energetických a kinematických parametrov laserového mikroobrábania nových biokompatibilných materiálov na báze práškovej metalurgie je možné dosiahnuť komplex špecifických vlastností obrobeného povrchu, podporujúcich oseointegračné procesy.
- Vyššie množstvo tepla, odovzdané laserovým zväzkom do jednotkového objemu materiálu obrobku - určované kombináciou parametrov (stredný vyžiarený výkon laserového zdroja, rýchlosť pohybu laserového zväzku, pulzná frekvencia a pričné prekrytie laserových

pulzov) – má nelineárny vplyv na zmeny funkčných vlastností povrchov Ti implantátov na báze PM.

- Vhodnou kombináciou tepelných pomerov v mieste úberu materiálu a použitých asistenčných plynov je možné dosiahnuť chemické a fázové zloženie povrchovej vrstvy obrobenej plochy, podporujúce biokompatibilné vlastnosti povrchu.

3. realizácia laserového mikroobrábania vzoriek na vzduchu a v ochrannej atmosfére.

4. analýza obrobených povrchov po laserovom mikroobrábaní.

Skúmali sa parametre drsnosti, ktoré bližšie špecifikovali morfológiu povrchu. Vyhodnocované boli amplitúdové parametre - stredná aritmetická hodnota absolútnych odchýlok profilu (Ra), miera asymetrie hustoty rozdelenia odchýlok profilu (Rsk), miera špicatosti hustoty rozdelenia odchýlok profilu (Rku), amplitúdové parametre pre výstupky a priehlbiny – najväčšia výška výstupku profilu (Rp), najväčšia hĺbka priehlbiny profilu (Rv), stredná hodnota výšok prvkov profilu (Rc), amplitúdové parametre rozstupu - stredná šírka prvku profilu (RSm).

Chemické zloženie sa zisťovalo energiovo – disperznou rtg. (EDS) analýzou. Na základe EDS analýzy sa na vybraných povrchoch realizovala rtg. difrakčná analýza fázového zloženia. Na základe zistení z analýz boli vybrané určité kombinácie parametrov, ktoré sa použili pri obrábaní vzoriek na testy biokompatibility. Testami biokompatibility sa zisťovalo množstvo, vitalita a rast mezenchymálnych kmeňových buniek na obrobených povrchoch.

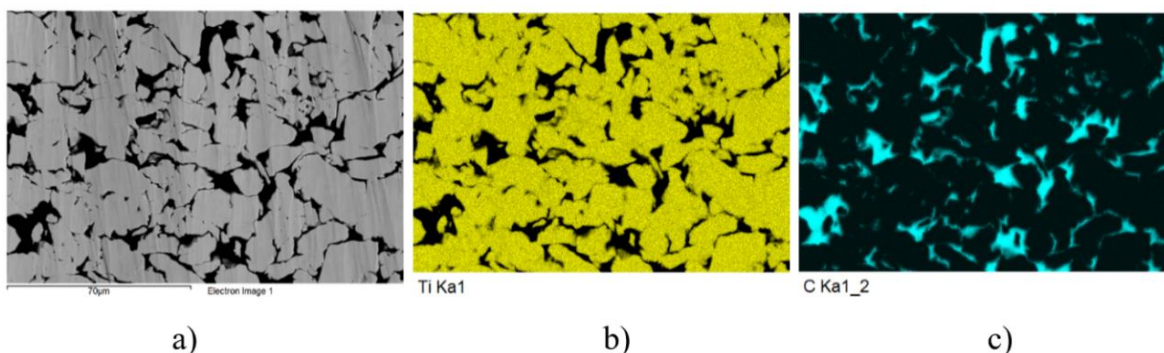
5. štatistická analýza nameraných dát a grafické spracovanie výsledkov, zhodnotenie výsledkov a prínosov.

3.1 Experimentálny materiál

Skúmaným materiálom bol práškovou metalurgiou vyrobený biokompatibilný titánový kompozit, ktorého výroba je menej nákladná v porovnaní s odlievaným titánom, je ľahší, má nižšiu hustotu a má vhodnejšie biokompatibilné vlastnosti.

Experimentálny materiál pozostával z titánovej matrice a 15 obj. % grafitových vločiek. Titánovú maticu tvoril prášok čistého titánu vyrobený HDH metódou (Kimet Special Metal Precision Casting Co., Ltd., Čína). Do tohto prášku bola zakomponovaná výstuž v podobe grafitových vločiek s 99,9 % čistotou. Veľkosť častíc HDH Ti prášku sa pohybovala pod 32 μm . Grafitové vločky mali priemernú veľkosť častíc 16 μm s pomerom strán vločiek 0,1.

Zmes tvorená HDH Ti práškom a grafitovými vločkami bola izostaticky lisovaná za studena pri tlaku 200 MPa. Ďalej sa vložila do hliníkového držiaka a metódou pretlačovania za tepla vo vákuu pri tlaku 500 MPa a teplote 450 - 470°C sa zmes zhutnila na konečnú hustotu 4,1 – 4,15 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ s pórovitosťou 0-2 %. Zložky zmesi počas lisovania pri nízkych teplotách vzájomne nereagovali. Štruktúra základného materiálu je zdokumentovaná na obr. 1 a). Mapa rozloženia prvkov zobrazuje usporiadanie titánového prášku, tvoreného α - Ti (obr. 1 b) a grafitových vločiek (obr. 1 c) v základnom materiáli.



Obr. 1 Mapa rozloženia prvkov a) analyzovaný povrch po leštení iónovým zväzkom; b) mapa rozloženia titánu (žltá); c) mapa rozloženia grafitu (tyrkysová)

Priemerná hodnota mikrotvrdoosti finálneho grafit – titánového kompozitu bola po 6 meraniach 203,82 HV_{0,5}. Zistené boli hodnoty nanotvrdoosti ($H_{IT} = 3,31 \pm 0,88$ GPa) a nanoindentačného modulu pružnosti ($E_{IT} = 96,83 \pm 25,74$ GPa). Namerané hodnoty Youngovho modulu pružnosti sú nižšie v porovnaní s odlievanými titánovými zliatinami (napr. modul pružnosti Ti-6Al-4V v žíhanom stave je 113,8 GPa; modul pružnosti kortikálnej kosti je 17 – 20 GPa), čo tiež zlepšuje biokompatibilné vlastnosti tohto materiálu.

3.2 Laserové mikroobrábanie

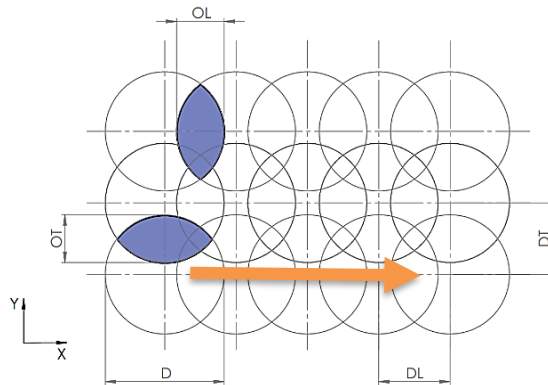
Následne bol vytvorený plán experimentu, v ktorom boli definované vstupné parametre laserového mikroobrábania s cieľom sledovať vplyv druhu pracovného prostredia a zmeny tepelnej energie vnesenej do materiálu na vybrané charakteristiky integrity obrobeného povrchu. Na základe hodnôt energie vnesenej do materiálu E_T bolo zadefinovaných 6 kombinácií vstupných parametrov laserového mikroobrábania, ktoré sú uvedené v tab. 1. Kombinácie parametrov boli rovnaké pre obrábanie v oboch pracovných prostrediach, teda pre obrábanie na vzduchu a pre obrábanie v argónovej ochrannnej atmosfére (spolu 12 obrobených plôch). Pre obrábanie v argónovej atmosfére bol určený konštantný prietok argónu 10 l. min⁻¹.

Tab. 1 Vstupné parametre laserového mikroobrábania grafit – titánového kompozitu

Vzorka	f [kHz]	v_s [mm.s ⁻¹]	D_T [µm]	D_L [µm]	E_D [mJ/mm ²]	E_T [mJ]
1	20	2000	10	100		0,5
2	20	1000	10	50	1,0186	1
3	100	1000	10	10		5
4	100	2000	10	20		12,5
5	100	1000	10	10	5,093	25
6	100	50	10	0,5		500

Vzorky boli valcového tvaru s priemerom 25 mm a výškou 10 mm, obrobené plochy mali štvorcový tvar s dĺžkou strany 7 mm. Pre všetky vzorky bola zvolená stratégia krížového šrafovania. Laserový zväzok sa pri obrábaní prvej vrstvy pohyboval pozdĺž osi x a druhá vrstva bola obrábaná skenovaním povrchu v smere kolmom na prvú vrstvu, pozdĺž osi y . Schematické znázornenie pulzného prekrytia je

na obr. 2. Rozstup dráh predstavujúci vzdialenosť stredov dvoch po sebe nasledujúcich pulzov je v smere pohybu laserového zväzku označený ako laterálna vzdialenosť pulzov D_L a transversné posunutie laserového zväzku je označené ako transversná vzdialenosť pulzov D_T .



Obr. 2 Schéma pulzného prekrytia pri laserovom mikroobrábaní; šípka predstavuje smer pohybu laserového zväzku

Vzorky grafit – titánového kompozitu boli obrábané na 5-osovom laserovom obrábacom centre Lasertec 80 Shape od spoločnosti DMG Mori, v Centre excelentnosti 5-osového obrábania MTF STU. Toto zariadenie disponuje vláknovým yterbiovým pulzným nanosekundovým laserom s vlnovou dĺžkou 1064 nm. Distribúcia energie v priečnom reze laserového zväzku má Gaussovo rozloženie (mód TEM_{00}). Priemer laserového zväzku je 50 μm . Dĺžka trvania jedného pulzu je 120 ns.

