

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE

Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave

Evidenčné číslo: MTF-104241-85377

Laserom modifikované povrchy dentálnych implantátov

Diplomová práca

2021

Richard Antala

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave

Evidenčné číslo: MTF-104241-85377

Laserom modifikované povrchy dentálnych implantátov

Diplomová práca

Študijný program: obrábanie a tvárnenie
Študijný odbor: 5.2.51. výrobné technológie
Školiace pracovisko: Ústav výrobných technológií
Vedúci záverečnej práce: prof. Ing. Peter Šugár, CSc.

Trnava 2021

Richard Antala



ZADANIE DIPLOMOVEJ PRÁCE

Študent: **Bc. Richard Antala**
ID študenta: 85377
Študijný program: obrábanie a tvárnenie
Študijný odbor: strojárstvo
Vedúci práce: prof. Ing. Peter Šugár, CSc.
Miesto vypracovania: MTF STU so sídlom v Trnave

Názov práce: **Laserom modifikované povrchy dentálnych implantátov**

Jazyk, v ktorom sa práca vypracuje: slovenský jazyk

Špecifikácia zadania:

- 1 Biomedicínske materiály na báze Ti
- 2 Požiadavky na vlastnosti povrchov dentálnych implantátov
- 3 Spôsoby úpravy povrchov dentálnych implantátov
- 4 Úprava povrchu Ti-C kompozitného materiálu nanosekundovým pulzným laserom

Riešenie zadania práce od: 15. 02. 2021

Dátum odovzdania práce: 25. 04. 2021

Bc. Richard Antala
študent

Ing. Ivan Buranský, PhD.
vedúci pracoviska

prof. Ing. Peter Šugár, CSc.
garant študijného programu

POĎAKOVANIE

Touto cestou by som rád vyjadril vďaku vedúcemu diplomovej práce pánovi prof. Ing. Petrovi Šugárovi, Csc. za odborné vedenie práce, cenné rady, poskytnuté materiály a tiež podnetné konzultácie, bez ktorých by túto záverečnú prácu nebolo možné uskutočniť.

Bc. Richard Antala

SÚHRN

ANTALA, Richard: *Laserom modifikované povrchy dentálnych implantátov*. [Diplomová práca] - Slovenská technická univerzita v Bratislave. Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave; Ústav výrobných technológií. – Vedúci práce: prof. Ing. Peter Šugár, CSc. - Trnava: MTF STU, 2021. 93 s.

Kľúčové slová: laser, biokompatibilita, mikroobrábanie, drsnosť povrchu

Diplomová práca obsahuje analýzu vplyvu vybraných parametrov laserového zväzku na drsnosť a morfológiu povrchovej vrstvy titánového kompozitu vyrobeného technológiou práškovej metalurgie z pohľadu uplatnenia v oblasti implantológie. V teoretickej časti práce bola pozornosť venovaná biomedicínskym materiálom na báze Ti, požiadavkám povrchov titánových dentálnych implantátov, predovšetkým z hľadiska osseointegračných vlastností, a taktiež progresívnym technológiám úpravy povrchu implantátov, podrobnejšie technológií laserového mikroobrábania. Získané poznatky boli následne aplikované v experimentálnej časti diplomovej práce, ktorej úlohou bolo skúmať vplyv meniaceho sa množstva vnesenej energie laserom na drsnosť povrchu experimentálnej vzorky. Na vzorke bolo použitím rôznych kombinácií parametrov nanosekundového pulzného lasera vyrobených osem vybraní štvorcového tvaru, ktorých povrchové vlastnosti boli posudzované na základe nameraných parametrov profilovej drsnosti a kriviek nosného podielu, známych tiež pod názvom Abbott-Firestonove krivky.

ABSTRACT

ANTALA, Richard: *Laser modified surfaces of dental implants*. [Diploma thesis] - Slovak University of Technology in Bratislava. Faculty of Material Science and Technology in Trnava; Intitute of Production Technologies. – Supervisor: prof. Ing. Peter Šugár, CSc. - Trnava: FMST SUT, 2021. 93 p.

Key words: laser, biocompatibility, micromachining, surface roughness

The diploma thesis includes an analysis of the impact of selected laser beam parameters on roughness and morphology of the titanium composite surface layer produced by the powder metallurgy technology in terms of implantology application. In the theoretical part of the thesis, attention was devoted to biomedical materials based on Ti, the requirements of titanium dental implants, especially in terms of osseointegration properties, as well as progressive technologies of implant surface modification, more detailed on laser micromachining. The acquired knowledge was subsequently applied in the experimental part of the diploma thesis, whose task was to explore the influence of the changing quantity of laser energy on the roughness of the experimental sample surface. The specimen was machined by various combinations of nanosecond pulse laser beam parameters which were used to produce eight samples of the square shape whose surface properties were considered by profile roughness parameters and material ratio curves also known as Abbott-Firestone curves.

OBSAH

ZOZNAM ILUSTRÁCIÍ A TABULIEK	9
ZOZNAM SYMBOLOV, SKRATIEK A ZNAČIEK.....	12
ÚVOD	14
1 BIOMEDICÍNSKE MATERIÁLY NA BÁZE TI.....	16
1.1 Charakteristika biomedicínskych materiálov a ich vlastností	16
1.2 Kategorizácia biomateriálov	17
1.3 Titánové biomedicínske materiály	20
1.3.1 Komerčne čistý titán rôznej čistoty	21
1.3.2 Zliatiny titánu	23
1.3.2.1 Zliatiny α	25
1.3.2.2 Zliatiny $\alpha+\beta$	26
1.3.2.3 Zliatiny β	27
1.3.2.4 Nitinol.....	28
1.3.3 Kompozity.....	30
1.4 Použitie titánových biomateriálov v medicíne	32
2 POŽIADAVKY NA VLASTNOSTI POVRCHOV DENTÁLNYCH IMPLANTÁTOV	33
2.1 Dentálne implantáty na báze Ti.....	33
2.2 Mechanické vlastnosti implantátu	35
2.3 Biokompatibilita implantátu.....	35
2.4 Korózna odolnosť	36
2.4 Chemické zloženie povrchovej vrstvy	37
2.5 Osseointegrácia	38
2.6 Morfológia a drsnosť	42
3 SPÔSOBY ÚPRAVY POVRCHOV DENTÁLNYCH IMPLANTÁTOV	46
3.1 Obrábanie titánových implantátov	48
3.2 Abrazívne tryskanie (Pieskovanie).....	49
3.3 Chemické leptanie	51
3.4 Anodická oxidácia (Anodizácia)	52
3.5 Povlakovanie	54
3.5.1 Povlakovanie titánom technológiou TPS	55
3.5.2 Povlakovanie hydroxyapatitom.....	55
3.5.3 Povlakovanie sklokeramikou	55
3.5.4 Povlakovanie peptidami	56

3.6 Laserová modifikácia	56
3.7 Fluoridácia.....	58
3.8 Fotofunkcionalizácia	59
4 ÚPRAVA POVRCHU Ti-C KOMPOZITNÉHO MATERIÁLU PULZNÝM NANOSEKUNDOVÝM LASEROM.....	61
4.1 Experimentálny materiál	61
4.2 Použité zariadenie	62
4.5 Meranie drsnosti povrchu.....	71
4.6 Porovnanie nameraných hodnôt	75
ZÁVER.....	85
ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV	87

ZOZNAM ILUSTRÁCIÍ A TABULIEK

Obr. 1 Aplikácia kovových implantátov v ľudskom tele	19
Obr. 2 Dentálny implantát	23
Obr. 3 Stabilizácia štruktúry titánových zliatin.....	24
Obr. 4 Pseudobinárny diagram titánových zliatin	25
Obr. 5 Mechanizmus tvarovej pamäte zliatiny NiTi	28
Obr. 6 NiTi vaskulárny stent	29
Obr. 7 Kompozitný materiál.....	30
Obr. 8 Proces práškovej metalurgie	30
Obr. 9 Bedrový kĺb z titánovej zliatiny	32
Obr. 10 Zubná protéza upevnená podpornou skrutkou do Ti implantátu	33
Obr. 11 Vloženie zubnej náhrady	34
Obr. 12 Popis vloženého dentálneho Ti implantátu	34
Obr. 13 Kórózia.....	36
Obr. 14 Chemické zloženie pasivačnej vrstvy na povrchu Ti.....	37
Obr. 15 Periimplantitída.....	38
Obr. 16 Rast mäkkého tkaniva	39
Obr. 17 Vývoj osteoblastových buniek	40
Obr. 18 Proces osseointegrácie	40
Obr. 19 Adsorbcia proteínov a vznik osteoblastov	41
Obr. 20 Povrchové charakteristiky povrchu ovplyvňujúce mechanizmus osseointegrácie	42
Obr. 21 Schéma interakcií medzi kosťou a implantátom v topografických úrovniach.....	43
Obr. 22 Osseointegrácia	44
Obr. 23 Snímky povrchu s rôznou drsnosťou	45
Obr. 24 Povrch implantátu v kontakte s rôznymi typmi tkanív	46
Obr. 25 Povrch obrobeného zubného implantátu.....	48
Obr. 26 Schematické znázornenie procesu abrazívneho tryskania	49
Obr. 27 Povrch pieskovaný časticami Al_2O_3	50
Obr. 28 Tryskaný povrch rôznymi časticami	50
Obr. 29 Princíp chemického leptania	51
Obr. 30 Chemické leptanie povrchu.....	52
Obr. 31 Povrch implantátu ošetrovaný anodickou oxidáciou pri rôznych zväčšeniach.....	53
Obr. 32 Titánový implantát TiUnite.....	54

Obr. 33 Technológia plazmového striekania.....	54
Obr. 34 Princíp laserovej ablácie	56
Obr. 35 Príklad laserom textúrovaného povrchu zubného implantátu	58
Obr. 36 Povrch implantátu ošetrovaný fluoridáciou	59
Obr.37 Efekt zvýšenia hydrofilnosti procesom fotofunkcionalizácie	59
Obr. 38 Zloženie experimentálneho materiálu CP HDH	61
Obr. 39 Obrábacie centrum Lasertec 80 Shape	63
Obr. 40 Drsnomer SJ-210 od spoločnosti Mitutoyo	63
Obr. 41 Experimentálna vzorka	64
Obr. 42 Spôsob obrábania vzorky	65
Obr. 43 Znázornenie parametrov drsnosti Ra a Rq	68
Obr. 44 Grafické znázornenie parametrov drsnosti Rp, Rv a Rz	69
Obr. 45 Koeficient šikmosti a špicatosti	69
Obr. 46 Parametre nosnej krivky.....	70
Obr. 47 Vzorka A1	73
Obr. 48 Vzorka A2	73
Obr. 49 Vzorka A3	73
Obr. 50 Vzorka A4	73
Obr. 51 Vzorka B1	74
Obr. 52 Vzorka B2	74
Obr. 53 Vzorka B3	74
Obr. 54 Vzorka B4	74
Obr. 55 Grafické znázornenie meniacich sa parametrov drsnosti Ra a Rq.....	75
Obr. 56 Grafické znázornenie meniacich sa parametrov drsnosti Rp a Rv.....	77
Obr. 57 Grafické znázornenie meniaceho sa koeficientu šikmosti Rsk.....	78
Obr. 58 Grafické znázornenie meniaceho sa koeficientu špicatosti Rku	78
Obr. 59 Profilogram vzorky B2.....	79
Obr. 60 Profilogram vzorky A2	80
Obr. 61 Profilogram vzorky B1.....	80
Obr. 62 Profilogram vzorky B3.....	81
Obr. 63 SEM analýza povrchu sady vybraní typu A.....	81
Obr. 64 SEM analýza povrchu sady vybraní typu B	82
Obr. 65 Porovnanie kriviek nosného podielu	83

Tab. 1 Kontaktný čas biomedicínskych aplikácií.....	17
Tab. 2 Súhrn biomateriálov a ich použitie	18
Tab. 3 Chemické zloženie CP-Ti rôznych stupňov čistoty	22
Tab. 4 Mechanické vlastnosti CP-Ti	22
Tab. 5 Prehľad možných povrchových úprav Ti dentálnych implantátov	47
Tab. 6 Technické parametre stroja Lasertec 80 Shape	62
Tab. 7 Technické parametre drsnomeru SJ-210 Mitutoyo	64
Tab. 8 Použité parametre procesu laserového mikroobrábania.....	66
Tab. 9 Zobrazenie výsledkov meraní parametrov drsnosti Ra a Rq.....	71
Tab. 10 Zobrazenie výsledkov meraní parametrov drsnosti Rp a Rv	72
Tab. 11 Zobrazenie výsledkov meraní parametrov drsnosti Rsk a Rku.....	72

ZOZNAM SYMBOLOV, SKRATIEK A ZNAČIEK

A	ťažnosť	(%)
D	priemer laserové spotu	(μm)
D _L	laterálna vzdialenosť spotov	(μm)
D _T	transverzálna vzdialenosť spotov	(μm)
E	Youngov modul pružnosti	(GPa)
E _D	hustota energie zväzku	(J.cm ⁻²)
E _P	energia pulzu	(J)
E _T	transferovaná energia	(J)
f	frekvencia pulzov	(Hz)
ln	vyhodnocovaná dĺžka	(mm)
lr	základná dĺžka	(mm)
Mr	materiálový podiel	(%)
N	počet interakcií zväzku	
O _L	prekrytie spotov v laterálnom smere	(μm)
O _T	prekrytie spotov v transverzálnom smere	(μm)
r	polomer laserového spotu	(μm)
Ra	stredná aritmetická odchýlka profilu	(μm)
R _e	medza klzu	(MPa)
R _k	hlbka jadra drsnosti	(μm)
R _{ku}	špicatosť posudzovaného profilu	(μm)
R _m	medza pevnosti	(MPa)
R _p	najväčšia výška výstupku profilu	(μm)
R _{pk}	redukovaná výška výstupkov	(μm)
R _q	stredná kvadratická odchýlka profilu	(μm)
R _{sk}	šikmosť posudzovaného profilu	(μm)
R _t	celková výška profilu na vyhodnocovanej dĺžke	(μm)
R _v	najväčšia hĺbka priehlbiny profilu	(μm)
R _{vk}	redukovaná hĺbka priehlbín	(μm)
τ	šmykové napätie	(MPa)
v _s	skenovacia rýchlosť	(mm.s ⁻¹)

CNC	C omputer N umerical C ontrol
CT	C omputer T omography
CVD	C hemical V apor D eposition
DAE	D ual A cid E tching
IBAD	I on B eam A ssisted D eposition
LBM	L aser B eam M achining
MRI	M agnetic R esonance I maging
PLD	P ulsed L aser D eposition
PS	P lasma S praying
PVD	P hysical V apor D eposition
SEM	S canning E lectron M icroscopy
SLA	S andblasted and A cid-etched
TMC	T itan M atrix C omposite
TPS	T itan P lasma S praying

ÚVOD

V súčasnej dobe možno pozorovať exponenciálny rast starnúcej populácie najmä v rozvinutých krajinách. Táto skutočnosť má za následok drastický nárast používania telesných implantátov, ktoré napomáhajú udržiavať kvalitu života predovšetkým staršej skupiny populácie (Zindani a kol. 2019). Ľudské telo a s ním spojené biologické systémy sú jedinečné. Bežne dostupné materiály môžu pri priamej interakcii s biologickými systémami poškodiť ľudské telo alebo zapríčiniť rôzne vedľajšie účinky. Preto je nevyhnutné používať na tieto účely špeciálne materiály nazývané biomateriály, ktoré sú kompatibilné so živým tkanivom a poskytujú potrebné funkcie (Sahoo et al. 2019). Najbežnejšie používané sú biomateriály na báze kovu, uhlíkové kompozity, keramika, alebo polymérne materiály, napr. polystyrén alebo polypropylén (Pajorová 2015).

Prítomnosť rozličných druhov biomateriálov umožňuje výber najvhodnejšieho materiálu pre konkrétnu oblasť využitia, napr. v ortopédii, zubnom lekárstve, traumatológii, kardiológii a pod. Vhodným príkladom je použitie materiálov na výrobu trvalých náhrad s vlastnosťami chemickej inertnosti v oblasti ortopédie alebo zubného lekárstva. V posledných rokoch sú intenzívne vyvíjané predovšetkým multifunkčné biomateriály, napr. bioinertné materiály, ktoré si našli uplatnenie v ortopédii ako platničky, skrutky, umelé kĺby, alebo ako komponenty neurochirurgických zariadení, svorky, drôty alebo stenty (Zindani et al. 2019).

Vhodným príkladom je taktiež používanie implantátov v stomatológii. Aplikácia implantátu predstavuje síce náročnú ale zároveň veľmi efektívnu metódu rekonštrukcie chrupu. Implantáty plnia funkciu nosnej konštrukcie čiastočnej, alebo úplnej náhrady čeľustného oblúka. V tomto smere je dôležitá predovšetkým tá časť povrchu materiálu, ktorá prichádza k priamemu kontaktu so živým tkanivom alebo kosťou. Vhodnou povrchovou modifikáciou možno podporiť integráciu implantátu do kosti (Moravec a kol. 2013).

Pri vývoji a konštrukcii implantátov je nevyhnutné splniť špecifické materiálové požiadavky, ako sú mechanické vlastnosti, predovšetkým pevnosť alebo ťažnosť, biologická kompatibilita alebo korózna odolnosť. Dôležitým aspektom je taktiež spracovateľnosť konkrétneho materiálu do požadovaného tvaru, t.j. tváriteľnosť, zlievateľnosť, obrobitelnosť a pod. V súčasnosti týmto požiadavkám najlepšie vyhovujú predovšetkým austenitické korozivzdorné ocele, kobaltové zliatiny a titán spolu s jeho zliatinami (Moravec a kol. 2013). Materiály na báze titánu sú považované za najvhodnejšiu alternatívu výroby implantátov, pretože titán sa vyznačuje priaznivou kombináciou koróznej odolnosti, biokompatibility, modulu pružnosti a pevnosti pri svojej relatívne nízkej hustote (Zindani et al. 2019).

Avšak schopnosť osseointegrácie, t.j. štrukturálneho spojenia živého tkaniva a implantátu je v prípade hladkého povrchu titánu nízka. Na zvýšenie biokompatibility a životaschopnosti buniek je nevyhnutné vykonať úpravy ovplyvňujúce topológiu povrchu implantátu, jeho drsnosť, vlastnosti alebo jeho chemické zloženie. (Silvente et al. 2020). Práve povrchová textúra, drsnosť a pórovitosť povrchu implantátu majú kľúčový vplyv na osseointegráciu buniek na povrchu. Takúto štruktúru je možné vyrobiť napríklad technológiou chemického leptania, sintrovania, pieskovania, plazmového striekania či textúrovania elektrónovým lúčom alebo laserovým mikrobrášaním (Šugár et al. 2019).

1 BIOMEDICÍNSKE MATERIÁLY NA BÁZE TI

1.1 Charakteristika biomedicínskych materiálov a ich vlastností

Biomedicínske materiály, taktiež nazývané biomateriály, sa bežne charakterizujú ako materiály používané na stavbu umelých orgánov, rehabilitačných zariadení alebo implantátov, ktoré nahrádzajú prirodzené telesné tkanivá. Konkrétnejšie - biomateriály sú materiály, ktoré sa používajú v tesnom alebo priamom kontakte s ľudským telom a slúžia na zväčšenie alebo nahradenie chýbnych častí alebo materiálov. Všeobecne možno biomateriály rozdeliť na živé alebo kedysi živé materiály, ktoré zapadajú do divízie napríklad tkanivového inžinierstva a materiály, ktoré sú syntetického pôvodu. Takéto biomateriály možno definovať ako anorganické alebo organické materiály, ktoré sú biokompatibilné a dajú sa implantovať do ľudského tela, aby nahradili alebo opravili zlyhávajúce tkanivo. Koncept sa rozširuje na materiály používané v systémoch dodávania liekov, biosenzoroch alebo zariadeniach fungujúcich mimo tela, ktoré s ním neustále komunikujú, napríklad systémy umelého srdca (Bauer a kol. 2013). Charakteristika biomedicínskeho materiálu je podmienená predovšetkým vlastnosťami ako sú biofunkčnosť, biointegrácia a biokompatibilita materiálu (Mišáková 2017).

Biofunkčnosť vystihuje spôsobilosť materiálu plniť svoju úlohu, resp. funkciu po implantácii do organizmu. Túto vlastnosť najviac podmieňujú mechanické vlastnosti. Napríklad biofunkčnosť kovovej náhrady kosti sa zlepšuje ak implantát dosahuje porovnateľné konštanty, napr. pevnosť alebo Youngov modul ako nahrádzaná kosť (Mišáková 2017).

Biointegrácia najlepšie charakterizuje schopnosť materiálu byť kolonizovaný živými bunkami, resp. jeho spôsobilosť na usadenie takýchto buniek. Kľúčovú úlohu zohráva drsnosť povrchu implantátu, ktorú možno modifikovať pomocou rôznych technológií, napr. depozíciou oxidov a nitridov alebo laserovým mikroobrábaním (Bertrand 2014).

Biokompatibilita predstavuje schopnosť nevyvolávať škodlivú reakciu v živom organizme pri priamom kontakte medzi povrchom implantátovaného materiálu a živým prostredím v ktorom sa nachádza. Ak chceme považovať materiál za vhodne biokompatibilný, nemala by nepriaznivá reakcia nastať taktiež pri degradačných procesoch materiálu umiestneného v živom prostredí. Tomuto javu možno zabrániť práve voľbou materiálu s vhodnými chemickými vlastnosťami a dostatočnou koróznou odolnosťou voči hostiteľskému prostrediu (Bertrand 2014).

Dôležitú úlohu taktiež zohráva časové obdobie, počas ktorého je materiál vystavený živému prostrediu. Tabuľka 1 zobrazuje niektoré príklady biomedicínskych aplikácií týkajúcich sa kontaktných časov so živým organizmom (Bauer et al. 2013).

Tab. 1 Kontaktný čas biomedicínskych aplikácií (Bauer et. al. 2013)

Aplikácia	Kontaktný čas
Injekčná striekačka	1 až 2 s
Ústna lopatka	10 s
Kontaktná šošovka	12 h až 30 dní
Kostná skrutka alebo platnička	3 až 12 mesiacov
Náhrada bedrového kĺbu	10 až 15 rokov
Vnútroočná šošovka	30 rokov a viac

Je zjavné, že v prípade injekčných striekačiek sú kontaktné časy pomerne krátke, rádovo niekoľkých sekúnd, takže chemická stabilita, toxicita alebo korózna odolnosť ihly nehrá tak významnú rolu ako v prípade vnútroočnej šošovky alebo náhrady bedrového kĺbu, kedy je predpokladaný čas kontaktu s hostiteľským tkanivom v rozmedzí viac ako 15 rokov. Vtedy sú požiadavky na vlastnosti použitého materiálu oveľa rozmanitejšie (Bauer et al. 2013).

V prípade kovových materiálov sa hodnotí hlavne množstvo a toxicita produktov korózie t.j. oxidov a iónov, ktoré sa tvoria počas doby používania materiálu. Vhodným východiskom je používanie materiálov ako sú nehrdzavejúce ocele, zliatiny titánu, zliatiny kobaltu a chrómu, ktoré si na povrchu rýchlo vytvoria pasivačnú vrstvu alebo tiež zliatiny ušľachtilých kovov, napríklad zlata, striebra či platiny (Bertrand 2014).

1.2 Kategorizácia biomateriálov

Podľa reakcie so živým tkanivom možno biomateriály klasifikovať ako:

- Biokompatibilné materiály
- Biotolerantné materiály (bioakceptovateľné)
- Bioaktívne materiály
- Biodegradovateľné materiály

Klaster *biokompatibilných materiálov* všeobecne zastrešuje podskupinu bioinertných a bioinaktívnych materiálov, ktoré sa spoločne vyznačujú tým, že chemicky nereagujú s organizmom, nepodporujú absorpciu molekúl a proteínov, ani adhéziu živých buniek. Bioinertné materiály sa používajú ak je nutné predísť nepriaznivej imunitnej reakcii organizmu alebo vytvoreniu krvnej zrazeniny.

Vyrábajú sa z nich napr. očné šošovky, hlavice a jamky kĺbových protéz, cievne protézy, srdcové chlopne alebo nosiče pre transport liečiva. Medzi najbežnejšie používané bioinertné materiály patrí predovšetkým keramika, technicky čistý titán či jeho zliatiny ako napr. Ti-6Al-4V (Mišáková 2017; Pajorová 2015).

Biotolerantné, tiež označované ako *bioakceptovateľné materiály* sú tolerované živým prostredím alebo kostným tkanivom, v ktorom sa nachádzajú. Do tejto skupiny patria legované zliatiny, bežné a ušľachtilé kovy. V prípade bioakceptovateľných materiálov dochádza k vzniku rôzne silnej väzivovej vrstvy medzi implantátom a kosťou (Mišáková 2017).

Bioaktívne materiály predstavujú vhodný podklad pre usadzovanie buniek a dokážu vytvárať so živým prostredím silné priame väzby. Podporujú a regulujú adhéziu, migráciu aj proliferáciu buniek. Patria sem niektoré druhy kovov, bioaktívna keramika, sklokeramika, niektoré druhy polymérov, napr. PS, PP, PU, PE, PET, PTFE, alebo uhlíkové kompozity (Pajorová 2015).

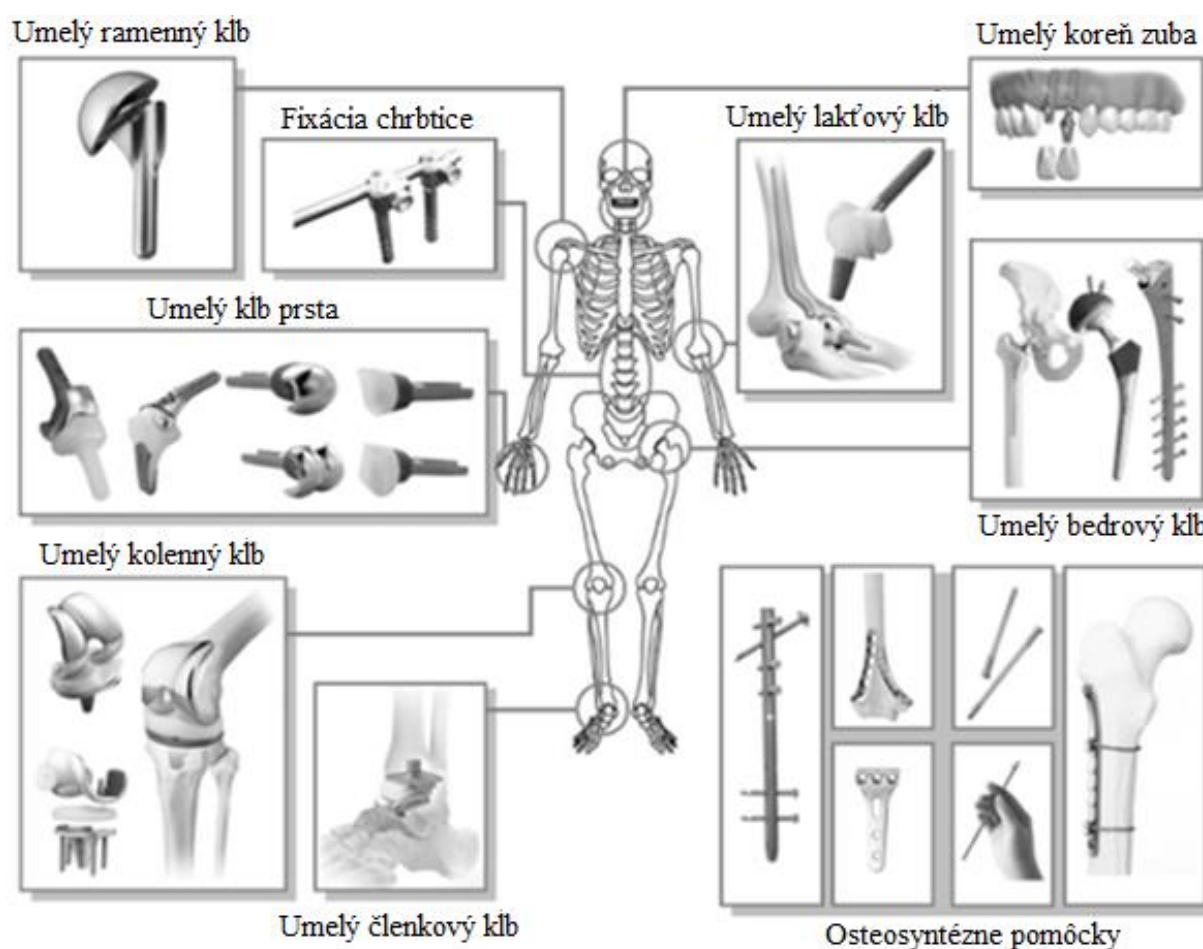
Skupina *biodegradovateľných* či *biodegradabilných materiálov* predstavujú samostatnú oblasť vývoja, ktorá sa v súčasnosti stala veľmi atraktívnou hlavne v odbore tkanivového inžinierstva. Tieto materiály sa tiež často označujú ako resorbovateľné alebo vstrebateľné. Patria sem napr. biodegradabilné polyméry ako PLA, PGA, PCL, ich kopolyméry, biosklá a materiály na báze vápenatých solí. Implantát vyrobený z takéhoto materiálu sa v tele postupne rozpúšťa a vstrebáva rýchlosťou, ktorá je primeraná rýchlosti regenerácie živého tkaniva. Takýto implantát sa v tele nenachádza natrvalo, ale čas jeho pôsobenia je časovo ohraničený, zvyčajne od štvrt' do pol roka (Mišáková 2017; Pajorová 2015).

Tabuľka 2 sumarizuje typy biomedicínskych materiálov, ktoré sa bežne používajú v ľudskom tele, ich pozitíva a negatíva a taktiež príklad aplikácie:

Tab. 2 Súhrn biomateriálov a ich použitie (Park, Bronzino 2003)

Materiál	Výhody	Nevýhody	Aplikácia
Polyméry (nylon, silikónový kaučuk, PS, PTFE)	Pružnosť, ľahká spracovateľnosť	Nízka pevnosť, tečenie, degradácia	Cievy, bedrové kĺby, ušné a nosné ústrojenstvo, mäkké tkanivá
Kovy (nehrdzavejúce ocele, Ti, Co, Au, Ag, Pt a ich zliatiny)	Pevné, húževnaté, ťažné	Korózia, vysoká hustota, spracovateľnosť	Náhrady kĺbov, platničky, skrutky, zubné implantáty, kardiostimulátory
Keramiky (Al_2O_3 , ZrO_3)	Výborná biokompatibilita, inertnosť	Krehké, nízka odolnosť, spracovateľnosť	Zuby, povlakovanie zubných a ortopedických implantátov
Kompozity (kostný cement vystužený uhlíkovým vláknom)	Pevné, pripravené na mieru	Spracovateľnosť	Kĺbové implantáty a srdcové chlopne, protetické náhrady

Kovové biomateriály sa používajú vďaka svojim vynikajúcim mechanickým vlastnostiam a výbornej elektrickej či tepelnej vodivosti. Vďaka kovovej väzbe môžu voľné elektróny rýchlo prenášať elektrický náboj a tepelnú energiu. Taktiež je týmto typom atómovej väzby umožnená plastická deformácia kovového materiálu, čím je umožnená jeho pomerne ľahká spracovateľnosť. Kovy sa vyznačujú veľkou hustotou a vysokým bodom tavenia. Požiadavky sa kladú predovšetkým na vysokú mechanickú a koróznú odolnosť. Najčastejšie používané kovy a zliatiny používané v lekárskech prístrojoch sú nehrdzavejúca oceľ, titán, zliatiny titánu, zliatiny na báze kobaltu a zliatiny na báze tantalu. V praxi sa bežne aplikujú ako pasívne náhrady tvrdého tkaniva, napr. bedrových, ramenných či kolenných kĺbov, ako pomôcky na hojenie zlomenín alebo fixáciu chrbtice, napr. kovové skrutky a platničky, v neposlednom rade ako zubné v implantáty vďaka svojej vynikajúcej koróznej odolnosti. Obrázok 1 mapuje použitie kovových implantátov bežne používaných v ortopedickej chirurgii a zubnom lekárstve (Bauer et. al 2013; Park, Bronzino 2003; Wilson 2018).



Obr. 1 Aplikácia kovových implantátov v ľudskom tele (Nakano 2019)

Množstvo použitého kovu má výrazný vplyv na biokompatibilitu, pretože väčšina kovov ako je Fe, Cr, Co, Ni, Ti, Mo, W, Nb, Ta a ich zliatin dokáže ľudské telo tolerovať iba v nepatrných množstvách v určitom časovom rozmedzí, inak dochádza k nepriaznivým degradačným procesom. Komponenty vyrobené z týchto materiálov môžu svojou koróziou in vivo, tzn. v živom tele, oslabiť implantát a poškodiť okolité tkanivá a orgány (Bauer et al. 2013; Park, Bronzino 2003).

Keramické biomateriály sa tradične používajú v zubnom lekárstve ako výplňové materiály, napr. korunky, cementy alebo zubné náhrady (Wilson 2018). Al_2O_3 a ZrO_2 sú najvýznamnejšie bioinertné keramické materiály používané v biomedicínskych aplikáciách, pretože majú atraktívnu kombináciu vysokej odolnosti proti korózii, malého trenia, vysokej odolnosti proti opotrebeniu a vysokej pevnosti (Bauer et al. 2013).

Polymérne biomateriály sa tiež pridávajú pri príprave lekárskeho lepidiel, tmelov a povlakov pre rôzne funkcie. Fyzikálne správanie polymérov má blízku podobnosť s mäkkým tkanivom, ktoré je užitočné na opravu kože, šliach, chrupaviek a ciev, ako je dodávka liečiv a podobne (Wilson 2018). Popis správania pri namáhaní a deformácii pre polyméry je podobný ako pri kovoch, ale pri polyméroch je veľmi dôležité zohľadniť to, že mechanické vlastnosti závisia od príslušnej rýchlosti deformácie, teploty a podmienok prostredia (Bauer et al. 2013).

Kompozitné materiály sa najčastejšie používajú v oblasti zubného lekárstva vo forme zubných cementov. Uhlíkom vystužený polymér a uhlíkové kompozity sú vhodné pre náhrady kĺbov a opravu kostí vďaka ich nízkym úrovňam modulu pružnosti. Kompozitné materiály sa vo veľkej miere využívajú na výrobu protetických končatín vďaka kombinácii nízkej hustoty, hmotnosti a vysokej pevnosti (Wilson 2018).

1.3 Titánové biomedicínske materiály

Titán a zliatiny titánu tvoria významnú oblasť biomedicínskych materiálov bežne používaných na výrobu dentálnych a ortopedických implantátov (Moravec a spol. 2013). Vďaka vynikajúcim fyzikálnym a mechanickým vlastnostiam titánu t.j. pevnosť, tuhosť a ťažnosť, vynikajúcej biokompatibilite, odolnosti proti korózii a vysokému pomeru mechanickej odolnosti ku hmotnosti možno konštatovať, že tento materiál patrí medzi najatraktívnejšie na trhu. Vysoká únavová pevnosť titánu je jednou z hlavných požiadaviek na materiály zubných implantátov (Wilson 2018). Aj keď je jeho hustota nižšia, mechanické a chemické vlastnosti sú porovnateľné s nehrdzavejúcimi oceľami a zliatinami chrómu a kobaltu, ktoré sa tiež bežne používajú na lekárske aplikácie (Tanzi et al. 2019).

Vzhľadom na relatívne nízku hustotu titánu, ktorá dosahuje hodnotu $4500\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, možno titán zaradiť do skupiny ľahkých neželezných kovov. Teplota tavenia titánu je 1668°C a môže sa vyskytovať v dvoch alotropických modifikáciách, t.j. Ti- α s hexagonálnou mriežkou stabilný od izbovej teploty až po tranzitnú teplotu 882°C kedy sa mení na štruktúru Ti- β s kubicky priestorovou kryštálovou mriežkou. Titán považujeme za reaktívny, pričom jeho výskyt vo vysokých koncentráciách je zriedkavý aj napriek tomu, že je štvrtým najrozšírenejším prvkom po Al, Fe a Mg. Jeho spracovanie je všeobecne veľmi drahé, pretože sa nevyskytuje v chemicky čistom stave ale je predovšetkým obsiahnutý v zlúčeninách ako napr. FeTiO_3 (ilmenit) a TiO_2 (rutil). Pevnosť čistého titánu v ťahu je 250 MPa a ťažnosť približne 60%, pričom s rastúcou teplotou sa tieto hodnoty znižujú, rovnako ako aj Youngov modul. Tvrdosť čistého titánu je v rozmedzí 130 až 240 HWB. Titán sa vyznačuje svojou nízkou elektrickou vodivosťou a kompatibilitou s aplikáciami magnetickej rezonancie (MRI) a počítačovej tomografie (CT) (Mišáková 2017).

