

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave

Evidenčné číslo: MTF-104237-106356

**Modifikácia funkčných vlastností povrchu
Ti-grafitového kompozitu laserovým
mikroobrábaním**

Diplomová práca

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave

Evidenčné číslo: MTF-104237-106356

**Modifikácia funkčných vlastností povrchu
Ti-grafitového kompozitu laserovým
mikroobrábaním**

Diplomová práca

Študijný program: výrobné technológie a výrobný manažment
Študijný odbor: strojárstvo
Školiace pracovisko: Ústav výrobných technológií
Vedúci záverečnej práce: prof. Ing. Peter Šugár, CSc.



ZADANIE DIPLOMOVEJ PRÁCE

Študent: **Bc. Jakub Karas**
ID študenta: 106356
Študijný program: výrobné technológie a výrobný manažment
Študijný odbor: strojárstvo
Vedúci práce: prof. Ing. Peter Šugár, CSc.
Vedúci pracoviska: doc. Ing. Ivan Buranský, PhD.
Miesto vypracovania: MTF STU so sídlom v Trnave

Názov práce: **Modifikácia funkčných vlastností povrchu Ti-grafitového kompozitu laserovým mikroobrábaním**

Jazyk, v ktorom sa práca vypracuje: slovenský jazyk

Špecifikácia zadania:

- 1 Biokompatibilné materiály a požiadavky na funkčné vlastnosti ich povrchov
- 2 Spôsoby výroby antibakteriálnych povrchov
- 3 Analýza vplyvu parametrov laserovej modifikácie Ti-grafitového kompozitu na jeho antibakteriálne vlastnosti
- 4 Vyhodnotenie, závery a odporúčania

Termín odovzdania diplomovej práce: 21. 04. 2024
Dátum schválenia zadania diplomovej práce: 14. 02. 2024
Zadanie diplomovej práce schválil: prof. Ing. Peter Šugár, CSc. – garant študijného programu

POĎAKOVANIE

Ďakujem vedúcemu práce prof. Ing. Petrovi Šugárovi, CSc. za odbornú pomoc, podklady a usmernenia pri vypracovávaní diplomovej práce, Ing. Richardovi Antalovi za rady a doplnenie informácií k experimentálnej časti. Táto diplomová práca vznikla v rámci riešenia projektu "Implementácia inovatívnych foriem učenia a praktického tréningu do vzdelávania v oblasti výrobných technológií a výrobného manažmentu s cieľom zvýšiť atraktivnosť štúdia a podporiť rozvoj prierezových kompetencií absolventov" (026STU-4/2023), s podporou agentúry KEGA MŠVVaŠ SR.

Bc. Jakub Karas

SÚHRN

KARAS, Jakub: *Modifikácia funkčných vlastností povrchu Ti-grafitového kompozitu laserovým mikroobrábaním*. [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, 2024. 77 s.

Kľúčové slová: laser, biokompatibilita, antibakteriálne povrchy, kontaktný uhol

Diplomová práca sa zaoberá modifikáciou funkčných vlastností povrchov prostredníctvom laserového mikroobrábania titánového kompozitného materiálu vyrobeného technológiou práškovej metalurgie. V teoretickej časti sa nachádza úvod do problematiky a dôvody prečo sú biokompatibilné materiály dôležité. Bližšie sa opíše titán a jeho zliatiny, aký vplyv má štruktúra, chemické zloženie, drsnosť a zmáčavosť povrchu na jeho funkčné vlastnosti. Ďalej sa v tejto časti pojednáva o antibakteriálnych povrchoch a spôsoboch ich výroby pridávaním alebo odoberaním materiálu aj prostredníctvom progresívnych technológií. Nadobudnuté poznatky boli následne aplikované v experimentálnej časti diplomovej práce, v ktorej bolo úlohou skúmať vplyv zmeny hustoty textúrovania povrchov Ti-grafitového kompozitného materiálu prostredníctvom laserového mikroobrábania. Vzorky boli obrábané nanosekundovým pulzným laserom s konštantnými parametrami. Menila sa hustota textúrovania, od ktorej sa odvíjal percentuálny podiel obrobenej plochy. Vytvorili sa štyri vzorky s 20, 40, 60 a 80% podielom obrobenej plochy. Následne sa vlastnosti týchto povrchov skúmali a vyhodnocovali prostredníctvom merania kontaktného uhla a snímok vytvorených pomocou SEM. Predpokladom bolo, že vytvorené funkčné povrchy budú hydrofóbne a tým pádom budú vykazovať antibakteriálne vlastnosti vzhľadom na prepojenie medzi hydrofobicitou povrchu a jeho schopnosťou odolávať prichyteniu baktérií.

ABSTRACT

KARAS, Jakub: *Modification of Functional Surface Properties of Ti-Graphite Composite by Laser Microprocessing*. [Master's Thesis] – Slovak University of Technology in Bratislava. Faculty of Materials Science and Technology based in Trnava; Institute of Manufacturing Technologies. – Supervisor: prof. Ing. Peter Šugár, CSc. - Trnava: MTF STU, 2024. 77 p.

Key words: laser, biocompatibility, antibacterial surfaces, contact angle

The master's thesis deals with the modification of functional surface properties through laser micromachining of a titanium composite material produced by powder metallurgy technology. The theoretical part provides an introduction to the issue and reasons why biocompatible materials are important. Titanium and its alloys are described in more detail, including the impact of surface structure, chemical composition, roughness, and wettability on their functional properties. Furthermore, this section discusses antibacterial surfaces and methods of their production by adding or removing material, as well as through progressive technologies. The acquired knowledge was subsequently applied in the experimental part of the thesis, which aimed to investigate the influence of changing the density of surface texturing of the Ti-graphite composite material through laser micromachining. Samples were machined using a nanosecond pulsed laser with constant parameters. The density of surface texturing varied, determining the percentage share of the machined area. Four samples were created with 20, 40, 60, and 80% shares of the machined area. Subsequently, the properties of these surfaces were examined and evaluated through the measurement of the contact angle and images created using SEM. The assumption was that the created functional surfaces would be hydrophobic and therefore exhibit antibacterial properties due to the connection between surface hydrophobicity and its ability to resist bacterial adhesion.

OBSAH

ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV	9
ZOZNAM GRAFOV A TABULIEK	10
ZOZNAM OBRÁZKOV	11
ÚVOD	13
1 BIOKOMPATIBILNÉ MATERIÁLY A POŽIADAVKY NA FUNKČNÉ VLASTNOSTI ICH POVRCHOV	14
1.1 Význam biokompatibility	14
1.2 Biokompatibilné materiály.....	14
1.2.1 Titán a jeho zliatiny	15
1.2.2 CpTi – komerčne čistý titán.....	17
1.2.3 Alfa zliatiny titánu	18
1.2.4 Alfa + beta zliatiny	18
1.2.5 Beta zliatiny	19
1.2.6 Koróziívzdorná oceľ	20
1.3 Funkčné vlastnosti povrchov	21
1.3.1 Štruktúra povrchu	21
1.3.2 Chemické zloženie povrchu.....	23
1.3.3 Drsnosť povrchu	26
1.3.4 Zmäčavosť povrchu a povrchová energia	29
2 SPÔSOBY VÝROBY ANTIBAKTERIÁLNYCH POVRCHOV	33
2.1 Význam antibakteriálnych povrchov	33
2.2 Princípy antibakteriálnych vlastností.....	33
2.3 Príprava povlakov	34
2.4 Spôsoby výroby	34
2.4.1 Elektrochemická metóda redukujúcou anódou.....	35
2.4.2 Metóda magnetrónovým naprašovaním	36
2.4.3 Metóda iónovej implantácie	36
2.4.4 Metóda TPS (Titanium Plasma Spray).....	37
2.4.5 Metóda sol-gel	37
2.4.6 Metóda fotochemickej depozície.....	38
2.4.7 Laserové textúrovanie.....	39
2.4.8 Chemické obrábanie	40

2.4.9	Brúsenie	41
3	ANALÝZA VPLYVU PARAMETROV LASEROVEJ MODIFIKÁCIE TI- GRAFITOVÉHO KOMPOZITU NA JEHO ANTIBAKTERIÁLNE VLASTNOSTI	42
3.1	Experimentálny materiál	42
3.2	Experimentálne vzorky	43
3.3	Použité zariadenia	45
3.3.1	Lasertec 80 Shape	45
3.3.2	Tescan Solaris FIB-SEM	46
3.3.3	See system	47
3.3.4	Jednokanálová pipeta DISCOVERY PRO	49
3.4	Podmienky a spôsob obrábania.....	49
3.5	Snímanie štruktúr pomocou Tascan Solaris FIB-SEM.....	53
3.6	Meranie kontaktného uhla.....	57
4	VYHODNOTENIE, ZÁVERY A ODPORÚČANIA	62
	ZÁVER	65
	ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV	66

ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

a kol.	-	a kolektív	(-)
PLA	-	polyaktidová kyselina	(-)
CpTi	-	komerčne čistý titán	(-)
CT	-	počítačová tomografia	(-)
MnS	-	sulfid mangánu	(-)
Ra	-	stredná aritmetická hodnota drsnosti profilu	(μm)
Rsk	-	koeficient asymetrie profilu	(μm)
Rq	-	stredná kvadratická hodnota drsnosti profilu	(μm)
Rp	-	výška najväčšieho výstupku profilu	(μm)
Rv	-	hlĺbka najväčšej priehlbiny profilu	(μm)
Rz	-	priemerná hlĺbka drsnosti	(μm)
Rt	-	absolútne výška drsnosti profile	(μm)
obj.	-	objem	(-)
SEM	-	skenovací elektrónový mikroskop	(-)
MPa	-	megapascal	(MPa)
IBS	-	Ion Beam Sputtering – naprašovanie iónovým lúčom	(-)
PTFE	-	polytetrafluóretylén – Teflon	(-)
HA	-	hydroxyapatit	(-)
LIPSS	-	periodické štruktúry povrchu indukované laserom	(-)
fs	-	femtosekunda	(fs)
IR	-	infračervené	(-)
HT	-	hydrotermálne	(-)
E	-	Youngov modul pružnosti	(GPa)
A	-	ťažnosť	(%)
R _e	-	medza klzu	(MPa)
R _m	-	pevnosť v ťahu	(MPa)

ZOZNAM GRAFOV A TABULIEK

ZOZNAM GRAFOV

Graf 1 Namerané hodnoty kontaktného uhla ($^{\circ}$) jednotlivých meraní na vzorke S20%	59
Graf 2 Namerané hodnoty kontaktného uhla ($^{\circ}$) jednotlivých meraní na vzorke S40%	59
Graf 3 Namerané hodnoty kontaktného uhla ($^{\circ}$) jednotlivých meraní na vzorke S60%	60
Graf 4 Namerané hodnoty kontaktného uhla ($^{\circ}$) jednotlivých meraní na vzorke S80%	60
Graf 5 Aritmetické priemery nameraných hodnôt ($^{\circ}$) so smerodajnými odchýlkami a reprezentačnými ukážkami sediacej kvapky pre konkrétnu vzorku	61

ZOZNAM TABULIEK

Tabuľka 1 Chemické zloženie stupňov CpTi (Nicholson, 2020)	17
Tabuľka 2 Mechanické vlastnosti stupňov CpTi (Froes, 2018)	18
Tabuľka 3 Porovnanie zliatin na báze titánu (Raabe, 2015)	20
Tabuľka 4 Parametre Lasertec 80 Shape (DMG MORI, 2018).....	45
Tabuľka 5 Nastavenie laserového zväzku a podmienky obrábania vzoriek.....	50
Tabuľka 6 Veľkosti rozostupov pri 20, 40, 60, 80% hustote textúrovania	50
Tabuľka 7 Namerané hodnoty kontaktných uhlov, priemerné hodnoty nameraných uhlov a smerodajné odchýlky	58

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obrázok 1 Fázový diagram a) alfa stabilizátory b) neutrálne prvky c) beta stabilizátory...	19
Obrázok 2: Záťažová krivka (MPa) pre (a) vzorky komerčne čistého titánu, b) titánovej náhrady s pórovitosťou 30%, c) 40% a d) 50%.....	22
Obrázok 3: SEM mikrografie kompozitného povlaku hydroxyapatitu syntetizovaného pri izbovej teplote (a, b, c) a pri teplote 37 °C (d, e, f) po 7 dňoch (a, d), 14 dňoch (b, e) a 21 dňoch (c, f).....	24
Obrázok 4: SEM obraz (a) pieskovaného titánu a (b) povrchu titánu upraveného technikou SLA.....	25
Obrázok 5: Schematický diagram upravenej reálnej povrchnej štruktúry	27
Obrázok 6: Profil drsnosti povrchu (a) a sklon (b).....	28
Obrázok 7: Ukážka plochy drsnosti povrchu	28
Obrázok 8: Ukážka zlej, dobrej a dokonalej zmáčavosti.....	30
Obrázok 9: Detail povrchu titánu striekaného plazmovým sprejom	37
Obrázok 10: obrázky znázorňujúce homogénne rozloženie častíc striebra nanesených na prírodný textilný substrát prostredníctvom fotochemickej reakcie in situ (b) v porovnaní s neupravenou vzorkou (a)	38
Obrázok 11 SEM analýza a) HDH Ti prášok b) grafitové vločky	42
Obrázok 12 Vzorka S20% a) náhľad modelu, b) detail textúry s dôležitými kótami.....	43
Obrázok 13 Vzorka S40% a) náhľad modelu, b) detail textúry s dôležitými kótami	44
Obrázok 14 Vzorka S60% a) náhľad modelu, b) detail textúry s dôležitými kótami	44
Obrázok 15 Vzorka S80% a) náhľad modelu, b) detail textúry s dôležitými kótami	44
Obrázok 16 Lasertec 80 Shape od spoločnosti DMG MORI	46
Obrázok 17 Tescan Solaris FIB-SEM	47
Obrázok 18 Zariadenie na meranie uhlu zmáčavosti a povrchovej energie See System	48
Obrázok 19 Softvérové rozhranie See System	48
Obrázok 20 Jednokanálová pipeta DISCOVERY PRO	49
Obrázok 21 a) Schematické znázornenie stôp laserového zväzku, kde D predstavuje priemer zväzku, D_T a D_L znázorňuje priečne a pozdĺžne posunutie laserového spotu, O_L – pozdĺžne a O_T – priečne prekrytie b) Schéma stratégie pohybu laserového zväzku v procese mikroobrábania.....	50
Obrázok 22 Obrábací stôl zariadenia Lasertec 80 Shape	52
Obrázok 23 Ti-C vzorka s 20% hustotou textúrovania povrchu	52

Obrázok 24 Vzorka S20% v a) 100 x priblížení, b) 250 x priblížení	53
Obrázok 25 Vzorka S20% v a) 500 x priblížení, b) 1500 x priblížení	54
Obrázok 26 Vzorka S40% v a) 100 x priblížení, b) 250 x priblížení	54
Obrázok 27 Vzorka S40% v a) 500 x priblížení, b) 1500 x priblížení	55
Obrázok 28 Vzorka S60% v a) 100 x priblížení, b) 250 x priblížení	55
Obrázok 29 Vzorka S60% v a) 500 x priblížení, b) 1500 x priblížení	56
Obrázok 30 Vzorka S80% v a) 100 x priblížení, b) 250 x priblížení	56
Obrázok 31 Vzorka S80% v a) 500 x priblížení, b) 1500 x priblížení	57
Obrázok 32 Vytváranie fitu profilu kvapky pomocou See System	58
Obrázok 33 Grafické vyobrazenie nameraných kontaktných uhlov na Al_2O_3 s objemom kvapaliny čierna – 2 μl , červená – 10 μl	64

ÚVOD

Diplomová práca s názvom Modifikácia funkčných vlastností povrchov Ti-grafitového kompozitu laserovým mikroobrábaním sa zaoberá niekoľkými hlavnými bodmi. Prvá, teoretická časť je venovaná biokompatibilným materiálom a požiadavkám na funkčné vlastnosti ich povrchov. Pre pochopenie účelu bude potrebné si zadať čo znamená pojem biokompatibilita a aký je význam biokompatibilných materiálov pre ľudstvo. Bližšie sa spomenie Titán a jeho zliatiny, aké sú to funkčné vlastnosti povrchov, ďalej aký vplyv má štruktúra povrchu na pevnosť materiálu a aký má dôsledok chemické zloženie povrchov na proliferáciu buniek. Ďalej je opísaná zrnitosť, povrchová energia a metóda jej výpočtu Owens-Wendtovou metódou.

Druhý bod teoretickej časti sa venuje spôsobom výroby antibakteriálnych povrchov a ich významu. Prvá polovica je venovaná vytváraniu týchto povrchov pridávaním materiálu, medzi ktoré patrí napríklad elektrochemická metóda redukujúcou anódou, metóda magnetronovým naprašovaním, iónovou implantáciou, metóda TPS, sol-gel, a metóda fotochemickej depozície. Druhá časť je o metódach odoberaní materiálu, medzi ktoré patrí textúrovanie pomocou laseru, chemické obrábanie alebo brúsenie.

Tretí bod diplomovej práce sa nazýva analýza vplyvu parametrov laserovej modifikácie Ti-grafitového kompozitu na jeho antibakteriálne vlastnosti. Cieľom skúmania je zistiť vplyv hustoty textúrovania povrchu na jeho zrnitosť a povrchovú energiu, pričom sa menila hustota textúrovania na 20%, 40%, 60% a 80%. Experimentálne vzorky sú vyrobené Ti-C kompozitu pomocou technológie práškovej metalurgie a lisovaním za studena a následným horúcim lisovaním vo vákuu. Vyrobené vzorky sú obrábané na 5-osovom obrábacom centre Lasertec 80 Shape. Toto zariadenie obrába nanosekundovým ytterbiom dopovaným laserom s vlnovou dĺžkou 1064 nm. Na vzorkách sa skúmala zrnitosť textúrovaného povrchu pomocou zariadenia See System. Meranie sa pri každej vzorke sa opakuje 5 krát a objem nanášanej kvapaliny, v našom prípade deionizovanej vody, bol 5 μ l. Namerané hodnoty kontaktných uhlov sa graficky vyhodnocujú. Ďalším prvkom skúmania sú snímky povrchovej štruktúry vyhotovené pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu v 100, 250, 500 a 1500 násobnom priblížení.

V poslednom bode sa nachádza vyhodnotenie a závery. V tejto časti sa zisťuje na základe teoretických poznatkov vplyv vzájomného prepojenia hustoty textúrovania s nameranými hodnotami a snímkami SEM na antibakteriálne vlastnosti povrchov.

1 BIOKOMPATIBILNÉ MATERIÁLY A POŽIADAVKY NA FUNKČNÉ VLASTNOSTI ICH POVRCHOV

1.1 Význam biokompatibility

Biokompatibilita je definovaná ako stav vzájomného spolunažívania medzi biomateriálmi a fyziologickým prostredím bez akýchkoľvek nežiaducich účinkov. Pre pochopenie biokompatibility je dôležité pochopiť interakcie medzi biomateriálom a biologickým systémom. Tieto interakcie sa obvykle pozorujú na molekulárnej úrovni v rozhraní približne 1 nm (*Lee, 2015*). Ľudia už stáročia používajú biomedicínske pomôcky na opravu, nahradenie alebo obnovenie stratených či nesprávne fungujúcich biologických štruktúr. S pribúdajúcim vekom sa u človeka zvyšuje počet ochorení, rastie dopyt po implantátoch, ktoré by nahradili tvrdé tkanivá. Biomateriály sú materiály, ktoré sa používajú na opravu alebo náhradu poškodených, ohrozených alebo degenerovaných častí tela bez toho, aby spôsobili akékoľvek negatívne vedľajšie účinky alebo poškodenia iných častí tela (*Gobbi, 2019*). Moderné implantovateľné biomateriály majú lepšie mechanické, biologické a chemické vlastnosti a môžu byť prispôsobené pre lekárske použitie a konkrétneho pacienta. Môžu byť vyrobené z kovových zliatin, kompozitov, polymérov alebo keramiky, ale väčšina je vyrobená z kovových zliatin, ktoré sa používajú na náhradu poškodených tvrdých tkanív. Medzi moderné kovové biomateriály používané na výrobu lekárskeho implantátov patria napr. kobaltové zliatiny, titán a jeho zliatiny, horčík, tantal alebo zliatiny nióbu, antikorózna oceľ lekárskej kvality a zliatiny zlata (*Todros, 2021*).

1.2 Biokompatibilné materiály

V tejto časti si priblížime rozdelenie biomateriálov, konkrétne druhy používané v biomedicíne a oblasti ich využitia. Najväčšiu pozornosť sa venuje titánu a jeho zliatinám.

- Biokompatibilné kovy
 - Titán a jeho zliatiny: Používa sa napríklad v ortopedických a dentálnych implantátoch.
 - Antikorózna oceľ: Často sa využíva v chirurgických nástrojoch
- Biokompatibilné polyméry
 - Polyetylén: Používa sa v ortopedických implantátoch, ako sú náhrady kĺbov.
 - Polypropylén: Využíva sa napríklad pri výrobe chirurgických stehov.

- Biokompatibilné keramiky
 - Hydroxyapatit: Používa sa v dentálnej medicíne, najmä pri výrobe náhrad zubov.
 - Alumínový oxid: Často sa využíva v ortopédii, napríklad pri výrobe keramických implantátov.
- Biokompatibilné sklo
 - Bioresorbovateľné sklo: Využíva sa napríklad pri výrobe sklených vlákien používaných na zotavenie kostí.
- Bioabsorbovateľné materiály
 - Polyaktidová kyselina (PLA): Používa sa na výrobu štruktúr, ktoré sa postupne vstrebajú do tela.
- Biokompatibilné kompozity
 - Uhlíkové vlákna v matrici polyméru: Používajú sa v ortopedických aplikáciách na vytvorenie ľahkých a pevných implantátov.

1.2.1 Titán a jeho zliatiny

Za najrozšírenejší kovový materiál v oblasti biomedicíny sa považuje titán spolu s jeho zliatinami. Vo väčšine lekárskeho aplikácií sa zvoleným materiálom stávajú zliatiny titánu (Gobbi, 2019) a tvoria 70 - 80 % materiálov bežne používaných pri výrobe ortopedických implantátov (Correa-Rossi, 2022). Vďaka svojej odolnosti voči účinkom vysokých teplôt a odolnosti voči namáhaniu boli titánové zliatiny pôvodne vyvinuté v 40. rokoch 20. storočia na použitie v letectve (Ezugwu, 2017). Vzhľadom na ich jedinečné vlastnosti si našli uplatnenie aj v námornej technike, chemickom spracovaní, lekárskom priemysle, farmaceutickom priemysle, výrobe a v mnohých ďalších priemyselných odvetviach. Patria medzi najpoužívanejšie pre svoje vynikajúce mechanické vlastnosti, chemické a fyzikálne vlastnosti, ktoré umožňujú úspešnú implantáciu (Festas, 2022). Sú veľmi dôležité pri výrobe lekárskeho implantátov (Simka, 2013) vďaka ich priaznivým vlastnostiam, ako je vyššia biokompatibilita, lepšia odolnosť voči korózii a opotrebovaniu v telesných tekutinách (Ezugwu, 2017) (Polmear, 2017) a vysoký pomer pevnosti a hustoty (Li, 2014) (Hourmand, 2021), vysoká mechanická pevnosť a nízky Youngov modul v porovnaní s inými biomateriálmi (Gobbi, 2020). Z titánu a jeho zliatin boli vyvinuté rôzne druhy lekárskeho implantátov. Niektoré z nich zahŕňajú kardiovaskulárne zariadenia (ako napr. kardiostimulátory a mechanické srdcové chlopne), ortopedické implantáty (napr. bedrové

implantáty), zubné implantáty, stenty v cievach, vonkajšie protézy a operačné zariadenia (platničky, čapy a bedrové kĺby) (Davis, 2022) (Ozdemir, 2016) (Hanava, 2019). Zubné pomôcky, ako sú zubné implantáty, ortodontické zátky a drôty, endodontické pilníky a protetické pomôcky sa taktiež vyrábajú s použitím zliatin titánu (Shen, 2020).

Biomateriálne vlastnosti CpTi zahŕňajú kombináciu mechanickej pevnosti, chemickej stability a úspešnej integrácie s okolitou kosťou (oseointegrácia) (Wang, 2020) (Davis, 2022). Ďalšie výhody použitia CpTi a/alebo Ti zliatin v stomatológii zahŕňajú vysoký pomer pevnosti ku hmotnosti a odolnosť voči korózii (Todros, 2021). Titán nemá výraznú chuť a považuje sa za priehľadný pre röntgenové žiarenie, čo umožňuje podstúpenie CT v prítomnosti titánových liatin (Gobbi, 2019) (Simka, 2013). Titán je tiež neferomagnetický, a preto pacienti s titánovými implantátmi môžu bezpečne podstúpiť magnetickú rezonanciu (Szczesny, 2022). Okrem toho, modul elasticity Ti je podobný kosti, čo robí rozhranie kosti a implantátu bližším k zhode s mnohými ďalšími kovmi (Kligman, 2021). V dôsledku týchto vlastností sa CpTi a Ti zliatiny teraz široko používajú na výrobu endodontických pilníkov, ortodontických drôtov a konzol a dentálnych implantátov (Correa-Rossi, 2022).

Prvky ako hliník, uhlík, kyslík a dusík stabilizujú alfa fázu Ti a prvky ako mangán, chróm, železo a vanád stabilizujú beta fázu. Ti implantáty používané v stomatológii sú zvyčajne zložené z čistého komerčného titánu (CpTi) alebo (Ti-6Al-4V) (Biesiekierski, 2020). CpTi je jednofázový (alfa) kryštál pri teplote tela, zatiaľ čo Ti-6Al-4V je zliatina alfa a beta fázy (Simka, 2013).

Použitie titánu v biomedicíne ako náhrad pevného tkaniva je vďaka jeho schopnosti oseointegrtovať, teda nadväzovať štrukturálne spojenia s kosťou, čo bolo objavené náhodne v dôležitej práci Brånemarka (1985). Neskôr vymyslel termín oseointegrácia na popisanie "priameho štrukturálneho a funkčného spojenia medzi živou, usporiadanou kosťou a povrchom implantátu nesúceho zaťaženie (Davis, 2022). V slovníku pojmov zubného náhradníctva je oseointegrácia definovaná ako zdanlivé priame prichytenie alebo spojenie kostného tkaniva k inertnému, aloplastickému materiálu bez sprostredkovania spojivového tkaniva (Destefani, 1990). Od jej zavedenia sa koncept oseointegrácie teší veľkej pozornosti v literatúre. Existuje silný záujem o identifikáciu povrchových vlastností titánu, ako sú topografia, chémia, povrchová energia a elektrochemická impedancia, ktoré definujú túto výhodnú biologickú vlastnosť. Hoci sú zliatiny titánu výnimočne odolné voči korózii vďaka stabilite titánovej oxidovej vrstvy (TiO₂), nie sú inertné voči korózii. Podobne ako iné základné kovy, titán môže byť náchylný na koróziu, keď je stabilná oxidová vrstva narušená a nie je schopná sa opraviť (Wang, 2021) (Lupi, 2021).