3.3 Metódy výskumu vlastností povrchu grafit – titánového kompozitu

Z pohľadu integrity obrobenej plochy boli analyzované nasledovné vlastnosti:

- Morfológia a topografia povrchu, výskyt trhlín, priehlbín, zhlukov materiálu, vzniknuté póry a dutiny, stopy dráh laserového zväzku a množstvo rozstreknutého pretaveného materiálu pozdĺž dráh laserového zväzku. Tieto vlastnosti sa skúmali rastrovacím elektrónovým mikroskopom (SEM analýza) pri zväčšeniach od 50 x do 10 000 x.
- Amplitúdové parametre drsnosti povrchu R_a , R_c , výškové parametre R_p , R_v , charakteristiky šikmosti R_{sk} a špicatosti R_{ku} , parameter rozstupu R_{Sm} , profil povrchu, vzájomná vzdialenosť výstupkov na povrchu. Merania drsnosti sa realizovali kontaktnými metódami merania drsnosti, v súlade s normou STN EN ISO 4287.
- Plošné parametre drsnosti povrchu a 3D zobrazenie povrchu boli snímané konfokálnym mikroskopom (LSM analýza) v súlade s normou ISO 25178.

Z pohľadu chemických zmien obrobeného povrchu boli analyzované nasledujúce vlastnosti:

- zmeny štruktúry, chemicko-tepelné zmeny, chemická skladba povrchu. Za týmto účelom sa využil rastrovací elektrónový mikroskop doplnený energiovo-disperzným rtg. analyzátorom (EDS) – plošná a bodová energiovo- EDS analýza,
- fázové zloženie povrchu a typy vzniknutých oxidov boli analyzované štruktúrna analýza bola realizovaná röntgenovým difraktometrom (rtg. difrakčná analýza)

Z pohľadu biokompatibility povrchu sa hodnotili fluorescenčnými metódami:

- metabolická aktivita ľudských mezenchymálnych kmeňových buniek (hMSC)
- schopnosť rastu a diferenciácie hMSC a ich morfológia
- osteogénna diferenciácia hMSC

4 Vyhodnotenie experimentálnych prác

Po laserovom mikroobrábaní vzoriek grafit – titánového kompozitu nasledovala analýza 12 obrobených plôch. Výsledky boli vyhodnocované z dvoch hľadísk. Prvým bola analýza vlastností vzoriek obrábaných v rovnakom pracovnom prostredí so stúpajúcou energiou vnesenou laserovým zväzkom do materiálu E_T . Vlastnosti boli hodnotené aj z hľadiska vplyvu prostredia, kde boli porovnávané vzorky obrábané vždy pri rovnakej energii E_T dodávanej do materiálu ale v rozdielnom prostredí. Na základe druhu pracovného prostredia boli vzorky označené: V – vzduch – modrá farba, A - argónová ochranná atmosféra – zelená farba. Označenie vzoriek je uvedené v tab. 2.

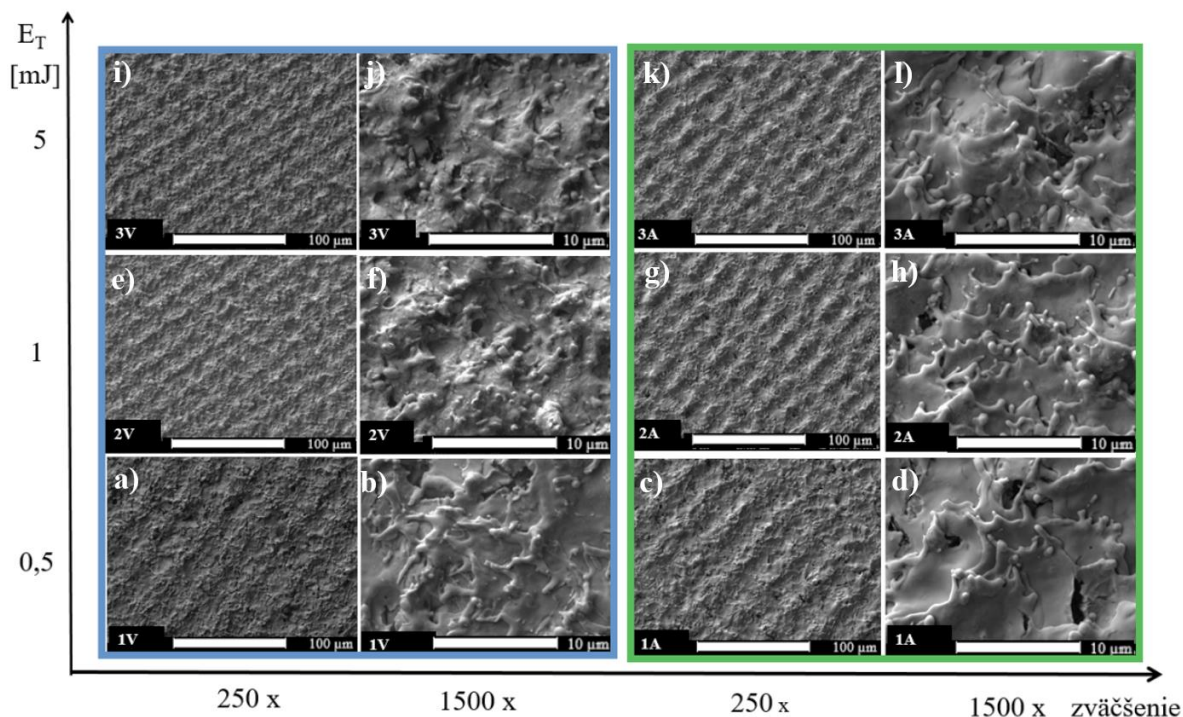
Tab. 2 Označovanie vzoriek v experimentálnej časti práce

E_T [mJ]	0,5	1	5	12,5	25	500
Vzorky obrábané na vzduchu	1V	2V	3V	4V	5V	6V
Vzorky obrábané v Ar atmosfére	1A	2A	3A	4A	5A	6A

4.1 Vyhodnotenie morfológie povrchu grafit – titánového kompozitu po laserovom mikroobrábaní

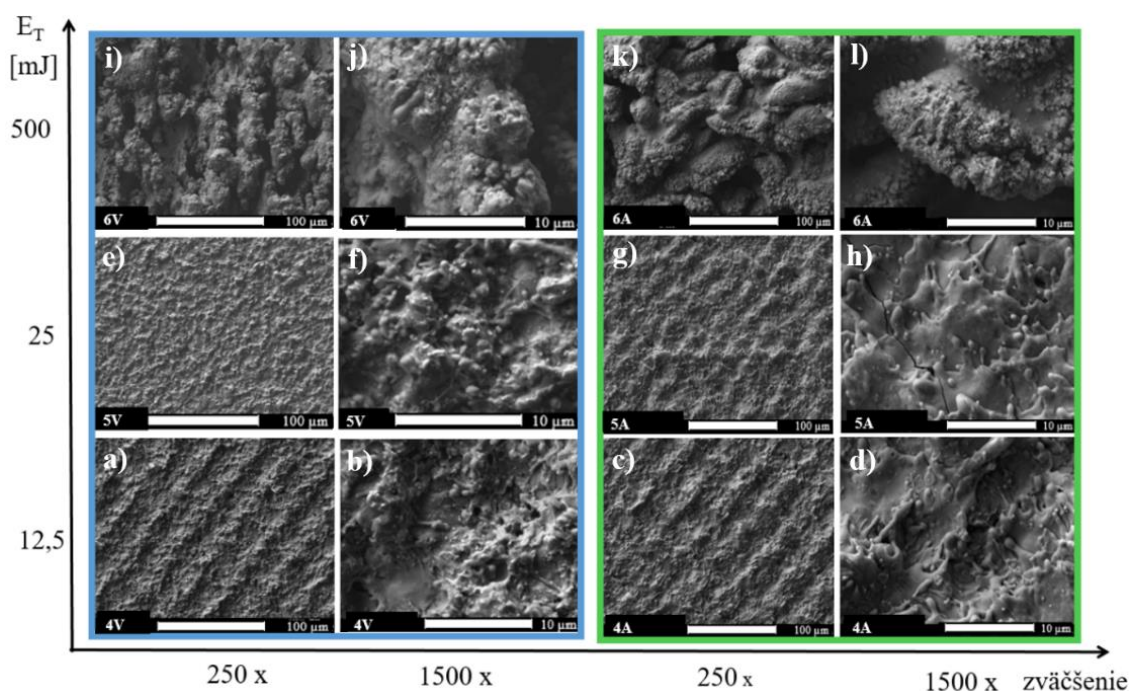
Obrobený povrch bol pri zväčšení 250 x podobný pre všetky povrchy obrábané na vzduchu (obr. 3 a) e) i); obr. 4 a)) aj v argóne (obr. 3 c) g) k); obr. 4 c)) od minimálnej hodnoty $E_T = 0,5$ mJ až po hodnotu $E_T = 12,5$ mJ. Na všetkých povrchoch boli zreteľné dráhy laserového zväzku. Na povrchoch bola prítomná mriežková textúra, pričom pri 250 x zväčšení neboli viditeľné žiadne výrazné nepravidelnosti. Šírky jednotlivých výstupkov boli pre vzorky 2A, 3A, 3V (obr. 3 g) k) i)) približne 22 μm , pre ostatné vzorky 1V, 1A, 2V, 4V, 4A (obr. 3 a) c) e), obr. 4 a) c)) približne 33 až 40 μm .

