

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave

Evidenčné číslo: MTF-104237-106347

Modifikácia funkčných vlastností povrchu CP Ti Grade 2 laserovým mikroobrábaním

Diplomová práca

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave

Evidenčné číslo: MTF-104237-106347

**Modifikácia funkčných vlastností povrchu CP
Ti Grade 2 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.

Trnava 2024

Bc. Michal Moško



ZADANIE DIPLOMOVEJ PRÁCE

Študent: **Bc. Michal Moško**
ID študenta: 106347
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 CP Ti Grade 2
laserovým mikroobrábaním**

Jazyk, v ktorom sa práca vypracuje: slovenský jazyk

Špecifikácia zadania:

- 1 Povrchy biokompatibilných materiálov z pohľadu zrnitosti a povrchovej energie
- 2 Spôsoby výroby hydrofilných povrchov laserom
- 3 Analýza vplyvu energie laserového žiarenia na drsnosť a zrnitosť laserom modifikovaného povrchu CP Ti Grade 2
- 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

Touto cestou by som chcel vyjadriť svoju vďačnosť pánovi profesorovi Ing. Petrovi Šugárovi, CSc., ktorý mi ako vedúci mojej diplomovej práce poskytol cenné usmernenia, odborné znalosti a materiály, ktoré boli neoceniteľné pri tvorbe mojej práce. Rovnako by som rád poďakoval aj mojim rodičom, ktorí mi boli oporou a zdrojom motivácie počas celého obdobia môjho štúdia. 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. Michal Moško

SÚHRN

MOŠKO, Michal : *Modifikácia funkčných vlastností povrchov laserovým mikroobrábaním*, [Diplomová práca] - Slovenská technická univerzita v Bratislave. Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave; Ústav výrobných technológií. - Školiteľ: prof. Ing. Peter Šugár, CSc., - Trnava: MTF STU, 2024. 80 s.

Diplomová práca sa zameriava na využitie laserového mikroobrábania na úpravu povrchových vlastností materiálov s cieľom zlepšiť ich biokompatibilitu a funkčné vlastnosti. Práca skúma, ako rôzne laserové techniky ovplyvňujú vlastnosti biokompatibilných materiálov, najmä v kontexte ich zmáčavosti a povrchovej energie. Tieto vlastnosti sú kľúčové pre úspešnú integráciu materiálov do biologických prostredí, pretože ovplyvňujú ich interakciu s bunkami a biologickými tekutinami. Práca sa skladá z teoretického prehľadu existujúcich metodík a princípov laserového mikroobrábania a experimentálnej časti, kde je na materiáli CP TI Grade 2 aplikované laserové mikroobrábanie. Cieľom experimentálnej časti je identifikovať optimálne parametre laserového zväzku pre dosiahnutie požadovaných povrchových vlastností a posúdiť, ako tieto úpravy ovplyvňujú biokompatibilitu a interakciu s biologickým prostredím.

Kľúčové slová : laser, mikroobrábanie, drsnosť povrchu, titán

ABSTRACT

MOŠKO, Michal : *Modification of functional properties of surfaces by laser micromachining*, [Master thesis] – Slovak University of Technology in Bratislava. Faculty of Materials Science and Technology with a residence in Trnava; Department of Production Technologies. – Supervisor: prof. Ing. Peter Šugár, CSc., - Trnava: MTF STU, 2024. 80 p.

The thesis focuses on the use of laser micromachining to modify the surface properties of materials in order to improve their biocompatibility and functional properties. The thesis investigates how different laser techniques affect the properties of biocompatible materials, particularly in the context of their wettability and surface energy. These properties are crucial for the successful integration of materials into biological environments as they affect their interaction with cells and biological fluids. This thesis consists of a theoretical review of existing methodologies and principles of laser micromachining and an experimental part where laser micromachining is applied to CP TI Grade 2 material. The aim of the experimental part is to identify the optimal laser beam parameters to achieve the desired surface properties and to assess how these modifications affect the biocompatibility and interaction with the biological environment.

Keywords : laser, micromachining, surface roughness, titanium

OBSAH

ZOZNAM SYMBOLOV, SKRATIEK, ZNAČIEK	9
ZOZNAM ILUSTRÁCIÍ.....	10
ZOZNAM TABULIEK	12
ÚVOD.....	13
1 POVRCHY BIOKOMPATIBILNÝCH MATERIÁLOV Z POHLADU ZMÁČAVOSTI A POVRCHOVEJ ENERGIE	14
1.1 Biomateriály.....	14
1.1.1 Bioaktívne materiály.....	15
1.1.2 Bioinertné materiály	15
1.1.3 Biotolerantné materiály.....	16
1.2 Biokompatibilita a povrchové vlastnosti	16
1.2.1 Zmäčavosť	17
1.2.2 Kontaktný uhol	20
1.3 Teórie zmáčania drsných povrchov	21
1.3.1 Youngov model.....	21
1.3.2 Wenzelova teória	22
1.3.3 Teória Cassie-Baxter.....	22
1.4 Hydrofilné vs. hydrofóbne povrchy	23
1.5 Voľná povrchová energia.....	24
1.5.1 Metóda Zisman	25
1.5.2 Metóda Owens–Wendt	27
2 SPÔSOBY VÝROBY HYDROFILNÝCH POVRCHOV LASEROM.....	28
2.1 Povrchová úprava implantátov	28
2.1.1 Chemické obrábanie (CM).....	28
2.1.2 Elektro chemické obrábanie (ECM)	29
2.2 Laserové mikroobrábanie.....	30
2.2.1 Princíp lasera.....	30
2.2.2 Tavenie a odparovanie	31
2.2.3 Ablácia	32
2.3 Laserové textúrovanie povrchov	33
2.3.1 Laserom indukovaná štruktúra povrchu	34
2.3.2 Periodické nanoštruktúry	34
2.3.3 Drážkové štruktúry	34

2.3.4	Vplyv laserovej textúry povrchu na drsnosť a kontaktný uhol.....	35
2.3.5	Vplyv laserovej textúry povrchu na zmáčavosť	36
2.4	Laserová nitridácia	36
2.4.1	Princípy laserovej nitridácie	37
2.4.2	Vlastnosti laserom nitridovaného povrchu	37
3	ANALÝZA VPLYVU ENERGIE LASEROVÉHO ŽIARENIA NA	
	DRSNOSŤ A ZMÁČAVOSŤ LASEROM MODIFIKOVANÉHO POVRCHU CP	
	TI GRADE2.....	39
3.1	Experimentálny materiál	39
3.2	Použité zariadenia	40
3.3	Vyrábaná vzorka	43
3.4	Spôsob a podmienky obrábania	44
3.5	Meranie drsnosti povrchu	50
3.6	Meranie kontaktného uhla.....	55
3.7	Porovnanie nameraných hodnôt.....	57
4	ZHODNOTENIE, ZÁVERY, ODPORÚČANIA	70
	ZÁVER	71
	ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV.....	72

ZOZNAM SYMBOLOV, SKRATIEK, ZNAČIEK

D_L	laterálna vzdialenosť pulzov	(μm)
E_p	energia pulzov	(mJ)
f	pulzná frekvencia	(Hz)
F	fluencia	(J.cm ⁻²)
O_L	laterálne prekrytie pulzu	(%)
P	výkon	(W)
R_a	stredná aritmetická odchýlka profilu	(μm)
R_k	jadrová hĺbka drsnosti	(-)
R_{ku}	koeficient špicatosti posudzovaného profilu	(-)
R_p	najväčšia výška výstupkov profilu	(μm)
R_{pk}	redukovaná výška výstupku	(-)
R_q	stredná kvadratická odchýlka posudzovaného profilu	(μm)
R_{sk}	koeficient asymetrie posudzovaného profilu	(-)
R_v	hĺbka najväčšej priehlbiny profilu	(μm)
R_{vk}	redukovaná hĺbka priehlbiny	(-)
TiO₂	oxid titaničný	
v_s	skenovacia rýchlosť zväzku	(mm.s ⁻¹)
θ_c	kontaktný uhol	(°)

AFM	Atomic Force Microscopy
IGC	Inverse Gas Chromatography
SFE	Surface Free Energy
LIPSS	Laser Induced Periodic Surface Structures

ZOZNAM ILUSTRÁCIÍ

Obrázok 1 Štyri možné situácie zmáčania povrchov	18
Obrázok 2 Diagram, ktorý ukazuje kontaktný uhol a medzifázovú energiu medzi 3 fázami (plyn, kvapalina, pevná látka)	20
Obrázok 3 Zmáčacie modely. a) Youngov model; (b) Wenzelov model; c) Model Cassie-Baxter	21
Obrázok 4 a) hydrofilná vzorka, b) hydrofóbná vzorka	23
Obrázok 5 Interakcia medzi molekulami	24
Obrázok 6 Zismanov graf pre PTFE so získanou hodnotou kritickéj povrchovej voľnej energie	26
Obrázok 7 SEM pozorovanie kyselinou leptaných čistých Ti povrchov zubného implantátu vyrobeného spoločnosťou Biotech Dental.	29
Obrázok 8 Mikrofotografie FESEM ukazujúce morfológiu vysoko usporiadaných nanorúrok TiO ₂ prítomných na (a) NT-Ca/P a (b) NT-RP-Ca/P povrchoch.	29
Obrázok 9 Interakčné javy počas laserovej ablácie	31
Obrázok 10 Jednoduché povrchové štruktúry vyrobené laserovým tavením, s jamkami na pravej strane a drážkami na ľavej	31
Obrázok 11 SEM snímky pre mikrootvory vyrobené nanosekundovým laserom s vlnovou dĺžkou 355 nm na hliníkový substrát	32
Obrázok 12 Schéma zobrazujúca tri metódy, ktorými jamky pôsobia na zníženie trenia; a) mazivo nádrže, b) hydrodynamické ložiská a c) lapače odpadu.....	33
Obrázok 13 SEM snímky mikroštruktúry LIPSS	34
Obrázok 14 Štruktúra povrchu (a) paralelných mikrodrážok na skle, (b) skrížených drážok na Ti zliatine	35
Obrázok 15 Mikroštruktúra CP titánu (stupeň 2): optický mikroskopický obraz CG Ti; b TEM snímky v jasnom poli	40
Obrázok 16 5-osový laserový obrábací stroj Lasertec 80 Shape	40
Obrázok 17 Drsnomer Mitutoyo SJ-210	42
Obrázok 18 Vstupné podmienky drsnomera pri meraní vzoriek.....	43
Obrázok 19 Obrábaná vzorka: a) 3D model experimentálnej vzorky, b) rozmery vzorky..	44
Obrázok 20 Metóda obrábania: a) zobrazenie spotov laserového zväzku a prekrytia b) stratégia obrábania „hatching“	44
Obrázok 21 Stredná aritmetická odchýlka profilu	46
Obrázok 22 Stredná kvadratická odchýlka profilu	47
Obrázok 23 Najväčšia výška výstupkov profilu	47
Obrázok 24 Hĺbka najväčšej priehlbiny profilu	48
Obrázok 25 Hustoty špicatosti rozdelenia odchýlok profilu a) pre Rku menší ako 3 b) pre Rku väčší ako 3	48
Obrázok 26 Hustota asymetrie rozdelenia odchýlok profilu a) pre Rsk menší ako 0 b) pre Rsk väčší ako 0	49
Obrázok 27 Rozdelenie parametrov drsnosti Rk, Rpk, Rvk	50
Obrázok 28 Vzorka V1, meranie č.1, $v_s=500\text{mm.s}^{-1}$	53
Obrázok 29 Vzorka V2, meranie č.1, $v_s=900\text{mm.s}^{-1}$	54
Obrázok 30 Vzorka V3, meranie č.2, $v_s=1300\text{mm.s}^{-1}$	54
Obrázok 31 Vzorka P1, meranie č.3, P = 5W	54
Obrázok 32 Vzorka P2, meranie č.2, P = 20W	55
Obrázok 33 Vzorka P3, meranie č.1, P = 30W	55
Obrázok 34 Meranie kontaktného uhla pomocou softvéru See System a) vzorka P4 meranie č.2 b) vzorka V2 meranie č.1 c) vzorka P2 meranie č.1 d) vzorka V4 meranie č.2	56

Obrázok 35 Grafické zobrazenie parametrov drsnosti R_a a R_q pri vzorkách typu V	57
Obrázok 36 Grafické zobrazenie parametrov drsnosti R_p a R_v pri vzorkách typu V	58
Obrázok 37 Grafické zobrazenie parametru drsnosti R_{sk} pri vzorkách typu V	59
Obrázok 38 Grafické zobrazenie parametru drsnosti R_{ku} pri vzorkách typu V	59
Obrázok 39 Grafické zobrazenie parametru drsnosti R_k pri vzorkách typu V	60
Obrázok 40 Grafické zobrazenie parametrov drsnosti R_{pk} a R_{vk} pri vzorkách typu V	61
Obrázok 41 Grafické zobrazenie parametrov drsnosti R_a a R_q pri vzorkách typu P	62
Obrázok 42 Grafické zobrazenie parametrov drsnosti R_p a R_v pri vzorkách typu P	63
Obrázok 43 Grafické zobrazenie parametru drsnosti R_{sk} pri vzorkách typu P	64
Obrázok 44 Grafické zobrazenie parametru drsnosti R_k pri vzorkách typu P	64
Obrázok 45 Grafické zobrazenie parametru drsnosti R_k pri vzorkách typu P	65
Obrázok 46 Grafické zobrazenie parametrov drsnosti R_{pk} a R_{vk} pri vzorkách typu P	66
Obrázok 47 Grafické zobrazenie kontaktného uhla pri vzorkách typu V	67
Obrázok 48 Grafické zobrazenie kontaktného uhla pri vzorkách typu P	67
Obrázok 49 4D bublinové grafy zobrazujúce návrhové body získané pomocou premenných drsnosti a kontaktného uhla, rýchlosť skenovania (znázornená farbou a veľkosťou bubliny)	68
Obrázok 50 4D bublinové grafy zobrazujúce návrhové body získané pomocou premenných drsnosti a kontaktného uhla, výkon zväzku (znázornený farbou a veľkosťou bubliny)	69

ZOZNAM TABULIEK

Tabuľka 1 Triedy biomateriálov používaných v tele	14
Tabuľka 2 Chemické zloženie	40
Tabuľka 3 Technické parametre laserového stroja Lasertec 80 Shape	41
Tabuľka 4 Technické parametre drsnomeru Mitutoyo SJ-210	42
Tabuľka 5 Vstupné parametre procesu mikroobrábania pre vybrané vzorky.....	45
Tabuľka 6 Namerané hodnoty drsnosti pre vzorku V1.....	50
Tabuľka 7 Namerané hodnoty drsnosti pre vzorku V2.....	51
Tabuľka 8 Namerané hodnoty drsnosti pre vzorku V3.....	51
Tabuľka 9 Namerané hodnoty drsnosti pre vzorku V4.....	51
Tabuľka 10 Namerané hodnoty drsnosti pre vzorku V5.....	51
Tabuľka 11 Namerané hodnoty drsnosti pre vzorku P1	52
Tabuľka 12 Namerané hodnoty drsnosti pre vzorku P2	52
Tabuľka 13 Namerané hodnoty drsnosti pre vzorku P3	52
Tabuľka 14 Namerané hodnoty drsnosti pre vzorku P4	52
Tabuľka 15 Namerané hodnoty drsnosti pre vzorku P5	53
Tabuľka 16 Namerané hodnoty drsnosti pre vzorku P6	53
Tabuľka 17 Namerané hodnoty kontaktného uhla pre vzorky V.....	56
Tabuľka 18 Namerané hodnoty kontaktného uhla pre vzorky P	56

ÚVOD

V súčasnej dobe, keď sa technológia a materiálové inžinierstvo rýchlo vyvíjajú a prinášajú nové možnosti pre biomedicínske aplikácie, sa otázka optimalizácie povrchových vlastností materiálov stáva stále významnejšou. S rastúcou potrebou vytvárať materiály, ktoré sú nielen vysoko funkčné, ale aj kompatibilné s biologickým prostredím, prichádza na rad laserové mikroobrábanie ako jedna z najperspektívnejších metód. Táto diplomová práca, pod názvom "Modifikácia funkčných vlastností povrchov laserovým mikroobrábaním", sa zameriava na preskúmanie a optimalizáciu využitia laserovej technológie pri úprave povrchov materiálov s cieľom zlepšiť ich biokompatibilitu a funkčné vlastnosti.

Primárnym cieľom tejto práce je analyzovať a vyhodnotiť ako rôzne laserové techniky ovplyvňujú vlastnosti povrchov biokompatibilných materiálov, najmä v kontexte ich zmáčavosti a povrchovej energie. Tieto charakteristiky sú kritické pre úspešnú integráciu materiálov do biologických prostredí, keďže ovplyvňujú interakciu s bunkami a biologickými tekutinami. Z tohto dôvodu je pochopenie a schopnosť kontrolovať tieto vlastnosti pomocou laserového mikroobrábania kľúčové pre vývoj nových biomedicínskych zariadení a implantátov.

Okrem teoretického prehľadu o existujúcich metodikách a princípoch laserového mikroobrábania sa práca zameria na experimentálnu časť, kde bude pomocou laserovej technológie upravovaný vybraný materiál. Hlavným zámerom experimentálnej časti je identifikovať optimálne parametre laserového zväzku pre dosiahnutie požadovaných povrchových vlastností a hodnotiť vplyv týchto úprav na biokompatibilitu a interakciu s biologickým prostredím.

1 POVRCHY BIOKOMPATIBILNÝCH MATERIÁLOV Z POHĽADU ZMÁČAVOSTI A POVRCHOVEJ ENERGIE

1.1 Biomateriály

Biomateriál je možné definovať ako materiál určený na interakciu s biologickými časťami, ktoré sú použité na náhradu alebo funkcie organizmu, pričom je dôležité, aby bol bezpečný, spoľahlivý, nákladovo efektívny a fyziologicky akceptovateľný. Podľa použitia sa biomateriály rozdeľujú na inertné, ako sú napríklad srdcové chlopne, kde dochádza k minimálnemu pôsobeniu s biologickým prostredím, a biokatívne, ktoré sa dostávajú do bližšieho styku s biologickým prostredím, ako napríklad bedrové implantáty, kde je žiadaná integrácia s kostným tkanivom. Bežne sa biomateriály používajú v oblasti zubného lekárstva, chirurgie a pri podávaní liekov (Park JB, 2007).

Biomateriály predstavujú látky, či už anorganické alebo organické, ktoré sa vyznačujú biokompatibilitou a sú vhodné pre použitie pri implantácii do ľudského organizmu s cieľom nahradzovať a opravovať poškodené biologické tkanivá.

Pokiaľ ide o druh materiálov, biomateriály možno primárne kategorizovať ako polyméry, kovy, keramiky a kompozity. Tieto kategórie sa môžu často kombinovať, najmä ak sú kompozity vyrobené z viacerých typov materiálov. V tabuľke č. 1 sú uvedené vybrané príklady biomateriálov, ktoré sa využívajú v ľudskom tele (Park JB 2007).

Tabuľka 1 Triedy biomateriálov používaných v tele (Park JB, 2007)

Typ	Materiálne príklady	Lekárske aplikácie
Polyméry	Alginát sodný, prírodný kaučuk atď.	Ortopedické, mäkké tkanivá, kardiovaskulárne implantáty, ucho
Kovy	Titán, korózii vzdorné ocele, Au, Ag, ocele atď.	Kĺbové náhrady, zubný koreň implantáty, kostné platničky a skrutky
Keramika	Oxid zirkoničitý, vápnik vrátane fosfátov hydroxyapatit	Zubný a ortopedický implantát
Kompozity	Uhlík, kostný cement vystužený drôtom alebo vláknami	Cement pre kosť, zubná živica, srdcové chlopne

Aby bol biokompatibilný materiál považovaný za vhodný na implantáciu, musí spĺňať mnoho kritérií. Existujú dva hlavné faktory, ktoré ovplyvňujú biokompatibilitu biomateriálov: reakcia hostiteľa indukovaná implantovaným materiálom a degradácia biomateriálu v tele (Geetha 2009).

1.1.1 Bioaktívne materiály

Tieto materiály sa začali vyvíjať v sedemdesiatych rokoch s úmyslom zvýšiť ich biokompatibilitu. Ich charakteristickým znakom je proces biointegrácie, v dôsledku ktorého dochádza k fyzikálno-chemickému spojeniu implantátu s kosťou. Medzi materiály, ktoré sa využívajú na výrobu dentálnych náhrad, patria predovšetkým keramika ako hydroxyapatitová, trikalciová, tetrakalciová a bioaktívna sklokeramika.

Bioaktívny materiál dokáže naviazať priame a stabilné spojenie so živým tkanivom. Je ideálnym podkladom pre usadzovanie a kolonizáciu buniek. V dnešnej dobe je rozšírená výroba 3D polymérnych nosičov, ktoré slúžia na osídľovanie buniek a následne implantovanie do pacientovho tela. Cieľom je nahradiť poškodené tkanivo, ako sú kosti, cievy, chrupavky, ale aj celé orgány, ako je pečeň, obličky alebo črevo. Aktuálnym trendom v oblasti tkanivového inžinierstva je metóda známa ako bioprinting. Výroba pozostáva z vytvorenia trojrozsomernej náhrady z biologického materiálu a jedná sa o jednu z najnovších metód výroby náhrad (Šimůnek 2008).

1.1.2 Bioinertné materiály

Ide o materiály, ktoré sú plne kompatibilné s organizmom, a pri správnom výbere tvaru a povrchu nedochádza k vytváraniu väzivovej vrstvy na rozhraní medzi náhradou a kosťou. Do tejto kategórie spadá predovšetkým titán, ktorý je v medicíne používaný pri rôznych aplikáciách a odvetviach. Z titánového jodidu je získavaný absolútne čistý titán avšak tento proces je finančne náročný a predovšetkým sa využíva v laboratóriách. Častejšie sa využíva technicky čistý titan, ktorý obsahuje 99 % titánu. V medicíne sa používa mnoho druhov zliatin titánu, medzi ktoré patrí napríklad Ti6Al4V. Jednou z kľúčových vlastností biokompatibility je schopnosť tvorby oxidov na povrchu. Za výsledkom lepšej integrácie do organizmu, sa titán povrchovo upravuje rôznymi metódami, vrátane brúsenia, chemických, elektrochemických a ďalších procesov. Optimálnou vlastnosťou titánu je najmä to, že nevyvoláva alergické reakcie, nie je toxický a taktiež nie je karcinogénny. Má dobrú zvariteľnosť, tvárnosť a zlievateľnosť. V porovnaní s titánom má alumínium oxidová a zirkónium oxidová keramika, a tiež uhlíkové materiály, výrazne lepšie biokompatibilné vlastnosti. Dané materiály sa dobre integrujú do organizmu, aj v prípade, že nie sú v priamom kontakte s kosťou (Šimůnek 2008).

1.1.3 Biotolerantné materiály

Uvedené materiály sú v organizme tolerované, avšak v materiáli nastáva fibriintegrácia. To znamená, že medzi implantátom a kosťou dochádza ku vzniku väzivovej vrstvy, v dôsledku čoho dochádza k obmedzeniu životnosti, čo môže viesť až k vyňatiu implantátu. Vyššie uvedené problémy spôsobuje daný materiál, no ich vznik môže zapríčiniť napríklad aj tvar a forma implantátu. Biotolerantné materiály predstavujú predovšetkým kovy a ich zliatiny.

Primárnym problémom skôr spomenutých materiálov je hlavne korózia, ktorá je príčinou elektrochemickej degradácie materiálu. Odbúravajúce sa kovové ióny môžu následne na organizmus vplývať senzibilizačne a toxicky. V dôsledku týchto negatívnych faktorov došlo k začatiu využitia drahých kovov. Tie síce disponujú vhodnými biologickými vlastnosťami, no na druhej strane majú zlé mechanické vlastnosti a sú drahé. V päťdesiatych a šesťdesiatych rokoch bola využívaná koroziívdorná oceľ s obsahom chrómu a niklu. Jej spracovanie nebolo zložité, no ako negatívum sa u nej prejavili karcinogénne vlastnosti. Preto došlo v sedemdesiatych rokoch k jej nahradeniu zliatinou na báze kobaltu, pričom tieto zliatiny obsahovali viac ako 50% kobaltu a taktiež chróm, nikel i molybdén. Ich spracovanie bolo pomerne jednoduché a presné. Biologická tolerancia bola efektívnejšia, no na druhej strane mal materiál zlú pevnosť a na jeho nekvalitnom povrchu dochádzalo ku vzniku trhlín. Rovnako tu bolo aj riziko negatívnych účinkov chrómu a niklu (Šimůnek 2008).

1.2 Biokompatibilita a povrchové vlastnosti

Nakoľko biomateriál je materiálom syntetickým, a teda vyžaduje tesný kontakt so živým tkanivom, označuje sa pojmom biokompatibilita. Kompatibilitou sa v zásade rozumie kvalita harmonického vzťahu. Preto označenie biokompatibilita znamená že daný materiál prejavuje všeobecne "dobré" alebo harmonické správanie pri kontakte s telesnými tekutinami a so živým tkanivom (Black 2006).

Otázkou biokompatibility nie je či jestvujú negatívne biologické reakcie na materiál, ale či materiál plní svoju funkciu k určenému biomedicínskemu využitiu a môže tak byť pokladaný za vhodný biomateriál. Biokompatibilita, ako elementárna vlastnosť, stanovuje vzťah medzi biomateriálmi a ľudským telom z biologického hľadiska (Park H, 1996).

Viacero základných biologických procesov a aktivít uskutočňujúcich sa na povrchu a rozhraní (medzi hostiteľskou tkaninou a implantovanými biomateriálmi) stanovuje dlhodobú integráciu, prípadne odmietnutie biomateriálov. Teda prvotná reakcia hostiteľa predstavuje nevyhnutnú úlohu pri stanovení biokompatibility biomateriálov. Uvedené rôznorodé biologické reakcie a aktivity môžu byť značne prepojené s konkrétnymi povrchovými vlastnosťami. Povrchové napätie, povrchová energia, povrchová chémia, zmäčavosť povrchu, drsnosť povrchu a povrchová topografia sú pokladané za dôležité faktory pri vytváraní a modulácii hostiteľského tkaniva na dané materiály (Variola 2010).

1.2.1 Zmäčavosť

Pojem zmäčavosť predstavuje vlastnosť, pri ktorej má kvapalina schopnosť udržiavať kontakt s povrchom tuhej látky. Vlastnosť zmäčania je jav dvoch rôznych látok, ktoré sa navzájom ovplyvňujú na molekulárnej úrovni pri ich kontakte. Tomuto konceptu sa venuje práca (Young et al. 1805), kde je vysvetlené, ako tieto interakcie ovplyvňujú spojenie dvoch fáz, napríklad tekutiny a pevného povrchu.