1.2.2 CpTi – komerčne čistý titán

Komerčne čistý titán je jedným z najpoužívanějších biomateriálov v implantológii. Používa sa v 4 stupňoch čistoty, ktoré sú označované ako grade 1 až grade 4. Odlišujú sa od seba svojimi vlastnosťami ako je odolnosť voči korózií, pevnosťou a ťažnosťou. Stupeň (grade) 1 je najčistejší, obsahuje iba okolo 0,18% kyslíka je najlepšie tvárniteľný a dosahuje najlepšiu odolnosť voči korózií ale má najnižšiu pevnosť. Naopak stupeň 4 obsahuje najviac kyslíka (0,4%), vykazuje strednú tvárnosť ale má najvyššiu pevnosť. Pre najvyššiu pevnosť je väčšina dentálnych implantátov vyrobená práve zo stupňa 4. Pre ortopedické účely bola vytvorená trieda G5, v ktorej sa nenachádzajú niektoré prvky, ktoré sa nachádzajú v G1 až G4 ale miesto nich obsahuje iné ako napríklad hliník. Je to zliatina Ti-6Al-4V a označuje sa ako komerčne čistý titán triedy 5. V tabuľke číslo 1 sú chemické zloženia tried G1 až G5 a v tabuľke 2 sú ich mechanické vlastnosti (*Liu et al., 2017*).

Tabuľka 1 Chemické zloženie stupňov CpTi (Nicholson, 2020)

Stupeň čistoty	Prvok (hmotnosť %)							
	Ti	O	Fe	N	H	C	Al	V
G1	99	0,18	0,2	0,03	0,15	0,1	0	0
G2	99	0,25	0,2	0,03	0,15	0,1	0	0
G3	99	0,35	0,2	0,05	0,15	0,1	0	0
G4	99	0,4	0,3	0,05	0,15	0,1	0	0
G5	99	0,2	0,25	0	0	0	5,5-6,75	3,5-4,5

Tabuľka 2 Mechanické vlastnosti stupňov CpTi (Froes, 2018)

Stupeň čistoty	Vlastnosti			
	R _e (MPa)	R _m (MPa)	E (GPa)	A(%)
G1	170	240	24	103-107
G2	275	345	20	103-107
G3	380	450	18	103-107
G4	483	550	15	103-107
G5	795	860	10	114-120

1.2.3 Alfa zliatiny titánu

Sú to jednofázové zliatiny. Prvky patriace medzi alfa stabilizátory môžu byť plne stabilizujúce a čiastočne stabilizujúce. Medzi plne stabilizujúce patria prvky považované za nečistoty, sú nimi dusík a kyslík. Z dôvodu nepriaznivých vplyvov sú obsiahnuté iba v desatinách percent. Plne stabilizujúce prvky sú uhlík, hliník, vápnik, germánium, gálium a lantán. Za neutrálne prvky sa považujú cín a zirkónium a majú tuhú rozpustnosť v alfa aj beta fáze. Spoločne s kyslíkom a hliníkom posilňujú alfa fázu. Zliatiny s týmito prvkami majú menšiu tvárnosť ako zliatiny alfa+beta fázy. Je to z toho dôvodu, že majú málo sklzových systémov. Medzi dôležité vlastnosti alfa zliatin patrí ich vysoká pevnosť pri vysokých teplotách (*Joshi, 2006*). Na obrázku číslo 1 a) je zobrazený fázový diagram alfa stabilizátorov, b) neutrálnych prvkov. Taktiež je možné vidieť, že alfa zliatiny majú veľký rozsah teplôt, pričom teplota nemá veľký vplyv na zmenu mechanických vlastností.

1.2.4 Alfa + beta zliatiny

Zliatiny s úrovňou obsahu beta stabilizátorov v zliatinách alfa + beta v rozmedzí 1 až 2% hmotnosti sa nazývajú zliatiny blízke alfe. To preto, lebo v zliatinách prevláda alfa fáza a ich vlastnosti sú kompromisom alfa zliatin – sú odolné voči tečeniu (*Joshi, 2006*).

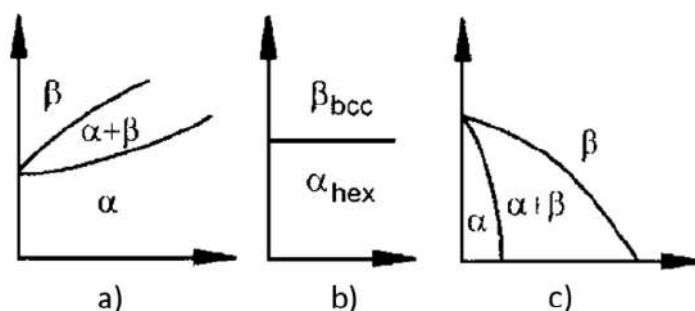
Zliatiny dosahujúce 4 až 6% hmotnosti beta stabilizátorov sa nazývajú alfa + beta zliatiny. Patrí medzi ne väčšina titánových zliatin kvôli pozitívnej vyváženosti vlastností medzi alfa a beta zliatinami. Použitím hliníka v alfa + beta zliatinách dosiahneme väčšiu pevnosť ako alfa zliatiny s hliníkom alebo alfa + beta zliatiny bez hliníka. Pomocou tepelného spracovania týchto zliatin, najčastejšie žiňaním, sa dajú dosiahnuť lepšie mechanické vlastnosti, napríklad pevnosť až 1200 MPa. (Joshi, 2006)

Najrozšírenejšou zliatinou alfa + beta je už spomínaná Ti-6Al-4V. Kvôli obavám z nežiadúcich vplyvov vanádu sa vyvinula Ti-6Al-7Nb zliatina. Navrhnutá bola tak, aby podiely alfa a beta fázy boli rovnaké ako pri Ti-6Al-4V. Ďalšou zliatinou bola Ti-13Nb-13Zr, ktorá má v porovnaní s Ti-6Al-4V nižšie pevnostné charakteristiky a modul pružnosti. Rack a Qazi (2005) v ich štúdií poznamenali dôležitosť štruktúry zliatiny, konkrétne spomenuli 3 mikroštruktúry – lamelárnu, rovnoosú a bimodálnu. Tieto mikroštruktúry je možné vytvoriť zo zliatiny Ti-6Al-4V pomocou moderovania žiňacej teploty, rýchlosti chladnutia a teploty starnutia. Lamelárna štruktúra vykazovala vysokú lomovú húževnatosť a nízku pevnosť v ťahu. Rovnoosá štruktúra vykazovala presný opak.

1.2.5 Beta zliatiny

Beta fáza sa nevyskytuje pri izbových teplotách, z toho dôvodu je potrebné pridať až 30% hmotnosti beta stabilizátorov. Sú to prvky ako vanád, molybdén, niób, tantal a iné. Na obrázku 1 c) môžeme vidieť fázový diagram beta stabilizátorov v titáne. Zliatiny tohto typu vykazujú výbornú kombináciu pevnosti a lomovej húževnatosti. Mnohé štúdie tvrdia, že cytotoxicita beta zliatin je rovnaká ako pri čistom titáne. Cytotoxicita je definovaná ako vlastnosť toxická pre bunky (Joshi, 2006).

Celkovo sú beta zliatiny veľmi podobné komerčne čistému titánu. Vykazujú vysokú pevnosť, odolnosť voči opotrebovaniu, dobrú biokompatibilitu a vynikajúcu obrobitelnosť za studena. (Wang, 2018) V tabuľke číslo 3 je možné vidieť porovnanie zliatin na báze titánu.



Obrázok 1 Fázový diagram a) alfa stabilizátory b) neutrálne prvky c) beta stabilizátory (Joshi, 2006)

Tabuľka 3 Porovnanie zliatin na báze titánu (Raabe, 2015)

Typ zliatiny	Názov zliatiny	Pevnosť v ťahu (MPa)	Medza klzu (MPa)
alfa	Ti-5Al-2,5Sn	790	760
	Ti-8Al-1Mo-1V	900	830
alfa + beta	Ti-6Al-4V	900	830
	Ti-5Al-2Sn-4Zr-4Mo-4Cr	1170	1100
beta	Ti-13V-11Cr-3Al	1170	1100
	Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn	1241	1172

1.2.6 Koróziívdorná oceľ

Austenitická antikorózna oceľ je jednou z často používaných zliatin v biomedicínskych aplikáciách, vrátane chirurgických nástrojov, ortopedických implantátov, prípravkov a farmaceutického vybavenia. Rozsiahle využívanie antikoróznej ocele možno pripísať jej rozumnej cene, jednoduchej výrobe, biokompatibilite, vhodnej mechanickej pevnosti a vlastnostiam či odolnosti voči koróziám (Roland, 2006). Avšak antikorózna oceľ má tiež tendenciu prejavovať lokálnu koróziu, čo obmedzuje jej štrukturálne aplikácie, najmä v oblasti biomedicíny, a 24% zlyhaní implantátov je spôsobených práve touto koróziou (Sailer, 2009). Lokálna korózia kovových implantátov vedie k uvoľňovaniu kovových iónov do okolitých tkanív, čo môže spustiť zápalové a nežiaduce bunkové reakcie. Štrukturálna integrita implantátov ovplyvňuje kvalitu života, pretože zlyhanie implantátu môže spôsobiť silnú bolesť a opakované pooperačné zákroky (Güleryüz, 2004) (Li, 2014). V antikoróznej oceli prítomnosť inklúzií MnS a oblasť ochudobnená o chróm okolo týchto inklúzií vedie k heterogénnej štruktúre oxidovej vrstvy a poskytuje počiatočné body pre lokálnu koróziu (Williams, 2010). Dlhodobá stabilita a zlepšená biokompatibilita antikoróznej ocele stále predstavujú výzvu a riešenia týchto problémov sa ďalej skúmajú. Rôzne postupy, vrátane aplikácie povlakov, modifikácie povrchu, laserového ošetrenia povrchu a zjemňovania zrna, boli skúšané na odstránenie týchto problémov s antikoróznou oceľou (Jones, 2014). Povlaky sa považujú za neefektívny prístup k týmto problémom kvôli ich obmedzenej mechanickej stabilite a nevhodnej štruktúre. Modifikácia povrchu pomocou implantácie iónov môže posilniť stabilitu oxidovej vrstvy na povrchu, a táto metóda sa ukazuje ako vhodné riešenie na minimalizáciu korózneho poškodenia implantátov z antikoróznej ocele. Avšak vysokoenergetické bombardované ióny by mohli nepriaznivo ovplyvniť topografické vlastnosti povrchu, čo by mohlo podporiť nadmerné rozpúšťanie a predčasné zlyhanie materiálu (Mccafferty, 2001) (Feng, 2012).

1.3 Funkčné vlastnosti povrchov

Funkčné vlastnosti povrchov sú vlastnosti materiálu, ktoré ovplyvňujú jeho správanie sa a interakciu s okolím pri kontakte s inými materiálmi, tekutinami alebo živými organizmami. Sú to kľúčové vlastnosti pre mnohé aplikácie, primárne v oblasti materiálových vied, biomedicíny, povlakov a technológií.

Medzi hlavné funkčné vlastnosti povrchov patrí:

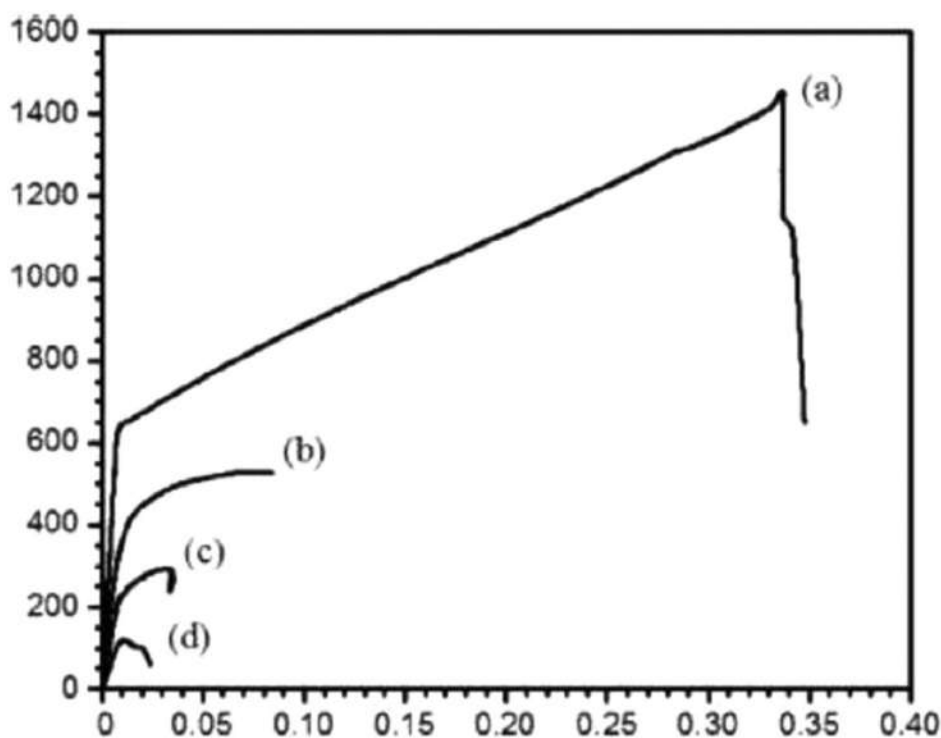
- Adhézia: Je to schopnosť materiálu priľnúť k inému povrchu. Je to dôležitá vlastnosť pri povlakových aplikáciách, lepidlách a prijímaní implantátov v živom organizme.
- Zmäčavosť: Charakterizuje schopnosť povrchu prijímať alebo odolávať vode alebo iným kvapalinám. Zmäčavosť povrchu môže ovplyvniť jeho biokompatibilitu a aj schopnosť prijímať povlakové nanášanie iných materiálov.
- Tribologické vlastnosti: Tieto vlastnosti ovplyvňujú trenie opotrebenie a mazanie povrchu. Patrí sem napríklad hodnotenie koeficientu trenia, odolnosť voči opotrebeniu a schopnosti udržiavať mazanie.
- Chemická reaktivita: Rovnako ako adhézia, môže ovplyvniť biokompatibilitu a schopnosť interakcie s biologickými tkanivami.
- Topografické vlastnosti: Je to charakteristika textúry a mikroštruktúry povrchu, ktorá môže ovplyvniť adhéziu, zmáčavosť a iné vlastnosti. Tieto vlastnosti sú dôležité pri výrobe mikro a nanoštruktúrovaných povrchov a povlakov pre biomedicínske aplikácie a povrchové úpravy (Sreya, 2023).

1.3.1 Štruktúra povrchu

Vplyv veľkosti pórov na reakciu kosti pomocou in vivo techniky bol skúmaný Hirashimou a kol. (2018) pomocou polyimidovej membrány s rôznymi veľkosťami pórov na oboch stranách. Rozmery pórov boli 40 – 60 μm na jednej strane a 10–30 μm na opačnej strane. Po 2 týždňoch implantácie ukázal implantát s menšími pórmi, ktoré smerujú k defektu, významne lepšiu mineralizáciu kosti a hustotu minerálov kostí. Toto rozdielne správanie buniek ukazuje, že bunky reagujú rôznymi spôsobmi v závislosti od veľkosti pórov. Preto bude skúmaná optimálna veľkosť pórov pre najlepšie prijatie buniek.

Chen a kol. (2017) skúmali vplyv meniacej sa porozity titánovej mriežky na jej biokompatibilitu. Mriežka s 30% porozitou má vyššiu životaschopnosť buniek v porovnaní s 40% a 50% porozitou. Treba však brať do úvahy, že mechanická pevnosť materiálov klesá s rastúcou porozitou, ako je ukázané na Obrázku 2.

Pokiaľ ide o povrchovú poréznosť, optimálna úroveň porézności vzorky z niklovo-titánovej zliatiny bola 66,1% s priemernou veľkosťou pórov 259 μm . U vzorky bolo spozorované, že po 30 týždňoch dosahovala najvyšší kontakt kosti s implantátom na úrovni 51% v porovnaní so vzorkami s úrovňou porézności 59,2% a 46,6%. Je dôležité poznamenať, že v literatúre neexistuje metodika na určenie optimálnej drsnosti povrchu pre rôzne typy bunkových línií. Navyše nebol zistený žiadny empirický vzťah medzi optimálnou drsnosťou povrchu a príľnavosťou buniek. Môže ísť o zaujímavú tému pre ďalšie preskúmanie. Póry sú lepšie ako drážky pre prichytenie buniek. Preto bola pre titánovú náhradu navrhnutá optimálna úroveň porozity a to 30 až 40%. Za týmito hodnotami štruktúra stráca pevnosť (Kujala, 2003).



Obrázok 2: Záťažová krivka (MPa) pre (a) vzorky komerčne čistého titánu, b) titánovej náhrady s pórovitosťou 30%, c) 40% a d) 50% (Chen, 2006)

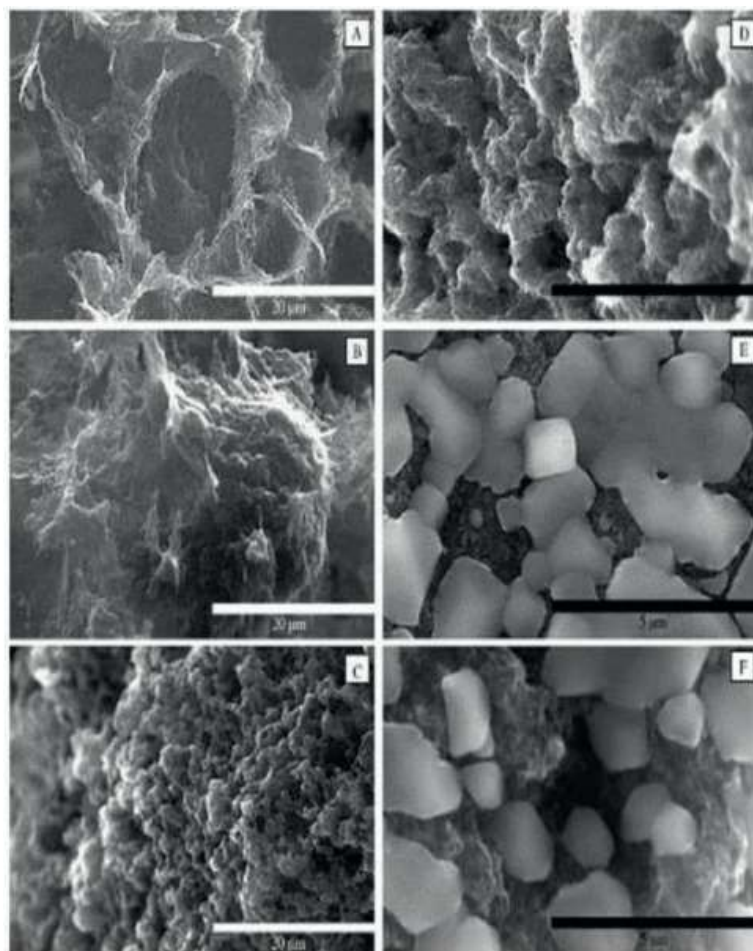
1.3.2 Chemické zloženie povrchu

Povlakovanie je jednou z najčastejšie používaných techník na zlepšenie biokompatibility daného biomateriálu, ako napríklad zliatina titánu. Táto kombinácia má potenciál byť použitá ako implantát v tele. Táto kombinácia úspešne funguje, pretože zliatina v podstate kompenzuje prirodzený nedostatok mechanických vlastností čistého hydroxyapatitu (*Zhang, 2013*). Jednou z metód aplikácie hydroxyapatitu na základný kov je plazmové striekanie. Leon a kol. (2009) zhrnuli postup do troch krokov. Prvým krokom je hrubé spracovanie základného kovu na zlepšenie následného povlakovania. Ďalej sa vytvára plazma v plazmovej pištoli v dôsledku ionizácie inertného plynu medzi elektródami. Nakoniec sa prášok dodá do plazmy a vysoká teplota plazmy ho roztaví. Roztavený prášok je potom striekaný na základný kov. Yoshinari (2009) upozornil na problém implantátov s plazmou naprašovaným fosfátom vápenatým. Implantáty môžu mať relatívne hrubé povlaky, až do 200 μm s porozitou. Avšak náchylnosť na odštiepenie povlaku od základného kovu a možnosť vzniku nalomenia povlaku znížili výkon implantátu. Tieto nevýhody môžu spôsobiť zápalovú reakciu zo strany hostiteľského tela. Ďalej Leon a kol. (2009) tiež upozornil na problém s implantátmi naprašovanými plazmou. Stupeň kryštalinity povlaku môže ovplyvniť jeho únavovú pevnosť a biodegradáciu. Toto je vážna obava, pretože stupeň kryštalinity povlaku je priamo ovplyvnený spracovateľskými parametrami počas procesu striekania. Nakoniec Leon a kol. (2009) a Ong a kol. (2009) spomenuli problém nejednotnosti pri výrobe povlakovaných implantátov s hydroxyapatitom rôznymi výrobcami.

Hydroxyapatit môže byť nanášaný na povrch pomocou inej metódy. S pokročilým prístupom biomimiky možno dobu povrstvenia skrátiť zo 7 dní na niekoľko hodín (*Habibovic, 2004*) na komplexných substrátoch s hrúbkou povlaku približne 30 μm . Zvyčajne sa používa dvojfázový proces. V prvej fáze sa základný kov ponorí do simulovaných telových tekutín na dobu 24 hodín, čo vedie k usadeniu približne 30 μm uhličitého fosfátu vápenatého. Táto fáza je dôležitá na zabezpečenie, aby konečná povrstvená vrstva nebola ľahko odštiepená v dôsledku vzniku energeticky výhodnej heterogénnej precipitácie na povrchu implantátu počas prvej fázy. V druhej fáze sa vzorka ponorí do simulovaných telových tekutín obsahujúcich apatit na dobu 48 hodín a výsledkom je hrubší povlak s hrúbkou približne 30 μm . Hrúbka povlaku a vzhľad povrchu môžu byť rozdielny zmenou doby ponorenia počas druhej fázy. Teplota roztokov musí byť starostlivo kontrolovaná, pretože ovplyvní konečný vzhľad povlaku hydroxyapatitu (obrázok 4).

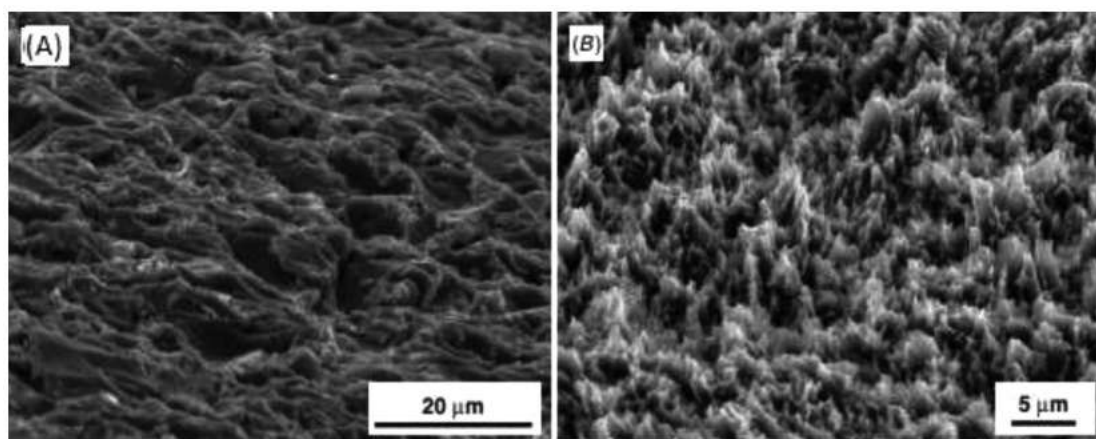
Niekedy sa do štruktúry povlaku pridávajú ďalšie prvky, ako napríklad uhlíkové nanotrúbice, pridané do simulovaných telových tekutín na zlepšenie jeho mechanických vlastností (Aryal, 2006). Uhlíkové nanotrúbice majú vynikajúce mechanické vlastnosti, ako napríklad veľmi vysokú tuhosť a chemickú stabilitu. To umožnilo použitie kompozitného povlaku ako materiálu pre implantáty v oblasti tvrdých tkanív (Sam, 2013).

Metóda tryskania a následného leptania je technika modifikácie povrchu, pri ktorej sú vzorky opracovávané abrazívnymi časticami s veľkosťou v rozsahu od 120 - 300 μm a následne leptané pomocou kyseliny chlorovodíkovej. Pri procese kyselinového leptania sa používala zmes 18 obj. % kyseliny chlorovodíkovej (HF) a 49 obj. % kyseliny sírovej. Povrch vzorky po procese pieskovej trysky sa stáva drsným s malými dutinami, ako je ukázané na Obrázku 3a. Následné leptanie potom ešte viac mení povrch, čím vzniknú mikrodutiny s približným priemerom 1 μm , ako je ukázané na Obrázku 3b (KIM, 2008). Tento proces môže spôsobiť vniknutie pieskovo otryskaných častíc do povrchu materiálu (Conforto, 2004).



Obrázok 3: SEM mikrografie kompozitného povlaku hydroxyapatitu syntetizovaného pri izbovej teplote (a, b, c) a pri teplote 37 °C (d, e, f) po 7 dňoch (a, d), 14 dňoch (b, e) a 21 dňoch (c, f) (Aryal, 2006)

Vzorky modifikované kyselinovým leptaním (*Buser, 2016*) sú dokončované tým, že sa vezme vzorka a očistí sa dusíkom a udržiava sa v izotonickom roztoku chloridu sodného. To je z toho dôvodu, aby vzorka nebola vystavená atmosfére. Účinok tejto techniky mení zmäčavosť povrchu vzorky z hydrofóbnej na hydrofilnú. Okrem toho existuje rozdiel v chemickom zložení oboch povrchov, pričom drsnosť povrchu nemá významné rozdiely. Výsledok ponúka lepší kontakt kosti s implantátom v skorých štádiách hojenia pre vzorku modifikovanú kyselinovým leptaním (obrázok 4). Udržiavaním vzorky v izotonickom roztoku bude povrch vzorky chránený pred kontamináciou uhlíkovodíkmi a karbonátmi (*Zhao, 2005*).



Obrázok 4: SEM obraz (a) pieskovaného titánu a (b) povrchu titánu upraveného technikou SLA (*Kim, 2008*)

Sieťovaný implantát s priemerom pórov 400 μm bol skúmaný D'lima a kol. (*1998*) kvôli zhodnoteniu jeho schopnosti oseointegrácie. Najhladší povrch odpovedá implantátom vystaveným tryskaniu pieskom a stredná drsnosť bola dosiahnutá leptaním kyselinou. Najdrsnejší povrch majú implantáty s vrstvou sietí. Najvyššia oseointegrácia bola pozorovaná pri implantátoch leptaných kyselinou, a to 45 %, nasledovaná implantátmi tryskanými pieskom a sietí, ktoré dosiahli hodnoty 38 % a 33 %. Okrem toho sa pozorovalo, že jeden z implantátov leptaných kyselinou bol obklopený prstencom kosti a dosiahol mieru oseointegrácie až 89 % po 12 týždňoch. Prstenec kosti sa nevyskytol pri otryskaných pieskom a sieťovaných implantátoch. Avšak zlepšenie oseointegrácie sa neprejavilo vo významnom zvýšení pevnosti rozhrania. Pevnosť rozhrania implantátov leptaných kyselinou bola 2,20 MPa, zatiaľ čo pre tryskané pieskom a sieťované implantáty sa zaznamenali hodnoty 2,16 MPa a 2,10 MPa. Autori dospeli k záveru, že drsnosť povrchu 400 μm dosiahnutá leptaním kyselinou skutočne zlepšila oseointegráciu.