Pozorovanie povrchu pri 1500 x zväčšení bolo možné na základe morfológie stuhnutého materiálu rozdeliť podľa hustoty energie E_D . Prvú skupinu tvorili vzorky, obrábané pri hustote energie $E_D = 1,086$ $\text{mJ}\cdot\text{mm}^{-2}$ (E_T 0,5; 1; 5 mJ) – 1V, 1A, 2V, 2A, 3V, 3A (obr. 3 b) d) f) h) j) l)). Pri porovnaní vzoriek 1V, 2V, 3V pri 1500 x zväčšení (obr. 3 b) f) j)) bolo zrejmé, že pri najnižšej $E_T = 0,5$ mJ (obr. 3 b)) sa na povrchu pretavili a stuhli len tenšie vrstvy materiálu. Pri $E_T = 1$ mJ (obr. 3 f)) sa začali tvoriť priehlbiny a výstupky s neusporiadane stuhnutými mikroobjemami materiálu. Pri $E_T = 5$ mJ (obr. 3 j)) vznikala morfológia, kde boli stále stuhnuté vymrštené časti materiálu, povrch mal zrnitú štruktúru. Na rozdiel od obrábania na vzduchu, pri obrábaní v argóne tuhol materiál vo forme zaoblených kvapôčkovitých štruktúr. Jednotlivé vrstvy rozstrekutého roztaveného materiálu vo veľmi krátkom čase stuhli prekrývajúc sa, pričom vznikli vyvýšeniny a odhalili sa póry materiálu. Na povrchu bolo možné pozorovať aj častice globulárneho tvaru, ktoré sú náhodne rozmiestnené. Stuhnuté zaoblené výčnelky a kvapôčky majú šírku okolo 1 μm . Povrchy obrábané v argóne (obr. 3 d) h) l)) sú podobné napriek zmene energie E_T . Na povrchu sú stuhnuté vymrštené vrstvičky materiálu stuhnuté v tvare rozstrelu s oblými okrajmi. Na povrchu 1A (obr. 3 d)) sú viditeľné póry materiálu.



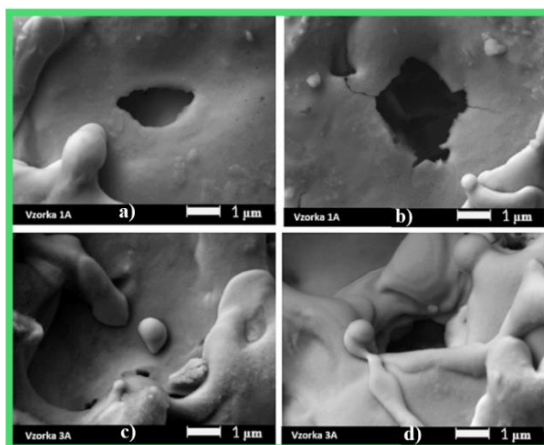
Obr. 3 Porovnanie SEM snímok povrchov obrábaných pri hustote energie $E_D = 1,086 \text{ mJ}\cdot\text{mm}^{-2}$
a: a) na vzduchu, $E_T = 0,5 \text{ mJ}$, zv.250x; b) na vzduchu, $E_T = 0,5 \text{ mJ}$, zv.1500x; c) v argóne, $E_T = 0,5 \text{ mJ}$,
zv.250x; d) v argóne, $E_T = 0,5 \text{ mJ}$, zv.1500x; e) na vzduchu, $E_T = 1 \text{ mJ}$, zv.250x; f) na vzduchu, $E_T = 1 \text{ mJ}$,
zv.1500x; g) v argóne, $E_T = 1 \text{ mJ}$, zv.250x; h) v argóne, $E_T = 1 \text{ mJ}$, zv.1500x; i) na vzduchu, $E_T = 5 \text{ mJ}$,
zv.250x; j) na vzduchu, $E_T = 5 \text{ mJ}$, zv.1500x; k) v argóne, $E_T = 5 \text{ mJ}$, zv.250x; l) v argóne, $E_T = 5 \text{ mJ}$,
zv.1500x

Druhú skupinu vzoriek charakteristickú rozdielnou morfológiou pri 1500 x zvážení tvorili vzorky obrábané pri hustote energie $E_D = 5,093 \text{ mJ}\cdot\text{mm}^{-2}$ (E_T 12,5; 25; 500 mJ) – 4V, 4A, 5V, 5A, 6V, 6A (obr. 4 b) d) f) h) j) l)). Na týchto vzorkách boli pozorované hlbšie priehlbiny, čo sa neskôr dokázalo hodnotou R_v v dôsledku väčšieho množstva úberu materiálu pri vyšších hodnotách energetických parametrov E_D aj E_T . Na povrchu vzorky 5A (obr. 4 h)) boli pozorované dlhé trhlíny. Povrchy vzoriek 6V (obr. 4 j)) a 6A (obr. 4 l)) mali lupienkovú štruktúru tvorenú husto usporiadanými nerovnosťami. Priehlbiny boli hlboké a úzke, výstupky zaoblené. Na snímkach je viditeľný rozdiel medzi vzorkami obrábanými na vzduchu a v argóne, avšak okrem trhlín na vzorke 5A pri vzájomnom porovnaní vzoriek 4V – 4A (obr. 4 b) – d)), 6V – 6A (obr. 4 j) – l)) mali povrchy podobnú morfológiu.



Obr. 4 Porovnanie SEM snímok povrchov obrábaných pri hustote energie $E_D = 5,093 \text{ mJ}\cdot\text{mm}^{-2}$
 a: a) na vzduchu, $E_T = 12,5 \text{ mJ}$, zv.250x; b) na vzduchu, $E_T = 12,5 \text{ mJ}$, zv.1500x; c) v argóne, $E_T = 12,5 \text{ mJ}$, zv.250x; d) v argóne, $E_T = 12,5 \text{ mJ}$, zv.1500x; e) na vzduchu, $E_T = 25 \text{ mJ}$, zv.250x; f) na vzduchu, $E_T = 25 \text{ mJ}$, zv.1500x; g) v argóne, $E_T = 25 \text{ mJ}$, zv.250x; h) v argóne, $E_T = 25 \text{ mJ}$, zv.1500x; i) na vzduchu, $E_T = 500 \text{ mJ}$, zv.250x; j) na vzduchu, $E_T = 500 \text{ mJ}$, zv.1500x; k) v argóne, $E_T = 500 \text{ mJ}$, zv.250x; l) v argóne, $E_T = 500 \text{ mJ}$, zv.1500x

Na vzorkách 1A a 3A (obr. 5) sa pri pozorovaní povrchu pri 7000x zväčšení zistila prítomnosť pórov s približnou veľkosťou $1 \mu\text{m}$. Výnimočne sa vyskytovali póry s trhlinami po obvodu (obr. 5 b)). Trhliny mohli byť iniciované vysokou rýchlosťou ohrevu a následným ochladením, čím vznikol vysoký teplotný gradient. Póry s týmito rozmermi sú vhodné z hľadiska biokompatibility materiálu.



Obr. 5 SEM snímky povrchov vzoriek obrábaných v argóne pri 7000x zväčšení: a) pór, vzorka 1A, $E_T = 0,5 \text{ mJ}$; b) pór s trhlinami, vzorka 1A, $E_T = 0,5 \text{ mJ}$; c) pretavená dutina, vzorka 3A, $E_T = 5 \text{ mJ}$; d) pór s pretavenými vystúpenými okrajmi, vzorka 3A, $E_T = 5 \text{ mJ}$

4.2 Vyhodnotenie parametrov drsnosti povrchu grafit – titánového kompozitu po laserovom mikroobrábaní

Všetky charakteristiky drsnosti boli merané v rozsahu základnej dĺžky. Merania boli na každej vzorke opakované 5 x. V tab. 3 a tab. 4 sú uvedené priemerné hodnoty jednotlivých parametrov drsnosti pre vzorky grafit – titánového kompozitu obrábaného na vzduchu so smerodajnými odchýlkami SD.

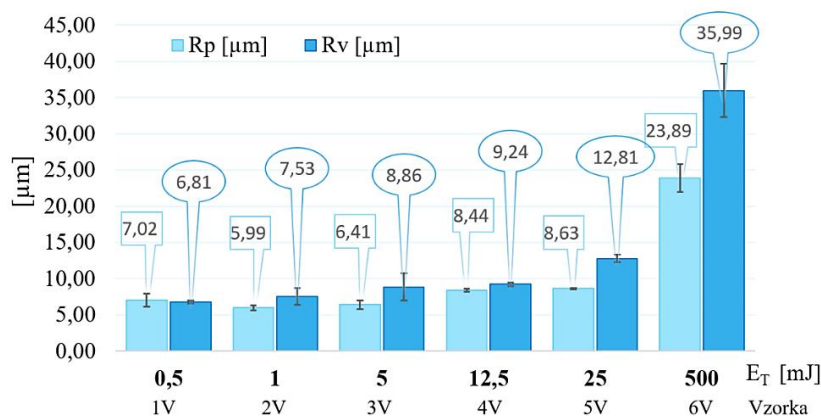
Tab. 3 Hodnoty drsnosti povrchov Ra, Rp a Rv grafit – titánového kompozitu obrábaného na vzduchu

Vzorka	Ra [μm]	SD [\pm]	Rp [μm]	SD [\pm]	Rv [μm]	SD [\pm]
1V	2,30	0,23	7,02	0,89	6,81	0,23
2V	2,03	0,08	5,99	0,36	7,53	1,15
3V	2,18	0,17	6,41	0,60	8,86	1,89
4V	3,38	0,16	8,44	0,21	9,24	0,25
5V	2,92	0,25	8,63	0,06	12,81	0,53
6V	10,34	0,68	23,89	1,92	35,99	3,68

Tab. 4 Hodnoty drsnosti povrchov Rc, RSm, Rsk a Rku grafit – titánového kompozitu obrábaného na vzduchu

Vzorka	Rc [μm]	SD [\pm]	RSm [μm]	SD [\pm]	Rsk [-]	SD [\pm]	Rku [-]	SD [\pm]
1V	8,57	0,59	94,70	10,09	0,14	0,10	2,72	0,04
2V	8,16	0,77	75,60	8,06	-0,24	0,13	2,93	0,35
3V	9,00	1,69	86,83	24,74	-0,27	0,18	3,41	0,86
4V	12,23	0,43	84,93	2,61	-0,04	0,06	2,37	0,15
5V	11,77	0,59	101,87	6,45	-0,35	0,17	4,12	0,59
6V	38,89	3,97	181,40	21,42	-0,36	0,02	2,75	0,10

Na obr. 6 je grafické porovnanie hodnôt Rp a Rv vzoriek obrábaných na vzduchu v závislosti od stúpajúcej energie E_T .