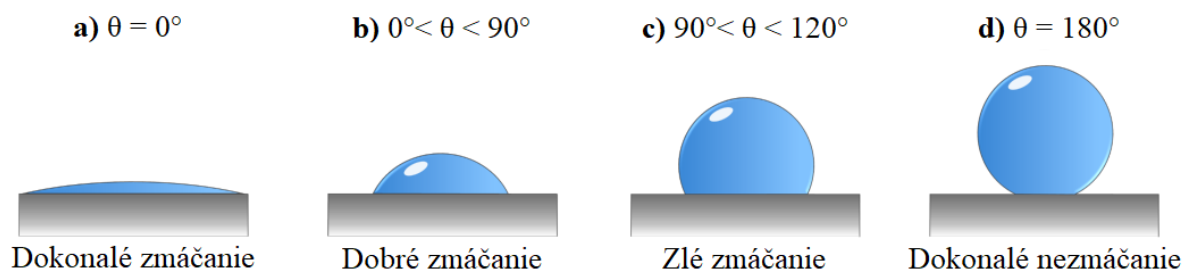
Položenie kvapky tekutiny na tento povrch a pozorovanie statického systému odhaľuje dva odlišné javy. Prvou z týchto situácií je tzv. roztekánie, ktoré nastane vtedy, keď povrchová energia tuhej látky (γ_{SG}) je väčšia ako súčet povrchového napätia kvapaliny (γ_{LG}) a medzipovrchového napätia (γ_{SL}). V takomto prípade sa daná kvapalina s nižšou energiou roztečie po povrchu tuhej látky, aby znížila celkovú energiu povrchu systému:

$$\gamma_{SG} > \gamma_{LG} + \gamma_{SL}. \quad (1)$$

Druhý prípad, ktorý sa vyskytuje, nastáva, keď je povrchová energia tuhej látky γ_{SG} nižšie ako povrchové napätie kvapaliny γ_{LG} v súčte s povrchovým napätím γ_{SL} . Keďže nedošlo k zvýšeniu povrchovej energie celého systému, nemôže tak dôjsť k roztečeniu kvapaliny po pevnom povrchu:

$$\gamma_{SG} < \gamma_{LG} + \gamma_{SL}. \quad (2)$$

Kvapalina dosiahne svoj rovnovážny tvar, ktorý je charakterizovaný tzv. kontaktným uhlom (θ_C). Veľkosť kontaktného uhla umožňuje rozlišovať štyri rôzne typy interakcie povrchu, ktoré sú zobrazené na obrázku 1.



Obrázok 1 Štyri možné situácie zmáčania povrchov (uni-stuttgart 2023)

Keď je kontaktný uhol θ_C väčší ako 120° , dochádza k úplnému odolávaniu proti zmáčaniu (Obr. 1d). Ideálny kontaktný uhol by bol 180° , avšak v praxi sa takáto hodnota nedá dosiahnuť. Preto sa v literatúre často uvádza hodnota 120° , niekedy aj 150° . Jav je charakteristický pre superhydrofóbne povrchy a možno ho vidieť v prírode na povrchoch lotosových listov, ktoré vďaka tomu získavajú schopnosť samočistenia. Keď je $120^\circ > \theta_C > 90^\circ$, označuje sa ako nezmáčanie povrchu, známe tiež ako zlé zmáčanie (Obr. 1c). V tomto prípade je povrchová energia povrchu pevnej látky γ_{SG} výraznejšie nižšia ako povrchové napätie kvapaliny γ_{LG} a povrch je charakterizovaný ako hydrofóbny. V prípade, keď kontaktný θ_C uhol leží v rozsahu 0° až 90° , dochádza k zmáčaniu povrchu kvapalinou (Obr. 1b). Na tomto povrchu je povrchová energia pevnej látky γ_{SG} väčšia ako povrchové napätie kvapaliny γ_{LG} a tento povrch je označovaný ako hydrofilný.

Pri $\theta_C = 0^\circ$ sa kvapalina roztečie po povrchu pevnej látky. Tento jav vychádza z predchádzajúceho prípadu, kedy povrchová energia pevnej látky γ_{SG} je vyššia ako súčet povrchového napätia kvapaliny γ_{LG} a medzipovrchového napätia γ_{SL} (Kvitek 2021).

Slabina spočíva v interpretácii nameraných kontaktných uhlov, pričom stále chýba štandardizovaný postup, ktorý by zabezpečil získanie kvalitných meraní. Táto situácia môže byť spôsobená aj nedostatočným porozumením interakcií medzi kvapalinami a pevnými povrchmi (Law 2016).

Napriech všetkými faktormi vzťahujúcimi sa k povrchovým vlastnostiam je zmáčavosť povrchu jeden z najpodstatnejších parametrov vplývajúci na adsorpciu proteínov a koaguláciu krvi. Základnou metódou určenia zmáčavosti je meranie kontaktného uhla. Pri kontaktnom uhle (θ_C) v intervale $0^\circ \leq \theta_C < 90^\circ$ je charakter povrchu klasifikovaný ako hydrofilný; v prípade, že kontaktný uhol spadá do rozsahu $90^\circ < \theta_C \leq 180^\circ$, je povrch definovaný ako hydrofóbny. Existuje tiež definícia, ktorá určuje kontaktný uhol 65° ako kritický bod, oddeľujúci hydrofóbne a hydrofilné povrchy. (Vogler 1998).

Ako bolo skôr uvedené, pokiaľ sa cudzí materiál dostane do styku s krvou, najskôr nastáva rýchla adsorpcia plazmatických proteínov na jeho povrch, po ktorej nasleduje adhézia a aktivácia trombocytov. Celkovo hydrofóbne povrchy dávajú prednosť adsorpcii proteínov, pričom výrazne hydrofile povrchy zabraňujú adsorpcii (Krishnan 2005).

Preto časť výskumníkov navrhlo, za účelom zníženia adhézie/aktivácie trombocytov a zvýšenia kompatibility s krvou, zaviesť hydrofilné povrchy. (Higuchi et al. 2002) analyzovali chemickú modifikáciu polysulfónových (PSF) dutých vlákien s PVP. Naznačili, že hydrofilný povrch membrán PVP-PSF bez iónových skupín viedol k menšej adsorpcii proteínov a zároveň potlačil adhéziu trombocytov. Skutočnosť, že trombocyty sa prevažne korelujú s hydrofóbnym povrchom než s hydrofilným analyzovali aj iné výskumné skupiny.

Avšak (Jones et al. 2000) uvádzajú, že prevažná časť hydrofilných povrchov napomáhala vyššej úrovni adsorpcie ako hydrofóbne povrchy. (Lee et al. 19988) pripravili povrch polyetylénu za účelom výskumu adhezívneho správania trombocytov z pohľadu hydrofilnosti/hydrofóbnej vlastnosti povrchu. Zistili, že adhézia trombocytov v neprítomnosti plazmatických proteínov sa postupne zvyšovala s narastajúcou zmačavosťou povrchu pozdĺž dĺžky vzorky, zatiaľ čo v prítomnosti plazmatických proteínov sa adhézia trombocytov postupne znižovala s narastajúcou sa zmačavosťou povrchu. Taktiež tvrdia, že adsorpcia plazmatických proteínov narastala so vznikajúcou zmačavosťou povrchu. Preto platí, že hydrofilné povrchy sú vhodnejšie pre adsorpciu proteínov než hydrofóbne povrchy, čo však odporuje vyššie uvedenému bodu (Lee et al. 1998).

Superhydrofóbne povrchy zaznamenali značnú pozornosť, pričom superhydrofóbny povrch je taký povrch, ktorého kontaktný uhol je blízko alebo vyšší ako 150° . (Sun et al. 2005) vyhotovili superhydrofóbny povrch (PCU) za použitia špeciálnych nanoštruktúr čím dokázali, že tento povrch má vynikajúcu anti-adhéziu k trombocyto. Za účelom overenia, že dané povrchy disponujú schopnosťou vynikajúcej anti-adhémie trombocytov, bolo zrealizovaných niekoľko ďalších výskumov. Navrhované vysvetlenie bolo, že ponorenie povrchu do roztoku ľudskej krvi vytvorilo "virtuálne steny" v plynných vrstvách na superhydrofóbných oblastiach, čo bránilo priamemu kontaktu povrchu s plazmatickými proteínmi a trombocyty. Tým sa minimalizovali povrchové interakcie s proteínmi a trombocyty, čím sa výrazne znížila adhézia proteínov a trombocytov (Maoc 2009).

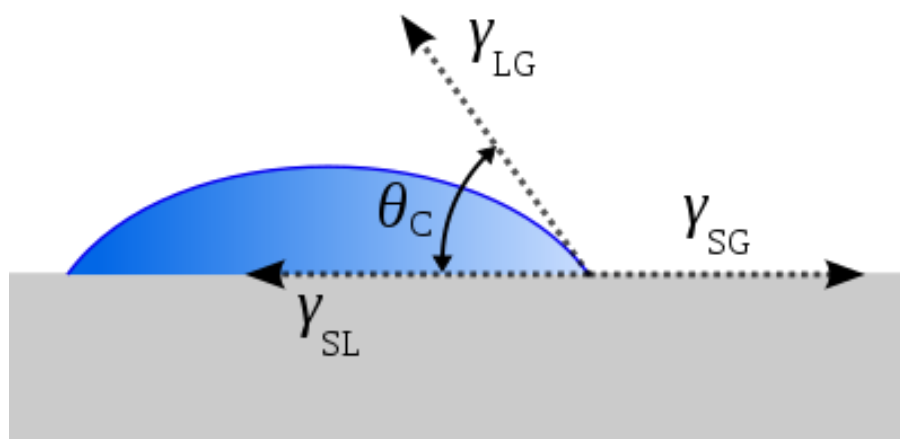
Odhladnuc od uvedeného, (Khorasani et al. 2004) zistili, že upravené povrchy PDMS, (superhydrofilné a superhydrofóbne), preukázali optimálnu kompatibilitu s krvou oproti neupraveným PDMS. Správanie superhydrofilného povrchu bolo vysvetlené prítomnosťou pripojených polárnych skupín, ktoré sú známe svojou vysokou hydratáciou a

tvorí silné hydratačné väzby, ktoré bránia molekulárnemu rozpoznávaciemu procesu krvných proteínov a buniek.

Na zhrnutie z doposiaľ uvedeného, napriek tomu, že bolo zrealizovaných viacero výskumov za účelom zistenia vzťahu medzi zmáčavosťou povrchu a adhézou/aktiváciou trombocytov, neboli dosiahnuté jednoznačné závery. Ako uviedli (Zhang et al. 2008), dané faktory, ktoré vplývajú na bioadhezívne vlastnosti superhydrofóbného a superhydrofilného povrchu, neboli doposiaľ dopodrobna preskúvané. Tým pádom táto kontroverzná otázka stále vyžaduje ďalšie skúmanie.

1.2.2 Kontaktný uhol

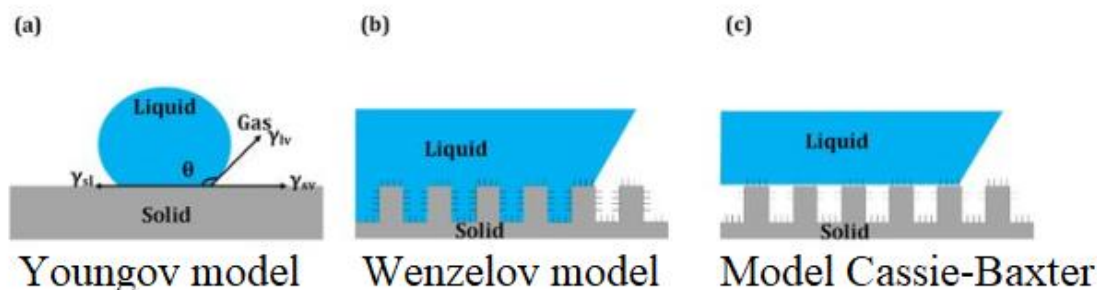
Kontaktný uhol je jeden z významných parametrov Youngovej rovnice. Pomocou kontaktného uhla môžeme vypočítať povrchovú energiu pevných látok. Táto veličina je vnútorným uhlom, ktorý je zovretý medzi povrchom pevnej látky a L-G rozhraním, teda medzi rozhraním pevnej látky-kvapaliny na hranici bodu zmáčania a dotyčnicou k povrchu kvapaliny. Tento uhol je uvedený ako statický uhol alebo taktiež ako Youngov uhol. Povrchové napätie kvapaliny, plynu a pevnej látky teda tvoria výsledok mechanickej rovnováhy medzi danými napätiami, kde sa následne dostávame k rovnici Thomasa Younga (Hartland 2004).



Obrázok 2 Diagram, ktorý ukazuje kontaktný uhol a medzifázovú energiu medzi 3 fázami (plyn, kvapalina, pevná látka) (Copyright © Kyowa Interface Science Co 2023)

1.3 Teórie zmáčania drsných povrchov

Keďže povrchy nie sú hladké, existujú dva modely, jeden od Wenzela a druhý od Cassie-Baxtera, ktoré charakterizujú vplyv drsnosti na správanie zmáčavosti povrchu.



Obrázok 3 Zmäčacie modely. a) Youngov model; (b) Wenzelov model; c) Model Cassie-Baxter (Samanta 2020)

1.3.1 Youngov model

Zmäčavosť pevných povrchov možno klasifikovať do piatich kategórií na základe kontaktného uhla, ktorý slúži ako miera priľnavosti kvapaliny k povrchu:

- Superzmáčanie, kde kontaktný uhol je približne 0° , čo značí úplné rozloženie kvapaliny na povrchu.
- Superhydrofilné povrchy s kontaktným uhlom menším ako 10° , ktoré sú vysoko priľnavé k vode.
- Hydrofilné povrchy, kde kontaktný uhol je medzi 10° a 90° , vykazujú dobrú priľnavosť kvapaliny.
- Hydrofóbné povrchy s kontaktným uhlom medzi 90° a 150° .
- Superhydrofóbné povrchy s kontaktným uhlom vyšším ako 150° , kde kvapalina tvorí výrazne oddelené kvapky (Samanta, 2020).

Youngova rovnica predstavuje analytický model na charakterizáciu rovnovážneho stavu kvapky na dokonale rovnom povrchu:

$$\cos(\theta_c) = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (3)$$

kde θ_c predstavuje statický kontaktný uhol v rovnováhe, γ_{SG} reprezentuje medzifázové napätie medzi pevnou látkou a vzduchom, ktoré vyjadruje energiu jednotkovej plochy rozhrania, γ_{SL} je medzifázové napätie medzi pevnou látkou a kvapalinou, a γ_{LG} je medzifázové napätie medzi kvapalinou a vzduchom.

Využitie tejto rovnice je výrazne obmedzené, pretože si vyžaduje dokonalé rovinné povrchy, ktoré sú chemicky jednotné, nereaktívne, tuhé a hladké. Ideálne hladký povrch je vidieť na Obrázku 3a). Pozorujúc, že reálne povrchy nie sú ideálne hladké, Youngova rovnica umožňuje dedukovať základné charakteristiky statického kontaktného uhla a vzájomné pôsobenie povrchových napätí.

1.3.2 Wenzelova teória

V modeli Wenzela dochádza k zväčšeniu skutočnej medzifázovej plochy medzi kvapalinou a pevnou látkou v dôsledku drsnosti, a kvapalina plne zvlhčuje štruktúru, ako je ilustrované na Obrázku 3b). Tým pádom sa zvyšuje stupeň hydrofilnosti v porovnaní s hladkými povrchmi, čo znamená, že hydrofilné povrchy sa stávajú ešte viac hydrofilnými a hydrofóbne povrchy sa stávajú ešte viac hydrofóbnymi. Kontaktný uhol (θ_c) je definovaný ako:

$$\cos(\theta_c) = r_f \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} = r_f \cos(\theta_Y) \quad (4)$$

kde, r_f ($r_f > 1$) je faktor drsnosti definovaný ako pomer skutočnej plochy povrchu k hladkej ploche povrchu, θ_Y je statický kontaktný uhol z Youngovej rovnice, γ_{SG} , γ_{SL} a γ_{LG} reprezentujú medzifázové napätie medzi pevnou fázou a plynovou fázou, pevnou fázou a kvapalnou fázou, a kvapalnou fázou a plynovou fázou.

1.3.3 Teória Cassie-Baxter

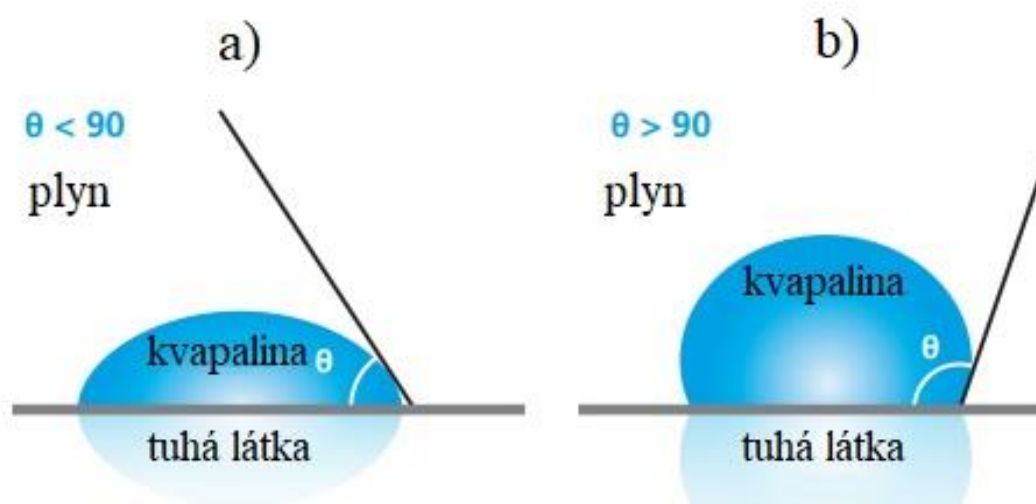
V Cassie-Baxterovom modeli je v dôsledku drsnosti povrchu zachytený vzduch, čo znamená, že kvapalina nemôže preniknúť touto drsnosťou, ako je znázornené na Obrázku 3c). Teda, rozhranie medzi kvapalinou a pevnou látkou predstavuje kombináciu rozhrania medzi kvapalinou a pevnou látkou a rozhrania medzi vzduchom a pevnou látkou. Kontaktný uhol (θ_c) je definovaný ako:

$$\cos(\theta_c) = r_f f \cos(\theta_Y) + f - 1 \quad (5)$$

kde θ_c je statický kontaktný uhol na hladkých povrchoch, r_f je faktor drsnosti a f je zlomok ($0 < f < 1$) mokrej pevnej časti pod kvapkou (Samanta 2020).

1.4 Hydrofilné vs. hydrofóbne povrchy

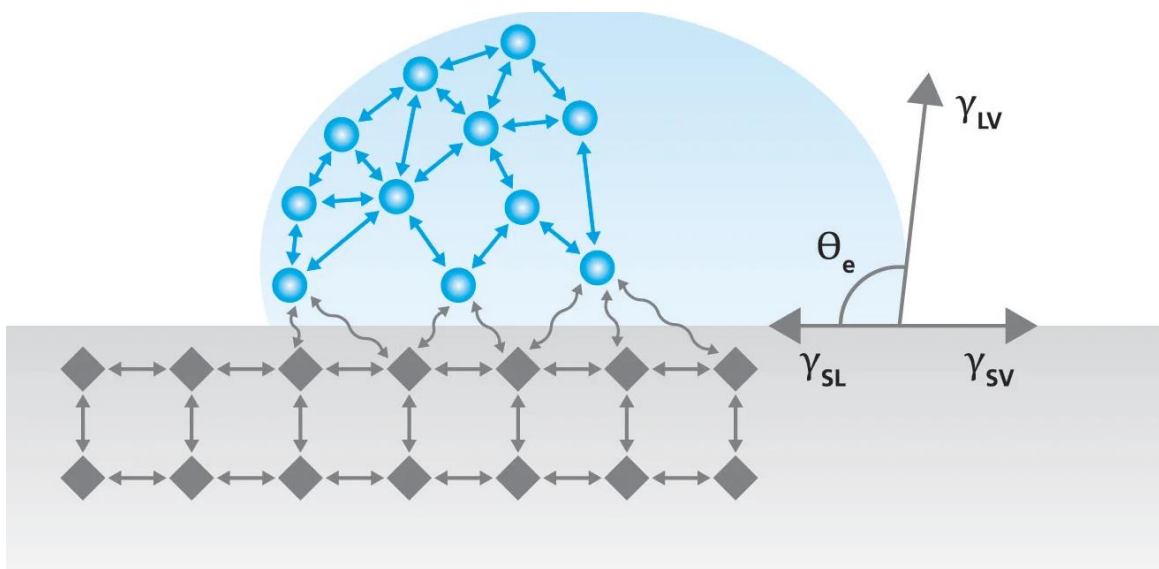
Na základe kontaktného uhla s vodou je možné materiály klasifikovať ako hydrofilné lebo hydrofóbne. Kritickým parametrom je kontaktný uhol 90° , ktorý slúži ako referenčná (limitná) hodnota pre charakterizáciu povrchov. Povrchy, na ktorých kontaktný uhol tekutiny je nižší ako 90° , sú klasifikované ako hydrofilné, zatiaľ čo povrchy s kontaktným uhlom nad 90° sa označujú ako hydrofóbne. Hydrofilné povrchy sú všeobecne považované za menej náchylné k povrchovému znečisteniu avšak obmedzujú adhéziu buniek a aktiváciu krvných doštičiek, čo napomáha a zvyšuje biokompatibilitu materiálu. Predpokladá sa, že to môže znížiť ukladanie bielkovín, a týmto obmedziť priľnavosť baktérií a buniek. Toto môže byť výhodné predovšetkým v prípadoch, kde sa jedná o krátkodobé implantáty, ale v situáciách, kde je potrebný adhezívny povrch to môže vyvolať určité problémy. Tieto problémy však dokážu prekonať rôzne navrhované riešenia, pričom vlastnosti materiálu sú vždy kompromisom medzi podporou adhézie buniek a prevenciou infekcie prípadnou tvorbou biofilmu. Hydrofilnosť je tiež dôležitou vlastnosťou pre dočasné alebo krátkodobé zdravotnícke pomôcky, ako sú napríklad katéetrové trubice. Táto vlastnosť úzko súvisí s lubrikantnými vlastnosťami pre jednoduchšie zavedenie a odstránenie katétra. Trenie medzi sliznicou a materiálom môže spôsobiť poškodenie či nepohodlie pre pacienta. Na dosiahnutie hydrofilných povlakov na polymérových trubicach (ktoré sú zásadne hydrofóbne) sa často používajú povrchové úpravy za účelom zlepšiť priľnavosť materiálu (Kazmierska 2008).



Obrázok 4 a) hydrofilná vzorka, b) hydrofóbna vzorka (Kazmierska, 2008)

1.5 Voľná povrchová energia

Stanovenie voľnej povrchovej energie patrí medzi najdôležitejšie aplikácie merania kontaktného uhlu. Táto energia je vyjadrená v jednotkách $[N/m]$, tak isto ako aj povrchové napätie kvapaliny γ . Predstavuje prácu, ktorá je potrebná na vytvorenie nového povrchu o jednotkovej ploche ΔA . Jej hodnota sa tiež mení v závislosti od kvapaliny, pričom v ideálnom prípade tvar kvapky na povrchu, určuje povrchové napätie kvapaliny. V kvapaline, kde molekuly vzájomne pôsobia na seba, sú sily rovnomerne rozdelené do všetkých smerov, takže celková výslednica týchto síl v kvapaline je nulová. Avšak na povrchu kvapaliny, kde molekuly nemajú susedné molekuly kvapaliny vo všetkých smeroch, neexistuje rovnováha síl, čo vedie k tomu, že vnútorné molekuly kvapaliny sú ťahané smerom nahor, vytvárajúc vnútorný tlak (Obrázok 5).



Obrázok 5 Interakcia medzi molekulami (Laurén, 2021)

V dôsledku týchto procesov sa kvapka kvapaliny zmenšuje, aby udržala čo najmenšiu voľnú povrchovú energiu (pre daný povrch). Najvýhodnejší tvar z hľadiska povrchovej energie je vtedy, keď malé kvapky alebo bublinky majú sférický tvar. Tento druh interakcie sa nazýva povrchové napätie. Kvapka sa často deformuje pod vplyvom vonkajších síl, ako je napríklad gravitačná sila, a v dôsledku toho sa určuje kontaktný uhol kombináciou povrchového napätia a vonkajších síl. (Yuan 2013).

Povrchová voľná energia (γ) - porovnateľná s povrchovým napätím kvapalín - predstavuje dôležitý parameter pri úprave povrchových vlastností častíc. Táto energia predstavuje množstvo práce, ktoré je potrebné na vytvorenie novej jednotkovej plochy v

izotermickom procese. Meranie priamej povrchovej voľnej energie tuhých látok je však komplikované v dôsledku nehybnosti tuhej fázy. Napriek tomu boli vyvinuté metódy na odhad povrchovej energie, vrátane merania kontaktného uhla, inverznej plynovej chromatografie (IGC) a atómovej silovej mikroskopie (AFM). Existujú aj teórie a metódy na výpočet povrchovej voľnej energie na základe hodnôt kontaktných uhlov (Lotfi 2013).

1.5.1 Metóda Zisman

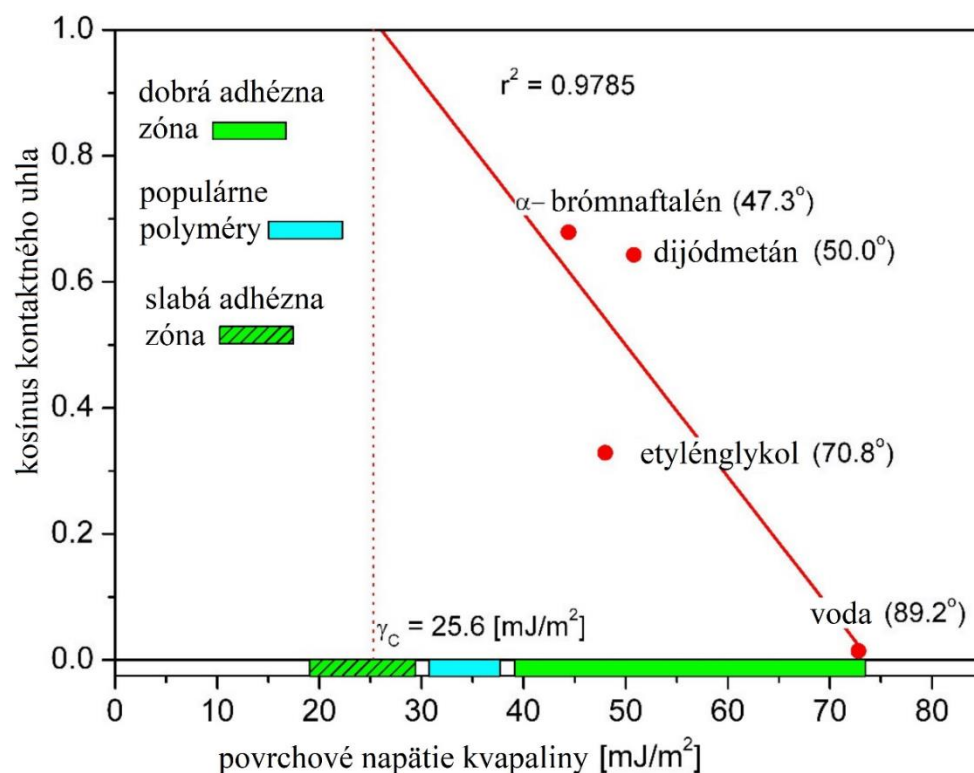
Metóda Zisman sa využíva na výpočet kritickej povrchovej energie (γ_C), ktorá predstavuje povrchové napätie kvapaliny potrebné na úplné zmáčanie pevnej látky (v tomto prípade je kontaktný uhol pevnej látky nula). Táto hodnota kritickej povrchovej energie sa odlišuje od povrchovej voľnej energie pevnej látky a nie je rozdelená na disperzné a polárne zložky. Pri stanovovaní kontaktného uhla sa používajú kvapaliny z rovnakej homologickej série. Na základe meraných hodnôt kontaktného uhla sa konštruuje graf, kde je povrchové napätie kvapaliny na osi x a $\cos\theta$ na osi y. Pre tieto meracie body sa priradí priamka, ktorá je extrapolovaná k bodu $\cos\theta = 1$, čím sa získava kritická hodnota povrchovej energie pre daný povrch. Ilustračný Zismanov graf, založený na meraných hodnotách kontaktného uhla s viacerými kvapalinami na polytetrafluóretyléne (PTFE), je ilustrovaný na obrázku 6.