Titán je výnimočný predovšetkým svojou vynikajúcou koróznou odolnosťou. Ľudské telo ľahko prijíma titán, pričom sa preukázalo, že je viac biokompatibilný ako nehrdzavejúca oceľ alebo zliatiny kobaltu a chrómu. Biologická kompatibilita titánu vyplýva z jeho schopnosti vytvárať nepriepustnú vrstvu oxidu titaničitého TiO_2 na povrchu. Titán vytvára spolu s kyslíkom pasivačnú vrstvu s hrúbkou 50 až 100 nm, ktorá pôsobí ako ochranná bariéra proti pôsobeniu okolitého prostredia. napr. chemickému pôsobeniu tekutín v ľudskom tele (Froes, Qain 2018; Mišáková 2017).

Komerčne čistý titán má vynikajúcu interakciu s kostným tkanivom a osseointegráciu. V praxi sú však mechanické vlastnosti čistého titánu nedostatočné a preto sa vo veľkej miere používajú titánové zliatiny, predovšetkým zliatina Ti-6Al-4V. Titán možno všeobecne klasifikovať ako komerčne čistý titán rôzneho stupňa čistoty CP-Ti, zliatiny titánu alebo biomedicínske kompozity s titánovou matricou TMCs (Moravec a kol. 2013; Elias et al. 2019).

1.3.1 Komerčne čistý titán rôznej čistoty

Komerčne čistý titán, ďalej CP-Ti je v závislosti od množstva prísadových prvkov klasifikovaný spoločnosťou ASTM do štyroch stupňov čistoty, stupeň 1, stupeň 2, stupeň 3 a stupeň 4 podľa obsahu železa a iných nečistôt ako napr. kyslíka, dusíka, vodíka prítomných v kove (Tanzi et al. 2019). Tieto vedľajšie prvky majú značný vplyv na konečné mechanické vlastnosti a rôzne druhy sa dosiahnu miernymi zmenami v obsahu týchto prvkov (Elias et al. 2019). Prvé štyri stupne čistoty sú nelegované a bežne sa označujú ako G1, G2, G3 a G4 (Tanzi et al. 2019).

Špeciálnym prípadom je legovaná zliatina Ti-6Al-4V, ktorá v praxi označuje ako piaty stupeň čistoty G5. Tabuľka 3 informuje o obsahu prísadových prvkov pre rôzne stupne čistoty (Tanzi et al. 2019).

Tab. 3 Chemické zloženie CP-Ti rôznych stupňov čistoty (Park, Bronzino 2003)

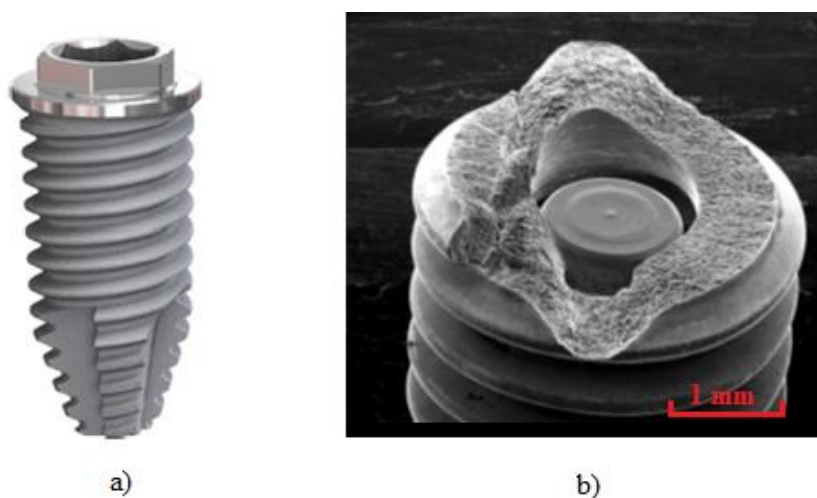
Prvok [hm.%]	G1	G2	G3	G4	G5 (Ti6Al4V)
C	0,10	0,10	0,10	0,10	0,08
Fe	0,20	0,30	0,30	0,50	0,25
O	0,18	0,25	0,35	0,40	0,13
H	0,015	0,015	0,015	0,015	0,0125
N	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05
Al	-	-	-	-	5,50 až 6,50
V	-	-	-	-	3,50 až 4,50
Ti	Zvyšok				

Významnú úlohu hrá predovšetkým obsah kyslíka, ktorý ovplyvňuje mechanické vlastnosti. Keď sa percento kyslíka zvyšuje, tak rastie pevnosť v ťahu a tiež medza klzu (Tabuľka 4). Všeobecne vedie prítomnosť nečistôt alebo legujúcich prvkov k zvýšeniu pevnosti a zníženiu tvárnosti. Okrem toho sa s vyšším obsahom kyslíka zlepšuje únavová pevnosť (Tanzi et al. 2019). Ti G4 má v dôsledku vyššieho obsahu železa vyššiu mechanickú pevnosť ako Ti G1, G2 a G3. V praxi sa skúmajú ďalšie prísadové prvky, ako je zirkón, tantal, paládium a indium pre svoju schopnosť zosúladiť mechanickú pevnosť a odolnosť proti korózii so zlepšenou biokompatibilitou. Je náročné vylepšiť mechanické vlastnosti Ti bez zníženia biokompatibility (Elias et al. 2019; Wilson 2018).

Tab. 4 Mechanické vlastnosti CP-Ti (Froes, Qain 2018)

Vlastnosť	G1	G2	G3	G4	G5 (Ti6Al4V)
R _m [MPa]	240	345	450	550	860
R _e [MPa]	170	275	380	483	795
E [GPa]	103 až 107	103 až 107	103 až 107	103 až 107	114 až 120
A [%]	24	20	18	15	10

Takmer všetky komerčne dostupné titánové zubné implantáty sú vyrobené z CP-Ti alebo zliatiny Ti-6Al-4V. Vyrábajú sa tradičnými spôsobmi vo forme pásov, plechov, dosiek, tyčí, sochorov, výkovkov a drôtov (Sidambe 2014). Medzi nevýhody CP Ti pre zubné implantáty patrí vyšší Youngov modul, nízka mechanická pevnosť a nízka odolnosť proti opotrebeniu pre niektoré aplikácie. Kvôli relatívne malej mechanickej odolnosti sa CP-Ti nepoužíva v aplikáciách, ktoré spôsobujú vysoké namáhanie, ako sú drobné zubné implantáty a ortopedické náhrady. Obrázok 2 demonštruje príklad zlomeného zubného implantátu, ktorý bol nainštalovaný v zadnej oblasti dolnej čeľuste (Elias et al. 2019).



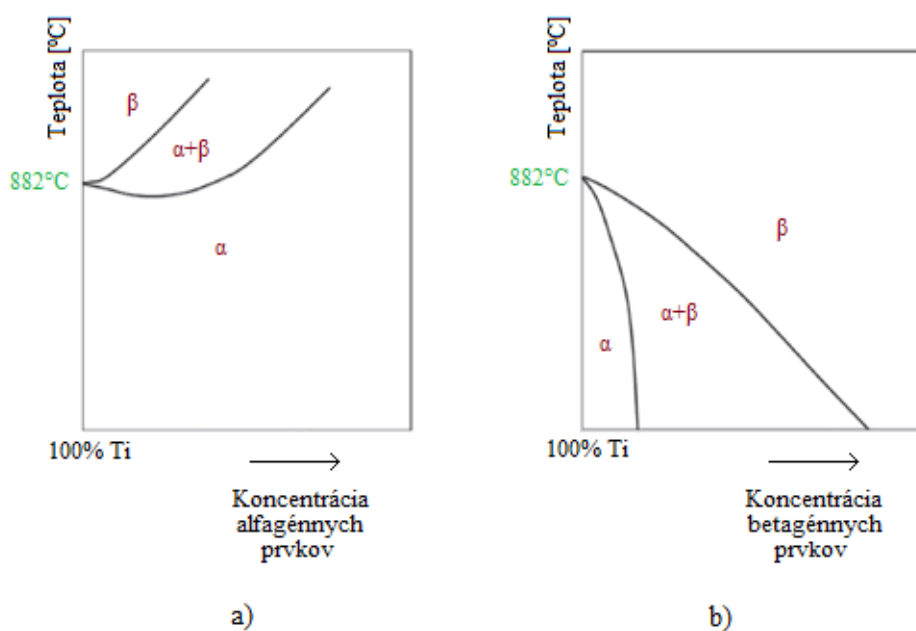
Obr. 2 Dentálny implantát: a) komerčne dostupný implantát z Ti b) lomová plocha implantátu (Elias et al. 2019)

Príčinou zlomenia bola malá hrúbka steny implantátu. V zadnej oblasti čeľuste sú orálne záťaž vysoké a úzky implantát nie je dostatočný. V zadnej oblasti dolnej čeľuste je najvhodnejšou voľbou inštalácia implantátov s priermi nad 3,75 mm alebo použitie silnejšieho materiálu, napr. Ti-6Al-4V alebo zliatiny Ti-Zr. Komerčne čistý titán neobsahuje legovanie a má nízku koncentráciu nečistôt, ktoré môžu mať škodlivý vplyv na organizmus (Elias et al. 2019).

1.3.2 Zliatiny titánu

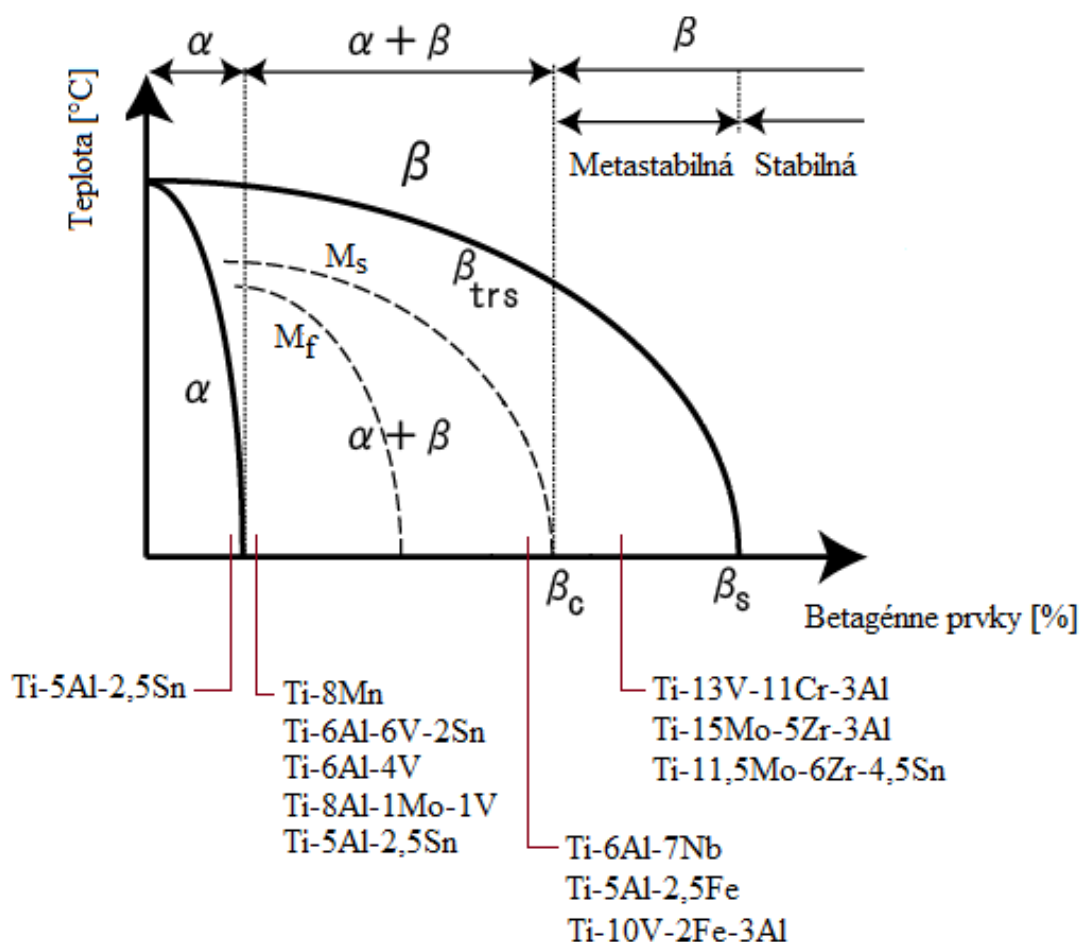
Titán existuje v dvoch alotropických modifikáciách. Pri nízkych teplotách je stabilná štruktúra Ti- α s hexagonálnou mriežkou, ktorá sa pri tranzitnej, resp. transformačnej teplote 882°C mení na štruktúru Ti- β s kubicky priestorovo centrovanou mriežkou stabilnou pri vyšších teplotách. Teplota transformácie titánu sa buď zvyšuje alebo znižuje v závislosti od druhu a množstva legujúcich prvkov. Na základe ich účinku na stabilitu štruktúry rozoznávame alfa-génne, beta-génne a neutrálne prvky (Geetha et al. 2009).

Alfagénne prvky, napr. hliník, spôsobujú zvýšenie tranzitnej teploty a stabilizujú fázu α . Vplyv alfagénnych prvkov možno vidieť na obrázku 3a. *Betagénne prvky*, napr. molybdén, znižujú tranzitnú teplotu pričom stabilizujú oblasť β (obrázok 3b). Posledná skupina *neutrálnych prvkov* má minimálny vplyv na tranzitnú teplotu a tiež nie výrazný vplyv na stabilitu žiadnej z fáz. Tieto prvky, napr. zirkón a cín, tvoria pevné roztoky s titánom, pričom ich neutralita je podmienená nízkou koncentráciou týchto prísad. Preukázalo sa, že prídavok zirkónu dokáže stabilizovať fázu β v zliatine Ti-Zr-Nb (Mišáková 2017; Geetha et al. 2009).



Obr. 3 Stabilizácia štruktúry titánových zliatin: a) alfagénnymi prvkami b) betagénnymi prvkami (Tanzi et al. 2019)

Všeobecná klasifikácia titánových zliatin je založená na rozoznávaní prítomnej fázy α alebo β a ich stabilizátorov. Zliatiny, ktoré obsahujú iba alfagénne prvky, resp. α -stabilizátory pozostávajú čisto z fázy α možno ich označiť ako *zliatiny α* . Zliatiny obsahujúce 1 až 2% β -stabilizátorov, pričom okolo 5 až 10% štruktúry je tvorených fázou β , sa označujú ako *blízke zliatine α* . Zliatiny obsahujúce vyššie množstvo β -stabilizátorov, ktoré majú za následok 10 až 30% fázy β sú známe ako $\alpha+\beta$ zliatiny. Zliatiny s ešte vyšším obsahom β -stabilizátorov, kde možno získať fázu β rýchlym ochladením sa označujú ako *metastabilné zliatiny β* . Väčšina biomedicínskych zliatin titánu patrí do skupiny $\alpha+\beta$ zliatin alebo metastabilných zliatin β . Poslednú skupinu tvoria *stabilné β -zliatiny*. Na obrázku 4 je znázornený pseudobinárny diagram zliatin titánu obsahujúci príklady konkrétnych zliatin v závislosti od prítomnej fázy. Tranzitná teplota prechodu medzi fázami má veľký technologický význam pri určovaní podmienok tepelného spracovania titánových zliatin (Geetha et al. 2009).



Obr. 4 Pseudobinárny diagram titánových zliatin (Froes, Qain 2018; Mišáková 2017)

1.3.2.1 Zliatiny α

Chemické zloženie a mikroštruktúra titánovej zliatiny určuje jej chemické a fyzikálne vlastnosti. Tento typ zliatin má vysoké zastúpenie stabilizujúcich alfa-fázových prvkov, medzi ktoré patrí predovšetkým hliník, dusík, uhlík a kyslík. Hliník je jediným legujúcim prvkom, pretože ostatné z nich sú považované za nečistoty. Vplyvom už malého množstva týchto nečistôt sa zvyšuje pevnosť a zhoršuje tvárnosť zliatiny (Mišáková 2017). Stabilizačný účinok vysokého obsahu hliníka v týchto zliatinách umožňuje získať dobré mechanické vlastnosti a výbornú odolnosť proti oxidácii pri vysokej teplote medzi 300 až 600°C (Park, Bronzino 2003). Tieto zliatiny môžu obsahovať ďalšie stabilizátory, ako sú cín, zirkón alebo gálium. Pridaním malého množstva cínu možno zlepšiť mechanické vlastnosti a podporiť proces tepelného spracovania. Príkladom takejto α zliatiny je Ti-5Al-2,5Sn (Tanzi et al. 2019; Froes, Qain 2018).

Zliatiny α sa vyznačujú nízkou pevnosťou a niektoré z nich možno používať vo vysokoteplotných aplikáciách do 600°C (Froes, Qain 2018). Tieto materiály sa však vyznačujú svojou citlivosťou na tepelné spracovanie (Mišíková). Ich vlastnosti nemožno výrazne posilniť tepelným spracovaním, a preto nevykazujú žiadne výrazné zlepšenie v porovnaní so zliatinami CP-Ti. Keďže ide o jednofázové zliatiny, nemožno ich spracovať ani precipitačným vytvrdzovaním (Park, Bronzino 2003).

Vyznačujú sa tiež dobrou zvariteľnosťou, odolnosťou proti tečeniu aj krehkému lomu, pri nízkych teplotách (Mišíková). Zliatiny α majú obmedzené biomedicínske aplikácie kvôli ich nízkej pevnosti pri izbovej teplote v porovnaní so zliatinami β a $\alpha+\beta$ zliatinami (Tanzi et al. 2019).

1.3.2.2 Zliatiny $\alpha+\beta$

Ide o zliatiny obsahujúce kombináciu stabilizátorov α napr. hliník a β stabilizátorov napr. vanád alebo molybdén. Výsledkom toho je, že pri izbovej teplote existuje zmes fáz α a β . Väčšina dostupných titánových zliatin patrí do tejto skupiny (Tanzi et al. 2019).

Požadovanú mikroštruktúru a mechanické vlastnosti možno dosiahnuť vhodným chemickým zložením v kombinácii so správnym tepelným spracovaním a optimálnym ochladzovaním. Pri ochladzovaní z teploty kalenia dochádza k čiastočnému rozpadu fázy β na fázu α alebo martenzit. Ak prebieha ochladzovanie pomaly, fáza β sa rozkladá a nastáva rast nového zrna smerom od hranice zrna smerom dovnútra vo forme lamiel. Ak je ochladzovanie dostatočne rýchle dochádza k vzniku martenzitu s ihličkovou morfológiou (Mišíková 2017).

Vyznačujú sa vysokou pevnosťou v ťahu a dobrou tvárnosťou. Významné sú taktiež pre svoju odolnosť voči nízkokycklickej únave a taktiež majú dobrú ťažnosť. Sú nezvariteľné, ak je fáza β vyššia ako 20%. Príklady $\alpha+\beta$ zliatin používaných na biomedicínske aplikácie sú uvedené na obrázku 4. Napríklad zliatiny Ti-6Al-7Nb a Ti-5Al-2,5Fe sa používajú na výrobu náhrad stehennej kosti, rôznych doštičiek alebo skrutiek (Tanzi et al. 2019; Geetha et al. 2009).

V súčasnosti sa v praxi využíva najmä $\alpha+\beta$ zliatina Ti-6Al-4V, ktorá sa používa predovšetkým v ortopédií, napríklad na výrobu kĺbových náhrad alebo v zubnom lekárstve. Toto je zapríčinené výbornou pevnosťou zliatiny a nízkym Youngovým modulom. Využíva sa najčastejšie vo vyžíhanom stave (Nicholson 2020; Geetha et al. 2009). Ti-6Al-4V má však možný toxický účinok vyplývajúci z uvoľňovania vanádu a hliníka do tela pacienta. V prípade dlhodobých implantátov je toxický vanád na povrchu implantátu prítomný v elementárnom stave aj vo forme oxidov V_2O_5 (Tanzi et al. 2019; Elias et al. 2019).

Štúdie taktiež preukázali, že úlomky vzniknuté opotrebením implantátu Ti-6Al-4V stimulujú fagocytárne bunky vo väčšej miere ako tie z materiálu Ti-6Al-6Nb alebo samotného titánu (Tanzi et al. 2019; Elias et al. 2019).

1.3.2.3 Zliatiny β

Sú to zliatiny obsahujúce legovacie prvky, napríklad molybdén, železo, vanád, tantal, niób, nikel, chróm, kobalt, meď, volfrám, mangán, ktoré umožňujú stabilizáciu kubickej priestorovo centrovanej mriežky pri teplote miestnosti ako je znázornené na obrázku 3b (Tanzi et al. 2019). Na vznik tejto zliatiny je nutné aby koncentrácia betagénnych prvkov bola väčšia ako hodnota β_C , ktorá je znázornená v diagrame na obrázku 4. Všeobecne možno rozlišovať medzi *metastabilnými* a *stabilnými zliatinami β* (Mišáková 2017).

Metastabilné zliatiny β majú koncentráciu betagénnych prvkov nižšiu ako tie stabilné, t.j. do β_S (Obrázok 4). Vyznačujú sa obtiažnejšou výrobou, pretože treba znížiť teplotu premeny α na β , čím sa jej priebeh spomalí. Tento jav možno spôsobiť pridaním legujúcich prvkov vo veľkom množstve a vo vhodnej vzájomnej kombinácii. Požadovaná metastabilná štruktúra sa dá dosiahnuť napr. zakalením. Keďže je výsledná štruktúra nestabilná, dochádza pri ohreve zliatiny ku zmene jej štruktúry (Mišáková 2017).

Stabilné zliatiny β naopak obsahujú veľké množstvo betagénnych prvkov, ktorých obsah musí byť viac ako je hodnota β_S (Obrázok 4). Mikroštruktúra týchto zliatin je jednofázová, termodynamicky stabilná a je tvorená iba fázou β v celom teplotnom rozsahu, t.j. zmena teploty nespôsobuje spevnenie ani rozpad alebo zmenu mikroštruktúry (Mišáková 2017).

Zliatiny β sa všeobecne vyznačujú vynikajúcou kujnosťou, sú vhodné na tepelné spracovanie a na tvárnenie za studena do teploty 500°C. Vyznačujú sa taktiež dobrou zvariteľnosťou a tiež vysokou pevnosťou, ktorá rastie s množstvom betagénnych prvkov. Vytvrdzovaním možno dosiahnuť pevnosť v ťahu okolo 1400 MPa (Tanzi et al. 2019, Mišáková 2017). Taktiež vykazujú nižší modul pružnosti ako ostatné titánové zliatiny na biomedicínske aplikácie. Ďalšou výhodou je výraznejšia biokompatibilita betagénnych prvkov, napr. molybdénu alebo tantalu, oproti prvkom alfaagénym v zliatinách α (hliník a cín) alebo vanádu v prípade $\alpha+\beta$ zliatín (Tanzi et al. 2019).

Spomedzi rôznych legujúcich prvkov binárnych zliatin na báze Ti sa na zvýšenie odolnosti zliatin proti korózii používajú známe kovy ako Ag, Au, Pt a Pd. Vzácné kovy ako Nb, Mo, Zr, Hf a Ta sa používajú na zlepšenie odolnosti a pevnosti titánových zliatin (Wilson 2018).

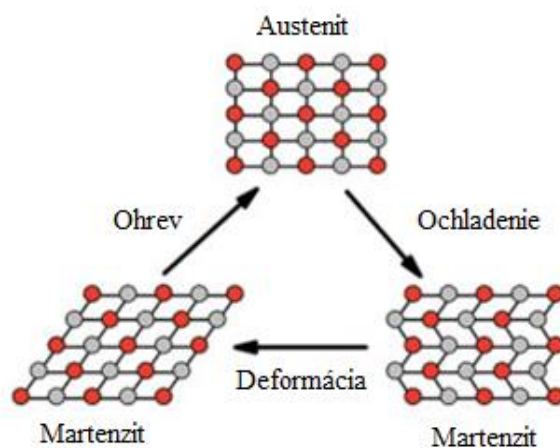
Pevnosť, ako aj odolnosť proti korózii titánu rastie s prídavkom nióbu. Tvrdosť titánu možno zvýšiť prídavkom hliníku (Zindani et al. 2019).

Hlavné nevýhody zliatin titánu v lekárskech implantovateľných aplikáciách sú hlavne slabá odolnosť proti opotrebovaniu a vysoká citlivosť na vrub. Z toho vyplýva, že prítomnosť škrabanca alebo vrubu znižuje únavovú životnosť porušeného implantátu. Zliatiny titánu by sa preto nemali používať v nosných aplikáciách, ako sú bedrový a kolenný kĺb, pokiaľ sa nevykonávajú adekvátne povrchové úpravy, napr. iónová implantácia čím sa zlepši ich odolnosť voči opotrebovaniu (Tanzi et al. 2019).

1.3.2.4 Nitinol

Zliatiny titánu a niklu s obsahom niklu 48 až 51% sú bežne označované obchodným názvom Nitinol. Tento materiál sa vyznačuje kombináciou vynikajúcej pevnosti a vysokej odolnosti proti korózii, pričom jeho kľúčovou vlastnosťou je pamäťový efekt (Geetha et al. 2009). Vyznačuje sa tiež superplasticitou, t.j. je až 10-krát pružnejší ako iné kovy, vysokým tlmiacim efektom a aj svojou pórovitou štruktúrou, ktorá umožňuje dobrú penetráciu a integráciu tkanív alebo kostných buniek (Geetha et al. 2009; Synectic ©2020).

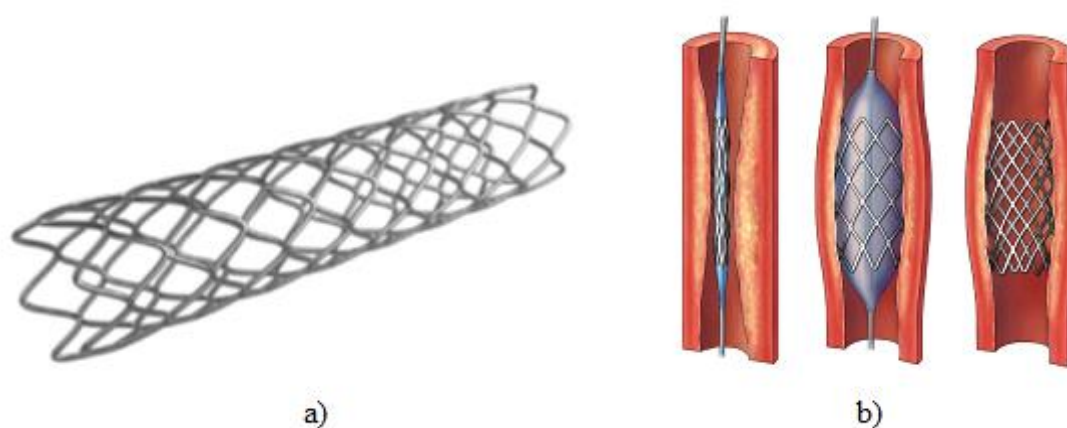
Mechanizmus pamäťového efektu je znázornený na obrázku 5.



Obr. 5 Mechanizmus tvarovej pamäte zliatiny NiTi (Synectic ©2020)

Pri vysokých teplotách vstupuje kov do austenitickej fázy, kde dosahuje maximálnu tuhosť. Pri znížení teploty kov vstupuje do fázy martenzitu, kde sa správa plasticky ľahko sa ohýba do nového tvaru. Pri ohreve nad transformačnú teplotu sa martenzitická štruktúra premení späť na austenitickú, čím sa obnoví predchádzajúci tvar materiálu. Teplota, pri ktorej si Nitinol pamätá svoju vysokoteplotnú formu sa dá upraviť miernymi zmenami v zložení zliatiny a tepelným spracovaním (Synectic ©2020).

Pri výrobe medicínskych pomôcok, ako sú napríklad kardiovaskulárne expanzívne stenty na použitie v ľudskom tele, sa volí prechodová teplota blízka alebo rovná prirodzenej teplote ľudského tela. Mnoho biomedicínskych zariadení využíva účinky tvarovej pamäte v mieste, kde sú aktivované telesným teplom alebo externými zdrojmi tepla, ako napr. spomínané stenty (Obr. 6a) alebo ortodontické drôty. Okrem toho obnova tvaru implantátu po implementácii zvyšuje fixáciu kostného implantátu bez potreby upevňovacích skrutiek (Bansiddhi, Dunand 2014). Nitinol sa najčastejšie používa v aplikáciách, ktoré predstavujú úzke priestory a najlepšie funguje v oblasti, kam sa konvenčné mechanizmy nezmestia. Mimoriadne užitočná aplikácia pre nitinolový drôt je tam, kde je potrebné vložiť zariadenie cez malý otvor, a potom zväčšiť jeho rozmer, napríklad v cieve. Stent je možné stlačiť tak, aby sa zmestil do cievy s malým priemerom, umiestniť ho do požadovanej polohy a rozvinúť do svojho prirodzeného priemeru pôsobením tepla (Obr. 6b). (Synectic ©2020).



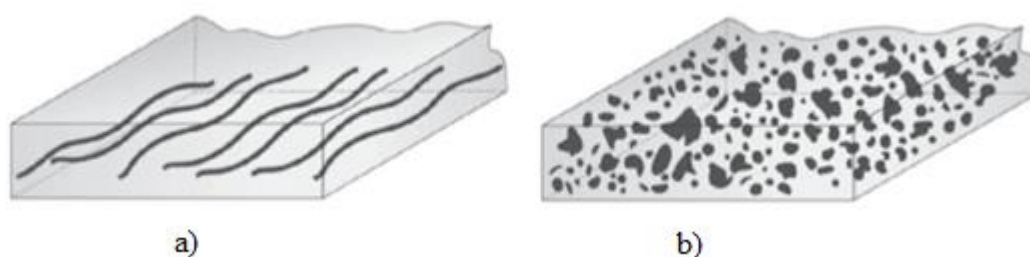
Obr. 6 a) NiTi vaskulárny stent (Tanzi et al. 2019) b) expanzia vaskulárneho stentu (PibIndia ©2017)

Ďalšou pozitívnou vlastnosťou je jeho vysoká biokompatibilita. Existuje však niekoľko správ o uvoľňovaní niklu z NiTi implantátu, ktorý môže indukovať alergickú reakciu, resp. silné lokálne podráždenie tkaniva, nekrózu alebo inú toxickú reakciu. Tieto komplikácie však môžu nastať iba ak by bola koncentrácia niklu v implantáte príliš vysoká (Geetha et al. 2009). NiTi taktiež vytvára na povrchu implantátu oxidickú bariéru na báze titánu, ktorá bráni úniku iónov niklu (Bansiddhi, Dunand 2014).

Z dôvodu svojich výborných biologických a biomechanických výhod sa zliatiny NiTi stávajú konkurentmi zliatin titánu, najmä vo výrobe kostných implantátov. Záujem si získavajú aj ternárne biokompatibilné zliatiny NiTi, ako sú NiTiTa alebo NiTiNb (Bansiddhi, Dunand 2014).

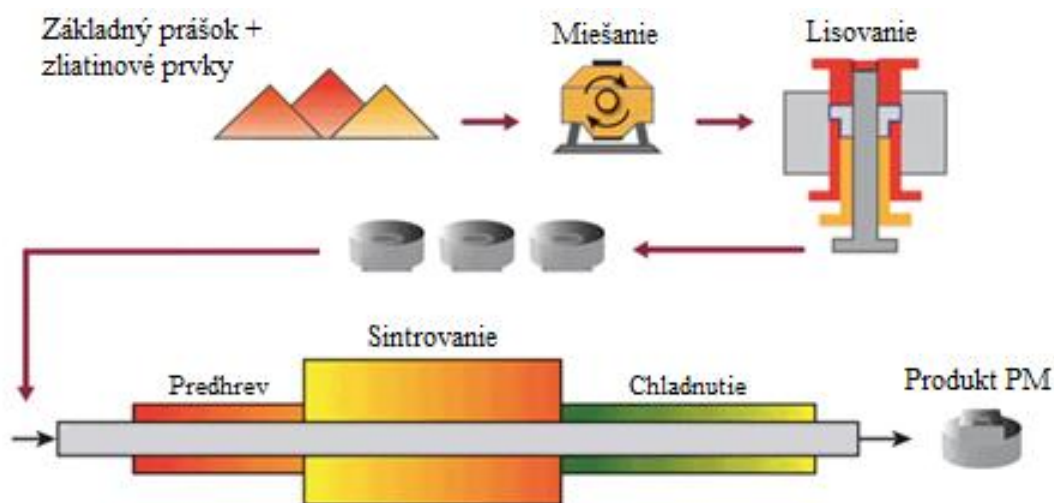
1.3.3 Kompozity

Ďalšou kategóriou biomedicínskych materiálov na báze titánu sú kompozity s titánovou matricou označované Titan Matrix Composites, skrátene TMCs. Všeobecne ich možno rozdeliť na dve podkategórie v závislosti od typu spevňujúcej zložky. Najjednoduchšie je ich rozdeliť na: kompozity zosilnené kontinuálne, resp. spojitým vláknom (Obr.7a) alebo kompozity zosilnené diskontinuálne, pomocou častíc (Obr. 7b). Úlohou matrice je prenos napätia na vystužujúcu zložku. TMCs so spojitým vláknom sú drahé kvôli vysokej cene vystužujúcich vlákien. Vyznačujú sa obmedzenou tvarovateľnosťou a ich vlastnosti sú značne anizotropné, t.j. rozličné v rôznych smeroch (Liu et al. 2007).



Obr. 7 Kompozitný materiál: a) spevnený kontinuálne b) spevnený diskontinuálne (Mikulička 2020)

Naopak výroba diskontinuálnych alebo časticami vystužených TMCs je lacnejšia a ich vlastnosti sú takmer izotropné. V praxi sa na časticové vystužovanie najčastejšie používajú nitridy, boridy alebo oxidy. Za najvhodnejšie sú považované zlúčeniny TiC a TiB vďaka ich dobrej tepelnej a chemickej kompatibilitate s titánovou matricou. Pri výrobe TMCs vystužených časticami je efektívna metóda práškovej metalurgie (Obrázok 8) a následné tepelné alebo termomechanické spracovanie (Liu et al. 2007).



Obr. 8 Proces práškovej metalurgie (MachineDesign ©2020)

Proces práškovej metalurgie zahŕňa lisovanie zmesi kovových alebo nekovových práškov vo forme a ich následné spekanie (sintrovanie) do požadovaného tvaru v peci s riadenou atmosférou za účelom metalurgického spojenia častíc (MachineDesign ©2020).

Kompozity s titánovou matricou ponúkajú v porovnaní s materiálmi z ocele a niklu vysokú špecifickú pevnosť a tuhosť. TMCs môžu ponúknuť až polovičné zníženie hmotnosti v porovnaní s monolitickými superzliatinami pri zachovaní rovnakej pevnosti a tuhosti. TMCs sa stávajú čoraz viac používanými materiálmi v oblasti výroby biomedicínskych implantátov alebo zariadení. Titánové kompozity rozširujú rozsah použitia v porovnaní s bežnými titánovými zliatinami kvôli ich vyššej tuhosti a pevnosti (Hayat et al. 2019).

Príkladom je použitie kompozitu *Ti-HA*. HA (hydroxyapatit) je zlúčenina fosforečnanu vápenatého $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ktorá má zloženie podobné minerálnej fáze kostí. Tento bioaktívny materiál má krehkú povahu a nemožno ho použiť v nosných aplikáciách. Kompozit *Ti-HA* spája vynikajúcu bioaktivitu hydroxyapatitu s výbornými mechanickými vlastnosťami titánu. Tento materiál sa vyrába metódou práškovej metalurgie, pričom obsah HA musí byť nižší ako 20% aby sa výrazne nezhoršili mechanické vlastnosti. Zrnitý povrch hydroxyapatitu stimuluje rast kostného tkaniva na povrchu a podporuje rýchlejšie hojenie oproti bežným titánovým implantátom (Hezhou et al. 2009).