Obr. 6 Grafické spracovanie hodnôt drsností Rp a Rv grafit – titánového kompozitu obrábaného na vzduchu pre vzorky 1V až 6V

Rovnaké amplitúdové parametre drsnosti boli merané aj na povrchoch obrábaných v argónovej ochrannej atmosfére. Povrchy sa obrábali v argóne, so stúpajúcou hodnotou energie vnesenej do materiálu E_T . V tab. 5 sú uvedené priemerné hodnoty pre R_a , R_p a R_v vzoriek od 1A po 6A, v tab. 6 sú uvedené namerané hodnoty pre R_c , R_{Sm} , R_{sk} a R_{ku} .

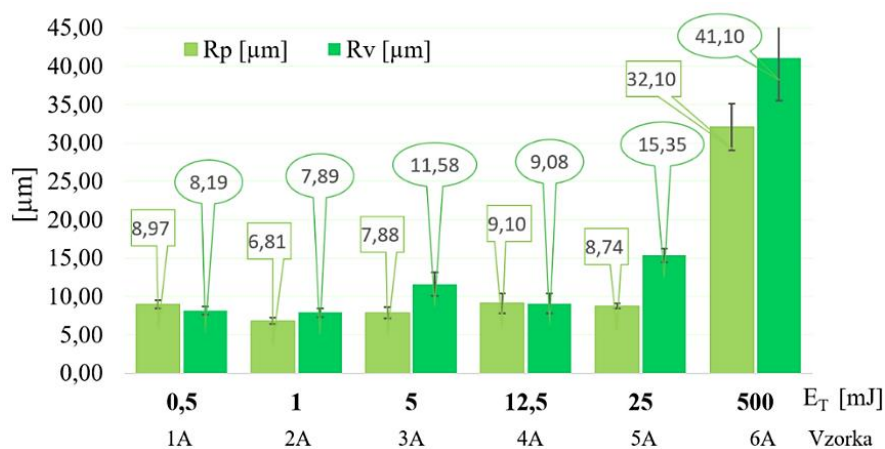
Tab. 5 Hodnoty parametrov drsnosti R_a , R_p , a R_v so smerodajnými odchýlkami pre vzorky 1A až 6A obrábané v argónovej ochrannej atmosfére

Vzorka	R_a [μm]	SD [\pm]	R_p [μm]	SD [\pm]	R_v [μm]	SD [\pm]
1A	2,95	0,16	8,97	0,54	8,19	0,52
2A	2,34	0,13	6,81	0,42	7,89	0,59
3A	2,85	0,08	7,88	0,74	11,58	1,54
4A	2,98	0,45	9,10	1,32	9,08	1,29
5A	3,28	0,25	8,74	0,33	15,35	0,88
6A	13,69	0,84	32,10	3,04	41,10	5,57

Tab. 6 Hodnoty parametrov drsnosti R_c , R_{Sm} , R_{sk} a R_{ku} so smerodajnými odchýlkami pre vzorky obrábané v argónovej ochrannej atmosfére

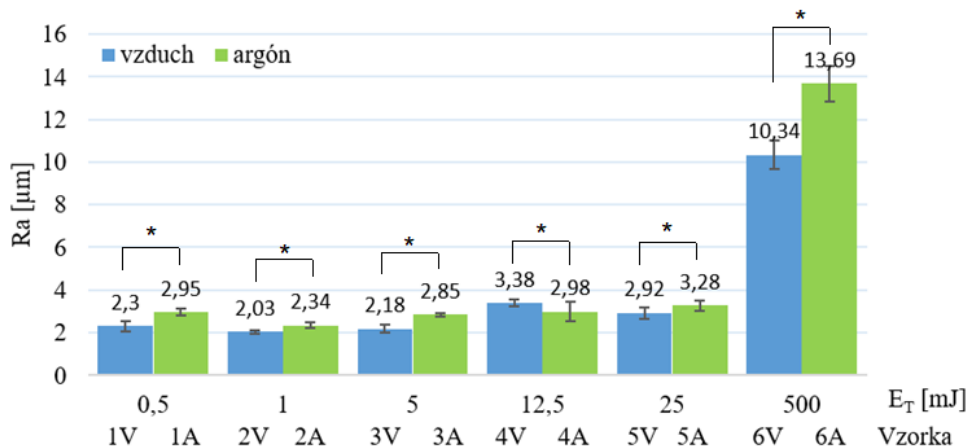
Vzorka	R_c [μm]	SD [\pm]	R_{Sm} [μm]	SD [\pm]	R_{sk} [-]	SD [\pm]	R_{ku} [-]	SD [\pm]
1A	11,05	0,67	91,62	4,39	0,11	0,08	2,57	0,13
2A	9,02	0,61	71,16	3,08	-0,10	0,09	2,73	0,14
3A	11,08	0,27	81,78	3,61	-0,40	0,21	3,34	0,56
4A	11,20	1,84	91,74	6,52	-0,06	0,16	2,78	0,22
5A	13,60	1,01	107,26	12,34	-0,71	0,14	4,46	0,90
6A	53,07	7,18	289,14	85,40	-0,27	0,18	2,65	0,47

Na obr. 7 je porovnanie hodnôt R_p a R_v pre vzorky obrábané v argóne v závislosti od stúpajúcej energie E_T .



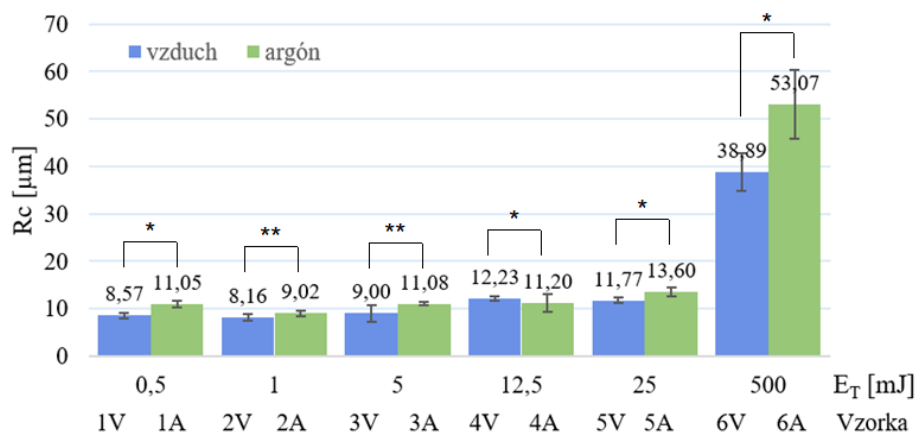
Obr. 7 Hodnoty R_p a R_v pre vzorky 1A až 6A obrábané v argóne

Porovnanie aritmetického priemeru absolútnych hodnôt súradníc Ra pre vzorky, ktoré boli obrábané pri rovnakej celkovej energii vnesenej do materiálu E_T ale v rôznych pracovných prostrediach je na obr. 8. Pracovné prostredie malo štatisticky významný vplyv na hodnotu Ra vzoriek.



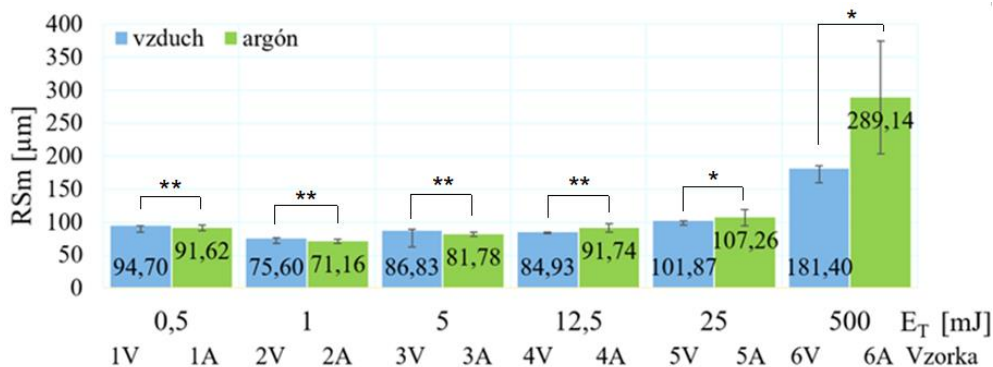
Obr. 8 Porovnanie nameraných hodnôt drsnosti Ra povrchov obrábaných na vzduchu a v argóne; *označuje štatisticky významné rozdiely medzi strednými hodnotami Ra pre porovnávané vzorky

Na obr. 9 sú rovnakým spôsobom vyhodnotené namerané stredné hodnoty výšok prvkov profilu Rc pre všetky vzorky obrábané na vzduchu a v argóne. V tomto prípade nemalo pracovné prostredie významný vplyv na hodnotu Rc pri vzorkách 2V – 2A, 3V – 3A.