Rovnica (6) priamky môže byť stanovená v definovanom súradnicovom systéme, kde b je smerový koeficient čiary:

$$\cos \theta = 1 + b (\gamma_C + \gamma_L) \quad (6)$$

Použitím rovníc (3) a (6) pre testovaný materiál môže byť vzťah medzi povrchovou voľnou energiou γ_S a kritickou povrchovou energiou γ_C definovaný ako (Siboni, 2004):

$$\gamma_S = \frac{(b \times \gamma_C + 1)^2}{4b} \quad (7)$$



Obrázok 6 Zismanov graf pre PTFE so získanou hodnotou kritickej povrchovej voľnej energie (Baier 2015).

Na Zismanovom grafe (Obrázok 6) boli identifikované intervaly povrchového napätia, ktoré korešpondovali s dobrou a slabou adhéziou. Tieto oblasti boli stanovené na základe výskumu interakcií medzi polymérnymi vaskulárnymi implantátmi a tkanivami. Na konci 60. rokov 20. storočia Robert Baier skúmal vplyv povrchovej energie biomateriálov na trombogézu a navrhol koreláciu medzi úrovňou biologických interakcií a kritickou hodnotou povrchovej voľnej energie. Povrch, ktorý minimálne zadržiaval usadzujúce sa proteíny, požadoval merané kritické povrchové napätie medzi 20 a 30 mN/m. Tieto výskumy naznačujú, že materiály s vysokými hodnotami kritickej povrchovej energie (viac ako 40 mJ/m²) preukazujú optimálnu adhéziu k tkanivu. Na druhej strane, materiály s nízkymi hodnotami kritickej povrchovej energie (menej ako 30 mJ/m²) preukazovali obmedzenú adhéziu k tkanivu. Kritické povrchové napätie tiež ovplyvňuje dobu zrážania krvi okolo biomateriálu (Baier 2015).

1.5.2 Metóda Owens–Wendt

Model Owens-Wendt berie do úvahy geometrický priemer disperzných a polárnych častí povrchového napätia kvapaliny a povrchovej energie tuhej látky. Daná metóda poukazuje na to, že povrchová voľná energia (γ_s) sa skladá z dvoch zložiek: polárnej (γ_s^p) a disperznej (γ_s^d)

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (8)$$

Na určenie polárnych a disperzných komponentov povrchovej voľnej energie (SFE) je potrebné uskutočniť merania kontaktného uhla na povrchoch vzoriek s použitím dvoch rôznych meracích kvapalín. Povrchová voľná energia (SFE) meracích kvapalín aplikovaných v testovaní, sú známe vrátane ich polárnych a disperzných častí. Tieto testy sa obvykle vykonávajú s destilovanou vodou ako polárnou kvapalinou a dijódimetánom ako nepolárnou kvapalinou. Výpočet polárnej a disperznej zložky SFE tuhej látky sa dosahuje vytvorením systému rovníc, pričom jedna z týchto rovníc obsahuje údaje o meraní s polárnou kvapalinou a druhá údaje o meraní s nepolárnou kvapalinou.

$$\frac{1}{2}(1 + \cos\theta_c) \gamma_L = \sqrt{(\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d)} + \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_L^p} \quad (9)$$

γ_s predstavuje povrchovú voľnú energiu testovaného materiálu, γ_s^d je disperzná zložka povrchovej voľnej energie testovaného materiálu, γ_s^p je polárna zložka povrchovej voľnej energie testovaného materiálu, γ_L^d reprezentuje disperznú zložku povrchového napätia meracej kvapaliny, γ_L^p je polárna zložka povrchovej voľnej energie kvapaliny a θ_c je meraný kontaktný uhol. Metóda Owens-Wendt je jednou z najčastejšie používaných metód na výpočet povrchovej voľnej energie (Owens 1969).

2 SPÔSOBY VÝROBY HYDROFILNÝCH POVRCHOV LASEROM

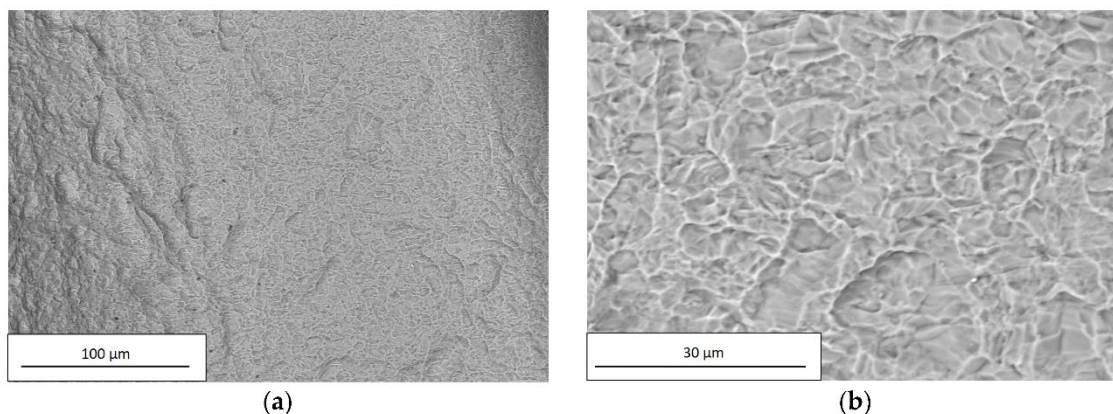
2.1 Povrchová úprava implantátov

Dopyt po zubných implantátoch so zvýšenou schopnosťou osseointegrácie podnietil výskum modifikácií povrchov, ktoré zlepšujú interakcie s biologickým prostredím. Povrchy s hydrofilnými vlastnosťami majú výhody v podpore adsorpcie proteínov a adhézie buniek, čím sa zrýchľuje osseointegrácia. Rozhodnutie využívať laserové metódy pri tvorbe hydrofilných povrchov na zubných implantátoch vychádza z potreby presnosti a prispôsobivosti pri optimalizácii klinických výsledkov.

Laserové metódy sa stali významnými procesmi v oblasti dentálnej implantológie pre povrchové inžinierstvo. Tieto techniky umožňujú riadenú manipuláciu s povrchovými vlastnosťami na mikro a nanoúrovni. Od laserovej ablácie, ktorá precízne formuje topografiu povrchu, cez vytváranie laserom indukovaných periodických povrchových štruktúr (LIPSS) so špecifickými vzormi, až po laserom indukované tavenie povrchu ovplyvňujúce morfológiu povrchu. Laserové technológie poskytujú rôznorodé metódy na prispôbenie hydrofilných charakteristík. Laserom indukovaná chemická modifikácia ďalej rozširuje možnosti a umožňuje jemné úpravy povrchovej chémie. Ďalšie spôsoby výroby hydrofilných povrchov sú opísané v nasledujúcich kapitolách (Löberg 2010).

2.1.1 Chemické obrábanie (CM)

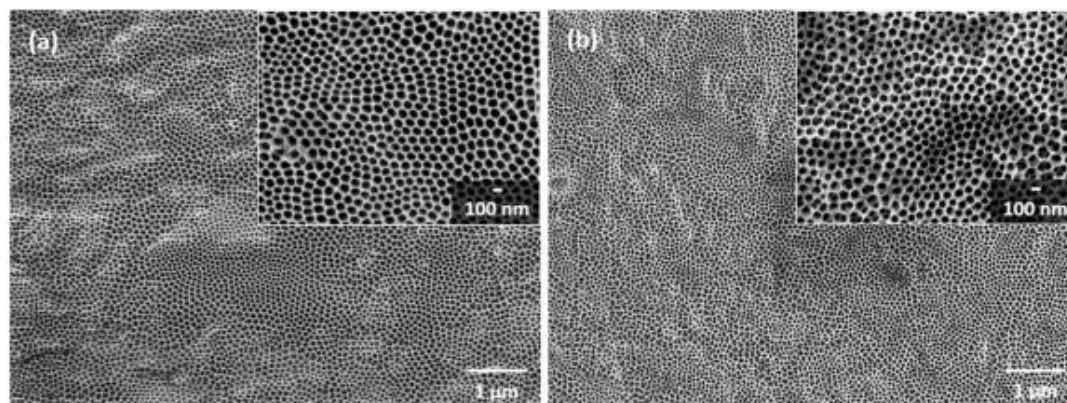
Chemické obrábanie je jedna z metód, kde obrábaný materiál je ponáraný do silných kyselín, ako sú napr. H_2SO_4 , HCl , HNO_3 a HF . Proces vytvára homogénne mikroporézne povrchy, ktoré sú tvorené jamkami v rozmedzí od 0,5 μm do 2 μm . Povrch je erodovaný s vrstvami oxidu. Efektivita tejto metódy závisí na kontrole koncentrácie kyseliny, teploty a doby ponorenia. Na obrázku 7 je uvedený príklad povrchovej morfológie vytvorenej leptaním kyselinou. V porovnaní s pieskovaním táto chemická úprava vytvára povrch bez nečistôt. Leptanie kyselinou je vždy nasledované pieskovaním, aby sa pomohlo odstrániť tryskacie častice. Okrem toho kombinácia viacerých kyselín môže vytvárať mikro drsné povrchy, ktoré podporujú adhéziu buniek a tým stimulujú tvorbu kostí. Avšak, môže spôsobiť zníženie mechanických vlastností, napríklad vytvorenie mikrotrhlín, ktoré znižujú odolnosť implantátov proti únave. Povrchy leptané kyselinou sú ľahko poškoditeľné manipuláciou kostným implantátom počas chirurgického umiestnenia implantátu (Marenzi 2019).



Obrázok 7 SEM pozorovanie kyselinou leptaných čistých Ti povrchov zubného implantátu vyrobeného spoločnosťou Biotech Dental. (Marenzi 2019).

2.1.2 Elektro chemické obrábanie (ECM)

V tomto procese slúži implantát ako anóda v elektrochemickom článku, pričom kyselina funguje ako elektrolyt. Po určitom čase pri vysokej prúdovej hustote alebo pri dosiahnutí potenciálu, oxidová vrstva s hrúbkou nad 1 µm sa na povrchu vzorky ukladá vo forme mikrošupiniek alebo nanometrových TiO₂ nanorúrok. Dôležité parametre anodizácie zahŕňa prúdovú hustotu, typ a koncentráciu kyseliny, teplotu elektrolytu a dobu oxidácie. Eloxované povrchy preukázali zlepšenú schopnosť adhézie buniek oproti povrchom spracovaným inými spôsobmi. Eloxované povrchy môžu podporovať hojenie kostí a osseointegráciu v okolí implantátu. Na obrázku 8 je znázornená štruktúra podobná kosti, kde sú nanorúrky TiO₂ syntetizované a anodizáciou je povrch dopovaný vápnikom (Ca) a fosforom (P). Kostná štruktúra TiO₂/Ca a TiO₂/P preukázala vysokú odolnosť proti korózii a zlepšenú adhéziu buniek v porovnaní s hladkými povrchmi (Alves 2016).



Obrázok 8 Mikrofotografie FESEM ukazujúce morfológiu vysoko usporiadaných nanorúrok TiO₂ prítomných na (a) NT-Ca/P a (b) NT-RP-Ca/P povrchoch. (Alves 2016).

2.2 Laserové mikroobrábanie

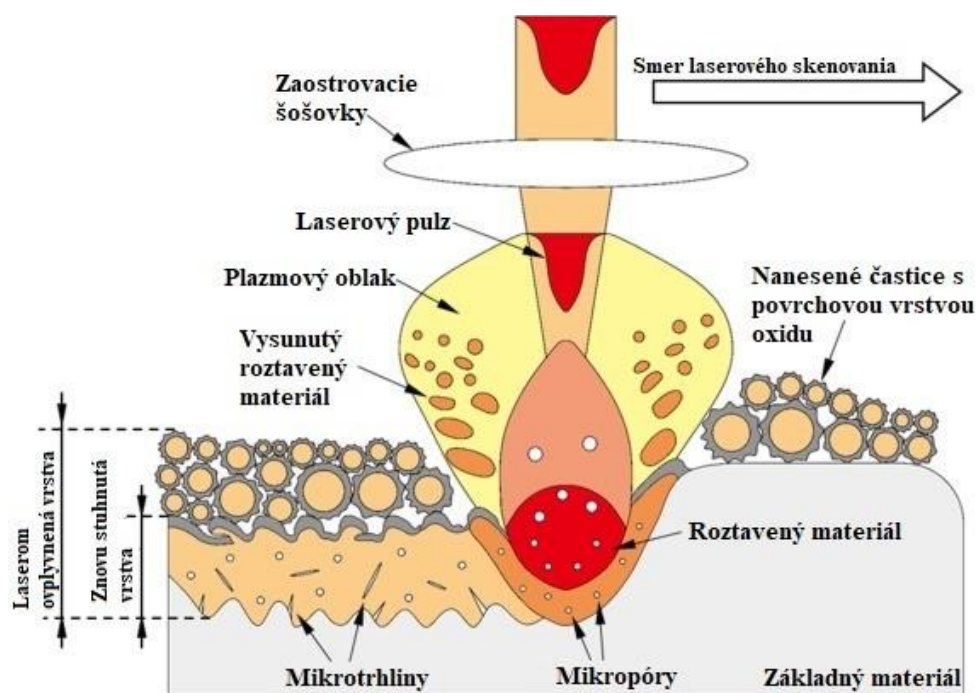
Laserové žiarenie sa vyznačuje špecifickými vlastnosťami, ako sú vysoká intenzita elektromagnetickej energie, monochromatickosť (emisia energie na jedinej vlnovej dĺžke) a vysoký stupeň priestorovej a časovej koherencie (schopnosť svetla udržiavať konzistentný stav po určitú vzdialenosť alebo časový interval). Aplikácie laserového žiarenia sú rozmanité a zahŕňajú oblasti, kde je požadované presné odstránenie mikroskopických objemov materiálu s minimálnym vplyvom na okolité vrstvy spracovávaného materiálu. Proces, pri ktorom dochádza ku kontrolovanému odstraňovaniu malých objemov materiálu v dôsledku pôsobenia tepelnej energie generovanej laserovým žiarením, je známy ako laserové mikroobrábanie (Mishra 2015).

2.2.1 Princíp lasera

Laserové mikroobrábanie vyžaduje veľmi špecifické nároky na spracovanie materiálov, vrátane kvality, rozmerovej presnosti, efektívneho riadenia odpadu a minimalizácie tepelného vplyvu na spracovavaný komponent. Tento proces spočíva v odstraňovaní materiálu v oblasti, kde na povrch dopadá laserový zväzok. Zväzok sústreďuje vysokú intenzitu žiarenia na malú plochu, čím rýchlo zvyšuje teplotu materiálu do bodu jeho odparovania a zároveň minimalizuje tepelný vplyv na okolité oblasti.

Laserové mikroobrábanie je zamerané na vytváranie prvkov menších ako 1 mm, pričom často dochádza k vytváraniu ešte menších detailov. Proces zahŕňa techniky ako mikrozrezanie, mikrovŕtanie, mikrofrézovanie (gravírovanie), značenie, textúrovanie povrchu a mikroleštenie. Aplikuje sa na rôzne materiály vrátane polymérov, kovov, skla, keramiky a kompozitov. Vzhľadom na to, že ide o bezkontaktnú metódu, umožňuje presné mechanické spracovanie.

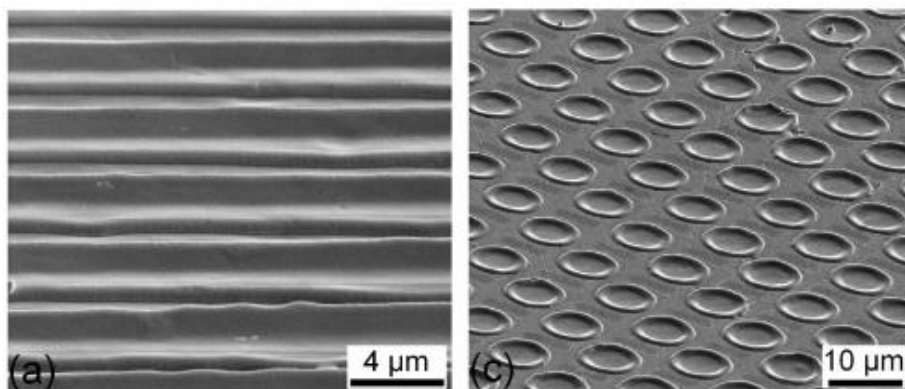
Využitie týchto procesov je rozšírené v mnohých priemyselných odvetviach, vrátane medicíny (napríklad pri výrobe dentálnych nástrojov a medicínskych implantátov), leteckom priemysle (napríklad pri vŕtaní chladiacich otvorov v turbínových lopatkách), elektrotechnike (napríklad pri výrobe komponentov pre základné dosky a mikroprocesory), automobilovom priemysle, ako aj vo výrobe optiky, šperkov a ďalších výrobkov (Miyachi 2016).



Obrázok 9 Interakčné javy počas laserovej ablácie (Junying Min, 2020).

2.2.2 Tavenie a odparovanie

Tavenie a ablácia predstavujú dva z najfrekvencovanejších používaných režimov v oblasti laserového povrchového inžinierstva a všeobecne aj v laserovom mikroobrábaní. Tavenie povrchu materiálu nastáva v prípade, keď intenzita dopadajúceho zväzku dosiahne dostatočne vysokú hodnotu, čo umožňuje, aby bola absorbovaná energia postačujúca na zvýšenie teploty povrchu nad bod tavenia. Tavenie sa využíva na vytváranie rôznych povrchových štruktúr, ako napríklad jamky, drážky a krátery (obrázok 10), a môže byť aplikované v rôznych oblastiach, napríklad na zníženie trenia a optické úpravy. Takéto typy štruktúr obvykle nedosahujú hĺbku väčšiu ako niekoľko mikrónov (Junying Min 2020).

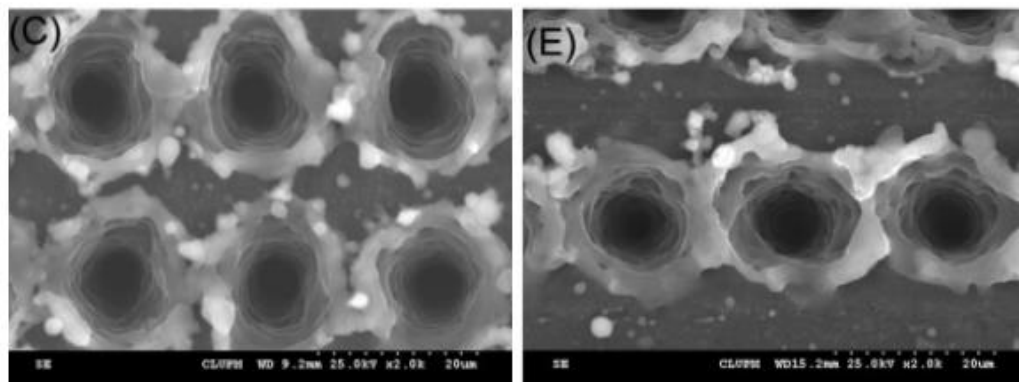


Obrázok 10 Jednoduché povrchové štruktúry vyrobené laserovým tavením, s jamkami na pravej strane a drážkami na ľavej (Duarte, 2008).

Pokročilejšie štruktúry môžu byť vytvárané kombinovaním laserového tavenia s inými metódami, ako napríklad laserovou interferenčnou metalurgiou. Regulácia toku taveniny, ktorá vytvára povrchové znaky, je možná prostredníctvom modulácie výkonu lasera, čím sa dosahujú vysoko presné povrchové štruktúry. Laserové tavenie sa ukázalo ako účinné aj pri odstraňovaní znakov z povrchu v oblasti laserového leštenia, čo získava veľkú pozornosť. Na rozdiel od procesu vytvárania jamiek, v prípade laserového leštenia je žiadúce udržať relatívne rovný povrch na tavnom kúpeli, čo umožňuje zachovanie existujúcich povrchových prvkov, ktoré majú byť vyhladené. Avšak problémy môžu vzniknúť v dôsledku charakteristík laserom indukovaných tavných kúpeľov, konkrétne kvôli teplotným gradientom, ktoré vyvolávajú termokapilárne prúdenie a následne vedú k vlneniu povrchu (Junying Min 2020).

2.2.3 Ablácia

Ablácia sa vyskytuje, keď je použitý zväzok s ešte vyššou intenzitou, čo zvyšuje teplotu povrchu materiálu nad bod varu materiálu, čo vedie k jeho odparovaniu a odstrelu z povrchu. Podobne ako pri tavení, aj ablácia môže vytvárať podobné povrchové znaky, avšak s väčšou hĺbkou, hoci nie takým hladkým spôsobom. Pri dlhších impulzoch ($>ns$) sa to často deje najmä dvoma spôsobmi. Po prvé, nejaký z ablovaného materiálu, ktorý opustil povrch, sa znovu usadí na povrchu v blízkosti miesta laserového impulzu, vytvárajúc väčšinou guľovité, voľne pripojené úlomky (obrázok 11E). Po druhé, odparovanie materiálu vytvára spätný ráz v jamke alebo kráteri (v dôsledku zmeny objemu), čo vedie k výraznému toku taveniny smerom von z krátera, ako je zobrazené na obrázku 11C. Ablácia sa často využíva pri laserovom rezaní a aplikáciách frézovania/gravírovania, kde je potrebné odstránenie materiálu (Leone 2016).



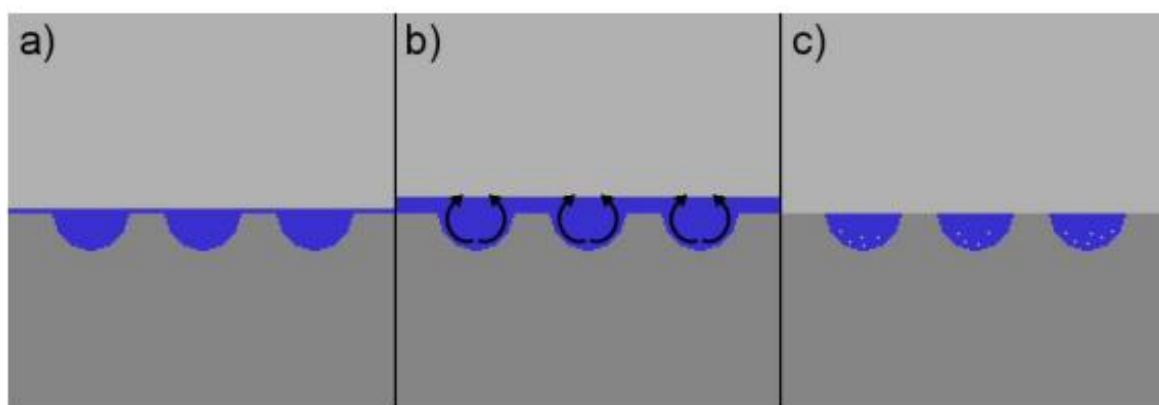
Obrázok 11 SEM snímky pre mikrootvory vyrobené nanosekundovým laserom s vlnovou dĺžkou 355 nm na hliníkový substrát (Jagdheesh 2015).

2.3 Laserové textúrovanie povrchov

Laserové textúrovanie, respektíve mikroštruktúrovanie predstavujú technológiu cielenej modifikácie povrchových vlastností vrstiev komponentov. Podstata daného procesu spočíva vo vytváraní periodických (pravidelne sa opakujúcich) štruktúr na povrchoch jednotlivých dielov, a to prostredníctvom laserových mikroobrábacích metód, konkrétne:

- priameho skenovania povrchu laserovým zväzkom,
- projekciou cez masku (Brown 2010).

Medzi najvýznamnejšie aplikácie možno zaradiť textúrovanie s cieľom modifikácie tribologických vlastností povrchu súčiastok. Daná technológia našla svoje využitie v priemysle predovšetkým pri tvorbe prvkov, akými sú napríklad mikrozásobníky pre mazivo, mikropasce na zachytávanie mikro častíc materiálu vzniknutých oterom plôch alebo mikro-hydrodynamické ložiská. V dnešnej dobe sa technológia laserového mikrotextúrovania a dokonca aj nanotextúrovania povrchu využíva intenzívnejšie. To si kladie za cieľ vytváranie povrchov s vlastnosťami super-hydrofóbnych a superhydrofilných so zámerom ovplyvniť zmáčavosť povrchu. Tieto metódy sa tiež využívajú na ovplyvňovanie optických charakteristík, ako sú odrazivosť a absorpcia, a na iné aplikácie, ktoré zlepšujú fyzikálno-chemické charakteristiky. Navyše, sa využívajú aj pre zlepšovanie biologickej interakcie implantátov, ako sú podporné koronárne stenty. Textúrované povrchy stentov umožňujú lepšie prichytenie buniek a ich migráciu na implantát (Brown 2010).



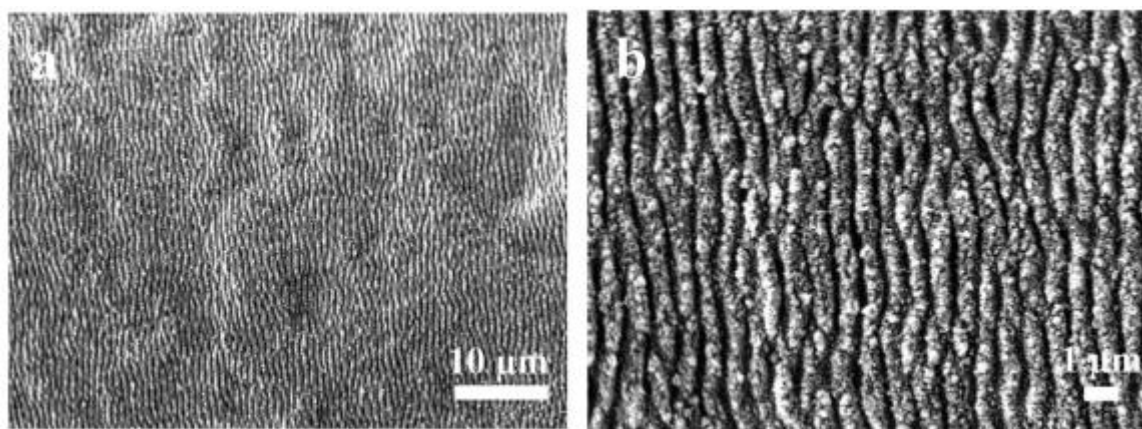
Obrázok 12 Schéma zobrazujúca tri metódy, ktorými jamky pôsobia na zníženie trenia; a) mazivo nádrže, b) hydrodynamické ložiská a c) lapače odpadu..

2.3.1 Laserom indukovaná štruktúra povrchu

Laserom indukované povrchové štruktúry sa dajú kategorizovať do dvoch hlavných typov: nanoštruktúry (napríklad náhodné a periodické štruktúry) a mikroštruktúry (zahŕňajúce štruktúry v podobe drážok, priehlbín a výstupkov).

2.3.2 Periodické nanoštruktúry

Laserom indukované periodické povrchové štruktúry (LIPSS) predstavujú periodické paralelné vlny alebo vlnové formy, ktoré sa rozprestierajú na povrchu materiálu. Tieto vlny môžu byť vytvorené pomocou kontinuálneho laserového zväzku (CW) alebo pulzného laserového zväzku na rôzne typy materiálov, ako sú kovy, keramika, polyméry a polovodiče, za špecifických podmienok laserového spracovania. LIPSS majú podobné vlastnosti ako bežné periodické vzory v prírode, napríklad duny v piesočných oblastiach alebo reliéfy dna oceánov, jazier a riek, čo je znázornené na obrázku 13. Avšak výrazným rozdielom je, že zatiaľ čo prirodzené vlny majú veľké rozsahy, LIPSS predstavujú mikro alebo nanoškálové štruktúry s periodicitou a výškou v mikrónovom alebo submikrónovom rozsahu (Long 1998).

