



Kauno technologijos universitetas
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas
Fizikos katedra

**Adityvios gamybos būdu suformuotos trabekulinės struktūros
paviršiaus modifikavimas ir tyrimas**

Magistro baigiamasis projektas

Skirmantas Norkus
Projekto autorius

Doc. dr. Brigita Abakevičienė
Vadovė

Kaunas, 2019



Kauno technologijos universitetas
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas
Fizikos katedra

Adityvios gamybos būdu suformuotos trabekulinės struktūros paviršiaus modifikavimas ir tyrimas

Magistro baigiamasis projektas

Taikomoji fizika (6211CX015)

Skirmantas Norkus
Projekto autorius

Doc. dr. Brigita Abakevičienė
Vadovė

Asist. Benas Gabrielis Urbonavičius
Recenzentas

Kaunas, 2019



Kauno technologijos universitetas

Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

Fizikos katedra

Adityvios gamybos būdu suformuotos trabekulinės struktūros paviršiaus modifikavimas ir tyrimas

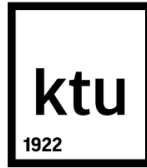
Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, **Skirmanto Norkaus**, baigiamasis projektas tema „**Adityvios gamybos būdu suformuotos trabekulinės struktūros paviršiaus modifikavimas ir tyrimas**“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)



Kauno technologijos universitetas

Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

Fizikos katedra

Magistro projekto užduotis

Projekto tema

Adityvios gamybos būdu suformuotos trabekulinės struktūros paviršiaus modifikavimas ir tyrimas

Reikalavimai ir sąlygos
(tikslinti pavadinimą
pagal poreikį)

Šio darbo tikslas – sukurti adityvios gamybos būdu pagamintos Ti-6Al-4V trabekulinės struktūros paviršiaus modifikavimo technologiją ir atlikti struktūrinius, topografinius, mechaninius tyrimus.

Šiam tikslui pasiekti išsikelti šie uždaviniai:

1. Atlikti mokslinės literatūros analizę ir nustatyti trabekulinę struktūrą aprašančių parametų vertes, dažniausiai naudojamą ortopedinių implantų paviršiaus apdirbimo metodą ir šiurkštumo vertę.
2. Optimizuoti adityvios gamybos būdu pagaminto Ti-6Al-4V lydinio paviršiaus smėliavimo ir ėsdinimo rūgštimi sąlygas, siekiant suformuoti osteointegraciją skatinantį paviršių.
3. Ištirti ir apibūdinti modifikuotą Ti-6Al-4V lydinio paviršių naudojant skenuojantį elektronų mikroskopą (SEM), kontaktinį ir optinį profilometrą (OP) ir rentgeno spindulių fotoelektroninį spektroskopą (XPS).
4. Modifikuoti adityvios gamybos būdu pagamintos Ti-6Al-4V lydinio trabekulinės struktūros paviršių ir įvertinti paviršiaus modifikavimo įtaką trabekulinės struktūros porėtumui bei mechaninėms savybėms.
5. Tyrimo rezultatus palyginti su moksline literatūra ir įvertinti, ar sukurta trabekulinės struktūros paviršiaus modifikavimo technologija yra saugi ortopedinių implantų gamyboje.

Vadovas / Vadovė

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Norkus, Skirmantas. Adityvios gamybos būdu suformuotos trabekulinės struktūros paviršiaus modifikavimas ir tyrimas. Magistro baigiamasis darbas / mokslinė vadovė doc. dr. Brigita Abakevičienė; Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis: Fizikiniai mokslai (F300), Taikomoji fizika (F310).

Reikšminiai žodžiai: Adityvi gamyba, 3D spausdinimas, paviršiaus modifikavimas, trabekulinė struktūra, Ti-6Al-4V lydinys, ortopediniai implantai.

Kaunas, 2019. 63 p.

SANTRAUKA

Siekiant dalinai atkurti arba visiškai pakeisti pažeistą kaulinį audinį, vis labiau auga metalinių trabekulinių struktūrų panaudojimas. Tai lemia trabekulinės struktūros porėtumas, mechaninės savybės ir galimybė keisti šiuos parametrus pagal poreikį. Trabekulinės struktūros turi žymiai didesnę paviršiaus plotą nei vientisos struktūros, todėl taip labiau skatina osteointegracijos procesą per kaulinių ląstelių pasiskirstymą struktūros paviršiuje ir jų gyvybingumo palaikymą. Siekiant dar labiau pagerinti ortopedinių implantų osteointegraciją, didelis dėmesys yra skiriamas paviršiams. Ortopedinio implanto paviršius yra vienintelė dalis, kuri liečiasi su biologine aplinka ir veikia ląstelių sukibimą, morfologiją, diferenciaciją, osteokonduktyvumą.

Šiame darbe adityvios gamybos būdu pagamintų Ti-6Al-4V lydinio bandinių paviršiai modifikuoti naudojant optimizuotas smėliavimo, ėsdinimo rūgštimi ir šarmais technologijas. Paviršiaus struktūriniai pokyčiai įvertinti naudojant skenuojantįjį elektroninį mikroskopą, topografiniai pokyčiai ir paviršiaus šiurkštumas ištirtas naudojant optinį profilometrą, cheminė paviršiaus sudėtis nustatyta atliekant tyrimus su rentgeno spindulių fotoelektroniniu spektroskopu. Siekiant įvertinti paviršiaus modifikavimo įtaką trabekulinės struktūros porėtumui ir mechaninėms savybėms, atitinkamai atlikti mikrokompiuterinės tomografijos skenavimai ir mechaniniai gniuždymo tyrimai.

Nustatyta, kad modifikavus adityvios gamybos būdu pagaminto Ti-6Al-4V lydinio paviršių buvo pašalintos nepilnai suldytos Ti-6Al-4V lydinio granulės bei suformuotas mikro- ir submikro-paviršius su aštriomis duobėmis, grioveliais ir tarpusavyje sujungtomis ertmėmis. Toliau nustatyta, kad modifikuoto Ti-6Al-4V lydinio paviršiaus šiurkštumo vertė S_a buvo lygi $(1,92 \pm 0,21)$ μm . Šio paviršiaus cheminės sudėties analizė atitiko mokslinėje literatūroje pateikiamas ortopedinių implantų paviršiaus charakteristikas. Taip pat nustatyta, kad modifikavus Ti-6Al-4V lydinio paviršių trabekulinės struktūros porėtumas padidėjo nuo $(70,27 \pm 0,54)$ % iki $(78,59 \pm 0,88)$ % ir tai paveikė trabekulines struktūros mechanines savybes. Nustatyta, kad stiprumo riba sumažėjo nuo $40,81 \pm 0,86$ MPa iki $(29,01 \pm 2,46)$ MPa, Jungo modulis – nuo $(1,86 \pm 0,18)$ GPa iki $(1,56 \pm 0,26)$ GPa. Palyginus gautus rezultatus su moksline literatūra, nustatyta, kad modifikuojant trabekulinę struktūrą suformuotas paviršius turėtų skatinti ląstelių sukibimą, morfologiją, diferenciaciją, osteokonduktyvumą. Tačiau modifikuoto paviršiaus trabekulinė struktūra neatitinka literatūroje nustatyto porėtumo ir mechaninių savybių, todėl nerekomenduojama naudoti ortopedinių implantų gamyboje, kad būtų išvengta papildomų rizikų.

Norkus, Skirmantas. Surface modification and investigation of additively manufactured trabecular structure. *Master's thesis* / supervisor Assoc. Prof. Dr. Brigita Abakevičienė; The Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Physical sciences, (F300), Applied Physics (F310).

Keywords: Additive manufacturing, 3D printing, surface modification, trabecular structure, Ti-6Al-4V alloy, orthopedic implants.

Kaunas, 2019. 63 p.

SUMMARY

The use of metal trabecular structures is increasing in order to partially restore or completely replace damaged bone tissue. This is due to the porosity of the trabecular structure, its mechanical properties and the ability to change these parameters as needed. Trabecular structures have a much larger surface area than solid structures, and thus promote the osteointegration process through the distribution of bone cells on the surface of the structure and their viability. In order to further improve the osteointegration of orthopedic implants, great attention is paid to surfaces. The surface of the orthopedic implant is the only part that comes into contact with the biological environment and affects cell adhesion, morphology, differentiation, osteoconductivity.

In this work, the surfaces of Ti-6Al-4V additive manufactured alloy samples were modified using optimized sandblasting, acid-etching and alkaline technologies. Surface structural changes were evaluated using a scanning electron microscope, topographic changes and surface roughness were investigated using an optical profilometer, chemical surface composition was determined by X-ray photoelectron spectroscopy. Microcomputer tomography scans and mechanical compression studies were conducted to evaluate the effect of surface modification on porosity and mechanical properties of the trabecular structure.