Obr. 9 Porovnanie hodnôt Rc pre povrchy obrábané na vzduchu a v argóne; * označuje štatisticky významné rozdiely medzi strednými hodnotami porovnávaných vzoriek, ** označujú štatisticky nevýznamné rozdiely

Stredná šírka prvkov profilu RSm bola vyhodnocovaným amplitúdovým parametrom rozstupu. Na obr. 10 je porovnanie hodnôt RSm pre všetky vzorky, pričom sa sledoval vplyv ochrannej atmosféry. Štatisticky významný sa preukázal iba pri dvoch pároch vzoriek zo šiestich, pri 5V – 5A, 6V – 6A. Dokazuje to, že šírka prvkov profilu je primárne ovplyvňovaná vneseným množstvom energie do materiálu pri laserovom mikroobrábaní.



Obr. 10 Porovnanie hodnôt RSm pre povrchy obrábané na vzduchu a v argóne;

* štatisticky významné rozdiely stredných hodnôt, ** štatisticky nevýznamné rozdiely stredných hodnôt

4.3 Vyhodnotenie chemickej a štruktúrnej analýzy povrchu grafit – titánového kompozitu po laserovom mikroobrábaní

Chemické zloženie bolo merané 3 x na všetkých obrobených povrchoch vzoriek plošnou energiou – disperznou rtg. spektroskopiou (EDS analýza). Detekované prvky vyjadrené v hm. % sú uvedené v tab. 7 pre vzorky obrábané na vzduchu a v tab. 8 pre vzorky obrábané v argóne. Všetky povrchy boli tvorené titánom a uhlíkom – prvkami základného materiálu. Navyše bol na povrchoch detekovaný kyslík, s ktorým titán intenzívne reaguje pri vyšších teplotách za vzniku oxidov. Z hľadiska biokompatibilných vlastností sú oxidy titánu prospešné kvôli reakciám oxidov s hydroxylovými skupinami OH⁻ a minerálnymi fázami kostí, navyše zabezpečujú lepšiu koróznou odolnosť a pasiváciu povrchu implantovaného materiálu.

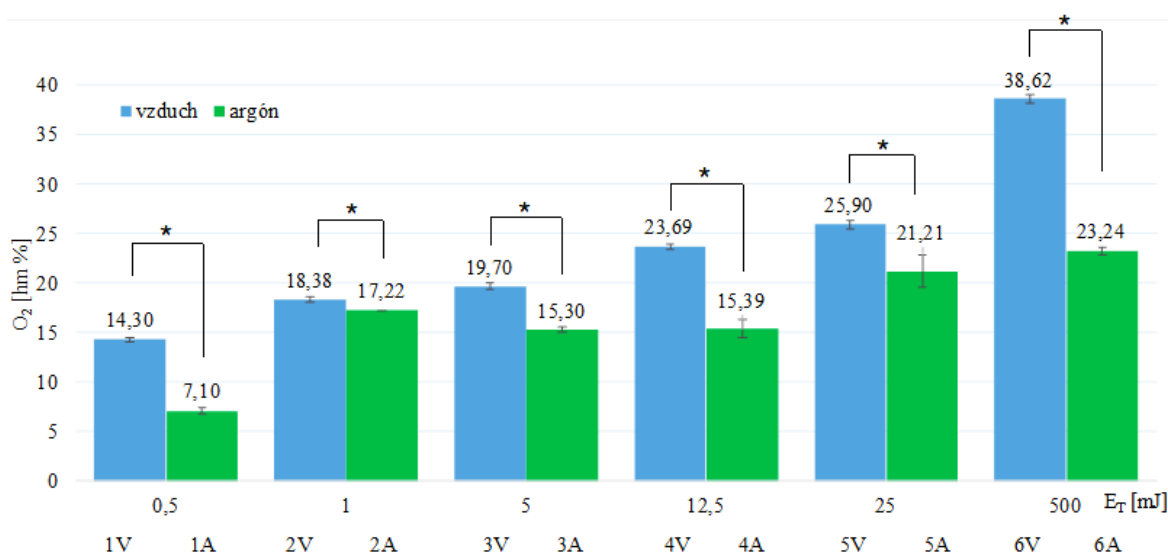
Tab. 7 Chemické zloženie povrchu vzoriek 1V až 6V obrábaných na vzduchu zistené EDS analýzou

Vzorka	Ti [hm. %]	C [hm. %]	O [hm. %]
1V	77,72	7,98	14,30
2V	73,28	8,34	18,38
3V	69,22	11,09	19,70
4V	64,63	11,69	23,69
5V	64,39	9,72	25,90
6V	45,6	15,78	38,62

Tab. 8 Chemické zloženie povrchu vzoriek 1A až 6A obrábaných v argóne zistené EDS analýzou

Vzorka	Ti [hm. %]	C [hm. %]	O [hm. %]
1A	84,32	8,58	7,10
2A	72,48	10,30	17,22
3A	75,18	9,52	15,30
4A	76,66	7,95	15,39
5A	68,52	10,26	21,21
6A	67,29	9,47	23,24

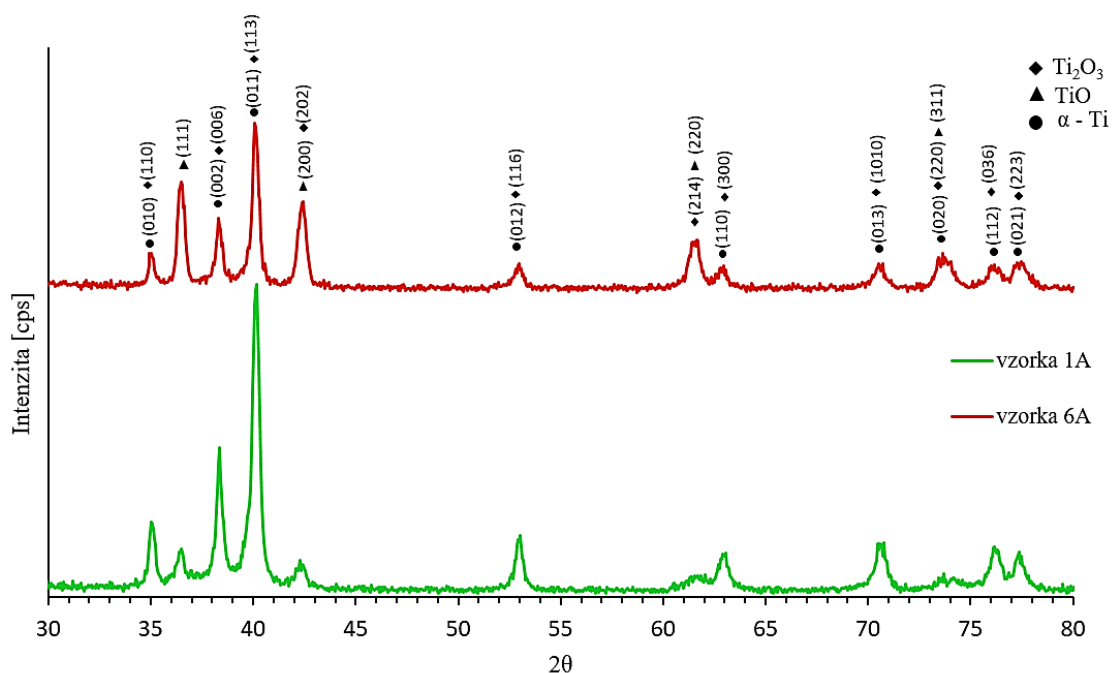
Nakoľko na všetkých vzorkách boli zistené rovnaké chemické prvky, pričom množstvo titánu a uhlíka je dané zložením materiálu, bolo možné štatisticky vyhodnotiť vplyv pracovného prostredia na množstvo kyslíka. Predpokladalo sa, že argónová ochranná atmosféra bude do určitej miery brániť oxidácii titánu, avšak nebolo cieľom úplne potlačiť tvorbu oxidov, ale modifikovať ich typy. Vyhodnocované boli dvojice vzoriek obrábané pri rovnakej vnesenej energii E_T avšak v rôznych prostrediach – vzduch, argón. Vo všetkých prípadoch bol jednocestnou analýzou variantnosti dokázaný štatisticky významný rozdiel stredných hodnôt množstva kyslíka na povrchu medzi vzorkami obrábanými na vzduchu a v argóne. Graficky sú výsledky spracované na obr. 11.



Obr. 11 Grafické spracovanie množstva kyslíka detekovaného na povrchoch vzoriek obrábaných na vzduchu 1V až 6V a v argóne 1A až 6A;

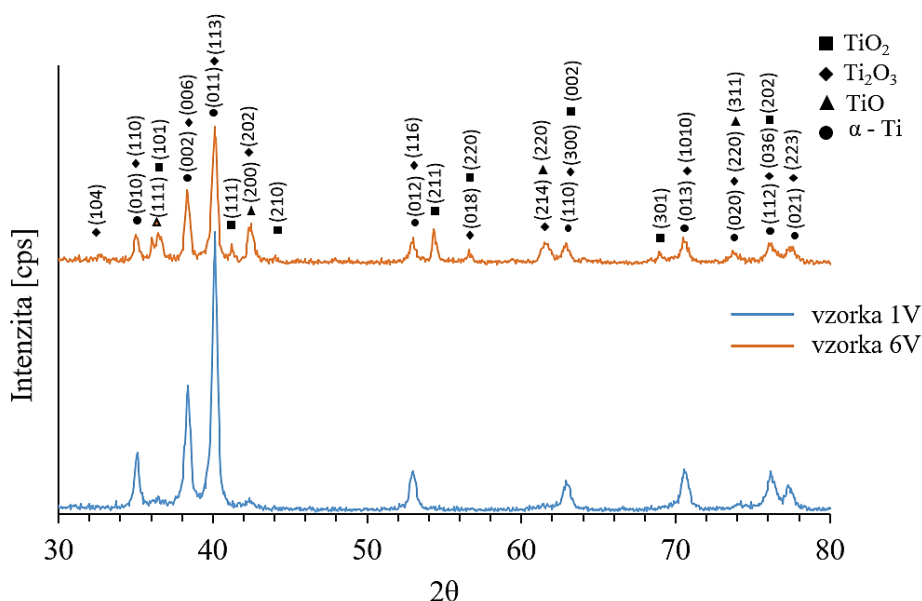
* označuje štatisticky významné rozdiely medzi porovnávanými vzorkami, $p < 0,05$

Röntgenovou difrakčnou analýzou boli pre vzorky obrábané v argóne 1A ($E_T = 0,5$ mJ), 3A ($E_T = 5$ mJ) a 6A ($E_T = 500$ mJ) boli detekované rovnaké typy oxidov, konkrétne Ti_2O_3 , TiO (obr. 12). Oxid titánatý TiO (ICDD 00-002-1196) sa vyznačuje kubickou kryštálovou štruktúrou (priestorová grupa $Fm\bar{3}m$). Parametre základnej bunky sú $a = b = c = 4,235$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Oxid Ti_2O_3 (ICDD 01-071-1047) kryštalizuje v romboedrickom systéme (R-3c, $a = b = 5,125$ Å; $c = 13,957$ Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$).