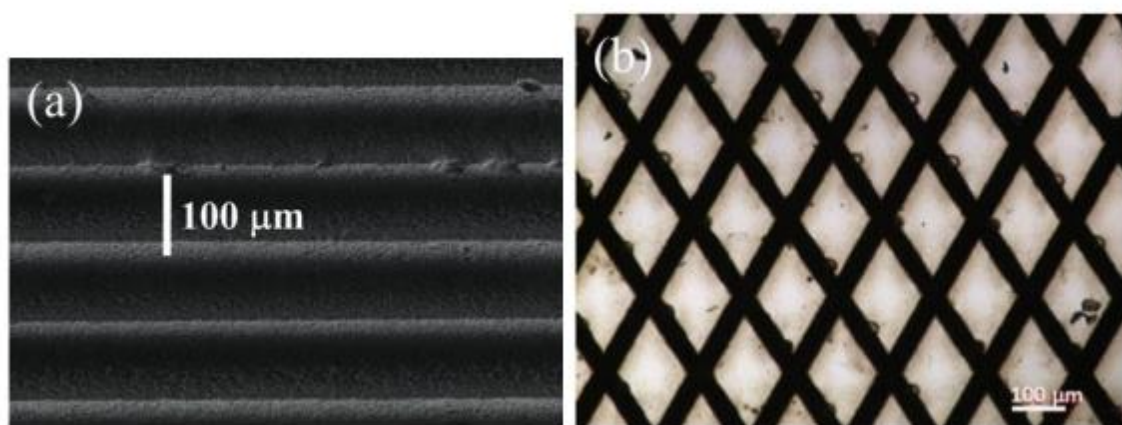


Obrázok 13 SEM snímky mikroštruktúry LIPSS (Exir 2019)

2.3.3 Drážkové štruktúry

Na rôznych kovoch sa vyskytujú periodické mikrodrážky, ktoré môžu mať zväčšujúce sa rozmery – šírku a hĺbku. Tento jav je možné dosiahnuť zvýšením plynulosti alebo zvýšením počtu laserových impulzov, a to buď znížením rýchlosti skenovania alebo zväčšením laterálne prekrytie pulzu. Tieto drážky môžu byť prekryté laserovo indukovanými periodickými nanoštruktúrami (LIPSS). Obrázok 14 ukazuje na rovnobežné mikrodrážky na sklenených povrchoch a krížové drážky na zliatine titánu (Ti). Mechanizmus formovania

periodických drážkových štruktúr možno vysvetliť priestorovým rozložením energie, ktorá vzniká interakciou medzi laserovým zväzkom a povrchovou vlnou, ktorá môže byť indukovaná (Tsukamoto 2006). Skúmania (Bizi-Bandoki et al. 2013) zistili, že periodicitá drážok sa zvyšuje s nárastom počtu laserových impulzov na povrchoch titánu TA6V a koroziívzdornej ocele SS316. Ďalšie výskumy (Groenendijk et al. 2005) naznačujú, že veľkosť drážky sa zväčšuje so znížením rýchlosti skenovania a nakoniec zmizne vytvorením priehlbín a stĺpových štruktúr pri nižších rýchlostiach skenovania.



Obrázok 14 Štruktúra povrchu (a) paralelných mikrodrážok na skle, (b) skrížených drážok na Ti zliatine (Arenas. 2018).

2.3.4 Vplyv laserovej textúry povrchu na drsnosť a kontaktný uhol

Je zrejmé, že vytváranie textúr na povrchoch materiálov pomocou laseru má zásadný dopad na ich fyzikálne charakteristiky. Konkrétne, takáto úprava povrchu dokáže modifikovať jeho drsnosť a taktiež upraviť hodnoty kontaktného uhla (Bizi-Bandoki et al. 2011). Existujúce štúdie poukazujú na to, že laserové textúrovanie môže buď znížiť kontaktný uhol a indukovať hydrofilné charakteristiky povrchu, ako je opísané v práci (Cunha 2013), alebo naopak zvýšiť kontaktný uhol, a tým povrch urobiť hydrofóbnym až superhydrofóbnym. Efekt laserového textúrovania môže povrch vytvoriť buď viac, alebo menej zmáčateľným, v závislosti od viacerých premenných, vrátane špecifikácií lasera, typu materiálu a doby po expozícii laserovému ožiareniu. Táto schopnosť upravovať zmáčavosť je v priemyselnom meradle cenná, pretože umožňuje zlepšiť napríklad procesy súvisiace s prenosom tepla, ako dokazujú (Zupančič et al. 2017), alebo redukovať koróziu materiálov. Kontrola nad zmáčavosťou povrchu zohráva kľúčovú úlohu aj v oblasti vytvárania povrchov odolných proti usadzovaniu morských organizmov.

2.3.5 Vplyv laserovej textúry povrchu na zmáčavosť

Na základe výskumov Wenzela, Cassieho a Baxtera bolo vykonaných veľa experimentov s cieľom porozumieť vlastnostiam zmáčavania povrchov. Zmäčavosť hrá významnú rolu v rôznych oblastiach každodenného života kvôli jej dôležitým aplikáciám. Ovládanie zmáčavosti povrchu je možné úpravou jeho chémie, drsnosti a štruktúry. Rôzne techniky boli využité na kontrolu zmáčavosti povrchu a patrí medzi ne aj laserové textúrovanie povrchu.

Inšpirované prírodou boli vytvorené umelé štruktúry s vlastnosťami superhydrofóbných povrchov, ktoré odpudzujú vodu. Tieto štruktúry boli vytvorené laserovým spracovaním materiálov s nízkou povrchovou energiou, kde dochádza k zmenám drsnosti a štruktúry, alebo vytváraním mikro/nanoštruktúr na hydrofóbných substrátoch. Je dôležité poznamenať, že vytváranie superhydrofóbných povrchov vyžaduje substráty s nízkym povrchovým napätím. V prípade kovových podkladov, kde je povrchové napätie vysoké, sa pre stabilizáciu kontaktného uhla vyžadujú ďalšie úpravy.

Z literatúry vyplýva, že kovové povrchy sa môžu stať superhydrofilnými po ich úprave laserom, pričom kontaktný uhol sa môže meniť v priebehu času. Existujú dva spôsoby dosiahnutia superhydrofóbných kovových povrchov: buď následnou laserovou úpravou a modifikáciou laserového vzoru substrátov s cieľom znížiť povrchové napätie, alebo meraním kontaktného uhla po určitom časovom období (približne jeden mesiac). Druhý prístup však môže byť nestabilný, a povrch môže ľahko stratiť svoju zmáčavosť v dôsledku znečistenia alebo vysokého tlaku vody. Pre substráty s nízkym povrchovým napätím, ako sú polyméry, sa dosahujú superhydrofóbné povrchy vytváraním mikro/nanoštruktúr na ich povrchu (Yong 2015).

2.4 Laserová nitridácia

Chemická čistota, automatizované riadenie a rýchly priebeh spracovania sú hlavnými faktormi umožňujúcimi povrchovú modifikáciu biomateriálov pomocou laserovej nitridácie, čo prispieva k zvýšenej efektívnosti a spoľahlivosti procesu. Ďalšie výhody tejto metódy z hľadiska materiálového inžinierstva spočívajú v tom, že vrstva nitridu titánu je pevne spojená so substrátom metalurgickým spôsobom. Inými slovami, táto technika by mohla zvýšiť celkovú pevnosť spojenia medzi materiálom a nitridovou vrstvou, čím minimalizuje riziko odlupovania nitridovej vrstvy. (Naghibi et al. 2000).

2.4.1 Princípy laserovej nitridácie

Laserová plynová nitridácia predstavuje jednu z kategórií laserového povrchového legovania, spadajúce povrchové tavenie a zdrsňovanie modifikovaných vzoriek nitridovou vrstvou na povrchu. Vzniknutá nitridová vrstva je spojená s obrobkom a poskytuje vynikajúcu ochranu kovových materiálov pred opotrebovaním a koróziou. Pre lepšie porozumenie nitridačného procesu, ktorý umožňuje mechanické vylepšenia, je dôležité identifikovať individuálne fyzikálne a chemické interakcie v rámci procesu pomocou rôznych nastavení laserových parametrov. Celkový proces laserovej nitridácie je komplexný vzhľadom na interakcie v rôznych vedeckých oblastiach, ako sú chemické reakcie medzi plynom a kovovými materiálmi, a fyzikálne vlastnosti materiálov. Vo väčšine prípadov dominuje v procese nitridácie lokálny ohrev laserom, čím stúpa povrchová teplota, čo má vplyv na príjem dusíka a tvorbu vrstvy TiN na povrchu. Tepelný príkon zohráva kľúčovú úlohu, kde nižší tepelný príkon môže znížiť reakčnú rýchlosť medzi dusíkom a povrchom kovu, zatiaľ čo vyšší tepelný príkon môže vytvoriť zdrsnený povrch TiN s vlastnosťami krehkosti. Preto je nevyhnutné systematicky skúmať rôzne parametre laserového spracovania s cieľom pochopiť ich vzájomné vplyvy, čo by mohlo viesť k zlepšeniu účinkov ohrevu, tavenia a dokonca aj citlivosti odparovania na povrchu vzorky. K úplnému pochopeniu procesu laserovej nitridácie je potrebné dôkladne vysvetliť a kvantifikovať vplyvy rôznych parametrov spracovania na vlastnosti povlakov (D. Hoche et al. 2015).

2.4.2 Vlastnosti laserom nitridovaného povrchu

Drsnosť povrchu, ktorá vzniká v dôsledku laserovej nitridácie, obvykle závisí od morfológie, ako sú drážky a periodické štruktúry. Podľa výskumu od (György et al., 2004) sa ukázalo, že zvlnená štruktúra, ktorá sa vyvinula po ďalšom laserovom obrábaní, môže efektívne vytvárať mikrostĺpce na celom nitridovanom povrchu. Dôležitým faktorom ovplyvňujúcim povrchovú morfológiu bol aj tlak dusíka. Pri vysokom tlaku dusíka sa objavovali hladké ploché ostrovy s vlnovitým mikroreliefnym povrchom. Navyše, s nárastom počtu laserových impulzov boli na povrchovej rovine identifikované aj polyedrické štruktúry (György et al. 2004).

Podľa tvrdenia (Xue et al. 1997) je drsnosť povrchu po laserovom spracovaní ovplyvnená parametrami laserového spracovania, ako je napríklad koncentrácia dusíka, a pomerom prekryvania medzi dvoma susednými laserovými stopami. Ďalší výskum od (Baker 2010) uviedol, že povrch vzoriek po laserovom spracovaní bol hladší v porovnaní s

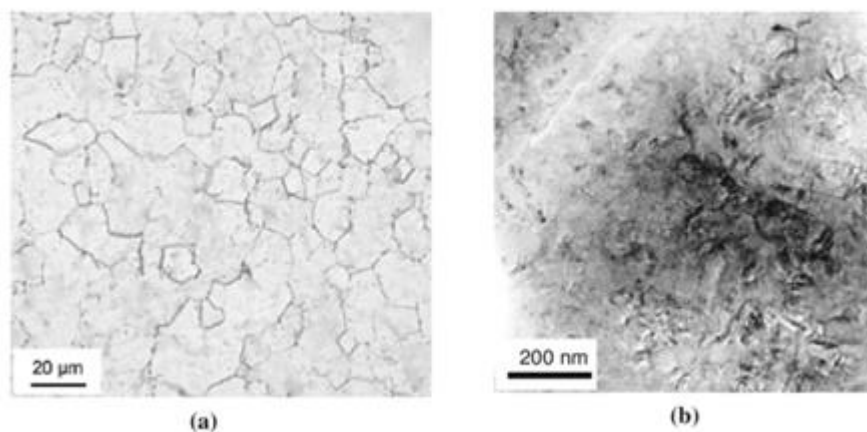
brúseným povrchom. Vo vzdušnom prostredí s 100 % obsahom dusíka mohli titanové zliatiny vrátane Ti-6Al-4V dosiahnuť relatívne hladký povrch s hodnotami Ra 2,7 μm a 4,6 μm , aj keď tieto hodnoty boli stále vyššie ako pri laserovom spracovaní v atmosfére s 100 % argónu alebo vo vákuu. Preto možno konštatovať, že tlak a koncentrácia dusíka, parametre laserového spracovania (napr. výkon lasera), pomer prekrývania dvoch susedných laserových stôp a počet laserových stôp predstavujú kľúčové faktory ovplyvňujúce drsnosť povrchu vzorky (Baker 2010).

3 ANALÝZA VPLYVU ENERGIE LASEROVÉHO ŽIARENIA NA DRSNOSŤ A ZMÁČAVOSŤ LASEROM MODIFIKOVANÉHO POVRCHU CP TI GRADE2

Experimentálna časť diplomovej práce sa zameriava na skúmanie vplyvu vstupných parametrov laserového zväzku na drsnosť, morfológiu a biokompatibilitu materiálu. Ako experimentálny materiál bol zvolený CP TI Grade 2, ktorý sa obrábal pomocou pulzného nanosekundového lasera na laserovom obrábacom stroji Lasertec 80 Shape. Na experimentálnych vzorkách sa nastavili dve rôzne kombinácie parametrov, konkrétne pulzný výkon a skenovacia rýchlosť, aby sa mohlo ovplyvniť množstvo tepla dodaného do materiálu, ako aj drsnosť a topografia povrchu. Ostatné vstupné parametre zostali počas celého procesu konštantné. Po obrábaní sa vyhodnocovali parametre profilovej drsnosti pomocou drsnomeru SJ-210 od spoločnosti Mitutoyo. Následne sa analyzovali získané údaje s cieľom zistiť, ako meniace sa množstvo dodanej energie laserového zväzku ovplyvňuje drsnosť, mikrogeometriu a celkovú integritu povrchovej vrstvy skúmaného materiálu.

3.1 Experimentálny materiál

Komerčne čistý titán (CP) sa používa v štyroch rôznych triedach - 1, 2, 3 a 4, pričom výber konkrétnej triedy závisí od jej hmotnosti a koróznej odolnosti. Trieda 1 je známa svojou poddajnosťou, zatiaľ čo trieda 4, naproti tomu, predstavuje vysokú úroveň pevnosti a tvárnosti. Lepšiu pevnosť v porovnaní s triedou 1 má trieda 2. Tento typ titánu sa vyrába procesom vákuového tavenia. S rastúcim číslom triedy nastáva zvyšovanie ťahovej pevnosti a medze pružnosti. Obsah intersticiálnych prvkov ako sú uhlík (C), kyslík (O), dusík (N) a vodík (H) je striktné regulovaný. Veľmi dôležitým faktorom je obmedzenie obsahu železa, aby sa neznížila jeho schopnosť k spracovaniu za studena. Korózna odolnosť, vysoká pevnosť a nízka hmotnosť dodávajú titánovým zliatinám výhody pre použitie v medicíne, chirurgii, automobilovom priemysle a v leteckom priemysle. Titán triedy 2 je plne biokompatibilný s ľudským organizmom, ideálny pri kontakte s tkanivami alebo kosťami. Okrem týchto vlastností vykazuje dobrú odolnosť voči oxidácií (Arcam EBM system 2015).



Obrázok 15 Mikroštruktúra CP titánu (stupeň 2): optický mikroskopický obraz CG Ti; b TEM snímky v jasnom poli (Nie 2014)

Tabuľka 2 Chemické zloženie (Park JB 2007)

Prvok	Ti	C	Fe	H	N	O
Obsah (hm.%)	92,2	0,1	0,3	0,015	0,03	0,25

3.2 Použité zariadenia

Lasertec 80 Shape

Experiment sa uskutočnil na 5-osovom obrábacom centre Lasertec 80 Shape, ktoré sa špecializuje na laserové gravírovanie a štruktúrovanie povrchov. Zariadenie Lasertec je zobrazené na obrázku 18. Technické špecifikácie Lasertecu sú detailne zobrazené v nižšie uvedenej tabuľke 3.



Obrázok 16 5-osový laserový obrábací stroj Lasertec 80 Shape (DMG MORI 2024).

Obrábacie centrum je osadené dvoma integrovanými lineárnymi pohonmi pre osi X a Y, vybavené 3D meracou sondou a CCD kamerou. Materiál je spracovávaný pomocou nanosekundového vláknového laseru s vlnovou dĺžkou 1064 nm a maximálnym výkonom dosahujúcim 100W. Dôležitým aspektom v rámci experimentu je aj veľkosť laserového spotu, ktorá sa rovná 50 μm (DMG Mori ©2018).

Tabuľka 3 Technické parametre laserového stroja Lasertec 80 Shape (DMG MORI 2024)

Pracovný priestor	
Os X	800 mm
Os Y	500 mm
Os Z	700 mm
Rozmer stola (3osi)	900 x 600 mm
Maximálna nosnosť stola (3 osi)	200 kg
Sklon (os B)	100 - 150°
Uhol otáčania (os C)	360°
Rozmer stola (5 osí)	Ø 200/400 mm
Maximálna nosnosť stola (5 osí)	14/40 kg
Rýchloposuv (X/Y/Z)	120/120/30 m.min ⁻¹
Laser	
Typ laserového zdroja	Vláknový
Výkon lasera	100W
Ohnisková vzdialenosť	100/160/255 mm
Stroj	
Rozmery (šírka x dĺžka x výška)	3335x2058x2290 mm

Drsnomer SJ-210 (Mitutoyo)

Analýza drsnosti povrchu sa uskutočnila s použitím drsnomera SJ-210 od firmy Mitutoyo, ktorý je zobrazený na obrázku 19. Technické špecifikácie drsnomera sú podrobne opísané v tabuľke číslo 4. Pre minimalizovanie chyby merania sa drsnosť každej obrobenej plochy merala trikrát. Meranie sa vykonávalo v smere kolmom na trajektóriu pohybu laserového zväzku. Namerané údaje boli potom vizualizované v testovacom protokole využívajúcom softvér MS Excel.



Obrázok 17 Drsnomer Mitutoyo SJ-210 (Gamin 2022)

Tabuľka 4 Technické parametre drsnomeru Mitutoyo SJ-210 (Gamin 2022)

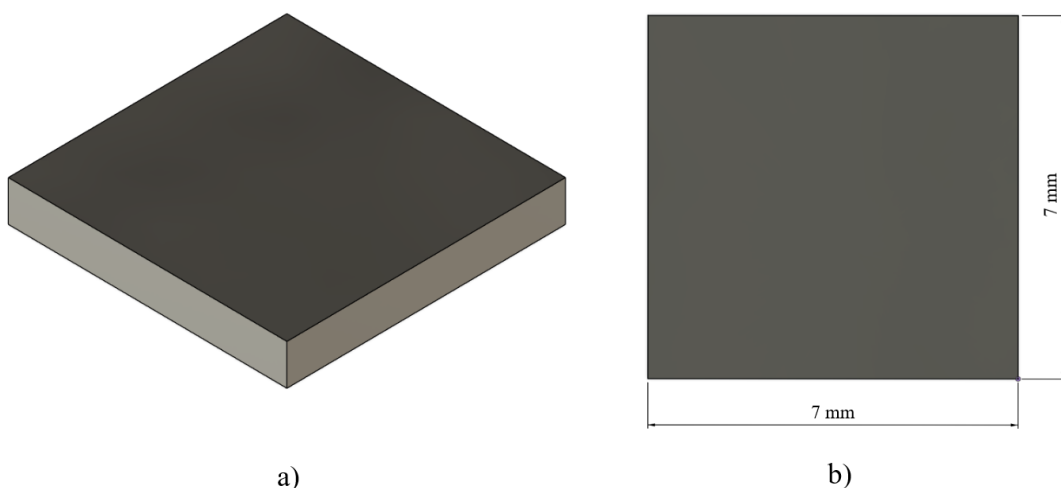
Merací rozsah	
Os X	17,5 mm
Os Z (snímač)	
Rozsah	360 μm (-200 μm až + 160 μm)
Rozsah/rozlíšenie	360 μm / 0,02 μm ; 100 μm / 0,06 μm ; 25 μm / 0,002 μm
Meracia sila snímacieho hrotu	
Snímací hrot 0,75 mN: 0,75 2 μm R 60°, snímací hrot 4 mN: 4mN / 5 μm R 90°	
Rýchlosť merania	
Meranie: 0,25 mm/s; 0,5 mm/s; 0,75 mm/s; Návrat: 1 mm/s	
Prítlačná sila	
Menej ako 400mN	
Používané normy	
JIS'82 / JIS'94 / JIS'01 / ISO'97 / ANSI / VDA	
Hodnotené profily	
P-profil / R-profil / DF profil / R-profilMotif	
Hodnotené parametre	
Ra, Rc, Ry, Rz, Rq, Rt, Rmax, Rp, Rv, R3z, Rsk, Rku, Rc, R _{Pc} , R _{Sm} , Rz1max, S, HSC, RzJIS, R _{ppi} , R Δ a, R Δ q, R _{lr} , R _{mr} , R _{mr} (c), R $\bar{c}$, Rk, R _{pk} , R _{vk} , Mr1, Mr2, A1, A2, Vo, R _{pm} , Tq, H _{tp} , R, Rx, AR, možnosť prispôsobenia	
Analýza grafov	
Krivka dosadacej plochy / amplitúda distribučnej krivky	
Filtre	
2CR75, PC75, Gaussov filter	
Meraná drážka	
0,08; 0,25; 0,8; 2,5mm	
Počet meraných dĺžok (xn)	
x1, x2, x3, x4, x5, x6, x7, x8, x9, x10, ľub. dĺžka (0,3 až 16,0mm: krok 0,01mm)	

Norma: ☐ JIS1982 ☐ JIS1994 ☐ JIS2001 ☒ ISO1997 ☐ ANSI ☐ VDA ☐ Zadna	Profil ☐ P ☒ R ☐ DF ☐ R-Motif	Filtr ☐ 2CR75 ☐ PC75 ☒ GAUSS ☐ Zadny	Lc ☐ 0.08 ☐ 0.25 ☒ 0.8 ☐ 2.5 mm	Ls ☒ 2.5 ☐ 8 ☐ NONE um	M-rychl. ☒ 0.25 ☐ 0.5 ☐ 0.75 mm/
N ☐ 1 ☐ 6 ☐ 2 ☐ 7 ☐ 3 ☐ 8 ☐ 4 ☐ 9 ☒ 5 ☐ 10 ☐ Opt. delka 3,00 mm 0,80 - 6,40 Ulozit	Motif A ☐ 0.02 0,64 mm ☒ 0.1 3,20 mm ☐ 0.5 16,00 mm 0,80 - 6,40 Ulozit	Naj./Prej. ☒ Vyp ☐ Zap Delka mereni 4,00 mm Vyhod.delka 4,00 mm	Rozsah ☒ AUTO ☐ 360 ☐ 100 ☐ 25 um		

Obrázok 18 Vstupné podmienky drsnomera pri meraní vzoriek

3.3 Vyrábaná vzorka

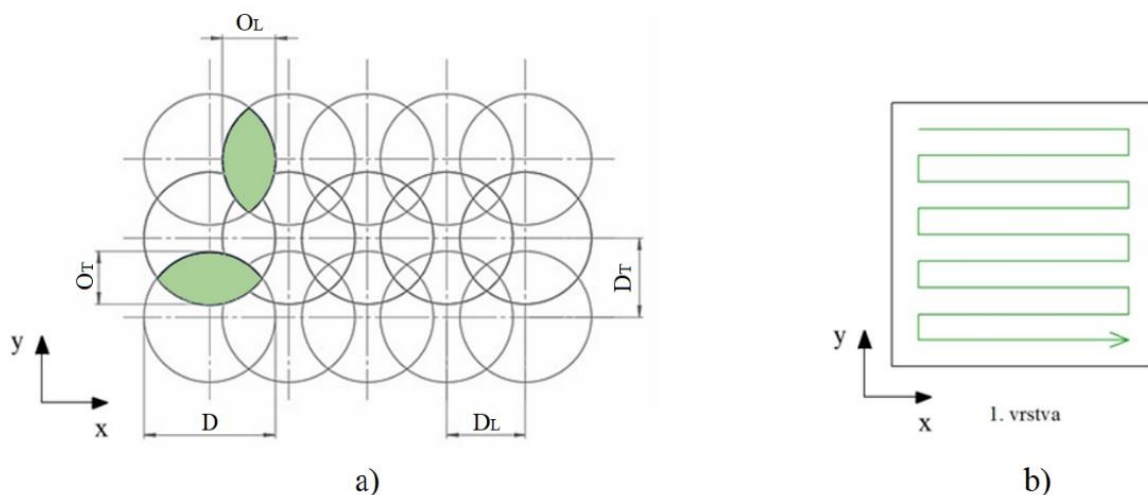
Experimentálna vzorka, ktorá je sledovaná v tomto experimente je vyrobená z CP Ti Grade 2 metódou vákuového tavenia. Vzorka mala tvar 7x7 mm a hrúbku 1 mm. Obrábaná bola celá vrchná časť vzorky. Na obrázku 21 je možné vidieť model vzorky. Laserom bolo vyrobených 11 experimentálnych vzoriek, ktoré sa rozdelili do dvoch skupín. Jedna zo skupín je označovaná písmenom V a druhá P. Pri obrábaní sa využívali rôzne hodnoty pulznej energie E_p , rýchlosti skenovania v_s , výkonu a laterálnej vzdialenosti dopadajúcich pulzov D_L . Tieto parametre boli kombinované na úpravu množstva tepla dodávaného do spracovávaného materiálu.



Obrázok 19 Obrábaná vzorka: a) 3D model experimentálnej vzorky, b) rozmery vzorky

3.4 Spôsob a podmienky obrábania

Boli vytvorené dve skupiny, jedna s variujúcou sa skenovacou rýchlosťou označená písmenom V a jedna s meniacim sa výkonom označená písmenom P. Skenovacia rýchlosť sa menila v rozsahu od 500 mm.s^{-1} do 2100 mm.s^{-1} s inkrementom 400 mm.s^{-1} . Vstupný výkon lasera sa menil v rozsahu od 5 W po 80 W. Priemer spotu lasera bol konštantný, a to $50 \text{ }\mu\text{m}$. Pri každom vybraní bola konštantná aj vzdialenosť pulzov v priečnom smere, D_T , ktorá dosahovala hodnotu $25 \text{ }\mu\text{m}$. V prípade prekrytia spotov laserového zväzku v priečnom smere (O_T), malo hodnotu 50%.



Obrázok 20 Metóda obrábania: a) zobrazenie spotov laserového zväzku a prekrytia b) stratégia obrábania „hatching“

V procese laserového mikroobrábania sa využila metóda „hatching“, ktorá je graficky znázornená na obrázku 22. Pri tejto metóde sa zväzok laseru pohyboval priamo v jednom smere, pričom medzi nimi bola udržiavaná určitá vzdialenosť. Odstraňovanie materiálu prebiehalo len v jednej vrstve, v Ar ochrannej atmosfére s prietokom plynu 10 L.min⁻¹.

Parametre, ktoré vstupovali do procesu laserového mikroobrábania sú uvedené v tabuľke 5.