It has been found that by modifying the surface of the Ti-6Al-4V additive manufactured by the additive manufacturing process, granules of incompletely melted Ti-6Al-4V alloy were removed and micro- and submicron surfaces formed with sharp pits, grooves and interconnected voids. Further, the roughness value of the modified Ti-6Al-4V alloy surface was determined to be $(1.92 \pm 0.21) \mu\text{m}$. The analysis of the chemical composition of this surface corresponded to the surface characteristics of orthopedic implants in scientific literature. It was also found that by modifying the Ti-6Al-4V alloy surfaces, the porosity of the trabecular structure increased from $(70.27 \pm 0.54) \%$ to $(78.59 \pm 0.88) \%$, which affected the trabecular mechanical properties of the structure. It was found that the strength limit dropped from $(40.81 \pm 0.86) \text{MPa}$ to $(29.01 \pm 2.46) \text{MPa}$, the Jung module from $(1.86 \pm 0.18) \text{GPa}$ to $(1.56 \pm 0.26) \text{GPa}$. Comparing the results with the scientific literature, it was found that by modifying the trabecular structure the surface formed should promote cell adhesion, morphology, differentiation, osteoconductivity. However, the trabecular structure of the modified surface does not correspond to the porosity and mechanical properties stated in the literature, and is therefore not recommended for use in the manufacture of orthopedic implants to avoid additional risks.

TURINYS

SANTRAUKA	5
SUMMARY	6
PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS.....	9
LENTELIŲ SĄRAŠAS.....	11
ĮVADAS.....	12
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	14
1.1. Kaulinis audinys	14
1.1.1. Trabekulinė struktūra	15
1.1.2. Pagrindiniai trabekulinės struktūros parametrai	16
1.2. Adityvi gamyba	17
1.2.1. Tiesioginis metalo kietinimas lazeriu (DMLS).....	17
1.3. Titanas ir jo lydiniai.....	18
1.3.1. Ti-6Al-4V fizikinės ir cheminės savybės	19
1.3.2. Titano oksidas (TiO ₂).....	21
1.4. Chirurginių implantų paviršiai	22
1.4.1. Smėliavimo ir ėsdinimo rūgštimi parametrai	25
1.4.2. Smėliavimo ir ėsdinimo rūgštimi suformuoto paviršiaus <i>in vivo</i> tyrimai	25
1.4.3. Smėliavimo ir ėsdinimo rūgštimi suformuoto paviršiaus analitiniai tyrimai	26
1.4.4. Smėliavimo ir ėsdinimo rūgštimi suformuoto paviršiaus <i>in vitro</i> tyrimai	26
1.5. Mokslinės literatūros apibendrinimas.....	27
2. MEDŽIAGOS IR TYRIMO METODAI	28
2.1. Eksperimentinė dalis	28
2.1.1. I Etapas	28
2.1.2. II Etapas.....	31
2.2. Bandinių gamyba.....	32
2.2.1. Bandinių projektavimas.....	32
2.2.2. Tiesioginis metalo sulydimas lazeriu	33
2.2.3. Terminis apdirbimas.....	34
2.2.4. Palaikančių struktūrų valymas.....	35
2.3. Tyrimo metodai	35
2.3.1. Skenuojanti elektronų mikroskopija.....	36
2.3.2. Rentgeno fotoelektroninė spektroskopija.....	37
2.3.3. Mikrokompiuterinis tomografas.....	38
2.3.4. Kontaktinis profilometras.....	40
2.3.5. Optinis profilometras.....	41
2.3.6. Mechaniniai gniuždymo tyrimai	43
3. REZULTATAI	45
3.1. I etapo rezultatai.	45
3.1.1. Paviršiaus topografija.....	45
3.1.2. Paviršiaus struktūra	47

3.1.3. Paviršiaus cheminė sudėtis	48
3.2. II etapas	50
3.2.1. Trabekulinės struktūros paviršiaus topografija	50
3.2.2. Trabekulinės struktūros porėtumo įvertinimas.....	51
3.2.3. Trabekulinės struktūros mechaniniai gniuždymo tyrimai	53
IŠVADOS.....	54
REKOMENDACIJOS.....	55
KONFERENCIJOS	56
PADĖKA.....	57
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	58

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1 pav. Kaulo struktūra sudaryta iš kortikalinio ir trabekulinio audinio [10]	14
2 pav. Trabekulinės struktūros gūžduobės implantas	15
3 pav. Trabekulinės struktūros celės formos: a) kubinė; b) deimanto; c) sutrumpinta kubinė; d) sutrumpinta kuboktaedro; e) rombinio dodekahedrono; f) rombikuboktaedro [12]	16
4 pav. DMLS technologijos principinė veikimo schema [20]	18
5 pav. Titano kristalinių fazių gardelės: a) Alfa fazės (α) kristalinė struktūra – heksagoninė sutankinta gardelė; b) beta fazės (β) kristalinė struktūra - tūryje centruota kubinė gardelė [28]	20
6 pav. Fazinė Ti-6Al-4V lydinio diagrama, nurodanti α , $\alpha + \beta$ ir β fazių priklausomybę nuo temperatūros ir/ar vanadžio kiekio, MS – martenstinės struktūros suardymo riba [31]	21
7 pav. Mikrostruktūros kitimo rekristalizacijos metu schema: a – pirminė mikrostruktūra, b - pirminės rekristalizacijos pradžia, c - pirminės rekristalizacijos pabaiga, d - antrinė rekristalizacija [32]	21
8 pav. Kristalografinės struktūros: Rutilas (tetragoninė), Anatazas (tetragoninė) [35]	22
9 pav. Skirtingais metodais apdirbtų odontologinių implantų paviršių skenuojančio elektronų mikroskopo (SEM) nuotraukos: a) poliruotas paviršius; b) smėliuotas paviršius; b) anoduotas paviršius; d) smėliuotas ir ės dintas rūgštimi paviršius [1]	23
10 pav. Skirtingais metodais apdirbtų odontologinių implantų skenuojančio elektronų mikroskopo (SEM) nuotraukos: a) titano plazminio purškimo metu suformuotas paviršius; b) hidroksiapatito plazminio purškimo metu suformuotas paviršius; b) Kalcio fosfatu padengtas paviršius; d) TiO ₂ nanovamzdeliai [1][38]	24
11 pav. I etapo tyrimo principinė schema	29
12 pav. II etapo tyrimo principinė schema	32
13 pav. Trabekulinė struktūra: a) struktūros celės forma – <i>dode-thin</i> ; b) tyrimo metu naudotos trabekulinės struktūros bandinys	33
14 pav. Tiesioginio metalo sulydimo lazeriu spausdintuvas <i>EOS EOSINT M280</i> [72]	33
15 pav. Terminio apdorojimo schema: 1 – laukimas, 2 – krosnies kaitinimas,	35
16 pav. Skenuojančiojo elektroninio mikroskopo konstrukcinė schema [73]	37
17 pav. Principinė rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos schema [74]	38
18 pav. Supaprastintas kompiuterinio tomografo veikimo principas [75]	39
19 pav. Pagrindinės rentgeno sistemos <i>Nikon XT H 225</i> sudedamosios dalys	39
20 pav. Parametro R_a geometrinė interpretacija profilogramoje: m – vidurio linija; l – bazinis ilgis [79]	41
21 pav. Optinio profilometro principinė schema [81]	42
22 pav. Pagrindiniai paviršiaus šiurkštumo parametrai: a) Vidutinis paviršiaus šiurkštumas (S_a); ..	43
23 pav. Įtempių priklausomybė nuo deformacijų [73]	44
24 pav. Smėliavimo įtaka paviršiaus šiurkštumui: a) šiurkštumo priklausomybė nuo smėliavimo slėgio; b) šiurkštumo priklausomybė nuo smėliavimo laiko	45
25 pav. Optinio profilometro paviršiaus 3D vaizdas: a) po 3D spausdinimo; b) po smėliavimo	46
26 pav. Paviršiaus šiurkštumo pagrindinės vertės: a) vidutinis paviršiaus šiurkštumas (S_a);	47
27 pav. Ti-6Al-4V lydinio SEM vaizdai; po DMLS spausdinimo: a) didinimas 200x; b) didinimas 2000x; c) didinimas 10 000x; po paviršiaus apdirbimo: d) didinimas 200x; e) didinimas 2000x; f) didinimas 10 000x.	49

28 pav. Eksperimentinių bandinių XPS spektrai po smėliavimo ir ėsdinimo rūgštimi	50
29 pav. Trabekulinės struktūros paviršiaus topografijos vaizdai po paviršiaus modifikavimo:.....	50
30 pav. Trabekulinės struktūros paviršiaus profilis (50x didinimas).....	51
31 pav. Trabekulinės struktūros porėtumo pokytis.....	52
32 pav. Trabekulinės struktūros bandinio geometrijos palyginimas. Analizės metu po trabekulinės struktūros paviršiaus apdirbimo bandinys palygintas su tuo pačiu 3D spausdintu bandiniu	52
33 pav. Trabekulinės struktūros mechaninių įtempių – deformacijų diagrama.....	53