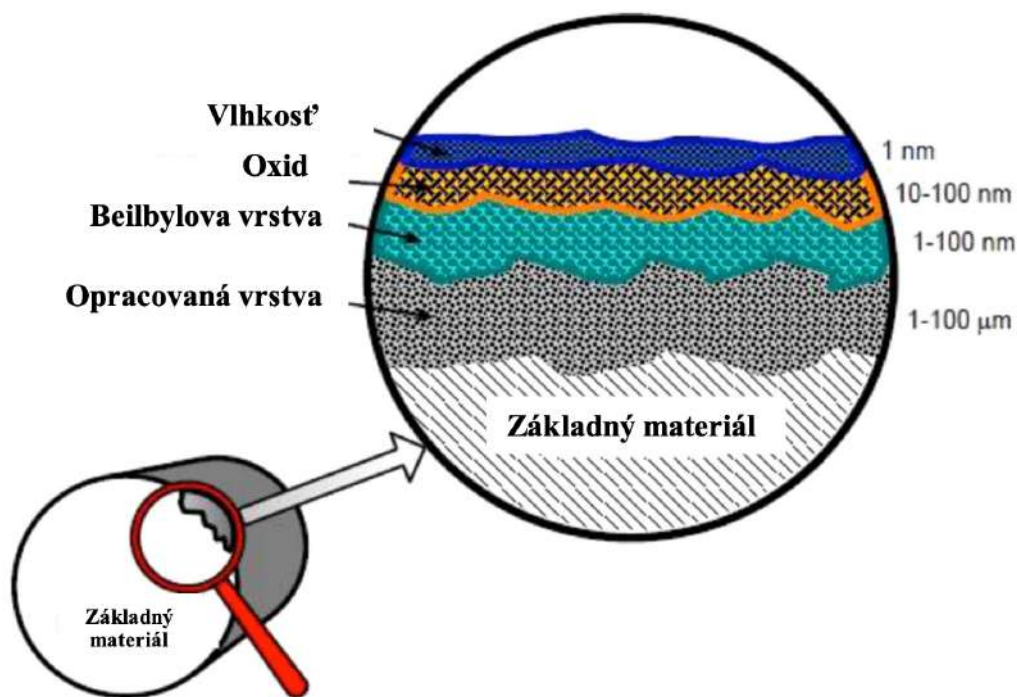
Ako vidieť vyššie, drsnosť povrchu má vplyv na morfológiu buniek, ich udržanie a oseointegráciu. Preto je dôležité skúmať existenciu optimálnej drsnosti povrchu. Toto môže byť využité na lepšie predpovedanie správania buniek a teda aj biokompatibility. Dôležitosť získania optimálnej drsnosti povrchu implantátov bola ilustrovaná Hatamlehom a kol. (2018). Titánové vzorky boli klasifikované do skupín na základe aplikovaných úprav povrchu. Použité techniky modifikácie boli leštenie, kyselinový ponorný kúpeľ, tryskanie pieskom a elektrochemické spracovanie. Mikrodrsnosť povrchov sa pohybovala v rozmedzí od 2,81 do 16,68 μm , pričom najhladší povrch preukázali dve skupiny vzoriek: vzorky, ktoré prešli elektrochemickým spracovaním a kombináciou leštenia s kyselinovým kúpeľom. Výsledkom bolo, že všetky povrchy boli biokompatibilné s osteoblastmi po celú dobu testovania. Okrem toho všetky povrchy preukázali zlepšenie proliferácie buniek osteoblastov po 3 dňoch. Autori predpokladajú, že podobnosť v správaní buniek je spôsobená veľmi malým rozsahom hodnôt drsnosti a zlyhali v stanovení optimálnej dimenzie drsnosti povrchu.

1.3.3 Drsnosť povrchu

Drsnosť povrchu je dôležitá pre poskytnutie základných podmienok pre prichytenie buniek. Drsnosť na nanoúrovni ovplyvňuje adsorpciu bielkovín. Avšak zohľadnenie iba hodnôt Ra nemusí byť dostačujúce. Z toho dôvodu navrhli Griffiths a kol. (2001), že by sa mali zohľadňovať aj parametre ako je sklon posudzovaného povrchu (R_{sk}), spolu s Ra, aby poskytli lepší pohľad na vzhľad povrchu. Atlan a kol. (2018) navrhli používanie plochy textúry na skúmanie drsnosti povrchu namiesto jednoduchých hodnôt Ra. Okrem toho bolo tiež spomenuté, že rôzne povrchové prvky, ako je zahrnutie nanotrubic v rozsahu 15-30 nm, môžu spôsobiť zoskupovanie integrínov v najtuhšom usporiadaní (Chen, 2007).

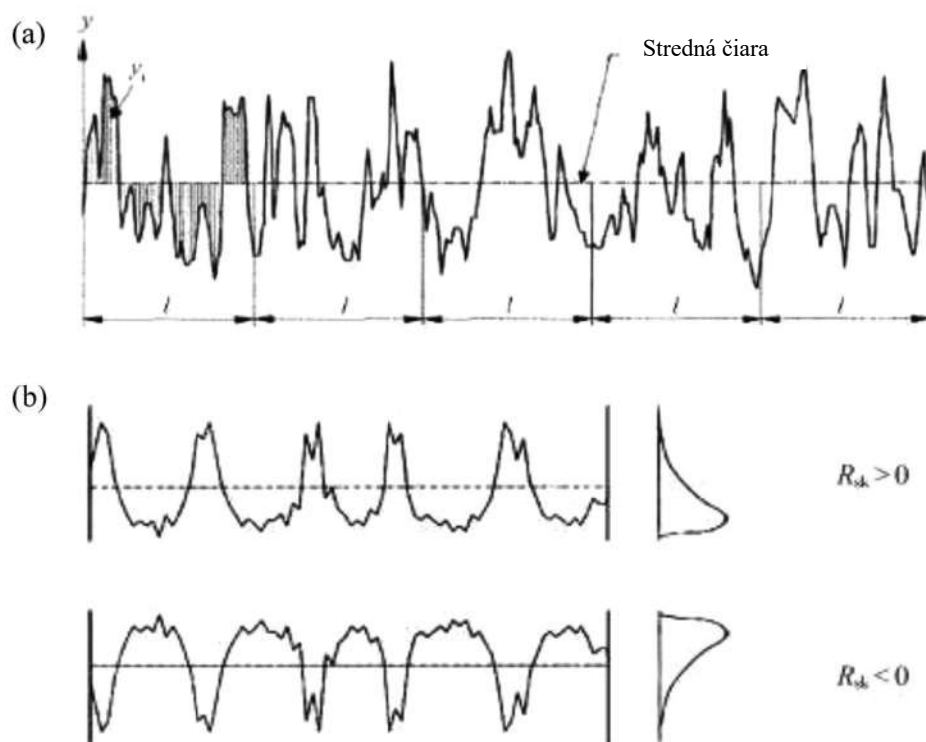
Rozumieť charakteristike povrchovej vrstvy je dôležité pre spojenie jej vzťahu s biokompatibilitou. Povrch biomateriálu je miesto, kde dochádza k interakciám s hostiteľským prostredím po procese implantácie. Povrch daného biomateriálu po výrobnom procese môže mať charakteristiky, ako je znázornené na obrázku 5. Adsorpčná vrstva s hrúbkou približne 1 nm vzniká v dôsledku kontaminácie uhlíkovodíkmi a karbonátmi. V prípade použitia modifikovanej techniky úpravy povrchu pieskovaním s veľkým abrazívnym zrnom a následným leptaním bude táto vrstva odstránená alepší sa tým biokompatibilita meraná vzhľadom na kontakt kosti s implantátom (Buser, 2016).

Tieto povrchové vlastnosti, ako je znázornené na Obrázku 1, možno matematicky kvantifikovať pomocou strednej hodnoty drsnosti povrchu (R_a), strednej kvadratickej hodnoty drsnosti povrchu (R_q), najväčšej výšky špičky na meranej dĺžke (R_p), výška najväčšej priehlbiny na meranej dĺžke (R_v), maximálnej výšky profilu drsnosti (R_z), absolútnej výšky profilu drsnosti (R_t) a sklonu posudzovaného profilu drsnosti (R_{sk}). R_a sa nazýva strednou hodnotou a je definovaná ako aritmetický priemer odchýlky povrchového profilu oproti strednej čiare, ako je znázornené na obrázku 2a. Medzitým je R_q definovaná ako stredná hodnota druhých mocnín povrchovej drsnosti profilu. R_p a R_v sú definované ako najväčšia výška od strednej čiary profilu a najväčšia priehlbina profilu. Nakoniec, R_{sk} meria symetrickú distribúciu drsnosti povrchu a uvádza sa v kladných a záporných hodnotách, ako je znázornené na obrázku 2a (Petropolous, 2013). Je veľmi dôležité poznamenať, že hoci drsnosť povrchu možno definovať pomocou šiestich uvedených parametrov, R_a je najčastejšie používaným parametrom pri akoľvek skúmaní.



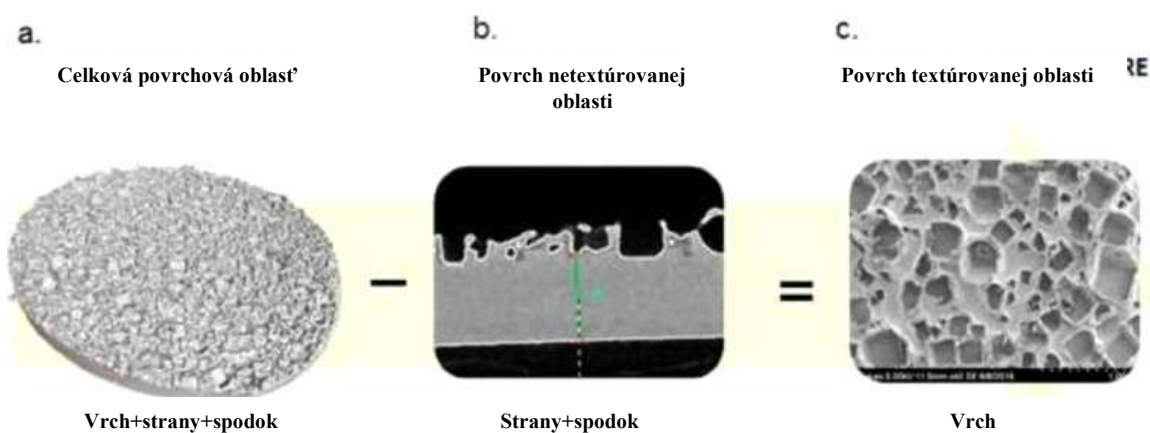
Obrázok 5: Schematický diagram upravenej reálnej povrchnej štruktúry (Astakhov, 2010)

R_a je hlavným parametrom, ktorý sa obvykle uvádza. Avšak udávaním iba parametra R_a nie je možné dostatočne opísať meraný profil, ako je znázornené na Obrázku 6. Hoci povrch na obrázku je teoretický, princíp stále platí. Udávaním iba parametrov ako sú R_a , R_t a R_q môže byť vzhľad dvoch povrchov s identickými hodnotami úplne odlišný, a je pravdepodobné, že to bude mať vplyv na biokompatibilitu. Na zdôraznenie problému s parametrami povrchu týkajúcich sa biokompatibility navrhli Atlan a kol. (2018) novú metódu, ktorá je znázornená na Obrázku 7.



Obrázok 6: Profil drsnosti povrchu (a) a sklon (b) (Petropolous, 2013)

Na základe uvedených faktov môžeme rozhodnúť, že aspekty kvality povrchu, ako sú chemické spracovanie povrchu, drsnosť povrchu, povrchové prvky, kryštalinita a porozita, ovplyvňujú biokompatibilitu v troch aspektoch. Po prvé, konkrétna kvalita povrchu môže priamo ovplyvniť správanie buniek, ako je ich životaschopnosť, diferenciácia a spojenie s prostredím, čo je indikáciou biokompatibility. Po druhé, kvalita povrchu môže ovplyvniť adsorpciu proteínov na povrch biomateriálu a tým priamo ovplyvniť biokompatibilitu. Po tretie, vplyv kvality povrchu na biokompatibilitu sa môže posúdiť z hľadiska jeho schopnosti oseointegrácie, pokiaľ je štúdium vykonané in vivo.



Obrázok 7: Ukážka plochy drsnosti povrchu (Atlan, 2018)

Úloha drsnosti povrchu je dvojaká:

- 1 Drsnosť povrchu poskytuje signály pre prepojenie buniek. Na hladký povrch sa výbežky buniek ťažšie prichytávajú, čo vedie k horšiemu prepojeniu. Naopak drsnejšie povrchy s pórmami na mikro a nano úrovniach umožňujú prípojku buniek. Inými slovami, drsnosť povrchu poskytuje usmernenie pre prichytenie bunky (*Xiaolong, 2004*).
- 2 Drsnosť v nano mierke ovplyvňuje biokompatibilitu ovplyvňovaním adsorpcie proteínov a tým aj prípojky buniek na povrch (*Gongadze, 2011*). Drsný povrch a osteoblasty sa nemôžu priamo spojiť, pretože sú oba negatívne nabité. Avšak nano drsnosť pritiahne fibronectíny a prostredníctvom nich umožní prípojku k stene bunky (*Smeets, 2009*).

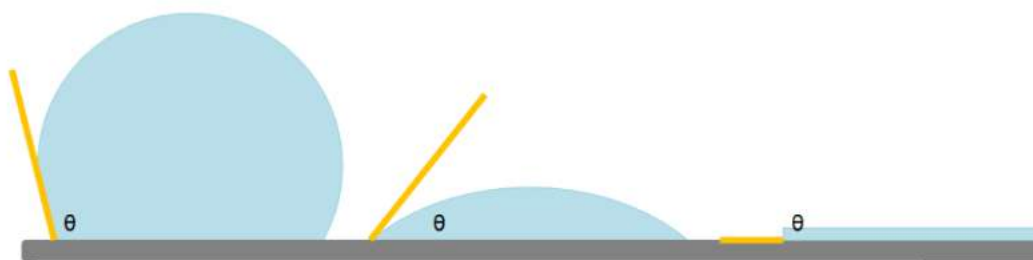
1.3.4 Zmäčavosť povrchu a povrchová energia

Poznáme dva aspekty chemického spracovania povrchu, a to (i) zloženie povrchu a (ii) zmáčavosť povrchu a ich synergický efekt, najviac ovplyvňujú biokompatibilitu. Yeniyol a kol. (2013) skúmali takýto synergický efekt na titánových diskoch v štyroch rôznych skupinách. Kontrolná skupina (CG) bola leštená, zatiaľ čo skupina SE20 bola pieskovaná a následne leštená. Skupiny PE20 a PE60 boli leštené a následne leptané s dobou leptania 20 a 60 minút, resp. Zvýšenie času v procese leptania kyselinou vytvorilo na povrchu hlbšie dutiny. Skupina SE20 mala najvyššiu hodnotu Ra a Rz, 4,54 μm a 30,24 μm . Autori pozorovali, že všetky testované povrchy mali podobnú životaschopnosť a adhéziu buniek porovnateľnú s diskom zo skla, ktorý slúžil ako kontrolná skupina. Preto autori zhodnotili, že drsnosť povrchu sama o sebe nehrala v tomto štúdiu rolu. Namiesto toho autori hypotetizovali, že vlastnosti povrchu boli zmenené v dôsledku použitej techniky chemickej modifikácie povrchu. Ako uviedli Salou a kol. (2015), prítomnosť fluoridových iónov by mohla byť zodpovedná za zlepšenú oseointegráciu. To korešponduje so zistením Berglundha a kol. (2007) na povrchu TiO implantátu v porovnaní s povrchom TiO bez fluoridovej modifikácie. Drsnosť povrchu Ra oboch typov implantátov bola približne 1–1,2 μm a 1,4–1,5 μm , resp. percento kosti na implantáte testovaného implantátu bolo výrazne vyššie ako u kontrolného implantátu, a to 72 % oproti 60 %, v priebehu 2 týždňov hojenia.

Okrem vplyvu fluoridových iónov na oseointegráciu sa tiež predpokladá, že magnéziové ióny a oxidy povrchu implantátu taktiež majú takýto vplyv. Ukázalo sa, že iontové implantácie dokážu vytvoriť nano-topografiu na povrchu vzorky (*Braceras, 2014*).

Okrem toho sa zistilo, že kontaktný uhol, ktorý sa používa na meranie zmáčavosti povrchu, sa tiež menil. Neupravená vzorka mala kontaktný uhol $82,6^\circ$ a ukázalo sa, že úprava povrchu zvyšuje kontaktný uhol väčšiny vzoriek. Tým sa vzorky stávajú hydrofóbnejšími. Na posúdenie biokompatibility vzorky sa používala životaschopnosť buniek. Výsledky ukázali, že vzorky s výrazne vyšším kontaktným uhlom v porovnaní s porovnávanou vzorkou mali vyššiu adhéziu buniek po 4 hodinách. Výsledok bol vysvetlený rozdielom v chemickej úprave povrchu a povrchovej (*Lee, 1999*).

Kaelble a kol. (1977) uviedli, že povrchová energia, ktorá rozhoduje o tom, či je povrch hydrofilný alebo hydrofóbny, prispieva aj k viazaniu a odlepeniu buniek na rozhraní. Zvýšenie povrchovej energie je pre implantáty nevyhnutné, pretože zvyšuje zmáčavosť, ktorá posilňuje interakciu medzi biologickým prostredím a povrchom implantátu (*Zhao, 2005*). Povrchová energia implantátu je ovplyvnená biomateriálom, výrobným procesom, čistením, sterilizáciou a správou implantátu počas chirurgického zákroku (*Baier, 1984*) (*Carlsson, 1989*). Všeobecne platí, že pozitívne nabitý povrch je hydrofilný, čo je nevyhnutné pre oseogénne interakcie, ktoré sa v mnohých prípadoch adsorbujú (*Jimbo, 2010*). Ako bolo diskutované predtým, povrchovú energiu možno zmeniť oxidáciou, chemickou a topografickou úpravou (*Liu, 2013*). Ochrana povrchu Ti pred okolím počas výroby obohacuje povrchovú energiu a znižuje kontamináciu uhl'ovodíkmi (*Zhao, 2005*).



Obrázok 8: Ukážka zlej, dobrej a dokonalej zmáčavosti (*Ekobal s.r.o., 2019*)

Povrchová voľná energia (SFE – surface free energy) je jednou z termodynamických veličín opisujúcich rovnovážny stav atómov v povrchovej vrstve materiálov. Táto veličina je charakteristická pre každú látku. Odráža špecifický stav nerovnováhy v medzi molekulových interakciách prítomných na fázovej hranici dvoch prostredí.

SFE je práca potrebná na vytvorenie novej povrchovej jednotky pri oddelení dvoch fáz v rovnováhe v reverzibilnom izotermickom procese. Meria sa v mJ/m^2 . Základom metód výpočtu SFE z meraní kontaktného uhla je Youngova rovnica. Bola odvodená z podmienky rovnováhy síl, ktoré predstavujú povrchové napätia v mieste kontaktu troch fáz - tuhej, kvapalnej a plynnej:

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \Theta_V \quad (1)$$

kde σ_{SV} je povrchové napätie na hranici fáz tuhej a plynnej látky, σ_{SL} je povrchové napätie na fázovej hranici tuhá látka - kvapalina, σ_{LV} je povrchové napätie na hranici fázy kvapalina-plyn a Θ_V je rovnovážny kontaktný uhol. Youngovu rovnicu možno odvodiť aj z energie pre trojný bod. V tomto prípade má rovnica nasledujúci tvar:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \Theta_V \quad (2)$$

kde γ označuje SFE a ostatné symboly majú rovnaký význam ako v rovnici (1). SFE nie je možné určiť priamo z rovnice (2), pretože existujú dve neznáme γ_{SV} a γ_{SL} . Na účely výpočtu sa na určenie SFE bežne používa tento tvar rovnice (2) pevných látok:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \Theta \quad (3)$$

kde γ_S je SFE tuhých látok vo vákuu, γ_{SL} je povrchové napätie na fázovej hranici medzi tuhou a kvapalnou látkou, γ_L je SFE meranej kvapaliny a Θ_V je kontaktný uhol meraný na skúmanej skutočnej povrchu.

Hlavnou nevýhodou rovnice (1) je, že sa vzťahuje na ideálny systém, pretože vychádza z teoretických úvah a do značnej miery nie je potvrdená empiricky. Meranie kontaktného uhla sa však najčastejšie používa na určenie energetických vlastností pevných látok.

Faktory, ktoré majú podstatný vplyv na presnosť merania kontaktného uhla patria okrem iného: Youngov modul pružnosti (tuhosť povrchu), povrchová drsnosť, fyzikálne a chemické vlastnosti povrchu (a povrchovej vrstvy) homogenita, povrchové nečistoty, typ meranej kvapaliny a vlhkosť - všetky tieto faktory sú podrobne opísané v nasledujúcej časti.

Existuje mnoho metód na stanovenie SFE kvapaliny. Neexistujú priame metódy na stanovenie SFE tuhých látok. Všetky známe metódy sú nepriame. Za zmienku stojí napríklad: Fowkesova, Owens-Wendtova a Wuova metóda. Medzi ďalšie metódy patria: Zismanova metóda, Neumannova metóda a čoraz častejšie van Oss-Chaudhury-Goodova metóda (Rudawska, 2008).

Owens-Wendtova metóda

Owens-Wendtova metóda (známa aj ako Kaelble-Owens-Wendtova metóda) spočíva v určení zložiek disperzie a polárnej SFE na základe Bethelotovej hypotézy ktorá tvrdí, že interakcie medzi molekulami dvoch prítomných prostredí v ich povrchovej vrstve sa rovnajú geometrickému priemeru medzimolekulových interakcií v rámci každej látky. Polárna zložka sa chápe ako súčet polárnych, vodíkových, indukčných a acidobázických interakcií. Nasledujúce rovnica umožňuje určiť povrchovú energiu (SFE):

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (4)$$

kde γ_s je SFE, γ_s^d je disperzná zložka a γ_s^p je polárna zložka SFE. Na určenie SFE sa použijú dve merané kvapaliny (obvykle destilovaná voda a glycerín), ktorých povrchové napätie a polárne a disperzné zložky SFE sú známe. Zložky γ_s^d a γ_s^p skúmaných materiálov môžu byť vypočítané z:

$$\begin{aligned} (\gamma_s^d)^{0,5} &= \frac{\gamma_d(\cos \Theta_d + 1) - \sqrt{(\gamma_d^p/\gamma_w^p)\gamma_w(\cos \Theta_w + 1)}}{2\left(\sqrt{\gamma_d^d} - \sqrt{\gamma_d^p(\gamma_w^p/\gamma_w^d)}\right)} \\ (\gamma_s^p)^{0,5} &= \frac{\gamma_w(\cos \Theta_w + 1) - 2\sqrt{\gamma_s^d\gamma_w^d}}{2\sqrt{\gamma_w^p}} \end{aligned} \quad (5)$$

kde γ_s^d je disperzná zložka SFE skúmaného výrobku materiálov, γ_s^p je polárna zložka SFE skúmaných materiálov γ_g je voľná SFE glycerínu, γ_g^d je disperzná zložka a γ_g^p je polárna zložka povrchovej energie glycerínu, γ_w je SFE vody, γ_w^d disperzná zložka a γ_w^p je polárna zložka SFE vody, Θ_G je kontaktný uhol glycerínu a Θ_w je kontaktný uhol vody (Rudawska, 2008).

2 SPÔSOBY VÝROBY ANTIBAKTERIÁLNYCH POVRCHOV

2.1 Význam antibakteriálnych povrchov

Povrchy odpudzujúce baktérie môžu výrazne obmedziť a znižovať mieru bakteriálnej infekcie úpravou zmáčavosti povrchu, topografie, drsnosti materiálu, povrchového náboja a kombináciou vyššie uvedených vlastností. Na druhej strane povrchy s baktericídnymi vlastnosťami sú navrhnuté na to, aby zabíjali baktérie po kontakte s povrchom. Povrchy inšpirované prírodou, ktoré odpudzujú baktérie, často napodobňujú kožu zvierat alebo listy rastlín, zatiaľ čo povrchy s baktericídnymi vlastnosťami majú charakteristické výstupky na svojich povrchoch, inšpirované krídlami alebo chlpmi rôznych druhov zvierat (*Mahanta, 2021*).

2.2 Princípy antibakteriálnych vlastností

Povrchové povlaky a štrukturálne modifikácie povrchov môžu brániť príľnavosti a rastu baktérií (*Luan, 2018*). V dôsledku toho ponúka povrchové inžinierstvo príležitosť na ďalšiu elimináciu ľudských patogénov a obmedzenie počtu infekcií inhibíciou bakteriálnej adhézie a kolonizácie. Pokrok v tribológii a čiastočne vďaka neustálemu vývoju laserových technológií a výrobných metód umožnil modifikáciu povrchových materiálov s cieľom vytvoriť nepriateľské prostredie pre rast mikroorganizmov. Stále je však ťažké navrhnuť materiály s vhodnou topografiu povrchu, ktorá by bránila rastu širokého spektra bakteriálnych druhov a súčasne boli biokompatibilné.

Dôležitosť vlastností povrchu je známa a potvrdená už od začiatkov inžinierstva. Bolo zistené a dokázané, že povrchy sú mimoriadne citlivé na výrobné a spracovateľské metódy, čo znamená, že akákoľvek malá zmena v rámci procesu môže mať za následok výraznú zmenu vlastností povrchu (*Whitehouse, 2000*) (*Pawlus, 2022*). Ako povrch sa definuje najmä prvok, ktorý interaguje s prostredím a/alebo s iným povrchom. Konkrétnejšie sa povrchom pevnej látky prakticky rozumie rozhranie pevná látka - pevná látka a/alebo pevná látka - kvapalina a/alebo pevná látka - plyn, ako aj interakcia medzi povrchom a prostredím. Povaha povrchov je kľúčová, pretože priamo súvisí a ovplyvňuje plochu kontaktu, trenie a množstvo ďalších fyzikálnych a chemických vlastností povrchu. Povrchy pevných látok bez ohľadu na spôsob ich vzniku a spracovania v skutočnosti obsahujú nepravidelnosti alebo odchýlky od nominálneho ideálneho geometrického tvaru (*Leach, 2014*).

2.3 Príprava povlakov

Existuje niekoľko stratégií vyvinutých na kontrolu výskytu infekcií spojených s používaním medicínskych zariadení; zaujímavé prístupy zahŕňajú modifikáciu vlastností povrchu a inkorporáciu baktericídnych činidiel do povrchov biomateriálov na prevenciu rastu a adhézie baktérií (*Knetsch, 2011*). Záujem o nanotechnológiu a kovové nanočastice, ako sú striebro, zinok a meď, rastie, pretože je to nový spôsob na zabitie alebo zníženie aktivity širokej škály mikroorganizmov (*Maleki, 2014*). Antibakteriálne nanočastice môžu byť priamo nanášané na povrch implantátu, alebo aplikované v polymérnych povlakoch (*Knetsch, 2011*). Vďaka svojim jedinečným antibakteriálnym vlastnostiam je nanostriebro jedným z vedúcich materiálov a produktov v oblasti nanotechnológie (*Sotiriou, 2011*). Na výrobu a stabilizáciu strieborných nanočastíc sa používajú fyzikálne, chemické, biologické a biotechnologické postupy. Laserová ablácia, ultrazvukové a mikrovlnné reakcie či fotoindukované syntézy sú príkladmi fyzikálnych metód, prostredníctvom ktorých je možné získať strieborné nanočastice a nanokompozity na báze striebra s vynikajúcimi antimikrobiálnymi vlastnosťami. Chemický postup zahŕňa chemickú redukciu striebra vo vodnom roztoku a umožňuje syntézu nanočastíc s definovanou veľkosťou a morfológiou (*Wang, 2012*). Modifikácia povrchu biomateriálu môže byť vykonaná prostredníctvom chemických a fyzikálnych úprav. (*Chu, 2002*). Cioffi a kol. skúmali elektrochemické metódy na syntézu medených a strieborných nanočastíc pomocou techniky redukujúcej anódy, pričom využívali stabilizačné činidlá na dosiahnutie nanometrových priemerov a úzkej disperzie veľkostí kovových častíc. Koloidy zmiešané so suspenziou inertného dispergovaného polyméru použité na prípravu nanoštruktúrovaných kompozitných tenkých vrstiev sa efektívne preukázali ako bioaktívne povlaky získané prostredníctvom rotujúceho nanášacieho procesu (spin-coatingu) (*Cioffi, 2005*) (*Cioffi, 2004*). V rovnakej výskumnej skupine bol optimalizovaný proces iónového naprašovania (IBS) ako metóda nanášania tenkých nanoantimikrobiálnych povlakov.