Obr. 12 Difrakčné spektrá vzoriek obrábaných v argóne, vzorka 1A ($E_T = 0,5$ mJ); vzorka 6A ($E_T = 500$ mJ)

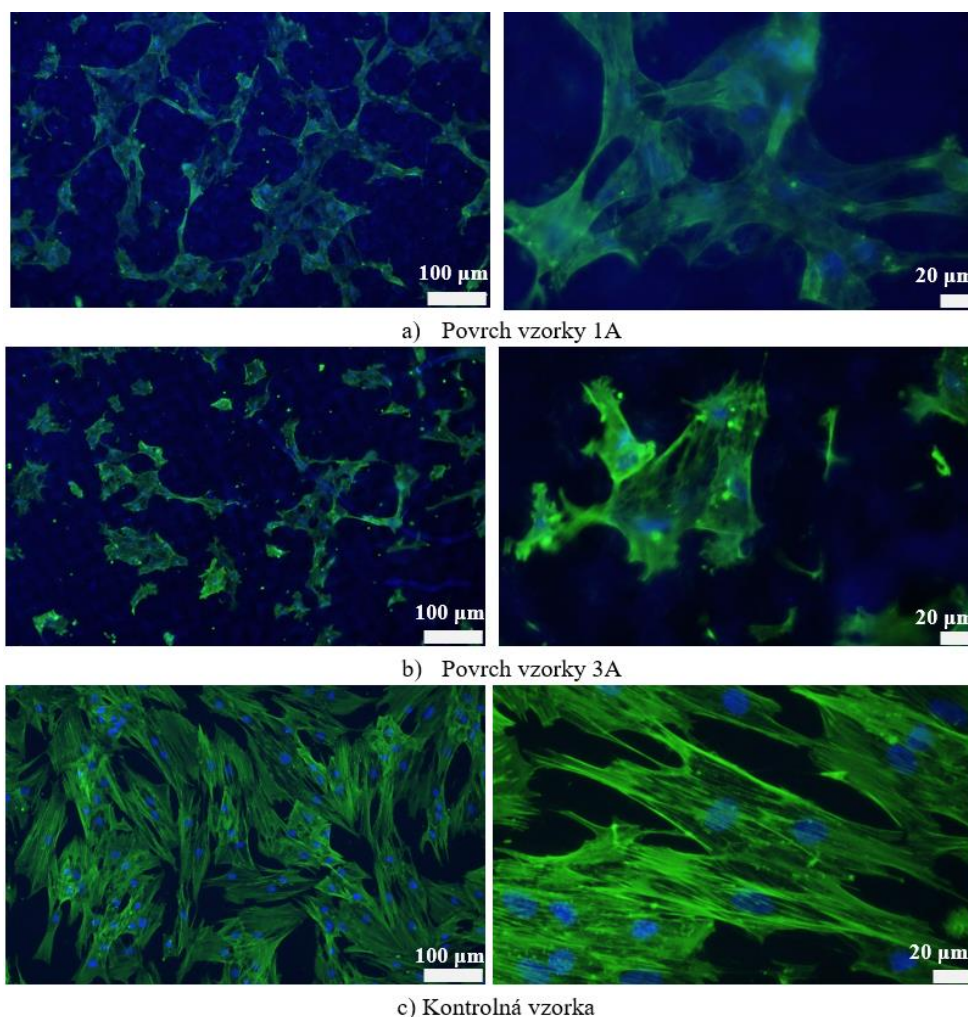
Rtg. analýzou vzoriek 1V ($E_T = 0,5$ mJ) a 6V ($E_T = 500$ mJ) obrábaných na vzduchu bola potvrdená prítomnosť oxidov TiO, Ti_2O_3 navyše v kombinácii s oxidom titaničitým TiO_2 (ICDD 01-072-1148) (obr. 13). Tento rutil kryštalizuje v tetragonálnej sústave (priestorová grupa $P4_2/mnm$, parametre základnej bunky: $a = b = 4,594$ Å, $c = 2,959$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Pri týchto výsledkoch je nutné poznamenať, že spoľahlivá identifikácia konkrétnych typov oxidov je náročná z dôvodu prekryvania ich difrakčných línií a vhodnejšie by bolo využiť identifikáciu oxidov na základe väzieb medzi atómami, čo umožňuje napr. rtg. fotoelektrónová spektroskopia (XPS).



Obr. 13 Difrakčné spektrá vzoriek obrábaných na vzduchu, vzorka 1V ($E_T = 0,5$ mJ); vzorka 6V ($E_T = 500$ mJ)

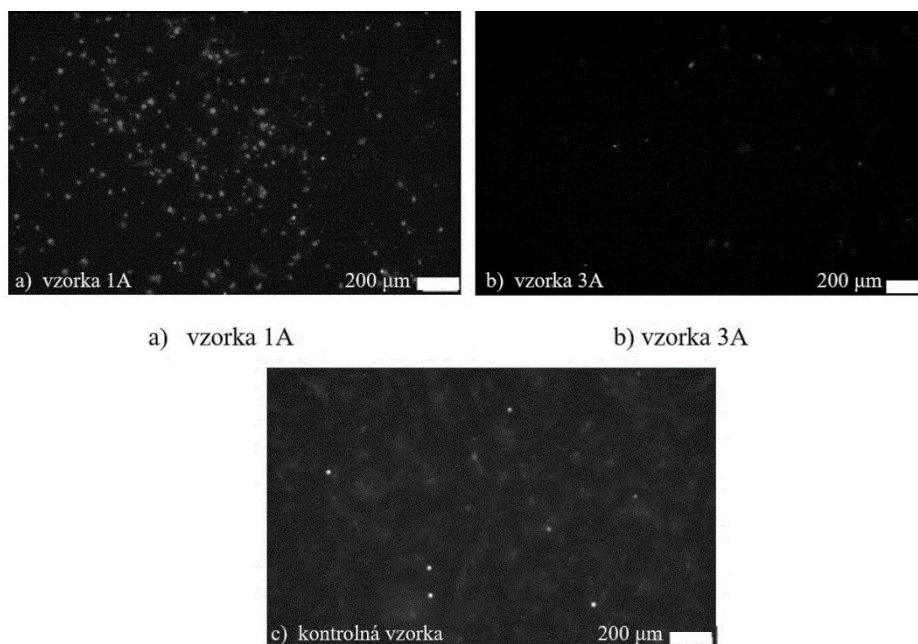
4.4 Vyhodnotenie biokompatibility vybraných povrchov grafit – titánového kompozitu po laserovom mikrobrábaní

Snímky vyhotovené fluorescenčnou mikroskopiou (obr. 14 a) b) c)) potvrdili výsledok metabolickej aktivity buniek, ktorým sa zistilo, že počet buniek na obrobených povrchoch 1A a 3A je menší ako počet buniek na kontrolnej vzorke. Bunky na modifikovaných grafit – titánových povrchoch sa od buniek na kontrolnej vzorke odlišovali morfológiou. Bunky na kontrolnej vzorke boli viac rozptýlené v porovnaní so skúmanými povrchmi. Na povrchoch 1A a 3A rástli tenšie bunky s pomerne dlhými výčnelkami. Je možné konštatovať, že skúmaný materiál spôsobil zmenu morfológie buniek.



Obr. 14 Fluorescenčné snímky hMSC buniek kultivovaných 72 hodín na obrobených povrchoch a) vzorky 1A; b) vzorky 3A grafit – titánového kompozitu; c) kontrolná vzorka; sfarbenie aktínu – zelené, sfarbenie zárodkov – modré

Zaujímavosťou je, že bunky preukazujú odlišnú osteogénnu diferenciacnú schopnosť (obr. 15). Najvyšší fluorescenčný signál z detekcie kostného markera – osteokalcínu, je dokumentovaný v bunkách kultivovaných na vzorke 1A. Tento signál je vyšší ako signál na kontrolnej vzorke, čo naznačuje možné osteoindukčné vlastnosti tohto povrchu.



Obr. 15 Osteogénna diferenciácia kmeňových buniek kultivovaných 14 hodín na obrobených plochách grafit – titánového kompozitu 1A a 3A. Farbenie proti kostnému markeru osteokalcínu.

Mezenchymálne kmeňové bunky inkubované 72 hodín na skúmaných povrchoch grafit – titánového kompozitu vyzerali rovnako na povrchoch vzoriek 1A aj 3A. Po 14 dňoch v osteogénnom diferenciačnom médiu sa preukázala výrazná osteogénna diferenciácia na vzorke 1A obrábaná v argónovej ochrannnej atmosfére pri najnižšej hodnote energie vnesenej do materiálu $E_T = 0,5$ mJ.