LENTELIŲ SĄRAŠAS

Lentelė 1. ISO 5832-3:2016 standarte Ti-6Al-4V lydinio cheminei sudėčiai keliami reikalavimai .	20
Lentelė 2. Susisteminti XPS rezultatai tiriant SLA paviršiaus cheminę sudėtį	26
Lentelė 3. Pagrindiniai smėliavimo parametrai, naudoti eksperimentiniams bandiniams	29
Lentelė 4. Pagrindiniai ėsdinimo rūgštimi parametrai naudoti eksperimentiniams bandiniams	30
Lentelė 5. Bandinių spausdinimo sistemos parametrai	34
Lentelė 6. Eksperimentinių bandinių paviršiaus cheminė sudėtis po smėliavimo ir ėsdinimo rūgštimi	48

IVADAS

Kiekvienais metais pasaulyje implantuojamų ortopedinių medicinos priemonių skaičius auga. Tai susiję su senstančia žmonių populiacija bei augančiu ortopedinių implantų prieinamumu. Tačiau net pasitelkus greitai tobulėjančias medicinos technologijas ir naujus mokslinius pasiekimus vis dar pasitaiko ortopedinio gydymo implantais nesėkmių. Vieną iš dažniausiai pasitaikančių problemų yra ortopedinių implantų antrinio stabilumo nebuvimas, kitaip tariant nepakankamas ortopedinio implanto osteointegracijos lygis.

Siekiant išspręsti šią problemą mokslininkai didelį dėmesį skiria ortopedinių implantų paviršiams. Ortopedinio implanto paviršius yra vienintelė dalis, kuri liečiasi su biologine aplinka ir veikia ląstelių sukibimą, morfologiją, diferenciaciją, osteoinduktyvumą. Moksliniai tyrimai rodo, kad implanto paviršiaus topografijos ypatumai bei paviršiaus cheminė sudėtis yra pagrindiniai parametrai, į kuriuos reiktų atkreipti dėmesį, siekiant pagerinti implanto osteointegraciją. Implantų paviršiai iš esmės yra modifikuojami dviem būdais. Pirmas būdas yra ardantysis – tai implanto paviršiaus topografijos modifikavimas nekeičiant paviršiaus cheminės sudėties. Siekiant pakeisti implanto topografiją nekeičiant paviršiaus cheminės sudėties, dažniausiai yra naudojamas paviršiaus cheminis poliravimas, smėliavimas, ėsdinimas rūgštimi, anodavimas ar smėliavimas ir ėsdinimas rūgštimi kartu [1-6]. Antras būdas – pridėtinis – tai implanto paviršiaus topografijos modifikavimas keičiant paviršiaus cheminę sudėtį, formuojant įvairias biosuderinamas dangas. Dažniausiai odontologinių implantų dangos yra formuojamos naudojant plazminio purškimo technologiją (TiO_2 , HA, CaP dangoms), joninių dulkinimą (TiO_2 , HA dangoms), anodavimą (TiO_2 dangoms), magnetroninį dulkinimą (HA dangoms), impulsinį lazerinį nusodinimą (HA dangoms), zolių – gelių metodą (HA dangoms) [1, 5, 6].

Tačiau, siekiant dar labiau pagerinti osteointegraciją ir kuo labiau atkartoti kaulo vidinę struktūrą, didelis dėmesys yra skiriamas trabekulinės struktūros vystymui. Metalinės trabekulinės struktūros potencialiai yra naudojamos siekiant dalinai atkurti arba visiškai pakeisti pažeistą kaulinį audinį, kadangi trabekulinės struktūros porėtumas ir mechaninės savybės gali būti koreguojamos pagal poreikį. Kitas trabekulinės struktūros pranašumas, lyginant su vientisa struktūra, yra ženkliai padidintas paviršiaus plotas, kuris skatina kaulinių ląstelių gyvybingumą ir pasiskirstymą struktūros paviršiumi, t.y., skatina osteointegracijos procesą. Trabekulinės struktūros gamybos procesas yra nagrinėjamas jau keletą dešimtmečių, tačiau naudojant tradicinius gamybos būdus, struktūros parametrų koregavimo galimybės yra labai ribotos bei sudėtingos. Pastaruoju metu sparčiai populiarėjanti ir tobulėjanti adityvios gamybos technologija suteikia naujas galimybes gaminti tikslias ir kontroliuojamų parametrų trabekulines struktūras [7, 8]. Trabekulinė struktūra dažniausiai taikoma gaminant gūžduobės, odontologinius ir stuburo slankstelių ortopedinius implantus bei įvairius personalizuotus kaulų intarpus.

Šio darbo tikslas – sukurti adityvios gamybos būdu pagamintos Ti-6Al-4V trabekulinės struktūros paviršiaus modifikavimo technologiją ir atlikti struktūrinius, topografinius, mechaninius tyrimus.

Šiam tikslui pasiekti išsikelti šie uždaviniai:

1. Atlikti mokslinės literatūros analizę ir nustatyti trabekulinę struktūrą aprašančių parametru vertes, dažniausiai naudojamą ortopedinių implantų paviršiaus apdirbimo metodą ir šiurkštumo vertę.
2. Optimizuoti adityvios gamybos būdu pagaminto Ti-6Al-4V lydinio paviršiaus smėliavimo ir ėsdinimo rūgštimi sąlygas, siekiant suformuoti osteointegraciją skatinantį paviršių.
3. Ištirti ir apibūdinti modifikuotą Ti-6Al-4V lydinio paviršių naudojant skenuojantį elektronų mikroskopą (SEM), kontaktinį ir optinį profilometrus (OP) ir rentgeno spindulių fotoelektroninį spektroskopą (XPS).
4. Modifikuoti adityvios gamybos būdu pagamintos Ti-6Al-4V lydinio trabekulinės struktūros paviršių ir įvertinti paviršiaus modifikavimo įtaką trabekulinės struktūros porėtumui bei mechaninėms savybėms.
5. Tyrimo rezultatus palyginti su moksline literatūra ir įvertinti, ar sukurta trabekulinės struktūros paviršiaus modifikavimo technologija yra saugi ortopedinių implantų gamyboje.

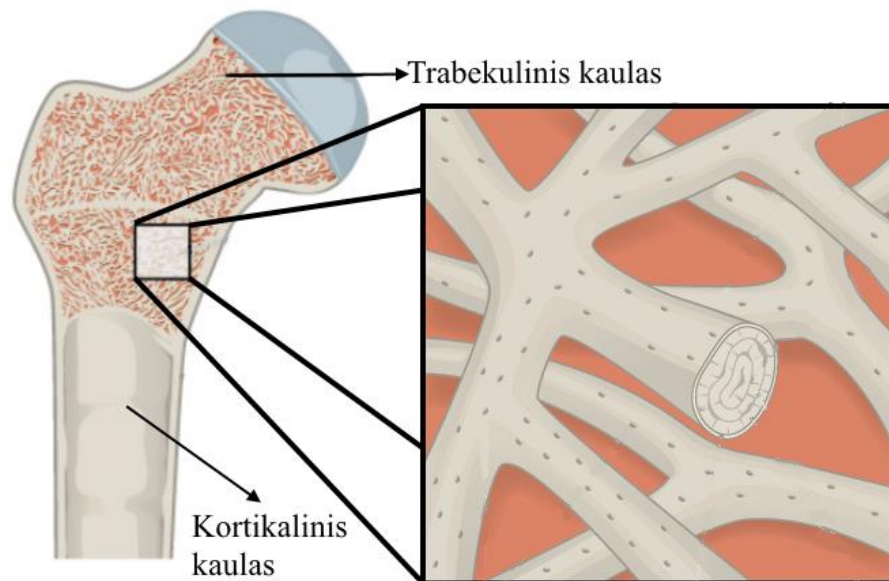
1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Kaulinis audinys

Žmogaus griaučiai sudaryti iš kietų ir tvirtų audinių, kurie sudaro kūno karkasą. Kiečiausi organai sudaryti iš kaulinio audinio yra vadinami kaulais. Kaulas – gyva organizmo dalis, kuri auga ir vystosi, po patirto krūvio bei fizinio poveikio nuolat atsinaujina. Kaulą sudaro dviejų tipo kauliniai audiniai: kortikalinis ir trabekulinis (žr. 1 pav.) [9].

Kortikalinio kaulo audinys yra pagrindinė skeleto medžiaga, kuri sudaro iki 80 % skeleto masės. Šis audinys yra labai tankus ir kaului suteikia stiprumo, kietumo bei spalvą. Kortikalinis kaulas atlaiko raumenų jėgos ir svorio apkrovas. Kortikalinio kaulo audinio pasiskirstymas žmogaus kauluose nėra vienodas: pavyzdžiui, kortikalinis kaulas sudaro 92 % alkūnkaulio, tuo tarpu stuburo slankstelį – 62 %. Kortikalinis kaulas yra sudėtinga kompozitinė medžiaga, kurią daugiausia sudaro kalcio hidroksiapatito keramikiniai kristalai, surišti kolageno pagrindu sudarytomis polimerinėmis tarpląstelinėmis medžiagomis [9].