2.4 Spôsoby výroby

Na obmedzenie výskytu infekcií spojených s používaním zdravotníckych pomôcok boli vyvinuté rôzne stratégie, zaujímavé cesty však predstavuje modifikácia povrchových vlastností a zabudovanie baktericídnych látok do povrchov biomateriálov na zabránenie rastu a priľnavosti baktérií (*Knetsch, 2011*).

V súčasnosti rastie záujem o nanotechnológie a kovové nanočastice, ako je striebro, zinok a meď, ktoré predstavujú nový spôsob na ničenie alebo zníženie aktivity širšieho spektra mikroorganizmov (*Maleki, 2014*). Antibakteriálne nanočastice môžu byť buď nanesené priamo na povrch zariadenia, alebo aplikované v polymérnych povrchových vrstvách (*Knetsch, 2011*) a najmä nanostriebro je vďaka svojim jedinečným antibakteriálnym vlastnostiam jedným z popredných nanotechnologických materiálov a produktov (*Sotiriou, 2011*). Spôsoby na výrobu a stabilizáciu nanočastíc striebra môžu byť fyzikálne, chemické, biologické a biotechnologické procesy. Laserová ablácia, ultrazvukom, mikrovlnami asistované reakcie a fotoindukované syntézy sú príkladmi fyzikálnych metód, ktorými možno získať nanočastice striebra a nanokompozity na báze striebra s vynikajúcimi antimikrobiálnymi vlastnosťami. Chemický postup zahŕňa chemickú redukciu striebra v roztoku a umožňuje syntézu nanočastíc s definovanou veľkosťou a morfológiou (*Wang, 2012*).

2.4.1 Elektrochemická metóda redukujúcou anódou

Cioffi a kol. (2005) opísali elektrochemické spôsoby syntézy nanočastíc medi a striebra metódou redukujúcej anódy (redukujúce anódy sa používajú na ochranu kovových konštrukcií pred koróziou) Redukujúce anódy fungujú tak, že oxidujú rýchlejšie ako kov, ktorý chránia, a úplne sa spotrebujú skôr, ako druhý kov zreaguje s elektrolytmi, pričom použili stabilizačné činidlá na získanie nanometrových kovových častíc. Koloidy zmiešané s roztokom inertného disperzného polyméru použité na prípravu tenkých nanoštruktúrnych kompozitných vrstiev sa ukázali rovnako účinné ako bioaktívne povlaky získané depozíciou rotujúceho nanášacieho procesu (*Cioffi, 2005*) (*Cioffi, 2004*). V tej istej výskumnej skupine bol optimalizovaný proces rozprašovania iónovým lúčom (IBS) ako metóda depozície tenkých nanoantimikrobiálnych povlakov. Na výrobu multifunkčných povlakov, ktoré kombinujú antimikrobiálne vlastnosti s vodoodpudivosťou a odolnosťou matrice PTFE, sa úspešne použilo iónové lúčové naprašovanie kovu (Au, Pd, Cu) alebo oxidu kovu (ZnO) a polytetrafluóretylénu (PTFE) (*Sportelli, 2014*). Hydrofóbnosť, mechanické, elektrické a antibakteriálne vlastnosti sú len príkladmi funkčnosti, ktorú možno získať pomocou technológií naprašovania. Počas naprašovania zasiahnu terčík ióny plynu pod napätím a spôsobia vymrštenie a presun atómov z terčíka na substrát, čím sa vytvorí funkčný povlak.

V posledných rokoch otvorila technológia naprašovania nové obzory v oblasti modifikácie textilných materiálov a biomedicínskych zariadení (*Jiang, 2010*).

2.4.2 Metóda magnetrónovým naprašovaním

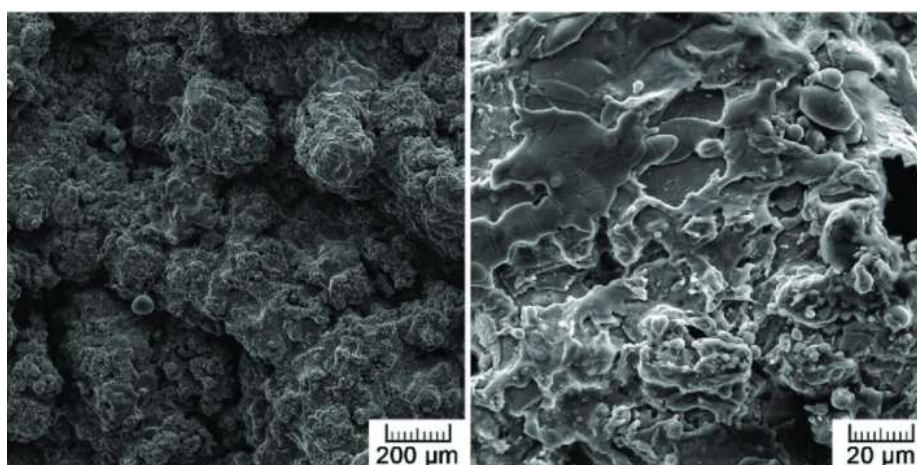
Kombinácia magnetrónového naprašovania s neutrálnym zdrojom atómovej plazmy umožňuje depozíciu striebra pri tlaku vyššom ako pri konvenčnom ošetrovaní iónovým lúčom. Výhodou je aj možnosť pracovať pri nízkych teplotách povlakovania substrátu, čo naznačuje možnosť nanášať povlaky striebra na tepelne citlivé polymérne substráty. Preto bol vyvinutý celý rad antibakteriálnych polymérnych fóliových a rúrkových substrátov prostredníctvom depozície strieborných povlakov s hrúbkou v rozmedzí od 5 do 50 nm (*Dowling, 2001*). Ďalšou výhodou techniky magnetrónového naprašovania je možnosť kontroly veľkosti, tvaru a distribúcie kovových nanočastíc zmenou parametrov prípravy, ako sú hustota energie, prevádzkový tlak, plazmová atmosféra, teplota substrátu a čas depozície. V nedávnej práci Uhm a kol. skúmali antibakteriálne vlastnosti striebra nanoštruktúr deponovaných na TiO₂ nanotrubičkovej vrstve pomocou magnetrónového naprašovania v argónovej plazmovej komore s premenlivým časom naprašovania pre dentálne a ortopedické aplikácie (*Uhm, 2014*). Magnetronové naprašovanie strieborných povlakov obsahujúcich HA na povrch titánu navrhli Chena a kol. (2006) z dôvodu zlepšenia kompatibility s tkanivom a spomalením bakteriálnej adhézie na povrchu implantátu zachovaním mechanických vlastností titánu a bioaktivity povlakovaného HA.

2.4.3 Metóda iónovej implantácie

V procese iónovej implantácie sa ióny urýchľujú na určitú energiu a smerujú na povrch cieľových materiálov tak, aby prenikli do substrátov do hĺbky niekoľkých stoviek nanometrov. Aj keď je tento proces výhodný z dôvodu dobrej reprodukovateľnosti a čistoty pre zdravotnícke pomôcky, je drahý a nevhodný pre pomôcky s komplikovanou geometriou. Iónová implantácia sa úspešne použila na ortopedické protézy na úpravu kovových povrchov a na zdravotnícke polyméry na zlepšenie biokompatibility (*Cui, 1999*). Ukázalo sa tiež, že je to účinný nástroj na získanie antikorozynej ocele obsahujúcej striebro vďaka presnej kontrole depozície atómov dopantu do substrátu a relatívne nízkej teplote spracovania (*Chen, 2013*).

2.4.4 Metóda TPS (Titanium Plasma Spray)

Techniky modifikácie povrchu plazmou, ako je plazmový nástrek (obrázok 9), plazmová polymerizácia a plazmová iónová implantácia a depozícia (PIII&D), sa ukázali ako ekonomické a účinné a už sa široko uplatňujú v biomedicínskom priemysle (Lu, 2012) (Moseke, 2011). Pracuje na základe prenášania tepelnej a kinetické energie medzi prúdom plazmy a nanášaným materiálom. V dôsledku vysokých teplôt prúdu plazmy a ochrannej atmosféry argónu je titánový prášok rýchlo roztopený a usmernený smerom k substrátu. Roztavené častice potom dopadajú na povrch substrátu a vytvárajú vrstvu s hrúbkou 30 až 40 μm . (Schoroeder, 1991).



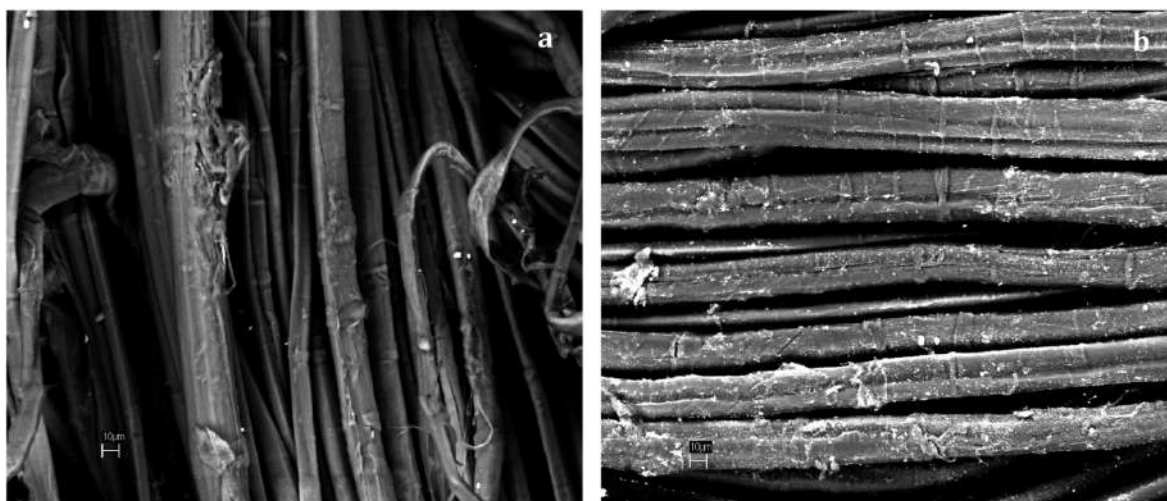
Obrázok 9: Detail povrchu titánu striekaného plazmovým sprejom (www.researchgate.net, 2021)

2.4.5 Metóda sol-gel

Metóda sol-gel je však sľubnou alternatívnou metódou na nanášanie antibakteriálnych povlakov prostredníctvom zachytávania rôznych organických a anorganických zlúčenín a biologicky dôležitých molekúl v rôznych matriciach (Thongsuriwong, 2013) (Gupta, 2008). Sol sa pripravuje z anorganických solí kovov alebo alkoxidov kovov zmiešaných s vodou a vzájomným rozpúšťadlom v prítomnosti katalyzátora kyseliny alebo zásady. Tenké vrstvy sa môžu nanášať na rôzne substráty ponorením, roztočením a striekaním. Počas transformácie roztoku na gél dochádza k hydrolýze a kondenzačným reakciám pričom sa roztok stáva tuhým a pórovitým alebo sieťovým. Ďalším sušením a tepelným spracovaním sa gél mení na husté keramické alebo sklenené častice (Gupta, 2008).

2.4.6 Metóda fotochemickej depozície

Sannino a kol. vyvinuli a patentovali účinnú technológiu na výrobu antibakteriálnych povrchov prostredníctvom fotochemickej depozície nanočastíc striebra na prírodné a syntetické substráty pre rôzne aplikácie. Stručne povedané, metóda je založená na nasledujúcich troch krokoch. Najprv sa pripraví impregnačný roztok striebra rozpustením dusičnanu strieborného ako prekursora kovového striebra v zmesi metanolu a vody, následne sa roztok striebra naniesie na povrch materiálu ponorením alebo rozprašovaním, potom sa vlhký materiál vystaví zdroju ultrafialového žiarenia, aby sa vyvolala fotoredukčná reakcia a syntéza t.j. nános častíc striebra na substrát *in situ*. Získané strieborné povlaky sa vyznačujú silnou priľnavosťou k povrchu materiálu a dlhodobou antimikrobiálnou účinnosťou preukázanou proti baktériám aj hubám. Obrázok 10 zobrazuje snímky skenovacieho elektrónového mikroskopu (SEM) striebrom neošetrených (obrázok 10a) a ošetrených (obrázok 10b) textilných substrátov získaných technológiou nanášania striebra, ktorú vyvinul Sannino a kol. Vzorka ošetrená striebrom bola podrobená niekoľkým pracím cyklom, aby sa preukázala trvanlivosť povlaku. Ako je jasne vidieť na obrázku 1b, dosiahlo sa homogénne rozloženie častíc striebra na prírodných vláknach a prítomnosť strieborného povlaku sa potvrdila aj po 10 prácich cykloch (*Paladini, 2015*).



Obrázok 10: obrázky znázorňujúce homogénne rozloženie častíc striebra nanesených na prírodný textilný substrát prostredníctvom fotochemickej reakcie *in situ* (b) v porovnaní s neupravenou vzorkou (a) (*Paladini, 2015*)

2.4.7 Laserové textúrovanie

Laserové textúrovanie topografie povrchu je najčastejšie používaný proces na vytváranie antimikrobiálnych povrchov. Vysokoenergetický lúč môže spôsobiť rôzne typy účinkov na povrch, od ohrevu po odparovanie materiálu v závislosti od výkonu lasera a ďalších parametrov. Preto je možné laserovú technológiu využiť na vytváranie špeciálnych štruktúr topografie s ultra-vysokou presnosťou, ktoré môžu podporovať antibakteriálne správanie. Laserovým textúrovaním môžu byť vytvorené rôzne antimikrobiálne povrchy ako napríklad; špice, nanopiláry, nanoihlice, samoorganizované štruktúry, mikropapily a LIPSS tieto patria medzi najzaujímavejšie vzory navrhnuté pre antimikrobiálne povrchy (*Lutey, 2018*) (*Jalil, 2020*) (*Wu, 2020*). Najmä LIPSS predstavujú sľubnú kategóriu štruktúr získaných zvyčajne po ožiarení lineárne polarizovanými fs-laserovými impulzmi, keď sa materiál pravidelne odparuje z povrchu v dôsledku rozptýlených povrchových vln, vytvárajúc štruktúry podobné nano-vlnkám (*Papa, 2022*). Hoci boli objavené v roku 1965 a ich význam v súvislosti s ich optickými, zmačavostnými a tribologickými vlastnosťami bol skúmaný viac ako 40 rokov (*Graf, 2020*), stali sa významnou výskumnou témou počas posledných dvoch desaťročí. LIPSS je možné generovať s takmer každým typom materiálu (*BONSE, 2020*), možno ich vytvárať pomocou rôznych typov laserov, ako sú IR alebo zelený laser, nakoľko nie sú obmedzené na fs-impulzy (*Papa, 2022*). Základnou požiadavkou na generovanie LIPSS je dosiahnutie ožiarenia pri relatívne nízkych fluenciách. Pri menších fluenciách laseru sa vyvíjajú malé guľovité štruktúry, zatiaľ čo pri vyšších fluenciách sa LIPSS vyvinú do štruktúr s periodickými drážkami, ktoré vznikajú prebytočnou abláciou, a výrazne vyššie fluencie môžu vytvoriť samoorganizovanú pórovitú štruktúru, pripomínajúcu nanovlákná (*Huang, 2022*). Okrem toho je možné, aby sa LIPSS vytvorené dlhším trvaním impulzov premietali na obrábaný povrch ako napríklad mikrodrážky (*Wan, 2022*).

2.4.8 Chemické obrábanie

Metódy leptania sú tiež účinné pri ošetrovaní povrchov implantátov. Tieto metódy sa delia na mokré alebo suché leptanie v závislosti na stave médií použitého na leptanie. Mokré metódy leptania využívajú kvapalné médiá na odstránenie vrstiev chemickými reakciami s jednou alebo zmesami kyselín či alkalických chemikálií. Účinnosť tohto procesu, ktorá sa posudzuje podľa rýchlosti leptania, závisí od rôznych parametrov (*Ramakrishnaiah, 2016*) (*Zahran, 2016*) (*Mandracci, 2016*).

Mokrú chemickú leptáciu je uznávanou metódou na modifikáciu povrchu s výraznými výsledkami v súvislosti s úpravou drsnosti povrchu (*Hasan, 2020*). Charakteristiky morfológie povrchu sa menia po leptaní, s vytváraním mikro-pórov a tvarov podobných mikro-časticiam (*Lei, 2018*) alebo iným formám mikrotextúry. Použité chemikálie môžu vyhladiť nepravidelnosti povrchu alebo očistiť povrch od nečistôt alebo oxidov (*Rosa, 2012*) (*Kurup, 2021*).

Okrem chemického leptania sa pre vytváranie antibakteriálnych povrchov využíva aj hydrotermálne (HT) leptanie, ktoré sa vykonáva pri zvýšených teplotách (*Lan, 2021*). Pri rôznych trvaniach hydrotermálneho leptania a rôznych leptadlách sa mikro-štruktúry vytvorené na povrchu môžu líšiť od poréznych nano-štruktúr po ihlovité a kužeľovité tvary (*Lee, 2022*) (*Bright, 2022*). Navyše je možné efektívne vytvárať rôzne povrchy na základe prirodzene sa vyskytujúcich vzorov, ako sú tie na krídlach kobyliek a vážok, so sľubnými antibakteriálnymi vlastnosťami, napríklad povrchy s mechanickou baktericídnou účinnosťou (*Bhadra, 2015*) (*Clainche, 2020*) (*Patil, 2021*). Mechanizmus eliminácie baktérií na povrchoch vyrobených hydrotermálnym leptaním sa pripisuje rezu bunkovej membrány ostrými nano-ihlicami, namiesto redukcie príľnavosti baktérií, čo sa dosahuje inými metódami (*Clainche, 2020*).

Plazmové leptanie je suchá leptacia technika, používaná na nanometrovú výrobu rôznych štruktúr a vytváranie nanopaternov na širokom spektre materiálov s ultravysokou presnosťou, blížiacou sa 10 nm (*Banna, 2012*) (*He, 2013*) (*Puliyalil, 2016*). Počas plazmového leptania dochádza ku kombinácii chemických a fyzikálnych javov, keďže niektoré reaktívne chemické častice sa difundujú plazmou a potom reagujú s materiálmí substrátu, na ktoré sú absorbované, spotrebúvajúc materiál (*HE, 2013*). Plazmové leptanie poskytuje vysokú účinnosť, rovnomernosť, anizotropiu a zanedbateľné poškodenie povrchu (*Donnelly, 2013*) (*Economou, 2014*).

2.4.9 Brúsenie

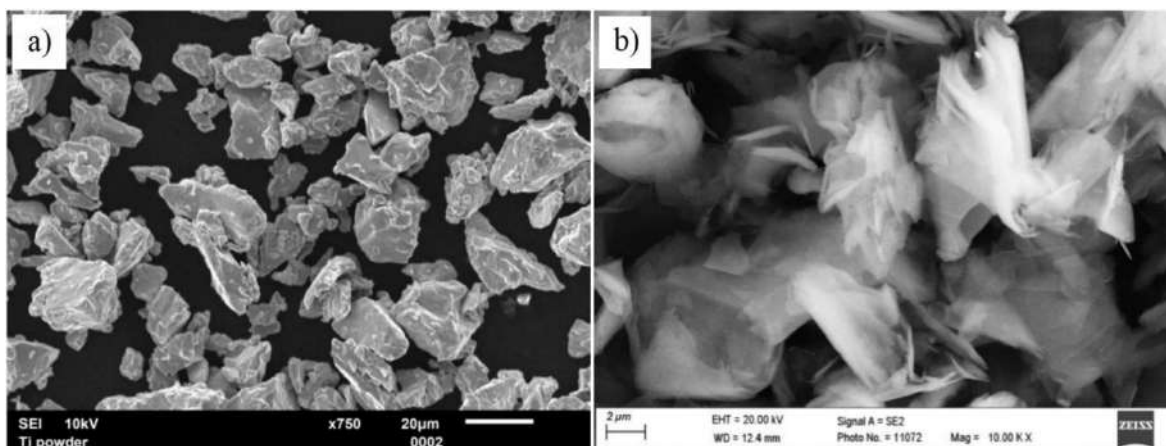
Tradičné procesy na dosahovanie vysokokvalitných povrchov zahŕňajú procesy s pevnými brúsivami ako je brúsenie, leštenie a politúra, alebo s voľnými brúsivami, ako je pieskovanie (*Zhong, 2020*). Tieto špecializované procesy môžu dosiahnuť veľmi nízku drsnosť v závislosti od veľkosti častíc a podmienok procesu (*Zhong, 2008*). Konvenčné brúsenie, leštenie a politúra majú spoločné charakteristiky v tom, že všetky zahŕňajú médium, ku ktorému sú prichytené brúsne zrná. Brúsené povrchy môžu dosiahnuť submikrónovú drsnosť povrchu, zatiaľ čo kvalita jemne leštených povrchov je podstatne nižšia, približujúca sa úrovni nanometrov (*Lu, 2020*) (*Zhang, 2022*). Pieskovanie zahŕňa proces úberu povrchu prúdom abrazívnych častíc rôznych veľkostí s vysokou tvrdosťou, ako je Al_2O_3 alebo granát, pri relatívne vysokých tlakoch presahujúcich 1–10 MPa. Pieskované povrchy sú považované za rovnomernejšie opracované než brúsené povrchy a je možné ich ľahko aplikovať aj na nepravidelne tvarovaných povrchoch (*Rudawska, 2016*).

3 ANALÝZA VPLYVU PARAMETROV LASEROVEJ MODIFIKÁCIE TI-GRAFITOVÉHO KOMPOZITU NA JEHO ANTIBAKTERIÁLNE VLASTNOSTI

Cieľom skúmania v praktickej časti diplomovej práce je zistiť vplyv hustoty textúrovania povrchu na jeho zmáčavosť a antibakteriálne vlastnosti. Experimentálny Ti-C kompozitný materiál je vyrobený technológiou práškovej metalurgie. Textúrovanie povrchu sa vykonáva prostredníctvom laserového zväzku na obrábacom stroji Lasertec 80 Shape. Tento stroj sa nachádza v priestoroch Materiálovotechnologickej fakulty v Trnave, konkrétne v centre excelentnosti 5-osového obrábania. Z experimentálneho materiálu sa vyhotovili 4 vzorky. Všetky povrchy týchto vzoriek sú obrábané bez zmeny vstupných parametrov. Vzor textúrovaný do povrchu materiálu pripomína mriežku alebo šachovnicu. Rozdiel pri obrábaní jednotlivých povrchov je v hustote vzorovania. Na vyrobených povrchoch je následne skúmaná zmáčavosť povrchu prostredníctvom zisťovania kontaktného uhlu na zariadení See System od spoločnosti Advex Instruments štruktúra povrchu pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu Solaris FIB-SEM od spoločnosti Tescan.

3.1 Experimentálny materiál

Materiál zvolený pre tento experiment je titánový kompozit vyrobený z CP HDH hydrid dehydridu titánového prášku s 15% podielom grafitových vločiek. Zrná titánového prášku nepresahujú veľkosť 32 μm a vyznačujú sa ostrými hranami (11a). Grafitové vločky znázornené na obrázku 11b majú priemernú veľkosť 16 μm , ich čistota dosahovala hranicu 99,9%.



Obrázok 11 SEM analýza a) HDH Ti prášok b) grafitové vločky (Šugár et al. 2020)

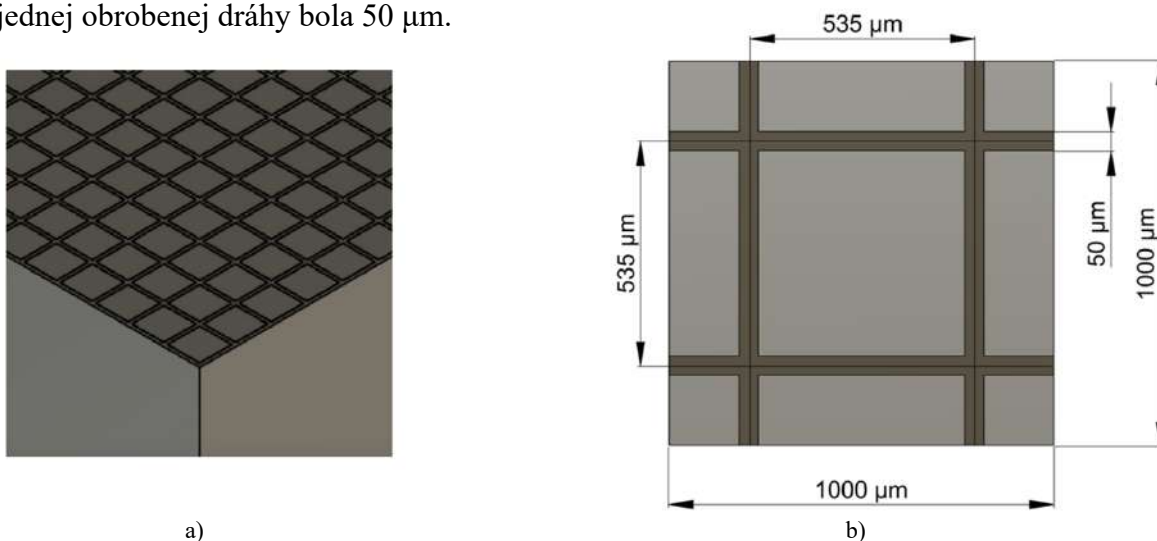
Výroba materiálu pozostávala zo zhutnenia titánového prášku izostatickým lisovaním za studena a následnom horúcom lisovaní vo vákuu pri teplote 450 °C a pod tlakom 500 MPa.

Výsledná hustota vyrobeného materiálu bola v rozsahu 4,1 až 4,15 g.cm⁻³ a pórovitosť bola na úrovni 2,44%. Nakoľko tento materiál bol opísaný ako lacnejšia náhrada čistého titánu na výrobu komponentov dentálnych implantátov, z toho dôvodu bola zvolená nižšia teplota horúceho lisovania na základe faktu, že pri vyšších teplotách sa v objeme už tvoria pre ľudský organizmus nepriaznivé karbidy a fázy (Šugár *et al.* 2020).

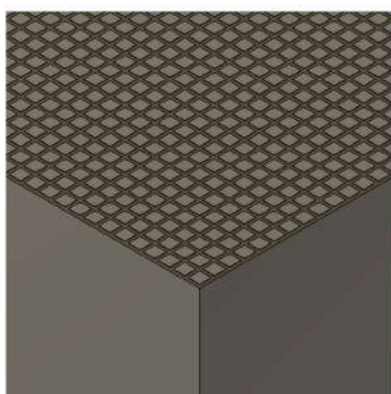
3.2 Experimentálne vzorky

Vzorky použité pre tento experiment boli vyrobené z Ti-C kompozitu práškovou metalurgiou z titánového prášku (85% obj.) a grafitových vločiek (15% obj.) pričom veľkosť titánových zŕn nepresahovala 32 μm a priemerná veľkosť grafitových vločiek bola 16 μm. Následne sa materiál rezal na metalurgickej píle a povrchy sa pred obrábaním brúsili brúsnym papierom SIC 1200. Vzorky mali tvar štvorca s dĺžkou strany 7 mm a výškou 5 mm. Ukážku textúrovaných povrchov je možné pozorovať na obrázkoch 12 až 15. Ukážky boli vytvárané v programe Fusion 360. Konečná príprava spočívala v umiestnení vzoriek do ultrazvukovej čističky a po dobu 15 minút sa čistili v denaturalizovanom liehu.