5 Záverečná diskusia

Vzhľadom na obmedzené možnosti komerčného uplatnenia laserov s ultrakrátkymi pulzami, jednou z ciest výskumu je hľadanie možností uplatnenia dostupnejších, nanosekundových laserov, čo bolo aj predmetom predkladanej práce, kde sú skúmané vlastnosti povrchu práškovou metalurgiou vyrobeného titánového kompozitu po laserovom mikrobrášaní použitím priemyselného vlákňového nanosekundového lasera s cieľom vytvoriť povrch s vlastnosťami podporujúcimi oseointegračné procesy. Skúmaný bol vplyv celkovej energie vnesenej do materiálu laserovým zväzkom E_T a druh pracovného prostredia na vzniknutú topografiu povrchu, hodnoty amplitúdových parametrov drsnosti a chemické a fázové zloženie povrchu.

Pri interakcii vysokoenergetického laserového zväzku s titánovým povrchom prenikala časť žiarenia cez materiál, časť sa odrazila v dôsledku reflektivity a časť bola materiálom absorbovaná. Fotóny laserového zväzku interagovali s valenčnými elektrónmi atómov tvoriacimi povrch titánu, čím sa narúšal ich rovnovážny stav (Grabowski et al. 2021). Tepelnou difúziou sa energia prenášala elektrónmi ďalej do kryštálovej mriežky čím sa materiál zahrieval a zároveň rástol počet voľných iónov, teda rástol koeficient absorpcie titánu, čo sa prejavilo zväčšením objemu taveniny. V prípade grafit – titánového kompozitu je pravdepodobné, že väčšina energie laserového zväzku bola materiálom absorbovaná vzhľadom na porézny povrch tvorený nespekanými časticami práškov a prítomnosť grafitu. Vysoká miera absorpcie energie sa prejavila morfológiou obrobených povrchov, kde sú zreteľné dráhy pohybu

laserového zväzku s drážkami po odparenom materiáli a vystúpenými okrajmi drážok ktoré vznikli v dôsledku transversného posunutia pulzných dráh s konštantnou hodnotou 10 μm .

Medzi povrchom v mieste dopadu laserového zväzku a objemom materiálu vznikal veľký teplotný gradient (10^6 K/cm^2), ktorý menil termokapilárne toky na povrchu. Do roztavenej vrstvy titánu difundovali ľahké prvky z atmosféry, najmä O, C a N. Rovnaký jav pozoroval aj Lavisse et al. (2009). Na povrchoch grafit – titánového kompozitu bola EDS analýzou zistená len prítomnosť O a C, pričom hm. % uhlíka zodpovedalo približnému množstvu grafitových vločiek v základnom materiáli, čím sa vylúčili reakcie s uhlíkom z okolia. S väčším množstvom energie vnesenej do materiálu, teda so zvyšujúcou sa teplotou a väčším množstvom pretaveného materiálu zhluky oxidov rástli a menila sa štruktúra oxidickej vrstvy (Antończak et al. 2015).

Braga et al. (2007) detekovali na povrchu titánu pri hustotách energie od 18,7 do 205 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ α - Ti, β - Ti, Ti_6O , Ti_3O a TiO . V prípade povrchu grafit titánového kompozitu bolo detekovaných menej typov oxidov. Povrchy grafit – titánového kompozitu obrábané na vzduchu boli tvorené α - Ti, TiO , TiO_2 a Ti_2O_3 . Po obrábaní v argóne boli na vzorkách prítomné α - Ti, TiO a Ti_2O_3 .

Po obrábaní vznikla vlnitá periodická štruktúra tvorená hlbšou stopou prechodu laserového zväzku, kde dochádzalo k odparovaniu materiálu. Trajektória pohybu laserového zväzku bola lemovaná po stranách neodpareným a naakumulovaným stuhnutým materiálom. V prípade krížovej stratégie laserového mikroobrábania je táto morfológia charakteristická, avšak je možné ju modifikovať zmenou parametrov obrábania, čo bolo predmetom prác Fasasiho et al. (2009) a Gittensa et al. (2011).

Pozorovaním pri zväčšeniach nad 500 x bolo zistené, že energia vnesená do materiálu vypočítaná z laterálnej vzdialenosti pulzov ovplyvnila morfológiu aj drsnosť povrchov. Na vzorkách obrábaných na vzduchu bola pozorovaná morfológia pozostávajúca vo všetkých prípadoch z vymrštených vrstiev materiálu stuhnutých po vrstvách. Objemy vymrštenej taveniny tuhli náhodne rôznymi smermi, na všetkých povrchoch boli detekované mikrotrhliny. Okrem vzorky 1V mali všetky vzorky hodnoty R_{sk} záporné, blížiacie sa k 0, čo potvrdilo aj viac priehlbín prítomných na povrchoch. S rastúcou energiou vnášanou do materiálu sa mierne zvyšoval aritmetický priemer prvkov profilu R_a , hĺbka najhlbšej priehlbiny R_v aj šírka prvkov profilu R_{Sm} . Od zväčšenia 1500 x boli miestami viditeľné zhluky oxidov.

Pri obrábaní na vzduchu a v argóne bola pozorovaná rozdielna morfológia povrchov obrábaných pri rovnakých energiách vnesených do materiálu. Rozdielne výsledné morfológie mohli byť výsledkom pôsobenia argónu v mieste obrábania, ktorý znižoval teplotu povrchu a dochádzalo k rýchlejšiemu odvodu tepla. Okrem toho bola rozdielna morfológia pri obrábaní na vzduchu a v argóne daná aj tvorbou povrchových oxidov. Na vzduchu povrch titánu oxidoval intenzívnejšie a zmes oxidov na povrchu spôsobila menej výraznú textúru v porovnaní s obrábaním v argóne (György et al. 2004; Grabowski et al. 2021; Donaghy et al. 2019).

Dokázalo sa, že morfológia tvorená pórmi, drážkami, priehlbínami a výstupkami prispievala k zväčšeniu kontaktnej plochy na rozhraní implantátu s tkanivom, čím sa podporilo ich biomechanické prepojenie (Al-Zubaidi et al. 2020; Wennerberg 1998). V prácach venovaných výskumu vlastností povrchov kovových biomateriálov sa preukázal pozitívny vplyv povrchových štruktúr na mikro- a nanometrickej úrovni na príľnutie, následný rast a vitalitu buniek (Sisti et al. 2016). Práce Bressela et al. (2017) a Boyana et al. (2003) skúmali morfológiu povrchu titánu, ktorá mala hodnoty R_a približne 7 μm s morfológiou podobnou vzorkám 5V 5A, 6V. Napriek zníženej proliferácii buniek dochádzalo na ich povrchoch k výraznejšej osteogénnej diferenciácii, čo znamenalo podporu novotvorby kosti. Podobné výsledky boli pozorované aj v prípade správania sa kmeňových buniek na povrchu grafit – titánového

kompozitu, avšak na vzorkách s nižšou drsnosťou Ra kedy na vzorkách 1A a 3A bolo pozorované pomalšie šírenie buniek v porovnaní s kontrolnou vzorkou, avšak diferenciácia na osteoblasty bola výrazne vyššia. Na povrchu vzorky 1A bola diferenciácia na kostné bunky výraznejšia ako na kontrolnom povrchu. Testami biokompatibility sa overili funkčné vlastnosti povrchu titánového kompozitu z hľadiska podpory oseointegrácie, ktoré potvrdili podporu biokompatibility povrchu vzorky 1A.

Záver

V rámci dizertačnej práce bola riešená téma modifikácie povrchových vlastností kovových biokompatibilných materiálov laserovým zväzkom. Skúmal sa vplyv laserového zväzku na povrch grafit – titánového kompozitu vyrábaného inovatívnymi postupmi práškovej metalurgie. Laserové mikroobrábanie bolo realizované pri rôznych kombináciách vstupných parametrov pričom vyhodnocovanými boli celková energia vnášaná laserovým zväzkom do materiálu a použité pracovné prostredie. Dokázalo sa, že aj komerčným rozšíreným laserovým zariadením je možné vhodnou kombináciou vstupných parametrov efektívne obrábať povrch práškového materiálu na báze titánu. Sériami experimentov sa zistil vplyv intervalu hodnôt energií vnášaných do materiálu na povrchovú vrstvu. Potvrdilo sa, že hodnoty amplitúdových parametrov drsnosti rastú s hodnotami energie E_T , ktorá je daná kombináciou výkonu, frekvencie, skenovacej rýchlosti, prekrytím dráh laserového zväzku a počtom obrábaných vrstiev. Overila sa hypotéza, ktorá bola postavená na poznatkoch, že vplyvom pracovného prostredia bude dochádzať k zmene fázového zloženia povrchu grafit – titánového kompozitu vznikom oxidov.

Dokázaním rastu buniek a podpory ich delenia sa splnil cieľ vytvoriť povrch grafit – titánového kompozitu s vlastnosťami podporujúcimi oseointegračné procesy.

Prínosy pre vedu

Výsledkami experimentov vykonaných v rámci dizertačnej práce sa rozšírili poznatky o procesoch laserového mikroobrábania nového typu práškového kompaktného grafit – titánového kompozitu a vplyve laserovej ablácie materiálu, aktivovanej laserovým žiarením s krátkymi pulzami na charakteristiky integrity obrobenej plochy. Téma riešená v rámci dizertačnej práce je v súčasnosti široko diskutovaná v oblasti povrchového inžinierstva a biokompatibilných materiálov, nakoľko konkrétna definícia vhodného povrchu implantátu nie je jednoznačne stanovená.

Prínosy pre prax

Prínosom pre prax bolo stanovenie rámca technologických parametrov laserovej úpravy povrchu nového typu biokompatibilného práškového grafit – titánového kompozitu, ako perspektívneho materiálu na použitie v dentálnej implantológii. Ďalej bolo prínosom určenie vplyvu argónovej ochrannej atmosféry na morfológiu a fázové zloženie povrchu, pričom v ochrannej atmosfére bolo možné zmeniť zloženie oxidickej vrstvy na povrchu.