Atlikus mechaninius tyrimus nustatyta, kad kortikalinio kaulo audinio elgesys yra anizotropinis. Žmogaus kortikalinio kaulo mechaninės savybės dažniausiai matuojamos išilgai ir skersai kaulo ašies. Atliekant matavimus išilgai kaulo ašies Jungo modulis apytiksliai yra apie 18 GPa, takumo riba – 60–80 MPa, o stiprumo riba tempiant siekia 90–135 MPa. Atliekant kortikalinio kaulo matavimus skersai, visos mechaninės savybės yra prastesnės [9, 10].



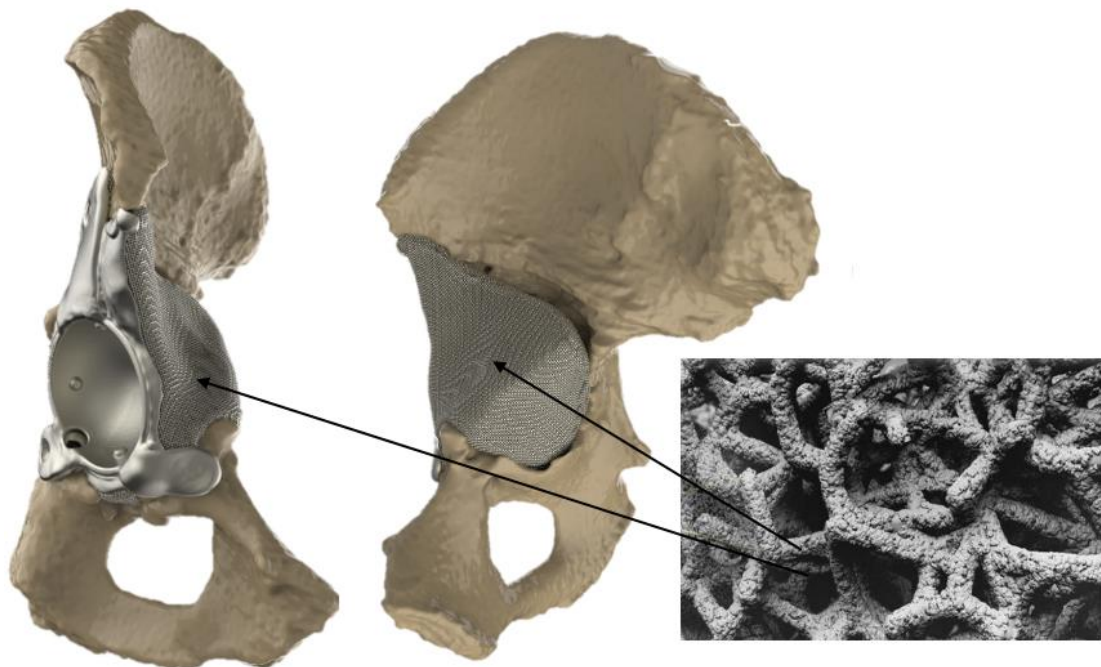
1 pav. Kaulo struktūra sudaryta iš kortikalinio ir trabekulinio audinio [10]

Trabekulinis kaulas yra kaulo vidinis audinys, kuris pasižymi dideliu porėtumu. Šio audinio porėtumas svyruoja nuo 40 iki 95 %. Trabekulinis kaulas pasižymi didesniu paviršiaus ir tūrio santykiu nei kortikalinis kaulas, nes jis yra mažiau tankus. Dėl šios priežasties jo mechaninės savybės yra daug prastesnės nei kortikalinio kaulo. Didesnis paviršiaus plotas taip pat yra tinkamas metabolinei veiklai, pavyzdžiui, kalcio jonų mainams. Trabekulinis kaulas dažniausiai randamas ilgųjų kaulų galuose, šalia sąnarių arba nugaros slankstelių viduje. Šiame kauliniame audinyje yra daug kraujagyslių, o jo poros yra pripildytos raudonųjų kaulų čiulpų, kur gaminami organizmo raudonieji kraujo kūneliai [9].

Tiksliai įvertinti trabekulinio kaulo mechanines savybes yra labai sudėtinga, nes jos priklauso nuo kaulo porėtumo. Kuo mažesnis porėtumas, tuo trabekulinio kaulo mechaninės savybės yra didesnės. Dažniausiai trabekulinio kaulo Jungo modulis svyruoja nuo 0,01 GPa iki 3 GPa, o stiprumo riba svyruoja nuo 0,1 MPa iki 30 MPa [11].

1.1.1. Trabekulinė struktūra

Sparčiai vystantis adityvios gamybos technologijoms kaulinio audinio trabekulinė struktūra pradėta naudoti gaminant chirurginius implantus. Trabekulinės struktūros chirurginiai implantai yra sudaryti iš tarpusavyje persidengiančių sijų tinklo, kuris imituoja vidinę kaulo struktūrą (žr. 2 pav.).



2 pav. Trabekulinės struktūros gūžduobės implantas

Metalinės trabekulinės struktūros potencialiai gali būti naudotinos siekiant dalinai atkurti arba visiškai pakeisti pažeistą kaulinį audinį, kadangi medžiagos porėtumas ir mechaninės savybės gali būti koreguojamos pagal poreikį. Dažnai metalinės trabekulinės struktūros yra naudojamos odontologijoje, gaminant gužduobės ar stuburo implantus. Mokslinėje literatūroje teigiama, kad trabekulinė struktūra

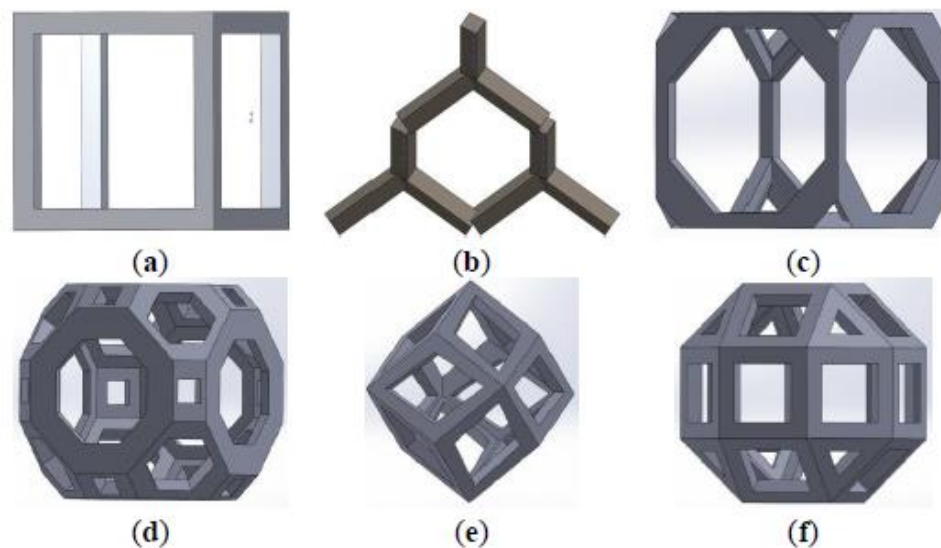
paspartina ir pagerina osteointegracijos procesą, nes žymiai padidina implanto paviršiaus plotą. Trabekulinės struktūros gamybos procesas yra nagrinėjamas jau keletą dešimtmečių, tačiau naudojant tradicinius gamybos būdus, struktūros parametrų koregavimo galimybės yra labai ribotos. Pastaruoju metu sparčiai populiarėjanti ir tobulėjanti 3D spausdinimo technologija, suteikia naujas galimybes gaminti tikslias ir kontroliuojamų parametrų trabekulines struktūras [7, 8].

1.1.2. Pagrindiniai trabekulinės struktūros parametrai

Pastaruoju metu yra atlikta daug mokslinių tyrimų, kuriuose nagrinėjamas trabekulinės struktūros porėtumas, poros dydis, pastolio storis, struktūros celės forma bei išsidėstymas [7, 8, 12-14].

Vienas svarbiausių parametrų – trabekulinės struktūros poros dydis. Kai poros dydis yra apie 150 μm , ląstelės auga poros paviršiuje ir negali patekti į poros vidų, todėl šiuo atveju osteointegracija labai silpna. Didėjant poros dydžiui iki 200–250 μm ląstelės patenka į porą ir prisikabina poros kampuose, tačiau šiuo atveju įvyksta poros okliuzija, todėl į trabekulinės struktūros vidų nepatenka maistinės medžiagos, negali susiformuoti kapiliarai. Kai poros dydis yra apie 1000 μm , maistinės medžiagos ląstelės pasiekia gerai, tačiau dėl per didelio srauto maistinių medžiagų pasipriešinimo ląstelės turi per trumpą laiko tarpą, kad spėtų prisitvirtinti prie struktūros sijų. Kai poros dydis yra apie 500 μm , tada ląstelės spėja prisikabinti prie sijų ir neįvyksta okliuzija, todėl maistinės medžiagos pasiekia ląsteles. Šiuo atveju trabekulinės struktūros osteoingracija yra geriausia [7, 8].