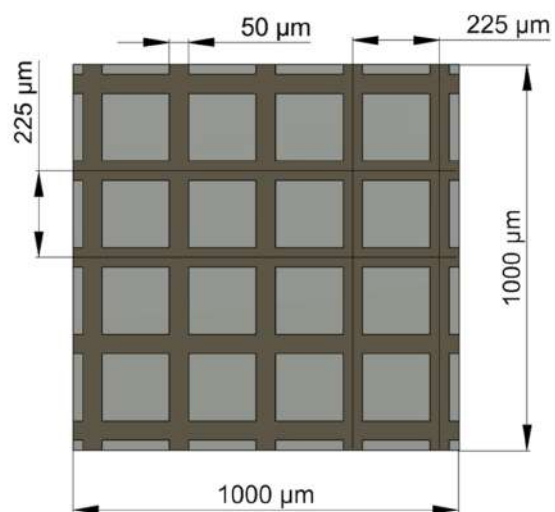
Laserom boli obrobené 4 experimentálne povrchy, pričom nastavenie laserového zväzku bolo konštantné. Menila sa percentuálna hodnota obrobenej plochy. Vytváraná textúra pripomínala mriežku alebo šachovnicu. Vzorka číslo 1 mala obrobených 20 % plochy. Vzorka číslo 2 mala obrobených 40 % plochy. Vzorka číslo 3 mala obrobených 60 % plochy. Vzorka číslo 4 mala obrobených 80 % plochy. Priemer laserového zväzku a teda aj hrúbka jednej obrobenej dráhy bola 50 μm.



Obrázok 12 Vzorka S20% a) náhľad modelu, b) detail textúry s dôležitými kótami

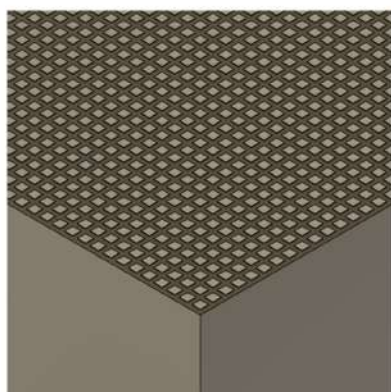


a)

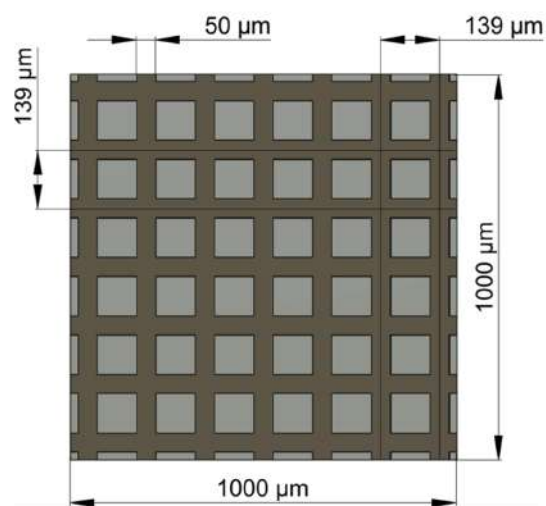


b)

Obrázok 13 Vzorka S40% a) náhľad modelu, b) detail textúry s dôležitými kótami

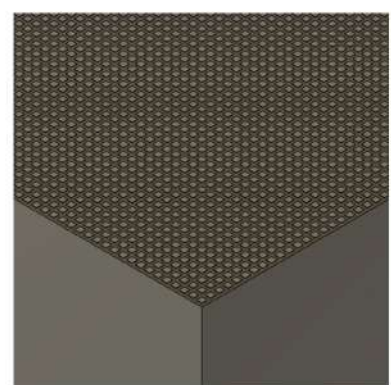


a)

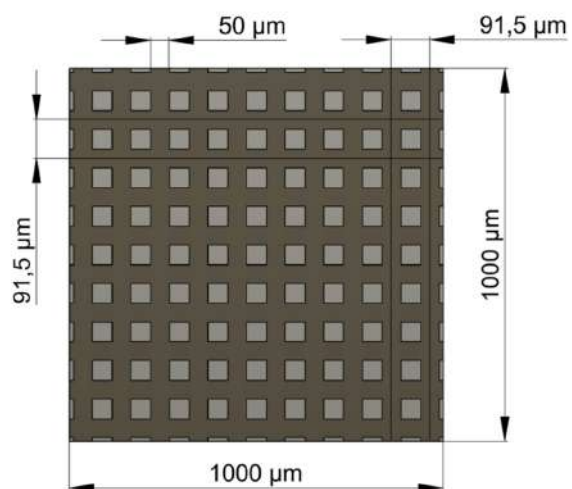


b)

Obrázok 14 Vzorka S60% a) náhľad modelu, b) detail textúry s dôležitými kótami



a)



b)

Obrázok 15 Vzorka S80% a) náhľad modelu, b) detail textúry s dôležitými kótami

3.3 Použité zariadenia

3.3.1 Lasertec 80 Shape

Obrábanie experimentálnych povrchov sa uskutočnilo na 5-osovom obrábacom centre Lasertec 80 Shape od spoločnosti DMG MORI. Toto zariadenie je určené na štruktúrovanie a gravírovanie povrchov. Nachádza sa v priestoroch Materiálovotechnologickej fakulty STU so sídlom v Trnave. Jeho technické parametre sú uvedené v tabuľke číslo 4. Fotografia stroja je na obrázku číslo 16.

Tabuľka 4 Parametre Lasertec 80 Shape (DMG MORI, 2018)

Pracovný priestor	
Os X	800 mm
Os y	500 mm
Os Z	700 mm
Veľkosť stola (3 osi)	900 x 600 mm
Zrýchlenie	1,2g
Maximálne zaťaženie stola (3 osi)	200 kg
Naklonenie (os B)	100-150°
Rozsah otáčania (os C)	360°
Veľkosť stola (5 osi)	Φ200/400 mm
Maximálne zaťaženie stola (5 osi)	14/40 kg
Parametre laseru	
Typ laserového zariadenia	Vláknový
Výkon lasera	100/200 W
Trvanie pulzu	120 ms
Priemer spotu	50 μm
Rozsah pulzných frekvencií	20 až 100 kHz
Pulzná energia	0,1 až 1 mJ
Parameter kvality zväzku	1,47

Zariadenie disponuje nanosekundovým vláknovým ytterbiom dopovaným laserom s maximálnym výkonom 100 W, ktorý pracuje na vlnovej dĺžke 1064 nm. O pohyb tohto zariadenia v osi X a Y sa starajú dva lineárne integrované pohony. Presné a precízne nastavenie a orientovanie sa na obrábanom povrchu sa stará CCD kamera a 3D meracia sonda (DMG MORI, 2018).



Obrázok 16 Lasertec 80 Shape od spoločnosti DMG MORI

3.3.2 Tescan Solaris FIB-SEM

Solaris FIB-SEM od spoločnosti Tescan (obrázok 17) je vysoko výkonný hybridný mikroskop, ktorý kombinuje iontový mikroskop s emisiou elektrónov (FIB) a skenovací elektrónový mikroskop (SEM). Toto zariadenie umožňuje vysoko presné a detailné zobrazovanie povrchov a vnútorných štruktúr vzoriek na mikroskopickej úrovni.

FIB časť umožňuje presné odstraňovanie materiálu pomocou iónovej abrázie. Je schopná vykonávať vysoko presné gravírovanie, strihanie a deponovanie materiálu.

SEM časť poskytuje zobrazovanie povrchových štruktúr a morfológií vzoriek vo veľmi vysokom rozlíšení a citlivosťou. Je vybavený rôznymi typmi detektorov, ako je sekundárny elektrónový detektor (SE), odrazený elektrónový detektor (BSE) a rôzne iné, ktoré umožňujú získavanie informácií o rôznych vlastnostiach štruktúrach vzoriek.

SEM ponúka veľké zväčšenie obrazu, to umožňuje podrobnejšie analyzovanie mikroskopických štruktúr a detailov vzoriek. Taktiež funkcia s názvom stigmatizácia zaisťuje maximálnu ostrosť a čistotu obrazu tým, že minimalizuje odchýlky alebo skreslenia, ktoré vedú k deformáciám obrazu (Tescan, 2024).

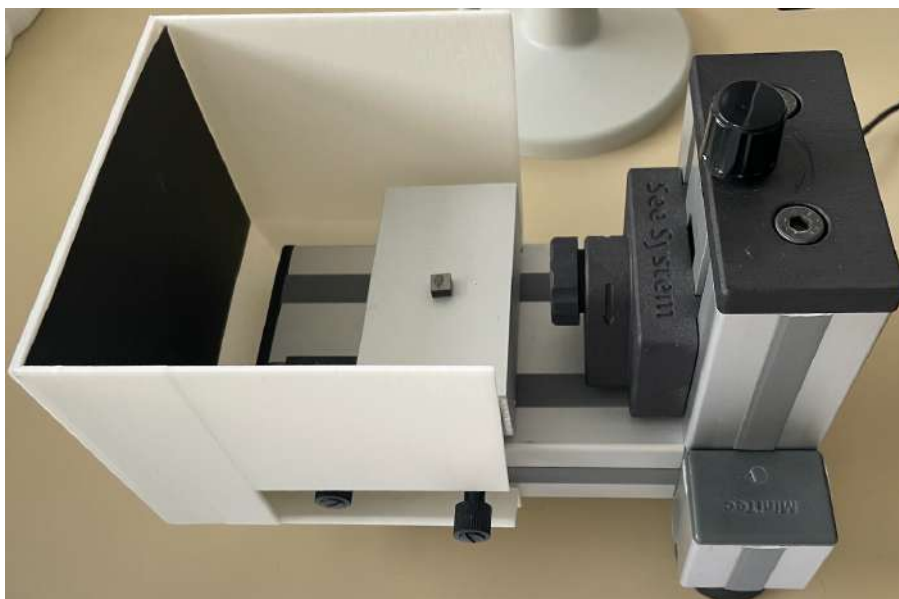


Obrázok 17 Tescan Solaris FIB-SEM (Tescan, 2024)

3.3.3 See system

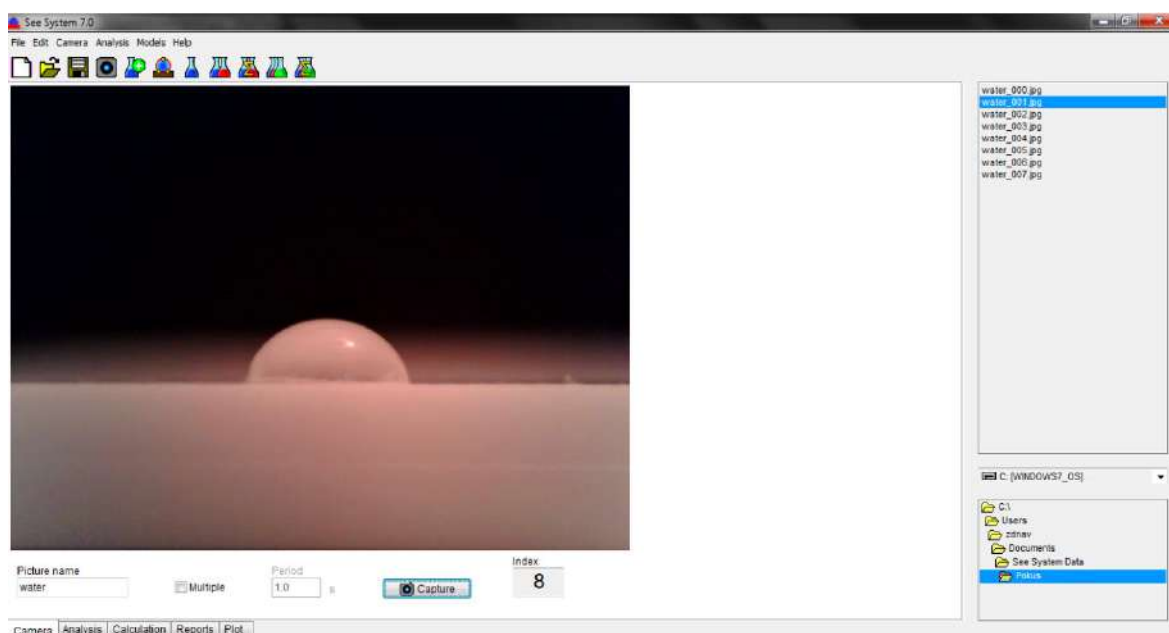
See System (Surface Energy Evaluation System) vyobrazený na obrázku číslo 18 je prenosný, počítačom ovládaný prístroj určený predovšetkým na meranie kontaktného uhla a povrchovej energie. Skladá sa z odolného hliníkového tela, farebnej USB 2.0 kamery pohyblivej vo vertikálnom smere a 2D horizontálne pohyblivého stolíka pre vzorky. Dodávaný softvér zabezpečuje všetky operácie: fotografovanie kvapky, analýzu profilu kvapky, stanovenie kontaktného uhla a výpočet povrchovej energie na základe rôznych výpočtových modelov (obrázok 19).

Meranie kontaktného uhla je možné ľahko vykonať určením uhla, ktorý zvierajú tekutina vedúca na rozhraní kvapky (kvapalina-vzduch) v mieste jej dotyku s pevným povrchom. Kontaktný uhol sediacej kvapky je definovaný mechanickou rovnováhou troch medzifázových napätí: pevná látka - para, pevná látka - kvapalina a kvapalina - para.



Obrázok 18 Zariadenie na meranie uhlu zmáčavosti a povrchovej energie See System

Na dosiahnutie relevantných hodnôt kontaktných uhlov je potrebné definovať a dodržiavať štandardné podmienky počas merania. Kvapka by mala byť čo najmenšia, aby bola čo najmenej ovplyvnená gravitáciou (ktorá by mohla narušiť jej sférický tvar). Meranie môže byť ovplyvnené parametrami ako je teplota, veľkosť a objem kvapky, hustota kvapaliny, gravitácia, kvalita povrchu, príprava povrchu, spôsob umiestnenia kvapky, vplyv okolia kvapky, odparovanie, adsorpcia a absorpcia, čiastočne rozpustný povrch atď.



Obrázok 19 Softvérové rozhranie See System

Mimo iného See System umožňuje aj záznam časového vývoja kvapky, ktorý je zásadný najmä v prípade zmáčavých materiálov. Umožňuje to štúdium časového vývoja kontaktného uhla (*Advex Instruments, 2019*).

3.3.4 Jednokanálová pipeta DISCOVERY PRO

Pri experimente sa na zisťovanie kontaktného uhlu a povrchovej energie použila jedna kvapalina. Bola ňou deionizovaná voda. Na nanášanie kvapalín na povrchy vzoriek sa použila laboratórna jednokanálová pipeta DISCOVERY PRO (obrázok 20). Okrem príjemného ergonomického uchopenia a pohodlia ponúka pipeta DISCOVERY PRO rýchle a ľahké nastavenie objemu aj pri použití v rukaviciach, veľký 4-miestny displej a možnosť uzamykania objemu od 5 do 10 μl (*Molchem, 2024*).



Obrázok 20 Jednokanálová pipeta DISCOVERY PRO

3.4 Podmienky a spôsob obrábania

Vzorky, na ktorých sa vykonával experiment boli obrábané laserovým zväzkom s priemerom spotu 50 μm . Stratégia použitá pri obrábaní sa nazýva hatching (obrázok 21). Táto stratégia spočíva v tom, že laserový zväzok opakuje dráhy v jednom smere. V tejto práci laser obrobil 5 vrstiev v jednom smere, následne sa zmenil smer obrábania a opracovalo sa ďalších 5 vrstiev. Vzďialenosť pulzov v transversálnom smere D_T sa kvôli meniacej sa hustote textúrovania menila. Vzďialenosť spotov v laterálnom smere bola konštantná a to 50 μm . Výkon lasera bol konštantný pre všetky vzorky 4 W, frekvencia bola tak isto konštantná 20 kHz a rýchlosť skenovania bola tiež pre všetky vzorky rovnaká a to 1000 mm.s^{-1} . Presné parametre obrábania vzoriek je uvedené v tabuľke 5.

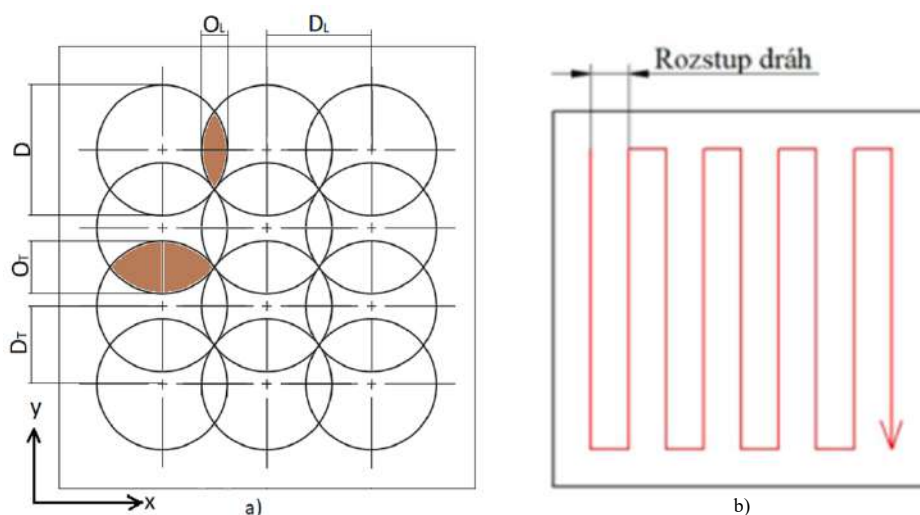
Tabuľka 5 Nastavenie laserového zväzku a podmienky obrábania vzoriek

Vzorka	P [W]	f [kHz]	v_s [mm.s ⁻¹]	D_L [μm]	D_T [μm]	O_L [%]	O_T [%]	E_p [mJ]	Stratégia [-]
S20	4	20	1000	50	535	0	-970	0,2	H
S40					225		-350		
S60					139		-178		
S80					91,5		-83		

Rozstupy medzi jednotlivými dráhami, po ktorých prechádzal laserový zväzok sa dopočítali tak, aby percentuálny podiel obrobenej plochy sa čo najviac blížil k hodnotám 20%, 40%, 60% a 80%. Nakoľko nebolo možné dosiahnuť absolútne presné hodnoty, najväčšia odchýlka činila menej ako 0,5%. Vypočítané rozstupy sú udané v tabuľke číslo 6.

Tabuľka 6 Veľkosti rozstupov pri 20, 40, 60, 80% hustote textúrovania

Vzorka	Rozstup dráh (μm)
S20%	535
S40%	225
S60%	139
S80%	91,5



Obrázok 21 a) Schematické znázornenie stôp laserového zväzku, kde D predstavuje priemer zväzku, D_T a D_L znázorňuje priečne a pozdĺžne posunutie laserového spotu, O_L – pozdĺžne a O_T – priečne prekrytie b) Schéma stratégie pohybu laserového zväzku v procese mikroobrábania

Posunutie laserového zväzku v smere jeho pohybu v prípade vzorky s 80% obrobenej plochy je možné vypočítať podľa vzťahu 1.

$$D_L = \frac{V_s}{f} \quad (6)$$

$$D_L = 1000 / 20000$$

$$D_L = 50 \text{ } \mu\text{m}$$

Počet pulzov, ktoré sú sústredené na jedno miesto pre jednu vrstvu v prípade vzorky s 80% obrobenej plochy sa dá vypočítať podľa vzťahu 2 (Šugár *et al.*, 2020).

$$N = \frac{D}{D_L} \cdot \frac{D}{D_T} \quad (7)$$

$$N = 50 / 50 \cdot 50 / 91,5$$

$$N = 0,55$$

Celková energia odovzdaná v mieste pôsobenia laserového zväzku pre jednu vrstvu v prípade vzorky s 80% obrobenej plochy sa vypočíta zo vzťahu 3 (Šugár *et al.*, 2020).

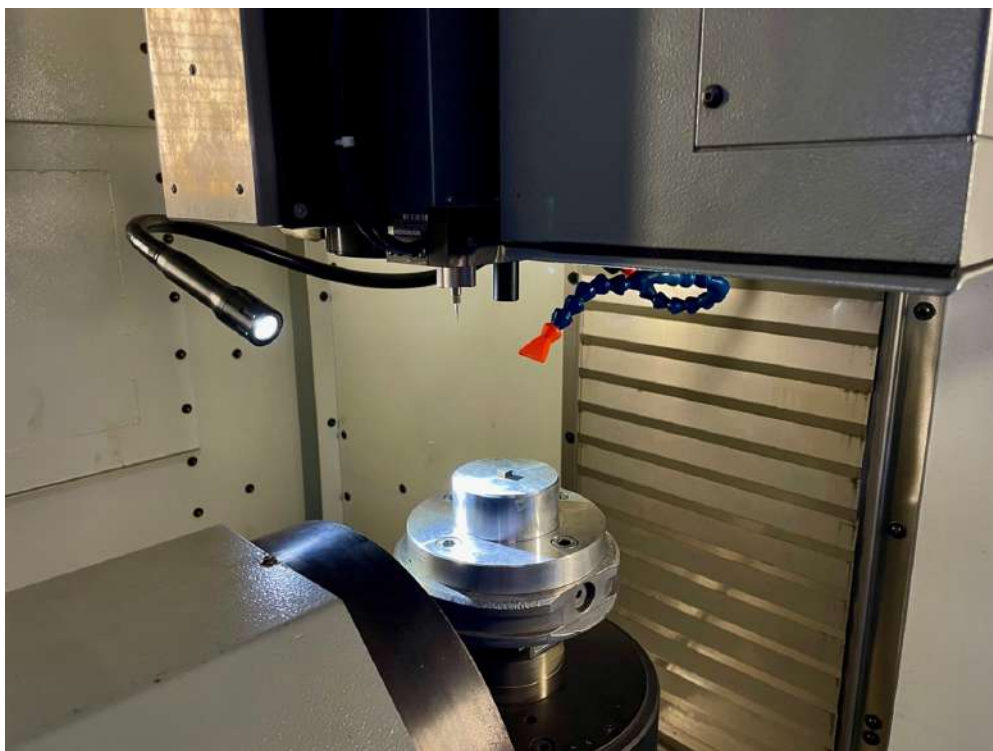
$$E_T = E_P \cdot N \quad (8)$$

$$E_P = 0,0002 \text{ J} = 0,9 \text{ mJ}$$

$$E_T = 0,2 \cdot 0,55 = 0,11 \text{ mJ}$$

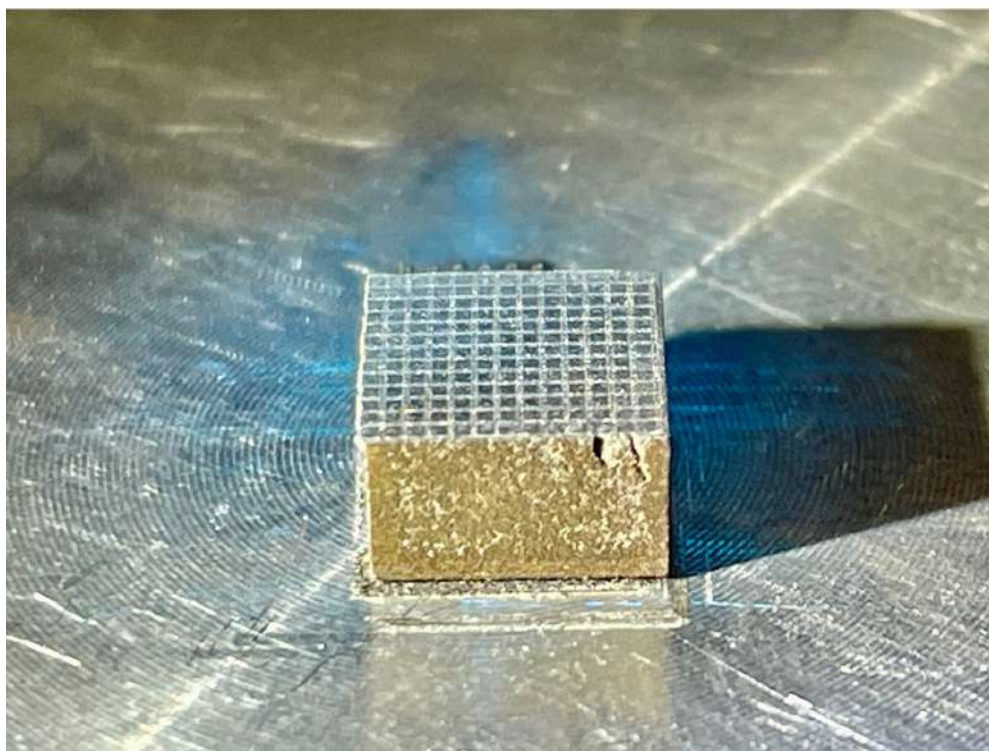
Pre jednu vrstvu je celková energia odovzdaná v mieste pôsobenia laserového zväzku pre vzorku s 80% obrobenej plochy 0,11 mJ.

Po nastavení obrábacích parametrov laserového zväzku a vypočítaní rozostupov dráh sa vzorky umiestnili na stôl obrábacieho zariadenia (obrázok 22). Aby sa zamedzilo nechcenému pohybu počas obrábania, každá vzorka sa na stôl prilepila obojstrannou lepiacou páskou. Pomocou CCD kamery a ovládacieho panelu stroju sa našiel okraj vzorky a započal proces obrábania v prvom smere. Po obrobení 5 vrstiev sa zmenil smer obrábania laserového zväzku a celý proces sa zopakoval.



Obrázok 22 Obrábací stôl zariadenia Lasertec 80 Shape

Výsledkom obrábania boli 4 vzorky so špecifickými hustotami textúrovania vytvorených na povrchu. Na obrázku číslo 23 je vyobrazená vzorka s 20% podielom obrobenej plochy ihneď po obrábaní.

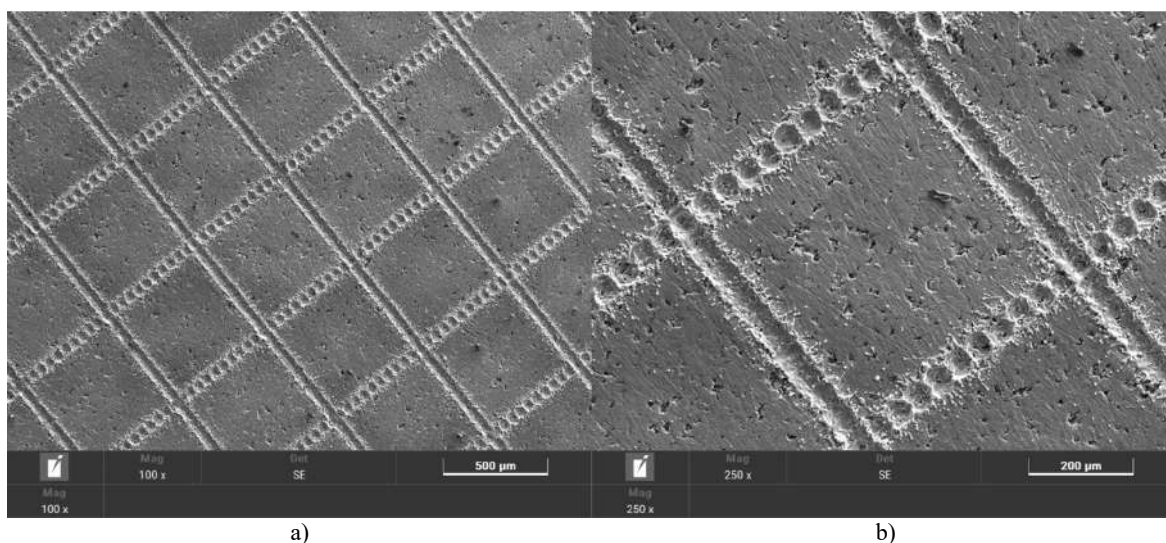


Obrázok 23 Ti-C vzorka s 20% hustotou textúrovania povrchu

Vzorky sa následne uschovali v ochranných igelitových vreckách a po dobu 30 dní podliehali procesu starnutia. To z toho dôvodu, že titán viaže na svoj povrch rôzne oxidy z okolitej atmosféry. Takže vykonávanie ďalších meraní ihneď po obrábaní, ktoré by sa týkali zrnitosti a iných povrchových vlastností by nebolo smerodajné a výsledky by sa nemuseli zhodovať s realitou.