Práškovou metalurgiou sa vyrába tiež biomedicínsky kompozit *Ti-Mg*. Titánová matrica poskytuje vysokú pevnosť a vysokú odolnosť proti korózii. Horčík naopak poskytuje nízky modul pružnosti a biologickú odbúrateľnosť, resp. biodegradabilitu. Táto kombinácia pomáha dosiahnuť znížený modul pružnosti (porovnateľný s modulom pružnosti kosti) a pomáha tiež rastu tkanív v póroch v dôsledku degradácie horčíka. Výroba zliatin *Ti-Mg* je ale náročná z dôvodu obrovských rozdielov v rozpustnosti a teplote topenia týchto dvoch prvkov konvenčnou metódou liatia. Práve metóda práškovej metalurgie sa osvedčila ako vynikajúca pri príprave materiálov s nerovnovážnym zložením (Verma 2020).

Na výrobu vystužených titánových kompozitov sa tiež používa SiC , B_4C , TiC , TiB_2 , ZrB_2 , Al_2O_3 a Nb_2O_5 . Aby sa zabezpečilo, že časticové zosilnené Ti kompozity majú nielen lepšie mechanické vlastnosti, ale aj vynikajúcu biokompatibilitu, musia byť vystužujúce častice biokompatibilné. Nanočasticové výstuže SiO_2 a ZrO_2 zlepšujú adhéziu a rozmnožovanie buniek. Testovaním sa preukázalo, že ľudské bunky Saos-2, podobné osteoblastom, rástli a dobre sa šírili na povrchoch kompozitov Ti-SiO_2 a Ti-ZrO_2 . Na porovnanie prídavok vytužujúcej zložky Nb_2O_5 zvyšuje tvrdosť a modul pružnosti kompozitu (Alaname et al. 2020).

Bežne sa na povlakovanie používajú aj bioinertné keramické materiály, ako oxid zirkoničitý ZrO_2 alebo oxid hlinitý Al_2O_3 , ktoré však majú nižšiu biokompatibilitu (Niimoni 2008). ZrO_2 sa vyznačuje dobrou chemickou a rozmerovou stabilitou, mechanickou pevnosťou a húževnatosťou v kombinácii s nízkym Youngovým modulom (Piconi, Maccauro 1999). Používa sa na výrobu umelých zubov alebo kĺbov. Výroba keramicko-kovových kompozitov je účinný spôsob ako spojiť pevnosť keramiky a tvárnosť kovového materiálu (Shi et al. 2021).

1.4 Použitie titánových biomateriálov v medicíne

Titán sa tiež používa v kardiovaskulárnych aplikáciách, t. j. v srdci a krvných cievach v tele. Titán sa tiež používa v chirurgii na opravu poškodenia tváre. Môžu byť potrebné umelé časti, ktoré nahradia tvárové prvky stratené poškodením alebo chorobou, čím sa obnoví schopnosť hovoriť alebo jesť a zlepši sa aj kozmetický vzhľad (Froes, Qain 2018). Zastúpenie nachádza aj v zubnom lekárstve a ortodoncii. Tieto aplikácie zahŕňajú implantáty, korunky, mostíky, medzizubné protézy a komponenty protéz zubných implantátov, t.j. skrutky a opory (Elias et al. 2019).

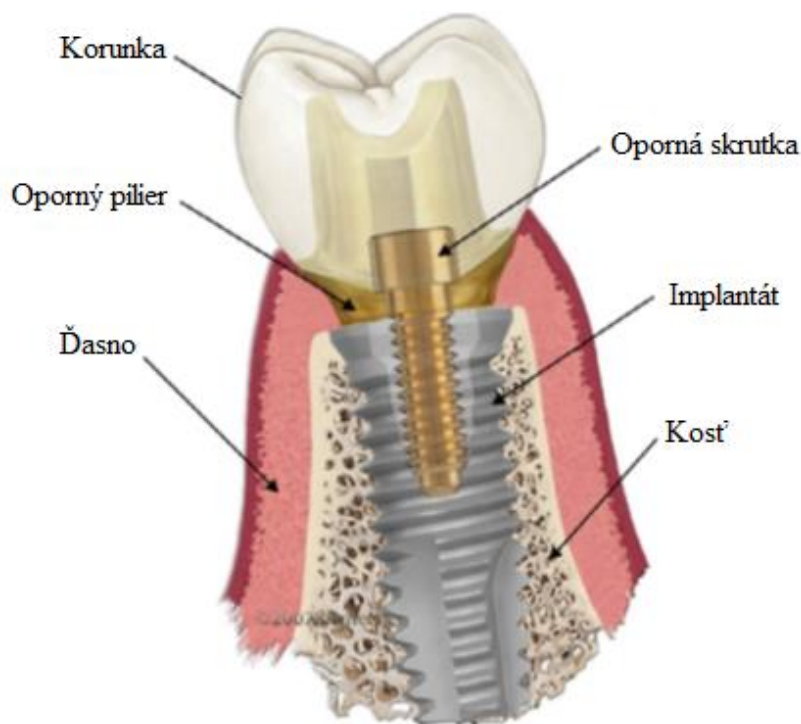
2 POŽIADAVKY NA VLASTNOSTI POVRCHOV DENTÁLNYCH IMPLANTÁTOV

2.1 Dentálne implantáty na báze Ti

Dentálne, resp. orálne implantáty sú inertné aloplastické materiály, ktoré sa integrujú do hornej alebo dolnej čeľuste a slúžia na podporu protetických náhrad chýbajúcich zubov (Issa 2014).

Titán je najbežnejšie používaným kovovým biomateriálom pre zubné implantáty vďaka svojim vynikajúcim biomedicínskym a biomechanickým vlastnostiam, t.j. vysokej mechanickej pevnosti, tuhosti, chemickej stabilite a biokompatibilite (Wilson 2018).

V zubnom lekárstve sa titánové implantáty stali všeobecne akceptovanými pri rehabilitácii úplne alebo čiastočne bezzubých pacientov. Obrázok 10 znázorňuje systém zubnej náhrady, ktorá pozostáva z implantátu, oporného piliera, skrutky a korunky (Froes, Qain 2018).



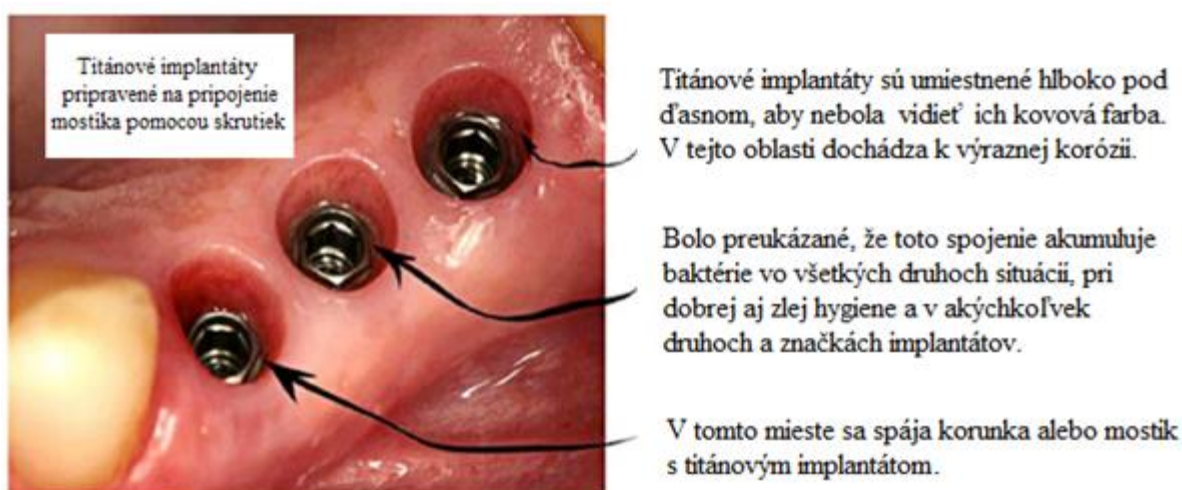
Obr. 10 Zubná protéza upevnená podpornou skrutkou do Ti implantátu (Froes, Qain 2018)

Skrutka slúži na ukotvenie oporného piliera do implantátu. Oporný pilier tvorí spojenie medzi korunkou a titánovým implantátom, ktorý je vrastený do kosti. Tento koncept je rovnaký bez ohľadu na to, či sa jedná o jediný zub alebo väčšiu časť chrupu. Implantáty sa vyrábajú v rôznych veľkostiach a tvaroch v závislosti od výrobcu (Froes, Qain 2018). Príklad komerčne vyrábaného Ti implantátu je znázornený aj na obrázku 2a (Elias et al. 2019).

Obrázok 11 zobrazuje fotografiu reálnej zubnej náhrady, pričom na obrázku 12 je možné bližšie pozorovať titánový implantát vrastený do ďasna pacienta (Froes, Qain 2018).



Obr. 11 Vloženie zubnej náhrady: a) zarastené telo implantátu b) oporný pilier c) korunka (Froes, Qain 2018)



Obr. 12 Popis vloženého dentálneho Ti implantátu (Froes, Qain 2018)

Základná vlastnosť dentálnych implantátov je schopnosť osseointegrácie. Tento biologický jav sa popisuje ako priame spojenie kosti s povrchom implantátu. Prvým kritériom pri výbere materiálu, ktorý sa má použiť na výrobu takýchto implantátov je skutočnosť, že pri vystavení účinkom telesných tekutín nedochádza k degradácii na ich povrchu. Inými slovami, implantáty musia mať dobrú odolnosť proti korózii a biokompatibilitu spojenú s absenciou toxických prvkov v mieste kontaktu so živým tkanivom. Významný vplyv na zvýšenie osseointegrácie má prítomnosť oxidu titaničitého TiO_2 na povrchu implantátu. Ďalším výrazným faktorom je morfológia a drsnosť povrchu, ktoré priamo ovplyvňujú množstvo a veľkosť usadených kostných buniek (Elias et al. 2019).

2.2 Mechanické vlastnosti implantátu

Mechanické vlastnosti sú rozhodujúcim faktorom pri výbere správneho implantačného materiálu pre konkrétnu aplikáciu. Niektoré z najdôležitejších vlastností sú tvrdosť, pevnosť v ťahu, modul pružnosti a ťažnosť. Ak sa implantát zlomí v dôsledku neprimeranej pevnosti alebo vplyvom rozdielu mechanických vlastností medzi kosťou a implantátom, možno hovoriť o biomechanickej nekompatibilite implantovaného materiálu. Optimálnym riešením je, aby implantovaný materiál mal rovnaký modul pružnosti ako kosť. Modul pružnosti kosti sa pohybuje v rozmedzí od 4 do 30 GPa v závislosti od typu kosti a smeru zaťaženia. Použitie materiálu, ktorý má vyššiu tuhosť ako kosť, zabraňuje prenosu potrebného napätia na susednú kosť, čo vedie k zníženiu jej hustoty a resorpcii kosti okolo implantátu. Tento nežiadúci proces zapríčiňuje uvoľneniu implantátu. Táto biomechanická inkompatibilita, ktorá vedie k odumieraniu kostných buniek sa nazýva „stress shielding” efekt. Na implantáciu sa preto musí použiť materiál s vynikajúcou kombináciou vysokej pevnosti a nízkeho modulu pružnosti podobnému kosti, aby sa zabránilo uvoľneniu implantátu čím možno predĺžiť dobu používania implantátu a predísť revíznemu chirurgickému zákroku (Geetha et al. 2009; Sahoo et al. 2019).

Odozva materiálu na opakované cyklické zaťaženie je určená únavovou pevnosťou materiálu. Táto vlastnosť určuje dlhodobý úspech implantátu vystaveného cyklickému zaťaženiu. Dentálne implantáty sú cyklicky namáhané žutím potravy, z čoho vyplýva, že musia mať vysokú únavovú pevnosť (Geetha et al. 2009).

Materiál by mal mať tiež vysokú odolnosť proti opotrebeniu a pri kontakte s telesným tkanivom vykazovať nízky koeficient trenia. Zvýšenie koeficientu trenia alebo zníženie odolnosti proti opotrebeniu môže spôsobiť uvoľnenie implantátu. Mechanické zvyšky opotrebenia môžu navyše spôsobiť zápal kosti podporujúcej implantát (Sahoo et al. 2019).

2.3 Biokompatibilita implantátu

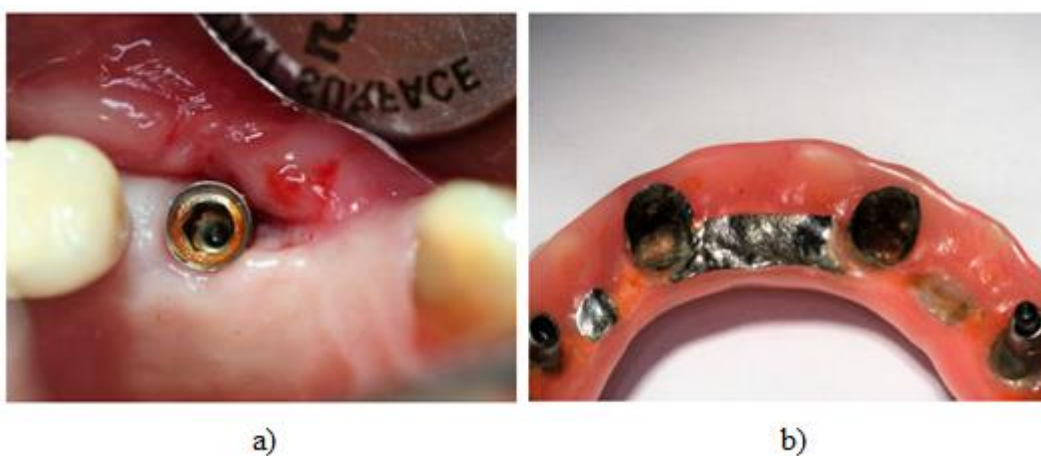
Očakáva sa, že materiály použité ako implantáty sú vysoko netoxické a nemali by v ľudskom tele spôsobovať žiadne zápalové alebo alergické reakcie. Dva hlavné faktory, ktoré ovplyvňujú biokompatibilitu materiálu, sú reakcia hostiteľa vyvolaná materiálom a degradácia implantovaného materiálu v ľudskom tele. Keď sú implantáty vystavené pôsobeniu živých tkanív a telesných tekutín, dochádza k reakciám medzi hostiteľom a materiálom implantátu, ktoré určujú prijateľnosť použitých materiálov. Biokompatibilita podmieňuje zapuzdrenie implantátu pomocou mäkkých tkanív a vznik trombózy, ktorá zapríčiňuje zrážanie krvi a adhéziu krvných doštičiek na povrchu implantátu (Geetha et al. 2009).

Materiál implantátu nemôže byť toxický pre živé bunky. Toxicita môže byť: genotoxická, ktorá dokáže meniť DNA genómu alebo cytotoxická, spôsobujúca poškodenie jednotlivých buniek. Nedodržanie biokompatibility a netoxicity môže viesť k odmietnutiu implantátov alebo iným závažným komplikáciám (Sahoo et al. 2019).

2.4 Korózna odolnosť

Korózne správanie je jedným z najdôležitejších faktorov, ktoré ovplyvňujú biokompatibilitu kovových implantátov. Je to preto, že kovové ióny, ktoré korózia uvoľňuje, môžu spôsobiť rôzne nepriaznivé účinky. Ovplyvnené sú predovšetkým tkanivá bezprostredne obklopujúce implantát, alebo imunitný systém, vplyvom čoho môžu nastať alergické alebo toxické akcie. Tieto reakcie, napr. alergická reakcia typu IV (sprostredkovaná bunkami), nezávisia od množstva uvoľnených iónov kovu a nie sú ovplyvnené rýchlosťou korózie. Na druhej strane, reakcie medzi živým tkanivom a implantátom závisia od množstva uvoľnených iónov, pričom na ich priebeh má vplyv rýchlosť korózie (Nicholson 2020).

Degradáciu Ti implantátu v orálnom prostredí spôsobujú predovšetkým elektrochemické faktory ako sú: kyslosť prostredia, zápalové procesy, perorálne baktérie alebo tekutiny, napr. sliny, ktoré môžu chemicky napádať povrch implantátu. Druhou kategóriou sú mechanické faktory vyvolané mechanickým zaťažením, ktoré môže viesť k „fretingu“ resp. trecej korózií a nadmernému opotrebovaniu povrchu. V praxi sa však najčastejšie vyskytuje synergické pôsobenie elektrochemických a mechanických faktorov, čo sa označuje pojmom tribokorózia. Obrázok 13 zobrazuje dentálny implantát a hybridnú zubnú protézu výrazne poškodené koróziou (EmerginNova ©2020).

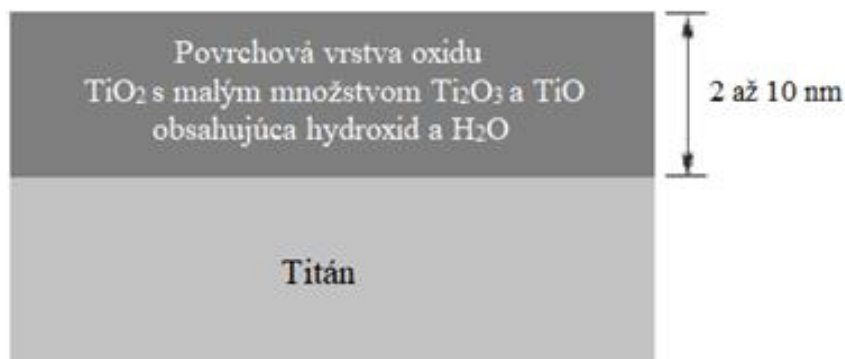


Obr. 13 Kórozia: a) na rozhraní medzi implantátom a korunkou b) hybridnej protézy (Noumbissi et al. 2019)

Zliatiny titánu sú vysoko odolné voči korózii kvôli stabilite pasivačnej oxidickej vrstvy TiO_2 na ich povrchu. Je však známe, že sú náchylné na napadnutie koróziou, najmä keď je táto vrstva porušená alebo odstránená a nie je schopná sa sama rekonštituovať (Noumbissi et al. 2019). Odolnosť proti korózii sa môže zhoršiť prítomnosťou proteínov, ako je albumín, čo môže viesť k zvýšeniu množstva titánu uvoľňovaného do tkanív. Negatívny vplyv má tiež značný obsah iónov chlóru v ľudských slinách (Sahoo et al. 2019; Nicholson 2020).

2.4 Chemické zloženie povrchovej vrstvy

Titán je spravidla pokrytý tenkou ochrannou pasivačnou vrstvou oxidu (zvyčajne TiO_2), ktorá vo veľkej miere určuje povrchové vlastnosti implantátu (Elias et al. 2019). Z dôvodu vytvárania tejto nerozpustnej spojitkej povrchovej vrstvy sú Ti a jeho zliatiny dobre odolné voči korózii. Na vzduchu sa oxidy titánu začínajú formovať v priebehu niekoľkých nanosekúnd pričom za 1 sekundu dosiahne táto vrstva hrúbku 2 až 10 nanometrov. Je priľnavá k pôvodnému Ti, chráni kov pred nečistotami a je nepriepustná pre kyslík. Na obrázku 14 je schematicky znázornená povrchová vrstva titánu a jej chemické zloženie po pasivácii (Turzo 2012). Táto vrstva je menej reaktívna ako čistý titán (Ozcan, Hammerle 2012).

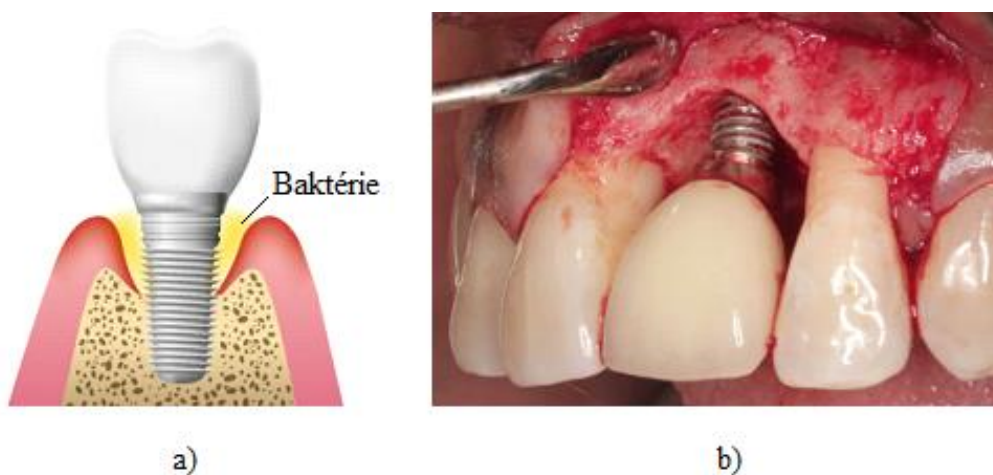


Obr. 14 Chemické zloženie pasivačnej vrstvy na povrchu titánu (Froes, Qain 2018)

Z obrázku vyplýva, že povrchové oxidy okamžite reagujú nielen s molekulami vody vo vodných roztokoch, ale aj s vlhkosťou vo vzduchu. V povrchovej vrstve sa preto vyskytujú hydroxid alebo iná hydroxylová skupina (OH) a vodu. Vysoká rýchlosť vzniku pasivačnej vrstvy zapríčiňuje jej amorfnosť. Pretože amorfné filmy neobsahujú hranice zŕn alebo štrukturálne chyby, sú zvyčajne dobre odolné proti korózii (Ozcan, Hammerle 2012).

Oxid titaničitý môže byť katalyticky aktívny pre množstvo organických a anorganických chemických interakcií ovplyvňujúcich biologické procesy na rozhraní implantátu, napr. umožňuje pripojenie kompatibilnej vrstvy biomolekúl (Turzo 2012). Je tiež zodpovedný za vynikajúcu biokompatibilitu titánových implantátov v dôsledku nízkej úrovne elektrickej vodivosti, vysokej korózne odolnosti a termodynamicky stabilného stavu pri fyziologických hodnotách pH (Elias et al. 2019).

Nechránený povrch implantátu je náchylný na napadnutie baktériami, ktoré spôsobujú infekcie, ako napríklad periimplantitídu (Obrázok 15). Infekcie sú závažným problémom predovšetkým pri implantácii zubných náhrad, pretože baktérie zapríčiňujú úbytok kostného tkaniva a uvoľnenie implantátu (Froes, Qain 2018; BluemCare ©2020).



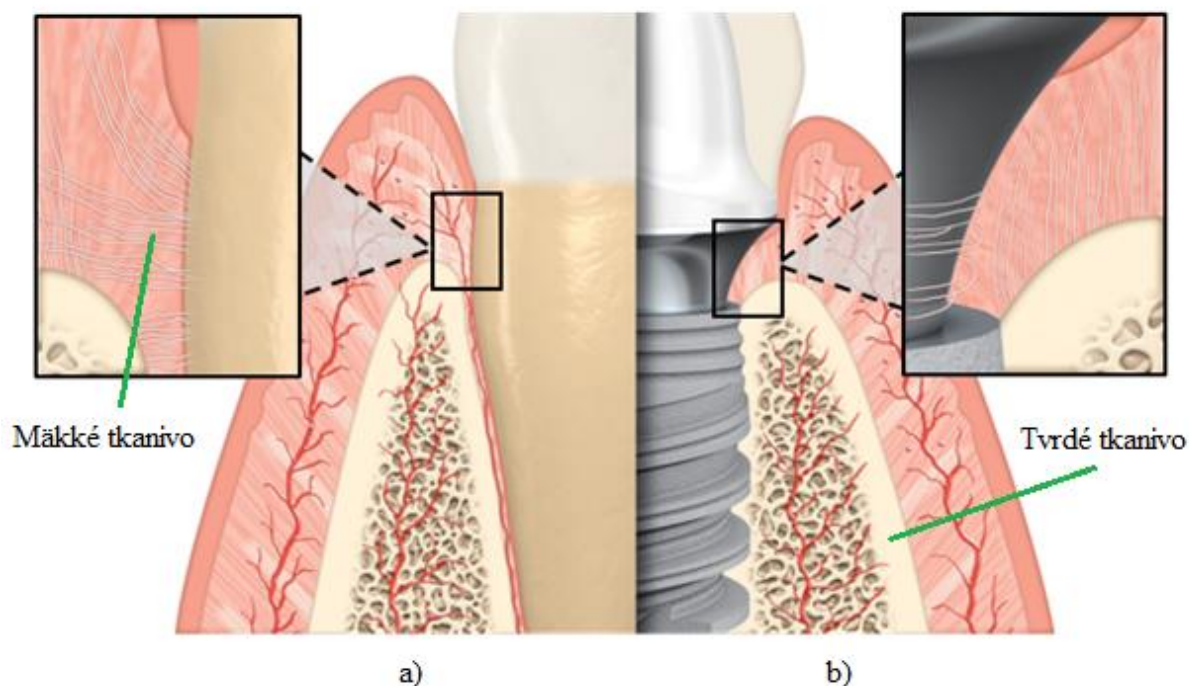
Obr. 15 Periimplantitída: a) schematické znázornenie uvoľnenia implantátu (MicroIdent ©2018) b) fotografia uvoľneného implantátu (BluemCare, ©2020)

Oxidická vrstva hrá tiež hlavnú úlohu v úspešnosti osseointegrácie. Silnejšie a hrubšie kyslíčnikové vrstvy podporujú spoľahlivú a rýchlu osseointegráciu v krátkom čase (Nicholson 2020).

2.5 Osseointegrácia

Je dôležité dosiahnuť správnu funkciu implantátu s čo najkratšou dobou hojenia, bez zlyhania, a s minimálnym nepohodlím pacienta. Úspech zubných implantátov závisí hlavne od troch faktorov: ukotvenia implantátu v kosti hostiteľa, t.j. osseointegrácie tvrdého tkaniva, vytvorenia mäkkého tkaniva, a adekvátneho zaťaženie implantátu (Turzo 2012).

Obrázok 16 zobrazuje porovnanie charakteristík mäkkého tkaniva, resp. parodontu. Parodont slúži ako fixačný aparát zubu, ktorý bráni vstupu baktérií a iným nečistotám. Mäkké tkanivá sa pripájajú k cementu prírodných zubov (Obr. 16a) a orientujú sa kolmo na povrch zuba. Spojivové tkanivo v prípade implantátu (Obr. 16b) sa však primárne orientuje rovnobežne alebo po obvode k opornému povrchu (DentalAsia ©2020; NaZuby ©2020).

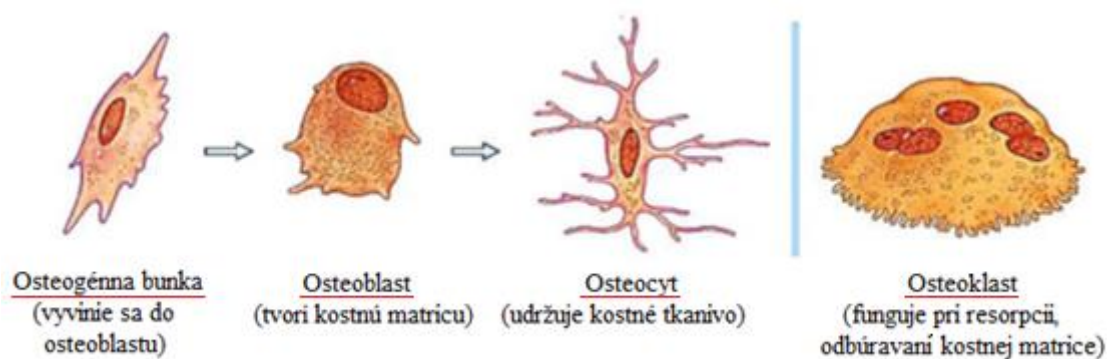


Obr. 16 Rast mäkkého tkaniva v okolí: a) ľudského zubu b) Ti implantátu (DentalAsia ©2020)

Osseointegrácia je definovaná ako priamy kontakt medzi kosťou a povrchom implantátu bez vzniku vláknitého tkaniva na rozhraní. Implantát možno považovať za dobre osseointegrovaný, ak nedôjde k pohybu medzi implantátom a kosťou pri normálnych podmienkach zaťaženia po stanovenom období hojenia. Postup osseointegrácie, resp. vznik tvrdého tkaniva, určujú rôzne faktory vrátane materiálových vlastností implantátu, drsnosti a morfológie povrchu, mechanického zaťaženia, chirurgickej techniky, umiestnenia a miestnej kvality hostiteľskej kosti (Issa 2014; Garbacz 2019).

Kosť je spojivové tkanivo vytvorené z buniek a mineralizovanej extracelulárnej matrice. Obsahuje asi 25% organickej matrice, 10% vody a zvyšok tvoria kryštalizované minerálne soli. Hlavnou zložkou týchto solí je fosforečnan vápenatý $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ktorý sa kombinuje s hydroxidom vápenatým $\text{Ca}(\text{OH})_2$ za vzniku kryštálov hydroxyapatitu vápenatého $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ (Issa 2014).

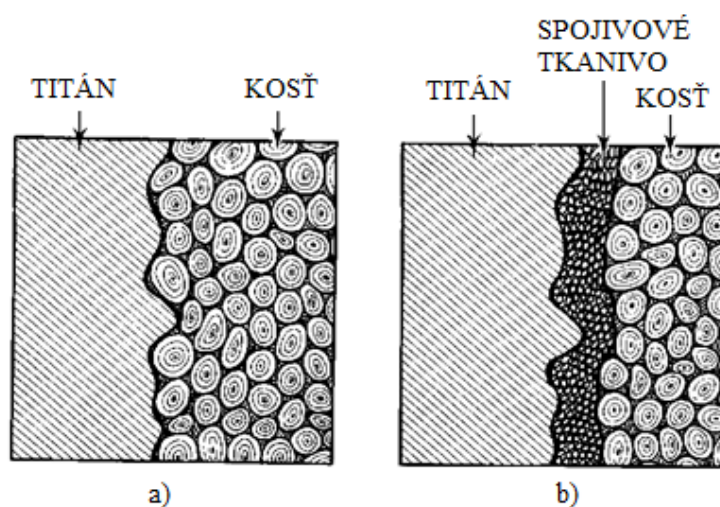
Tieto sa následne kombinujú s inými minerálnymi soľami, ako je uhličitan vápenatý CaCO_3 , alebo s iónmi horčíka. Tieto minerály sa ukladajú v štruktúre kolagénových vlákien extracelulárnej matrice, kryštalizujú a tým vytvrdzujú tkanivo. Tento proces iniciujú bunky tvoriace kosti nazývané osteoblasty. Ich vývoj je znázornený na obrázku 17 (Issa 2014).



Obr. 17 Vývoj osteoblastových buniek (Issa 2014)

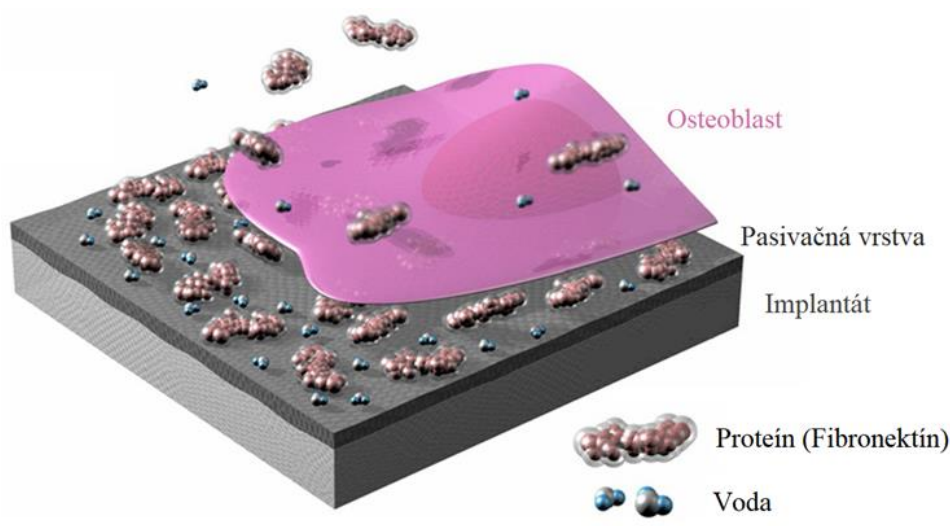
Existujú štyri typy buniek, ktoré zabezpečujú tvorbu a resorpciu kostí, t.j. osteogénne bunky, bunky osteoblastov, osteocyty a osteoklasty. Osteoblastové bunky slúžia na tvorbu kosti. Vylučujú vlákna kolagénu a zachytávajú sa tak, aby sa z nich stali osteocyty (Issa 2014)

Mechanizmus osseointegrácie: počiatočné chirurgické poranenie je spôsobené vytvorením dutiny, do ktorej sa umiestni implantát. Následne sa nekrotické tkanivo odbúrava a vytvorí sa nová matrica, ktorá uzavrie medzeru medzi kosťou a implantátom (Obr. 18). Medzi kosťou a implantátom sa vytvára vláknité tkanivo, ak implantát nie je dobre integrovaný do kosti (Geetha et al. 2009).



Obr. 18 Proces osseointegrácie: a) úspešné spojenie implantátu s kosťou b) neúspešné spojenie implantátu s kosťou kvôli vzniku nežiadúceho spojivového tkaniva (Gittens, Navarrete 2014)

Adhézii osteoblastov predchádza proces adsorpcie proteínov, napr. fibronektínu, na povrchu implantátu (Obr. 19). Adsorpcia proteínov povrchom závisí od povrchových vlastností materiálu. Použitím drsného povrchu s miernou hydrofilnosťou možno zlepšiť adsorpciu týchto proteínov (Issa 2014; Garbacz 2019).



Obr. 19 Adsorpcia proteínov a vznik osteoblastov (Garbacz 2019)

Bioaktívne povlakované materiály sa viažu na kostné tkanivo chemickou väzbou, ktorá je posilnená iónmi vápnika a fosforu, zatiaľ čo nepovlakované titánové implantáty sa viažu na kosť prostredníctvom slabých Van Der Waalsových a vodíkových väzieb. Chemické zloženie povrchu má preto výrazný vplyv na stabilitu ukotvenia a pevnosť väzieb (Issa 2014).

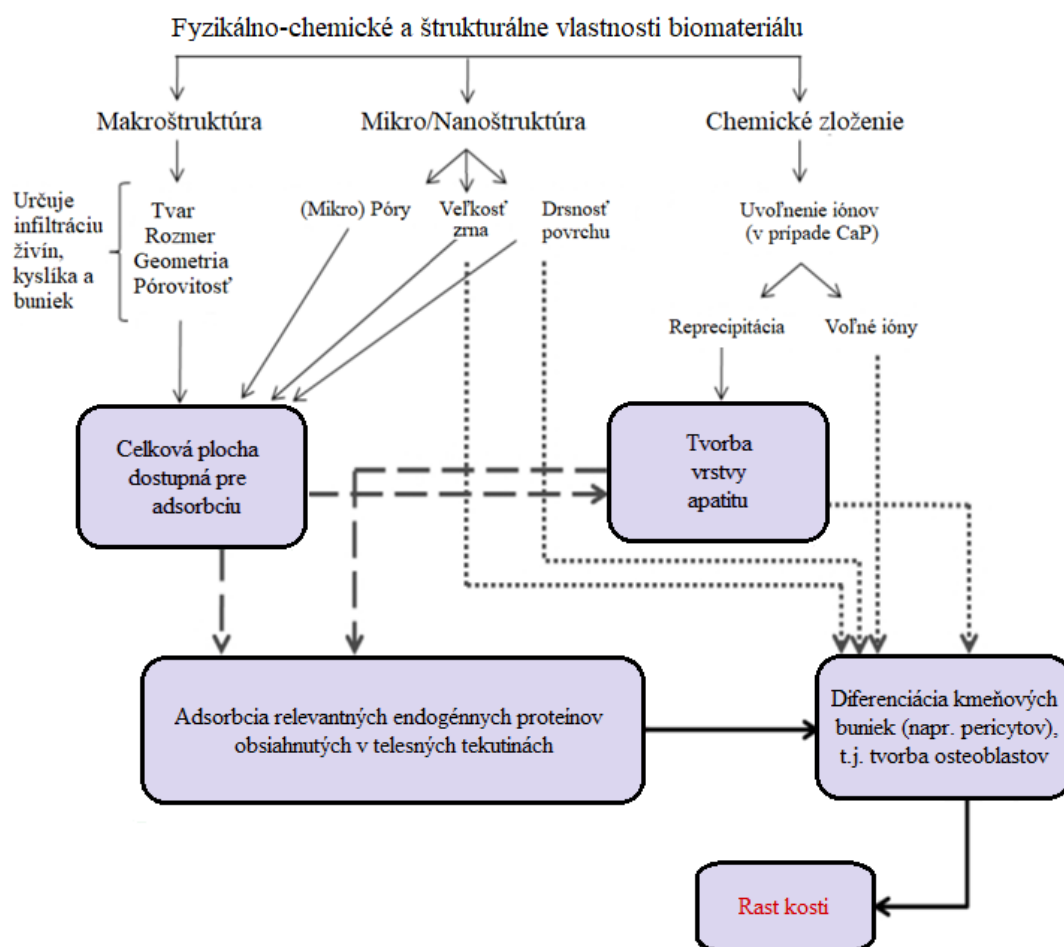
Proces hojenia prebieha niekoľko dní, pričom proces remodelovania tkanív trvá týždne alebo roky. Na zlepšenie procesu hojenia sa do chirurgického otvoru pridávajú rastové bunky, ako napríklad PGDF (doštičkový rastový faktor), BMP (kostné morfogenetické proteíny), IGF (inzulínový rastový faktor) a TGFb (transformačný rastový faktor). Doba hojenia zubných implantátov bez povrchovej úpravy je vyššia ako u implantátov s upraveným povrchom. V súčasnosti používajú výrobcovia zubných implantátov najčastejšie komerčne čistý titán a zliatinu titánu Ti-6Al-4V, ktorých povrch je chemicky a tvarovo modifikovaný za účelom optimalizácie procesu osseointegrácie (Elias et al. 2007).