Siekiant užtikrinti tinkamas mechanines savybes galima varijuoti trabekulinės struktūros porėtumu, sijos storiu bei struktūros celės forma. Yra eksperimentuojama su skirtingų formų struktūros celėmis, tačiau dažniausiai tyrimuose yra naudojama kubinė, deimanto, sutrumpinto kubo, sutrumpinto kuboktaedro celė, rombinio dodekahedrono, rombikuboktaedro (žr. 3 pav.) [12].



3 pav. Trabekulinės struktūros celės formos: a) kubinė; b) deimanto; c) sutrumpinta kubinė; d) sutrumpinta kuboktaedro; e) rombinio dodekahedrono; f) rombikuboktaedro [12]

Nuo struktūros celės formos labai priklauso mechaninės savybės, pavyzdžiui, struktūros celės, sudarytos iš vertikalių sijų, nutrūkimas paprastai sukelia visos celės suirimą. Suirus vienai celei, kitos celės perima suirusios celės palaikymo funkciją. Taip vyksta tol, kol kita silpniausia sija nutrūksta. Tuo tarpu sijos storis svyruoja nuo 300 iki 1000 μm . Trabekulinės struktūros porėtumas svyruoja plačiame intervale nuo 10 % iki 90 %, tačiau tyrimuose dažniausiai yra naudojamas porėtumas nuo 65 % iki 75 % [7, 8, 12-14]. Siekiant įvertinti trabekulinės struktūros mechaninius parametrus dažniausiai yra atliekamas gniuždymo tyrimas, kurio metu yra nustatoma stiprumo riba, takumo riba bei Jungo modulis [12]. Priklausomai nuo anksčiau išvardintų trabekulinės struktūros parametrų, mechaninės savybės gali varijuoti labai plačiame intervale, pavyzdžiui, Jungo modulis varijuoja nuo 0,01 GPa iki 30 GPa [7, 8, 12-14].

1.2. Adityvi gamyba

Adityvinės gamybos technologijų paklausa vis labiau auga, vis daugiau įmonių investuoja į šias technologijas. Adityvi gamyba yra trimačio vientiso, praktiškai bet kokios formos objekto gaminimo procesas iš skaitmeninio modelio. Šiuo metodu produktas formuojamas sluoksniu po sluoksnio panaudojant lazerį, elektronų pluoštą, stereolitografiją ar kitus technologinius sprendimus. Didžiausias adityvios gamybos privalumas pasireiškia tuo, kad ši technologija leidžia gaminti individualius, sudėtingos geometrijos produktus su mažomis investicijomis į gamybą, nes nereikia jokių papildomų įrankių ar liejimo formų. Pavyzdžiui, sudėtingi konstrukciniai mazgai, kurie anksčiau būdavo gaminami frezavimo būdu ir surenkami iš kelių dešimčių detalių, naudojant adityvios gamybos technologijas, gali būti pagaminti viename gabale ar surenkami iš 1 – 2 atskirai atspausdintų detalių [15].

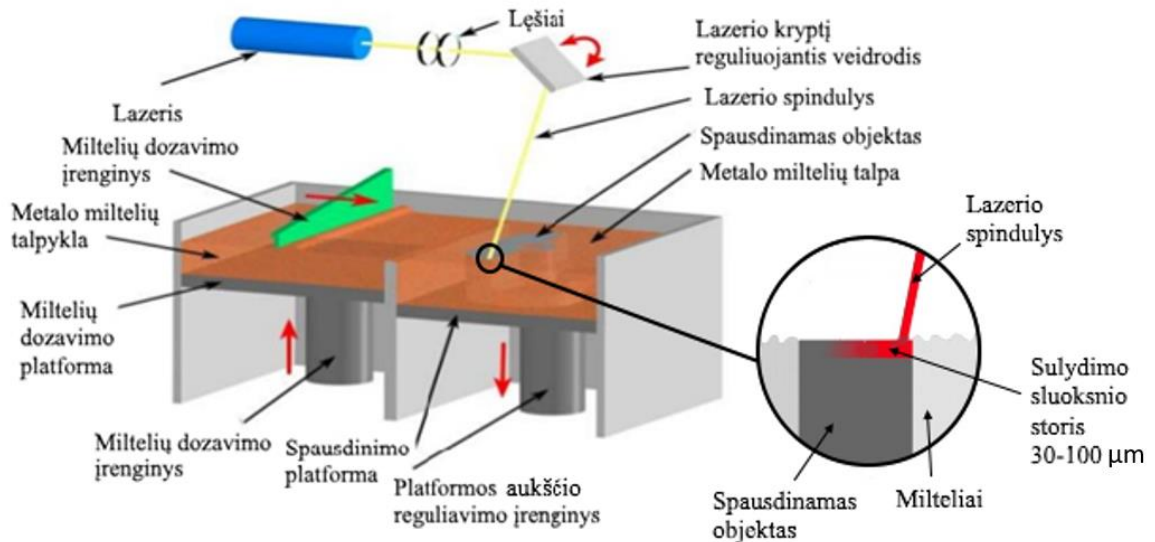
Adityvios gamybos pradininkas – amerikiečių mokslininkas Chuckas Hullas, 1984 m. rugpjūčio 8 d. JAV užpatentavęs pirmąjį 3D spausdintuvą. Patente jis apibrėžė stereolitografiją kaip „metodą ir aparatą, skirtą kietų daiktų gamybai, nuosekliai „spausdinant“ plonus ultravioletiniais spinduliais paveiktos medžiagos sluoksnius vieną po kito“. Nors adityvios gamybos technologijos ganėtinai seniai išrastos, tačiau pramonėje jos plačiau paplito tik nuo 2005 m., nes tik tuomet daugumos adityvios technologijos patentų galiojimo laikas baigėsi. Šiuo metu visuomenėje adityvios gamybos technologijos dažniau yra vadinamos 3D spausdinimo technologijomis [16].

Šiuo metu pramonėje naudojama daug skirtingų adityvios gamybos technologijų. Vienos iš plačiausiai naudojamų adityvios gamybos technologijų: lydžios masės formavimas (FDM), stereolitografija (angl. *Stereolithography* – *SLA*), selektyvus kietinimas lazeriu (angl. *Selective laser sintering* – *SLS*), tiesioginis metalo kietinimas/sluoksniavimas lazeriu (angl. *Direct metal laser sintering* - *DMLS*), lydymas elektronų spinduliu (angl. *Electron beam melting* - *EBM*), 3D plastikų spausdinimas naudojant „*PolyJet*“ arba „*MultiJet*“ technologijas, 3D gipso spausdinimas naudojant „*InkJet*“ arba „*ColorJet*“ technologijas. Tačiau chirurginių implantų gamyboje plačiausiai yra naudojami DMLS ir EBM adityvios gamybos metodai [17, 18].

1.2.1. Tiesioginis metalo kietinimas lazeriu (DMLS)

Tiesioginio metalo lydymo lazeriu (DMLS) technologijai dažniausiai naudojami metalo milteliai (granulės). Šios technologijos proceso metu naudojamas didelės energijos lazeris, kuris išlydo

miltelius, kurdamas sluoksnį po sluoksnio visiškai tankią medžiagą, kuri atitinka tas pačias fizikines savybes kaip ir tradiciniais metodais pagaminti metalai. Tiesioginiam metalo lydymui dažniausiai naudojamos medžiagos: nerūdijantis plienas, titanas ir jo lydinys Ti-6Al-4V, kobalto chromo molibdeno lydinys – CoCrMo [19]. Tiesioginio metalo lydymo lazeriu technologijos principinė schema yra pateikta 4 pav.



4 pav. DMLS technologijos principinė veikimo schema [20]

Siekiant išgauti kuo didesnę gaminių tikslumą, naudojant DMLS metodą, didelį vaidmenį atlieka spausdinimo parametrai (spausdinimo sluoksnio storis ir greitis, gaminio orientacija 3D spausdinimo įrenginio kameroje ant spausdinimo platformos, palaikančių struktūrų kiekis bei jų išdėstymas ir kt.). Naudojant DMLS metodą, sukepinti Ti-6Al-4V lydinio milteliai sudaro tankų lydinį, kurio tankis gali svyruoti intervale nuo 95 % iki 99 %. Lydinio tankis priklauso nuo miltelių dydžio bei naudojamo terminio apdirbimo [19]. Ti-6Al-4V lydinio miltelių dydis svyruoja nuo 20 μm iki 50 μm [21]. Taip pat nuo miltelių dydžio labai priklauso spausdinimo sluoksnio storis, kuris svyruoja intervale nuo 30 μm iki 100 μm. Siekiant po adityvios gamybos panaikinti lydinyje susiformavusius vidinius įtempius ir padidinti lydinio tankį, yra atliekamas terminis apdirbimas. Dažnai terminio apdirbimo metu yra naudojamas slėgis, kuriuo yra veikiama medžiaga (suspaudžiama) ir tai padeda dar labiau padidinti lydinio tankį. Terminis apdirbimas, kurio metu naudojamas slėgis, yra vadinamas karštu izostatiniu suspaudimu (angl. *Hot Isostatic Pressing – HIP*) [19]. DMLS atveju spausdinimas vyksta inertinėse dujose (titano lydiniams dažniausiai naudojamas argonas), kurios čia atlieka apsauginį nuo oksidacijos vaidmenį [19]. Plačiau terminio apdirbimo įtaka lydiniiui išnagrinėta 1.3.1 skyrelyje.