3.5 Snímanie štruktúr pomocou Tascan Solaris FIB-SEM

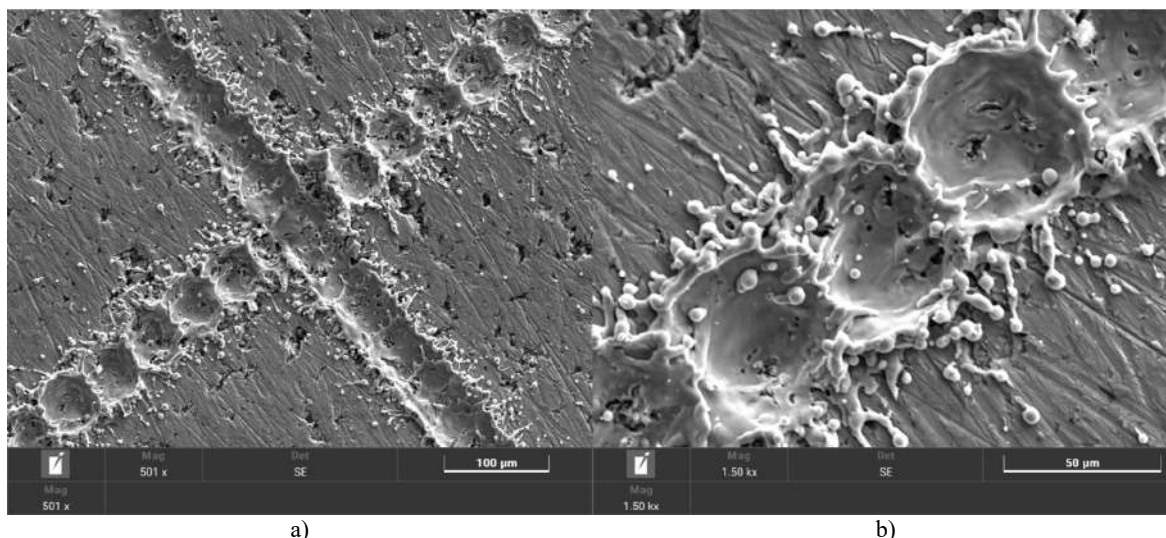
Počas procesu starnutia titánových vzoriek, kedy by povrchy pri meraní kontaktného uhla ešte mohli vykazovať iné správanie ako po nadobudnutí oxidačnej vrstvy pôsobením okolitej atmosféry sa vykonalo snímanie povrchových štruktúr prostredníctvom elektrónového skenovacieho mikroskopu Solaris FIB-SEM. Elektrónový mikroskop vytvoril pre každú vzorku sériu snímok so 100, 250, 500 a 1500 násobným priblížením. Mikroskop bol nastavený v režime SE (secondary electron), čo znamená, že fotografie vyhotovoval na princípe spätne odrazených elektrónov. Na obrázkoch 24 až 28 je možné pozorovať jednotlivé obrobené povrchy.



a) b)
Obrázok 24 Vzorka S20% v a) 100 x priblížení, b) 250 x priblížení

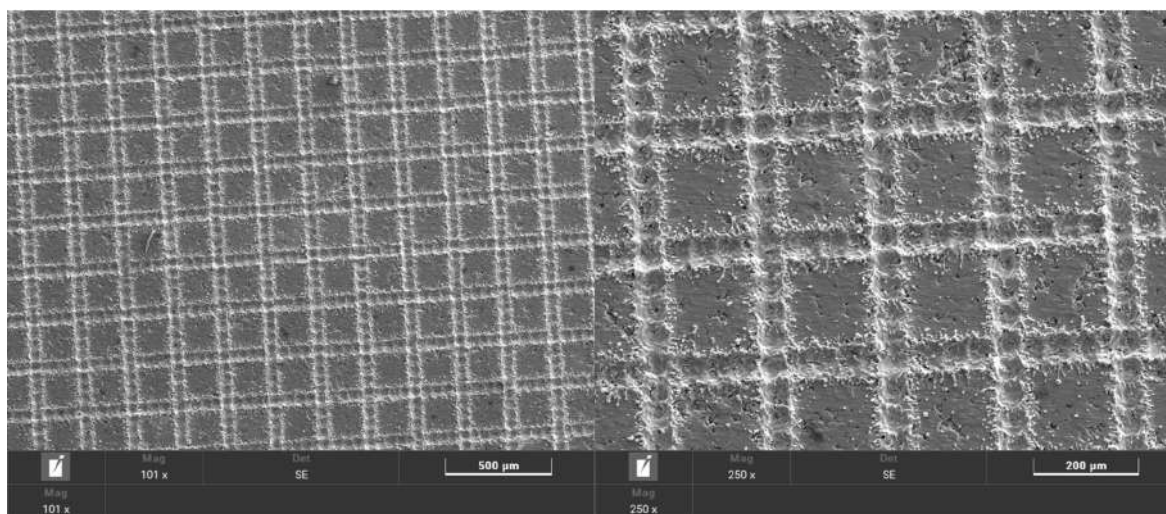
Prvá vec, ktorú môžeme pozorovať už pri obrázku 24 a) pri vzorke S20% je, že obrobená dráha v jednom smere je plynulá a v druhom smere je vytvorená jamkami. Tento nevysvetliteľný jav vznikol náhodne – stochastickým správaním stroja pri ručnom programovaní, nakoľko ostatné vzorky nevykazovali nič podobné a nastavenie stroja sa nemenilo ani v jednom prípade.

Jediný údaj, ktorý sa zmenil bol smer obrábania laserového zväzku z osi X na os Y. Ďalším poznatkom môže byť, že experimentálny materiál je vo veľkej miere pórovitý. Veľmi zreteľne to môžeme pozorovať na obrázku 24 b). Pórovitosť má vplyv na oseointegráciu a prichytávanie buniek a živých tkanív na povrch implantátu.



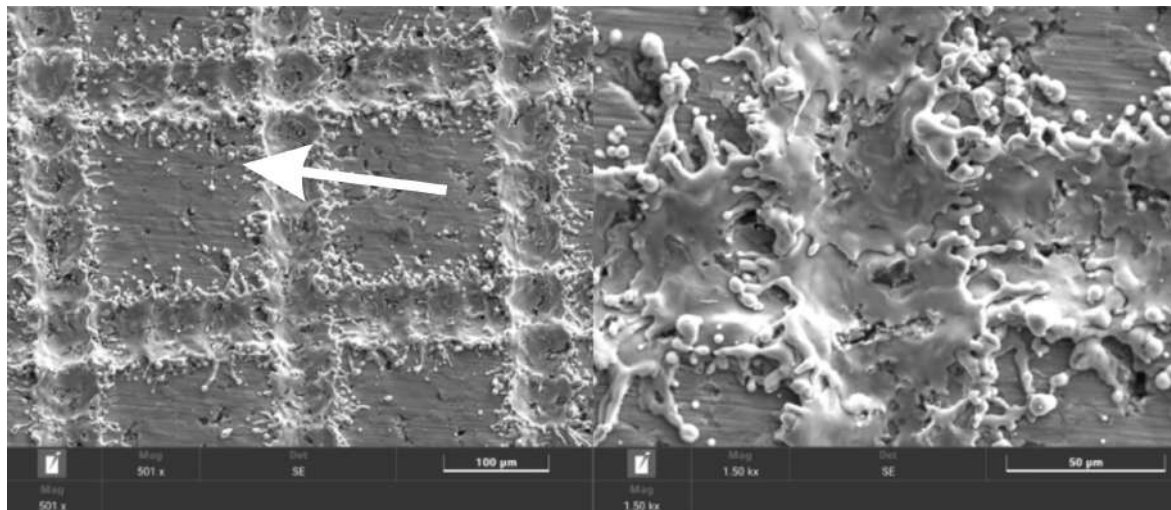
a) b)
Obrázok 25 Vzorka S20% v a) 500 x priblížení, b) 1500 x priblížení

Na obrázkoch 25 a) a b) je možné vidieť akým spôsobom sa materiál povrchu obrábal, taval sa a tuhol. Je možné konštatovať, že istý podiel obrobeného materiálu sa odparil a zvyšok sa rozprskol do okolia spotu, ktorým prechádzal laserový zväzok. Tam materiál následne stuhol vo forme podobnej guľôčkam či kvapiek. Tieto vzniknuté elementy môžu mať výrazný vplyv na zmáčavosť a antibakteriálne správanie povrchu.

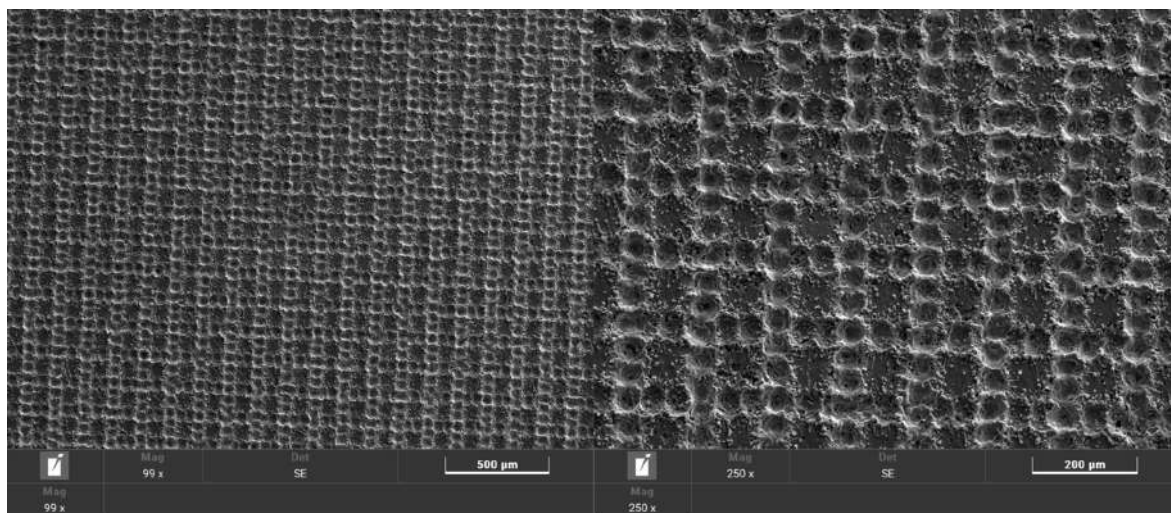


a) b)
Obrázok 26 Vzorka S40% v a) 100 x priblížení, b) 250 x priblížení

Na obrázku 26 pri povrchu S40% začína stúpať hustota textúrovania. Pri obrázku 27a môžeme vidieť, že podiel rozprsknutého materiálu vo forme guľôčok sa zvyšuje. Avšak tento jav nebol cieľom obrábania.

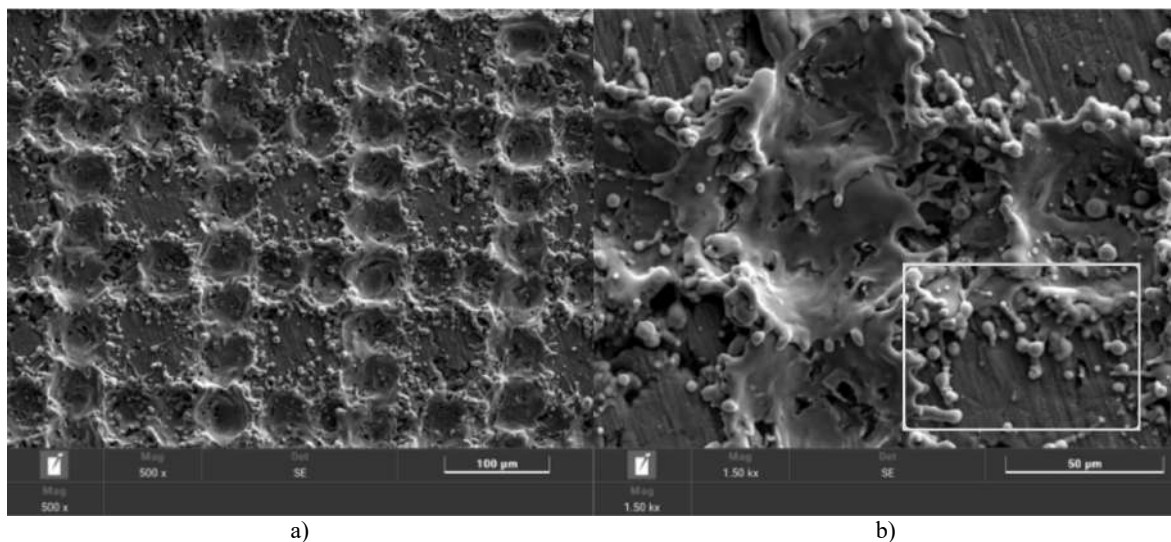


a) b)
Obrázok 27 Vzorka S40% v a) 500 x priblížení, b) 1500 x priblížení



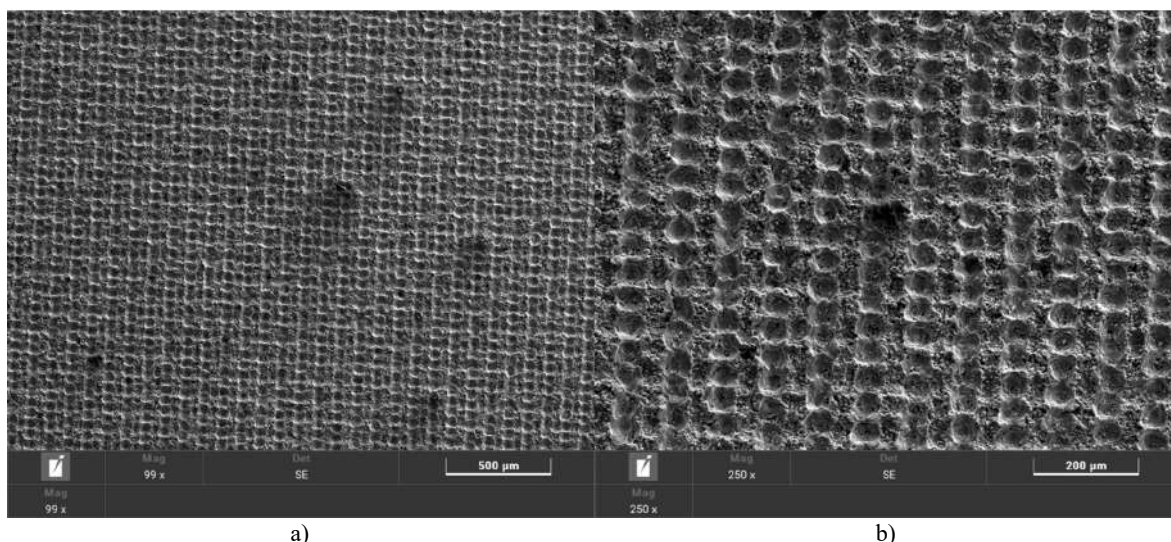
a) b)
Obrázok 28 Vzorka S60% v a) 100 x priblížení, b) 250 x priblížení

Obrázok 28a zobrazuje snímku vzorky S60% pri 100 násobnom zväčšení. Rozostupy sa oproti S40% značne zmenšili. Na obrázku 28b je stále možné pozorovať miesta, ktoré neboli zasiahnuté laserovým zväzkom. Avšak už aj pri 250 násobnom priblížení je vidieť, že rozprsknutý materiál stále viac zasahuje do týchto neobrobených miest.



Obrázok 29 Vzorka S60% v a) 500 x priblížení, b) 1500 x priblížení

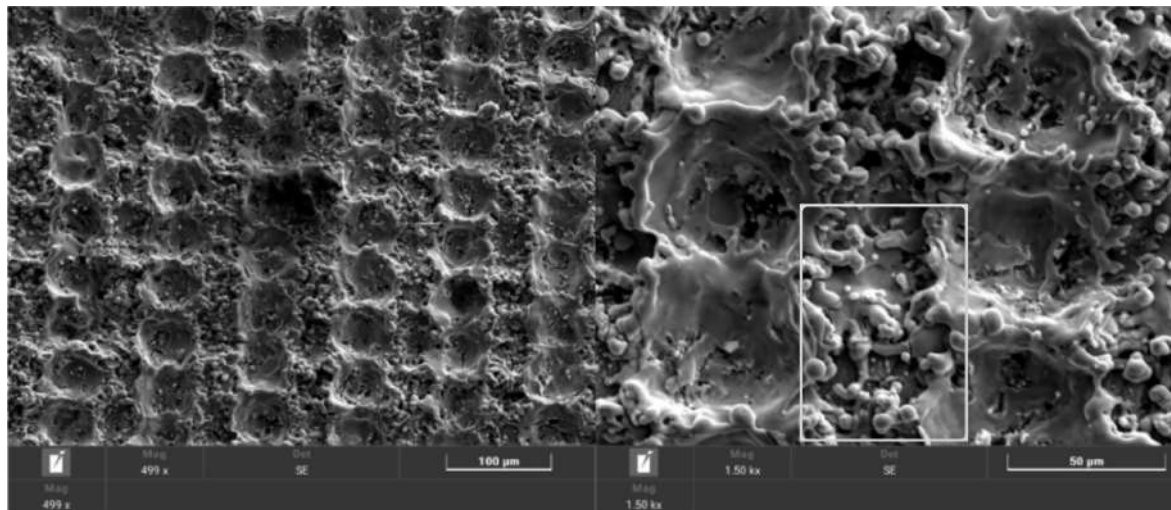
Na obrázku 29a už detailne vidno, že rozprsknutý materiál pokrýva značnú časť neobrobených plôch. Tento efekt nebol žiadúci, avšak použité obrábacie zariadenie disponovalo nanosekundovým vláknovým laserom. Efekt rozprsknutia materiálu by sa dal eliminovať použitím laseru s kratším pôsobením pulzov, napríklad pri použití femtosekundových laserov, ktoré majú schopnosť presného a jemného ovládania obrábacieho procesu bez vzniku nežiaduceho rozprašovania materiálu.



Obrázok 30 Vzorka S80% v a) 100 x priblížení, b) 250 x priblížení

Na vzorke S80% pri 100 násobnom priblížení (obrázok 30a) je už nemožné pozorovať neobrobené časti. Táto štruktúra pripomína kompletne obrobený povrch. Na obrázku 30b si môžeme všimnúť, že z nášho pohľadu horizontálne šrafovanie už nie je takmer viditeľné. Dôvodom môže byť zvolená stratégia obrábania nazývaná hatching.

Ako už bolo spomínané v kapitole s podmienkami obrábania, obrábalo sa 2-krát po 5 vrstiev, raz v smere X a raz v smere Y. Nakoľko boli rozostupy medzi dráhami 91,5 μm , rozprášený materiál vo forme kvapiek takmer úplne prekryl spoty v druhej osi.



a) b)
Obrázok 31 Vzorka S80% v a) 500 x priblížení, b) 1500 x priblížení

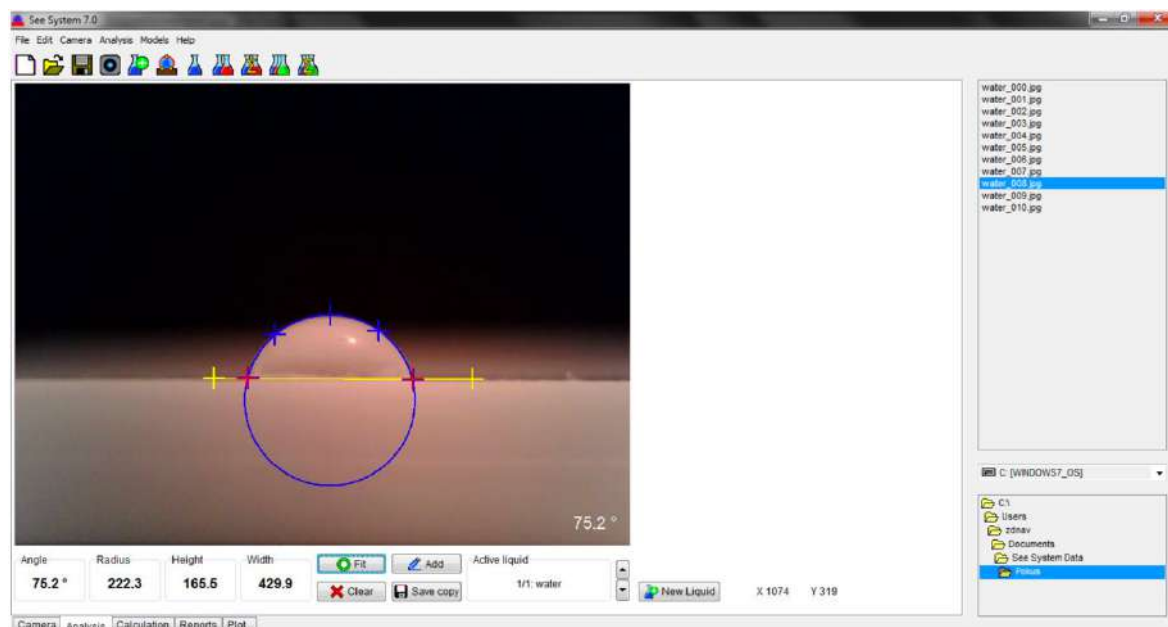
Pri poslednom páre snímok na obrázku 31 je zreteľne vidieť, že časti neobrobenej plochy, ktoré mali tvoriť 20% povrchu už nie je možné pozorovať. Je to z toho dôvodu, že kvapky vyprsknuté z miesta obrobeneho spotu dopadali mnohokrát do vzdialenosti väčšej ako 50 μm . Neobrobené plochy pri vzorke S80% nepresahovali veľkosť jednej strany ani 42 μm , takže tieto miesta boli kompletne zaprášené roztaveným a následne stuhnutým materiálom.

3.6 Meranie kontaktného uhla

Ako prvý sa meral kontaktný uhol sediacej kvapky na zariadení See System. Príprava na meranie pozostávala z očistenia experimentálnych povrchov, umiestnenia vzoriek na stolček stroju, posunutia stolčeku tak, aby bolo možné na CCD kamere pozorovať vzorku, následne sa vo vertikálnom smere nastavila výška kamery tak, aby povrch vzorky bol v strede obrazovky a nakoniec sa priblížením a oddialením kamery zaostril obraz tak, aby vzorka na obrazovke nebola rozmazaná.

Následne sa pomocou jednokanálovej pipety DISCOVERY PRO na povrch vzorky naniesla kvapka deionizovanej vody o objeme 5 μl . Po nanesení kvapky na povrch bolo nutné počkať približne 10 sekúnd aby si kvapka dobre sadla.

Počas čakania sa ešte raz zaostrila kamera tak, aby bol obrys sediacej kvapky čo najlepšie viditeľný. Po uplynutí 10 sekúnd sa vytvorila pomocou softvéru See System snímka povrchu s kvapkou. Najskôr sa táto snímka pomenovala podľa príslušnej vzorky, následne sa otvorila v záložke analýza a tam sa manuálne pomocou klávesových skratiek a myši vytvoril fit profilu kvapky, ktorý možno vidieť na obrázku 32.



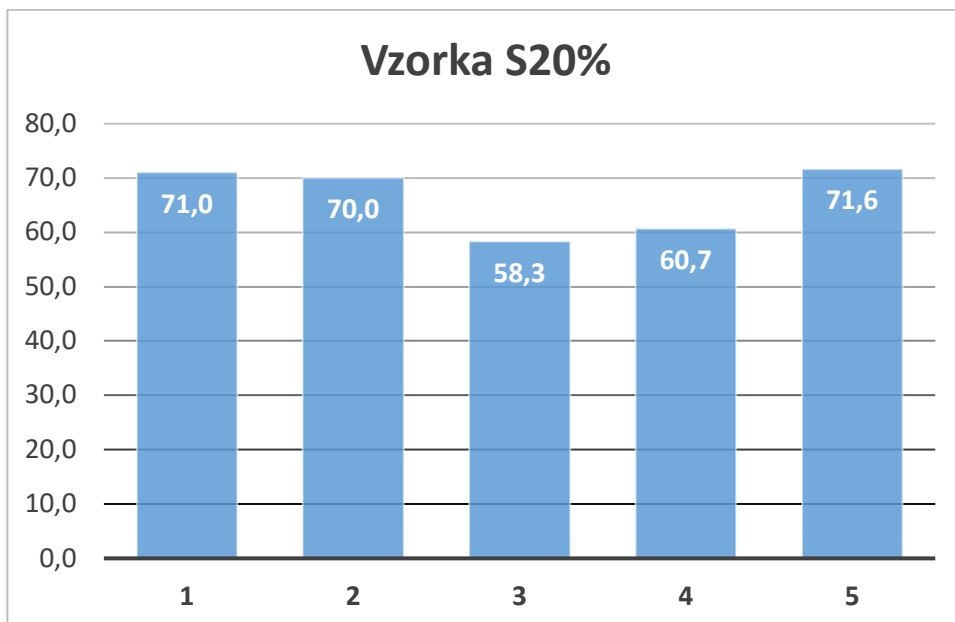
Obrázok 32 Vytváranie fitu profilu kvapky pomocou See System

Nakoniec program vypočítal uhol, ktorý zvierá povrch s kvapkou. Výsledky sa zapísali do tabuľky 7. Pri vykonávaní merania určitých povrchov v niektorých prípadoch sa uhly značne líšili, respektíve namerané hodnoty skákali viac ako pri ostatných povrchoch. Príčinou tohto javu by mohla byť pórovitosť povrchu a náhodnosť polohy kvapky na povrch.