Povrch implantátu ošetrovaný povrchovou úpravou, napr. pieskovaním, môže obsahovať zvyškové častice kovov, ióny kovu, mazivá alebo zvyšky čistiacich prostriedkov. Tieto častice môžu modifikovať povrchové vlastnosti, aj keď sú prítomné v malom množstve, a môžu ovplyvniť reakciu tela počas procesu osseointegrácie, čo vedie k tvorbe nežiaducich tkanív (Silvente et al. 2020).

Prítomnosť organickej kontaminácie uhlíkom na všetkých povrchoch implantátu sa nedá vyhnúť, pretože uhlíkovodíky prítomné v atmosfére sú takmer okamžite adsorbované na povrchu titánu vystaveného na vzduchu. Napriek tomu prítomnosť ďalších prvkov, ako je sodík, chlór, vápnik, síra alebo kremík, naznačuje, že tieto nečistoty neboli čistiacim procesom odstránené, napr. kvôli príliš veľkej drsnosti. Avšak prítomnosť niektorých stopových prvkov môže byť prospešná. Napríklad fosforečnan vápenatý indukuje tvorbu biochemických spojov, ktoré uľahčujú rýchlu a intenzívnu oseointegráciu implantátu, najmä v počiatočných štádiách hojenia kostí (Silvente et al. 2020).

2.6 Morfológia a drsnosť

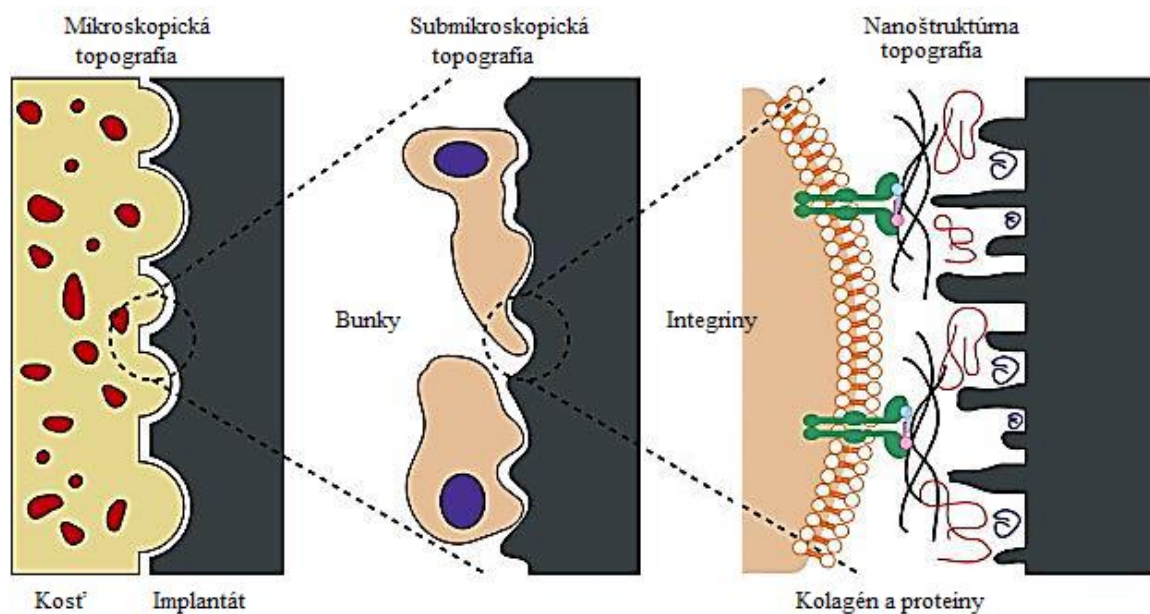
Povrchové charakteristiky implantátov, t.j. topografia, drsnosť alebo chemické zloženie, majú veľký vplyv na výsledky oseointegrácie. Obrázok 20 podrobne popisuje vplyv týchto bioinduktívnych faktorov (Issa 2014).



Obr. 20 Povrchové charakteristiky povrchu ovplyvňujúce mechanizmus oseointegrácie (Issa 2014)

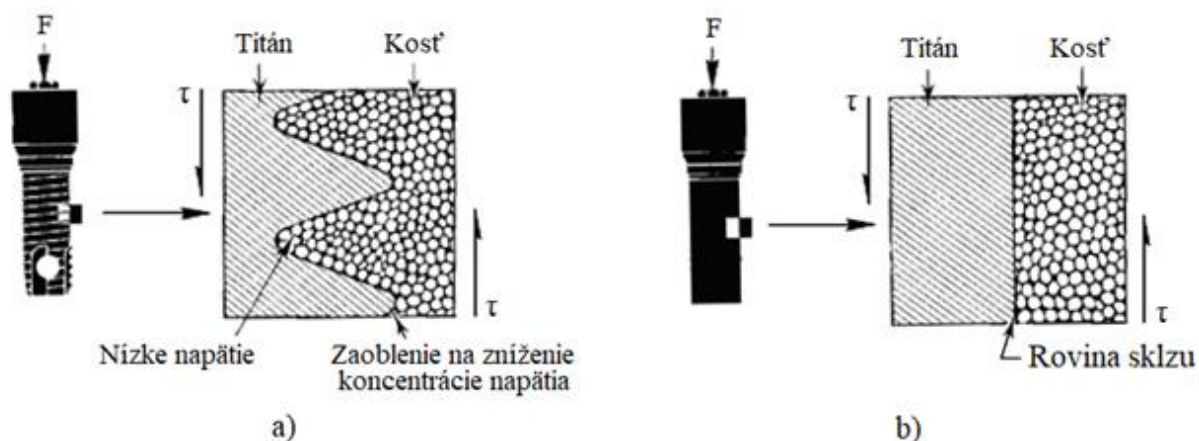
Ukázalo sa, že morfológia a drsnosť povrchu menia bunkovú odpoveď tela na zubné implantáty. Poskytnutím členitejšej a rozmernejšej plochy, s ktorou môže tvrdé tkanivo naviazať spojenie, zvyšuje stabilitu implantátu (Issa 2014).

Drsnosť je možné kvantitatívne určiť pomocou kontaktnej alebo bezkontaktnej profilometrie. Najčastejšie používaným parametrom drsnosti povrchu je stredná aritmetická odchýlka profilu R_a udávaná rádovo v mikrometroch. V prípade merania drsnosti zubných implantátov sa bežne používajú bezkontaktné metódy, napr. skener, pretože sú vhodné na skúmanie tvarovo zložitých povrchov. Povrch možno rozdeliť do troch skupín podľa rozmeru tvarových prvkov na: povrch s makro, mikro a nano topografiou. Obrázok 21 schematicky znázorňuje interakciu medzi kosťou a povrchom implantátu na rôznych topografických úrovniach. Topografiu povrchu implantátu možno klasifikovať ako hladkú, t.j. drsnosť povrchu R_a je menej ako $0,5\ \mu\text{m}$, minimálne drsnú, t.j. R_a je medzi $0,5$ a $1\ \mu\text{m}$, stredne drsnú, kedy je R_a od 1 do $2\ \mu\text{m}$ a veľmi drsnú s R_a viac ako $2\ \mu\text{m}$. (Froes, Qain 2018; Silvente et al. 2020).



Obr. 21 Schéma interakcií medzi kosťou a implantátom v rôznych topografických úrovniach (Gittens, Navarrete 2014)

O makrotopografii možno hovoriť ak výstupky na povrchu dosahujú rozmery v rozmedzí milimetrov až niekoľko desiatok mikrónov. Makrotopografia priamo súvisí s geometriou implantátu, so závitovou skrutkou a povrchovými úpravami, ktoré spôsobujú drsnosť povrchu viac ako $10\ \mu\text{m}$. Vysoká drsnosť výrazne zvyšuje fixáciu a dlhodobú stabilitu protézy v porovnaní s hladkým povrchom ako vidieť na obrázku 22 (Guéhenne et al. 2007).



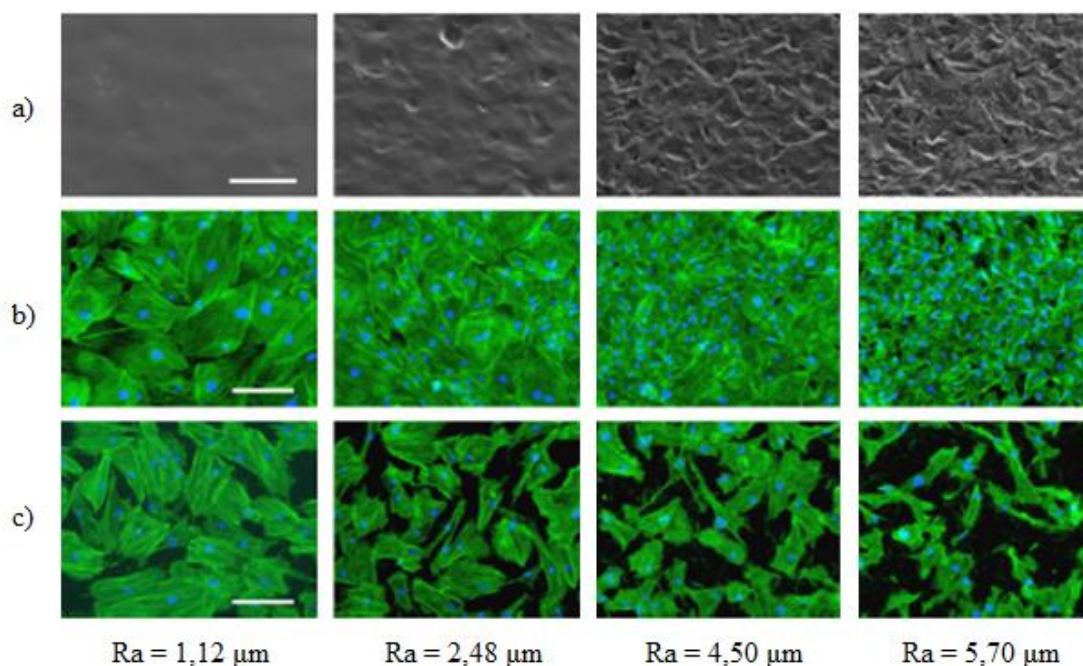
Obr. 22 Osseointegrácia: a) závitového implantátu b) hladkého implantátu (Gittens, Navarrete 2014)

Z obrázku možno konštatovať, že implantát ošetrovaný závitom má výrazne lepší vplyv na osseointegráciu, pretože lepšie odoláva napätiu. To zlepšuje jeho prvočné ukotvenie a celkovú stabilitu. Naopak v prípade hladkého povrchu je fixácia slabšia a preto je implantát viac náchylný na uvoľnenie. Vysoká drsnosť všeobecne prospieva mechanickému spojeniu tvrdého tkaniva s implantátom, pretože poskytuje väčšie množstvo kotviacich bodov, na ktorých môže kosť vznikáť. Avšak, jej nevýhodou je väčšia pravdepodobnosť vzniku periimplantitídy a zvýšený únik nežiadúcich iónov (Guéhenneec et al. 2007; Froes, Qain 2018).

Mikrotomografický profil zubných implantátov je definovaný drsnosťou povrchu v rozmedzí medzi 1 až 10 μm . Početné štúdie preukázali, že tento interval drsnosti povrchu taktiež zlepšuje proces osseointegrácie. Ideálny povrch implantátu by mal byť pokrytý hemisférickými krátermi s priemerom približne 1,5 až 4 μm . Použitím menšej drsnosti, okolo 1 až 2 μm , možno eliminovať vznik periimplantitídy a minimalizovať únik iónov (Guéhenneec et al. 2007; Froes, Qain 2018; Issa 2014).

Nanotopografia povrchu, v rozsahu 1 až 100 nm, hrá dôležitú úlohu v adsorpcii proteínov, adhézii osteoblastických buniek aj v rýchlosti osseointegrácie. Pri chemickom spracovaní je však náročné vytvoriť reprodukovateľnú drsnosť povrchu v rozsahu nanometrov. Optimálna povrchová nanotopografia pre selektívnu adsorpciu proteínov vedúcich k adhézii osteoblastických buniek však nie je známa (Guéhenneec et al. 2007; Froes, Qain 2018).

Dôležitý záver sa robí na základe nasledujúcej závislosti: keď sa zvyšuje drsnosť povrchu, zvyšuje sa rýchlosť proliferácie pre osteoblasty a klesá pre fibroblasty (Obrázok 23). Implantát s drsným povrchom je vhodnejší na implantáciu kostí, pretože podporuje rast kostného tkaniva a chráni implantáty pred zapuzdrením spojivovým tkanivom, čo je schematicky znázornené na obrázku 18b (Froes, Qain 2018).



Obr. 23 Snímky povrchu s rôznou drsnosťou: a) pred inkubáciou buniek b) po 7 dňoch inkubácie osteoblastov c) 7 dní po inkubácii fibroblastov (Froes, Qain 2018)

Väzivové fibroblasty, ktoré produkujú kolagén, priľnú silnejšie na hladké povrchy, zatiaľ čo na drsných povrchoch je zvýšená proliferácia osteoblastov a syntéza kolagénu. Táto selektívna adhézna vlastnosť buniek ponúka výhodu zdrsneného povrchu ak je nutné vytvoriť optimálny priamy kontakt s kosťou. Hladký povrch podmieňuje nepriaznivé reakcie, ako napríklad fibro-kostnú integráciu (Issa 2014).

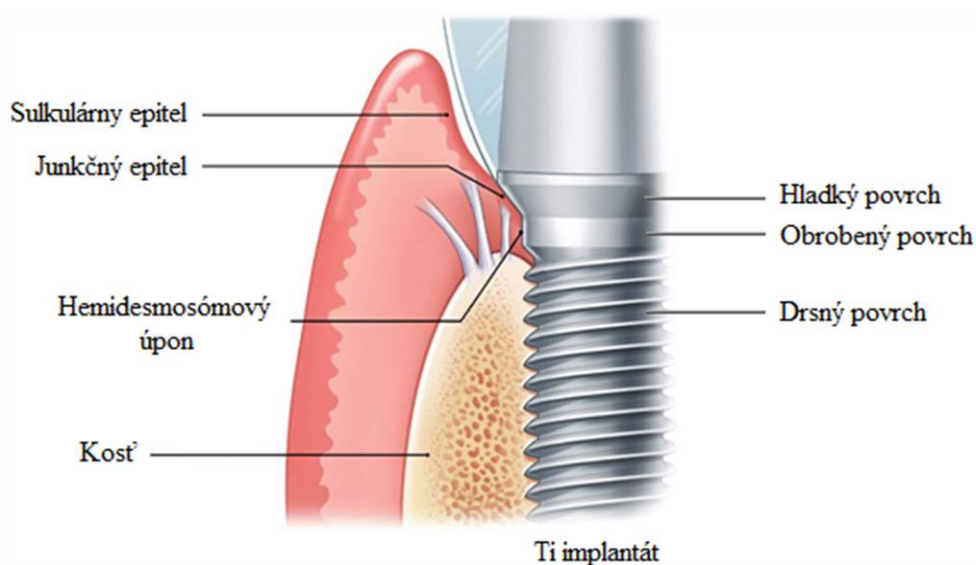
Pri hladkých povrchoch titánu sú biologické procesy na rozhraní kosti a implantátu pomalšie. Aby sa minimalizovala doba mineralizácie, používa sa povrchová modifikácia implantátu. Tento postup urýchľuje adhézne mikromechanismy medzi implantátom a kosťou. Úprava povrchu hrá kľúčovú úlohu pre dosiahnutie osekonduktívnej chémie a topografie na povrchu. V zubnom lekárstve ide prakticky o jediný spôsob fixácie, pretože neexistuje žiadna mechanická podpora na krátko alebo dlhodobú stabilizáciu implantátu (Froes, Qain 2018).

Najčastejšie používanými metódami na získanie priaznivých drsnostných charakteristík sú pieskovanie rôznymi kovmi alebo oxidmi kovov, leptanie, obrábanie alebo anodizácia. Väčšina súčasných komerčných implantátových systémov pracuje s drsnosťou povrchu v rozmedzí od 1 do 2 μm (Silvente et al. 2020). Morfológiu je možné regulovať taktiež pôsobením kyslého roztoku, oxidáciou, plazmovým striekaním alebo otryskávaním keramickými časticami (Elias, oshida). Ich cieľom je zlepšiť biologickú odpoveď materiálov zmenou povrchových vlastností bez zmeny objemových vlastností implantátu (Elias et al. 2019).

3 SPÔSOBY ÚPRAVY POVRCHOV DENTÁLNYCH IMPLANTÁTOV

Biologická reakcia zubného implantátu s okolitým tkanivom je riadená predovšetkým povrchovou charakteristikou implantátu, t.j. chemickým zložením a morfológiou. Biologické tkanivá interagujú s povrchovými atómovými vrstvami implantátu, do hĺbky približne 0,1 až 1 nm. V prípade zubných implantátov je možné, podobne ako v prípade iných biomateriálových aplikáciách, riadiť biologické aj osseointegračné procesy na molekulárnej aj bunkovej úrovni povrchovou úpravou implantátu. Podmienkou povrchovej modifikácie je optimalizovať biologickú interakciu, bez porušenia kľúčových fyzikálnych vlastností implantačného materiálu (Turzo 2012).

Nízka drsnosť sa používa všeobecne v tej časti implantátu, kde dochádza k epitelovému pripojeniu (Obrázok 24). Toto spojenie je dôležité aby sa vytvorila nepriechodná zóna, ktorá bráni prenikaniu baktérií. Obrobený povrch bez povrchovej úpravy je vhodné použiť tam, kde sa implantát spája s mäkkým spojivovým tkanivom. Správne ukotvenie implantátu do kosti možno dosiahnuť zdrsnením implantátu povrchovou úpravou. Početné štúdie preukázali, že optimálna drsnosť povrchu je v rozmedzí od 1 do 10 μm (Turzo 2012; Bauer et al. 2013).



Obr. 24 Povrch implantátu v kontakte s rôznymi typmi tkanív (PocketDentistry ©2017; Turzo 2012)

Existuje široké spektrum aplikovateľných povrchových úprav, klasifikovaných najčastejšie podľa spôsobu manipulácie s materiálom na *susbraktívne metódy*, založené na úbere materiálu z povrchovej vrstvy, alebo *aditívne metódy* založené na pridávaní vrstvy materiálu vo forme impregnácie alebo povlaku (Wirth et al. 2017).

Modifikácie povrchu možno ďalej rozdeliť v závislosti od druhu povrchového pôsobenia na ošetrovanie mechanické, chemické, fyzikálne a biologické (Tabuľka 5). Tieto techniky môžu byť použité buď jednotlivo alebo vo vzájomnej kombinácii. Každá metóda má svoje špecifické výhody aj obmedzenia a je nevyhnutné zvoliť vhodný spôsob z hľadiska druhu implantačného materiálu, aplikácie a postupu výroby (Liu et al. 2019).

Tab. 5 Prehľad možných povrchových úprav Ti dentálnych implantátov (Nicholson 2020; Liu et al. 2019; Wirth et al. 2017; Fouzija et al. 2016)

Typ pôsobenia	Povrchová úprava	Efekt	Metóda
<i>Mechanické</i>	Obrábanie	Zmena drsnosti, čistenie povrchu, zlepšenie adhézie	Substraktívna
	Abrazívne tryskanie		Substraktívna
	Leštenie		Substraktívna
	Brúsenie		Substraktívna
<i>Chemické</i>	Leptanie kyselinou	Zmena vlastností pasivačnej vrstvy, zlepšenie biokompatibility	Substraktívna
	Alkalické leptanie		Substraktívna
	Anodická oxidácia		Substraktívna
	Povlakovanie sól-gélom		Aditívna
<i>Fyzikálne</i>	Plazmové striekanie	Nanesenie vrstvy hydroxyapatitu, zlepšenie odolnosti proti opotrebeniu a korózii	Aditívna
	Plameňové striekanie		Aditívna
	Iónová implantácia		Aditívna
<i>Biologické</i>	Nanášanie živých buniek	Zlepšená regenerácia kostí	Aditívna
	Nanášanie proteínov		Aditívna

Odstraňovanie povrchového materiálu *mechanickými metódami* zahŕňa odoberanie, resp. tvarovanie materiálu mechanickou silou, napr. otryskávaním pomocou piesku alebo brúsením. *Chemické metódy* slúžia okrem zmeny chemického zloženia a drsnosti povrchu aj na zmenu zmáčavosti povrchu a povrchovej energie. Príkladom je pôsobenie kyselín, alkalického roztoku alebo anodická oxidácia. *Fyzikálne ošetrovanie*, ako plazmové naprašovanie alebo iónová implantácia, sa vykonáva na vonkajšom povrchu povlaku, za účelom zvýšenia jeho výkonnosti (Jemat et al. 2015). Účelom biologických, resp. biochemických metód je vnesenie proteínov, enzýmov, peptidov alebo živých buniek na povrch implantátu s cieľom vyvolať špecifické bunkové a tkanivové reakcie, zlepšiť bioaktivitu a regeneráciu kosti (Turzo 2012).

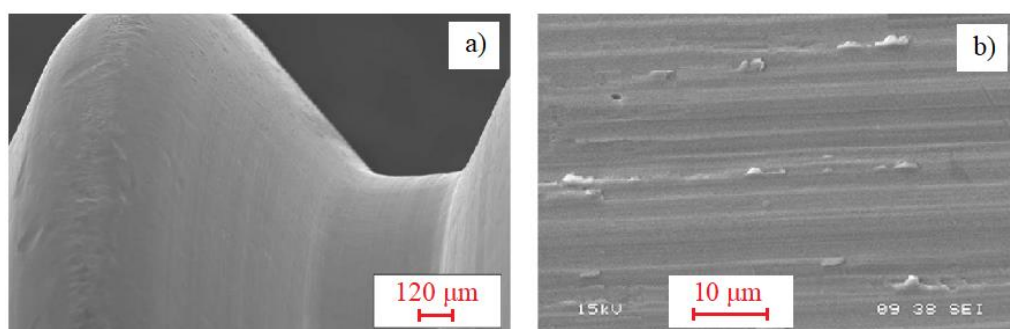
Pozornosť sa vo výskume aj v praxi venuje tiež technológiám ako sú: obrábanie laserovým zväzkom, leptanie peroxidom vodíka, rôzne spôsoby PVD a CVD povlakovania, peptidové povlakovanie, povlakovanie HA a CaP, povlakovanie aktívnou sklokeramikou SiO₂, magnetronové naprašovanie, fotofunkcionalizácia alebo nano povlakovanie a štruktúrovanie povrchu (Nicholson 2020; Liu et al. 2019; Wirth et al. 2017; Fouziya et al. 2016).

3.1 Obrábanie titánových implantátov

Operácie obrábania zahŕňajú tradičné procesy, ako je brúsenie, sústruženie, vŕtanie, frézovanie a rezanie závitu, čím sa získa požadovaný konečný tvar zubného implantátu. Najbežnejšie používanými strojmi na komerčnú výrobu zubných implantátov a príbuzných komponentov sú CNC sústružnické a frézovacie centrá (Froes, Qain 2018).

Titán je v porovnaní s ostatnými kovmi ťažko obrábateľný. Existuje veľa faktorov vyplývajúcich z fyzikálnych, chemických a mechanických vlastností titánu, ktoré ovplyvňujú jeho obrobitelnosť. Pretože titán je zlý tepelný vodič, teplo sa koncentruje v reznom nástroji. Nízky modul pružnosti titánu komplikuje proces rezania, a preto je nevyhnutné použiť vyššie rezné sily, vysokú tuhosť systému, správnu geometriu aj ostrosť nástroja. Aby nedošlo k ohrozeniu vlastností, je nevyhnutné používať nízke rezné rýchlosti, veľké množstvo reznej kvapaliny, vysoké rýchlosti posuvu a neprerušovať rez. Nedodržanie týchto zásad má za následok stratu mechanických vlastností (Froes, Qain 2018).

Obrobený povrch implantátu sa považuje za relatívne hladký. Fotografie sústruženého povrchu titánového zubného implantátu, vyhotovené skenovacím elektrónovým mikroskopom, možno bližšie pozorovať na obrázku 25 (Jemat et al. 2015; Elias et al. 2007).

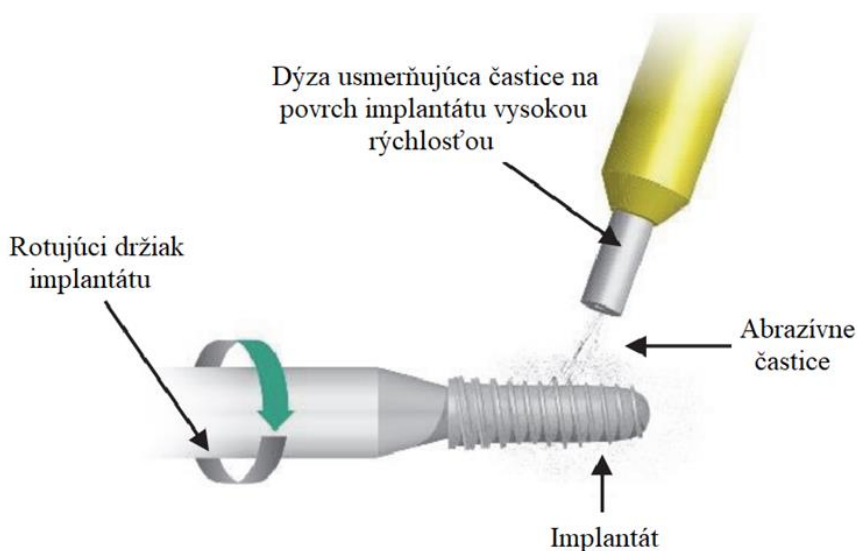


Obr. 25 Povrch obrobeného zubného implantátu a) (Elias et al. 2007) b) (Froes, Qain 2018)

Proces hojenia implantátu bez povrchovej úpravy trvá výrazne dlhšie ako u povrchovo modifikovaného implantátu. Pri hladkých povrchoch sú biologické procesy na rozhraní kosti a implantátu výrazne pomalšie (Elias et al. 2007).

3.2 Abrazívne tryskanie (Pieskovanie)

Abrazívne tryskanie, alebo pieskovanie, je pomerne jednoduchá a lacná metóda, pri ktorej dochádza k zdrsneniu povrchu obrobeného titánového implantátu pôsobením abrazívnych častíc. Najbežnejšie sa ako abrazívne médium používajú častice piesku, častice Al_2O_3 , TiO_2 alebo hydroxyapatitu, ktoré sú unášané vysokou rýchlosťou stlačeným vzduchom alebo kvapalinou cez dýzu. Táto metóda predstavuje istý druh modifikácie technológie AJM, pričom jej schematické znázornenie možno pozorovať na obrázku 26 (Liu et al. 2019; Fouziya et al. 2016; Schupbach et al. 2019).

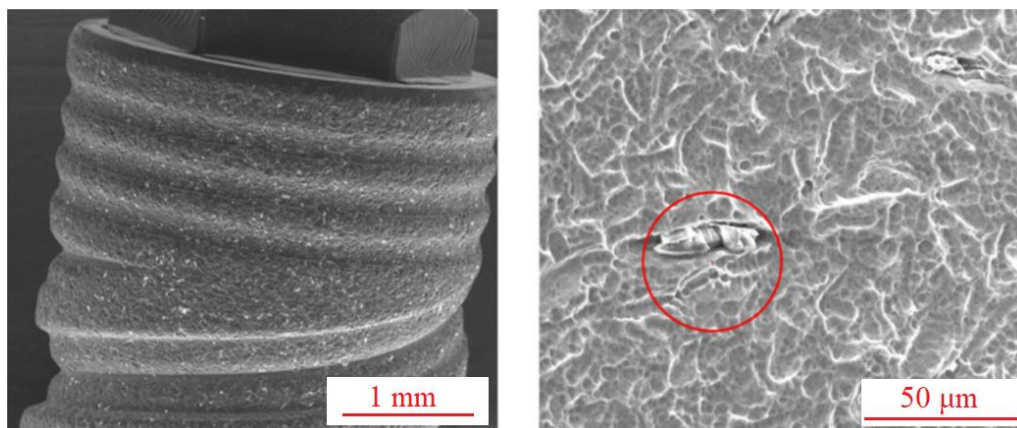


Obr. 26 Schematické znázornenie procesu abrazívneho tryskania (Schupbach et al. 2019)

Topografia a výsledná drsnosť povrchu závisia predovšetkým od veľkosti, tvaru a vlastností použitých abrazívnych častíc (Liu et al. 2019). Bežná veľkosť použitých častíc je v rozmedzí od 25 do 100 μm (Issa 2014). Dosiahnuteľná drsnosť touto technológiou je v rozmedzí od 0,8 do 1,6 μm , ktorá je niekoľkonásobne vyššia ako drsnosť získaná leptaním kyselinou (Froes, Qain 2018). Vzniknutý povrch je anizotropný a tvorený predovšetkým množstvom kráterov a náhodne zachytených abrazívnych častíc. Drsnosť povrchu 1,5 μm je všeobecne považovaná za optimálnu na dosiahnutie najlepšej odpovede na implantát (Fouziya et al. 2016).

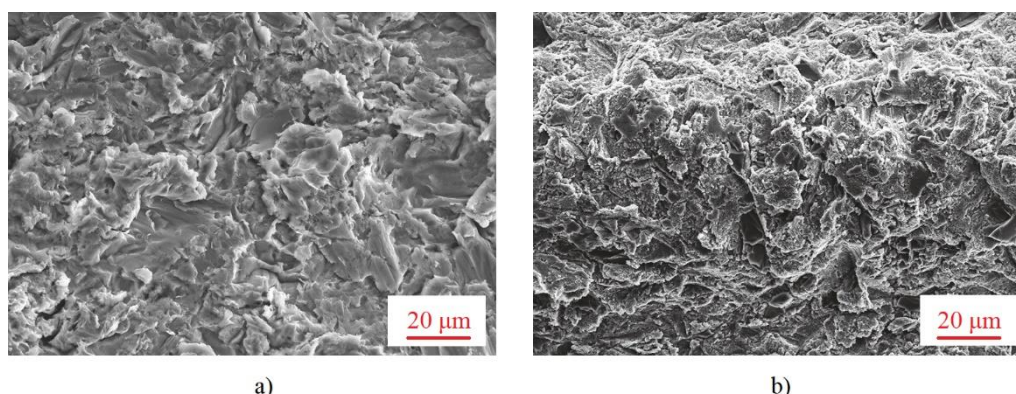
Tryskané povrchy titánu vykazujú lepšie osseointegračné schopnosti v porovnaní s obrábanymi povrchmi implantátu. Nevýhodou však je, že chemická heterogenita povrchu tryskaného implantátu môže znížiť odolnosť titánu proti korózii v biologickom prostredí (Issa 2014). Okrem toho majú baktérie tendenciu hromadiť sa viac na drsnom povrchu, v porovnaní s hladkým povrchom. Sprievodným javom tryskania je ukladanie abrazívnych častíc alebo iných kontaminantov na povrchu implantátu (Elias et al. 2007).

Z tohto dôvodu po tomto procese zvyčajne nasleduje chemické leptanie, čím sa odstránia zvyškové častice a zároveň sa dosiahne ešte vyššia drsnosť povrchu. Tento proces taktiež dopomáha dekontaminácii povrchu implantátu a pre túto kombináciu technológií sa používa názov SLA. Obrázok 27 znázorňuje detail tryskaného povrchu titánového implantátu a jeho kontamináciu cudzími časticami (Wirth et al. 2017).



Obr. 27 Povrch pieskovaný časticami Al_2O_3 a) detail b) kontaminácia povrchu prítomnosťou cudzej častice (Elias et al. 2007)

Otryskávanie povrchu zubného implantátu časticami TiO_2 (Obrázok 28b) je lepšie ako ošetrovanie časticami Al_2O_3 , pretože častice oxidu titaničitého nemajú žiadne negatívne účinky na adhéziu buniek. Kontaminácia oxidom hlinitým totiž znižuje bunkovú proliferáciu (Elias et al. 2019). Použitím technológie tryskania významne vzrastie biomechanická fixácia implantátu v porovnaní s obrobeným povrchom (ProLékaře ©2020).

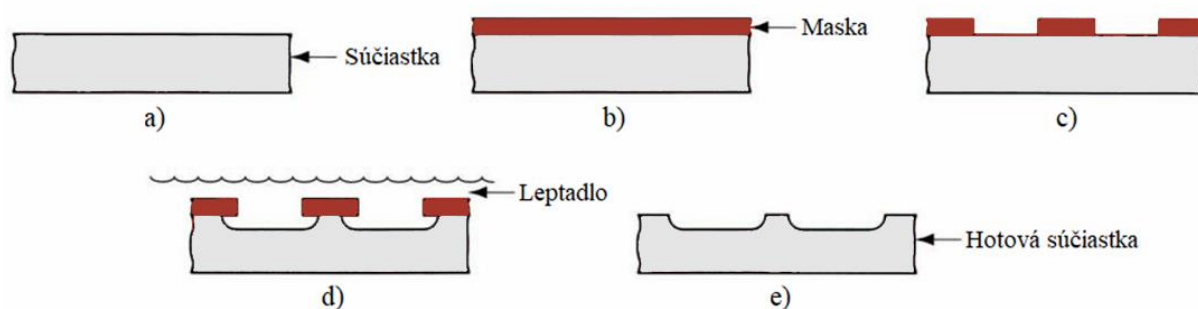


Obr. 28 Trysaný povrch časticami: a) hydroxyapatitu b) TiO_2 (Schupbach et al. 2019)

3.3 Chemické leptanie

Táto technológia vychádza z poznatkov o korózných vlastnostiach a citlivosti titánu na niektoré chemické látky a kyseliny. Leptaním sa okrem časti základného materiálu zároveň odstraňuje aj pasivačná vrstva Ti implantátu. Najčastejšie sa na leptanie povrchu používa zmes HNO_3 s HF alebo zmes HCl s H_2SO_4 . Čím vyššia je koncentrácia, teplota a čas pôsobenia kyseliny, tým väčšie množstvo materiálu možno z povrchu odstrániť (ProLékaře ©2020; Barfeie et al. 2015).

Leptaním pomocou kyseliny vzniká homogénna mikroporézna morfológia povrchu, tvorená veľkým množstvom mikroskopických priehlbín, ktoré zvyšujú bioaktivitu povrchu. Priemer takto vzniknutých kráterov sa pohybuje v rozmedzí od 0,5 až do 2 μm . Proces leptania, ktorý sa všeobecne radí medzi technológie chemického obrábania, je znázornený a bližšie vysvetlený pomocou obrázku 29 (Issa 2014).