Tabuľka 5 Vstupné parametre procesu mikroobrábania pre vybrané vzorky

Označenie vzorky	Výkon P [W]	Frekvencia f [kHz]	Skenovacia rýchlosť v_s [mm.s ⁻¹]	Pulzná energia E_p [mJ]	Fluencia F [J.cm ⁻²]	D_L [μm]	D_T [μm]	O_T [%]	O_L [%]
V1	80	80	500	1	50,92	6,25	25	50	87,5
V2			900			11,25			77,5
V3			1300			16,25			67,5
V4			1700			21,25			57,5
V5			2100			26,25			47,5
P1	5	80	1000	0,0625	3,18	12,5	25	50	75
P2	20			0,25	12,73				
P3	35			0,4375	22,28				
P4	50			0,625	31,83				
P5	65			0,8125	41,38				
P6	80			1	50,92				

V prvej skupine s označením V bola energia pulzov konštantná a mala hodnotu 1 mJ.. Pri vzorkách s označením P sa energia pulzov líšila kvôli meniacemu sa vstupnému výkonu. Energia laserového pulzu sa vypočítala pomocou vzťahu 1:

$$E_p = \frac{Pa}{f} [mJ] \quad (10)$$

Fluencia pri laserovom mikroobrábaní vyjadruje energetickú hustotu dodávanú do materiálu počas procesu. Fluencia sa zvyčajne vyjadruje ako energia dodaná na jednotkovú plochu. Vyjadrená je vzťahom 2:

$$F = \frac{E_p}{S} [J.cm] \quad (11)$$

Laterálna vzdialenosť pulzov DL sa líšila pri vzorkách V. Laterálnu vzdialenosť pulzov je možné určiť pomocou podielu medzi rýchlosťou skenovania a frekvenciou pulzov, konkrétne podľa vzťahu 3:

$$D_L = \frac{v_s}{f} [\mu m] \quad (12)$$

Laterálne prekrytie pulzu, sa vypočítalo pomocou vzťahu 4:

$$O_L = \left(1 - \frac{DL}{D}\right) \cdot 100 [\%] \quad (13)$$

Po laserovom mikroobrábaní bolo vykonané hodnotenie drsnosti vytvorených povrchov. Analyzovali sa vybrané parametre profilovej drsnosti, ako sú priemerná aritmetická odchýlka nameraného profilu (R_a), priemerná kvadratická odchýlka nameraného profilu (R_q), maximálna výška profilového výstupku (R_p), maximálna hĺbka profilovej priehlby (R_v), koeficient špicatosti profilu ($R_{k\mu}$), koeficient šikmosti profilu (R_{sk}), jadrová hĺbka drsnosti (R_k), redukovaná výška výstupku (R_{pk}) a redukovaná hĺbka priehlby (R_{vk}). Z nameraných dát parametrov drsnosti boli spracované grafické priebehy, za pomoci MS Excel. V grafoch sú vyhodnocované aritmetické priemery meraní, smerodajná odchýlka a trend stúpania. Spomenuté parametre drsnosti sú zobrazené na obrázkoch 23 až 29.

R_a (μm) - stredná aritmetická odchýlka profilu

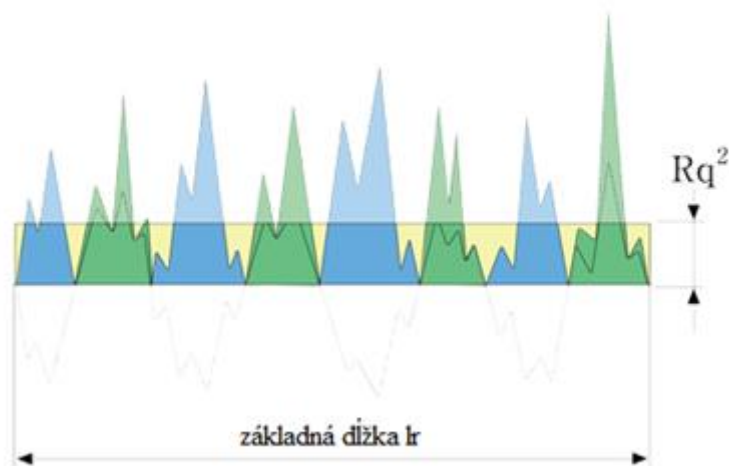
Drsnosť R_a predstavuje priemernú aritmetickú hodnotu absolútnych vzdialeností profilových nerovností od strednej línie meraného úseku povrchu. Tento základný parameter, poukazuje na celkovú kvantifikáciu drsnosti profilu. (OLYMPUS ©2018).



Obrázok 21 Stredná aritmetická odchýlka profilu (OLYMPUS ©2018)

Rq (μm) - stredná kvadratická odchýlka profilu

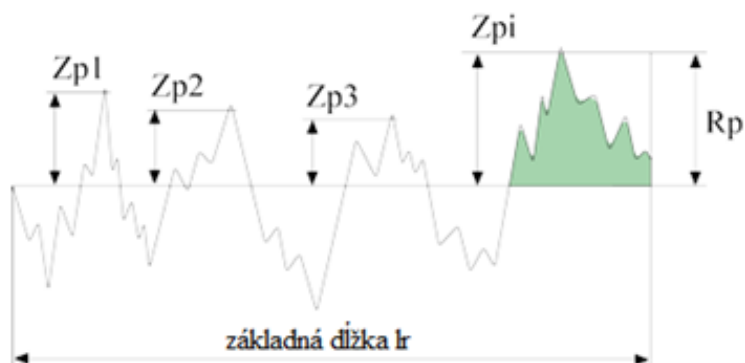
Drsnosť Rq označuje kvadratický priemer (root mean square, RMS) hĺbok a výšok nerovností povrchového profilu vzhľadom na strednú líniu. Parameter dodáva merania variability profilových nerovností, uvádza celkovú drsnosť povrchu materiálu (OLYMPUS ©2018).



Obrázok 22 Stredná kvadratická odchýlka profilu (OLYMPUS ©2018)

Rp (μm) - najväčšia výška výstupkov profilu

Parameter Rp predstavuje maximálnu možnú výšku výstupku profilu, teda najvyššiu vzdialenosť od strednej čiary smerom nahor. Tento parameter poukazuje na hodnotu o najvyššom bode nerovnosti na meranom profile povrchu (OLYMPUS ©2018).



Obrázok 23 Najväčšia výška výstupkov profilu (OLYMPUS ©2018)

R_v (μm) - hĺbka najväčšej priehlbiny profilu

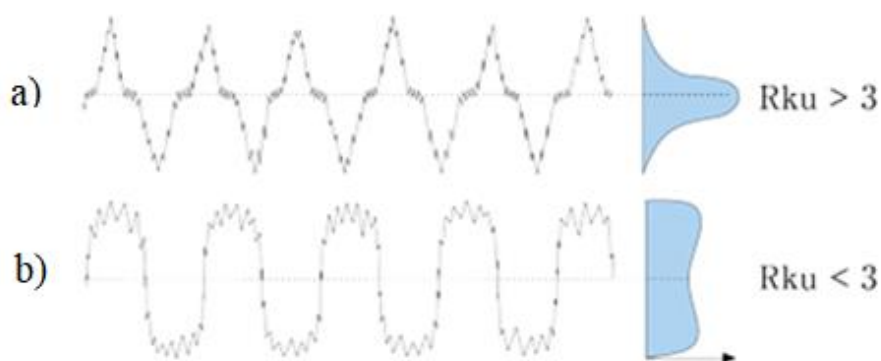
Drsnosť R_v opisuje hĺbku najhlbšej priehlbiny, teda najväčšia vzdialenosť od strednej čiary profilu smerom nadol. Parameter predstavuje najhlbší bod nerovnosti na zmeranom úseku (OLYMPUS ©2018).



Obrázok 24 Hĺbka najväčšej priehlbiny profilu (OLYMPUS ©2018)

R_{ku} (-) - koeficient špicatosti posudzovaného profilu

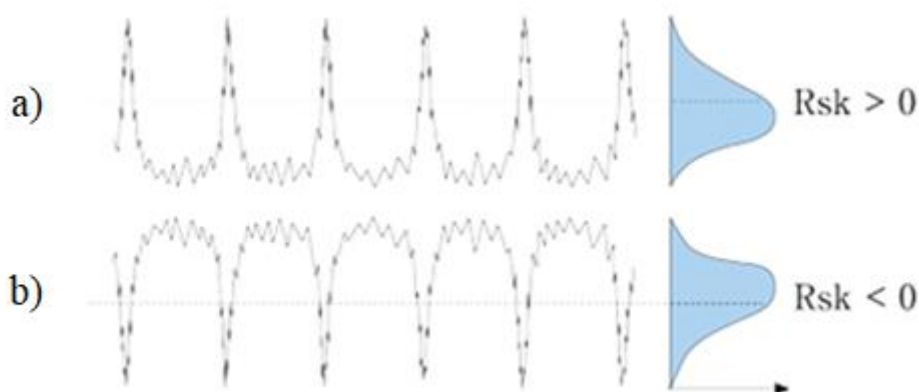
Parameter R_{ku} je známy ako koeficient špicatosti povrchu. Merania, ktoré presahujú hodnotu 3 naznačujú, že profil má viac výrazných ostrých vrcholov alebo hlbokých priehlbin. Hodnoty pod 3 indikujú plochejší povrch s menej výraznými ostrými vlastnosťami povrchu (OLYMPUS ©2018).



Obrázok 25 Hustoty špicatosti rozdelenia odchýlok profilu a) pre R_{ku} menší ako 3 b) pre R_{ku} väčší ako 3 (OLYMPUS ©2018)

Rsk (-) - koeficient asymetrie posudzovaného profilu

Koeficient šikmosti profilu dáva informácie o asymetrii rozdelenia hĺbok a výšok povrchu nerovnosti vzhľadom na strednú čiaru profilu. Kladné hodnoty Rsk ukazujú na prevahu ostrých výstupkov nad priehlbinami. Záporne hodnoty indikujú zase opačný priebeh povrchu. Tu prevládajú priehlbiny nad výstupkami. Parameter Rsk blízky nule naznačuje približné symetrické rozdelenie výstupkov a priehlbín (OLYMPUS ©2018).



Obrázok 26 Hustota asymetrie rozdelenia odchýlok profilu a) pre Rsk menší ako 0 b) pre Rsk väčší ako 0 (OLYMPUS ©2018)

Rk (-) - jadrová hĺbka drsnosti

Rk, v kontexte jadrovej hĺbky drsnosti, sa odvoláva na strednú úroveň drsnosti povrchu, zameriavajúc sa na hlavnú časť drsnostného profilu po odstránení extrémnych výšok výstupkov a hlbokých priehlbín. Tento parameter poskytuje meranie drsnosti, ktoré reprezentuje základné charakteristiky povrchu, ignorujúc atypické extrémny, čím dáva presnejší obraz o skutočnej textúre povrchu (OLYMPUS ©2018).

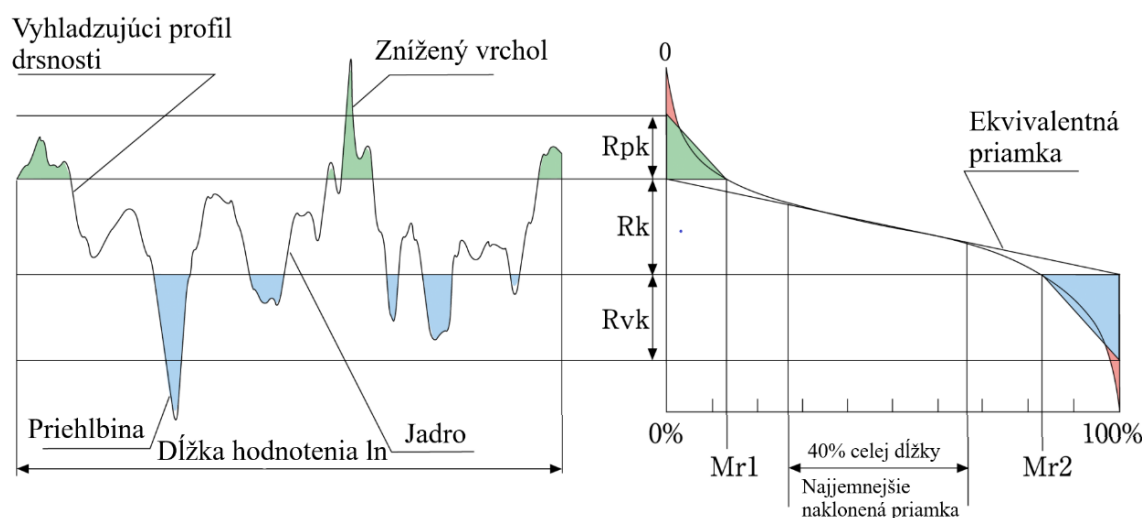
Rpk (-) - redukovaná výška výstupku

Rpk redukovaná výška výstupku, označuje výšku výstupkov povrchu nad základnou časťou drsnosti. Tento parameter identifikuje výšky vrcholov, ktoré vyčnievajú nad hlavný povrchový profil, poskytujúc informácie o relatívnej výške týchto výstupkov pred ich potenciálnym odstránením alebo zahladením v rámci procesu úpravy povrchu (OLYMPUS ©2018).

Rvk (-) - redukovaná hĺbka priehlbiny

Rk alebo redukovaná hĺbka priehlbiny, označuje hĺbku priehlbiny pod základnou časťou profilu. Tento parameter je súčasťou komplexnejšej analýzy povrchových

charakteristík a poskytuje dôležité informácie o zostávajúcich hĺbkach priehlbní, ktoré ovplyvňujú interakciu (OLYMPUS ©2018).



Obrázok 27 Rozdelenie parametrov drsnosti R_k , R_{pk} , R_{vk} (OLYMPUS ©2018)

3.5 Meranie drsnosti povrchu

V tabuľkách 6 až 16 sú zaznamenané namerané hodnoty drsnosti pre vzorky s označením P a V. Drsnosť povrchu sa merala na každej vzorke 3 krát. Z meraní bol následne vypočítaný aritmetický priemer AP , a smerodajná odchýlka. Pri meraní s drsnomerom SJ-210 bol získaný protokol grafického znázornenia základného profilu, profilogram a nosná krivka. V dolnej časti protokolu sú v tabuľke zaznamenané hodnoty parametrov drsnosti. V experimente bola pozornosť upriamená na parametre R_a , R_q , R_p , R_v , R_{sk} , $R_{k\mu}$, R_k , R_{pk} , R_{vk} . Z hodnôt drsnosti sa zostrojili grafické znázornenia, ktoré sa nachádzajú v spodnej časti.

Tabuľka 6 Namerané hodnoty drsnosti pre vzorku V1

V1 - ($v_s=500\text{mm.s}^{-1}$)									
Č.m.	R_a	R_q	R_p	R_v	R_{sk}	$R_{k\mu}$	R_k	R_{pk}	R_{vk}
1.	13,287	16,234	33,322	37,5	0,019	2,478	45,483	13,658	13,665
2.	14,348	17,337	35,084	41,756	0,115	2,449	48,041	13,13	15,759
3.	14,439	17,277	33,871	39,099	0,096	2,266	44,949	16,392	13,734
Priemer	14,025	16,949	34,092	39,452	0,077	2,398	46,158	14,393	14,386
SMO	0,640	0,620	0,902	2,150	0,051	0,115	1,653	1,751	1,190

Tabuľka 7 Namerané hodnoty drsnosti pre vzorku V2

V2 - ($v_s=900\text{mm.s}^{-1}$)									
Č.m.	Ra	Rq	Rp	Rv	Rsk	Rk μ	Rk	Rpk	Rvk
1.	3,873	4,852	12,621	10,521	0,423	2,773	11,518	6,008	3,661
2.	3,718	4,601	12,106	10,755	0,125	2,667	12,011	4,057	3,997
3.	3,712	4,612	12,185	11,758	0,027	2,814	12,764	5,186	3,929
Priemer	3,768	4,688	12,304	11,011	0,192	2,751	12,098	5,084	3,862
SMO	0,091	0,142	0,277	0,657	0,206	0,076	0,628	0,980	0,178

Tabuľka 8 Namerané hodnoty drsnosti pre vzorku V3

V3 - ($v_s=1300\text{mm.s}^{-1}$)									
Č.m.	Ra	Rq	Rp	Rv	Rsk	Rk μ	Rk	Rpk	Rvk
1.	2,376	2,959	7,972	6,939	0,329	2,822	7,78	3,492	2,459
2.	2,359	2,91	7,457	7,464	0,232	2,668	7,909	2,896	2,763
3.	2,315	2,905	7,007	7,829	0,063	2,817	7,166	3,048	2,898
Priemer	2,350	2,925	7,479	7,411	0,208	2,769	7,618	3,145	2,707
SMO	0,031	0,030	0,483	0,447	0,135	0,088	0,397	0,310	0,225

Tabuľka 9 Namerané hodnoty drsnosti pre vzorku V4

V4 - ($v_s=1700\text{mm.s}^{-1}$)									
Č.m.	Ra	Rq	Rp	Rv	Rsk	Rk μ	Rk	Rpk	Rvk
1.	1,914	2,364	6,25	5,481	0,194	2,716	6,346	2,472	2,044
2.	1,922	2,381	6,315	5,467	0,266	2,736	6,418	2,579	1,995
3.	1,959	2,402	6,055	6,83	0,074	2,711	6,942	2,113	2,267
Priemer	1,932	2,382	6,207	5,926	0,178	2,721	6,569	2,388	2,102
SMO	0,024	0,019	0,135	0,783	0,097	0,013	0,325	0,244	0,145

Tabuľka 10 Namerané hodnoty drsnosti pre vzorku V5

V5 - ($v_s=2100\text{mm.s}^{-1}$)									
Č.m.	Ra	Rq	Rp	Rv	Rsk	Rk μ	Rk	Rpk	Rvk
1.	1,758	2,23	6,613	5,917	0,257	3,14	5,513	2,998	1,95
2.	1,887	2,367	6,439	5,83	0,254	2,901	5,945	2,936	2,032
3.	1,919	2,433	7,017	6,11	0,21	3,07	5,963	3,235	2,321
Priemer	1,855	2,343	6,690	5,952	0,240	3,037	5,807	3,056	2,101
SMO	0,085	0,104	0,297	0,143	0,026	0,123	0,255	0,158	0,195

Tabuľka 11 Namerané hodnoty drsnosti pre vzorku P1

P1 - (P=5W)									
Č.m.	Ra	Rq	Rp	Rv	Rsk	Rkμ	Rk	Rpk	Rvk
1.	1,288	1,598	3,751	4,658	-0,171	2,745	4,055	1,396	1,802
2.	1,241	1,591	3,133	5,298	-0,655	3,621	3,848	0,87	2,43
3.	1,19	1,512	3,575	5,164	-0,325	3,318	3,759	1,573	2,047
Priemer	1,240	1,567	3,486	5,040	-0,384	3,228	3,887	1,280	2,093
SMO	0,049	0,048	0,318	0,338	0,247	0,445	0,152	0,366	0,317

Tabuľka 12 Namerané hodnoty drsnosti pre vzorku P2

P2 - (P=20W)									
Č.m.	Ra	Rq	Rp	Rv	Rsk	Rkμ	Rk	Rpk	Rvk
1.	1,648	2,059	5,499	6,003	-0,039	2,917	5,44	2,008	2,052
2.	1,671	2,061	5,808	5,538	0,032	2,903	5,702	2,173	1,83
3.	1,695	2,113	5,499	6,097	0,053	2,88	5,683	1,868	2,04
Priemer	1,671	2,078	5,602	5,879	0,015	2,900	5,608	2,016	1,974
SMO	0,024	0,031	0,178	0,299	0,048	0,019	0,146	0,153	0,125

Tabuľka 13 Namerané hodnoty drsnosti pre vzorku P3

P3 - (P=35W)									
Č.m.	Ra	Rq	Rp	Rv	Rsk	Rkμ	Rk	Rpk	Rvk
1.	1,805	2,271	6,852	5,638	0,403	3,099	5,862	2,862	1,823
2.	1,674	2,085	6,928	5,182	0,395	3,406	5,651	2,661	1,504
3.	1,928	2,418	7,382	5,299	0,462	3,06	6,339	3,387	1,876
Priemer	1,802	2,258	7,054	5,373	0,420	3,188	5,951	2,970	1,734
SMO	0,127	0,167	0,287	0,237	0,037	0,190	0,352	0,375	0,201

Tabuľka 14 Namerané hodnoty drsnosti pre vzorku P4

P4 - (P=50W)									
Č.m.	Ra	Rq	Rp	Rv	Rsk	Rkμ	Rk	Rpk	Rvk
1.	2,261	2,875	7,816	7,2	0,215	3,088	7,017	3,423	3,042
2.	2,253	2,798	7,506	6,871	0,259	2,752	7,425	3,277	2,177
3.	2,458	3,058	8,155	6,971	0,297	2,75	7,833	3,365	2,731
Priemer	2,324	2,910	7,826	7,014	0,257	2,863	7,425	3,355	2,650
SMO	0,116	0,134	0,325	0,169	0,041	0,195	0,408	0,074	0,438

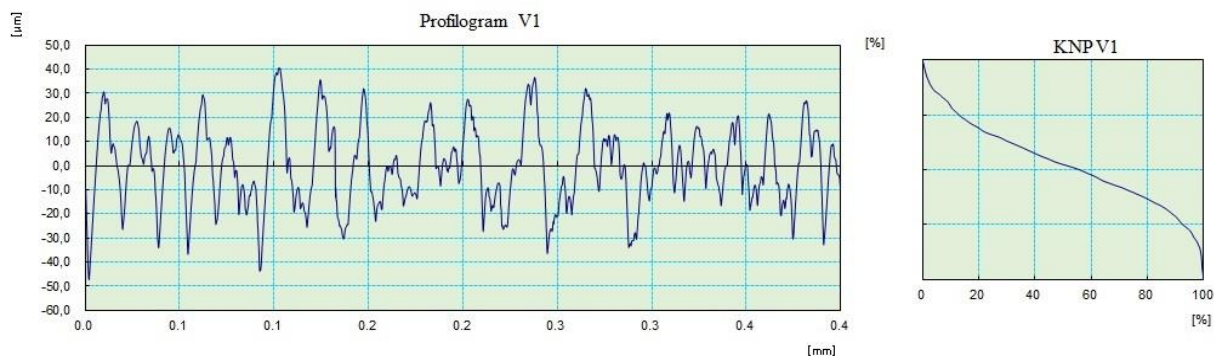
Tabuľka 15 Namerané hodnoty drsnosti pre vzorku P5

P5 - (P=65W)									
Č.m.	Ra	Rq	Rp	Rv	Rsk	Rk μ	Rk	Rpk	Rvk
1.	2,577	3,205	9,238	9,038	0,161	3,074	8,797	3,356	3,048
2.	2,739	3,318	7,277	9,109	-0,086	2,515	9,707	2,481	3,487
3.	2,624	3,29	8,43	8,69	0,034	2,915	8,371	3,425	3,484
Priemer	2,647	3,271	8,315	8,946	0,036	2,835	8,958	3,087	3,340
SMO	0,083	0,059	0,986	0,224	0,124	0,288	0,682	0,526	0,253

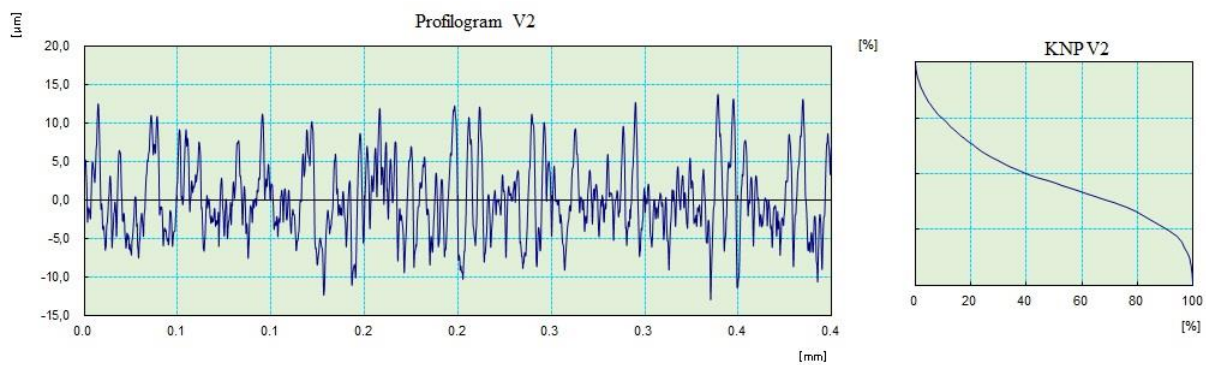
Tabuľka 16 Namerané hodnoty drsnosti pre vzorku P6

P6 - (P=80W)									
Č.m.	Ra	Rq	Rp	Rv	Rsk	Rk μ	Rk	Rpk	Rvk
1.	2,738	3,38	8,844	8,461	0,113	2,754	9,238	3,691	2,909
2.	2,699	3,39	9,977	8,656	0,256	3,072	9,103	4,078	2,966
3.	2,768	3,511	9,753	9,179	0,12	3,004	8,394	3,959	3,736
Priemer	2,735	3,427	9,525	8,765	0,163	2,943	8,912	3,909	3,204
SMO	0,035	0,073	0,600	0,371	0,081	0,167	0,453	0,198	0,462

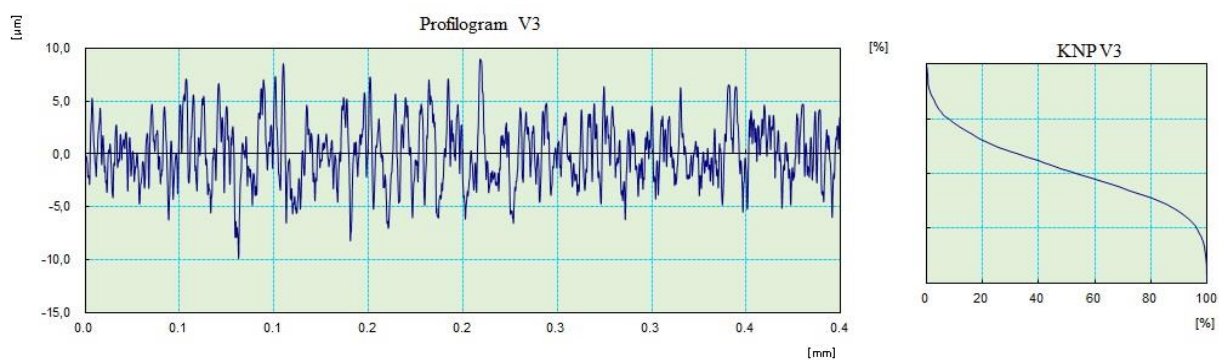
Celkovo bolo získaných 33 profilogramov a nosných kriviek, ktoré sme zhodnotili podľa parametrov stanovených v metodike experimentu. Na obrázkoch 30 až 32 sú zobrazené tvary hodnotených profilov spoločne s nosnými krivkami pre vzorky s označením V. Táto skupina vzoriek mala počas celého procesu konštantnú hodnotu pulznej energie, a to 1 mJ. Na obrázkoch 33 až 35 sú zobrazené profilogramy spoločne s nosnými krivkami pre vzorky s označením P pri meniacej sa pulznej energii.