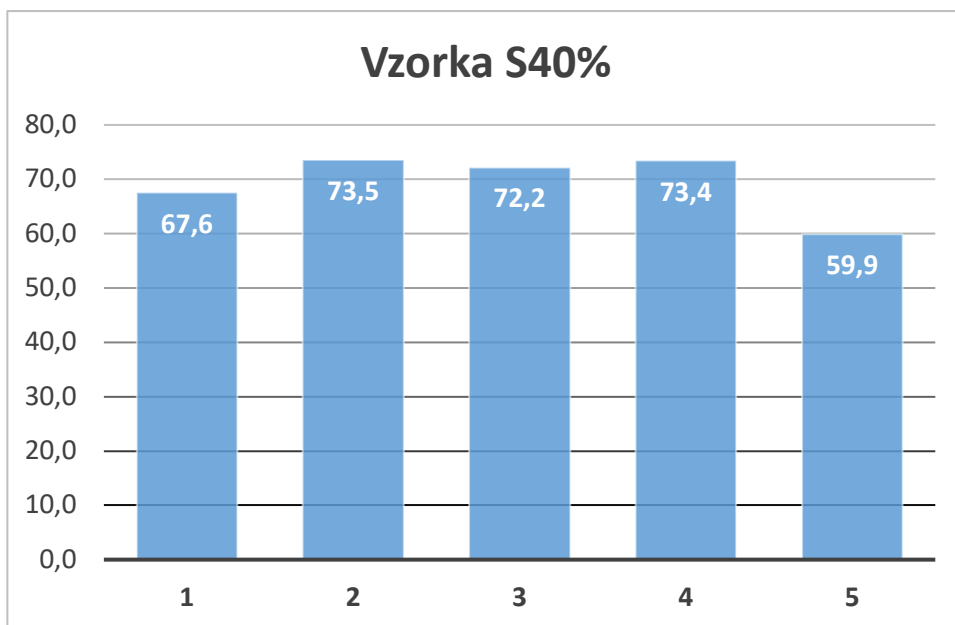
Tabuľka 7 Namerané hodnoty kontaktných uhlov, priemerné hodnoty nameraných uhlov a smerodajné odchýlky

Kontaktný uhol (°)						Priemerná hodnota (°)	SMO
Č.m.	1	2	3	4	5		
S20%	71,1	70,0	58,3	60,7	71,6	66,3	6,3
S40%	67,6	73,5	72,2	73,4	59,9	69,3	5,8
S60%	89,2	80,9	73,1	64,7	63,1	74,2	11
S80%	59,6	51,2	49,4	49,6	53,7	52,7	4,2

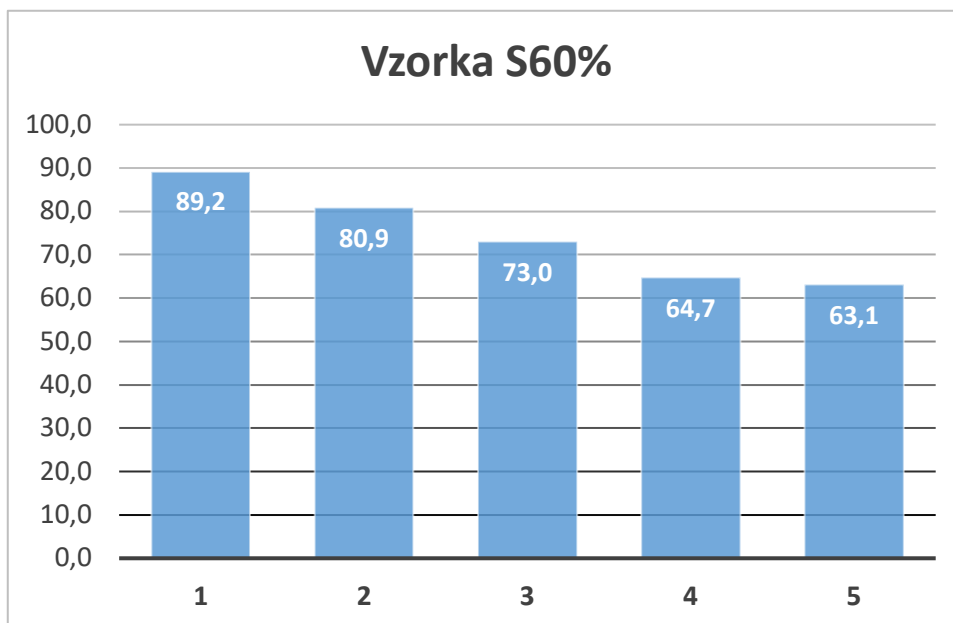
Z nameraných hodnôt sa prostredníctvom Microsoft Excel vytvorili grafy 1 až 4 znázorňujúce vývoj jednotlivých meraní každého experimentálneho povrchu a následné spoločné porovnanie výsledných priemerných hodnôt v grafe 5.



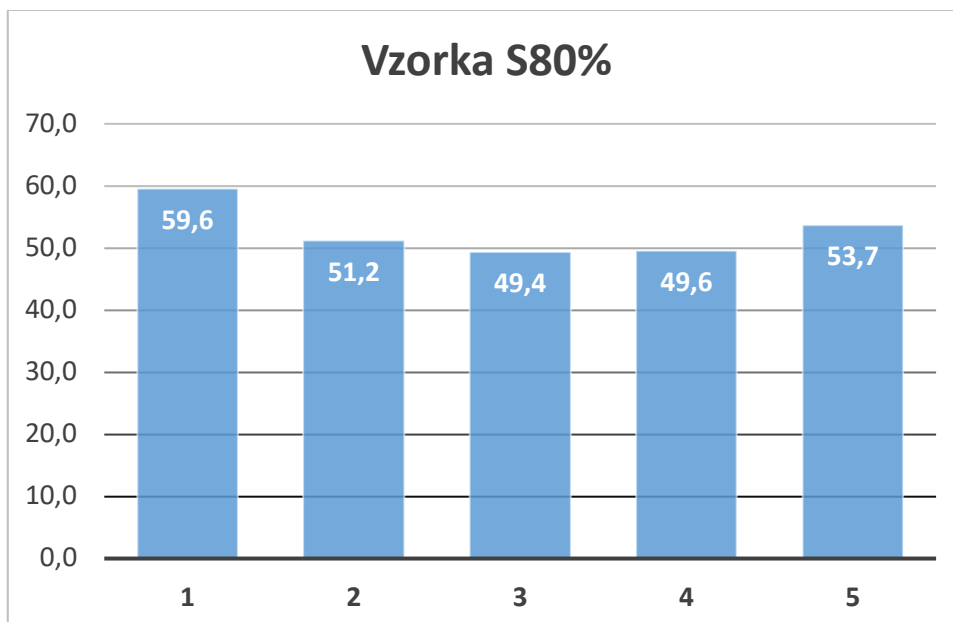
Graf 1 Namerané hodnoty kontaktného uhla (°) jednotlivých meraní na vzorke S20%



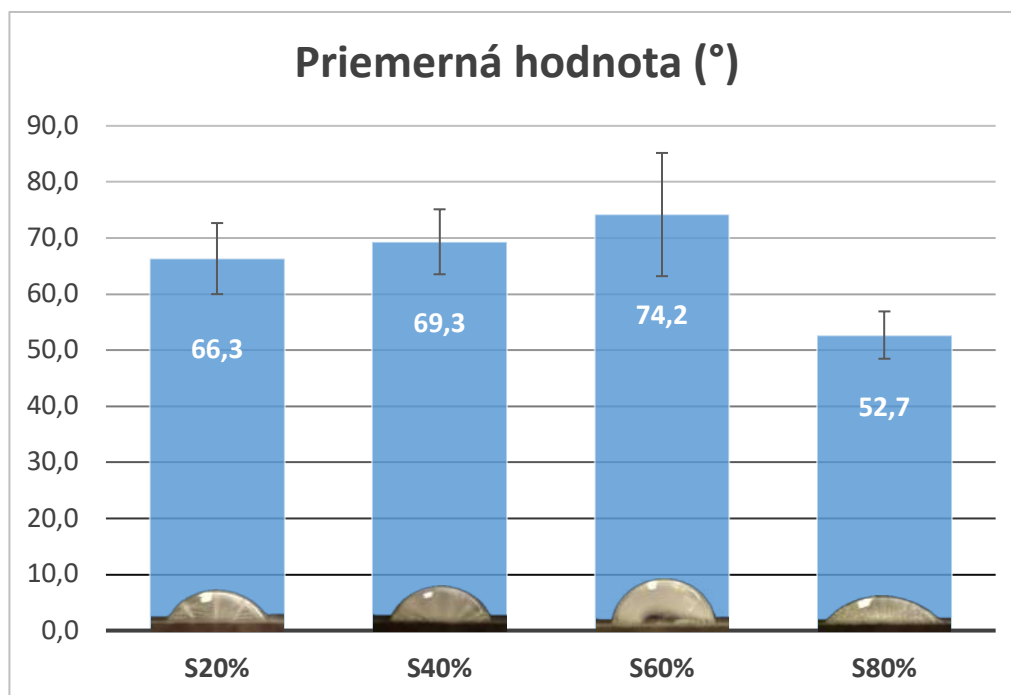
Graf 2 Namerané hodnoty kontaktného uhla (°) jednotlivých meraní na vzorke S40%



Graf 3 Namerané hodnoty kontaktného uhla (°) jednotlivých meraní na vzorke S60%



Graf 4 Namerané hodnoty kontaktného uhla (°) jednotlivých meraní na vzorke S80%



Graf 5 Aritmetické priemery nameraných hodnôt (°) so smerodajnými odchýlkami a reprezentačnými ukážkami sediacej kvapky pre konkrétnu vzorku

4 VYHODNOTENIE, ZÁVERY A ODPORÚČANIA

Z nameraných hodnôt kontaktného uhla a snímok vytvorených prostredníctvom SEM sa vytvorili grafické vyhodnotenia. Na základe teoretických poznatkov sa v nasledujúcej časti nachádza zhodnotenie nameraných výsledkov a vzájomné prepojenie ich vplyvov na zmáčavosť povrchu, oseointegráciu a antibakteriálnu činnosť.

Predpokladom bolo dosiahnutie hydrofóbných až superhydrofóbných povrchov, s kontaktnými uhlami väčšími ako 90° . Predpoklady sa odvíjali od štúdie Volpe et. al. (2021), v ktorej bola obrábaná podobným spôsobom ako v experimentálnej časti tejto práce zliatina hliníku. Textúra bola veľmi podobná a dosiahnuté kontaktné uhly v spomenutej štúdií dosahovali 110 až 180° .

Pri snímkach vzorky S20%, kde bola vzdialenosť obrábaných dráh na úrovni $535\text{ }\mu\text{m}$ bolo možné textúru pozorovať aj voľným okom, hustota textúrovania tohto povrchu bola v porovnaní s ostatnými veľmi nízka. Priemerná nameraná hodnota uhlu zmáčania bola rovná $66,3^\circ \pm 6,3^\circ$. Kontaktný uhol s touto veľkosťou sa vníma skôr ako dobre zmáčavý, čo je prospešné pre rast bunky, či už pre osteoblast alebo baktériu. Preto sa zhodnotilo, že tento povrch sa dá považovať za biokompatibilný a vhodný pre rast buniek avšak nemožno ho vnímať ako antibakteriálny.

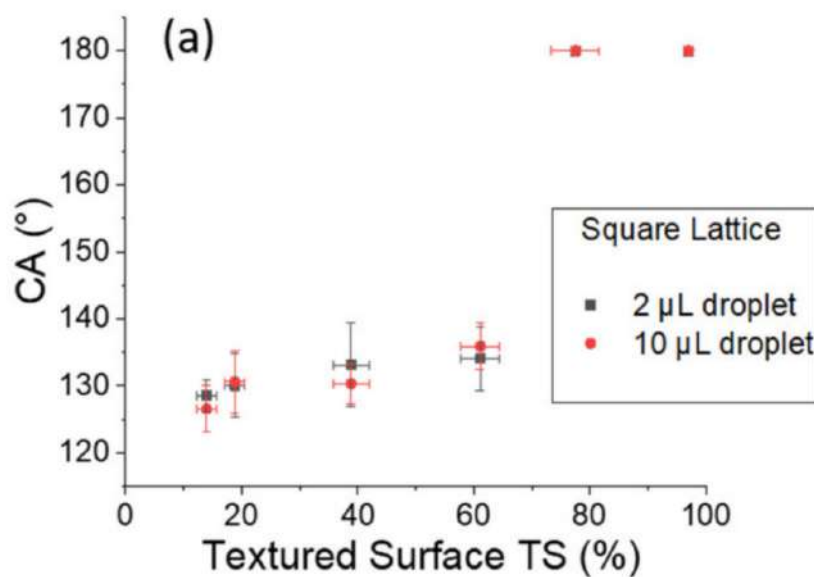
Vzorka S40% dosiahla priemernú hodnotu kontaktného uhla $69,3^\circ \pm 5,8^\circ$. Oproti S20% to je malé zlepšenie a predpokladá sa, že tento kontaktný uhol taktiež nie je vhodný pre antibakteriálne aplikácie. Avšak ako si možno všimnúť na obrázku 27a v miestach, ktoré by mali byť čisté a neobrobené sa začal vo väčšej miere vyskytovať roztavený, vyprsknutý a následne stuhnutý materiál. Tento dosiahnutý jav rozprášeného materiálu nebol cielený, avšak pri antibakteriálnych povrchoch môže zohrať značnú rolu. Veľkosti týchto rozprášených kvapiek sú rôzne, od najväčších po najmenšie, ktoré nedosahovali veľkosť ani $1\text{ }\mu\text{m}$. Nakoľko baktérie dosahujú veľkosti v priemere do $2\text{ }\mu\text{m}$ a ich bunečná stena je veľmi tenká, tieto najmenšie kúsky rozprášeného materiálu môžu baktériám pri snahe sa na povrchu zachytiť a usadiť, narušiť ich bunečnú stenu a tým ich eliminovať. Vzhľadom na nedostatočné množstvo týchto mikroskopických elementov sa taktiež ako pri vzorke S20% skonštatovalo, že povrch by bol vhodný ako biokompatibilný, nie však s dostatočnými antibakteriálnymi vlastnosťami.

Vzorka S60% dosiahla najvyššiu priemernú hodnotu kontaktného uhla spomedzi vytvorených povrchov s veľkosťou $74,2^\circ \pm 11^\circ$. Avšak až kontaktné uhly väčšie ako 90° sa spájajú s antibakteriálnymi vlastnosťami, na základe toho sa usúdilo, že ani tento kontaktný

uhol nie je možné z tohto pohľadu dostačujúci na vnímanie ako antibakteriálny. Na druhú stranu na obrázku 29b, ktorý zobrazuje snímku vzorky S60% v 1500 násobnom priblížení, je možné vidieť, že množstvo rozprášeného materiálu a počet mikroskopických elementov vzrástol. Ako už bolo spomenuté, tieto roztrúsené kvapky stuhnutého materiálu môžu narušovať bunečnú stenu baktérií a tým ich z povrchu eliminovať. Táto domnienka o mikroskopických povrchových prvkoch však je podložená iba teoretickými znalosťami, takže nie je možné konštatovať, že povrch vykazuje antibakteriálne vlastnosti bez ďalšieho skúmania.

Priemerná hodnota kontaktného uhla vzorky S80% bola najnižšia spomedzi vytvorených povrchov, dosiahla iba $52,7^\circ \pm 4,2^\circ$. Tento povrch by sa na základe teoretických znalostí dal zhodnotiť ako najpriaznivejší pre rast buniek. Na obrázku 31b možno pozorovať, že množstvo rozprášeného materiálu rapídne narástlo. Miesta, cez ktoré laserový zväzok neprechádzal sú, dá sa povedať, zaliate týmito stuhnutými kvapkami a nie je ich možné naďalej na snímkach identifikovať. Vzrástol taktiež počet mikroskopických elementov alebo výbežkov, ktoré by mohli pomáhať pri eliminácii baktérií z povrchu. Avšak všetko sú to iba domnienky na základe teoretických znalostí a predošlých štúdií. Pravdivosť týchto domnienok by bolo potrebné overiť ďalšími laboratórnymi testami, ktoré by sa zameriavali na proliferáciu baktérií na povrchoch vyrobených z rovnakého materiálu a rovnakou technológiou.

Zistenia experimentálnej časti v porovnaní s predpokladmi na základe výskumu, ktorý uskutočnila Volpe et. al. (2021) sa líšia. V spomenutej štúdií sa dosahovali pri rovnakej textúre povrchu a podiele obrobenej plochy 20, 40 a 60% hodnoty kontaktného uhla $130^\circ \pm 5^\circ$, $129^\circ \pm 5^\circ$ a $135^\circ \pm 5^\circ$ (obrázok 33). To je približne dvojnásobná hodnota oproti výsledkom nameraných uhlov v tejto práci (graf 5). Zásadný zlom ale prišiel pri 80% podiele obrobenej plochy. Vtedy sa Volpe et. al. (2021) podarilo dosiahnuť superhydrofóbny povrch. Avšak v tomto experimente sa pri takmer identických podmienkach dosiahol uhol $52,7^\circ \pm 4,2^\circ$. Dôvodom týchto výsledkov môže byť buď zvolený experimentálny materiál alebo použité obrábacie zariadenie. Totižto v spomenutej štúdií Volpe et. al. (2021) bol použitý vyspelejší femtosekundový laser s kratším trvaním pulzov.



Obrázok 33 Grafické vyobrazenie nameraných kontaktných uhlov na Al_2O_3 s objemom kvapaliny čierna – 2 μ l, červená – 10 μ l (Volpe, 2021)

Dá sa však konštatovať, že kombinácia vstupných parametrov lasera a použitej textúry v tejto práci nebola vyhovujúca na dosiahnutie funkčných povrchov s antibakteriálnymi vlastnosťami z pohľadu hydrofobicity povrchov. Dosiahnuté výsledky skôr naznačujú vhodné podmienky pre rast buniek na týchto povrchoch.

Na druhú stranu vzorky S40%, S60% a S80% vykazovali na snímkach zo SEM prvky mikroštruktúry ktoré by mohli byť prospešné v zmysle antibakteriálnych vlastností. Avšak všetko sú to iba domnienky na základe teoretických znalostí a predošlých štúdií. Pravdivosť týchto domnienok by bolo potrebné overiť ďalšími laboratórnymi testami, ktoré by sa zameriavali na proliferáciu baktérií na povrchoch vyrobených z rovnakého materiálu a rovnakou technológiou.

ZÁVER

Z dôvodu finančnej a časovej náročnosti prípravy biokompatibilných a zároveň antibakteriálnych povrchov sa hľadajú riešenia, ktorými by sa dal čas výroby zredukovať. Na redukcii nákladov a času stráveného obrábaním celých povrchov sa hľadajú vhodné kombinácie parametrov obrábania a tvarov textúr, ktoré by dokázali poskytnúť podobné alebo ešte priaznivejšie antibakteriálne vlastnosti.

Prvá polovica práce sa venovala zhromaždeniu teoretických poznatkov, s ktorým bolo nevyhnutné sa oboznámiť ešte pred započatím experimentálnej časti. Prvý bod bol venovaný predovšetkým biomateriálom ako je titán s jeho zliatinami, oblastiam ich využitiem a požiadavkám na funkčné vlastnosti ich povrchov. Ďalším bodom boli spôsoby výroby antibakteriálnych povrchov. Predstavili sa niektoré progresívne metódy dosiahnutia antibakteriálnych povrchov pridávaním materiálu a odoberaním materiálu.

Experimentálna časť práce sa venovala analýze vplyvu parametrov laserovej modifikácie Ti-grafitového kompozitu na jeho antibakteriálne vlastnosti. Parameter, ktorý sa menil bola hustota textúrovania, respektíve percentuálny podiel obrobenej plochy. Textúra vnášaná do povrchu prostredníctvom laserového mikroobrábania pripomínala mriežku. Vzorky použité v experimente boli vyrobené z Ti-grafitového kompozitu technológiou práškovej metalurgie. Dohromady boli vyrobené 4 experimentálne povrchy s 20, 40, 60 a 80% podielom obrobenej plochy. Ich dosiahnuté antibakteriálne vlastnosti boli hodnotené prostredníctvom snímok zo SEM, meraním kontaktného uhla.

Namerané hodnoty kontaktných uhlov dosahovali hodnoty menšie ako 90° čo znamená, že na základe teoretických znalostí o prepojení uhla zmačavosti a antibakteriálnych vlastností ich nemožno označiť ako povrchy s antibakteriálnymi vlastnosťami. Avšak snímky povrchov v mnohonásobnom priblížení ukázali, že povrchy obsahujú veľké množstvo mikroskopických elementov, vzniknutých pri zasiahnutí povrchu laserom a následnom rozprsknutí roztaveného materiálu do okolia. Fakt, že veľkosť baktérií sa pohybuje niekde v okolí $2\text{ }\mu\text{m}$ a veľkosť týchto povrchových elementov bola v niektorých prípadoch aj mnohonásobne menšia, poukazuje na to, že predsa by tieto povrchy mohli vykazovať isté baktericídne vlastnosti. Pre overenie týchto domnienok by bolo potrebné vykonanie ďalších laboratórnych výskumov, ktoré by sa zameriavali na proliferáciu baktérií na povrchoch vyrobených z rovnakého materiálu za rovnakých podmienok.

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

SCHOROEDER, A., SUTTER, F., KREKELER, G. et al. 1991. *Oral implantology. Basics - ITI hollow cylinder*. Stuttgart, Georg Thieme Verlag, 374 s., [cit. 2023-11-18] ISBN 3-13-744301-6.

GUPTA, R., KUMAR, A. 2008. *Biomedical Materials*, [cit. 2023-11-18] DOI: 10.1088/1748-6041/3/3/034005.

LUTEY, A.H.A., GEMINI, L., ROMOLI, L., LAZZINI, G., FUSO, F., FAUCON, M., KLING, R. 2018. Towards laser-textured antibacterial surfaces, *Sci. Rep.* 8 1–10, [cit. 2023-11-18] Dostupné online: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-28454-2>.

JALIL, S.A., AKRAM, M., BHAT, J.A., HAYES, J.J., SINGH, S.C., ELKABBASH, M., GUO, C. 2020. Creating superhydrophobic and antibacterial surfaces on gold by femtosecond laser pulses, *Appl. Surf. Sci.* 506 0–6. [cit. 2023-11-18] Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144952>.

WU, H., LIU, T., XU, Z., QIAN, J., SHEN, X., LI, Y., PAN, Y., WANG, D., ZHENG, K., BOCCACCINI, A. R., WEI, J. 2020. Enhanced bacteriostatic activity, osteogenesis and osseointegration of silicon nitride/polyetherketoneketone composites with femtosecond laser induced micro/nano structural surface, *Appl. Mater. Today* 18, 100523. [cit. 2023-11-18] Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100523>.

PAPA, S., ABOU KHALIL, A., HAMZEH-COGNASSE, H., THOMAS, M., MAALOUF, M., DI MAIO, Y., SEDAO, X., GUIGNANDON, A., DUMAS, V. 2022. Dual-functionalized titanium by ultrafast laser texturing to enhance human gingival fibroblasts adhesion and minimize *Porphyromonas gingivalis* colonization, *Appl. Surf. Sci.* 606, 154784. [cit. 2023-11-18] Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154784>.

GRAF, S. 2020. Formation of laser-induced periodic surface structures on different materials: fundamentals, properties and applications, *Adv. Opt. Technol.* 9 11–39. [cit. 2023-11-18] Dostupné online: <https://doi.org/10.1515/aot-2019-0062>.

BONSE, J., GRAF, S. 2020. *Maxwell meets marangoni—a review of theories on laserinduced periodic surface structures*, *Laser Photon. Rev.* 14 2000215. [cit. 2023-11-18] Dostupné online: <https://doi.org/10.1002/lpor.202000215>.

HUANG, H., ZHANG, P., TANG, M., SHEN, L., YU, Z., SHI, H., TIAN, Y. 2022. Biocompatibility of micro/nano structures on the surface of Ti6Al4V and Ti-based bulk metallic glasses induced by femtosecond laser, *Biomater. Adv.* 139, 212998. [cit. 2023-11-18] Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.biomadv.2022.212998>.

WAN, Y., ZHAO, Z., YU, M., JI, Z., WANG, T., CAI, Y., LIU, C., LIU, Z. 2022. Osteogenic and antibacterial ability of micro-nano structures coated with ZnO on Ti-6Al-4V implant fabricated by two-step laser processing, *J. Mater. Sci. Technol.* 131 240–252. [cit. 2023-11-18] Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.04.046>.

RAMAKRISHNAIAH, R., ALKHERAIF, A., DIVAKAR, D., MATINLINNA, J., VALLITTU, P. 2016. The effect of hydrofluoric acid etching duration on the surface

micromorphology, roughness, and wettability of dental ceramics, *Int. J. Mol. Sci.* 17 822. [cit. 2023-11-18] Dostupné online: <https://doi.org/10.3390/ijms17060822>.

ZAHARAN, R., ROSALES LEAL, J. I., RODRÍGUEZ VALVERDE, M.A., CABRERIZO VÍLCHEZ, M.A. 2016. Effect of hydrofluoric acid etching time on titanium topography, chemistry, wettability, and cell adhesion, *PLoS One* 11, e0165296. [cit. 2023-11-18] Dostupné online: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0165296>.

MANDRACCI, P., MUSSANO, F., RIVOLO, P., CAROSSA, S. 2016. Surface treatments and functional coatings for biocompatibility improvement and bacterial adhesion reduction in dental implantology, *Coatings* 6 7. [cit. 2023-11-18] Dostupné online: <https://doi.org/10.3390/coatings6010007>.

HASAN, J., XU, Y., YARLAGADDA, T., SCHUETZ, M., SPANN, K., YARLAGADDA, P.K.D.V. 2020. Antiviral and antibacterial nanostructured surfaces with excellent mechanical properties for hospital applications, *ACS Biomater. Sci. Eng.* 6 3608–3618. [cit. 2023-11-18] Dostupné online: <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.0c00348>.

LEI, Z., ZHANG, H., ZHANG, E., YOU, J., MA, X., BAI, X. 2018. Antibacterial activities and biocompatibilities of Ti-Ag alloys prepared by spark plasma sintering and acid etching, *Mater. Sci. Eng. C* 92 121–131. [cit. 2023-11-25] Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.06.024>.

ROSA, M.B., ALBREKTSSON, T., FRANCISCHONE, C.E., SCHWARTZ FILHO, H.O., WENNERBERG, A. 2012. The influence of surface treatment on the implant roughness pattern, *J. Appl. Oral. Sci.* 20 550–555, Dostupné online: <https://doi.org/10.1590/S1678-77572012000500010>.

KURUP, A., DHATRAK, P., KHASNIS, N. 2021. Surface modification techniques of titanium and titanium alloys for biomedical dental applications: a review, *Mater. Today Proc.* 39 84–90, [cit. 2023-11-25] Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.163>.

LAN, X., ZHANG, B., WANG, J., FAN, X., ZHANG, J. 2021. Hydrothermally structured superhydrophobic surface with superior anti-corrosion, anti-bacterial and antiicing behaviors, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 624, 126820. [cit. 2023-11-25] Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126820>.

LEE, N., PARK, J., MIRALAMI, R., YU, F., SKAINES, A., ARMSTRONG, M., MCDONALD, R., MOORE, E., VIVEROS, A., BOROW, N., SEO, K.S. 2022. Effect of treated time of hydrothermal etching process on oxide layer formation and its antibacterial properties, *Biomimetics* 7 91, [cit. 2023-11-25] Dostupné online: <https://doi.org/10.3390/biomimetics7030091>.

BRIGHT, R., HAYLES, A., WOOD, J., NINAN, N., PALMS, D., VISALAKSHAN, R.M., BURZAVA, A., BROWN, T., BARKER, D., VASILEV, K. 2022. Bio-inspired nanostructured Ti-6Al-4V alloy: the role of two alkaline etchants and the hydrothermal processing duration on antibacterial activity, *Nanomaterials* 12 1140. [cit. 2023-11-25] Dostupné online: <https://doi.org/10.3390/nano12071140>.

BHADRA, C.M., KHANH TRUONG, V., PHAM, V.T.H., AL KOBALSI, M., SENIUTINAS, G., WANG, J. Y., JUODKAZIS, S., CRAWFORD, R.J., IVANOVA, E.P.

2015. Antibacterial titanium nanopatterned arrays inspired by dragonfly wings, *Sci. Rep.* 5 16817. [cit. 2023-11-25] Dostupné online: [https:// doi.org/10.1038/srep16817](https://doi.org/10.1038/srep16817).