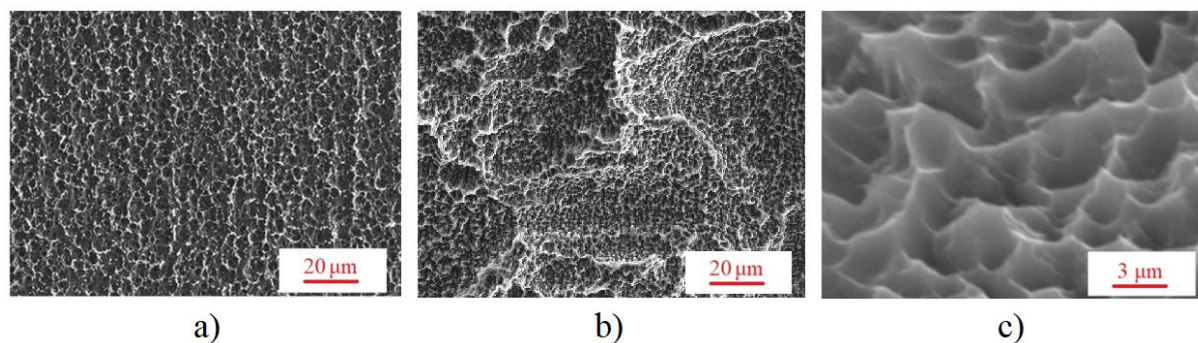


Obr. 29 Princíp chemického leptania: a) čistenie povrchu súčiastky b) nanosenie chemicky rezistentnej masky c) miestne odstránenie masky d) leptanie materiálu ponorením do leptadla e) odstránenie masky a čistenie hotovej súčiastky (SlideServe ©2020)

Výhodou tejto metódy sú nižšia povrchová energia a znížená kontaminácia povrchu nežiadúcimi časticami. Z tohto dôvodu sa často používa samostatne, alebo ako dodatočná úprava abrazívne tryskaného povrchu, tzv. metóda SLA. Táto technológia pozostáva z procesu tryskania abrazívnymi časticami veľkosti 250 až 500 μm a následného leptania kyselinou HCl . Vznikne tým hydrofilný chemicky aktívny povrch (Obrázok 30b), ktorý zabezpečuje vynikajúcu asimiláciu kostí (Barfeie et al. 2015; Nicholson 2020).

Modifikáciou tejto technológie je *metóda dvojitého leptania*, tzv. DAE, ktorá využíva postupné leptanie pomocou dvoch rôznych druhov kyseliny alebo ich spolupôsobenie (Jemat et al. 2015). Najčastejšie sa používa zmes koncentrovanej HCl a H_2SO_4 , do ktorej sa ponorí implantát po dobu niekoľkých minút. Zmes je zároveň ohrievaná na teplotu vyššiu ako 100°C (Fouzija et al. 2016).

SEM fotografiu chemicky leptaného povrchu titánového dentálneho implantátu vyrobeného technológiou DAE, možno pozorovať na obrázku 30c. Povrch bol v tomto prípade leptaný kyselinou chlorovodíkovou aj kyselinou sírovou. Takto vyrobený povrch implantátu je viac anizotropný ako povrch obrábaný konvenčnou technológiou, napr. sústružením (Elias et al. 2007).



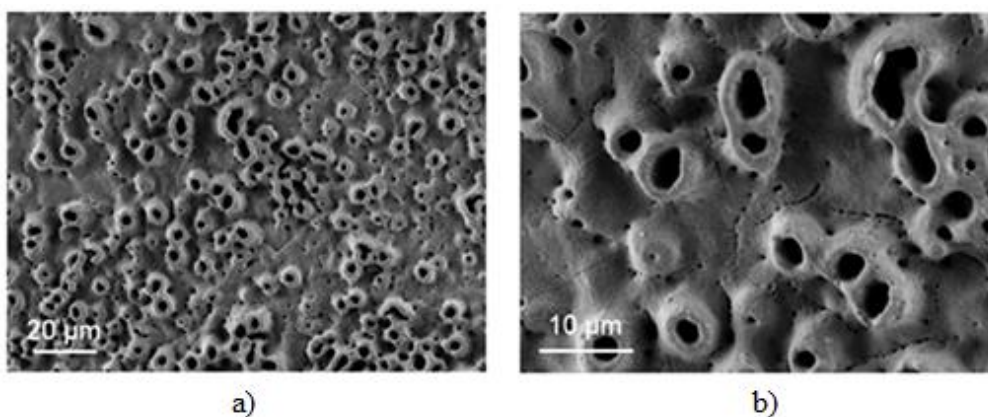
Obr. 30 Chemické leptanie povrchu a) metóda kyselinového leptania (Schupbach et al. 2019) b) metóda SLA (Schupbach et al. 2019) c) metóda dvojitého leptania (Elias et al. 2007)

Chemické leptanie však môže negatívne ovplyvniť mechanické vlastnosti modifikovaného titánového povrchu. Predovšetkým môže viesť k vodíkovému krehnutiu a vzniku mikrotrhlín, ktoré môžu znížiť únavovú odolnosť implantátu (Fouzija et al. 2016).

Ďalšou modifikáciou je *alkalické leptanie*, ktoré sa však nemení drsnosť povrchu, ale ovplyvňuje povrchový náboj. Príkladom je leptanie titánu koncentrovaným roztokom NaOH. Výsledkom alkalického pôsobenia je negatívne nabitý povrch, ktorý rýchlo adsorbuje ióny vápnika z telesných tekutín. Avšak, táto technológia sa aj napriek svojmu úspechu vo výrazne väčšej miere využíva v prípade ortopedických pomôcok viac ako v prípade zubných implantátov (Nicholson 2020).

3.4 Anodická oxidácia (Anodizácia)

Tento proces sa používa na zmenu topografie a zloženia povrchovej vrstvy zvýšením hrúbky vrstvy oxidu titaničitého a drsnosti povrchu, čím dochádza k zväčšeniu aktívnej plochy kde dochádza k adhézii buniek (Barfeie et al. 2015). Anodická oxidácia je elektrochemický proces, použitím ktorého je možné zvýšiť hrúbku vrstvy TiO_2 z približne 17 až 200 nm hrúbky pre bežné titánové implantáty na približne 600 až 1000 nm. Vznikne tak porézna povrchová mikroštruktúra s veľkosťou pórov približne 1,3 až 2,0 μm^2 a pórovitosťou zhruba 20% (Obrázok 31). Posilnená oxidická vrstva na povrchu implantátu môže byť kompaktná alebo nanotubulárna (Eliash et al. 2007; Smeets et al. 2016).



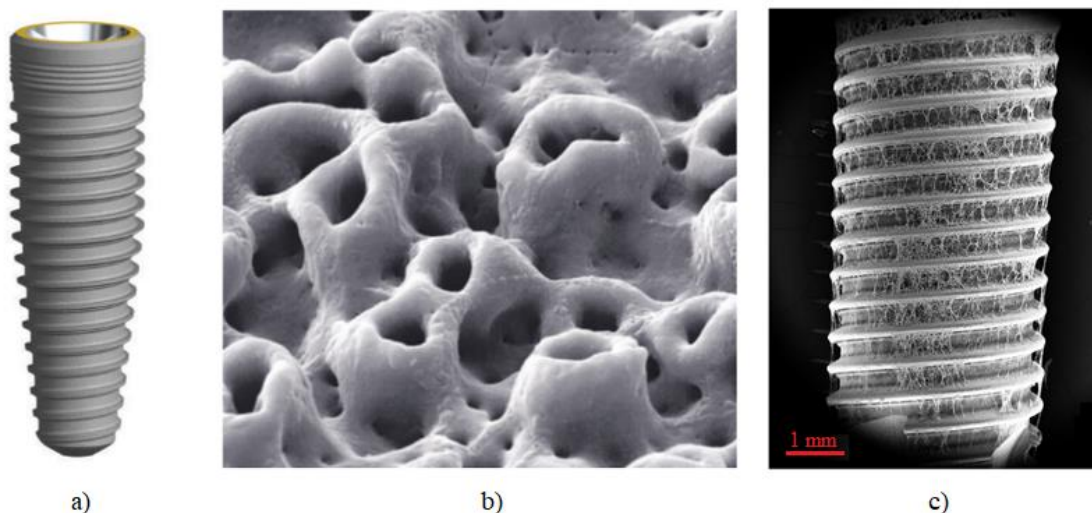
Obr. 31 Povrch implantátu ošetrovaný anodickou oxidáciou pri rôznych zväčšeniach (NobelBiocare ©2020)

Pri anodickej oxidácii je implantát ponorený v elektrolyte, ktorý je tvorený silnými kyselinami, napr. H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 alebo HF a je pripojený k elektrickému obvodu. Implantát v tomto procese predstavuje anódu (Smeets et al. 2016). Keď sa na vzorku aplikuje potenciál, dôjde k iónovému transportu náboja cez článok a na anóde dôjde k elektrolytickej reakcii rozpustením oxidovej vrstvy pozdĺž prúdových transportných dráh a zahustením v iných oblastiach. Oblasť rozpúšťania oxidovej vrstvy vytvárajú na titánovom povrchu mikro alebo nanoskopické póry (Issa 2014). V porovnaní s mechanicky obrobeneým povrchom dochádza touto úpravou k zlepšeniu ukotvenia implantátu v kosti v dôsledku prerastaniu tkaniva vzniknutými pórmí. Táto technológia taktiež dopomáha k zvýšeniu koróznej odolnosti, drsnosti a hydrofilnosti povrchu implantátu (Liu et al. 2019).

Hrúbka vzniknutej vrstvy závisí predovšetkým od koncentrácie použitých kyselín, prúdovej hustoty, teploty a zloženia elektrolytu. Vysoké napätie má tendenciu vytvárať silnejšie a pórovitejšie oxidové povlaky ako nižšie napätie. Zliatiny Ti vykazujú rôzne farby, keď je použité iné napätie, napr. žltá pri 60 V a ružová pri 65 V (ProLékaře ©2020; Liu et al. 2019).

V závislosti na rozklade elektrolytu sa môžu vo vrstve oxidu uložiť ióny, napr. horčíka, vápnika alebo fosforu. Pri okamžitom zavedení implantátu môžu byť skoré hojenie a osseointegrácia podporené práve prítomnosťou iónov fosforu (Fouzija et al. 2016).

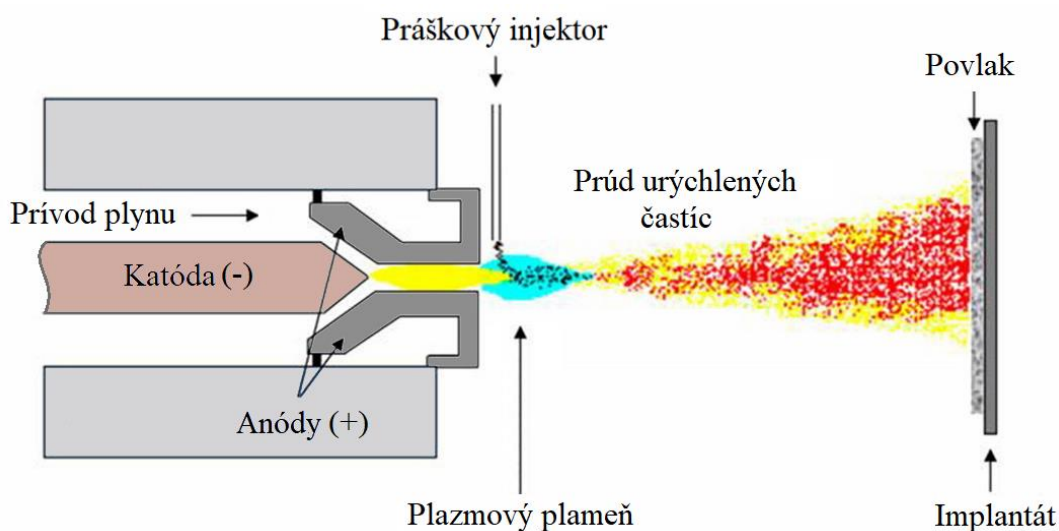
Údaje z bunkových experimentov naznačujú, že anodizáciu povrchu možno efektívne aplikovať na krku implantátu, kde treba vytvoriť pevné pripojenie mäkkého tkaniva. Ukázalo sa tiež, že nanoštruktúrované titánové povrchy generované anodickou oxidáciou podporujú adhéziu, proliferáciu a lepšie ukotvenie fibroblastov. Vhodným príkladom je implantát s obchodným názvom TiUnite (Obrázok 32), ktorý má na povrchu anodicky vytvorenú nanoštruktúru a jeho povrchová vrstva je obohatená o rôzne fosfáty (Smeets et al. 2016).



Obr. 32 Titánový implantát TiUnite: a) tvar implantátu (Smeets et al. 2016) b) nanoštruktúrovaný povrch (Smeets et al. 2016) c) zráženie krvi na povrchu (NobelBiocare ©2020)

3.5 Povlakovanie

Zlepšenie kontaktu medzi povrchom implantátu a živým tkanivom možno dosiahnuť taktiež pomocou povlakovania povrchu rôznymi materiálmi, napr. titánom, HA, CaP, sklokeramikou alebo petidmi. Dochádza tak k zmene drsnosti, zväčšeniu celkového aktívneho povrchu a zlepšeniu biomechanickej aj biologickej fixácií implantát. Povlak taktiež tvorí ochrannú bariéru proti uvoľneniu nežiadúcich kovových častíc do okolitého tkaniva. Typickým príkladom povlakovania je plazmové striekanie povrchu časticami titánu alebo hydroxyapatitom. Schematické znázornenie procesu je na obrázku 33 (ProLékaře ©2020).



Obr. 33 Technológia plazmového striekania (Levingstone et al. 2015)

3.5.1 Povlakovanie titánom technológiou TPS

Plazmové striekanie titánom spočíva v nanášaní titánových častíc na povrch implantátu pomocou prúdu vysoko ionizovaného plynu, tzv. plazmy. Prúd plazmy v ochrannnej atmosfére argónu dosahuje teplotu okolo 1000°C, čo spôsobí okamžité natavenie titánového prášku, ktorý je vysokou rýchlosťou nanášaný na povrch implantátu. Roztavené častice na povrchu tuhnú a vytvárajú trojrozmernú poréznu vrstvu hrúbky okolo 30 až 50 µm, ktorá niekoľkonásobne zväčšuje povrch implantátu. Drsnosť vzniknutého povlaku je približne 7 µm. Negatívom tejto technológie je v porovnaní s inými povrchovými úpravami jednoduchšie uvoľnenie častíc titánu v dôsledku trenia pri zavádzaní implantátu (ProLékaře ©2020; Fouzija et al. 2016).

3.5.2 Povlakovanie hydroxyapatitom

Technológiu PS možno taktiež použiť na striekanie častíc hydroxyapatitu $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ktorý tvorí anorganickú zložku kostí. HA je veľmi stabilná forma CaP, ktorá svojou mineralizáciou posilňuje organickú matricu. Ide o tzv. biomimetickú metódu, ktorá má podporiť proces osseointegrácie integráciou HA do povrchovej vrstvy implantátu. Proces prebieha rovnakým mechanizmom ako v prípade PS titánu. Povlak HA takisto dosahuje hrúbku približne 40 až 50 µm a okrem svojich biomimetických vlastností do procesu hojenie dopĺňa prospešný vápnik a fosfor. Ich výhodou oproti nepovlakovaným povrchom je schopnosť premostenia medzier veľkosti až 1 mm pri zavádzaní implantátu, tzv. gap healing. Avšak dlhodobá stabilita takýchto implantátov nie je klinicky preukázaná (Smeets et al. 2016; ProLékaře ©2020).

Medzi ďalšie metódy nanášania CaP povlakov patrí napríklad metóda nanášania sól-gélu, metóda pulznej laserovej depozície PLD, metóda depozície podporenej iónovým zväzkom IBAD, iónová implantácia alebo rádiofrekvenčné alebo magnetronové naprašovanie. Výhodou týchto metód je možnosť vytvárania ešte tenších povlakov ako technológiou PS. Práve malá výška vytvorenej vrstvy povlaku pomáha eliminovať riziká spojené s výskytom porušení a povrchových defektov vedúcich k vzniku trhlín po zavedení implantátu do tela pacienta (ProLékaře ©2020).

3.5.3 Povlakovanie sklokeramikou

Povrch implantátu možno tiež povlakovať sklokeramikou, napr. smaltovaním, metódou sól-gélu, metódou PS alebo PLD. Ide o povlakovanie materiálmi na báze SiO_2 , P_2O_5 , Na_2O , CaO a zložiek K_2O , B_2O_3 , CaF_2 , MgO (ProLékaře ©2020).

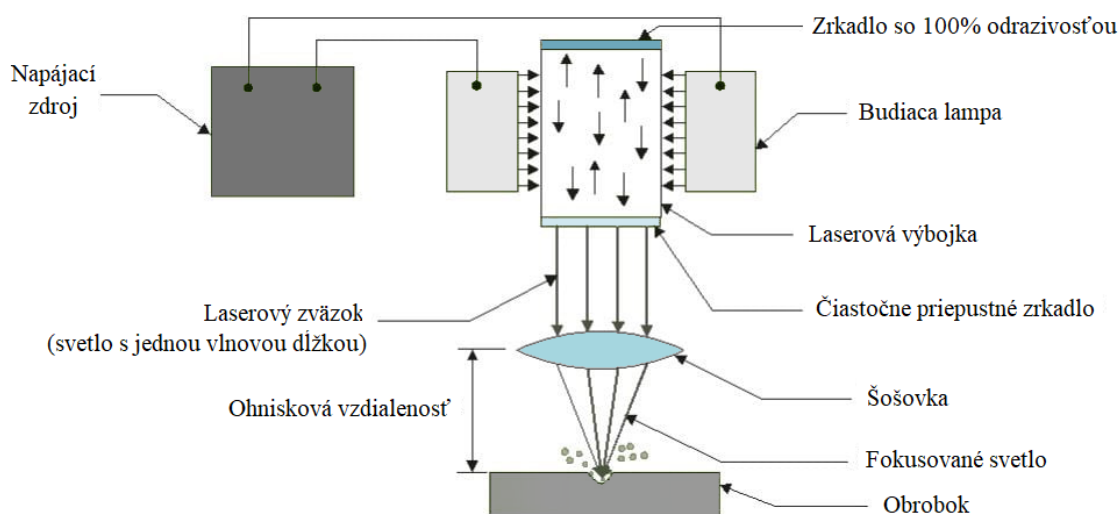
3.5.4 Povlakovanie peptidami

Ďalšou kategóriou na zlepšenie osseintegračných vlastností povrchu je nanášanie vrstvy peptidov. Peptidy sú biomolekuly zložené z krátkych sekvencií aminokyselín. Príkladom je RGD peptid, ktorý tvorí dôležitú súčasť proteínov extracelulárnej matrice, ktorá slúži ako väzobné miesto pre receptory integrínu pri adhézii a migrácii osteogénnych buniek (Obrázok 21) (Smeets et al. 2016).

3.6 Laserová modifikácia

Úpravou povrchu dentálnych implantátov laserovou abláciou, resp. laserovým textúrovaním, možno získať mikroštruktúru so zvýšenou tvrdosťou, odolnosťou proti korózii, vysokým stupňom čistoty, vhodnou drsnosťou a silnou oxidickou vrstvou (Barfeie et al. 2015).

Obrábanie laserovým lúčom, tzv. LBM (Obrázok 34), je založené na interakcii intenzívneho koherentného monochromatického laserového lúča s povrchom obrobku, dôsledkom čoho je materiál obrobku odstránený natavením a následným odparením, resp. abláciou (Saptaji et al. 2018).



Obr. 34 Princíp laserovej ablácie (TheMechanicalEngineering ©2020)

Laser všeobecne predstavuje optický zosilňovač, ktorý dokáže pomocou procesu stimulovanej emisie fotónov generovať elektromagnetické žiarenie. Základnou konštrukčnou časťou lasera je aktívne budiace prostredie a optický rezonátor, najčastejšie tvorený dvojicou zrkadiel. V budiacom prostredí sa nachádza budiaci element, t.j. atóm, ktorý pri prechode z vyššieho energetického stavu do nižšieho, vyžiari kvantum elektromagnetického žiarenia, tzv. fotón (LaoCZ ©2020).

Budením možno zmeniť termodynamickú rovnováhu systému a priviesť ho tzv. excitovaného stavu, kde je väčšina atómov v stave s vyššou energiou. Stimulovaná emisia znamená, že fotón dopadajúci na excitovaný atóm spôsobí prechod tohto atómu zo stavu s vyššou energiou do stavu s energiou nižšou, čo má za následok uvoľnenie ďalšieho fotónu. Vzniknuté fotóny putujú medzi dvojicou zrkadiel, ich množstvo rastie a dochádza k lavínovému efektu, ktorý spôsobí uvoľnenie energie v podobe zväzku fotónov, t.j. vznik laserového lúča. Tento zväzok sa vyznačuje tým, že je monochromatický, t.j. fotóny majú rovnakú vlnovú dĺžku, kolimovaný, t.j. fotóny sú sústredené do jedného smeru, a koherentný, t.j. fotóny sa nachádzajú v rovnakej časovej aj priestorovej fáze. Laserový zväzok možno koncentrovať do jedného bodu, čím sa dosiahne vysoká hustota energie (LaoCZ ©2020).

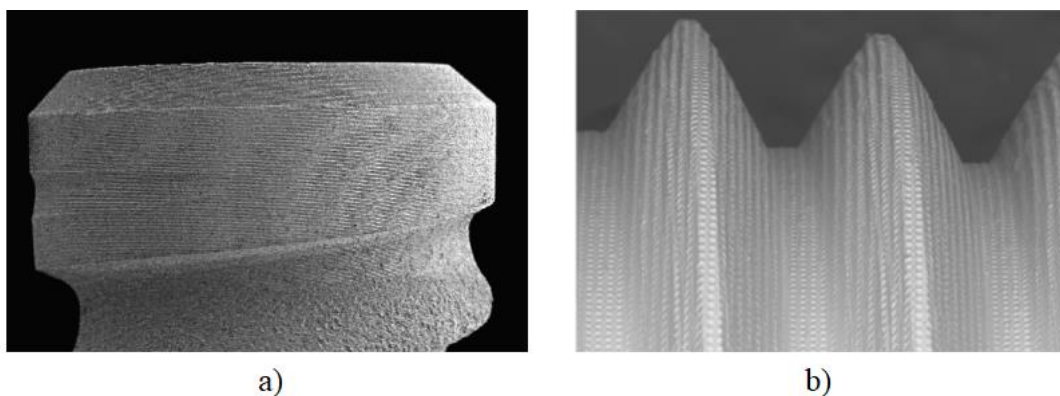
Hlavnou výhodou laserového obrábania je, že nedochádza ku kontaktu medzi obrobkom a obrobkom, čím sa eliminuje potrebu dokončovacích operácií v porovnaní s inými technológiami obrábania. Medzi ďalšie výhody patrí presné riadenie frekvencie svetla, široká škála dostupných frekvencií, vysoká hustota energie, reprodukovateľnosť, schopnosť zaostriť a rastovať vzniknutý zväzok a možnosť použitia pulzného pôsobenia (Turzo 2012).

Všeobecne možno lasery rozdeliť na kontinuálne alebo pulzné. Táto technológia využíva rôzne typy laserov, ako napríklad pevnolátkové lasery obsahujúce monokryštál ytrium hliníkového granátu, tzv. Nd:YAG dotované neodýmom, plynové lasery na báze hélia alebo CO₂, vláknové lasery dopované yterbiom, polovičové, resp. diódové lasery, excimer lasery budené elektrickým výbojom a pulzné lasery s dĺžkou pulzu rádovo v nano, piko, alebo femtosekundách (Saptaji et al. 2018; Turzo 2012; LaoCZ ©2020).

Pomocou technológie laserového textúrovania možno optimalizovať povrchové vlastnosti biomedicínskych implantátov vytváraním periodických štruktúrovaných vzorov, tzv. paternov. Povrchy implantátov možno modifikovať bez priameho kontaktu a bez akejkoľvek kontaminácie, napr. kyselinou alebo abrazívom ako v prípade iných povrchových úprav. Technológiu laserového textúrovania možno použiť aj v prípade zložitých tvarovaných vzoriek. Medzi jej najväčšie prednosti patrí predovšetkým schopnosť riadiť povrchovú textúru vytváraním kráterov, drážok, stĺpikovitých prvkov alebo zvlnení. Kombináciou vhodného rozostupu vyrobených tvarových prvkov a voľbou ich optimálnej výšky alebo hĺbky, možno pozitívne ovplyvniť drsnosť povrchu, zlepšiť oteruvzdornosť materiálu alebo posilniť biologické vlastnosti, akými sú adhézia buniek, biokompatibilita a rýchla osseointegrácia (Wang). Výsledky naznačujú, že laserové textúrovanie nanosekundovými vlnovými dĺžkami je vhodné na zvýšenie drsnosti povrchu na viac ako 1 μm , čo predstavuje minimálnu hodnotu drsnosti na zlepšenie spojenia kostí s povrchom implantátu (Saptaji et al. 2018).

Ultrarýchle lasery, ako napríklad pikosekundový a femtosekundový laser, sa stali v praxi často používanými v oblasti laserového štruktúrovania povrchu, hlavne vďaka vysokej pulznej energii, nízkej akumulácii tepla a vysokej presnosti. V porovnaní s tradičným laserom s dlhším pôsobením pulzu, dosahuje pikosekundový laser extrémne vysokú energiu za veľmi krátke časové okamihy. Vďaka nemu sa elektróny v materiáli rýchlo zohrejú, čím produkujú veľké množstvo vysokoteplotnej plazmy, ktorá má za následok rýchly miestny úbytok materiálu (Yu et al. 2019).

Príkladom komerčne vyrábaného zubného implantátu je tzv. Laser-Lok implantát modifikovaný technológiou laserového textúrovania (Obrázok 35a). Povrch takto modifikovaného implantátu preukázal mieru prežitia 96,1% v časovom intervale dvoch rokov pri okamžitom funkčnom zaťažení (Barfeie et al. 2015; Smeets et al. 2016).

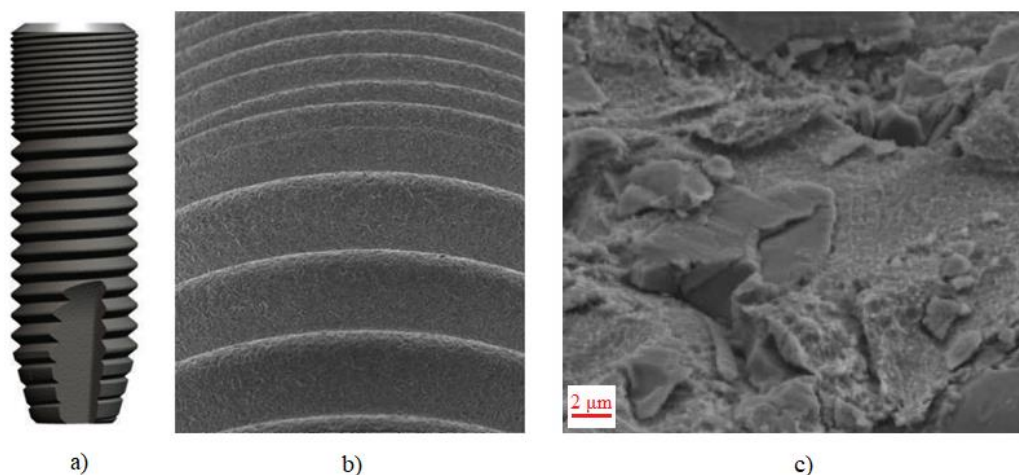


Obr. 35 Príklad laserom textúrovaného povrchu zubného implantátu: a) Laser-Lok (Smeets et al. 2016) b) kráterová textúra (Tullio et al. 2020)

Ďalší príklad laserovom modifikovaného povrchu je znázornený na obrázku 35c. Ide o povrchovú textúru v tvare mikroskopických kráterov s priemerom 20 μm a hĺbkou 7 až 10 μm . Rozostup kráterov je 10 μm a vzniknutá drsnosť povrchu R_a je 0,37 μm . Týmto experimentom bola dokázaná výborná integrácia a stabilita implantátu, pričom neboli preukázané žiadne príznaky zápalu alebo infekcie tkaniva (Tullio et al. 2020).

3.7 Fluoridácia

Povrch titánových implantátov sa preukázal ako veľmi citlivý na fluoridové ióny a pri spracovaní v roztokoch fluoridu vytvára na povrchu vrstvu fluoridu titaničitého TiF_4 . Fluoridáciou vzniká mikroštruktúrna zmena povrchu ako možno pozorovať na fotografií implantátu s obchodným názvom „Osseospeed“ vyrábaný firmou DENTSPLY v Nemecku (Obrázok 36) (Fouzija et al. 2016; Smeets et al. 2016).

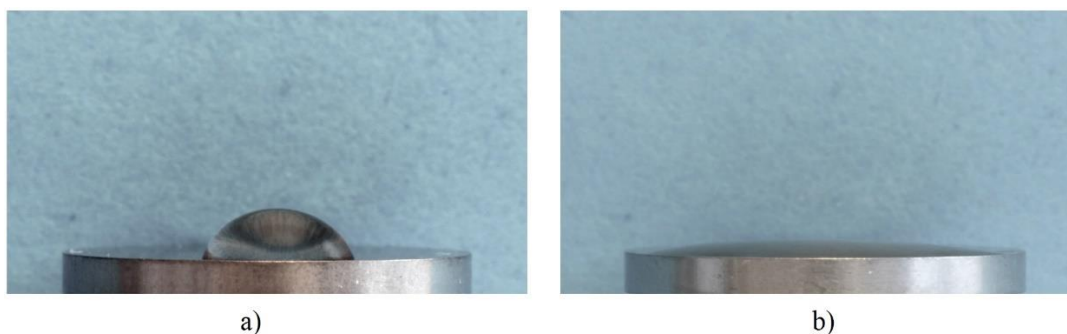


Obr. 36 Povrch implantátu ošetrený fluoridáciou: a) komerčne dostupný implantát Osseospeed b) detail skrutkovice (Smeets et al. 2016) c) SEM fotografia povrchu pri zväčšení 10 000x (Svanborg et al. 2010)

Povrch tohto implantátu je v procese výroby najprv opieskovaný časticami TiO_2 a následne leptaný v prostredí kyseliny fluorovodíkovej. Fluoridácia vedie k zvýšeniu hydrofilnosti a celkovému zlepšeniu oseointegrácie v dôsledku tvorby tkanivového fluorapatitu a fluoridovaného HA (Wirth et al. 2017; ProLékaře ©2020).

3.8 Fotofunkcionalizácia

Fotofunkcionalizácia, alebo tzv. ošetrenie povrchu UV svetlom zvyšuje bioaktivitu a oseointegráciu zmenou pasívnej vrstvy na povrchu. UV ošetrenie znižuje stupeň povrchových uhl'ovodíkov a zvyšuje povrchovú energiu a zmáčateľnosť, čo možno vidieť na obrázku 37. Z obrázku možno pozorovať drastický pokles kontaktného uhla vodnej kvapky, ktorá je na umiestená na povrchu ošetrovanom ultrafialovým svetlom. Objem kvapky na fotografii je 20 μL. (Smeets et al. 2016).



Obr.37 Efekt zvýšenia hydrofilnosti procesom fotofunkcionalizácie: a) povrch neošetrený UV svetlom b) povrch ošetrený UV svetlom (Smeets et al. 2016)

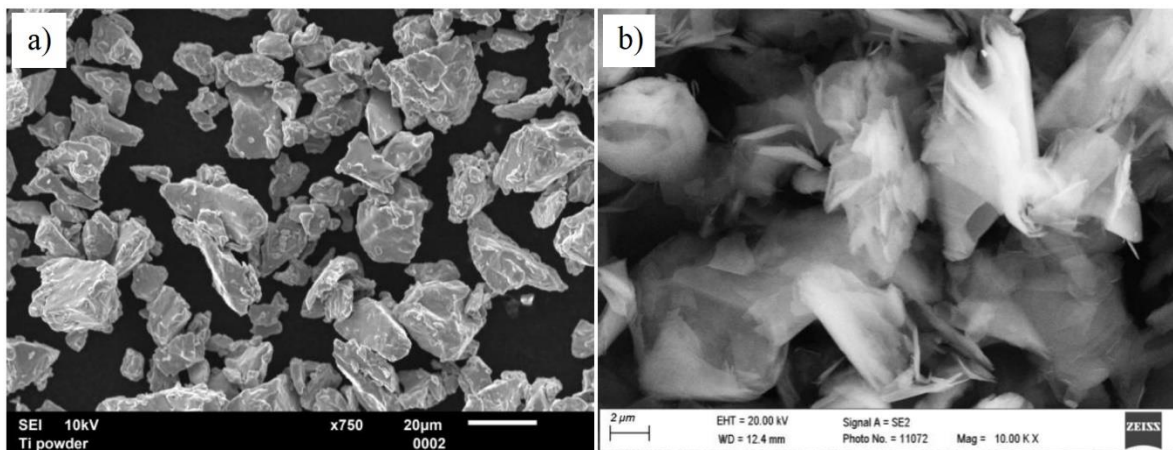
Uvádza sa, že pôsobenie ultrafialového žiarenia zvyšuje osteokonduktivitu, t.j. podporuje interakcie buniek a proteínov na molekulárnej úrovni. Táto technológia dokáže obnoviť aj bioaktivitu povrchu, ktorého vlastnosti sú zhoršené dlhodobým degradačným pôsobením (Smeets et al. 2016; Wirth et al. 2017).

4 ÚPRAVA POVRCHU Ti-C KOMPOZITNÉHO MATERIÁLU PULZNÝM NANOSEKUNDOVÝM LASEROM

V praktickej časti diplomovej práce bolo cieľom skúmať vplyv meniacich sa vybraných parametrov laserového zväzku na morfológiu, drsnosť a biokompatibilitu povrchu kompozitného materiálu na báze Ti. Tieto experimentálne posudzované vlastnosti hrajú kľúčovú úlohu pri oseointegrácii zubného implantátu do živého tkaniva. Skúmaný materiál, konkrétne Ti-C kompozit vyrobený technológiou práškovej metalurgie, bol obrábaný pomocou pulzného nanosekundového lasera využitím laserového obrábacieho stroja Lasertec 80 Shape v Centre excelentnosti 5-osového obrábania na Materiálovotechnologickej fakulte v Trnave. Na experimentálnej vzorke boli vyrobené dve štvorice vybraní, použitím odlišnej pulznej energie a pulzného prekrytia. Práve kombináciou týchto parametrov možno ovplyvniť množstvo dodaného tepla do opracovaného materiálu, ktoré priamo súvisí so zmenou kontaktných vlastností zubných implantátov napr. zmenou drsnosti a topografie povrchu. Na vyrobených povrchoch boli následne vyhodnocované parametre profilovej drsnosti pomocou drsnomeru SJ-210 od firmy Mitutoyo. Získané údaje boli následne posudzované za účelom zistenia vplyvu meniaceho sa množstva dodanej energie laserového zväzku na drsnosť, mikrogeometriu a celkovú integritu povrchovej vrstvy skúmaného kompozitného materiálu.

4.1 Experimentálny materiál

Ako experimentálny materiál bol v prípade tohto experimentu použitý titánový kompozit s uhlíkovou matricou, vyrobený práškovou metalurgiou. Vzorka bola vyrobená predovšetkým z tzv. chemicky čistého titánového prášku hydridu dehydridu CP HDH (obrázok 38a), pričom zvyšných 15 % objemu bolo tvorených grafitovými vločkami (obrázok 38b).



Obr. 38 Zloženie experimentálneho materiálu CP HDH: a) Ti prášok b) grafitové vločky (Šugár a kol. 2019)

Titánový prášok bol tvorený časticami s veľkosťou do 32 μm a vyznačoval sa úlomkovitým tvarom s ostrými hranami ako možno pozorovať na obrázku 38a pri 750-násobnom zväčšení. Veľkosť grafitových vločiek bola priemerne 16 μm pričom ich čistota dosahovala až 99,9 % a sú znázornené na obrázku 38b.

Pri výrobe vzorky bol titánový prášok najprv zhustený izostatickým lisovaním za studena a následným horúcim vákuovým lisovaním pri tlaku 500 MPa a teplote približne 450°C. Hustota vyrobenej vzorky bola dosiahnutá v požadovanom rozsahu 4,1 až 4,15 g.cm^{-3} pričom pórovitosť vzorky bola približne 2,44 %.

Takto pripravený kompozit bol následne narezaný na menšie valcové vzorky s priemerom 24 mm a výškou 5 mm. Valčeky boli následne kompresne zapuzdrené do tzv. ProbeMet vodivej zmesi na bázy medi, pričom ich povrch bol dodatočne obrúsený. Takto pripravené vzorky boli pripravené na laserové mikroobrábanie (Šugár a kol. 2019).