1.3. Titanas ir jo lydiniai

Titanas žmogaus organizme yra bioinertiškas, tai yra nesukelia jokių alerginių reakcijų. Titanas pasižymi puikiomis osteointegracinėmis savybėmis. Osteointegracija yra vadinama tiesiogine kaulo ir implanto sąveika, kurioje nedalyvauja kiti audiniai [16, 17]. Ši koncepcija pirmą kartą buvo aprašyta

Pero-Ingvaro Branemarko, kaip tiesioginė struktūrinė ir funkcinė jungtis tarp kaulo audinio ir implanto paviršiaus. Kaulinė integracija yra laikoma įvykusia, kai tarp implanto ir kaulo nėra jokio reliatyvaus sukamojo ar slenkamojo judesio [24].

Titanas yra labai chemiškai aktyvus elementas. Kontaktuojamas su aplinka, kurioje yra deguonies, jo paviršius oksiduoja mažiau nei per 0,001 s. Susidaręs 5–10 nm storio titano oksido (TiO_2) sluoksnis apsaugo giliau esantį metalą nuo tolesnės korozijos [25]. Titano, naudojamo medicinos pramonėje, sudėtyje paprastai iki 0,5 % deguonies priemaišų, taip pat – vandenilio, azoto ir anglies pėdsakų. Nuo esančių priemaišų kiekio priklauso lydinio mechaninės ir biologinės savybės. Yra gaminamas 38 tipų (angl. *grades*) titanas. Chirurginių implantų gamyboje naudojamas 4, 5, 23 tipo titanas. Siekiant padidinti implantų tvirtumą ir elastingumą, naudojami įvairūs titano lydiniai, pavyzdžiui, Ti-6Al-4V, Ti-13Zr-13Nb [26]. Titanas pasižymi kaulo integracijos savybe, t.y. galimas jo tiesioginis kontaktas su kaulu nesuduriant aplink implantą pluoštinei kapsulei [27]. Titanas ir jo lydiniai šiuo metu yra plačiausiai taikoma medžiaga chirurginių implantų gamyboje.

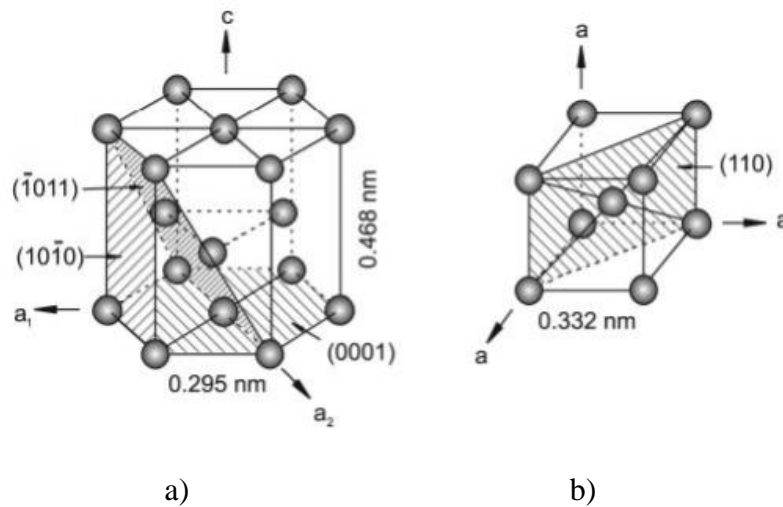
1.3.1. Ti-6Al-4V fizikinės ir cheminės savybės

Titanas yra 22 elementas periodinėje elementų lentelėje. Šio metalo masės numeris yra lygus 47,867, o jo elektronų konfigūracija yra $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ [28]. Ti-6Al-4V (titano aliuminio vanadžio) lydinys, medicinoje labiausiai vertinamas dėl savo išskirtinio atsparumo korozijai ilgalaikiame sąlytyje su kauline medžiaga ir žmogaus kūno skysčiu. Mechaninės Ti-6Al-4V lydinio savybės taip pat yra palankios medicininių implantų gamyboje. Implantų gamyboje Ti-6Al-4V lydinio mechaninės savybės griežtai turi atitikti ISO 5832-3:2016 „*Implants for surgery – Metallic materials – Part 3: Wrought titanium 6-aluminium 4-vanadium alloy*“ (Chirurginiai implantai – Metalinės medžiagos – 3 dalis: Deformuojamasis titano, aliuminio (6 %) ir vanadžio (4 %) lydinys) keliamus reikalavimus. Šiame standarte nurodama, kad Ti-6Al-4V lydinio stiprumo riba (angl. *tensile strenght*) turi būti ne mažesnė nei 860 MPa, takumo riba (angl. *proff stress of nonproportional elongation*) – ne mažesnė nei 780 MPa, o pailgėjimas iki nutrūkimo (angl. *percentage elongation after fracture*) – ne mažesnis nei 10 %. Tuo tarpu Ti-6Al-4V lydinio Jungo modulis svyruoja 110-115 GPa intervale. Lyginant su kitais medicinoje plačiai naudojamais metalais, pavyzdžiui, nerūdijančiu plienu ar kobalto-chromo (Co-Cr) lydiniu, titano lydinio Jungo modulis yra artimiausias kaulinės medžiagos (10 – 30 GPa), todėl santykinai retai pasireiškia aplinkinio kaulo irimas (angl. *stress-shielding*) [29]. ISO 5832-3:2016 standarte griežtai reglamentuojama Ti-6Al-4V lydinio cheminė sudėtis, kuri yra pateikta 1 lentelėje.

Titano lydiniai priklausomai nuo kristalinės struktūros yra skiriami į tris formas: alfa (α), beta (β) ir alfa + beta ($\alpha+\beta$). Remiantis ISO 20160:2006 „*Implants for surgery – Metallic materials – Classification of microstructure for alpha+beta titanium alloy bars*“ (Chirurginiai implantai – Metalinės medžiagos - Mikrostruktūros klasifikavimas alfa + beta titano lydinių strypams) standarto rekomendacijomis, dažniausiai implantų gamyba yra vykdoma naudojant Ti-6Al-4V lydinį, kuris normaliomis sąlygomis (kambario temperatūra) yra sudarytas iš alfa + beta ($\alpha+\beta$) struktūrinės formos. Alfa fazės (α) kristalinę struktūrą sudaro heksagoninė sutankinta gardelė, o beta fazės (β) – tūryje centruota kubinė gardelė (žr. 5 pav.) [28].

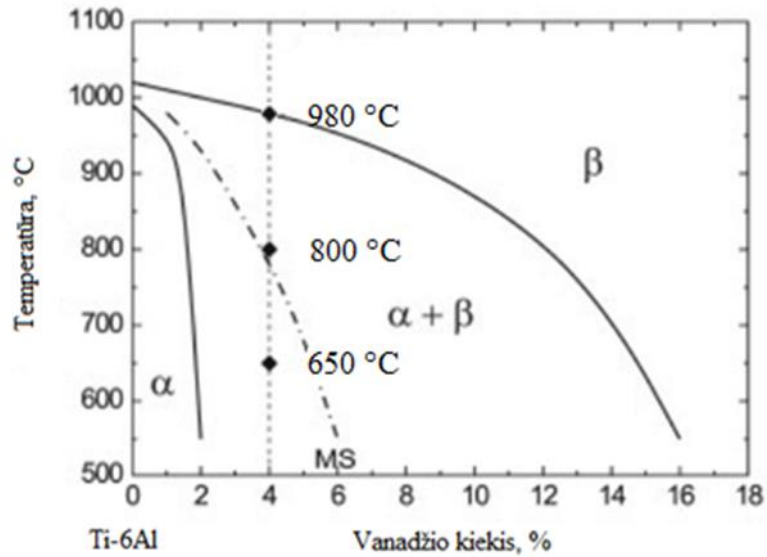
Lentelė 1. ISO 5832-3:2016 standarte Ti-6Al-4V lydinio cheminei sudėčiai keliami reikalavimai

Cheminis elementas	Kiekis
C	<0,08 %
Fe	<0,25%
N ₂	<0,05 %
O ₂	<0,2 %
Al	5,5–6,6%
V	3,5–4,5%
H ₂	<0,015%
Ti	Likusi procentinė dalis