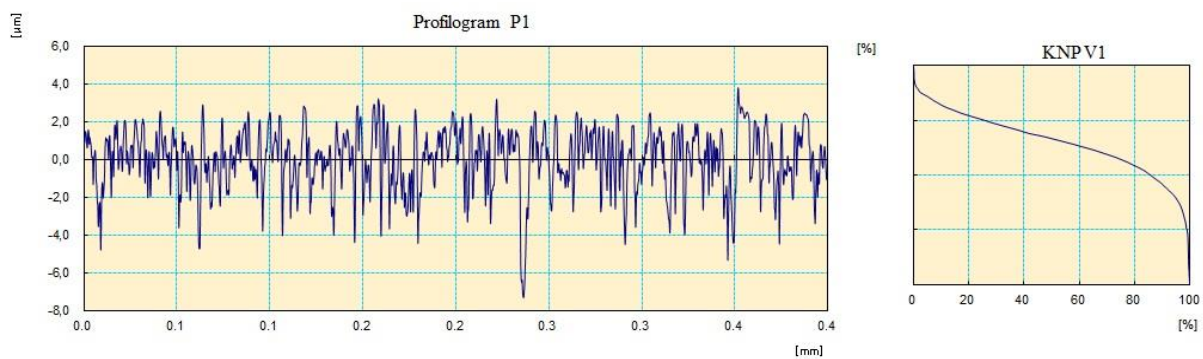
Obrázok 28 Vzorka V1, meranie č.1, $v_s=500\text{mm.s}^{-1}$



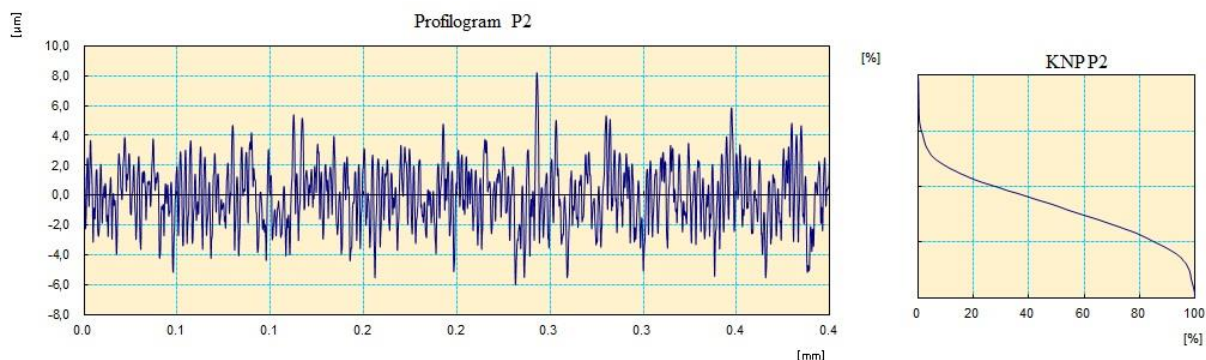
Obrázok 29 Vzorka V2, meranie č.1, $v_s=900\text{mm.s}^{-1}$



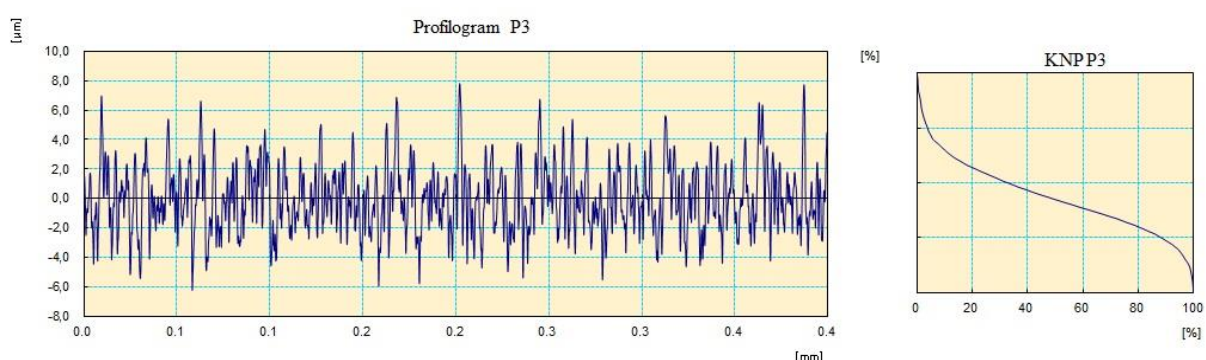
Obrázok 30 Vzorka V3, meranie č.2, $v_s=1300\text{mm.s}^{-1}$



Obrázok 31 Vzorka P1, meranie č.3, $P = 5W$



Obrázok 32 Vzorka P2, meranie č.2, $P = 20W$



Obrázok 33 Vzorka P3, meranie č.1, $P = 30W$

3.6 Meranie kontaktného uhla

Na začiatku merania kontaktného uhla sa najskôr pripravila jednokanálová digitálna pipeta od spoločnosti DISCOVERY PRO. Objem kvapky bol nastavený na 5 μl , aby sa zabezpečila konzistentnosť merania. Ako meracia kvapalina sa použila deionizovaná voda. Kľúčovým faktorom pre presné meranie kontaktného uhla je povrch materiálu. Ten bol pred meraním dôkladne vyčistený, aby sa zabezpečila suchosť a čistota.

Meranie bolo realizované manuálnym kvapnutím kvapiek deionizovanej vody z pipety na povrch Ti Grade CP 2, pričom každé meranie bolo opakované trikrát. Opakovaným meraním bolo možné potencionálnu meraciu chybu minimalizovať. Po kvapnutí kvapky na povrch materiálu sa použil softvér See System na vizualizáciu a vyhodnotenie kontaktného uhla medzi kvapkou a povrchom materiálu. Za pomoci softvéru sa manuálne analyzoval obrys kvapky, pričom zvolením viacerých bodov na povrchu kvapky bolo možné získať presné údaje o veľkosti kontaktného uhla.

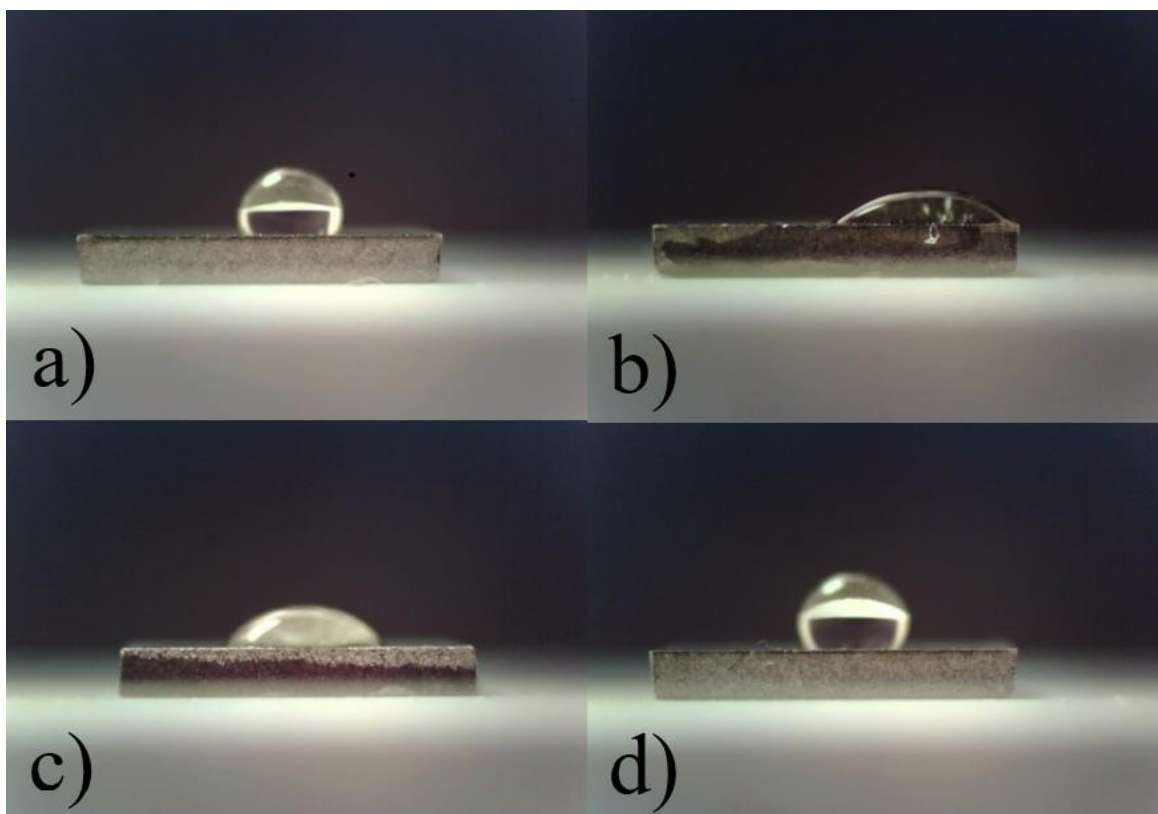
Namerané hodnoty kontaktného uhla sa zapísali do tabuliek 17 až 18.

Tabuľka 17 Namerané hodnoty kontaktného uhla pre vzorky V

Kontaktný uhol (°)					
Č.m.	V1	V2	V3	V4	V5
1.	41,8	56,9	91,3	71,1	104,2
2.	75,9	66,6	82,4	103,7	97,4
3.	88,1	96,1	114,1	78,0	90,2
Priemer	68,6	73,2	95,9	84,2	97,3
SMO	24,0	20,4	16,3	17,2	7,0

Tabuľka 18 Namerané hodnoty kontaktného uhla pre vzorky P

Kontaktný uhol (°)						
Č.m.	P1	P2	P3	P4	P5	P6
1.	87,4	54,2	65,6	113,1	103,2	36,1
2.	94,5	81,1	79,9	110,6	69,1	45,8
3.	95,6	85,7	83,6	113,4	42,6	60,0
Priemer	92,5	73,7	76,4	112,4	71,7	47,3
SMO	4,4	17,0	9,5	1,6	30,4	12,0

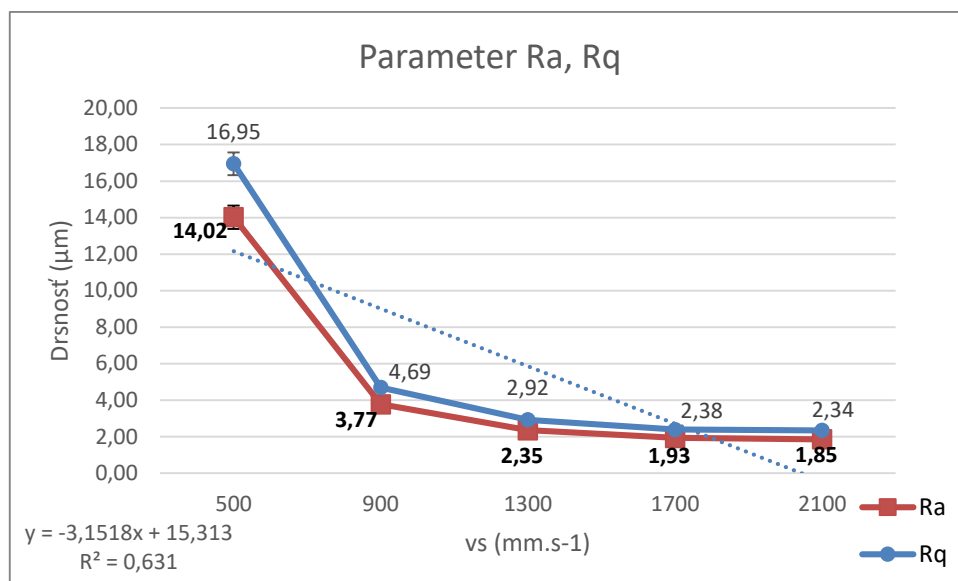


Obrázok 34 Meranie kontaktného uhla pomocou softvéru See System a) vzorka P4 meranie č.2 b) vzorka V2 meranie č.1 c) vzorka P2 meranie č.1 d) vzorka V4 meranie č.2

3.7 Porovnanie nameraných hodnôt

Vstupné parametre laserového mikroobrábania ovplyvňujú konečnú drsnosť a morfológiu experimentálnej vrstvy materiálu. Týmto parametrami sú výkon lasera, frekvencia pulzov, skenovacia rýchlosť laserového zväzku, laterálna vzdialenosť pulzov a transválna vzdialenosť spotov. K ďalším dôležitým faktorom, ktoré mali vplyv na proces mikroobrábania možno zaradiť energiu pulzov E_p a fluenciu F .

Ako prvý bol pozorovaný vývoj drsnosti pri vzorkách s označením V, kde sa menila skenovacia rýchlosť laserového zväzku. Tu zostávala pulzná energia konštantná a to 1 mJ. Fluencia sa taktiež nemenila počas celého procesu, tá mala hodnotu $50,92 \text{ J.cm}^{-2}$.



Obrázok 35 Grafické zobrazenie parametrov drsnosti Ra a Rq pri vzorkách typu V

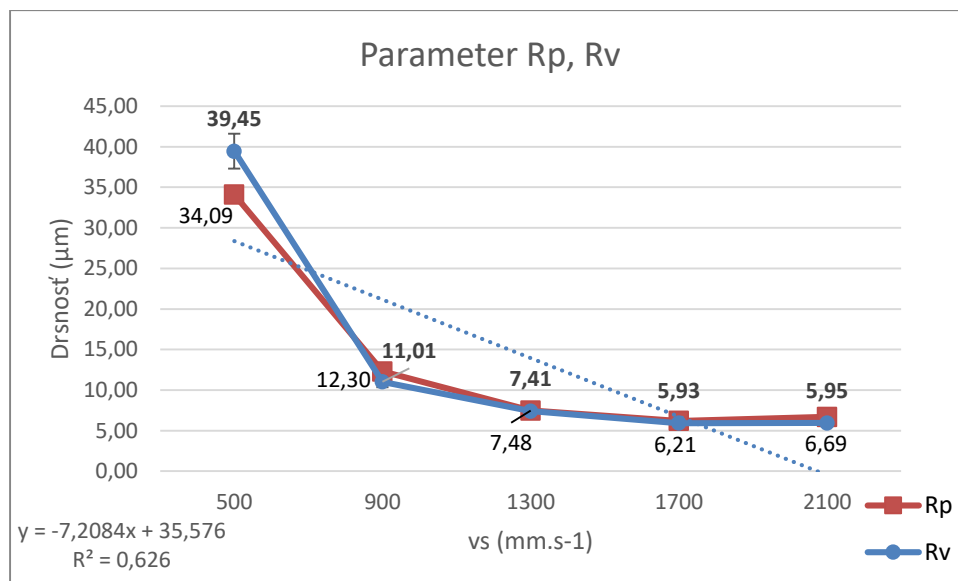
Z pohľadu na údaje Ra a Rq vyplýva, že oba parametre vykazujú trendový pokles s narastajúcou skenovacou rýchlosťou. To znamená, že čím je vyššia skenovacia rýchlosť zväzku, tým sa zlepšuje výsledná drsnosť (kvôli klesajúcim hodnotám Ra, Rq).

Ra - Priemerná aritmetická odchýlka drsnosti

Ra začína na hodnote $14,02 \text{ μm}$ pri rýchlosti skenovania 500 mm.s^{-1} a postupne klesá na $1,85 \text{ μm}$ pri rýchlosti 2100 mm.s^{-1} . Tento pokles je relatívne výrazný, obzvlášť pri prechode z 500 na 900 mm.s^{-1} , kde Ra klesá o viac ako 70%. Od 900 mm.s^{-1} je znižovanie výrazne pomalšie, ale konzistentné.

Rq – Priemerná kvadratická odchýlka drsnosti

Rq má prvotnú hodnotu $16,95 \text{ μm}$ pri 500 mm.s^{-1} a znižuje sa na $2,34 \text{ μm}$ pri 2100 mm.s^{-1} . Parameter Rq má veľmi podobný vývoj drsnosti ako Ra. Najvýraznejší pokles nastáva tiež pri prechode 500 na 900 mm.s^{-1} , s naďalej pomalším, ale stále pozitívnym trendom zlepšenia.



Obrázok 36 Grafické zobrazenie parametrov drsnosti Rp a Rv pri vzorkách typu V

Rp - Maximálna výška výstupku

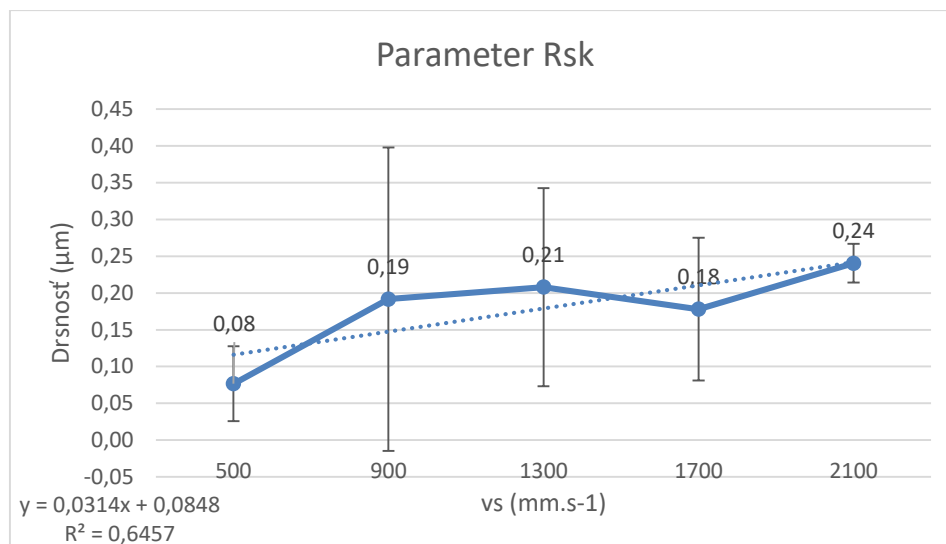
Najvyššia hodnota Rp sa nachádza pri 500 mm.s⁻¹, čo naznačuje výraznejšiu prevahu výstupkov na povrchu. Hodnota 34,09 μm je indikátorom relatívne drsnejšieho povrchu pri nižšej rýchlosti skenovania.

Pri vyšších skenovacích rýchlostiach ako 900, 1300, 1700 a 2100 mm.s⁻¹ hodnoty Rp postupne klesajú na 12,30 μm, 7,48 μm, 6,21 μm a nakoniec na 6,69 μm. Daný trend poukazuje na to, že pri vyšších rýchlostiach skenovania povrchu sa výška výstupkov zníži, čo vedie k členitejšiemu povrchu. Meraním bolo zistené, že pri rýchlosti 2100 mm.s⁻¹ dochádza k opätovnému zvýšeniu hodnoty v porovnaní s predchádzajúcou skenovacou rýchlosťou, čo by mohlo naznačovať možné zvyšovanie parametrov Rp pri vyšších rýchlostiach.

Rv - Maximálna hĺbka priehlbiny

Pri 500 mm.s⁻¹ je hodnota Rv tiež najvyššia, s hodnotou 39,45 μm, čo ukazuje na výrazné priehlbiny na povrchu. Predpokladaným očakávaním bolo, že nižšie hodnoty skenovacej rýchlosti vedú k väčším tepelným účinkom, a tým nastáva výraznejšie materiálové odstránenie, čo je možné vidieť aj z grafického znázornenia.

Pri vyšších rýchlostiach skenovania ako 900, 1300, 1700 a 2100 mm.s⁻¹ hodnoty parametra Rv klesajú na 11,01 μm, 7,41 μm, 5,93 μm a 5,95 μm. Podobný jav ako pri Rp, aj tu je zaznamenané zlepšenie povrchu pri zvyšovaní rýchlosti skenovania. Taktiež pri parametri Rv je sledovaný mierny nárast hodnôt od 1700 mm.s⁻¹, čo by mohlo viesť k vyšším hodnotám s narastajúcou rýchlosťou skenovania povrchu.

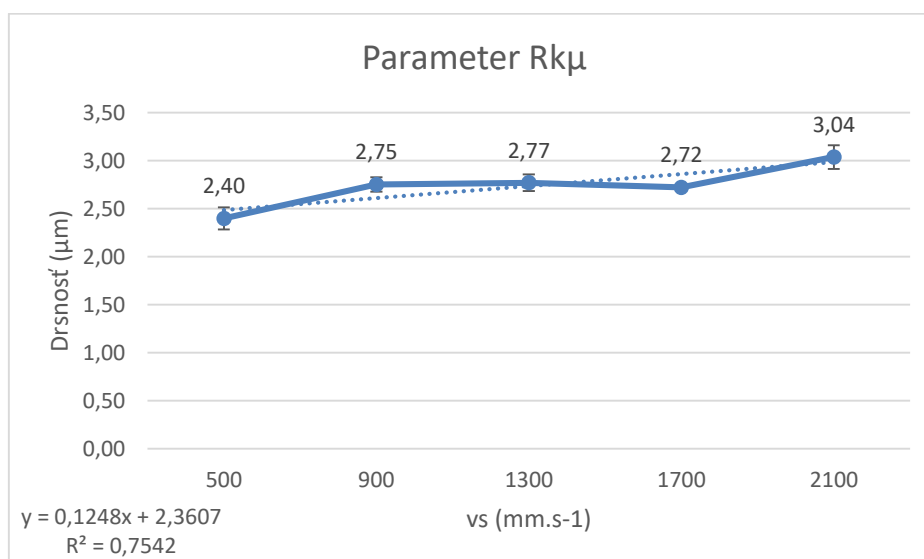


Obrázok 37 Grafické zobrazenie parametru drsnosti Rsk pri vzorkách typu V

Rsk – Koeficient asymetrie profilu

Pri 500 mm.s⁻¹ je hodnota Rsk 0,08 μm. Táto hodnota naznačuje približne symetrické rozdelenie nerovností kvôli tomu, že sa blíži k 0. Pri skenovacích rýchlostiach 900 mm.s⁻¹ a vyššie sa hodnota Rsk výrazne zmenila (0,19 μm; 0,21 μm; 0,18 μm; 0,24 μm), čo naznačuje minimálnu prevahu výstupkov nad priehlbinami. Vzhľadom na to, že všetky hodnoty Rsk sú relatívne nízke, prevaha výstupkov nad priehlbinami je len mierna.

Tento trend svedčí o tom, že s rastúcou rýchlosťou skenovania sa povrch stáva homogénnejším a rozdelenie výstupkov a priehlbín je viac vyvážené. Hodnoty parametru Rsk nie sú výrazne vysoké. Laserové mikroobrábanie pri vyšších skenovacích rýchlostiach tvorí povrch s vyváženejším rozdelením priehlbín a výstupkov, čím sa dosahuje menej členitý a uniformnejší povrch.



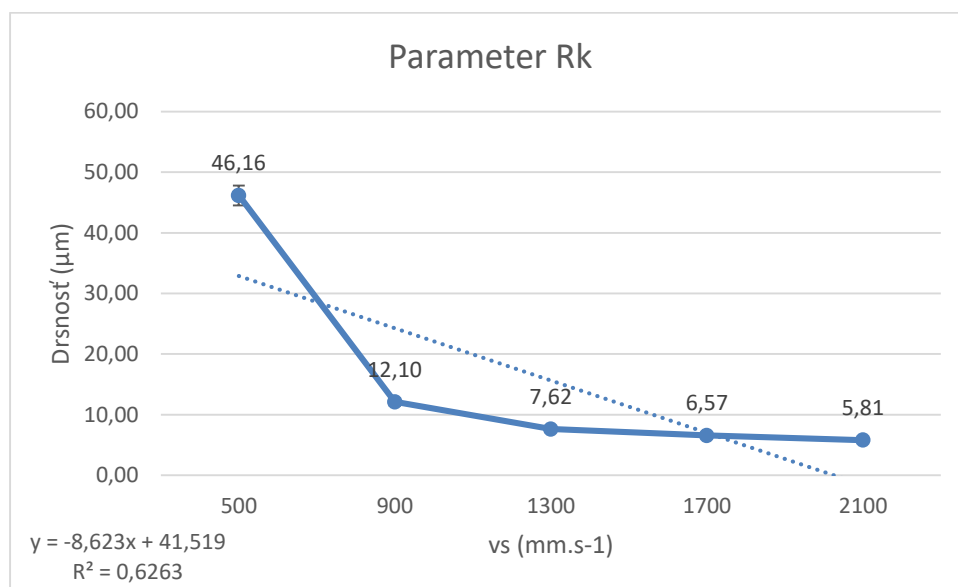
Obrázok 38 Grafické zobrazenie parametru drsnosti Rkμ pri vzorkách typu V

R_{kμ} - Koeficient špicatosti profilu

Pri 500 mm.s⁻¹ je hodnota R_{kμ} = 2,40 μm, čo je pod hodnotou 3, a to naznačuje, že profil povrchu bude pomerne plochý s minimálne výraznými výstupkami alebo priehlbínami. To svedčí o relatívnej rovnomernosti povrchu.

Hodnoty R_{kμ} pri rýchlostiach 900, 1300 a 1700 mm.s⁻¹ sú veľmi podobné, ale stále sú pod hodnotou 3. Jemný trend zvýšenia hodnôt v porovnaní s 2,40 μm naznačuje jemné zvýšenie špicatosti povrchu, ale povrch zostáva stále relatívne plochý (s obmedzeným počtom výraznejších výstupkov alebo priehlbín).

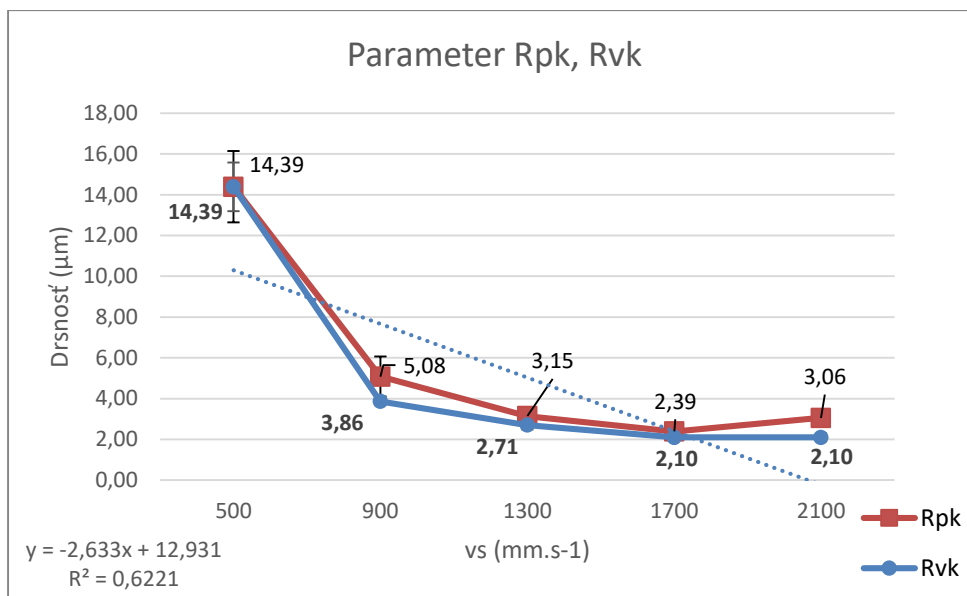
Najvyššia hodnota skenovacej rýchlosti 2100 mm.s⁻¹ ukazuje hodnotu drsnosti nad 3 μm. Tento povrch indikuje zmenu profilu, kde budú výraznejšie špičky alebo hlbšie priehlbiny. V porovnaní s nižšími v_s, povrch bude mať viac výraznejšiu špicatosť.



Obrázok 39 Grafické zobrazenie parametru drsnosti R_k pri vzorkách typu V

R_k – Jadrová hĺbka drsnosti

Najnižšia skenovacia rýchlosť zväzku 500 mm.s⁻¹ ukazuje na to, že nerovnosti dosahujú najvyššiu hodnotu, čo indikuje nerovnomerný povrch s väčšími nerovnosťami. Počas toho ako skenovacia rýchlosť stúpa, parameter R_k klesá, a to vedie k vyhladenejšiemu povrchu s menšími nerovnosťami. Tento pokles naznačuje, že narastajúca hodnota skenovacej rýchlosti robí povrch menej členitejším, čo vo výsledku znamená menšiu jadrovú hĺbku drsnosti, a teda lepšiu povrchovú kvalitu.



Obrázok 40 Grafické zobrazenie parametrov drsnosti Rpk a Rvk pri vzorkách typu V

Rpk - Redukovaná výška výstupku

Rpk sa z hodnoty 14,39 μm pri rýchlosti skenovania 500 mm.s⁻¹ sa znížila na 3,06 μm pri rýchlosti 2100 mm.s⁻¹. Z toho vyplýva, že pri značnom zvyšovaní rýchlosti skenovania povrchu dochádza k vyhladzovaniu výstupkov na povrchu vzorky. Medzi skenovacími rýchlosťami 500 a 900 mm.s⁻¹ je viditeľný 65% pokles drsnosti.