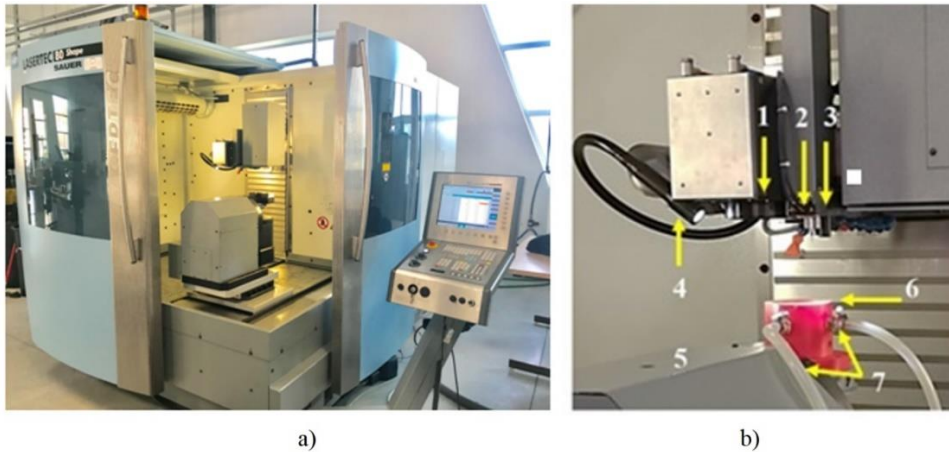
4.2 Použité zariadenie

Lasertec 80 Shape

Na uskutočnenie tohto experimentu bolo použité 5-osé obrábacie centrum Lasertec 80 Shape, ktoré slúži na laserové štruktúrovanie a gravírovanie povrchu. Zariadenie, ktorého technické parametre sú uvedené v tabuľke 6 je spoločne s najdôležitejšími časťami pracovného priestoru detailne znázornené na obrázku 39.

Tab. 6 Technické parametre stroja Lasertec 80 Shape (DMG Mori ©2018)

Pracovný priestor	
Os X	800 mm
Os Y	500 mm
Os Z	700 mm
Rozmer stola (3 osi)	900 x 600 mm
Zrýchlenie	1,2 g
Laser	
Typ laserového zdroja	pulzný, pevnolátkový, yterbiový
Výkon lasera	100 W
Trvanie pulzu	120 ns
Priemer spotu	50 μm
Rozsah pulzných frekvencií	20 až 100 kHz
Pulzná energia	0,1 až 1 mJ
Parameter kvality zväzku	1,47
Výrobca	Sauer



Obr. 39 Obrábacie centrum Lasertec 80 Shape: a) pohľad zvonka b) pracovný priestor; 1 - vedenie laserového zväzku so skenerom, 2 - snímač osi Z, 3 - CCD kamera, 4 - osvetlenie, 5 - kinematika pracovného stola, 6 - prípravok, 7 - prívod ochranného plynu (Šugár a kol. 2019)

Toto obrábacie centrum disponuje dvoma integrovanými lineárnymi pohonmi v osiach X a Y, CCD kamerou a 3D meracou sondou pričom na obrábanie využíva nanosekundový vláknový yterbiom dopovaný laser s vlnovou dĺžkou 1064 nm a maximálnym výkonom 100 W. Ďalším dôležitým aspektom pre tento experiment je taktiež priemer laserového zväzku 50 μm a pulzná energia tohto laserového zariadenia (DMG Mori ©2018).

Zariadenie na meranie drsnosti

Drsnosť povrchu bola vyhodnocovaná pomocou prenosného drsnomeru SJ-210 od firmy Mitutoyo, ktorý je znázornený na obrázku 40. Technické parametre drsnomeru sú uvedené v tabuľke 7. Drsnosť bola meraná pre každú obrobenú plošku 3krát aby sa znížila chyba merania. Meranie prebehlo v smere kolmom na smer pohybu laserové zväzku. Namerané hodnoty bolo následne možné zobrazit' pomocou skúšobného protokolu v programe MS Excel.



Obr. 40 Drsnomer SJ-210 od spoločnosti Mitutoyo (Transcat ©2021)

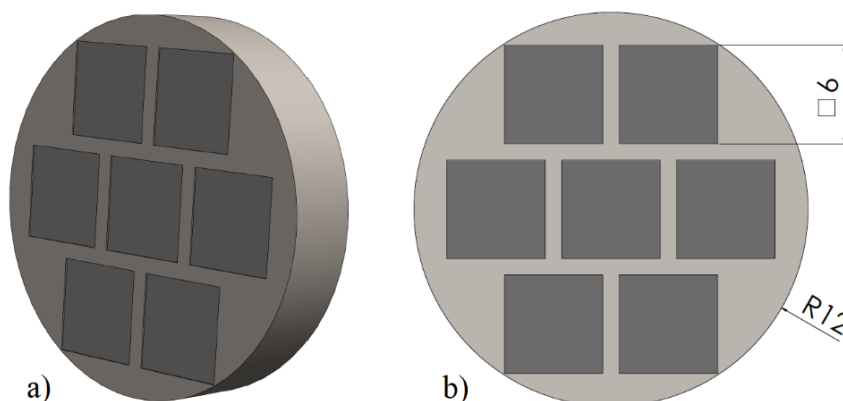
Tab. 7 Technické parametre drsnomeru SJ-210 Mitutoyo (Gamin ©2021)

Merací rozsah	
Os X	17,5 mm
Os Z (snímač)	Rozsah: 360 μm (-200 μm až 160 μm) Rozsah/rozlíšenie: 360 μm /0,02 μm ; 100 μm /0,06 μm ; 25 μm /0,002 μm
Prítlačná sila	menej ako 400 mN
Rýchlosť merania	Meranie: 0,25 mm/s; 0,5 mm/s; 0,75 mm/s; Návrat: 1 mm/s
Použiteľné normy	JIS'82; JIS'94; JIS'01; ISO'97; ANSI; VDA
Hodnotené profily	P-profil; R-profil; DF profil; R-profilMotif
Analýza grafov	Krivka dosadacej plochy/amplitúda distribučnej krivky
Filtre	Gaussov filter; 2CR75; PC75
Meraná dĺžka	0,08 mm; 0,25 mm; 0,8 mm; 2,5 mm
Počet meraných dĺžok	x1, x2, x3, x4, x5, x6, x7, x8, x9, x10, ľubovoľná dĺžka (0,3 až 16,0 mm; krok 0,01mm)
Hodnotené parametre	
Ra, Rc, Ry, Rz, Rq, Rt, Rmax, Rp, Rv, R3z, Rsk, Rku, Rc, R _{Pc} , R _{Sm} , Rz1max, S, HSC, RzJIS, R _{ppi} , R Δ a, R Δ q, R _{lr} , R _{mr} , R _{mr} (c), R _{sc} , Rk, R _{pk} , R _{vk} , Mr1, Mr2, A1, A2, Vo, R _{pm} , tp, Htp, R, Rx, AR, možnosť prispôbenia	

Toto zariadenie dokáže okrem vyhodnotenia parametrov drsnosti taktiež zobrazit' vypočítaný profil a krivku nosného podielu, ktorá bola následne tiež použitá pri posudzovaní vplyvu meniacich sa parametrov obrábania.

4.3 Vyrábaná vzorka

Vzorka použitá v tomto experimente bola vyrobená z Ti-C kompozitu práškovou metalurgiou, pričom mala tvar valca s priemerom 24 mm a výškou 5 mm. Obrobená bola čelná aj zadná plocha experimentálnej vzorky. Schematické znázornenie vzorky možno pozorovať na obrázku 41. Laserom boli vyrobené dve štvorice vybraní tvaru štvorca s dĺžkou strany 6 mm, pričom každé vybranie vzniklo pri odlišnej kombinácii parametrov laserového zväzku.



Obr. 41 Experimentálna vzorka: a) 3D model vzorky zhotovený v programe SolidWorks2019 b) rozmery vyrobených vybraní

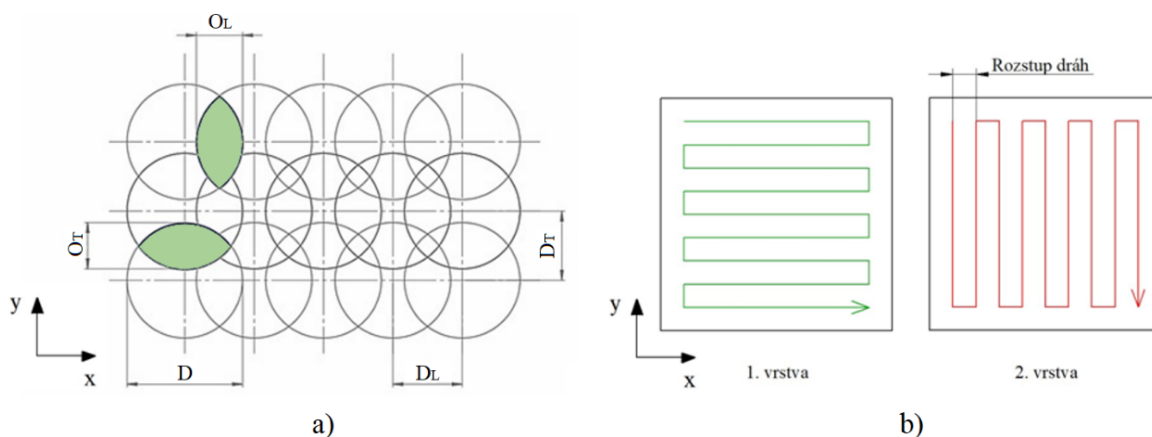
Konkrétne boli pri obrábaní použité rôzne hodnoty pulznej energie E_P , hustoty dodanej energie E_D , skenovacej rýchlosti v_s a bočnej, t.j. laterálnej vzdialenosti dopadajúcich pulzov D_L .

Kombináciou týchto parametrov možno korigovať množstvo dodaného tepla do obrábaného materiálu. Z hľadiska rozmeru vzorky bolo nutné umiestniť jedno z ôsmich vybraní na zadnú plochu obrábanej vzorky.

4.4 Spôsob a podmienky obrábania

Obrábaním vzorky vznikli dve sady vybraní pričom každá sada obsahovala štyri štvorcové vybrania. Pre všetky vybrania bola použitá konštantná dĺžka laserového pulzu 120 ns a priemer spotu rovný 50 μm . Vzdialenosť pulzov v transverzálnom smere D_T rovná 10 μm bola v prípade každého vybraní taktiež konštantná.

Prekrytie spotov laserového zväzku v transverzálnom smere O_T v tomto prípade predstavovalo približne 80%. Detailnejšie je vzájomná poloha laserových spotov zadefinovaná pomocou obrázku 42a. Parameter D v tomto prípade predstavuje priemer laserového spotu, vzdialenosť spotov v laterálnom smere a transverzálnom sú zadefinované ako D_L a D_T , pričom prekrytie spotov má podobné označenie, t.j. O_L v laterálnom a O_T v transverzálnom smere (Šugár a kol. 2019).



Obr. 42 Spôsob obrábania: a) Schematické znázornenie prekrytia spotov laserového zväzku (Šugár a kol. 2019)
b) stratégia obrábania tzv. crosshatching

Pri laserovom obrábaní bola použitá stratégia obrábania crosshatching, ktorá je schematicky znázornená na obrázku 44b. Pohyb zväzku bol priamočiary v dvoch na seba navzájom kolmých smeroch, pričom bol zachovaný určitý rozostup dráh. Materiál bol odstraňovaný postupne v dvoch vrstvách bez ochrannej atmosféry.

Použité parametre laserového mikroobrábania sú uvedené v tabuľke 8.

Tab. 8 Použité parametre procesu laserového mikroobrábania samostatne pre každé z ôsmich vybraní

Označenie vzorky	Pulzná frekvencia f [kHz]	Skenovacia rýchlosť v_s [mm*s ⁻¹]	Vzdialenosť pulzov D_L [μm]	Vzdialenosť pulzov D_T [μm]	Pulzná energia E_P [mJ]	Hustota energie E_D [J*cm ⁻²]
A1	20	50	2,5	10	0,2	10,18
A2	100	1000	10			
A3	20	1000	50			
A4	20	2000	100			
B1	100	50	0,5		1	50,92
B2	100	1000	10			
B3	100	2000	20			
B4	20	1000	50			

Prvá sada vybraní je označená písmenom A, pričom pri výrobe každého vybraní bola použitá rovnaká energia laserového pulzu E_P rovná 0,2 mJ. S týmto poznatkom je spojená aj hodnota pulznej energie E_D , ktorá priamo súvisí s priemerom pulzu a pulznou energiou ako možno konštatovať zo vzťahu 1.

$$E_D = \frac{E_P}{\pi r^2} [\text{J*cm}^{-2}] \quad (1)$$

Pre každé zo štvorice vybraní bola však použitá odlišná laterálna vzdialenosť pulzov D_L , ktorú možno odvodiť pomocou podielu skenovacej rýchlosti a pulznej frekvencie, t.j. podľa vzťahu 2.

$$D_L = \frac{v_s}{f} [\text{mm}] \quad (2)$$

Počet interakcií laserového zväzku s materiálom v jednom mieste N možno určiť pomocou vzťahu 3:

$$N = \frac{D}{D_L} * \frac{D}{D_T} = \frac{D^2}{D_L * D_T} [-] \quad (3)$$

Výpočet energie transferovanej do definovanej plochy E_T , resp. celkové množstvo odovzdanej energie laserového zväzku v mieste jeho pôsobenia pre jednu vrstvu je možné určiť pomocou vzťahu 4:

$$E_T = E_p * N [\text{J}] \quad (4)$$

Výpočet hustoty energie a transferovanej energie pre prvú sadu vzoriek A s pulznou energiou E_P rovnou 0,2 mJ:

$$E_{DA} = \frac{E_P}{\pi r^2} = \frac{0,0002 \text{ J}}{\pi * 0,0025^2 \text{ cm}} = 10,186 \text{ J} * \text{cm}^{-2}$$

$$E_{TA1} = 0,2 \text{ mJ} * \frac{50^2 \mu\text{m}}{2,5 \mu\text{m} * 10 \mu\text{m}} = 20 \text{ mJ}$$

$$E_{TA2} = 0,2 \text{ mJ} * \frac{50^2 \mu\text{m}}{10 \mu\text{m} * 10 \mu\text{m}} = 5 \text{ mJ}$$

$$E_{TA3} = 0,2 \text{ mJ} * \frac{50^2 \mu\text{m}}{50 \mu\text{m} * 10 \mu\text{m}} = 1 \text{ mJ}$$

$$E_{TA4} = 0,2 \text{ mJ} * \frac{50^2 \mu\text{m}}{100 \mu\text{m} * 10 \mu\text{m}} = 0,5 \text{ mJ}$$

Druhá sada vybraní typu B bola vyrobená obdobným spôsobom avšak použitá pulzná energia bola v tomto prípade 1 mJ. Hustota dodanej energie bola 5-krát vyššia ako v prípade vzoriek typu A.

Výpočet odovzdanej energie pre druhú sadu vzoriek typu B s pulznou energiou E_P rovnou 1 mJ:

$$E_{DB} = \frac{E_P}{\pi r^2} = \frac{0,001 \text{ J}}{\pi * 0,0025^2 \text{ cm}} = 50,929 \text{ J} * \text{cm}^{-2}$$

$$E_{TB1} = 1 \text{ mJ} * \frac{50^2 \mu\text{m}}{0,5 \mu\text{m} * 10 \mu\text{m}} = 500 \text{ mJ}$$

$$E_{TB2} = 1 \text{ mJ} * \frac{50^2 \mu\text{m}}{10 \mu\text{m} * 10 \mu\text{m}} = 25 \text{ mJ}$$

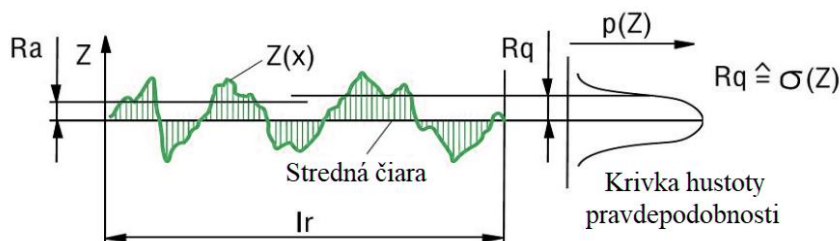
$$E_{TB3} = 1 \text{ mJ} * \frac{50^2 \mu\text{m}}{20 \mu\text{m} * 10 \mu\text{m}} = 12,5 \text{ mJ}$$

$$E_{TB4} = 1 \text{ mJ} * \frac{50^2 \mu\text{m}}{50 \mu\text{m} * 10 \mu\text{m}} = 5 \text{ mJ}$$

Z vypočítaných hodnôt možno konštatovať, že s narastajúcou vzdialenosťou laserových spotov v laterálnom smere D_L dochádza k zníženiu odovzdanej, resp. transferovanej energie E_T do obrábaného materiálu.

Po procese laserového mikroobrábania nasledovalo skúmanie drsnosti vyrobených povrchov. Posudzované boli niektoré vybrané parametre profilovej drsnosti, t.j. stredná aritmetická odchýlka vyhodnocovaného profilu (R_a), stredná kvadratická odchýlka posudzovaného povrchu (R_q), výška najväčšieho výstupku profilu (R_p), hĺbka najväčšej priehlby profilu (R_v), koeficient špicatosti posudzovaného profilu R_{ku} , koeficient asymetrie posudzovaného profilu (R_{sk}) a taktiež krivky nosného podielu.

Najpoužívanejším parametrom drsnosti povrchu je stredná aritmetická odchýlka vyhodnocovaného profilu R_a , ktorá všeobecne vyjadruje priemernú absolútnu hodnotu odchýlok, ktoré tvoria skúmaný profil. R_a je iba matematicky určená hodnota a preto ju nie je možné zakótovať na profile. Z tohto poznatku možno konštatovať, že dva profile s rovnakou hodnotou R_a môžu mať navzájom odlišný tvar aj výškové parametre, tzn. nedáva žiadne informácie o tvare a nerovnostiach povrchu. Tento parameter je však vhodný na posudzovanie neperiodických povrchov, napr. po brúsení, avšak nie je vhodný pri plochách s vysokou absolútnou hodnotou šikmosti t.j. R_{sk} viac ako ± 2 , pretože takéto plochy sú veľmi asymetrické. Parameter R_a v porovnaní s R_q je znázornený na obrázku 43 (Görög, Samardžiová 2016; Metelková 2014).

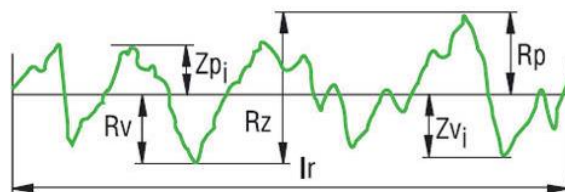


Obr. 43 Znáozornenie parametrov drsnosti R_a a R_q (Havlík 2012)

Stredná kvadratická odchýlka posudzovaného profilu R_q je veľmi podobná parametru R_a , avšak je citlivejšia na výskyt výstupkov a priehlbin, pretože výškové hodnoty amplitúd sú umocnené na druhú. R_q predstavuje štandardnú odchýlku zo súradníc profilu a je vhodné na posudzovanie jemných obrobených plôch (Havlík 2012; Metelková 2014).

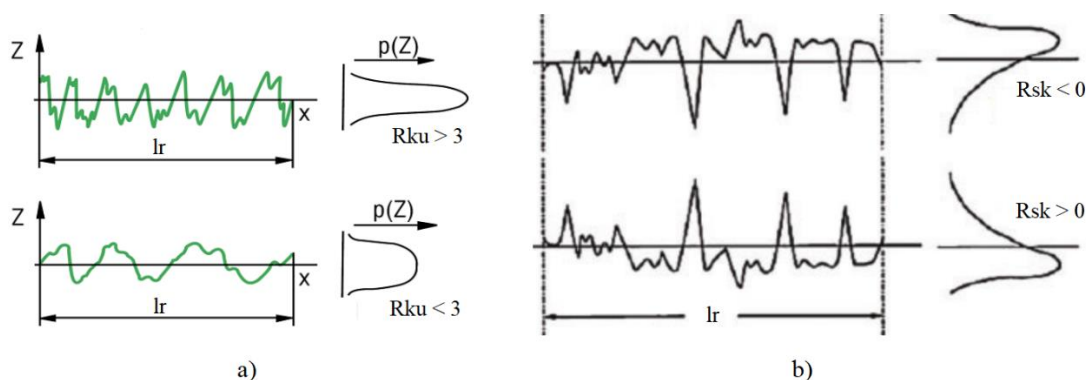
Pri meraní drsnosti sa bežne používa tiež parameter R_p , ktorý predstavuje najvyššiu výšku výstupku v rozsahu základnej dĺžky. Tento parameter slúži na odhad predpokladaných nosných charakteristík vyrobenej plochy z hľadiska trenia a opotrebenia, napr. nízka hodnota R_p predpovedá nízke počiatkové opotrebenie plochy. Naopak vysoká hodnota R_p napovedá výraznému rozdielu medzi pôvodnou a mierne opotrebenou plochou, čo môže negatívne ovplyvniť funkčnosť dotykových plôch (Metelková 2014).

Hĺbka najväčšej priehlbiny profilu R_v , charakterizuje podobnú situáciu ako R_p , avšak v tomto prípade sa nejedná o počiatkové opotrebenie ale o množstvo kvapaliny, ktoré dokáže daná plocha zadržať. Z hľadiska dobrej zmáčavosti povrchu sú vhodné vyššie hodnoty R_v . Avšak príliš hlboké priehlbiny pôsobia ako koncentrátory napätí, čo môže viesť ku vzniku trhlin. Súčtom R_p a R_v možno získať parametre R_z na základnej dĺžke l_r a R_t na vyhodnocovanej dĺžke l_n , ktoré definujú najväčšiu výšku profilu ako možno vidieť na obrázku 44 (Görög, Samardžiová 2016; Metelková 2014).



Obr. 44 Grafické znázornenie parametrov drsnosti R_p , R_v a R_z (Havlík 2012)

R_{ku} predstavuje koeficient špicatosti posudzovaného profilu, resp. mieru špicatosti hustoty rozdelenia odchýlok profilu na základnej dĺžke l_r . V prípade výskytu veľkého množstva vysokých vrcholov a hlbokých priehlbín dosahuje parameter R_{ku} hodnotu viac ako 3, v opačnom prípade menej ako 3 ako možno pozorovať na obrázku 45a (Havlík 2012; Metelková 2014).



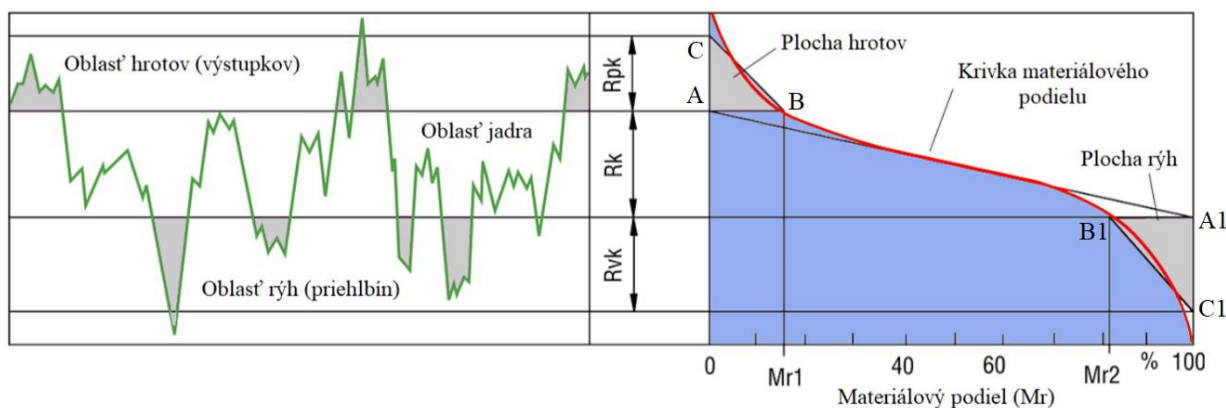
Obr. 45 Koeficient: a) špicatosti R_{ku} (Havlík 2012) b) šikmosti R_{sk} (Duboust et al. 2016)

Koeficient asymetrie posudzovaného profilu R_{sk} , resp. miera asymetrie hustoty rozdelenia odchýlok profilu na základnej dĺžke l_r slúži na posúdenie šikmosti posudzovaného profilu a je znázornená na obrázku 45b. V prípade prevahy väčších a členitejších vrcholov nadobúda parameter kladné hodnoty $R_{sk} > 0$, v prípade výskytu množstva členitých priehlbín naopak hodnoty záporné $R_{sk} < 0$. Koeficient šikmosti umožňuje rozlíšiť dva povrchy s rovnakou hodnotou R_a , ale odlišným tvarom profilu (Havlík 2012; Metelková 2014).

U materiálov s vysokou pórovitosťou, resp. spekaných materiálov ako napr. titánový kompozit vyrobený práškovou metalurgiou dosahuje šikmosť vysoké namerané hodnoty. V prípade výskytu záporných hodnôt šikmosti R_{sk} možno považovať povrch za vhodnú nosnú plochu, pretože obsahuje malé množstvo výstupkov, ktoré sa v procese rýchlo opotrebojú. Povrchy s kladnou hodnotou šikmosti obsahujú väčšie množstvo výstupkov, ktoré zvyšujú priľnavosť, čo môže byť vhodné predovšetkým z hľadiska nanášania povlakov (Havlík 2012).

Prostredníctvom parametrov šikmosti a špicatosti možno vyjadriť odchýlenie výškových hodnôt nameraného profilu od ideálneho stavu, najčastejšie normálneho rozdelenia čím možno posúdiť symetriu profilu meranej plochy. Pre normálne rozdelenie je optimálne R_{ku} rovné 3 a R_{sk} rovné nule (Metelková 2014).

Krivka materiálového podielu, resp. krivka nosného podielu predstavuje grafický parameter reprezentujúci materiálový podiel profilu v závislosti od polohy, resp. vyjadruje kumulatívny súčet rozloženia odchýlok profilu na dĺžke l_n . Význam tejto, taktiež nazývanej Abbott-Firestoneovej krivky je pri predpovedaní prvotného opotrebenia, vývoja opotrebenia a schopnosti zadržiavať kvapalné látky resp. mazivá (Havlík 2012; Görög, Samardžiová 2016; Metelková 2014).



Obr. 46 Parametre nosnej krivky (Havlík 2012)

Parametre tejto krivky sú odvodené z rozdelenia krivky na tri samostatné časti, pričom stredná oblasť krivky je metódou najmenších štvorcov aproximovaná priamkou s minimálnym sklonom, ktorá prechádza 40% materiálového podielu Mr . Rozdiel výškových súradníc jej priesečníkov A a A1 so súradnicami Mr pre 0% a 100% určujú hlbku jadra drsnosti R_k . Tieto priesečníky s pôvodnou krivkou nosného podielu určujú materiálový podiel $Mr1$ a $Mr2$ v percentách (bod B a B1). Parameter R_k definuje množstvo materiálu, ktoré je možné efektívne opotrebiť (Havlík 2012; Metelková 2014).

Všeobecne sú preferované krivky plnšieho profilu s menším sklonom náhradnej priamky, ktoré sú odolnejšie voči opotrebeniu. Strmé krivky naznačujú prítomnosť štíhlych výstupkov, čo má za následok vznik prvotného opotrebenia.

Parametre Rpk a Rvk sú aproximované do tvaru pravouhlých trojuholníkov s obsahom rovnakým ako je plocha výstupkov, resp. priehlbín. Redukovaná výška výstupkov Rpk charakterizuje množstvo materiálu, ktoré bude odstránené počiatočným opotrebovaním v prvej fáze používania. Nižšia hodnota Rvk sa spája s vyššou rozmerovou a tvarovou presnosťou. Redukovaná hĺbka priehlbín Rvk vyjadruje schopnosť materiálu zadržiavať kvapalnú látku, povlaky alebo mazivá. Povrchy s malou hodnotou Rvk nedobre absorbujú tekutinu, čím sa zhoršuje celková zmáčateľnosť povrchovej vrstvy (Havlík 2012; Metelková 2014).

4.5 Meranie drsnosti povrchu

Parametre profilovej drsnosti

V tabuľkách 9, 10 a 11 sú uvedené namerané hodnoty parametrov profilovej drsnosti pre všetkých osem vybraní. Meranie drsnosti povrchu bolo na každej ploške uskutočnené 3krát, pričom bola z nameraných údajov určená stredná hodnota, t.j. aritmetický priemer AP, smerodajná odchýlka SO a rozptyl. Namerané parametre drsnosti boli získané z vyhodnocovacieho protokolu drsnomer SJ-210 a následne zaznamenané do tabuľky. Protokol obsahoval grafické znázornenie východiskového profilu, t.j. profilogram a krivku nosného podielu, pričom v spodnej časti protokolu boli tabuľkovo zaznamenané hodnoty všetkých parametrov drsnosti. Podrobnejšie boli v tomto experimente posudzované parametre Ra, Rq, Rp, Rv, Rsk a Rku, pričom následne bola uskutočnená analýza povrchu vychádzajúca zo získaných kriviek nosného podielu.

Tab. 9 Zobrazenie výsledkov meranie parametrov drsnosti Ra a Rq

ozn.	Ra						Rq					
	1	2	3	AP	SO	Rozptyl	1	2	3	AP	SO	Rozptyl
A1	4,710	4,262	4,436	4,469	0,226	0,051	5,827	5,157	5,533	5,506	0,336	0,113
A2	2,183	1,962	2,390	2,178	0,214	0,046	2,682	2,460	3,375	2,839	0,477	0,228
A3	2,085	1,914	2,099	2,033	0,103	0,011	2,624	2,325	2,682	2,544	0,192	0,037
A4	2,095	2,178	2,624	2,299	0,285	0,081	2,588	2,692	3,263	2,848	0,363	0,132
B1	10,768	9,377	10,878	10,341	0,837	0,700	13,238	11,496	13,457	12,730	1,075	1,155
B2	2,764	3,270	2,718	2,917	0,306	0,094	3,634	4,263	3,609	3,835	0,371	0,137
B3	3,511	3,152	3,462	3,375	0,195	0,038	4,149	3,784	4,172	4,035	0,218	0,047
B4	2,446	2,216	2,174	2,279	0,146	0,021	3,040	2,841	2,702	2,861	0,170	0,029

Tab. 10 Zobrazenie výsledkov meranie parametrov drsnosti R_p a R_v

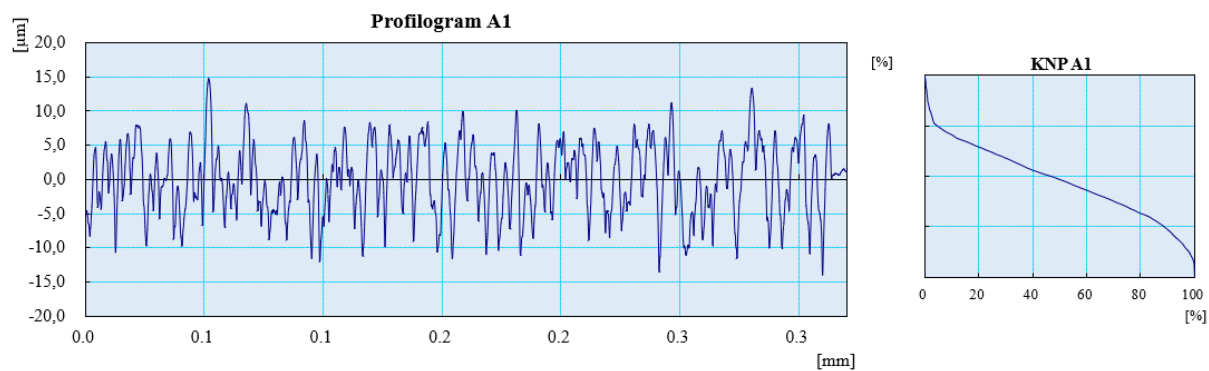
ozn.	R_p						R_v					
	1	2	3	AP	SO	Rozptyl	1	2	3	AP	SO	Rozptyl
A1	14,811	12,118	14,199	13,709	1,412	1,993	14,721	11,99	16,041	14,251	2,066	4,269
A2	6,875	5,570	6,793	6,413	0,731	0,534	7,710	7,335	11,522	8,856	2,317	5,367
A3	5,780	5,697	6,491	5,989	0,436	0,190	7,876	5,984	8,734	7,531	1,407	1,980
A4	6,269	6,520	8,279	7,023	1,095	1,200	6,952	6,490	6,992	6,811	0,279	0,078
B1	25,693	21,227	24,738	23,886	2,352	5,531	38,480	30,788	38,69	35,986	4,503	20,275
B2	8,672	8,678	8,544	8,631	0,076	0,006	12,062	13,285	13,074	12,807	0,654	0,427
B3	8,406	8,198	8,706	8,437	0,255	0,065	9,237	8,941	9,549	9,242	0,304	0,092
B4	6,911	7,182	6,429	6,841	0,381	0,145	9,244	8,709	7,439	8,464	0,927	0,860

Tab. 11 Zobrazenie výsledkov meranie parametrov drsnosti R_{sk} a R_{ku}

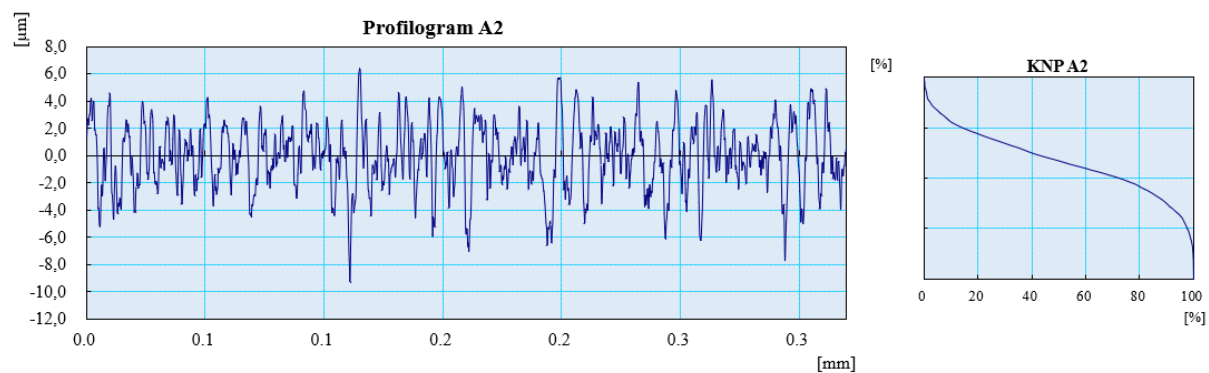
ozn.	R_{sk}						R_{ku}					
	1	2	3	AP	SO	Rozptyl	1	2	3	AP	SO	Rozptyl
A1	0,159	-0,010	-0,172	-0,008	0,027	0,027	2,763	2,450	3,138	2,784	0,344	0,119
A2	-0,080	-0,218	-0,519	-0,272	0,050	0,050	2,754	2,847	4,618	3,406	1,050	1,103
A3	-0,329	-0,048	-0,329	-0,235	0,026	0,026	3,055	2,456	3,276	2,929	0,424	0,180
A4	0,026	0,139	0,216	0,127	0,009	0,009	2,664	2,719	2,762	2,715	0,049	0,002
B1	-0,363	-0,384	-0,325	-0,357	0,001	0,001	2,869	2,635	2,759	2,754	0,117	0,014
B2	-0,165	-0,318	-0,577	-0,353	0,043	0,043	4,080	3,413	4,863	4,119	0,726	0,527
B3	-0,099	0,044	-0,074	-0,043	0,006	0,006	2,189	2,546	2,368	2,368	0,179	0,032
B4	-0,185	-0,266	-0,068	-0,173	0,010	0,010	2,938	3,366	2,803	3,036	0,294	0,086

Profilogramy a krivky nosného podielu

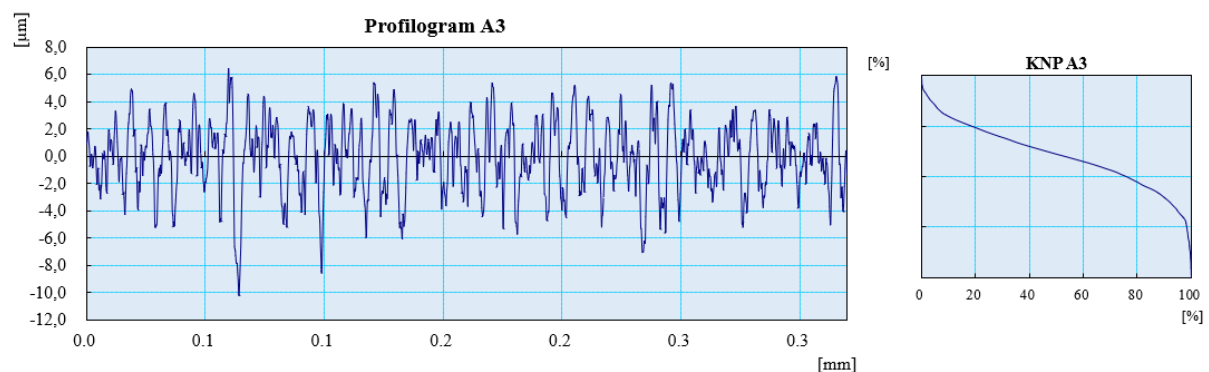
Okrem parametrov drsnosti bolo pre výsledok tohto experimentu nevyhnutné vyhodnotiť aj krivky nosného podielu, ktorých tvar je odvodený priamo z tvaru nameraného profilu, ktorý je znázornený pomocou profilogramu vo vyhodnocovacom protokole zariadenia Mitutoyo. Vyhodnocovaním drsnosti každej vzorky 3krát bolo získaných celkovo 24 profilogramov a nosných kriviek, ktoré boli posudzované na základe parametrov uvedených v metodike experimentu. Pre každú vzorku bola zvolená jedna z trojice kriviek, ktorá najlepšie odzrkadľovala tvar profilu pri použitých parametroch obrábania, resp. tá ktorá najlepšie aproximovala vlastnosti obrobeného povrchu do jednej krivky. Na obrázkoch 47, 48, 49 a 50 možno pozorovať tvary vyhodnocovaných profilov spolu s krivkami nosného podielu pre štvoricu vybraní typu A obrábané pulznou energiou 0,2 mJ a hustotou energie 10,18 J.cm⁻². Na obrázku 51 až 54 možno pozorovať profilogramy spolu s nosnými krivkami pre štvoricu vybraní typu B obrábané pulznou energiou 1 mJ a hustotou energie 50,92 J.cm⁻².