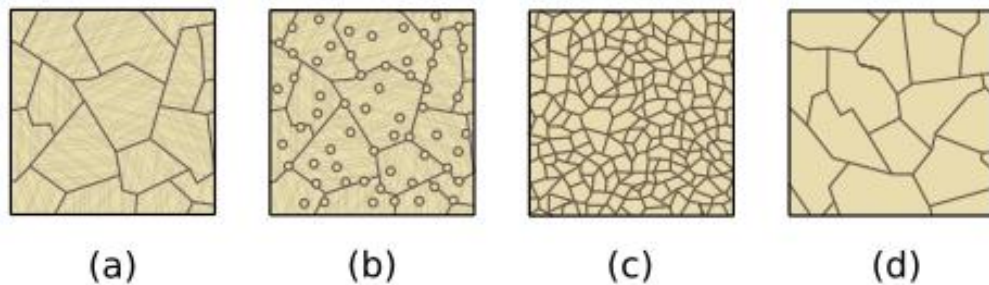
5 pav. Titano kristalinių fazių gardelės: a) Alfa fazės (α) kristalinė struktūra – heksagoninė sutankinta gardelė; b) beta fazės (β) kristalinė struktūra - tūryje centruota kubinė gardelė [28]

Priklausomai nuo gamybos ir terminio apdorojimo parametrų, Ti-6Al-4V lydinyje dviejų skirtingų tipų fazės gali sudaryti skirtingas mikrostruktūras – lygiaašę (angl. *equiaxed*), tarpinę (angl. *bi-modal*), lamelinę (angl. *lamellar*), Widmannstätten'o ir martensitinę (angl. *martensitic*) [30]. Moksliniuose straipsniuose teigiama, kad optimali Ti-6Al-4V lydinio mikrostruktūra yra lygiaašė ar tarpinė. Standartizuoti alfa + beta ($\alpha+\beta$) lydinio mikrostruktūrų atvaizdai yra pateikiami ISO 20160 standarte. Didžiausią įtaką Ti-6Al-4V lydinio mikrostruktūros formavimuisi turi terminio apdirbimo temperatūra. Keičiant terminio apdirbimo temperatūrą, galima išgauti norimos kristalografinės fazės mikrostruktūrą (žr. 6 pav.) [30].



6 pav. Fazinė Ti-6Al-4V lydinio diagrama, nurodanti α , $\alpha + \beta$ ir β fazių priklausomybę nuo temperatūros ir/ar vanadžio kiekio, MS – martenstinės struktūros suardymo riba [31]

Mikrostruktūros rekristalizacija vyksta susidarant ir augant naujiems rekristalizacijos centrams, kurie susidaro tose vietose, kuriose kristalinių gardelių dislokacijų tankis yra didžiausias. Dažniausiai tai pirminės struktūros grūdelių (plokštelių, adatų) ribos. Rekristalizacijos centrai auga difuziniu būdu prie jų prisijungiant deformuotų kristalų atomams. Pirminės rekristalizacijos metu susiformuoja smulkiagrūdė Ti-6Al-4V lydinio mikrostruktūra. Titano lydinį izoterminėje temperatūroje išlaikant ilgesnį laiko tarpą, rekristalizuoti struktūros grūdeliai auga (žr. 7 pav.). Šis procesas vadinamas antrine rekristalizacija [32].



7 pav. Mikrostruktūros kitimo rekristalizacijos metu schema: a – pirminė mikrostruktūra, b - pirminės rekristalizacijos pradžia, c - pirminės rekristalizacijos pabaiga, d - antrinė rekristalizacija [32]

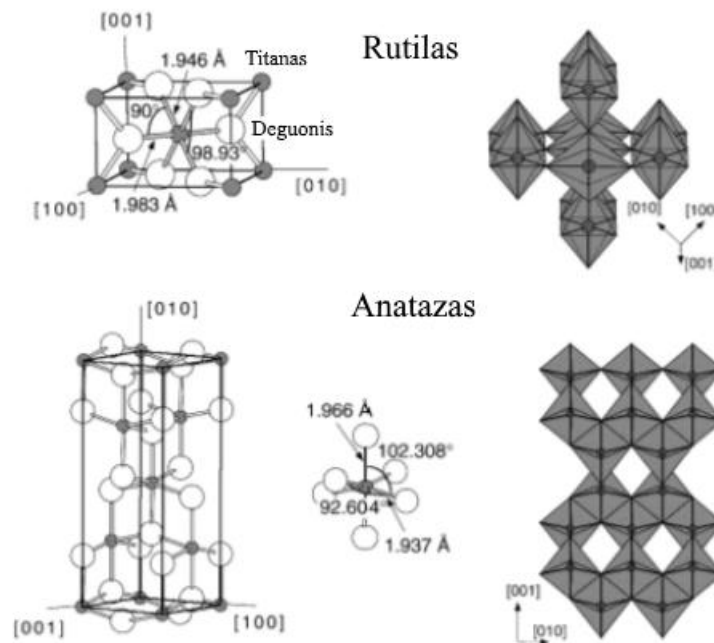
1.3.2. Titano oksidas (TiO_2)

Kontaktuodamas su aplinka, kurioje yra deguonies, titano paviršius oksiduoja. Susidaręs 5 – 10 nm storio titano oksido (TiO_2) sluoksnis apsaugo giliau esantį metalą nuo tolesnės korozijos. Šis susiformavęs sluoksnis vadinamas pasyviu. Mokslinėje literatūroje taip pat teigiama, kad pasyvus TiO_2 sluoksnis yra pagrindinė titano biosuderinamumo priežastis, kadangi šis sluoksnis padidina absorbuojamų baltymų kiekį [33]. Titano oksido sluoksnis gali būti formuojamas arba pastorinamas

įvairiais metodais ir technologijomis: anodavimas, fizikinis nusodinimas iš garų fazės (PVD), lazerinė abliacija, cheminis nusodinimas (CVD), plazma aktyvuotas cheminis nusodinimas ir panašiomis technologijomis [34].

Titano oksidas turi tris kristalografines fazes: rutilas, anatazas ir brukitas. Rutilas yra dažniausiai pasitaikanti fazė. Ši fazė yra stabili prie bet kokių temperatūrų. Tuo tarpu anatazas ir brukitas yra metastabilios titano oksido būsenos, kurios transformuojasi į rutilo fazę padidėjus temperatūrai [35].

Rutilo kristalinė struktūra yra tetragoninė (žr. 8 pav.). Kiekvienas titano atomas yra apsuptas šešių deguonies atomų, kiekvienas deguonies atomas apsuptas trijų titano atomų (taip pat ir anatazo). Stabiliausia kristalografinė plokštuma yra (110) [35].



8 pav. Kristalografines struktūros: Rutilas (tetragoninė), Anatazas (tetragoninė) [35]