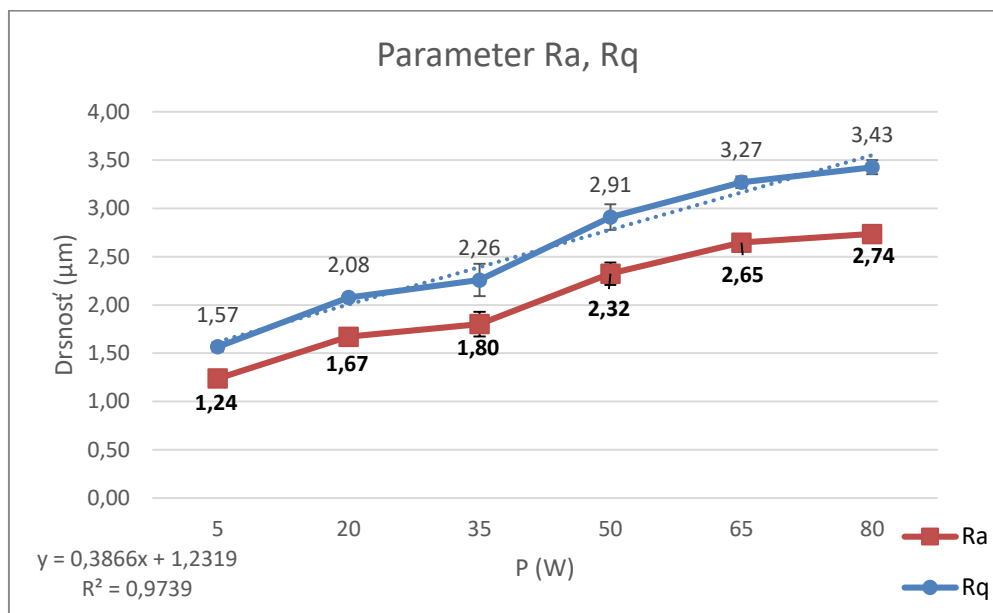
Pri 900, 1300, 1700 a 2100 mm.s⁻¹ hodnoty Rpk postupne klesajú na 5,08 μm; 3,15 μm; 2,39 μm a 3,06 μm. Postupné znižovanie hodnôt drsnosti Rk ukazuje zlepšenie povrchu s menej výraznými výstupkami pri vyšších skenovacích rýchlostiach, a to vedie k členitejšiemu povrchu.

Rvk - Redukovaná hĺbka priehlbiny

Taktiež pri Rvk je pozorovaný podobný pokles z hodnoty 14,39 μm na 3,86 μm, pri rýchlostiach skenovania 500 na 900 mm.s⁻¹. Percentuálny pokles medzi týmito dvoma rýchlosťami je približne 70%. Ďalší pokles od 900 po 2100 mm.s⁻¹, nie je taký výrazný ale stále poukazuje na to, že s vyššou skenovacou rýchlosťou sa priehlbiny stávajú plytkejšími.

Hodnota Rpk a Rvk pri 500 mm.s⁻¹ je úplne identická, čo poukazuje na to, že hĺbka priehlbín je porovnateľná s výškou výstupkov. Z toho možno usúdiť, že priehlbiny zodpovedajú výstupkom, čo vytvára drsný povrch.

Na ďalších vzorkách, na ktorých bola vyhodnocovaná drsnosť, boli vzorky s označením P. Pri tomto experimente sa menil výkon laserového zväzku, a taktiež sa menila aj pulzná energia s fluenciou. Tu naopak ostala konštantná laterálna vzdialenosť a laterálne prekrytie pulzu. Podobne ako aj pri vzorkách V sa vyhodnocovali parametre drsnosti uvedené nižšie.



Obrázok 41 Grafické zobrazenie parametrov drsnosti Ra a Rq pri vzorkách typu P

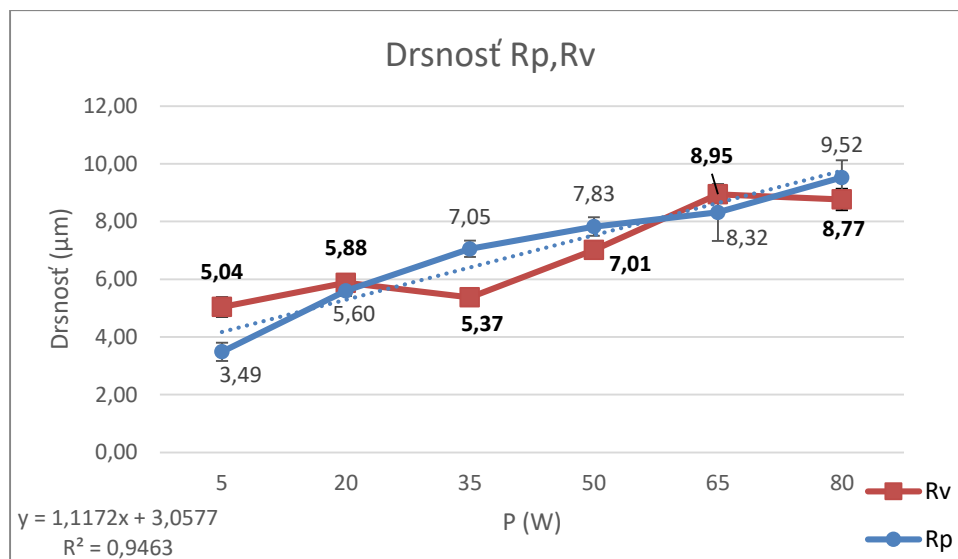
Ra - Priemerná aritmetická odchýlka drsnosti

Pri výkone 5 W hodnoty drsnosti Ra začínajú na 1,24 μm a postupne rastú až po 2,74 μm pri výkone 80 W. Táto grafická závislosť ukazuje, že s rastúcim výkonom lasera sa drsnosť zvyšuje. Najnižšia drsnosť bola zaznamenaná pri najnižšom výkone, a to 1,24 μm. Medzi 5 W a 80 W je percentuálny nárast drsnosti približne 120%.

Rq – Priemerná kvadratická odchýlka drsnosti

Rq sa začína na hodnote 1,57 μm pri výkone 5 W a ďalej sa zvyšuje až na 3,43 μm pri výkone 80 W. Parameter Rq má veľmi podobný priebeh ako parameter Ra. Drsnosť parametra Rq sa dosiahla pri najnižšom výkone 5 W, tak isto ako pri parametri Ra.

Vzhľadom na výsledky drsnosti možno konštatovať, že povrchy, ktoré sú upravené nižšími výkonmi lasera budú mať členitejší profil povrchu, s nižšími hodnotami Ra a Rq. Vyšší výkon odráža zvýšený tepelný vplyv a zmeny v materiálových vlastnostiach alebo v topografií povrchu.



Obrázok 42 Grafické zobrazenie parametrov drsnosti Rp a Rv pri vzorkách typu P

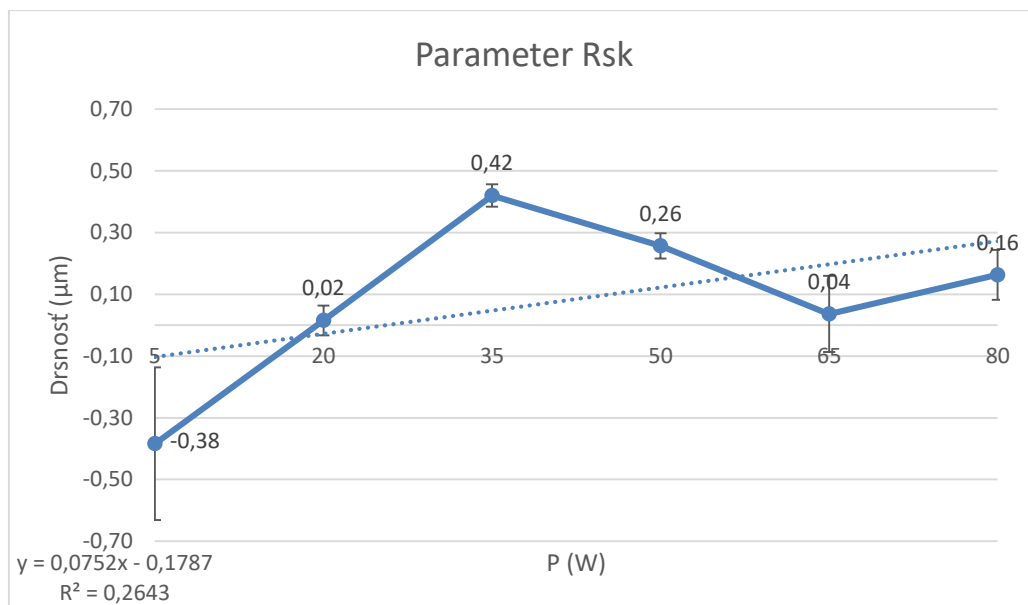
Rv - Maximálna hĺbka priehlbiny

Pri Rv hodnoty začínajú na 5,04 μm pri výkone 5 W a ukazujú minimálne zmeny pri následných hodnotách výkonu (5,88 μm pri 20 W a 5,37 μm pri 35 W). Od 50 W je sledovaný výrazne rastúci parameter Rv až po hodnotu 8,95 μm, kde neskôr hodnota klesne na 8,77 μm. Daný trend grafu ukazuje, že pri vyšších hodnotách výkonu dochádza k podstatnejšiemu zvýšeniu hĺbky priehlbín.

Rp - Maximálna výška výstupku

Rp začína na 3,49 a postupne rastie s každým jedným zvýšením výkonu až po 9,52 μm pri 80 W. Takýto plynulý nárast naznačuje, že s narastajúcim výkonom laseru sa výška výstupkov zvyšuje, čo vedie k drsnejšiemu povrchu.

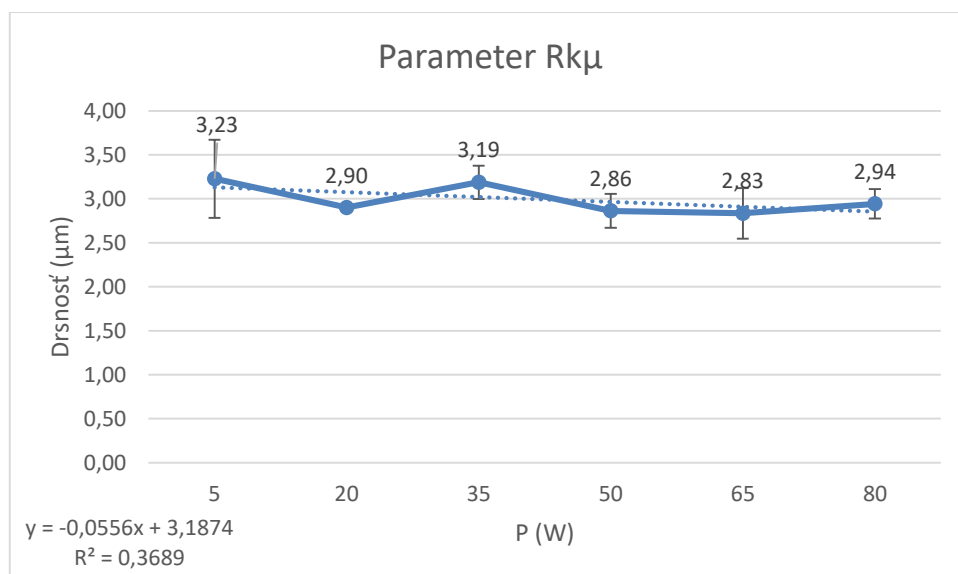
Profil bude zložený s väčším rozsahom povrchových nerovností pri vyšších výkonoch, čo naznačuje tvorbu textúr na povrchu. Textúrovanejší povrch môže byť dôsledkom väčšieho odstraňovania materiálu a zmeny v interakcií medzi laserom a materiálom, ktoré môžu pri vyšších výkonoch indukovať výraznejšie tepelné vplyvy.



Obrázok 43 Grafické zobrazenie parametru drsnosti Rsk pri vzorkách typu P

Rsk – Koeficient asymetrie profilu

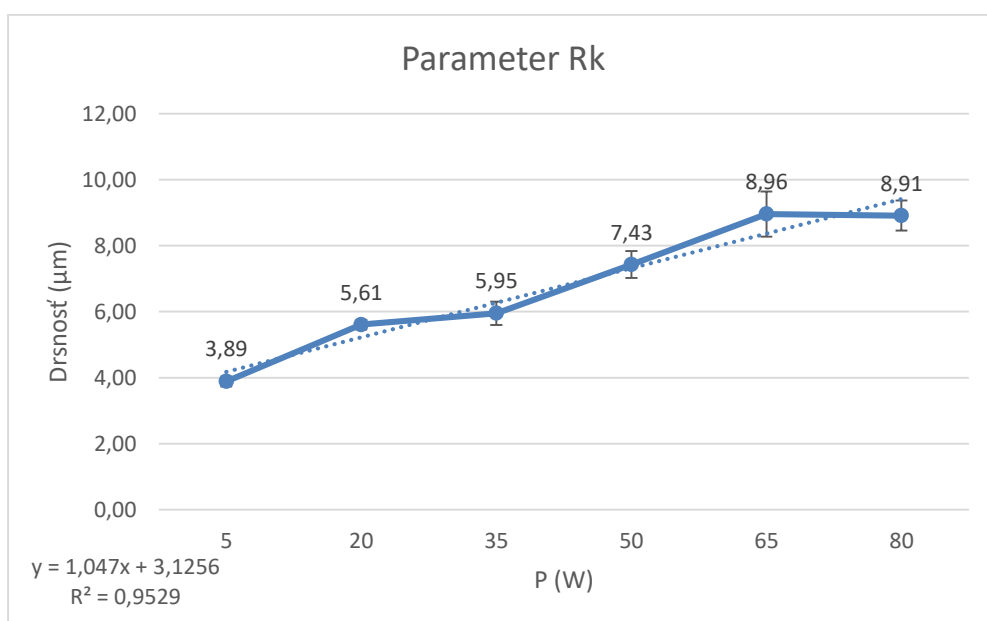
Pri 5 W je hodnota koeficientu asymetrie profilu -0,38 μm. Táto hodnota naznačuje mierne prevládanie priehlbín nad výstupkami. Všetky hodnoty parametra Rsk sú veľmi blízke k nule, čo hovorí o len minimálnom prevládaní priehlbín nad výstupkami. Hodnota drsnosti pri 20 W a 65 W je toho dobrým príkladom. Drsnosť tu bola nameraná na hodnote 0,02 μm a 0,04 μm. Rozdelenie nerovnosti tu je približne symetrické, keďže sa blíži k 0. Najvyššia hodnota koeficientu asymetrie profilu bola zaznamenaná pri 38 W, pričom dosahovala hodnotu 0,42 μm. To ukazuje na povrch, kde budú prevažne prevládať výstupky.



Obrázok 44 Grafické zobrazenie parametru drsnosti Rk pri vzorkách typu P

R_{ku} - Koeficient špicatosti profilu

Výkon 5 W a 35 W, ako jediné dosiahli koeficient špicatosti profilu nad hodnotu 3. To znamená, že profil povrchu bude mať viac výraznejších špičiek a hlbšie priehlbiny. Zvyšné výkony ako 20 W, 50 W, 65 W a 80 W mali hodnoty drsnosti pod hodnotou 3. Tento povrch by mal byť plochejší s menej výraznými extrémami. Neprevládajú na ňom špicaté vrcholy. Z daných údajov možno usúdiť, že profil sa mení s rôznymi výkonmi lasera, pričom pri vyšších výkonoch sa povrch stáva menej špicatým a je naopak plochejší. S výnimkou parametra 35, pri ktorom bola nameraná drsnosť nad hodnotou 3. Pri rôznych výkonoch lasera dochádza k rôznym tepelným a materiálovým interakciám, čo spôsobuje tento profil povrchu.

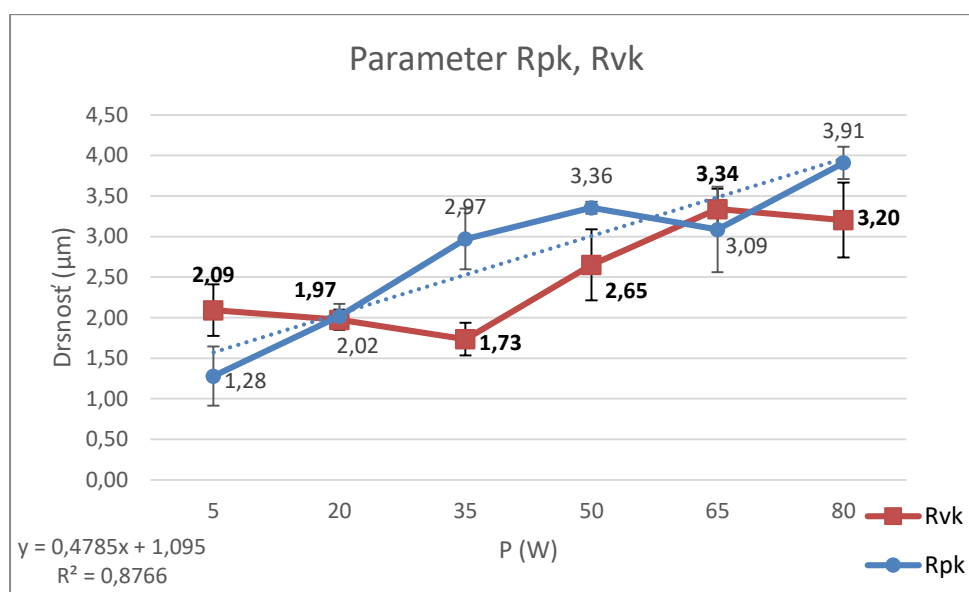


Obrázok 45 Grafické zobrazenie parametru drsnosti R_k pri vzorkách typu P

R_k – Jadrová hĺbka drsnosti

Graf zobrazuje vývoj parametra R_k, ktorá hovorí o jadrovej hĺbke drsnosti v závislosti od výkonu lasera. Hodnota R_k sa zvyšuje s narastajúcim výkonom od 3,89 μm pri 5 W, až po 8,91 μm pri 80 W. Trend vývoja drsnosti ukazuje, že pri vyšších výkonoch profil povrchu zvyšuje svoju drsnosť.

Pri výkone 5 W je nameraná najnižšia hodnota parametra R_k (3,89 μm), čo indikuje relatívne členitý povrch. So stúpajúcim výkonom sa špičky a priehlbiny stavajú postupne výraznejšími. Medzi 50 a 80 W dochádza k miernej stabilizácii hodnôt R_k.



Obrázok 46 Grafické zobrazenie parametrov drsnosti Rpk a Rvk pri vzorkách typu P

Rvk – Redukovaná hĺbka priehlbiny

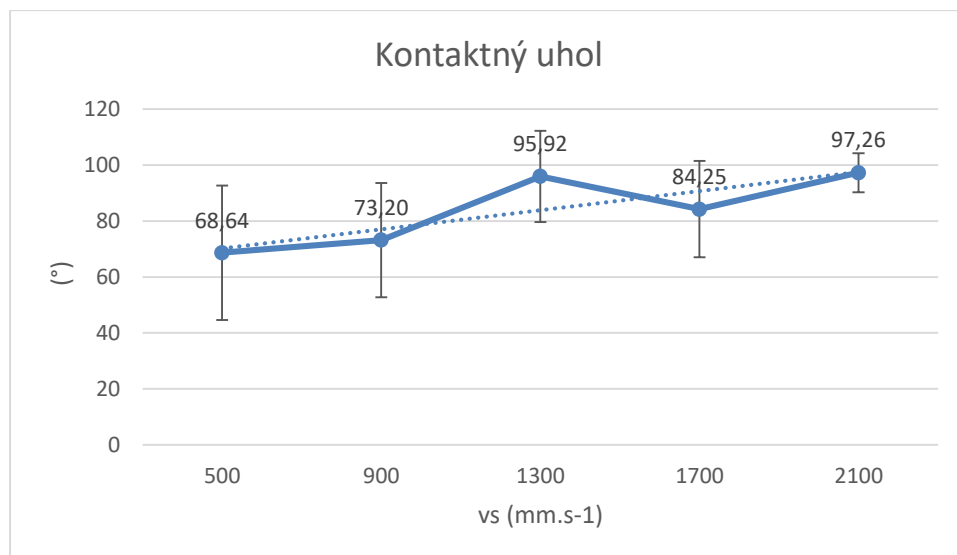
Parameter Rvk začína pri hodnote 2,09 μm pri výkone 5 W, následne mierne klesá na 1,73 μm pri 35 W. Od výkonu 35 W drsnosti výrazne rastú a dosahujú vrchol 3,20 μm. Pri výkone 35 W dosahuje parameter Rvk svoje minimum, čo ukazuje vytvorenie plytších priehlbín. Najvyššia nameraná redukovaná hĺbka priehlbiny je 3,34 μm, to indikuje vytvorenie hlbších priehlbín.

Nižšie výkony pri pohľade na grafické znázornenie hovoria o tvorení členitejších povrchov s menšími hĺbkami priehlbín. S postupným zvyšovaním výkonu sa hĺbka priehlbín zvyšuje, čo vedie k drsnejšiemu povrchu. Pri vyšších hodnotách parametra Rvk môže narastať tvorba štruktúr povrchu so zvyšujúcou hĺbkou priehlbín.

Rpk - Redukovaná výška výstupku

Začína na 1,28 μm pri výkone 5 W a postupne rastie s každým zvýšením výkonu, dosahujúc maximum 3,91 μm pri 80 W. Tento trend poukazuje na postupné zvyšovanie výšok výstupkov s vyšším výkonom laserového zariadenia.

Rvk začína hodnotou 1,28 μm pri výkone 5 W a s rastúcim výkonom postupne narastá až po 3,91 μm pri 80 W. Tento trend rastu je oveľa plynulejší ako pri parametri Rvk. Vyššie výkony ukazujú, že drsnosť narastá, a taktiež narastá aj výška výstupkov povrchu. Nižšie výkony tvoria profil členitejším, takéto povrchy sú preferované v biomedicínskych implantátoch, kde hladší povrch môže znižovať riziko tvorby bakteriálneho filmu.

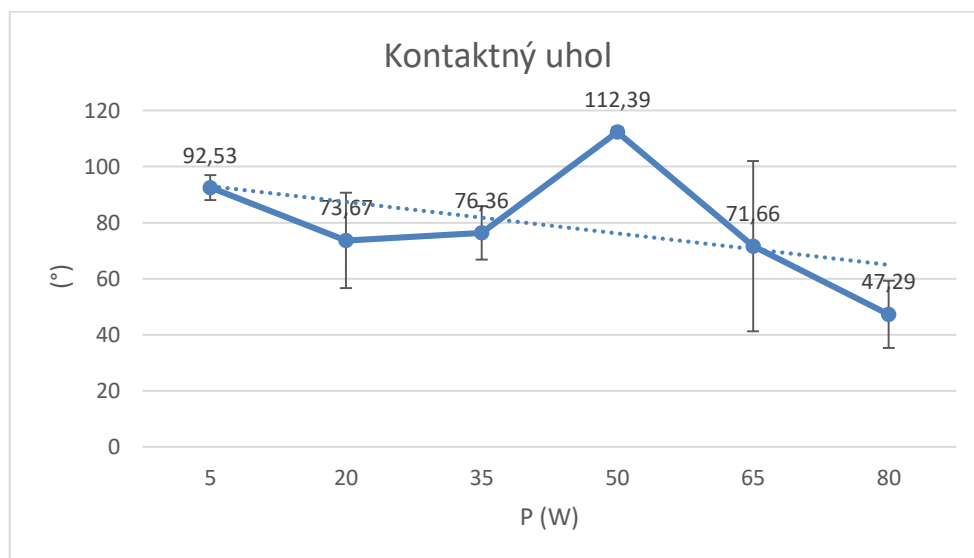


Obrázok 47 Grafické zobrazenie kontaktného uhla pri vzorkách typu V

Kontaktný uhol má kladný trendový vývoj, čo naznačuje, že s narastajúcou skenovacíou rýchlosťou sa zväčšuje hodnota kontaktného uhla. Malou výnimkou je skenovacia rýchlosť s hodnotou 1300 mm.s⁻¹, tu nastal prudší nárast a následný mierny pokles uhla.

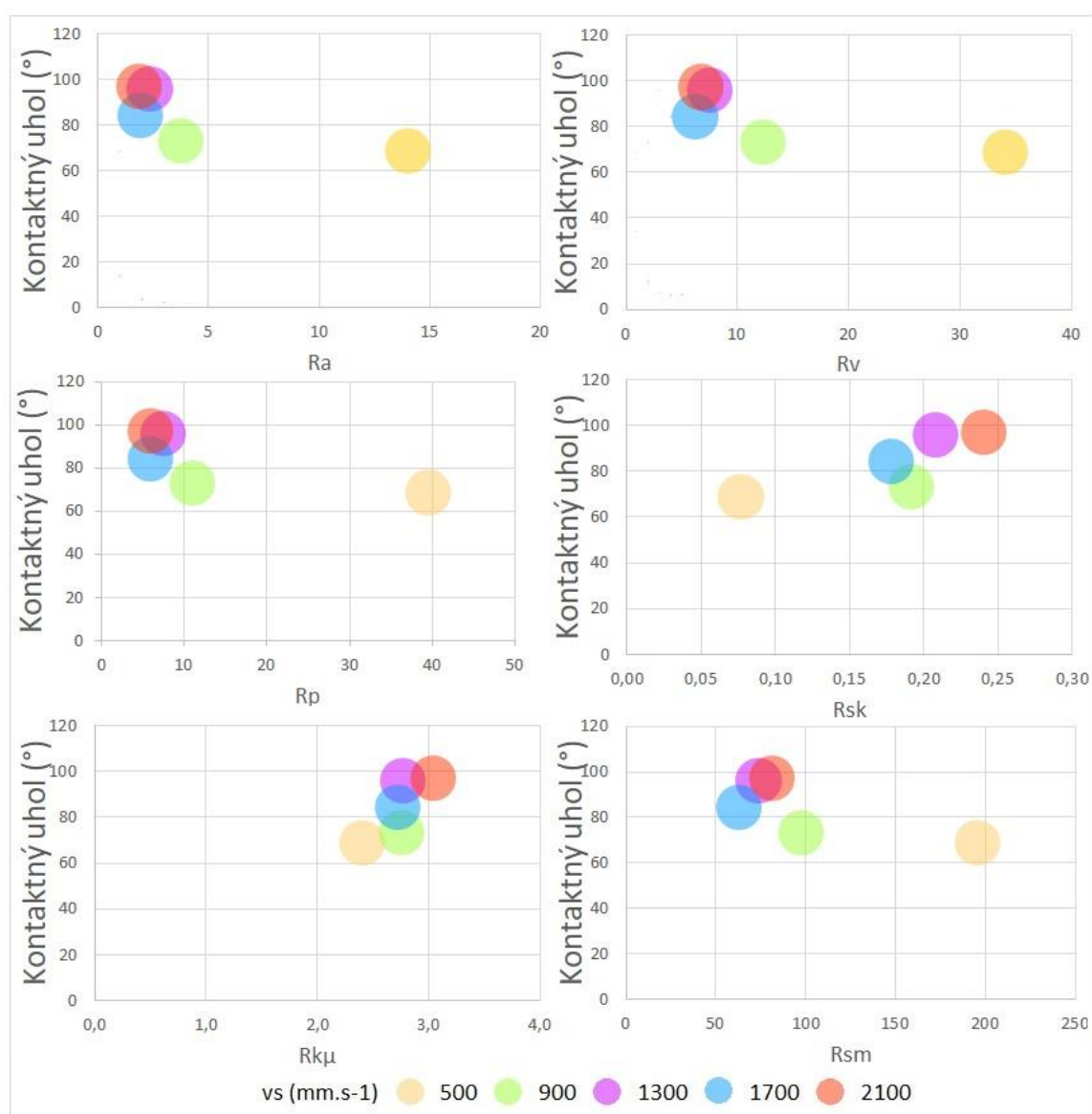
Skenovacej rýchlosti s hodnotou 500 mm.s⁻¹ prislúcha kontaktný uhol s 68,64°, to znamená, že povrch je hydrofilný. Tento povrch vykazuje dobré známky zmáčavosti, čo by mohlo podporovať bunkovú adhéziu. Uhol 73,20° tiež vykazuje známky hydrofilného povrchu rovnako ako pri parametri 500 mm.s⁻¹.