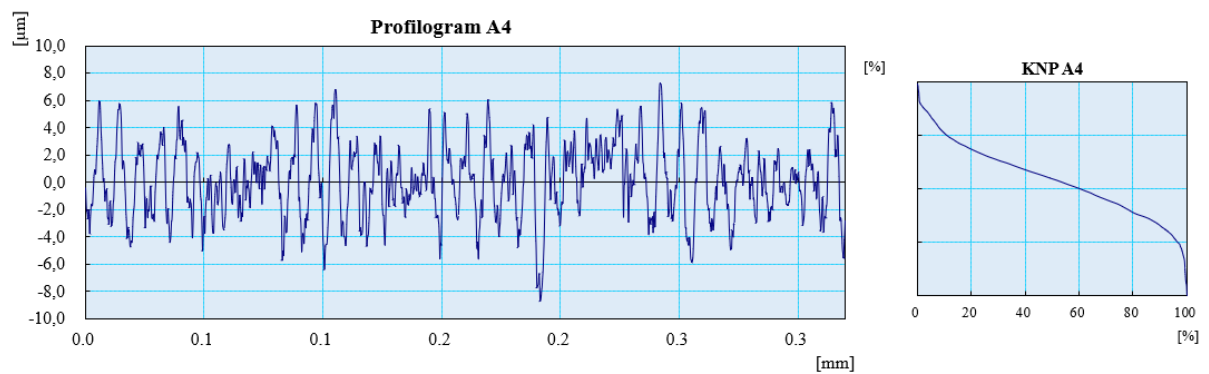
Obr. 47 Vzorka A1, meranie č.2, $D_L = 2,5 \mu\text{m}$, $E_T = 20 \text{ mJ}$, $Ra = 4,262 \mu\text{m}$



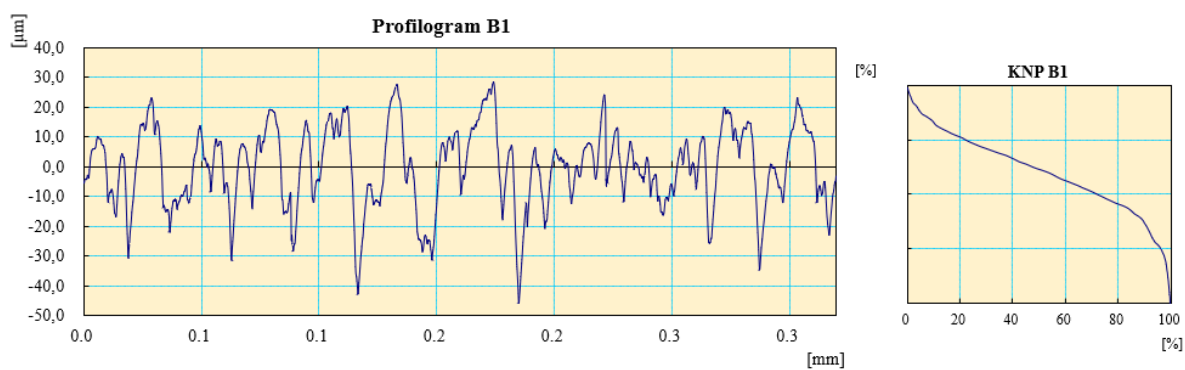
Obr. 48 Vzorka A2, meranie č.2, $D_L = 10 \mu\text{m}$, $E_T = 5 \text{ mJ}$, $Ra = 1,962 \mu\text{m}$



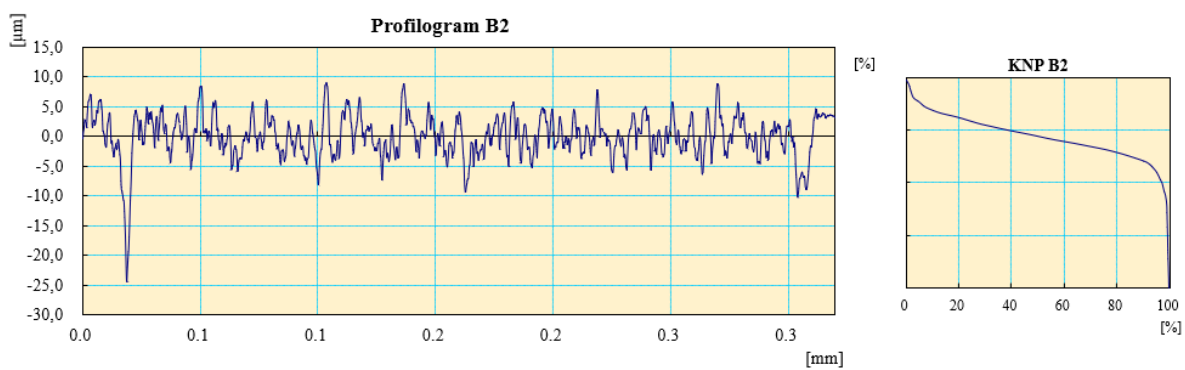
Obr. 49 Vzorka A3, meranie č.1, $D_L = 50 \mu\text{m}$, $E_T = 1 \text{ mJ}$, $Ra = 2,085 \mu\text{m}$



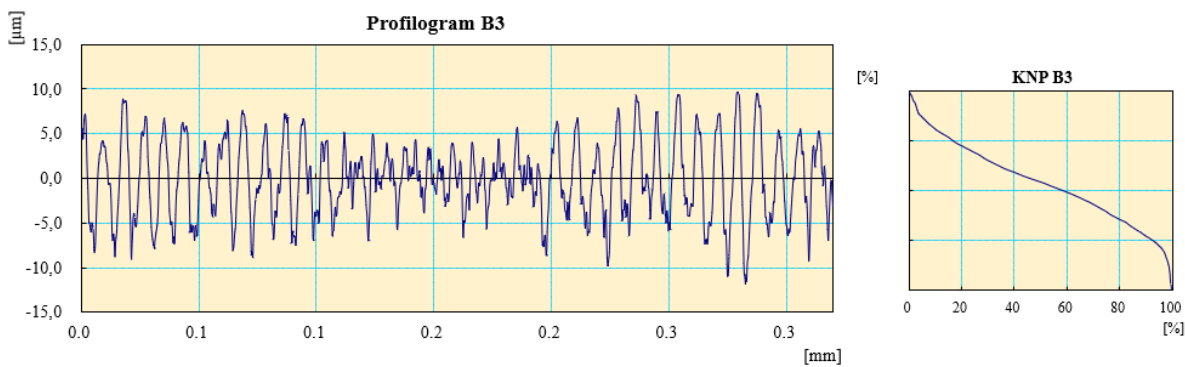
Obr. 50 Vzorka A4, meranie č.2, $D_L = 100 \mu\text{m}$, $E_T = 0,5 \text{ mJ}$, $Ra = 2,178 \mu\text{m}$



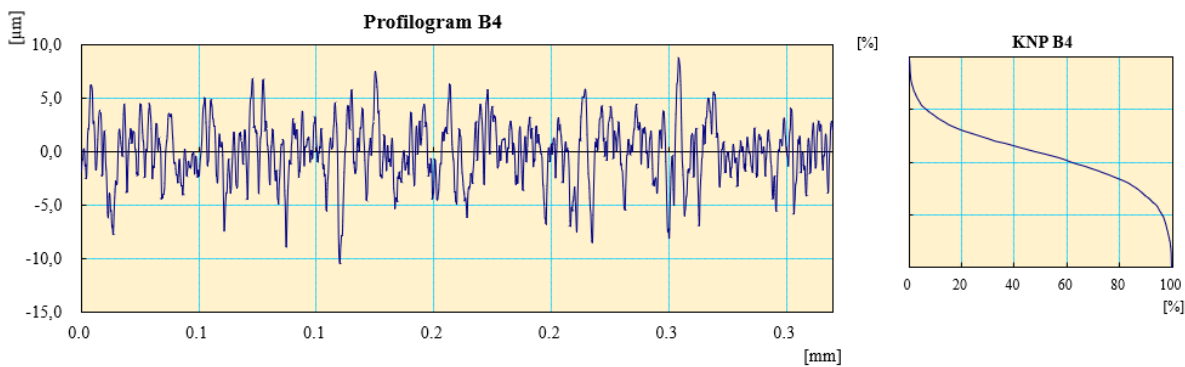
Obr. 51 Vzorka B1, meranie č.1, $D_L = 0,5 \mu\text{m}$, $E_T = 500 \text{ mJ}$, $Ra = 10,768 \mu\text{m}$



Obr. 52 Vzorka B2, meranie č.3, $D_L = 10 \mu\text{m}$, $E_T = 25 \text{ mJ}$, $Ra = 2,718 \mu\text{m}$



Obr. 53 Vzorka B3, meranie č.3, $D_L = 20 \mu\text{m}$, $E_T = 12,5 \text{ mJ}$, $Ra = 3,462 \mu\text{m}$



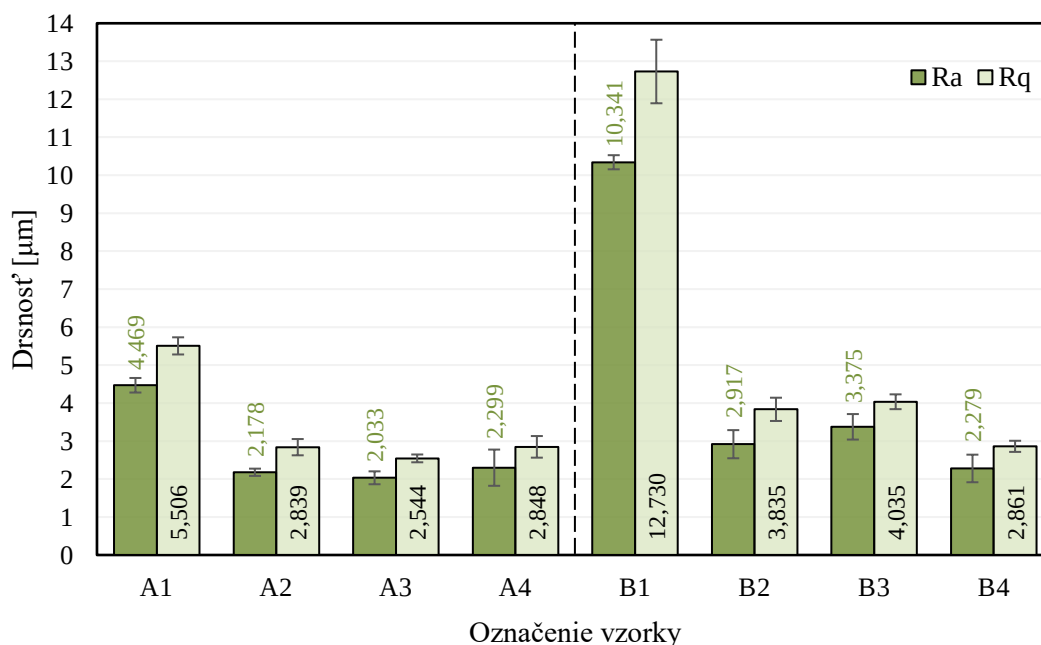
Obr. 54 Vzorka B4, meranie č.2, $D_L = 50 \mu\text{m}$, $E_T = 5 \text{ mJ}$, $Ra = 2,216 \mu\text{m}$

4.6 Porovnanie nameraných hodnôt

Výsledná morfológia a drsnosť povrchovej vrstvy experimentálnej vzorky bola ovplyvnená predovšetkým vstupnými parametrami technológie laserového mikroobrábania, t.j. pulznou frekvenciou f , skenovacou rýchlosťou v_s , laterálnou vzdialenosťou dopadajúcich laserových pulzov D_L a transversálnou vzdialenosťou spotov D_T . Medzi ďalšie významné parametre ovplyvňujúce proces mikroobrábania patria pulzná energia E_P , hustota energie E_D a množstvo energie transferovanej do definovanej plochy E_T .

Postupnou zmenou laterálnej vzdialenosti D_L bolo možné priamo ovplyvniť množstvo odovzdanej energie laserového zväzku E_T v mieste jeho pôsobenia. Pri výrobe prvej sady vybraní typu A bola v prípade každej zo štvorice vyrobených povrchov použitá rovnaká hodnota pulznej energie $E_P = 0,2$ mJ s čím priamo súvisí hustota dodanej energie $E_D = 10,18$ J.cm⁻². Zväčšenie laterálnej vzdialenosti laserových spotov spôsobilo zníženie množstva dodanej energie, t.j. E_T pre A1 = 20 mJ, E_T pre A2 = 5 mJ, E_T pre A3 = 1 mJ, E_T pre A4 = 0,5 mJ.

Rovnaký trend bolo možné pozorovať pri výrobe štvorice plôch typu B, kedy bola použitá pulzná energia $E_P = 1$ mJ a hustota dodanej energie $E_D = 50,92$ J.cm⁻². Množstvo dodanej energie bolo v prípade vzoriek typu B nasledujúce: E_T pre B1 = 500 mJ, E_T pre B2 = 25 mJ, E_T pre B3 = 12,5 mJ, E_T pre B4 = 5 mJ. Pomocou grafu na obrázku 55 bolo možné analyzovať vplyv postupne sa meniaceho množstva dodanej energie na parametre drsnosti R_a a R_q .



Obr. 55 Grafické znázornenie meniacich sa parametrov drsnosti R_a a R_q

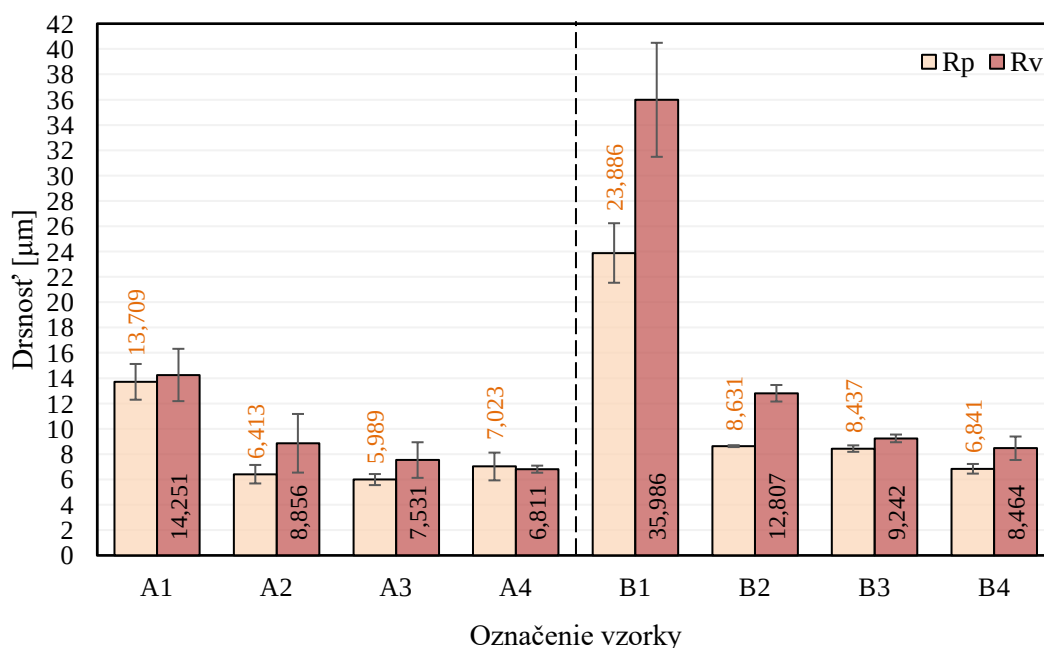
Na základe grafického vyobrazenia meniacich sa parametrov drsnosti R_a a R_q možno konštatovať, že znižovaním množstva dodanej energie dochádza k poklesu drsnosti povrchovej vrstvy v prípade vzoriek typu A aj typu B. V prípade vzoriek typu A dosiahla prvá vyrobená vzorka A1 maximálnu hodnotu drsnosti povrchu $R_a = 4,469 \mu\text{m}$, kedy boli laserové spoty od seba vzdialené iba $2,5 \mu\text{m}$. Minimálnu hodnotu dosiahla vzorka A3 s drsnosťou $R_a = 2,033 \mu\text{m}$ pri laterálnej vzdialenosti spotov $50 \mu\text{m}$. Na vzorke A4 možno pozorovať, že jej namerané parametre R_a R_q sú vyššie ako tie na vzorke A3.

Na vzorkách typu B, ktoré boli obrábané vyššou pulznou energiou možno pozorovať porovnateľne vyššie hodnoty parametrov R_a aj R_q oproti vzorkám typu A. Maximálnu drsnosť v tomto prípade dosiahla vzorka B1 s hodnotou $R_a = 10,341 \mu\text{m}$ a vzdialenosťou laserových pulzov $0,5 \mu\text{m}$. Táto vzorka bola obrábaná pri maximálnom množstve dodanej energie 500 mJ . Minimálnu hodnotu parametrov drsnosti dosiahla vzorka B4 s $R_a = 2,279$. Táto hodnota je porovnateľná s tou na vzorke A2, keďže obe vzorky boli ovplyvnené približne rovnakým množstvom dodaného tepla $E_T = 5 \text{ mJ}$.

Z hľadiska topografického rozdelenia povrchov boli všetky merané plôšky ohodnotené ako veľmi drsné, pretože nameraná hodnota parametra R_a bola vo všetkých prípadoch vyššia ako $2 \mu\text{m}$. Proces osseointegrácie možno podporiť ak povrch implantátu dosahuje parameter drsnosti R_a v intervale od 1 do $10 \mu\text{m}$. Túto podmienku splnili všetky vyrobené experimentálne plôšky. Vysoká drsnosť povrchu výrazne zvyšuje fixáciu a dlhodobú stabilitu implantátu, pretože poskytuje väčšie množstvo kotviacich bodov, na ktorých môže vznikať a rásť tvrdé tkanivo, resp. kosť. Avšak parameter R_a nie je z hľadiska biokompatibility optimálny ukazovateľ a preto by na overenie vhodnosti vyrobených povrchov bolo nutné vykonať dodatočné testy ako napr. test adhézie alebo test rastu živých buniek.

Z hľadiska optimálnej morfológie a biokompatibility povrchu implantátu bolo nevyhnutné taktiež pozorovať množstvo, členitosť, pravidelnosť a tvar vzniknutých výstupkov a priehlbín v povrchovej vrstve vyrobených plôšok. Z tohto dôvodu boli vyhodnocované parametre profilovej drsnosti R_p predstavujúce najvyššiu výšku výstupku a parameter R_v , predstavujúci najväčšiu hĺbku priehlbiny. V grafe 56 možno pozorovať ako sa menili hodnoty nameraných parametrov R_p a R_v v závislosti od meniaceho sa množstva dodaného tepla.

Z grafu bolo možné na prvý pohľad konštatovať, že s klesajúcim množstvom dodaného tepla klesajú taktiež hodnoty parametrov R_p aj R_v v prípade vzoriek typu A aj B, resp. že drsnosť povrchovej vrstvy sa znižovala s rastúcou laterálnou vzdialenosťou spotov laserového zväzku.



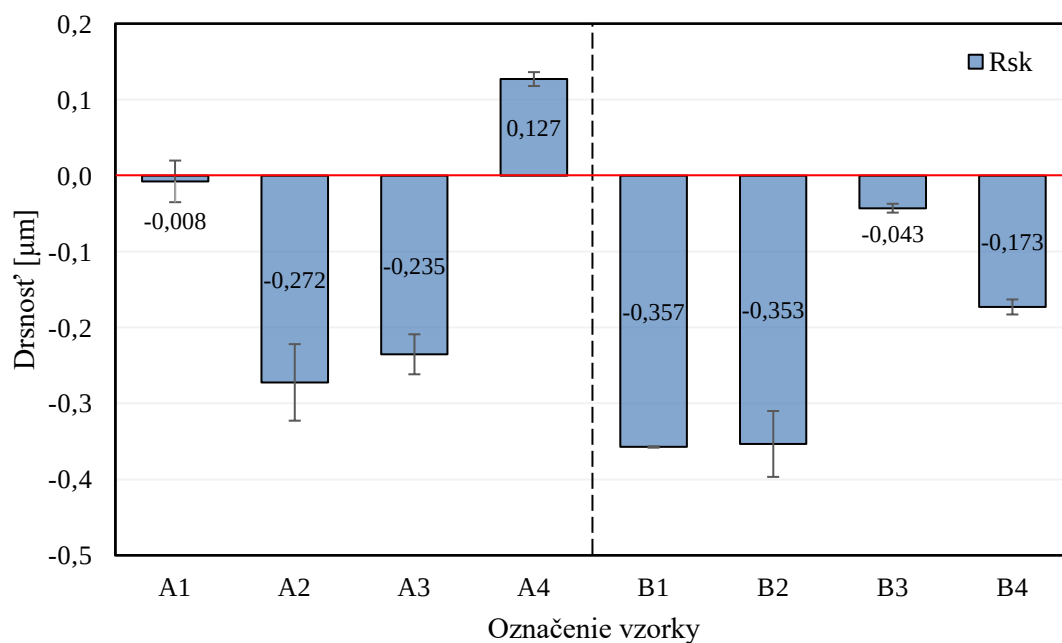
Obr. 56 Grafické znázornenie meniacich sa parametrov drsnosti Rp a Rv

V prípade vzoriek typu A bola maximálna výška výstupku $R_p = 13,709 \mu\text{m}$ zaznamenaná na prvej vzorke A1 vyrobenej pri maximálnom množstve dodanej energií 20 mJ. Najmenšia hodnota parametra R_p bola nameraná na vzorke A3, t.j. $R_p = 5,989 \mu\text{m}$, čo je približne o celý mikrometer menej ako na poslednej vzorke A4. V prípade najväčšej hĺbky priehlbiny R_v bola maximálna hodnota nameraná taktiež na vzorke A1, t.j. $R_v = 14,251 \mu\text{m}$. Najmenšia hodnota $R_v = 6,811 \mu\text{m}$ bola zaznamenaná na vzorke A4.

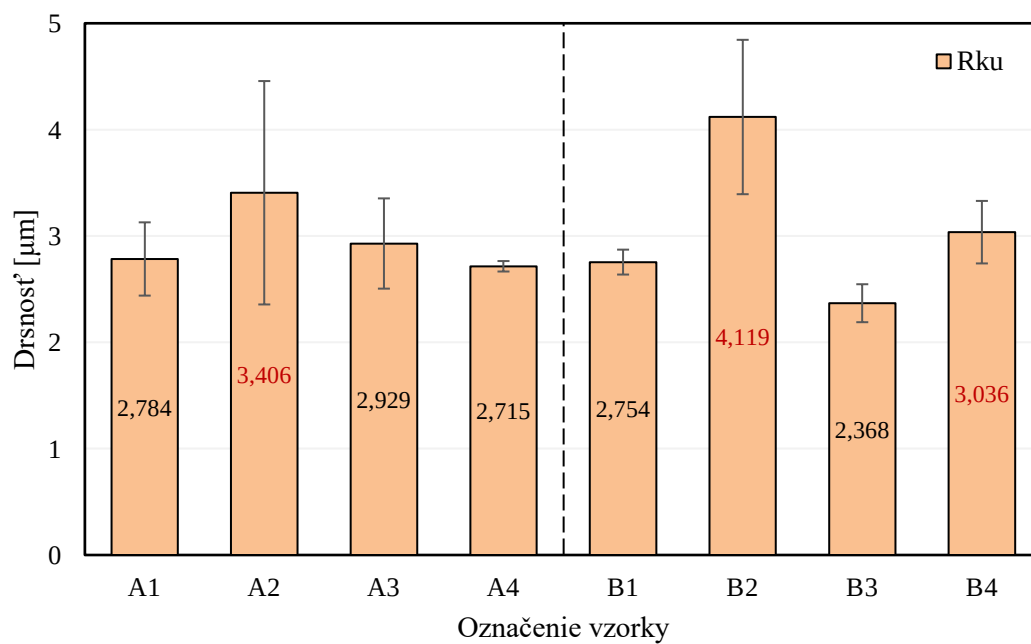
Medzi vzorkami typu B obrábanymi vyššou hodnotou pulznej energie, možno pozorovať, že maximálna nameraná výška výstupku bola v prípade plôšky B1, $R_p = 23,886 \mu\text{m}$, čo je približne o 10 mikrónov viac ako v prípade vzorky A1 obrábanej menšou pulznou energiou. Maximálna hĺbka priehlbiny bola nameraná taktiež na vzorke B1, t.j. $R_v = 35,986 \mu\text{m}$, čo predstavuje dvojnásobné prehĺbenie oproti vzorke A1. Minimálne hodnoty R_p a R_v boli zaznamenané na vzorke B4 vyrobenej pri najväčšej laterálnej vzdialenosti laserových spotov.

Z grafického porovnania hodnôt možno konštatovať, že takmer na každej skúmanej vzorke bola nameraná hodnota parametra R_v väčšia ako R_p , resp. že najväčšia hĺbka priehlbiny presiahla výšku najvyššieho výstupku. Výnimkou je iba vzorka A4, kde sú maximálna výška výstupku a maximálna hĺbka priehlbiny porovnateľnej veľkosti. Z hľadiska biokompatibility zubných implantátov sú vhodnejšie povrchy s väčšími hodnotami R_v , pretože takéto povrchy dokážu zadržať väčšie množstvo kvapaliny, čo pozitívne vplýva na rast buniek.

Morfológia povrchovej vrstvy vyrobených plôšok bola vyhodnocovaná aj pomocou parametra šikmosti profilu R_{sk} , čo možno vidieť na obrázku 57 a parametra špicatosti R_{ku} ktorého zmena v závislosti od meniaceho sa množstva dodanej energie je graficky znázornená na obrázku 58.



Obr. 57 Grafické znázornenie meniaceho sa koeficientu šikmosti R_{sk}

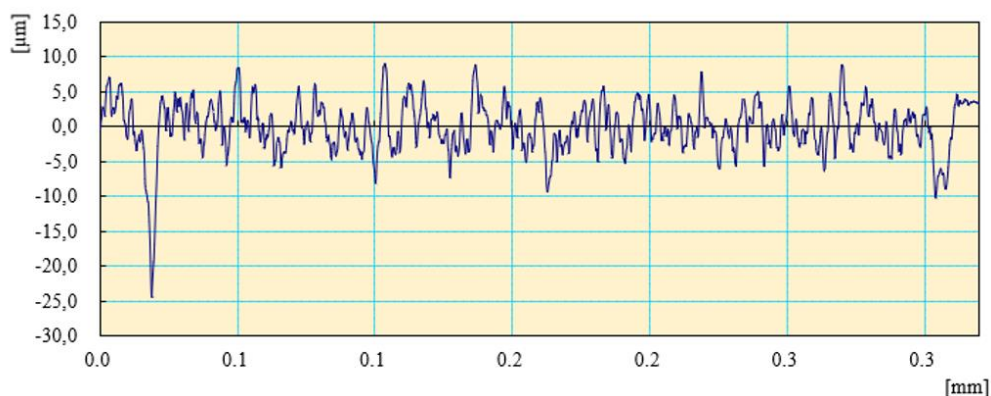


Obr. 58 Grafické znázornenie meniaceho sa koeficientu špicatosti R_{ku}

Z grafu na obrázku 57 možno konštatovať, že všetky namerané hodnoty koeficientu asymetrie profilu R_{sk} dosiahli hodnotu nižšiu ako nula, čo predstavuje prevahu množstva priehlbín nad výstupkami. Výnimkou je vzorka A4, ktorá jediná z ôsmich vyrobených plôšok dosiahla kladnú hodnotu tohto parametra. V tomto prípade na vzorke A4 prevládalo množstvo výstupkov nad priehlbínami, čo je pravdepodobne spôsobené príliš veľkými laterálnymi vzdialenosťami laserových spotov $D_L = 100 \mu m$. Z nameraných hodnôt nebolo možné určiť jednoznačný rastúci alebo klesajúci vývoj parametra R_{sk} v závislosti od množstva dodanej energie. V prípade vzoriek typu B, však boli zaznamenané menšie hodnoty šikmosti, čo bolo pravdepodobne spôsobené použitím menších vzdialeností spotov a väčšej pulznej energie. Z dôvodu prevažného výskytu priehlbín nad výstupkami bolo možné povrchy z hľadiska morfológie a biokompatibility zubných implantátov ohodnotiť ako vyhovujúce.

Vyhodnotenie koeficientu špicatosti R_{ku} malo význam pri posudzovaní morfológie povrchu z hľadiska členitosti výstupkov a priehlbín. V prípade výskytu veľkého množstva vysokých vrcholov a hlbokých priehlbín dosahuje parameter špicatosti R_{ku} hodnotu väčšiu ako 3. V prípade experimentálne skúmaných vzoriek dosiahli iba tri vzorky hodnotu R_{ku} viac ako 3, konkrétne vzorka A2, B2 a B4 zvýraznené červenou farbou. Z hľadiska biokompatibility možno tieto vzorky považovať za vhodnejšie oproti ostatným, pretože povrch s vyšším stupňom členitosti je všeobecne pre implantát výhodnejší. Príliš vysoké výstupky však nie sú vhodné z hľadiska prvého opotrebenia a príliš hlboké priehlbiny zase môžu pôsobiť ako koncentrátoři napätia. Z nameraných hodnôt nebolo možné stanoviť jednoznačnú závislosť medzi vývojom parametra R_{ku} v závislosti od množstva dodaného tepla.

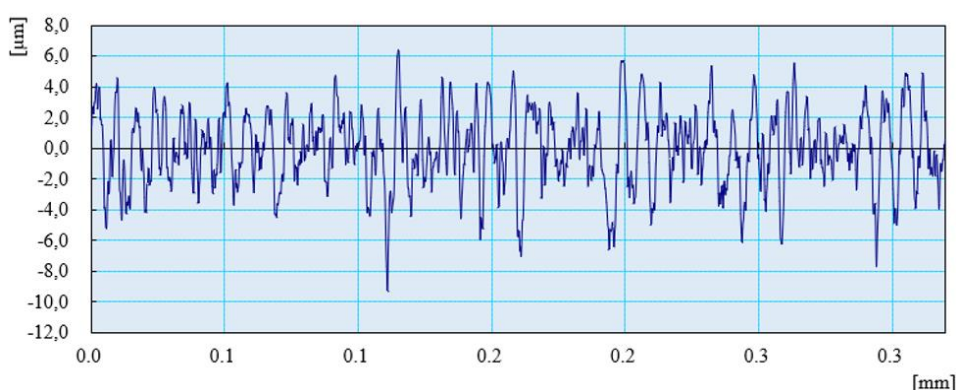
V náväznosti na namerané hodnoty parametrov drsnosti bola morfológia povrchu posudzovaná taktiež pomocou profilogramov. Na obrázku 59 je možné pozorovať profilogram pre vzorku B2, ktorej nameraný koeficient špicatosti $R_{ku} = 4,119$ predstavuje najvyššiu nameranú hodnotu zo všetkých ôsmich posudzovaných profilov.



Obr. 59 Profilogram vzorky B2

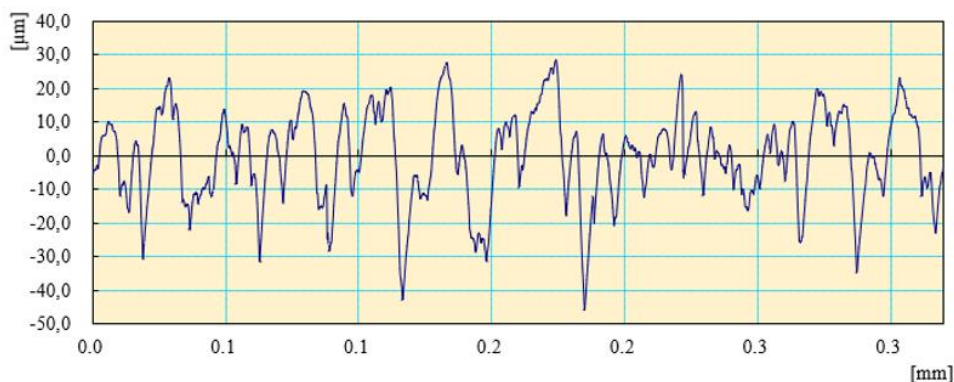
Z výrazne záporného nameraného koeficientu šikmosti $R_{sk} = -0,353$ vyplýva prevaha priehlbín nad výstupkami. V profilograme možno pozorovať hlboké priehlbiny striedajúce pravidelne sa opakujúce výstupky a priehlbiny porovnateľných rozmerov.

Na obrázku 60 je znázornený profil vzorky A2, kde možno pozorovať výraznú členitosť povrchu, čo potvrdzuje koeficient špicatosti dosahujúci druhú najvyššiu hodnotu. Koeficient šikmosti profilu dosiahol najnižšiu hodnotu zo všetkých vzoriek typu A, čiže bolo možné konštatovať jednoznačnú prevahu priehlbín nad výstupkami. Na profilograme je možné pozorovať opakujúce sa výstupky a priehlbiny bez výraznejších hĺbkových alebo výškových abnormalít v porovnaní so vzorkou B2.



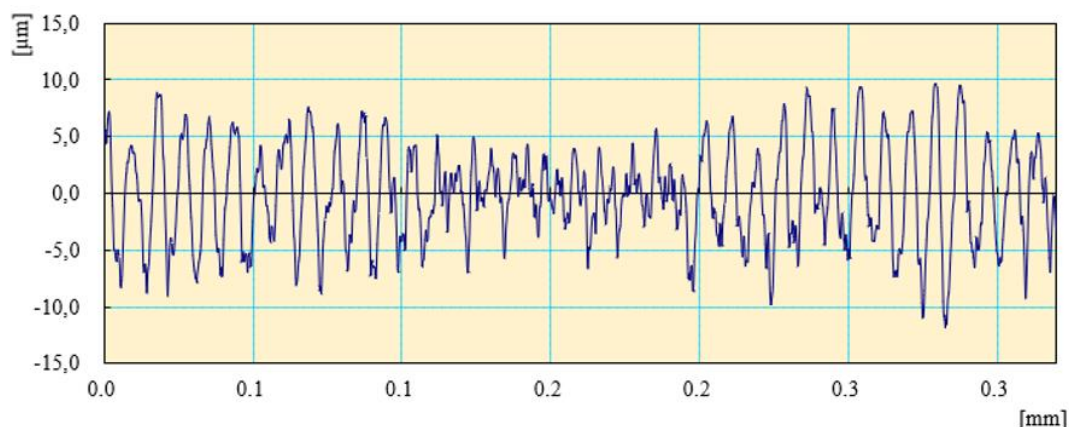
Obr. 60 Profilogram vzorky A2

Z profilogramu na obrázku 61 vyhotovenom z plôšky B1 bolo možné konštatovať menšiu členitosť opakujúcich sa výstupkov a priehlbín čo potvrdzuje koeficient špicatosti menej ako 3. Množstvo priehlbín je výrazne väčšie ako množstvo výstupkov, čo potvrdzuje koeficient šikmosti menej ako 0. Profil vzorky B1 sa vyznačoval najvyššími nameranými parametrami drsnosti, t.j. $R_a = 10,341 \mu\text{m}$, $R_p = 23,886 \mu\text{m}$ a $R_v = 35,986 \mu\text{m}$.