MALEKI DIZAJ, S., LOTFIPOUR, F., BARZEGAR-JALALI, M., HOSSEINZARRINTAN, M., ADIBKIA, K. 2014. *Mater. Sci. Eng., C: Mater. Biol. Appl.*, 44, 278–284. [cit. 2023-11-25]

PATIL, D., OVERLAND, M., STOLLER, M., CHATTERJEE, K. 2021. Bioinspired nanostructured bactericidal surfaces, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 34, 100741. [cit. 2023-11-25] Dostupné online: [https://doi.org/ 10.1016/j.coche.2021.100741](https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100741).

CHU, P. K., CHEN, J. Y., WANG, L. P., HUANG, N. 2002. *Mater. Sci. Eng.R: Rep.*, 36, 143–206. [cit. 2023-11-25]

CIOFFI, N., DITARANTO, N., TORSI, L., PICCA, R. A., DE GIGLIO, E., SABBATINI, L., NOVELLO, L., TANTILLO, G., BLEVE-ZACHEO, T., ZAMBONIN, P.G. 2005. *Anal. Bioanal. Chem.*, 382, 1912–1918. [cit. 2023-11-25]

CIOFFI, N., TORSI, L., DITARANTO, N., SABBATINI, L., ZAMBONIN, P.G., TANTILLO, G., GHIBELLI, L., D’ALESSIO, M., BLEVE-ZACHEO, T., TRAVERSA, E. 2004. *Appl. Phys. Lett.* 85, 2417–2419. [cit. 2023-11-25]

SPORTELLI, M. C., NITTI, M. A., VALENTINI, M., PICCA, R. A., BONERBA, E., SABBATINI, L., TANTILLO, G., CIOFFI, N., VALENTINI, A. 2014. *Science Advanced Materials*, 6, 1019–1025. [cit. 2023-11-25]

JIANG, S. X., QIN, W. F., GUO, R. H., ZHANG, L. 2010. *Surface Coating Technologies*, 204, 3662–3667. [cit. 2023-11-25]

DOWLING, D. P., DONNELLY, K., MCCONNELL, M. L., ELOY, R., ARNAUD, M. 2001. *N.Thin Solid Films*. 398, 602–606. [cit. 2023-11-25]

UHM, S. H., SONG, D. H., KWON, J. S., LEE, S. B., HAN, J. G., KIM, K. N.J. 2014. *Biomed. Mater. Res. Part B*. 102, 592–603. [cit. 2023-11-28]

CHENA, W., LIU, Y., COURTNEY, H. S., BETTENG, M., AGRAWAL, C.M., BUMGARDNER, J. D., ONG, J. L. 2006. *Biomaterials*, 27, 5512–5517. [cit. 2023-11-28]

CUI, F. Z., LUO, Z. S. 1999. *Surface Coating Technologies*, 112, 278–285. [cit. 2023-11-28]

CHEN, R., NI, H., ZHANG, H., YUE, G., ZHAN, W., XIONG, P. 2013. *Vacuum*, 89, 249–253. [cit. 2023-11-28]

LU, T., QIAO, Y., LIU, X. 2012. *Interface Focus.*, 2, 325–336. [cit. 2023-11-28]

MOSEKE, C., GBURECK, U., ELTER, P., DRECHSLER, P., ZOLL, A., THULL, R., EWALD, A.J. 2011. *Mater. Sci. Mater. Med.*, 22, 2711–20. [cit. 2023-11-28]

THONGSURIWONG, K., AMORNPITOKSUK, P., SUWANBOON, S. 2013. *Advanced Powder Technologies*, 24, 275–280. [cit. 2023-11-28]

BANNA, D., AGARWAL, A., CUNGE, G., DARNON, M., PARGON, E., JOUBERT, O. 2012. Pulsed highdensity plasmas for advanced dry etching processes, *J. Vac. Sci. Technol. A Vac., Surf., Film.* 30, 040801. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://doi.org/10.1116/1.4716176>.

HE, B., YANG, Y., YUEN, M.F., CHEN, X.F., LEE, C.S., ZHANG, W.J. 2013. Vertical nanostructure arrays by plasma etching for applications in biology, energy, and electronics, *Nano Today* 8 265–289. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2013.04.008>.

PULIYALIL, H., CVELBAR, U. 2016. Selective plasma etching of polymeric substrates for advanced applications, *Nanomaterials* 6 108. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://doi.org/10.3390/nano6060108>.

DONNELLY, V.M., KORNBLIT, A. 2013. Plasma etching: yesterday, today, and tomorrow, *J. Vac. Sci. Technol. A Vac., Surf., Film.* 31, 050825. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://doi.org/10.1116/1.4819316>.

KNETSCH, M. L. W., KOOLE, L., H. 2011. *Polymers*, 3, 340–366. [cit. 2023-11-18]

SOTIRIOU, G. A., PRATSINIS, S. 2011. *E.Curr. Opin. Chem. Eng.*, 1, 3–10. [cit. 2023-11-28]

WANG, D., AN, J., LUO, Q., LI, X., YAN, L. 2012. *In Nanoantimicrobials Progress and Prospects*, 1st ed., Cioffi, N., Rai, M., Eds.; Springer: Heidelberg, Dordrecht, London, and New York. 47 s. [cit. 2023-11-18]

ECONOMOU, D.J. 2014. Pulsed plasma etching for semiconductor manufacturing, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 47, 303001. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/30/303001>.

ZHONG, Z.W. 2020. Advanced polishing, grinding and finishing processes for various manufacturing applications: a review, *Mater. Manuf. Process.* 35 1279–1303. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://doi.org/10.1080/10426914.2020.1772481>.

ZHONG, Z.W. 2008. Recent advances in polishing of advanced materials, *Mater. Manuf. Process.* 23 449–456. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://doi.org/10.1080/10426910802103486>.

LU, A., GAO, Y., JIN, T., LUO, X., ZENG, Q., SHANG, Z. 2020. Effects of surface roughness and texture on the bacterial adhesion on the bearing surface of bio-ceramic joint implants: an in vitro study, *Ceram. Int.* 46 6550–6559. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.139>.

ZHANG, X., LI, Y., LUO, X., DING, Y. 2022. Enhancing antibacterial property of porous titanium surfaces with silver nanoparticles coatings via electron-beam evaporation, *J. Mater. Sci. Mater. Med* 33. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://doi.org/10.1007/s10856-022-06679-y>.

RUDAWSKA, A., DANCZAK, I., MÜLLER, M., VALASEK, P. 2016. The effect of sandblasting on surface properties for adhesion, *Int. J. Adhes. Adhes.* 70 176–190. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2016.06.010>.

LUAN, Y., LIU, S., PIHL, M., VAN DER MEI, H.C., LIU, J., HIZAL, F., CHOI, C.H., CHEN, H., REN, Y., BUSSCHER, H.J. 2018. Bacterial interactions with nanostructured surfaces, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 38 170–189. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2018.10.007>.

WHITEHOUSE, D.J. IN: RASTOGI, P.K. 2000. Surface Characterization and Roughness Measurement in Engineering, 1st ed., *Springer*, pp. 413–461. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: https://doi.org/10.1007/3-540-48800-6_12.

PAWLUS, P., REIZER, R., WIECZOROWSKI, M., KROLCZYK, G. 2022. Parametric description of one-process surface texture, *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 204. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2022.112066>.

LEACH, R., WECKENMANN, A., COUPLAND, J., HARTMANN, W. 2014. Interpreting the probe-surface interaction of surface measuring instruments, or what is a surface? *Surf. Topogr. Metrol. Prop.* 2, [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://doi.org/10.1088/2051-672X/2/3/035001>.

MAHANTA, U., KHANDELWAL, M., DESHPANDE, A.S. 2021. Antimicrobial surfaces: a review of synthetic approaches, applicability and outlook, *J. Mater. Sci.* 56 17915–17941. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06404-0>.

GOBBI, S.J., REINKE, G., GOBBI, V.J., ROCHA, Y., SOUSA, T.P., COUTINHO, M.M. 2020. Biomaterial: concepts and basics properties, *Eur. Int. J. Sci. Technol.* 9 (2) 23–42 [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://ejst.org.uk/articles/9.2.4.23-42.pdf>.

WANG, L., WANG, C., WU, S., FAN, Y., LI, X. 2020. *Influence of the mechanical properties of biomaterials on degradability, cell behaviors and signaling pathways: current progress and challenges*, vol. 8, no. 10. [cit. 2023-11-28]

DAVIS, R., et al. 2022. A comprehensive review on metallic implant biomaterials and their subtractive manufacturing, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 120 (3–4) 1473–1530. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://doi.org/10.1007/s00170-022-08770-8>.

TODROS, S., TODESCO, M., BAGNO, A. 2021. Biomaterials and their biomedical applications: from replacement to regeneration, *Processes* 9 (11). [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://doi.org/10.3390/pr9111949>.

SIMKA, W., et al., Formation of bioactive coatings on Ti-13Nb-13Zr alloy for hard tissue implants, *RSC Adv.* 3 (28) (2013) 11195–11204. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://doi.org/10.1039/c3ra23256e>.

GOBBI, S.J. 2019. Requirements for selection/development of a biomaterial, *Biomed. J. Sci. Tech. Res.* 14 (3). [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://doi.org/10.26717/bjstr.2019.14.002554>.

KLIGMAN, S., et al., The impact of dental implant surface modifications on osseointegration and biofilm formation, *J. Clin. Med.* 10 (8) (2021) 1641. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://doi.org/10.3390/jcm10081641>.

CORREA-ROSSI, M., ROMERO-RESENDIZ, L., LEAL-BAYERLEIN, D., GARCIA-ALVES, A., SEGOVIA-LOPEZ, F., AMIGO-BORRAS, V. 2022. Mechanical, corrosion,

and ion release studies of Ti-34Nb-6Sn alloy with comparable to the bone elastic modulus by powder metallurgy method, *Powders* 1 (1) 3–17. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://doi.org/10.3390/powders1010002>.

EZUGWU, E.O., BATISTA DA SILVA, R., FALCO SALES, W., ROCHA MACHADO, A., ABRAHAM, M. A. 2017. *Overview of the machining of titanium alloys*, in: Encyclopedia of Sustainable Technologies, 1st ed., 2, Elsevier B.V., pp. 487–506. [cit. 2023-11-28]

FESTAS, A., RAMOS, A., DAVIM, J.P. 2022. Machining of titanium alloys for medical application - a review, in: 236, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part B J. Eng. Manuf. Publ.* pp. 309–318. [cit. 2023-11-28]

POLMEAR, I., STJOHN, D., NIE, J.F., QIAN, M. 2017. *Titanium alloys. Light Alloys: Metallurgy of the Light Metals*, 5th ed., Elsevier, pp. 369–460. [cit. 2023-11-28]

LI, Y., YANG, C., ZHAO, H., QU, S., LI, X., LI, Y. 2014. New developments of ti-based alloys for biomedical applications, *Materials* 7 (3) 1709–1800. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://doi.org/10.3390/ma7031709>.

HOORMAND, M., SARHAN, A.A.D., SAYUTI, M. HAMDI, M. 2021. A comprehensive review on machining of titanium alloys,” *Arab, J. Sci. Eng.* 46 (8) 7087–7123. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://doi.org/10.1007/s13369-021-05420-1>.

OZDEMIR, A. OZDEMIR, Z., BASIM, G.B. 2016. Application of chemical mechanical polishing process on titanium based implants, *Mater. Sci. Eng. C* 68 383–396. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.06.002>.

SHEN, X., SHUKLA, P. 2020. A review of titanium based orthopaedic implants (part-I): physical characteristics, problems and the need for surface modification, *Int. J. Peen. Sci. Technol.* 1 (4) 301–332 [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://www.oldci.tytpublishing.com/journals/ijpst-home/ijpst-issue-contents/ijpst-volume-1-issu> e-4-2020/ijpst-1-4-p-301-332/.

BIESIEKIERSKI, A., MUNIR, K., LI, Y., WEN, C. 2020. *Mechanical testing of metallic biomaterials*. In: *Metallic Biomaterials Processing and Medical Device Manufacturing*, Elsevier, pp. 427–467. [cit. 2023-11-28]

LEE, T., MATHEW, E., RAJARAMAN, S., MANIVASAGAM, G., SINGH, A.K., LEE, C.S. 2015 Tribological and corrosion behaviors of warm-and hot-rolled Ti–13Nb–13Zr alloys in simulated body fluid conditions, *Int. J. Nanomed.* 10 207–212. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://doi.org/10.2147/IJN.S79996>.

DESTEFANI, J.D. 1990. *Introduction to titanium and titanium alloys. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials* 10th ed., 2, ASM International, Metals Park, pp. 586–591. [cit. 2023-11-28]

WANG, Z., WANG, X., WANG, Y., ZHU, Y., LIU, X., ZHOU, Q. 2021. NanoZnO-modified titanium implants for enhanced anti-bacterial activity, osteogenesis and corrosion resistance, *J. Nanobiotechnol.* 19 (1) 1–23. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://doi.org/10.1186/s12951-021-01099-6>.

LUPI, S.M., TORCHIA, M., RIZZO, S. 2021. Biochemical modification of titanium oral implants: evidence from in vivo studies, *Materials* (Basel) 14 (11) 2798. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://doi.org/10.3390/ma14112798>.

ROLAND, T., RETRAINT, D., LU, K., LU, J. 2006. Fatigue life improvement through surface nanostructuring of stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment, *Scr. Mater.* 54 (11) 1949–1954. [cit. 2023-11-28]

SAILER, I., PHILIPP, A., ZEMBIC, A., PJETURSSON, B.E., HÄMMERLE, C.H.F., ZWAHLEN, M. 2009. *A systematic review of the performance of ceramic and metal implant abutments supporting fixed implant reconstructions*, *Clin. Oral Implants Res.* 20 (Suppl. 4) (2009) 4–31. [cit. 2023-11-28]

GÜLERYÜZ, H., ÇIMENOĞLU, H. 2004. Effect of thermal oxidation on corrosion and corrosionwear behaviour of a Ti-6Al-4V alloy, *Biomaterials* 25 (16) 3325–3333. [cit. 2023-11-28]

WILLIAMS, D.E., KILBURN, M.R., CLIFF, J., WATERHOUSE, G.I.N. 2010. Composition changes around sulphide inclusions in stainless steels, and implications for the initiation of pitting corrosion, *Corros. Sci.* 52 (11) 3702–3716. [cit. 2023-11-28]

JONES, J. E., CHEN, M., YU, Q. 2014. Corrosion resistance improvement for 316L stainless steel coronary artery stents by trimethylsilane plasma nanocoatings, *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* 102 (7) 1363–1374. [cit. 2023-11-28]

MCCAFFERTY, E. 2001. Effect of ion implantation on the corrosion behavior of iron, stainless steels, and aluminum—a review, *Corrosion* 57 (12) 1011–1029. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://www.researchgate.net/>

FENG, K., CAI, X., LI, Z., CHU, P.K. 2012. Improved Corrosion Resistance of Stainless Steel 316L by Ti ion Implantation, *Mater. Lett.* 68 450–452. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://www.researchgate.net/publication/241081060>

BUSER, D., BROGGINI, N., WIELAND, M., SCHENK, R. K., DENZER, A. J., COCHRAN, D. L., HOFFMANN, B., LUSSI, A., STEINEMANN, S. G. 2016. Enhanced bone apposition to a chemically modified SLA titanium surface. *J Dent Res*;83(7):529–33. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://www.researchgate.net/publication/8490324>

ZHU, X., CHEN, J., SCHEIDELER, L., ALTEBAEUMER, T., GEIS-GERSTORFER, J., KERN, D. 2004. Cellular reactions of osteoblasts to micron- and submicronscale porous structures of titanium surfaces. *Cells Tissues Organs*;178 (1):13–22. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/15550756/>

GONGADZE, E., KABASO, D., BAUER, S., SLIVNIK, T., SCHMUKI, P., VAN RIENEN, U., IGLIC, A. 2011. Adhesion of osteoblasts to a nanorough titanium implant surface. *Int J Nanomed*;6:1801–16. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://www.researchgate.net/>

GRIFFITHS, B. 2001. *Manufacturing surface technology: surface integrity & functional performance*. New York, NY: Taylor & Francis. [cit. 2023-11-28]

- ATLAN, M., NUTI, G., WANG, H., DECKER, S., PERRY, T. 2018. Breast implant surface texture impacts host tissue response. *J Mech Behav Biomed Mater*;88:377–85. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1751616118307513>
- RUDAWSKA, A., JACNIACKA, E. 2008. Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen–Wendt method. In: *International Journal of Adhesion and Adhesives*. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://www.sciencedirect.com/>
- EKOBAL S.R.O. 2019. Povrchové napětí nepodceňujte. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://www.ekobal.sk/o-nas/aktuality/povrchove-napeti-nepodcenujte>
- CHEN, J., MWENIFUMBO, S., LANGHAMMER, C., MCGOVERN, J. P., LI, M., BEYE, A., SOBOYEJO, W. O. 2007. Cell/surface interactions and adhesion on Ti 6Al 4V: effects of surface texture. *J Biomed Mater Res Part B*;82(2):360–73. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://www.sciencedirect.com/>
- SMEETS Ralf, KOLK Andreas, GERRESSEN Marcus, DRIEMEL Oliver, MACIEJEWSKI Oliver, HERMANN-SACHWEH Benita, RIEDIGER Dieter, STEIN Jamal M. A new biphasic osteoinductive calcium composite material with a negative Zeta potential for bone augmentation. *Head Face Med* 2009;5(1):1313. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://www.researchgate.net/>
- ZHANG, S. 2013. *Hydroxyapatite coatings for biomedical applications*. Boca Raton: CRC Press; edited By Samzhang. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://doi.org/10.1201/b14803>
- LEON, B., JANSEN, J. 2009. *Thin calcium phosphate coatings for medical implants*. 1. Aufl. New York, NY: SpringerVerlag. [cit. 2023-11-28] ISBN: 978-0-387-77718-4
- YOSHINARI, M. 2009. Ion beam techniques for thin calcium phosphate coating production. New York, NY: Springer US. [cit. 2023-11-28] DOI: [10.1016/S0168-583X\(01\)00585-7](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00585-7)
- ONG, J. L. 2009 *Calcium phosphate coating produced by a sputter deposition process*. New York, NY: New York, NY: Springer US. [cit. 2023-11-28]
- HABIBOVIC, P., BARRERE, F., BLITTERSWIJK, C. A., GROOT, K., LAYROLLE, P. 2004. Biomimetic hydroxyapatite coating on metal implants. *J Am Ceram Soc*;85(3):517–22. DOI: [10.1111/j.1151-2916.2002.tb00126.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00126.x) [cit. 2023-11-28]
- ARYAL, S., BHATTARAI, S. R., BAHADUR, K. C. R., KHIL, M. S., LEE, D-R., KIM H. Y. 2006. Carbon nanotubes assisted biomimetic synthesis of hydroxyapatite from simulated body fluid. *Mater Sci Eng A*;426(1):202–7. DOI: [10.1016/j.msea.2006.04.004](https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.04.004) [cit. 2023-11-28]
- CONFORTO, E., ARONSSON, B. O., SALITO, A., CRESTOU, C., CAILLARD, D. 2004. Rough surfaces of titanium and titanium alloys for implants and prostheses. *Mater Sci Eng C*;24 (5):611–8. DOI: [10.1016/j.msec.2004.08.004](https://doi.org/10.1016/j.msec.2004.08.004) [cit. 2023-11-28]
- LI, S., NI, J., LIU, X., ZHANG, X., YIN, S., RONG, M., GUO, Z., ZHOU, L. 2012. Surface characteristics and biocompatibility of sandblasted and acid etched titanium surface

modified by ultraviolet irradiation: an in vitro study. *J Biomed Mater Res Br*;100B(6):1587–98. [cit. 2023-11-28] DOI: <https://doi.org/10.1002/jbm.b.32727>

KIM, H., CHOI, S-H., RYU, J-J., KOH, S-Y., PARK, J-H., LEE I. 2008. The biocompatibility of SLA-treated titanium implants. *Biomed Mater*;3(2):025011. [cit. 2023-11-28] DOI: 10.1088/1748-6041/3/2/025011

ZHAO, G., SCHWARTZ, Z., WIELAND, M., RUPP, F., GEIS-GERSTORFER, J., COCHRAN, D. L., BOYAN, B. D. 2005. High surface energy enhances cell response to titanium substrate microstructure. *J Biomed Mater Res Part A*;74(1):49–58. [cit. 2023-11-28] DOI: 10.1002/jbm.a.30320

D'LIMA, D. D., LEMPERLE, S. M., CHEN, P. C., HOLMES, R. E., COLWELL, C. W. 1998. *Bone response to implant surface morphology*. *J Arthroplasty*;13 (8):928–34. [cit. 2023-11-28] DOI: 10.1016/s0883-5403(98)90201-7

SREYA, P., V., MATHEW, A., M., GOWDHAMI, G., VIGNESH, K., SWATHI, C., M., VENKATESAN, K., KADALMANI, B., PATTANAYAK, D., K. 2023. Biomimetic surface functionalization of Ti metal incorporated with Ca-Zn and evaluation of in-vitro biological properties. [cit. 2023-11-28] Dostupné online: <https://www.sciencedirect.com/>

HATAMLEH, M. M., WU, X., ALNAZZAWI, A., WATSON, J., WATTS, D. 2018. Surface characteristics and biocompatibility of cranioplasty titanium implants following different surface treatments. *Dent Mater*;34(4):676–83. [cit. 2023-12-3] DOI: 10.1016/j.dental.2018.01.016

YENIYOL, S., BOL N., CAKIR, A. F., BILIR, A., OZDEMIR, T. 2013. Effects of surface modifications with oxalic acid etching and sandblasting on surface topography and biocompatibility of cpTi surfaces. *Biotechnol Biotechnol Equip*;27(4):3995–4001. [cit. 2023-12-3] DOI: 10.5504/BBEQ.2013.0006

SALOU, L., HOORNAERT, A., LOUARN, G., LAYROLLE, P. 2015. Enhanced osseointegration of titanium implants with nanostructured surfaces: an experimental study in rabbits. *Acta Biomaterials*;11(1):494502. [cit. 2023-12-3] DOI: 10.1016/j.actbio.2014.10.017

BERGLUNDH, T., ABRAHAMSSON, I., ALBOUY, J. P., LINDHE, J. 2007. Bone healing at implants with a fluoride modified surface: an experimental study in dogs. *Clin Oral Implants Res*;18(2):147–52. [cit. 2023-12-3] DOI: 10.1111/j.1600-0501.2006.01309.x

LEE, J. H., JIN L. S., KHANG, G., BANG, L. H. 1999. Interaction of fibroblasts on polycarbonate membrane surfaces with different micropore sizes and hydrophilicity. *J Biomater Sci*;10(3):283–94 Polymer Edition. [cit. 2023-12-3] DOI: 10.1163/156856299x00351

KAELBLE D. H., MOACANIN, J. 1977. *A surface energy analysis of bioadhesion*. *Polymer (Guildf)*;18(5):475–82. [cit. 2023-12-3] [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(77\)90164-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(77)90164-1).

BAIER, R. E., MEYER, A. E., NATIELLA, J. R. 1984 Surface properties determine bioadhesive outcomes: methods and results. *J Biomed Mater Res*;18(4):337–55. [cit. 2023-12-3] DOI: 10.1002/jbm.820180404

CARLSSON LV, ALBERKTSSON T, BERMAN C. Bone response to plasma-cleaned titanium implants. *Int J Oral Maxillofac Implants* 1989;4(3):199–204. [cit. 2023-12-3] PMID: 2639120

JIMBO, R., IVARSSON, M., KOSKELA, A., SUL, Y. T., JOHANSSON, C. B. 2010. Protein adsorption to surface chemistry and crystal structure modification of titanium surfaces. *J Oral Maxillofac Res*;1(3) article e3. [cit. 2023-12-3] DOI: 10.5037/jomr.2010.1303

LIU, X.L, et al. 2013 Effect of sterilization process on surface characteristics and biocompatibility of pure Mg and MgCa alloys. *Mater Sci Eng C*; 33(7):4144–54. [cit. 2023-12-3] Dostupné online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493113003639>

KUJALA, S., RYHANEN, J., DANILOV, A., TUUKKANEN, J. 2003. Effect of porosity on the osteointegration and bone ingrowth of a weightbearing nickel–titanium bone graft substitute. *Biomaterials*; 24(25): 46914697. [cit. 2023-12-3] Dostupné online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961203003594>

BRACERAS, I., VERA, C., AYERDI-IZQUIERDO, A., MUNOZ, R., LORENZO, J., ALVAREZ, N., DE MAEZTU M. 2014. Ion implantation induced nanotopography on titanium and bone cell adhesion. *Appl Surf Sci*;310:24–30. [cit. 2023-12-3] DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.03.118

FOUSOVÁ, M., VOJTECH, D., JABLONSKA, E., FOJT, J., LIPOV, J. 2017. Novel Approach in the Use of Plasma Spray: Preparation of Bulk Titanium for Bone Augmentations. *Materials*. 10. 987. 10.3390/ma10090987. [cit. 2023-12-3] Dostupné online: https://www.researchgate.net/figure/Surface-of-plasma-sprayed-titanium_fig2_319280876

PALADINI, F., POLLINI, M., SANNINO, A., AMBROSIO, L. 2015. Metal-Based Antibacterial Substance for Biomedical Application. *American Chemical Society*, [cit. 2023-12-3] Dostupné online: https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b00773open_in_new

LIU, X., CHEN, S., TSOI, J. K. H., MATINLINNA, J. P., 2017. *Binary titanium alloys as dental implant materials – a review*. [cit. 2023-12-3] Dostupné online: <https://academic.oup.com/>

NICHOLSON, J. W., 2020. *Titanium Alloys for Dental Implants: A Review*. [cit. 2023-12-3] DOI: 10.3390/prosthesis2020011

JOSHI, V. A., 2006. *An Atlas of Structures and Fracture Features*. In: Titanium Alloys. [cit. 2023-12-3] DOI: <https://doi.org/10.1201/9781420006063>

RACK, H. J., QAZI, J. I., 2005. *Titanium alloys for biomedical applications*. [cit. 2023-12-3] Dostupné online: <https://www.sciencedirect.com/>

RAABE, D., 2015. *Mechanical Properties of Titanium*. [cit. 2023-12-3] Dostupné online: <https://www.dierk-raabe.com/>

TESCAN. 2024. Tescan Solaris. [cit. 2024-19-4] Dostupné online: <https://www.tescan.com>

ADVEX INSTRUMENTS. 2019. *See System – Návod pro uživatele* (PDF). Brno, Česká republika: Advex Instruments. [cit. 2024-19-4] Dostupné len pre interné použitie.

MOLCHEM. 2024. Jednokanálová pipeta Discovery Pro. [cit. 2024-19-4] Dostupné online: <https://www.molchem.sk/jednokanalova-pipeta-discovery-pro/>

VOLPE, A., COVELLA, S., GAUDIUSO, C., ANCONA, A. 2021. Improving the Laser Texture Strategy to Get Superhydrophobic Aluminum Alloy Surfaces. *Coatings*. 11, 369. [cit. 2024-19-4] <https://doi.org/10.3390/coatings11030369>

ČESTNÉ PREHLÁSENIE

Ja, dolu podpísaný Bc. Jakub Karas, čestne prehlasujem, že na diplomovej práci *Modifikácia funkčných vlastností povrchu Ti-grafitového kompozitu laserovým mikroobrábaním* som pracoval samostatne, a to na základe konzultácií s vedúcim práce, poznatkov nadobudnutých z uvedenej literatúry a poznatkov dosiahnutých počas štúdia.

V Trnave, dňa 21.4.2024

.....

podpis autora