Relevantná použitá literatúra

- AL – ZUBAIDI, M. S., MADFA, A. A.,** et al. 2020. Improvements in Clinical Durability From Functional Biomimetic Metallic Dental Implants. *Frontiers in Materials* **7**(106), 1-28. doi: 10.3389/fmats.2020.00106
- ANTOŃCZAK J. A., SKOWROŃSKI Ł.,** et al. 2015. Laser-induced oxidation of titanium substrate: Analysis of the physicochemical structure of the surface and sub-surface layers. *Applied Surface Science* **325**(2015), 217-226. ISSN 0169-4332
- BAUER, S., SCHMUKI, P.,** et al. 2013. Engineering biocompatible implant surfaces Part I: Materials and surfaces. *Progress in Materials Science*, **58**(3), 261-326. ISSN 0079-6425.
- BOYAN D. B.,** et al. 2003. Osteoblasts generate an osteogenic microenvironment when grown on surfaces with rough microtopographies. *European Cells and Materials* **6**(2003), 22-27. ISSN 1473-2262
- BRAGA C. J. F.,** et al. 2003. Surface modification of Ti dental implants by Nd:YVO 4 laser irradiation. *Applied Surface Science* **253**(2007), 9203-9208. ISSN 0169-4332
- BRESSEL B. A. T., DE QUEIROZ, F. D. J.,** et al. 2017. Laser-modified titanium surfaces enhance the osteogenic differentiation of human mesenchymal stem cells. *Stem Cell Research and Therapy* **8**(269), 2-11. ISSN 1757-6512
- BRIHMAT-HAMADI, F.,** et al. 2017. Characterization of Titanium Oxide Layers Formation Produced by Nanosecond Laser Coloration. *Metallurgical and Materials Transactions B* **48**(3): 1439-1449. ISSN 1543-1916
- DHALIWAL S. J.,** et al. 2019. The effect of different surface topographies of titanium implants on bacterial biofilm: a systematic review. *SN Applied Sciences* **1**(615), 1-16. ISSN 2523-3971
- DONAGHY L. C., MCFADDEN, R.,** et al. 2019. Fibre laser treatment of beta TNZT titanium alloys for load-bearing implant applications: Effects of surface physical and chemical features on mesenchymal stem cell response and Staphylococcus aureus bacterial attachment. *Coatings* **9**(3), 1-20. ISSN 2079-6412
- FASASI Y. A., MWENIFUMBO S.,** et al. 2009. Nano-second UV laser processed micro-grooves on Ti6Al4V for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C* **29**(1), 5-13. ISSN 0928-4931
- FLOREA A. D.,** et al. 2020. Surface modification – A step forward to overcome the current challenges in orthopedic industry and to obtain an improved osseointegration and antimicrobial properties. *Materials Chemistry and Physics* **243**(2020), 122579. ISSN 0254-0584
- GITTENS R.,** et al. 2011. The effects of combined micron-/submicron-scale surface roughness and nanoscale features on cell proliferation and differentiation. *Biomaterials* **32**(13), 3395-3403. ISSN 0142-9612
- GRABOWSKI A.,** et al. 2021. Structuring of the Ti6Al4V alloy surface by pulsed laser remelting. *Applied Surface Science* **535**(2021), 147618. ISSN 0169-4332
- GYÖRGYI E.,** et al. 2004. Influence of the ambient gas in laser structuring of the titanium surface. *Surface and Coatings Technology* **187**(2004), 245-249. ISSN 0257-8972
- HANAWA T.** 2019. Titanium-tissue interface reaction and its control with surface treatment. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* **7**(170), 1-13. ISSN 2296-4185
- HASIRCI F., HASIRCI N.** 2018. Fundamentals of biomaterials. Springer Nature: New York. ISBN 978-1-4939-8856-3
- LÜTJERING G., WILLIAMS C. J.** 2007. Titanium. 2nd edition, Springer: Verlag Berlin. ISBN 978-3-540-71397-5
- MANDRACCI, P., MUSSANO F.,** et al. 2016. Surface treatments and functional coatings for biocompatibility improvement and bacterial adhesion reduction in dental implantology. *Coatings* **6**(1), 1-22. ISSN 2079-6412
- SISTI E. K.,** et al. 2016. Skeletal stem cell and bone implant interactions are enhanced by LASER titanium modification. *Biochemical and Biophysical Research Communications* **437**(3), 719-725. ISSN 0006-291X
- WENNERBERG A.** 1998. The importance of surface roughness for implant incorporation. *International Journal of Machine Tools and Manufacture* **38**(5-6), 657-662. ISSN 0890-6955

Zoznam publikačnej činnosti

Publikácie súvisiace priamo s riešením témy dizertačnej práce:

ADC Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch

ŠUGÁR, Peter - KOVÁČIK, J. - ŠUGÁROVÁ, Jana - LUDROVCOVÁ, Barbora. A study of laser micromachining of PM processed Ti compact for dental implants applications. In *Materials [elektronický zdroj]*. Vol. 12, iss. 14 (2019), s. 1-15. ISSN 1996-1944. V databáze: DOI: 10.3390/ma12142246; SCOPUS: 2-s2.0-85070465804; CC: 000480454300034; WOS: 000480454300034.

ŠUGÁR, Peter - LUDROVCOVÁ, Barbora - KOVÁČIK, Jaroslav - SAHUL, Martin - ŠUGÁROVÁ, Jana. Laser-based ablation of titanium-graphite composite for dental application. In *Materials [elektronický zdroj]*. Vol. 13, iss. 10 (2020), s. 1-15. ISSN 1996-1944. V databáze: DOI: 10.3390/ma13102312; SCOPUS: 2-s2.0-85085621247; WOS: 000539277000104; CC: 000539277000104.

AEC Vedecké práce v zahraničných recenzovaných vedeckých zborníkoch, monografiách

AEC01 ŠUGÁR, Peter - KOVÁČIK, J. - LUDROVCOVÁ, Barbora - ŠUGÁROVÁ, Jana - SAHUL, Martin. Laser beam machining of graphite reinforced Ti metal matrix composite. In *Development in machining technology: scientific - research reports*: 1. vyd. Cracow:Cracow University of Technology, 2019, S. 102-112. ISBN 978-80-553-3344-1.

AFC Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách

LUDROVCOVÁ, Barbora - ŠUGÁR, Peter - SAHUL, Martin - KOVÁČIK, J. - CZIBOR, Zsolt. Oxidation of Biocompatible Graphite–Ti Composite after Laser Ablation in Different Atmospheres. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Vol. 987, The Ziggurat International Conference on Materials Science and Engineering (ZICMSE 2020) 5-6 October 2020, London, United Kingdom, s. 1-13. ISSN 1757-8981 (2019: 0.198 - SJR). V databáze: DOI: 10.1088/1757-899X/987/1/012032; SCOPUS: 2-s2.0-85097632523.

KOVÁČIK, Jaroslav - MINÁRIKOVÁ, Natália - EMMER, Štefan - ŠUGÁR, Peter - ŠUGÁROVÁ, Jana - LUDROVCOVÁ, Barbora - AL-QUTUB, Amro - AL-ATHEL, Khaled - RODRIGUEZ, Jose - CAÑADAS, Inmaculada. Titanium solar metallurgy - Earth and Space. In *EASN International Conference on "Innovation in Aviation & Space"*. 1. vyd. Londýn: EDP Sciences, 2019, S. 1-8. ISSN 2261-236X. V databáze: DOI: 10.1051/mateconf/201930407005.

Ostatné publikácie:

ADC Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch

SAHUL, Miroslav - TOMČÍKOVÁ, Ema - SAHUL, Martin - PAŠÁK, Matej - LUDROVCOVÁ, Barbora - HODÚLOVÁ, Erika. Effect of Disk Laser Beam Offset on the Microstructure and Mechanical Properties of Copper-AISI 304 Stainless Steel Dissimilar Metals Joints. In *Metals*. Vol. 10, iss. 10 (2020), s. 1-22. ISSN 2075-4701. V databáze: DOI: 10.3390/met10101294 ; SCOPUS: 2-s2.0-85091636611 ; WOS: 000585280800001 ; CC: 000585280800001.

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

ŠUGÁR, Peter - ŠUGÁROVÁ, Jana - FRNČÍK, Martin - LUDROVCOVÁ, Barbora. Nanosecond Yb fibre laser milling of aluminium bronze: effect of process parameters on the surface finish. In *Advances in Science and Technology Research Journal*. Vol. 12, iss. 3 (2018), s. 10-15. ISSN 2299-8624. V databáze: DOI: 10.12913/22998624/93613; WOS: 000451866500002.

AFC Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách

ŠUGÁR, Peter - LUDROVCOVÁ, Barbora - ŠUGÁROVÁ, Jana - FRNČÍK, Martin. Micromachining of cold-worked tool steel by nanosecond laser. In *International Conference on Manufacturing (Manufacturing 2018) [elektronický zdroj]: XXIII International Conference on Manufacturing 2018, 7. - 8. June 2018, Kecskemét, Hungary*. Vol.448, (2018), s. 1-8. ISSN 1757-8981. V databáze: SCOPUS: 2-s2.0-85058410449; DOI: 10.1088/1757-899X/448/1/012019; WOS: 000467870800019.

FRNČÍK, Martin - ŠUGÁROVÁ, Jana - ŠUGÁR, Peter - LUDROVCOVÁ, Barbora. The effect of conventional metal spinning parameters on the spun-part wall thickness variation. In *International Conference on Manufacturing (Manufacturing 2018) [elektronický zdroj]: XXIII International Conference on Manufacturing 2018, 7. - 8. June 2018, Kecskemét, Hungary*. Vol.448, (2018), s. 1-9. ISSN 1757-8981. V databáze: SCOPUS: 2-s2.0-85058365119; DOI: 10.1088/1757-899X/448/1/012017; WOS: 000467870800017.