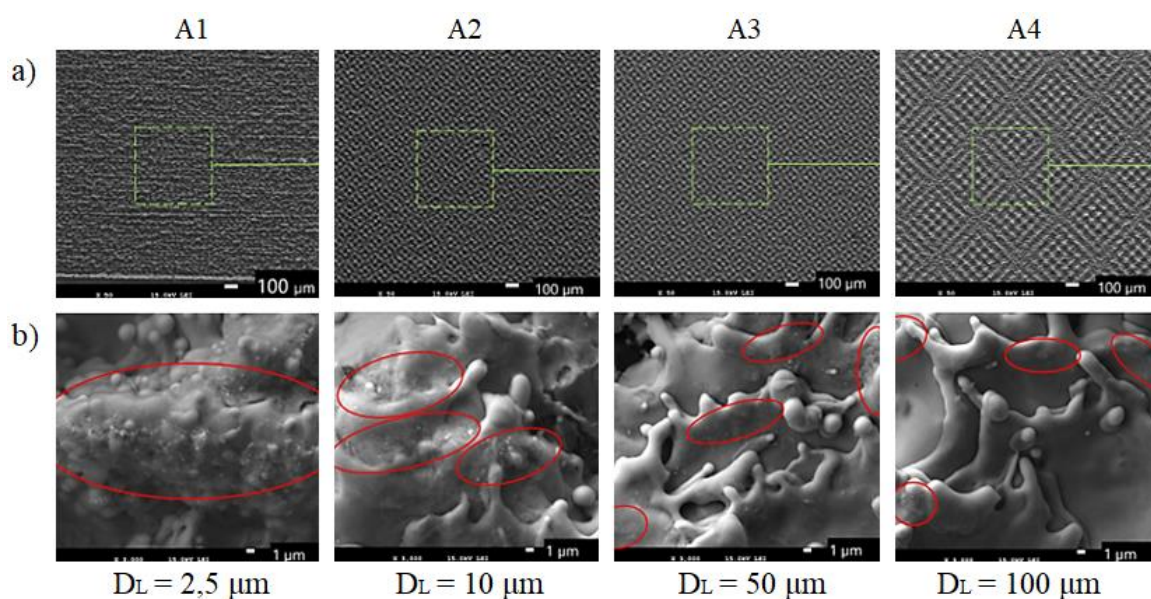
Obr. 61 Profilogram vzorky B1

Z profilogramu pre vzorku B3 na obrázku možno konštatovať, že povrchová vrstva vyrobenej plôšky bola tvorená periodicky sa opakujúcimi výstupkami a priehlbínami porovnateľnej veľkosti. Špicatosť povrchu bola v prípade vzorky B3 zaznamenaná najnižšia zo všetkých ôsmich vzoriek, z čoho vyplýva nízka členitosť výstupkov a priehlbín. Parameter $R_{sk} = -0,043$ v prípade tejto plôšky znamenal mierny prebytok priehlbín nad výstupkami.

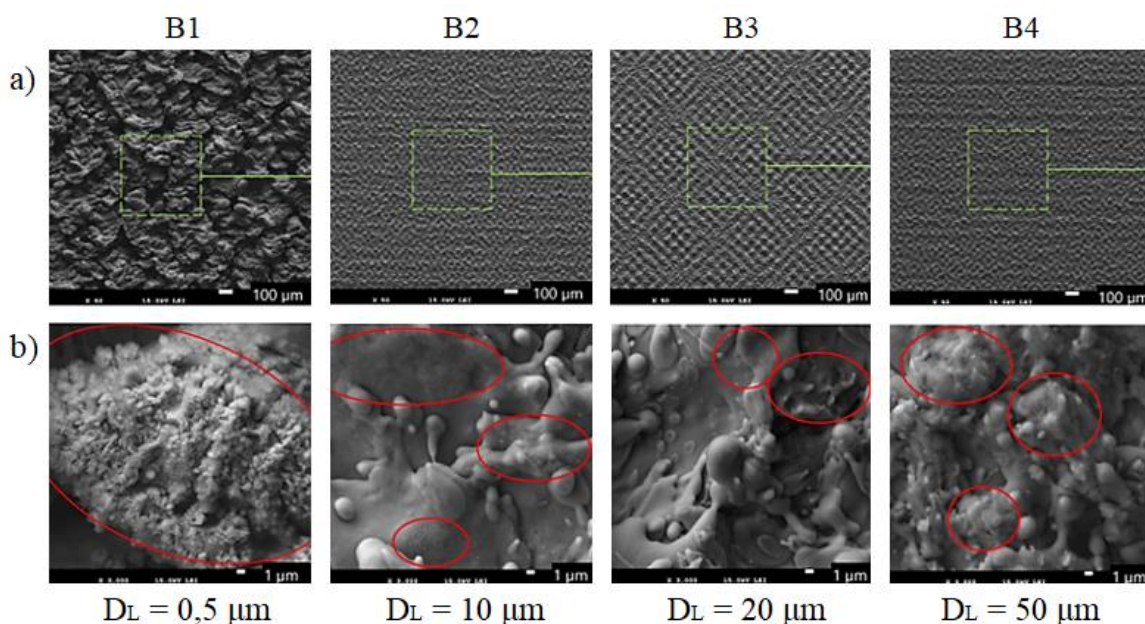


Obr. 62 Profilogram vzorky B3

Morfológiu povrchu vyrobených vzoriek bolo možné pozorovať taktiež pomocou SEM analýzy, ktorej priebeh bol detailne rozpracovaný v štúdií Šugár a kolektív 2019. Fotografie poslúžili na dôkladnejšiu analýzu z hľadiska morfológie vyrobených povrchov. Použitý bol rastrovací elektrónový mikroskop JEOL JSM 7600F. Snímky povrchov vzoriek typu A sú znázornené na obrázku 63a pri 50x zväčšení a na obrázku 63b pri 3000x zväčšení. Obdobným spôsobom sú na obrázku 64 znázornené snímky SEM pre sadu vybraní typu B.



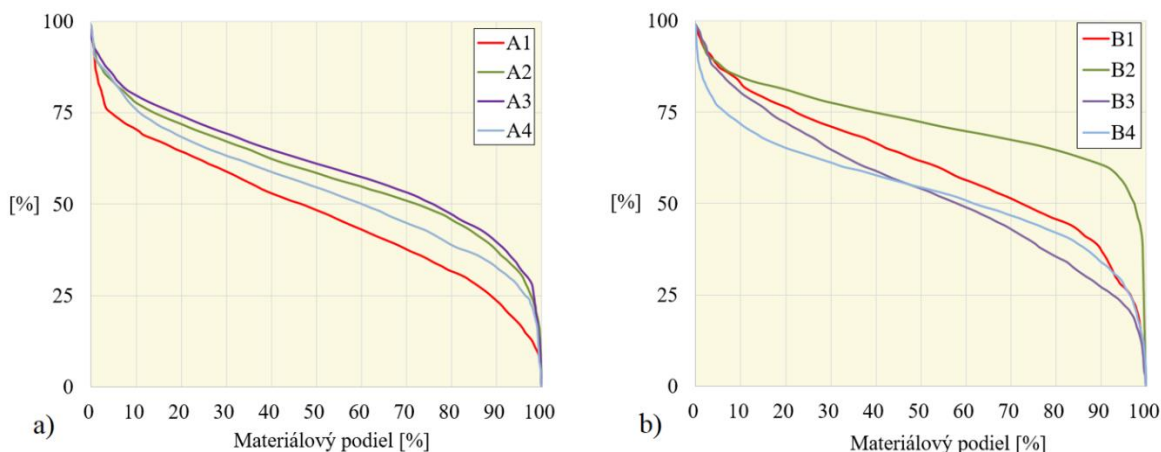
Obr. 63 SEM analýza povrchu sady vybraní typu A, $E_p = 0,2$ mJ: a) 50x b) 3000x zväčšenie (Šugár a kol. 2019)



Obr. 64 SEM analýza povrchu sady vybraní typu B, $E_p = 1$ mJ: a) 50x b) 3000x zväčšenie (Šugár a kol. 2019)

Zo snímok vyrobených povrchov bolo možné konštatovať, že v prípade vzoriek A1 a B1 obrábaných najmenším prekrytím laserových pulzov bola výsledná plocha oproti ostatným vzorkám výrazne drsnejšia. Povrchová vrstva bola tvorená rýchlo stuhnutosťou vrstvou roztaveného materiálu, pričom bolo možné pozorovať nepravidelnú výrazne pórovitú štruktúru. Na vzorke B1 boli zaznamenané najväčšie hodnoty R_p aj R_v spomedzi všetkých ôsmich vybraní. V prípade vzoriek A2, A3, B2 a B4 bolo možné na povrchu pozorovať jemnú štvorcovú textúru tvorenú množstvom malých opakujúcich sa výstupkov. V prípade plôšok A2 a A3 bola zaznamenaná pravidelnejšia štruktúra povrchu oproti vzorkám B2 a B4. Vzorky A2, B2 a B4 boli na výrazne členité čo potvrdil vo všetkých troch prípadoch parameter R_{ku} väčší ako 3. Na vzorkách A4 a B3 bolo možné pozorovať dráhy laserového zväzku tvoriace výraznú štvorcovú štruktúru v dôsledku použitia obrábacej stratégie crosshatching. Vzorka A4 jediná dosiahla kladnú hodnotu parametra R_{sk} kedy prevláda množstvo výstupkov nad priehlbínami. Na základe SEM analýzy bolo skonštatované, že na povrchu B1 vznikla povrchová štruktúra s najvyššou hodnotou profilovej drsnosti čo sa pokladá za prospešné pre vznik a následný rast kostného tkaniva (Šugár a kol. 2019).

Pomocou kriviek nosného podielu bolo následne možné analyzovať predpokladané funkčné vlastnosti vyrobených povrchov z hľadiska efektívneho opotrebenia, trecích vlastností a celkovej schopnosti absorbovať kvapalinu, resp. zmáčavosti povrchu. Pomocou obrázku 65a boli vzájomne porovnané krivky nosného podielu vzoriek typu A. Graf na obrázku 65b poslužil na porovnanie tvaru kriviek štyroch vzoriek typu B.



Obr. 65 Porovnanie kriviek nosného podielu: a) vzoriek typu A b) vzoriek typu B

Všeobecne platí, že krivka plochého tvaru s menším sklonom náhradnej priamky predstavuje plnší profil s prítomnosťou menšieho množstva vysokých štíhlych výstupkov, tzv. peakov. Naopak strmá krivka naznačuje prítomnosť množstva štíhlych výstupkov, čo nepriaznivo vplýva na vznik prvotného opotrebenia.

Tvar nosných kriviek bol pre všetky vzorky typu A približne rovnaký. V prípade vzorky A1 zobrazenej v obrázku 65a červenou farbou možno pozorovať najstrmší sklon nosnej krivky. Na tejto vzorke bola nameraná najväčšia hodnota drsnosti povrchu R_a a tiež maximálna hodnota R_p a R_v spomedzi všetkých vzoriek obrábaných pulznou energiou 0,2 mJ. Prekrytie laserových spotov bolo v tomto prípade najmenšie. Tento povrch bol tvorený porovnateľným množstvom výstupkov a priehlbín.

Najplnší profil znázornený na obrázku 65a fialovou čiarou bol zaznamenaný na vzorke A3. Na tejto vzorke bola zaznamenaná najmenšia drsnosť povrchu R_a a tiež najmenšia hodnota parametra R_p spomedzi všetkých vyrobených povrchov. Spomedzi štyroch kriviek znázornených v grafe má krivka A3 najmenšiu predpokladanú hodnotu parametra redukovanej výšky výstupkov R_{pk} . Nízka hodnota parametra R_{pk} znamená, že v prípade prvotného opotrebenia bude odstránené relatívne malé množstvo materiálu čo je z hľadiska biokompatibility výhodné. Z krivky možno naopak predpokladať vysokú hodnotu R_{vk} , čomu napovedá taktiež záporná hodnota parametra R_{sk} , tzn. profil vzorky A3 bol tvorený prevažným množstvom hlbokých priehlbín. Vysoký obsah R_{vk} podporuje absorpciu a zadržiavanie tekutín, čo je pre vznik a rast buniek výhodné. Na podrobnejšiu analýzu zmáčavosti povrchu by bolo potrebné vykonať dodatočné testy, napr. meranie uhla zmáčavosti, poprípade meranie povrchovej energie.

Vzorka A2 označená v grafickom porovnaní na obrázku 65 zelenou farbou má tvar krivky nosného podielu porovnateľného tvaru s fialovou krivkou pre vzorku A3.

V prípade vzoriek typu B mali krivky nosného podielu vzájomne výrazne odlišný tvar, pričom plôška B1, dosahujúca maximálne hodnoty parametrov R_a , R_p a R_v mala podobný sklon ako vzorka A1 avšak profil bol v tomto prípade plnší. Dôvodom bola prítomnosť hlbších priehlbín, čo bolo potvrdené vysokou hodnotou parametra R_v a zápornou hodnotou parametra R_{sk} . Podobný sklon nadobudla aj krivka materiálového podielu pre vzorku B3 označená na obrázku 65b fialovou farbou. Síce bol sklon kriviek porovnateľný profil vzorky B3 bol zaplnený menej. Predpokladané hodnoty R_{pk} a R_{vk} aj rozmery výstupkov a priehlbín boli v tomto prípade porovnateľné, čo možno pozorovať v profilograme na obrázku 62.

Najplnší profil bolo možné pozorovať u vzorky B2, pričom na tomto profile bola zaznamenaná výrazná prevaha priehlbín nad výstupkami, čo je možné vidieť z krivky nosného podielu a aj z príslušného profilogramu (obrázok 59). Tento obzvlášť členitý profil bol tvorený veľkým množstvom výstupkov a priehlbín porovnateľného tvaru, ktorých pravidelnosť bola lokálne narušená prítomnosťou hlbokej priehlbiny. Z krivky možno pozorovať výraznú vysokú hodnotu parametra R_{vk} , čo z hľadiska zrnitosti povrchu možno zhodnotiť ako optimálne.

Z hľadiska biokompatibility povrchu boli vzorky typu B obrábané pulznou energiou 1mJ vyhodnotené ako vhodnejšie, pretože z kriviek nosného podielu boli konštatované vyššie hodnoty parametra R_{vk} oproti krivkám nosného podielu pre štvoricu vybraní typu A. Povrchy typu B boli tvorené veľkým množstvom členitých priehlbín výraznej hĺbky, čo potvrdili vysoké hodnoty parametra R_p a tiež záporné hodnoty koeficienta šikmosti v prípade všetkých štyroch vyrobených vzoriek. Na základe porovnania tvaru nosných kriviek nebol zaznamenaný jednoznačný trend vývoja parametrov drsnosti v závislosti od množstva dodaného tepla.

ZÁVER

S trendom narastajúceho používania telesných implantátov rastie taktiež dopyt po technológiách, ktoré zabezpečia optimálnu výrobu a fungovanie týchto zdravotníckych pomôcok. Materiály na báze titánu sú považované za najvhodnejšiu alternatívu výroby implantátov, pretože titán sa vyznačuje priaznivou kombináciou koróznej odolnosti, biokompatibility, modulu pružnosti a pevnosti pri svojej relatívne nízkej hustote.

Cieľom teoretickej časti diplomovej práce preto bolo oboznámiť čitateľa s aktuálnym stavom biomedicínskych materiálov na báze titánu a poskytnúť mu kľúčové informácie o progresívnych technológiách modifikácie ich povrchových vlastností, ktorými možno podporiť integráciu implantátu do kosti. Pozornosť bola venovaná predovšetkým charakteristike a kategorizácii biomateriálov na báze Ti z hľadiska chemického zloženia, spôsobu výroby a ich použitia. Z hľadiska vývoja a konštrukcie implantátov boli spomenuté špecifické materiálové požiadavky, ako sú mechanické vlastnosti, predovšetkým pevnosť alebo ťažnosť, biologická kompatibilita, korózna odolnosť, morfológia a drsnosť povrchovej vrstvy. Práca sa podrobne venuje tiež povrchovým úpravám dentálnych implantátov, ako je pieskovanie, chemické leptanie, anodizácia, povlakovanie alebo fluoridácia, pričom zvýšená pozornosť bola venovaná mikroobrábaniu laserovým zväzkom.

Diplomová práca okrem literárneho prehľadu obsahuje tiež experimentálnu analýzu vplyvu vybraných parametrov laserového zväzku na drsnosť a morfológiu povrchovej vrstvy titánového kompozitu. Experimentálny materiál CP HDH, vyrobený práškovou metalurgiou, bol obrábaný pomocou pulzného nanosekundového lasera využitím laserového obrábacieho stroja Lasertec 80 Shape. Na experimentálnej vzorke boli vyrobené dve štvorice vybraní, použitím odlišnej pulznej energie a pulzného prekrytia. Práve kombináciou týchto parametrov bolo možné ovplyvniť množstvo vnesenej energie do opracovaného materiálu, ktorá priamo súvisí so zmenou morfológie a drsnosti povrchu. Na vyrobených plôškach boli následne pomocou drsnomeru SJ-210 vyhodnotené parametre profilovej drsnosti R_a , R_q , R_p , R_v , R_{sk} a R_{ku} . Z vyhodnocovacieho certifikátu bolo taktiež možné získať záznam nameraného profilu a krivky nosného podielu, ktoré boli spoločne so SEM analýzou povrchu vyrobenej vzorky použité na podobnejšiu charakteristiku povrchovej vrstvy z hľadiska morfológie.

Na základe nameraných údajov boli zostrojené grafické závislosti, ktoré odzrkadľovali meniace sa parametre profilovej drsnosti v závislosti od množstva dodanej energie, resp. od meniacej sa laterálnej vzdialenosti spotov laserového zväzku.

V prípade štyroch vzoriek typu A, obrábaných použitím menšej pulznej energie $E_p = 0,2$ mJ bolo možné pozorovať výrazne nižšie hodnoty parametra R_a a R_q oproti vzorkám typu B obrábaných vyššou pulznou energiou $E_p = 1$ mJ. Najvyššie hodnoty týchto parametrov boli namerané pri použití najmensej laterálnej vzdialenosti. Zväčšovaním laterálnej vzdialenosti pulzov bolo možné pozorovať pokles parametrov drsnosti aj v prípade najväčšej výšky výstupku R_p a najväčšej hĺbky priehlbiny R_v . V prípade všetkých skúmaných plôšok bola dosiahnutá porovnateľne väčšia hodnota R_v oproti R_p a taktiež záporný koeficient špicatosti R_{sk} , znamenajúci prevahu priehlbín nad výstupkami, čo možno z hľadiska biokompatibility hodnotiť kladne. Výnimkou bola vzorka A3, na ktorej bola ako jediná zaznamenaná mierna prevaha výstupkov nad priehlbínami.

Pomocou profilogramov a SEM analýzy, ktorá bola podobnejšie opísaná v publikácii Šugár a kol. 2019, boli vyrobené povrchy navzájom porovnané, na základe čoho bolo možné vizuálne pozorovať výrazne vyššiu drsnosť a členitosť povrchovej vrstvy v prípade vzoriek obrábaných väčším množstvom dodanej energie.

Pomocou tvaru kriviek nosného podielu boli následne analyzované funkčné vlastnosti vyrobených povrchov, pričom nebol zaznamenaný jednoznačný trend vývoja parametrov drsnosti v závislosti od množstva dodanej energie. Z kriviek nosného podielu boli pre vybrania typu B konštatované vyššie hodnoty parametra R_{vk} čo znamená lepšiu zmáčavosť povrchu kľúčovú pre vznik a rast buniek. Z hľadiska biokompatibility povrchu boli vzorky typu B obrábané pulznou energiou 1 mJ vyhodnotené ako vhodnejšie, pretože boli tvorené veľkým množstvom členitých priehlbín výraznej hĺbky, čo potvrdili vysoké hodnoty parametra R_p a tiež záporné hodnoty koeficientu šikmosti v prípade všetkých štyroch vyrobených vzoriek.

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

ALANEME, K., FATOKUN, A., OKE, S., OLUBAMBI, P. 2020. *Nanoindentation studies and analysis of the mechanical properties of Ti-Nb₂O₅ based composites*. [cit. 2020-10-23].

Dostupné na internete:

https://mfr.edp-open.org/articles/mfreview/full_html/2020/01/mfreview200011/mfreview200011.html

BANSIDDHI, A., DUNAND, D. 2014. *Titanium and NiTi foams for bone replacement*. [cit. 2020-10-18]. Dostupné na internete:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978085709497150007X>

BARFEIE, A., WILSON, J., REES, J. 2015. *Implant surface characteristics and their effect on osseointegration*. [cit. 2020-12-9]. Dostupné na internete:

<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/25766196/>

BAUER, S., SCHMUKI, P., VON DER MARK, K., PARL, J. 2013. *Engineering biocompatible implant surfaces: Part I: Materials and surfaces*. [cit. 2020-10-10]. Dostupné na internete: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007964251200062X>

BERTRAND, E. 2014. *Elaboration et caractérisation d'alliages biocompatibles Ti-Ta-Nb présentant des propriétés superélastiques et à mémoire de forme*. [cit. 2020-10-10]. Dostupné na internete: <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-00992728/>

BluemCare, ©2020 [cit. 2020-11-21]. Dostupné na internete:

<https://www.bluemcare.com/cs/oralni-problemy/periimplantitida/>

DentalAsia, ©2020 [cit. 2020-11-21]. Dostupné na internete:

<https://dentalasia.net/en/news-archive/why-abutment-surface-matters-for-soft-tissue-health/3077>

DMG MORI, ©2018 [cit. 2018-12-12]. Dostupné na internete:

<https://be-nl.dmgmori.com/blueprint/servlet/page/be-nl/products/lasertec/lasertec-shape/lasertec-80-shape>

DUBOUST, N., GHADBEIGI, H., PINNA, CH., KERRIGAN, K. 2016. *An optical method for measuring surface roughness of machined Carbon Fibre Reinforced Plastic composites*. [cit. 2020-04-21]. Dostupné na internete: https://www.researchgate.net/figure/Explanation-of-Skewness-and-Kurtosis-surface-profile-parameters-Adapted-from-Herring-et_fig1_301792543

ELIAS, C., FERNANDES, D., GALIZA, J., MONTEIRO, E. 2019. *Dental application*. [cit. 2020-10-13]. Dostupné na internete:

https://www.researchgate.net/publication/330047602_Dental_application

ELIAS, C., OSHIDA, Y., LIMA, J., MULLER, C. 2007. *Relationship between surface properties (roughness, wettability and morphology) of titanium and dental implant removal torque*. [cit. 2020-11-28]. Dostupné na internete: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19627788/>

EmerginNova, ©2020 [cit. 2020-11-15]. Dostupné na internete:
<https://emerginnova.com/titanium-corrosion-in-the-oral-environment/>

FOUZIJA, B., UTHAPPA, M., AMARA, D., TOM, N. 2016. *Surface modifications of titanium implants – The new, the old, and the never heard of options*. [cit. 2020-12-12]. Dostupné na internete:

https://www.researchgate.net/publication/327015556_Surface_modifications_of_titanium_implants_-_The_new_the_old_and_the_never_heard_of_options

FROES, F., QIAN, M. 2018. *Titanium in Medical and Dental Applications*. Woodhead Publishing. ISBN 978-0-12-812456-7

GARBACZ, H. 2019. *Biological properties*. [cit. 2020-11-21]. Dostupné na internete:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128145999000092>

Gamin, ©2021 [cit. 2021-04-20] Dostupné na internete:
<https://www.gamin.sk/mitutoyo-sj-210/>

GEETHA, M., SINGH, A., ASOKAMANI, R., GOGIA, A. 2009. *Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review*. [cit. 2020-10-15]. Dostupné na internete:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642508001126>

GITTENS, R., NAVARRETE, R. 2014. *Implant osseointegration and the role of microroughness and nanostructures: lessons for spine implants*. [cit. 2020-11-25]. Dostupné na internete:

<https://www.semanticscholar.org/paper/Implant-osseointegration-and-the-role-of-and-for-Gittens-Olivares-Navarrete/a88991b9a771d9376894c1e291f276782a5c71c1>

GÖROG, A., SAMARDŽIOVÁ, M. 2016. *Metrológia a kvalita technologických procesov*. Trnava: STU MTF. ISBN 978-80-8096-225-8

GUÉHENNEC, L., SOUEIDAN, A., LAYROLLE, P., AMOURIQ, Y. 2007. *Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration*. [cit. 2020-11-28]. Dostupné na internete: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16904738/>

HAVLÍK, L. 2012. *Integrita povrchu při vystružování s využitím vystružovací hlavičky MT3*. [diplomová práce]. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství.

HAYAT, M., SINGH, H., HE, Z., CAO, P. 2019. *Titanium metal matrix composites: An overview*. [cit. 2020-10-20]. Dostupné na internete:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359835X19301307>

HEZHOU, Y., LIU, X., HONG, H. 2009. *Cladding of titanium/hydroxyapatite composites onto Ti6Al4V for load-bearing implant applications*. [cit. 2020-10-21]. Dostupné na internete:
https://www.researchgate.net/publication/248281454_Cladding_of_titaniumhydroxyapatite_composites_onto_Ti6Al4V_for_load-bearing_implant_applications

ISSA, S. 2014. *Functionalization of titanium surface for dental implants design*. [cit. 2020-11-12]. Dostupné na internete: https://www.researchgate.net/publication/280699854_Functionalization_of_titanium_surface_for_dental_implants_design

JEMAT, A., GHAZALI, M., RAZALI, M., OTSUKA, Y. 2015. *Surface Modifications and Their Effects on Titanium Dental Implants*. [cit. 2020-12-12]. Dostupné na internete: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26436097/>

LaoCZ, ©2020, [cit. 2020-12-14]. Dostupné na internete: <http://www.lao.cz/lao-info-49/serial-na-tema-lasery---zakladni-princip-laseru-a-jejich-deleni-127>

LEIVINGSTONE, T., ARDHAOU, M., LOONEY, L., BENYOUNIS, K. 2015. *Plasma sprayed hydroxyapatite coatings: Understanding process relationships using design of experiment analysis*. [cit. 2020-12-13]. Dostupné na internete: https://www.researchgate.net/publication/283282293_Plasma_sprayed_hydroxyapatite_coatings_Understanding_process_relationships_using_design_of_experiment_analysis

LI, Y., MA, D., LIU, H., JING, P., GONG, Y., AYAZ, Z., JING, F., JIANG, X., LENG, Y. 2020. *Biocompatibility of Ti-Mn-N films with different manganese contents*. [cit. 2020-10-25]. Dostupné na internete: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0257897220310239>

LIU, B., LIU, Y., TANG, H. 2007. *Preparation and Mechanical Properties of Particulate-Reinforced Powder Metallurgy Titanium Matrix Composites*. [cit. 2020-10-18]. Dostupné na internete: https://www.researchgate.net/publication/225839327_Preparation_and_Mechanical_Properties_of_Partaculate-Reinforced_Powder_Metallurgy_Titanium_Matrix_Composites

LIU, Y., RATH, B., TINGART, M., ESCHWEILER, J. 2019. *Role of implants surface modification in osseointegration: A systematic review*. [cit. 2020-12-12]. Dostupné na internete: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31664764/>
MachineDesign, ©2020 [cit. 2020-10-20]. Dostupné na internete: <https://www.machinedesign.com/materials/metals/article/21834821/powdermetallurgy-processes>

METELKOVÁ, J. 2014. *Pokročilé metody vyhodnocování topografie povrchu*. [bakalárska práca]. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství.

MicroIdent, ©2018 [cit. 2020-11-20]. Dostupné na internete: <https://www.micro-ident.de/en/dentists/peri-implantitis/>

MIKULIČKA, M. 2020. *Progresívne technológie výroby biomedicínskych komponentov*. [bakalárska práca]. Trnava: Slovenská technická univerzita v Trnave, Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave.

MIŠÁKOVÁ, L. 2017. *Biokompatibilní kovové materiály*. [bakalárska práca]. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství.

MORAVEC, H., FOJT, J., FILIP, V., LUDĚK, J. 2013. *Modifikace povrchu titanu pro medicínské aplikace*. [cit. 2020-10-10]. Dostupné na internete: <https://docplayer.cz/4717214-Modifikace-povrchu-titanu-pro-medicinske-aplikace.html>

NAKANO, T. 2019. *Physical and mechanical properties of metallic biomaterials*. [cit. 2020-10-11]. Dostupné na internete: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081026663000031#ac0010>

NaZuby, ©2020 [cit. 2020-11-21]. Dostupné na internete: <https://www.nazuby.eu/zavesny-aparat-zuba>

NICHOLSON, J. 2020. *Titanium Alloys for Dental Implants: A Review*. [cit. 2020-10-15]. Dostupné na internete: <https://www.mdpi.com/2673-1592/2/2/11>

NIIMONI, M. 2008. *Biologically and Mechanically Biocompatible Titanium Alloys* [cit. 2020-10-23]. Dostupné na internete: https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/49/10/49_L-MRA2008828/_article

NobelBiocare, ©2020 [cit. 2020-11-30]. Dostupné na internete: <https://www.nobelbiocare.com/blog/news/dental-implant-surface-treatments-what-you-need-to-know/>

NOIMBISSI, S., SCARANO, A., GUPTA, S. 2019. *A Literature Review Study on Atomic Ions Dissolution of Titanium and Its Alloys in Implant Dentistry*. [cit. 2020-11-12]. Dostupné na internete: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6384935/>

OZCAN, M., HAMMERLE, CH. 2012. *Titanium as a Reconstruction and Implant Material in Dentistry: Advantages and Pitfalls*. [cit. 2020-11-17]. Dostupné na internete: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5449026/>

PAJOROVÁ, J. 2015. *Adhézia, rast a diferenciácia kožných buniek na nanovlákných polymérnych nosičoch*. [diplomová práca]. Praha: Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta.

PARK, J., BRONZINO, J. 2003. *Biomaterials Principles and Applications*. Boca Raton: CRC Press. ISBN 978-0-8493-1491-9

PibIndia, ©2017 [cit. 2020-10-19]. Dostupné na internete: <https://pibindia.wordpress.com/2017/05/02/stent-price-cap-a-bold-pro-people-step/>

PICONI, C., MACCAURO, G. 1999. *Zirconia as a ceramic biomaterial*. [cit. 2020-10-24]. Dostupné na internete: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/9916767/>

PocketDentistry, ©2017 [cit. 2020-11-30]. Dostupné na internete: <https://pocketdentistry.com/12-cement%E2%80%90retained-implant-restorations-problems-and-solutions/>

ProLékaře, ©2020 [cit. 2020-12-9]. Dostupné na internete: <https://www.prolekare.cz/casopisy/ceska-stomatologie/2010-3/povrch-dentalnich-implantatu-a-jeho-vliv-na-interakci-s-biologickym-prostredim-souborny-referat-32251>

SAHOO, P., KYLYAN DAS, S., DAVIM, P. 2019. *Tribology of materials for biomedical applications*. [cit. 2020-10-10]. Dostupné na internete: https://www.researchgate.net/publication/333868812_Tribology_of_materials_for_biomedical_applications

SAPTAJI, K., GEBREMARIAM, M., AZHARI, M. 2018. *Machining of biocompatible materials: a review*. [cit. 2020-12-14]. Dostupné na internete: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00170-018-1973-2>

SHI, S., GOTO, T., CHO, S., SEKINO, T. 2021. *Development of Ti dispersed ZrO₂ composites and their roomtemperature crack-healing behaviors*. [cit. 2020-10-24]. Dostupné na internete: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092583882033259X?via%3Dihub>

SCHUPBACH, P., GLAUSER, R., BAUER, S. 2019. *Al₂O₃ Particles on Titanium Dental Implant Systems following Sandblasting and Acid-Etching Process*. [cit. 2020-12-15]. Dostupné na internete: <https://www.hindawi.com/journals/ijbm/2019/6318429/>

SIDAMBE, A. 2014. *Biocompatibility of Advanced Manufactured Titanium Implants-A Review*. [cit. 2020-10-15]. Dostupné na internete: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28788296/>

SILVENTE, A., VELASCO-ORTEGA, E., MONSALVE, L. 2020. *Influence of the Titanium Implant Surface Treatment on the Surface Roughness and Chemical Composition*. [cit. 2020-10-10]. Dostupné na internete: https://www.researchgate.net/publication/338509503_Influence_of_the_Titanium_Implant_Surface_Treatment_on_the_Surface_Roughness_and_Chemical_Composition

SlideServe, ©2020 [cit. 2020-11-30]. Dostupné na internete: <https://www.slideserve.com/sherise/me-350-lecture-21-chapter-26>

SMEETS, R., STADLINGER, B., SCHWARZ, F., BROICHSITTER, B., JUNG, O., PRECHT, C., KLOSS, F., GROBE, A., HEILAND, M., EBKER, T. 2016. *Impact of Dental Implant Surface Modifications on Osseointegration*. [cit. 2020-12-13]. Dostupné na internete: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/27478833/>

SVANBORG, L., ANDERSSON, M., WENNERBERG, A. 2010. *Surface characterization of commercial oral implants on the nanometer level*. [cit. 2020-12-15]. Dostupné na internete: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19957360/>

Synectic, ©2020 [cit. 2020-10-18]. Dostupné na internete: <https://synectic.net/everything-you-need-to-know-about-nitinol/>

ŠUGÁR, P., KOVÁČIK, J., ŠUGÁROVÁ, J., LUDROVCOVÁ, B. 2019. *A Study of Laser Micromachining of PM Processed Ti Compact for Dental Implants Applications*. [cit. 2020-10-10]. Dostupné na internete: https://www.researchgate.net/publication/334416023_A_Study_of_Laser_Micromachining_of_PM_Processed_Ti_Compact_for_Dental_Implants_Applications

TANZI, M., FARÉ, S., CANDIANI, G. 2019. *Foundations of Biomaterials Engineering*. Academic Press. ISBN 978-0-08-101034-1

TheMechanicalEngineering, ©2020 [cit. 2020-12-14]. Dostupné na internete:
<https://themechanicalengineering.com/laser-beam-machining/>

TULLIO, I., BERARDINI, M., DI LORIO, D., PERFETTI, F., PERFETTI, G. 2020. *Comparative evaluation among laser-treated, machined, and sandblasted/acid-etched implant surfaces: an in vivo histologic analysis on sheep*. [cit. 2020-12-15]. Dostupné na internete:
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7028891/>

TURZO, K. 2012. *Surface Aspects of Titanium Dental Implants*. [cit. 2020-11-15]. Dostupné na internete: <https://www.intechopen.com/books/biotechnology-molecular-studies-and-novel-applications-for-improved-quality-of-human-life/surface-aspects-of-titanium-dental-implants>

VERMA, R. 2020. *Titanium based biomaterial for bone implants: A mini review*. [cit. 2020-10-21]. Dostupné na internete:
https://www.researchgate.net/publication/339789666_Titanium_based_biomaterial_for_bone_implants_A_mini_review

Transcat, ©2021 [cit. 2021-04-15]. Dostupné na internete:
<https://www.transcat.com/mitutoyo-sj-210-178-561-02a>

WILSON, J. 2018. *Metallic biomaterials: State of the art and new challenges*. [cit. 2020-10-11]. Dostupné na internete:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081022054000015>

WIRTH, J., TAHRIRI, M., KHOSHROO, K., RASOULIANBOROUJENI, M., DENTINO, A., TAYEBI, L. 2017. *Surface modification of dental implants*. [cit. 2020-11-30]. Dostupné na internete: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081009611000062>

YU, Z., YIN, S., ZHANG, W., JIANG, X., HU, J. 2019. *Picosecond laser texturing on titanium alloy for biomedical implants in cell proliferation and vascularization*. [cit. 2020-12-15]. Dostupné na internete: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jbm.b.34497>

ZINDANI, D., KUMAR, K., DAVIM, P. 2019. *Metallic biomaterials - A review*. [cit. 2020-10-10]. Dostupné na internete:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081021743000048>

ČESTNÉ PREHLÁSENIE

Ja, dolu podpísaný Bc. Richard Antala, čestne prehlasujem, že na diplomovej práci *Laserom modifikované povrchy dentálnych implantátov* som pracoval samostatne, a to na základe konzultácií s vedúcim práce, poznatkov nadobudnutých z uvedenej literatúry a poznatkov dosiahnutých počas štúdia.

V Trnave, dňa 2.5.2021

.....
podpis autora