Hydrofóbny povrch je pozorovaný pri skenovacích rýchlostiach s hodnotou 1300 a 2100 mm.s⁻¹. Tu bol kontaktný uhol nameraný nad 90°. Takéto povrchy sú vhodné pre aplikácie kde je želaná odolnosť voči zmáčavosti. Kontaktný uhol pri 1700 mm.s⁻¹ naznačuje prechodnú charakteristiku medzi hydrofilnými a hydrofóbnymi vlastnosťami.



Obrázok 48 Grafické zobrazenie kontaktného uhla pri vzorkách typu P

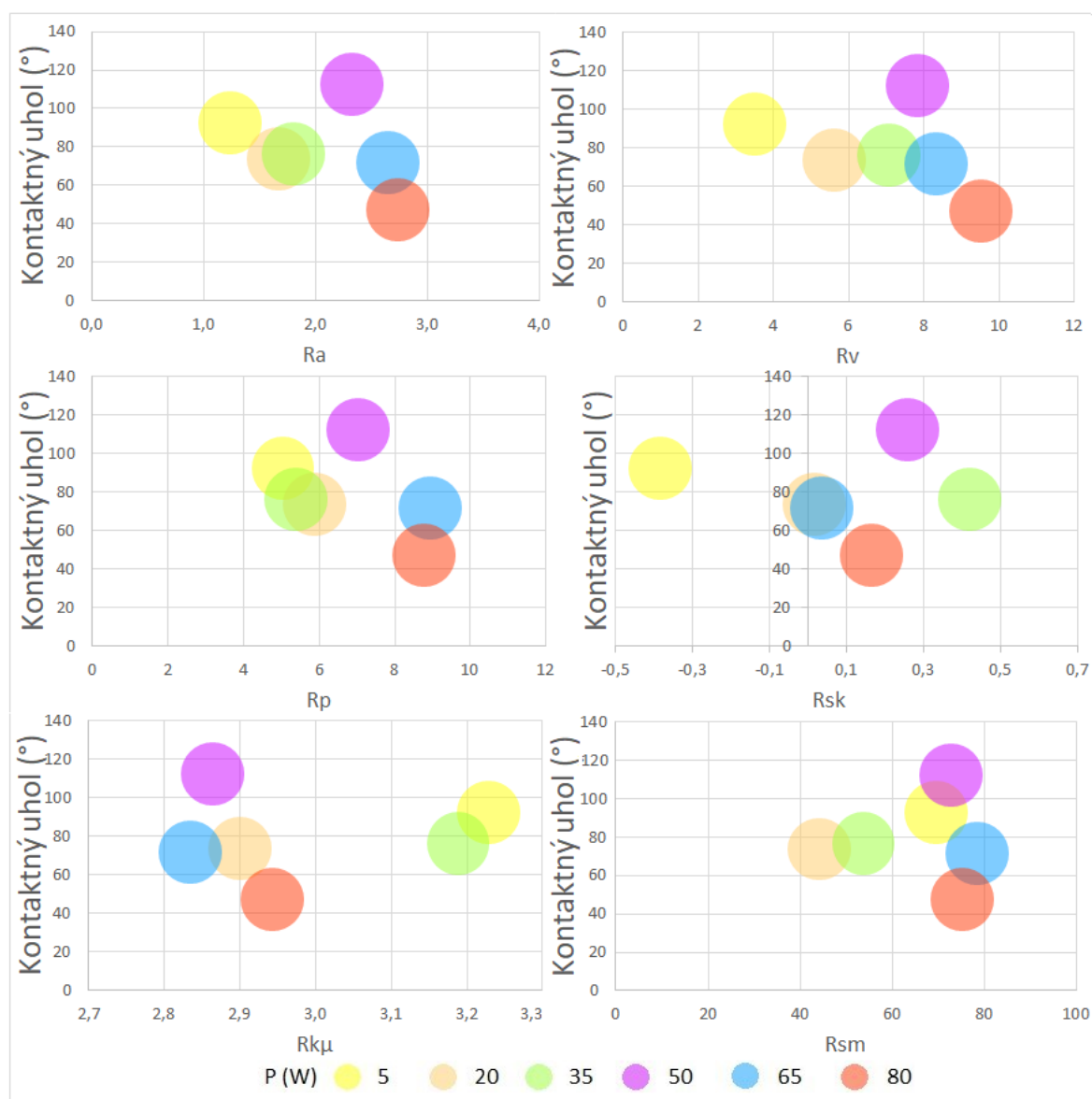
Kontaktný uhol $92,53^\circ$, bol dosiahnutý pri 5 W. Hodnota je nad 90° , takže podľa toho možno usúdiť, že sa jedná o hydrofóbny povrch. Pri výkonoch 20 a 35 W dochádza k prechodovej zmene z hydrofóbného povrchu na hydrofilný. Tieto dva výkony mali hodnotu kontaktného uhla $73,67^\circ$ a $76,36^\circ$. Následne sa povrch zase zmenil na hydrofóbny. Pri výkone 50 W je sledovaná najvyššia hodnota kontaktného uhla, a to $122,39^\circ$. Po dosiahnutí tejto hodnoty kontaktný uhol klesal až po $47,29^\circ$ pri výkone 80 W. Trendová línia na grafe ukazuje klesajúci trend kontaktného uhla. Z tohto dôvodu možno prehlásiť, že so zvyšovaním výkonu lasera sa znižoval kontaktný uhol, až na výnimku 50 W, kde bola nameraná najvyššia hodnota.



Obrázok 49 4D bublinové grafy zobrazujúce návrhové body získané pomocou premenných drsnosti a kontaktného uhla, rýchlosti skenovania (znázornená farbou a veľkosťou bubliny)

Grafické znázornenia (obrázok 51 a 52) ukazujú vzťah medzi drsnosťou povrchu (na osi X) a kontaktným uhlom (na osi Y) pri laserovom mikroobrábaní s použitím rôznych skenovacích rýchlostí a výkonov laserového zväzku (reprezentované veľkosťou bublín).

Kontaktný uhol zvyčajne narastá s nárastom drsnosti povrchu pri vyšších rýchlostiach skenovania. Naopak pri zvyšujúcom sa výkone pozorujeme, že sa kontaktný uhol znižuje.



Obrázok 50 4D bublinové grafy zobrazujúce návrhové body získané pomocou premenných drsnosti a kontaktného uhla, výkon zväzku (znázornený farbou a veľkosťou bubliny)

4 ZHODNOTENIE, ZÁVERY, ODPORÚČANIA

Pri vzorkách typu V sa menila skenovacia rýchlosť povrchu. Z grafických znázornení možno usúdiť, že so zvyšujúcou skenovacou rýchlosťou sa drsnosť povrchu znižovala. Najmenšia drsnosť, a zároveň najvyšší kontaktný uhol, je zaznamenaný pri skenovacej rýchlosti 2100 mm.s^{-1} , čo naznačuje, že takto spracované povrchy sú viac hydrofóbne. Závislosť medzi drsnosťou a skenovacou rýchlosťou je vyjadrená lineárnou regresnou funkciou s koeficientom $R^2 = 0,631$, čo znamená, že približne 63,1% variability drsnosti môže byť vysvetlené zmenou skenovacej rýchlosti. Výrazné stúpanie kontaktného uhla je pri 1700 do 2100 mm.s^{-1} . Táto významná zmena môže poukazovať na zmenu v povrchovej chemicko-fyzikálnej charakteristike.

Grafické znázornenia pri vzorkách s označením P, poukazujú na stúpajúci trend pri zvyšovaní vstupného výkonu lasera. Tento trend je zachytený aj vysokým koeficientom R^2 približne 0,974. To poukazuje na silnú koreláciu medzi drsnosťou a výkonom lasera. Z grafu kontaktného uhla možno usúdiť, že s narastajúcim výkonom kontaktný uhol najskôr rastie, neskôr naberie opačný smer a klesá. Sledovaný je prechod z hydrofilných vlastností na hydrofóbne, následne sa povrchové vlastnosti menia opäťovne na hydrofilné. Hodnota najnižšie kontaktného uhla bola zaznamenaná pri výkone 80 W.

Vstupné parametre skenovacej rýchlosti a výkonu lasera sa volia s prihliadnutím na požadovaný povrch. Pre aplikácie, ktoré si nárokuje lepšiu adhéziu a hydrofilné vlastnosti, kvôli integrácii s biologickým materiálom alebo materiály, ktoré napomáhajú rastu bunkových kultúr, by boli vhodnejšie výkony okolo 80 W alebo nižšie skenovacie rýchlosti. Takéto nastavenie parametrov vytvorí drsnejší povrch s nižšími hodnotami kontaktného uhla. Ak je účelom dosiahnuť vyšší kontaktný uhol, parametre výkonu by mali byť nastavené na nižších hodnotách a skenovacia rýchlosť musí byť naopak nižšia. Pomocou takýchto parametrov možno dosiahnuť členitejší povrch, ktorý môže byť preferovaný pre niektoré typy implantátov, aby sa znížila šanca na bakteriálnu adhéziu.

ZÁVER

V diplomová práca bola zameraná na skúmanie a optimalizáciu využitia laserovej technológie pre úpravu povrchov biokompatibilných materiálov. Cieľom bolo zlepšiť ich biokompatibilitu a funkčné vlastnosti, predovšetkým zmäčavosť a povrchovú energiu, ktoré sú kritické pre úspešnú integráciu materiálov do biologických systémov.

Teoretická časť práce poskytla podrobný prehľad o biomateriáloch, klasifikácii stomatologických materiálov, biokompatibilite, ako aj povrchových vlastnostiach, ktoré ovplyvňujú interakciu s bunkami a biologickými tekutinami. Boli preskúmané rôzne prístupy k modifikácii povrchov laserom, vrátane laserového mikroobrábania, textúrovania a nitridácie, ktoré majú potenciál zlepšiť hydrofilnosť a zvýšiť voľnú povrchovú energiu materiálov.

V experimentálnej časti sa poukázalo na možnosti a limity laserového mikroobrábania pri úprave CP Ti Grade 2. Na základe výsledkov experimentov bolo možné identifikovať optimálne parametre laserového zväzku na dosiahnutie požadovaných povrchových vlastností. Tieto úpravy mali pozitívny vplyv na biokompatibilitu a interakciu materiálov s biologickým prostredím, čo naznačuje významný potenciál pre aplikácie v biomedicíne a výrobe implantátov.

V závere táto práca preukázala, že laserové mikroobrábanie je efektívnou metódou pre modifikáciu funkčných vlastností povrchov biomateriálov. Umožňuje kontrolu nad povrchovými charakteristikami, čo je nevyhnutné pre zlepšenie interakcií materiálov s biologickým prostredím. Výsledky tejto práce otvárajú cestu pre ďalší výskum a vývoj v oblasti laserového mikroobrábania, najmä v tvorbe materiálov pre implantáty a pre iné zdravotnícke použitia.

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

ALVES, S., A., PATEL, B., SUKOTJO, C. et al. 2017. *Synthesis of calcium-phosphorous doped TiO₂ nanotubes by anodization and reverse polarization: A promising strategy for an efficient biofunctional implant surface*, s. 682-701, ISSN 0169-4332, [cit. 2023-11-24]. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.105>.

ARCAM EBM SYSTEM, ©2015. *Grade 2 Titanium*. [cit. 2024-3-4]. Dostupné online: https://additivemanufacturingllc.com/wp-content/uploads/2015/04/Titanium-Grade2.pdf?fbclid=IwAR23_zHxk0xIMY8cm2KMFhGKvGXORZy7aNn4jaZ2kJE4XJDcwT9PugW8Keo

BAIER, R.E. 2015. *Correlations of materials surface properties with biological responses*. s. 42-51. [cit. 2023-9-7]. Dostupné online: https://www.researchgate.net/publication/273164377_Correlations_of_Materials_Surface_Properties_with_Biological_Responses

BAKER, T.N. 2010. *Laser surface modification of Ti alloys*. [cit. 2023-12-2]. Dostupné online: https://www.researchgate.net/publication/296250840_Surface_engineering_of_light_alloys_Aluminium_magnesium_and_titanium_alloys

BIZI-BANDOKI, P., VALETTE, S., AUDOUARD, E., BENAYOUN S. 2013. *Time dependency of the hydrophilicity and hydrophobicity of metallic alloys subjected to femtosecond laser irradiations*, s 399-407, ISSN 0169-4332. [cit. 2023-11-7]. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.054>

BLACK, J. 2006 *Biological performance of materials : Fundamentals of biocompatibility*. ISBN 978-0-387-37879-4. [cit. 2023-11-2]. https://doi.org/10.1007/978-0-387-37880-0_1

BROWN, S., M., ARNOLD, B., C. 2010. *Fundamentals of laser-material interaction and application to multiscale surface modification*. s. 91-120, ISBN : 978-3-642-10522-7 [cit. 2023-11-4]. https://doi.org/10.1007/978-3-642-10523-4_4

DUARTE, M., LASAGNI, A., GIOVANELLI, R. 2008. *Increasing Lubricant Film Lifetime by Grooving Periodical Patterns Using Laser Interference Metallurgy*. [cit. 2023-11-4]. Dostupné online:

https://www.researchgate.net/publication/230500507_Increasing_Lubricant_Film_Lifetime_by_Grooving_Periodical_Patterns_Using_Laser_Interference_Metallurgy

ETSION, I. 2005. *State of the Art in Laser Surface Texturing*. Israel: Dept. of Mechanical Engineering Technion. s. 248-253. [cit. 2023-12-11].

<https://doi.org/10.1115/1.1828070>

EXIR, H., WECK, A. 2019. *Mechanism of superhydrophilic to superhydrophobic transition of femtosecond laser-induced periodic surface structures on titanium*. Surf. ISSN 0257-8972, [cit. 2023-11-2]. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124931>

GEETHA, M., SINGH, A., K., ASOKAMANI, R., GOGIA, A., K. 2009. *Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review*. s. 397-425, ISSN: 0079-6425. [cit. 2023-10-4]. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>

GODBERT, N., MASTROPIETRO, T., F. 2018. *Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art*. [cit. 2024-3-10]. Dostupné online:
https://www.researchgate.net/publication/326010911_Mesoporous_TiO2_Thin_Films_State_of_the_Art

GROENENDIJK, M., MEIJER, J. 2005. *Microstructuring using femtosecond pulsed laser ablation*. s. 227-235. ISSN 1938-1387. [cit. 2023-11-22].
<https://doi.org/10.2351/1.2227020>

GYÖRGY, E., PÉREZ, A., P., MORENZA, J., L. 2004. *Influence of the ambient gas in laser structuring of the titanium surface*. s. 245-249, ISSN 0257-8972, [cit. 2023-11-24].
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.03.015>.

HAILANG, W., BLAIR, E., CARLSON, E. 2020. *Application of laser ablation in adhesive bonding of metallic materials: A review*. ISSN 0030-3992, [cit. 2023-11-4]. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106188>.

HARTLAND, S. 2004. *Surface and Interfacial Tension: Measurement, Theory, and Applications*. [cit. 2022-10-16]. Dostupné online: [https://library.navoiy-uni.uz/files/hartland%20s.%20-%20surface%20and%20interfacial%20tension%20\(2004\)\(619s\).pdf](https://library.navoiy-uni.uz/files/hartland%20s.%20-%20surface%20and%20interfacial%20tension%20(2004)(619s).pdf)

HIGUCHI, A., SHIRANO, K., HARASHIMA, M., YOON, B., HARA, M., HATTORI, M., IMAMURA, K. 2002. *Chemically modified polysulfone hollow fibers with vinylpyrrolidone having improved blood compatibility*, s. 2659-2666, ISSN 0142-9612, [cit. 2023-10-14]. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00406-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00406-9).

HOCHE, D., KASPAR, J., SCHAAF, P., 2015. *Laser nitriding and carburization of materials*. [cit. 2023-11-14]. Dostupné online: <https://www.mdpi.com/2079-6412/9/4/261>

HU, C., BAKER, T., N. 1999, *The importance of preheat before laser nitriding a Ti–6Al–4V*. s. 268-275, ISSN 0921-5093. [cit. 2023-11-4]. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)01135-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)01135-6).

JAGDHEESH, R., BALLESTEROS, J., J., OCANA, J., L. 2015. *One-step fabrication of near superhydrophobic aluminum surface by nanosecond laser ablation*. s. 2-11, ISSN 0169-4332, [cit. 2023-11-11]. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.104>.

JONES, MI., MCCOLL, IR., PARKER, KG. 2000. *Protein adsorption and platelet attachment and activation, on TiN, TiC, and DLC coatings on titanium for cardiovascular applications*. s.413-421. [cit. 2023-10-26]. [https://doi.org/10.1002/1097-4636\(200011\)52:2<413::AID-JBM23>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1097-4636(200011)52:2<413::AID-JBM23>3.0.CO;2-U)

KAZMIERSKA, K., SZWAST, M., CIACH, T. 2008. *Determination of urethral catheter surface lubricity*, s. 2301–2306. [cit. 2023-10-4]. <https://doi.org/10.1007/s10856-007-3339-4>

LAW, K., Y., Zhao, H. 2016. *Surface Wetting: Characterization, Contact Angle, and Fundamentals*. [cit. 2023-10-9]. Dostupné online: <https://open.library.ubc.ca/media/stream/pdf/24/1.0370958/4>

KHORASANI, MT., MIRZADEH, H. 2004. *In vitro blood compatibility of modified PDMS surfaces as superhydrophobic and superhydrophilic materials*. s. 2042-2047. [cit. 2023-10-16]. <https://doi.org/10.1002/app.13355>

KRISHNAN, A., LIU, YH., CHA, P., ALLARA, D., VOGLER, EA. 2005. *Scaled interfacial activity of proteins at a hydrophobic solid/aqueous-buffer interface*. [cit. 2023-10-19]. Dostupné online: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jbm.a.30444>

KVITEK, L., SARAN, D., VACLAVEK, L., KAPUSTA, J., KOZMIN, P., 2021. *Influence of surface structures on wettability*. [cit. 2023-10-24]. DOI: 10.1088/1757-899X/1178/1/012038, Dostupné online: https://www.researchgate.net/publication/354771803_Influence_of_surface_structures_on_wettability

KYOWA INTERFACE SCIENCE, ©2023, [cit. 2023-11-21], Dostupné online: https://www.face-kyowa.co.jp/english/en_science/en_what_contact_angle.html

LEONE, C., GENNA, S., TAGLIAFERRI, F., PALUMBO, B. 2016. *Experimental investigation on laser milling of aluminium oxide using a 30W Q-switched Yb:YAG fiber laser*. s. 127-137, ISSN 0030-3992, [cit. 2023-11-28]. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2015.08.005>

LEE JH, LEE, HB. 1998. *Platelet adhesion onto wettability gradient surfaces in the absence and presence of plasma proteins* [cit. 2023-11-1]. Dostupné online: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%28SICI%291097-4636%28199808%2941%3A2%3C304%3A%3AAID-JBM16%3E3.0.CO%3B2-K>

LÖBERG J., MATTISSON, I., HANSSON, S., AHLNERH, E. 2014. *Characterisation of Titanium Dental Implants I: Critical Assessment of Surface Roughness Parameters*. [cit. 2023-9-24]. Dostupné online: <https://benthamopen.com/FULLTEXT/TOBIOMTJ-2-18>

LOTFIL, M., NEJIB, M., NACEUR, M. 2013. *Cell adhesion to biomaterials: Concept of biocompatibility*. [cit. 2023-12-17]. DOI: 10.5772/53542. Dostupné online: https://www.researchgate.net/publication/236012897_Cell_Adhesion_to_Biomaterials_Concept_of_Biocompatibility

LONG M., RACK., H., J. 1998. *Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective*. Biomaterials. s. 1621-1639, ISSN 0142-9612, [cit. 2023-11-17]. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00146-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00146-4)

ARENAS, M., A., AHUIR-TORRES, J., I., GARCIA, I., H., CARVAJAL, DAMBORENEA. J. 2018. *Tribological behaviour of laser textured Ti6Al4V alloy coated with MoS2 and graphene*, s. 240-247, ISSN 0301-679X, [cit. 2023-9-28]. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.07.031>.

MARENZI, G., IMPERO, F., SCHERILLO, F., SAMMARTINO, J., C., SQUILLACE, A., SPAGNUOLO., G. 2019. *Effect of different surface treatments on titanium dental implant micro-morphology*. [cit. 2023-11-16]. Dostupné online: <https://www.mdpi.com/1996-1944/12/5/733>

MAO, C, LIANG, C., LUO, W., BAO, J., SHEN, J., HOU, X., ZHAO, W. 2009, *Preparation of lotus-leaf-like polystyrene micro- and nanostructure films and its blood compatibility*. [cit. 2023-10-4]. Dostupné online: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2009/jm/b912314h>

MISHRA, S., YADAVA, V. 2015. *Laser Beam Micromachining*. India: Department of Mechanical Engineering. s. 89-122, ISSN 0143-8166, [cit. 2023-10-4]. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2015.03.017>.

MIYACHI, A., ©2016 [cit. 2023-11-2]. Dostupné online: <http://www.amadamiyachi.com/products/laser-micromachining>

NAGHIBI, S., A., RAEISSI, K., FATHI, M., H. 2014. *Corrosion and tribocorrosion behavior of Ti/TiN PVD coating on 316L stainless steel substrate in Ringer's solution*. [cit. 2023-11-17]. s. 614-623, ISSN 0254-0584, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.08.025>.

NIE, M., WANG, CH., QU, M., GAO, N., WHARTON, J., LANGDON, T., 2014. *The corrosion behaviour of commercial purity titanium processed by high-pressure torsion*. [cit. 2023-11-17]. Dostupné online: https://www.researchgate.net/publication/259635126_The_corrosion_behaviour_of_commercial_purity_titanium_processed_by_high-pressure_torsion

OLYMPUS, © 2018. Surface Roughness Measurement—Parameters [cit. 2024-4-16]. Odkaz na internete: <https://www.olympus-ims.com/en/metrology/surface-roughness-measurementportal/parameters/?fbclid=IwAR0GuFnoNgYqDktLGOhHPuTboqf5v0b4OH zDzhE-I3-JNzkwxxarHyZfSN8>

OWENS, D., K., WENDT, R., C. 1969 *Estimation of the surface free energy of polymers*. J. [cit. 2023-10-4]. Dostupné online: https://www.academia.edu/862081/Estimation_of_the_surface_free_energy_of_polymers

PARK, H., PARK, K. 1996. *Biocompatibility Issues of Implantable Drug Delivery Systems*. [cit. 2023-10-4]. Dostupné online: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1016012520276>

PARK, JB, RODERIC, S., LAKES. *Biomaterials: an introduction*. 2007, [cit. 2024-2-4]. Dostupné online: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-0-387-37880-0>

PEREZ, M., G., HARLAN, N., R., ZAPIRAIN, F., ZUBIRI, F. 2006. *Laser nitriding of an intermetallic TiAl alloy with a diode laser*. s. 5152-5159, ISSN 0257-8972, [cit. 2023-10-4]. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.05.041>.

- RATNER, BD., HOFFMAN, AS., SCHOEN, FJ., LEMONS, JE. 2004. *Biomaterials Science - An Introduction to Materials in Medicine (2nd Edition)*. Elsevier, , [cit. 2023-9-11]. Dostupné online: <https://biomateriali.wordpress.com/wp-content/uploads/2011/10/biopolimeri-dispense.pdf>
- SAMANTA, A. , WANG, Q., SHAW, S., K., DING, H., 2020. *Roles of chemistry modification for laser textured metal alloys to achieve extreme surface wetting behaviors*. ISSN 0264-1275, [cit. 2023-10-2]. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108744>.
- SIBONI, S.; VOLPE, C., D., MANIGLIO, D., BRUGNARA, M., 2004. *The solid surface free energy calculation II*. [cit. 2023-10-10].
- ŠIMŮNEK, A. Dentální implantologie. 2., 2008.. ISBN 978-80-87009-30-7, [cit. 2023-9-11].
- SUGIOKA, K., CHENG, Y., 2014. *Femtosecond laser 3D micromachining for microfluidic and optofluidic applications*. ISBN 978-1-4471-5540-9, [cit. 2023-10-4]. Dostupné online : <https://link.springer.com/book/10.1007/978-1-4471-5541-6>
- SUN, T., TAN, H., HAN, D., FU, Q., JIANG, L., 2005. *No platelet can adhere-largely improved blood compatibility on nanostructured superhydrophobic surfaces*. [cit. 2023-10-4]. Dostupné online : https://www.researchgate.net/publication/6607998_No_Platelet_Can_Adhere-Largely_Improved_Blood_Compatibility_on_Nanostructured_Superhydrophobic_Surfaces
- SUSANNA, L., J., BIOINSIENTIFIC ©2019, [cit. 2023-10-8], Dostupné online : <https://www.biolscientific.com/blog/what-is-surface-free-energy>.
- TSUKAMOTO, M. et al., 2006. *Periodic microstructures produced by femtosecond laser irradiation on titanium plate*. [cit. 2023-11-4]. Dostupné online : https://www.researchgate.net/publication/297895606_Formation_of_Periodic_Nanostructures_with_Femtosecond_Laser_for_Creation_of_New_Functional_Biomaterials

VARIOLA, F., VETRONE, F., RICHERT, L., JEDRZEJOWSKI, P., YI, JH., ZALUAL, S., CLAIR, S., SARKISSIAN, A., PEREPICHKA, DF.,. 2010. *Improving biocompatibility of implantable metals by nanoscale modification of surfaces: An overview of strategies, fabrication methods, and challenges*. [cit. 2023-10-7]. <https://doi.org/10.1002/sml.200801186>

VOGLER, EA. 1998. *Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces*. Pages 69-117, ISSN 0001-8686, [cit. 2023-11-6]. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(97\)00040-7](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(97)00040-7).

XUE, L., ISLAM, M., KOUL, A., K., BIBBY, M., WALLACE, W. 1997. *Laser Gas Nitriding of Ti-6Al-4V Part 2: Characteristics of Nitrided Layers*, [cit. 2023-12-4]. Dostupné online : <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1008696511669>

YERRAMAREDDY, S., BAHADUR, S., 1992. *The effect of laser surface treatments on the tribological behavior of Ti-6Al-4V*. [cit. 2023-12-4].

YOUNG, T., 1805. *An essay on the cohesion of fluids*, [cit. 2023-10-4]. <https://archive.org/details/philtrans01440391/page/n21/mode/2up>

YONG, J., CHEN, F., YANG, Q., HOU, X., 2015. *Femtosecond laser controlled wettability of solid surfaces*. [cit. 2023-10-4]. Dostupné online: https://www.researchgate.net/publication/282344054_Femtosecond_laser_controlled_wettability_of_solid_surfaces

YUAN, YUEHUA, T., RANDALL, LEE., ZAKRZEWSKI, Z., XUEFENG, YU., HUAIYU, W., CHU., K. 2013 *Contact Angle and Wetting Properties: Applications to engineering and environment control*. [cit. 2023-11-10]. Dostupné online: http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-34243-1_1

ZHANG, X., SHI, F., NIU, J., JIANG, Y., WANG, Z. 2008 *Superhydrophobic surfaces: From structural control to functional application*. [cit. 2023-11-4]. Dostupné online: <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=948792108d6ed2d992053ea181ce3bd48fe4602d>

ČESTNÉ VYHLÁSENIE

Ja, Bc. Michal Moško, prehlasujem, že som na svojej diplomovej práci s názvom "*Laserom modifikované povrchy dentálnych implantátov*" pracoval samostatne, opierajúc sa o diskusie s vedúcim práce, znalosti získané z literatúry uvedenej v zozname a odborné poznatky získané v priebehu akademických štúdií.

Trnava, 17.4.2024

.....
Michal Moško