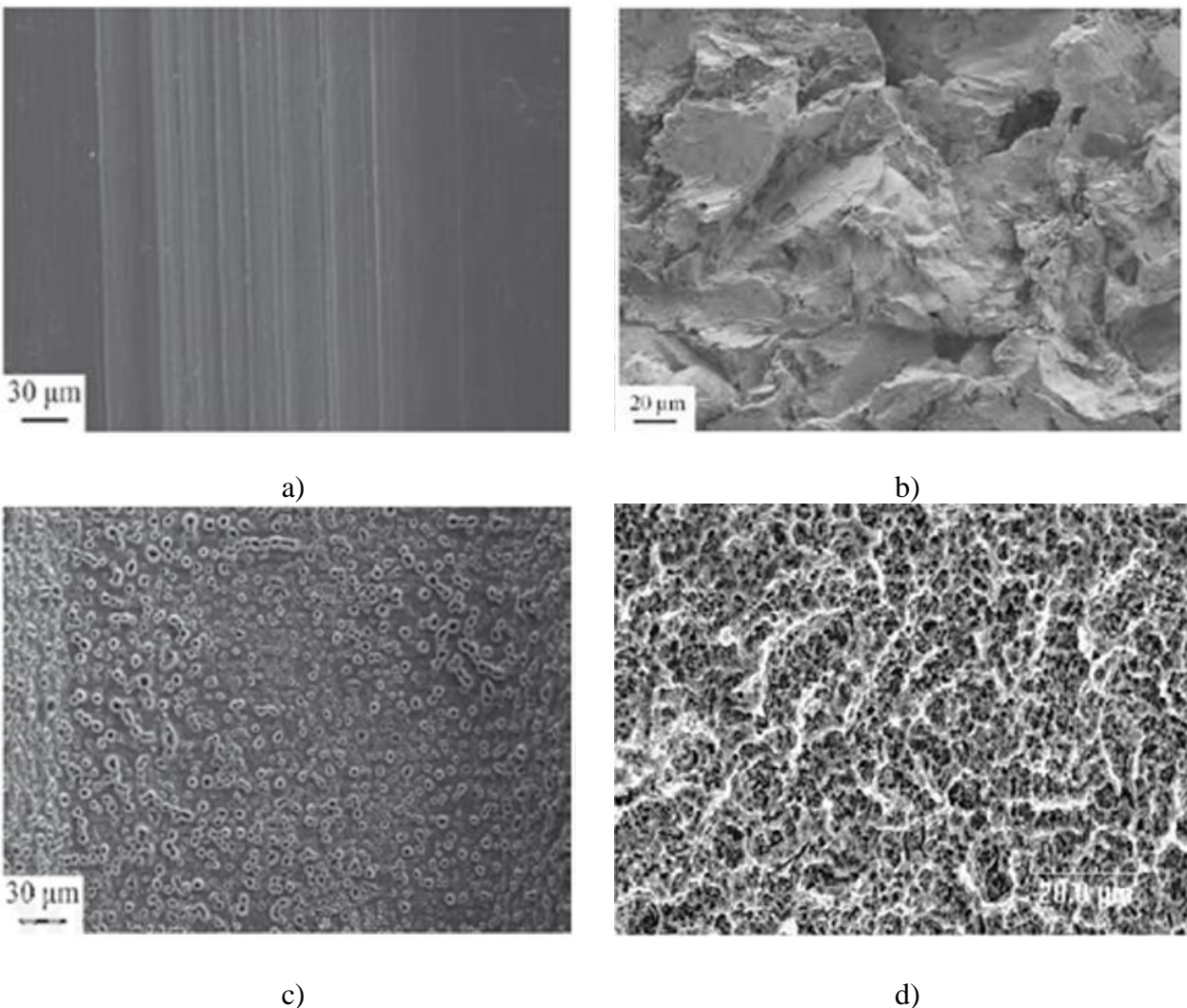
Anatazo kristalinė struktūra taip pat yra tetragoninė (žr. 8 pav.). Anatazas yra metastabilus, todėl esant 550 – 1000 °C laipsnių temperatūrai jis virsta į rutilo fazę. Transformacijos temperatūra priklauso nuo įsiterpusių priemaišų. Anatazo plokštuma (101) termodinamiškai yra pati stabiliausia. Tokio anatazo vidutinė paviršiaus energija yra mažesnė nei rutilo fazės, taigi galima sakyti, kad (101) anatazas yra stabilesnis už rutilą. Dėl to praktiniuose taikymuose dažniausiai naudojamas anatazas [35].

1.4. Chirurginių implantų paviršiai

Bioinertinės medžiagos nesukelia nepageidaujamų audinių reakcijų. Titanas ir tam tikri jo lydiniai laikomi bioinertiškais, todėl plačiai naudojami tiek odontologijoje, tiek ortopedinėje chirurgijoje [27]. Tačiau, siekiant padidinti iš šių medžiagų pagamintų implantų osteointegraciją svarbų vaidmenį atliekų implanto paviršius. Paviršiaus poveikį osteointegracijai jau 1981 metais pastebėjo švedų gydytojas, mokslininkas Pero-Ingvaro Branemark [36]. Implanto „įsodinimą“ į audinį organizmas „priima“ kaip svetimkūnį ir iššaukia atmetimo reakciją, t.y. aplink svetimkūnį ima sparčiai formotis

ląstelės ir granulinis audinys. Granulinį audinį sudaro makrofagai, fibroblastai ir kapiliarų tinklas, o tai priklauso nuo implanto formos ir topografijos. Tyrimai rodo, jog paviršiaus topografija įtakoja ląstelių sukibimą, morfologiją, diferenciaciją, osteokonduktyvumą [37].

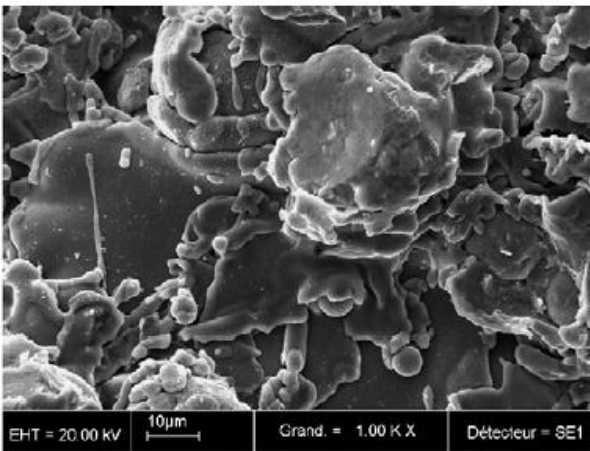
Implantų paviršiai iš esmės yra modifikuojami dviem būdais. Pirmas būdas yra ardantysis – tai implanto paviršiaus topografijos modifikavimas, nekeičiant paviršiaus cheminės sudėties. Siekiant pakeisti implanto topografiją nekeičiant paviršiaus cheminės sudėties, dažniausiai yra naudojamas paviršiaus cheminis poliravimas, smėliavimas, ėsdinimas rūgštimi, anodavimas ar smėliavimas ir ėsdinimas rūgštimi kartu. Naudojant šiuos metodus galima išgauti labai skirtingą paviršiaus topografiją, kuri pasižymėtų skirtingu paviršiaus šiurkštumu (žr. 9 pav.) [1-6].



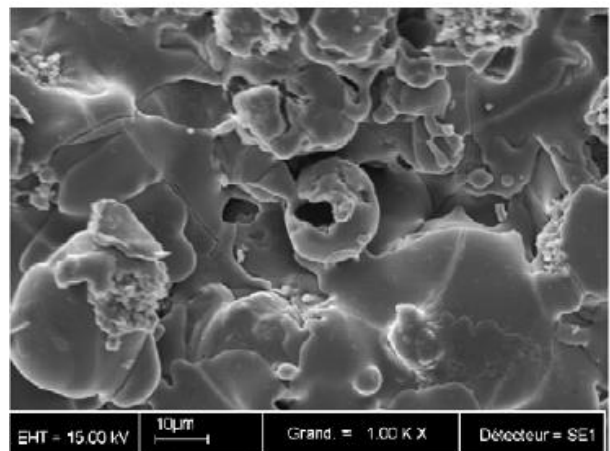
9 pav. Skirtingais metodais apdirbtų odontologinių implantų paviršių skenuojančio elektronų mikroskopo (SEM) nuotraukos: a) poliruotas paviršius; b) smėliuotas paviršius; b) anoduotas paviršius; d) smėliuotas ir ėsdintas rūgštimi paviršius [1]

Antras būdas – pridėtinis – tai implanto paviršiaus topografijos modifikavimas, keičiant paviršiaus cheminę sudėtį, formuojant įvairias biosuderinamas dangas. Dažniausiai odontologinių implantų dangos yra formuojamos naudojant plazmino purškimo technologiją (TiO_2 , HA, CaP dangoms), joninį

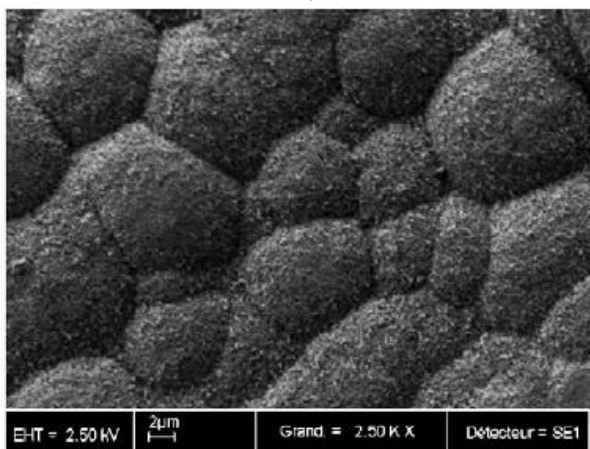
dulkinimą (TiO₂, HA dangoms), anodavimą (TiO₂ dangoms), magnetroninį dulkinimą (HA dangoms), impulsinį lazerinį nusodinimą (HA dangoms), zolių – gelių metoda (HA dangoms) (žr. 10 pav.) [1, 5, 6].



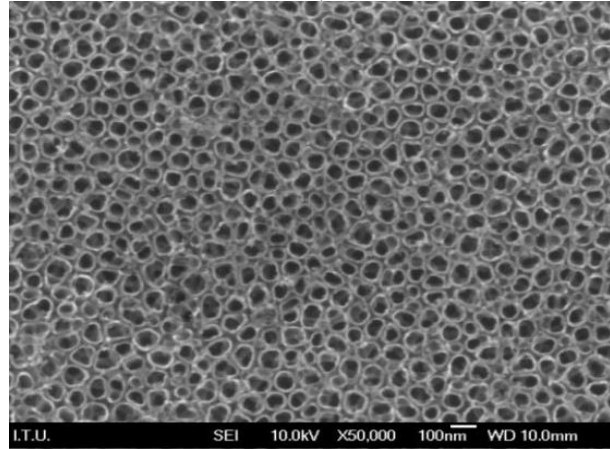
a)



b)



c)



d)

10 pav. Skirtingais metodais apdirbtų odontologinių implantų skenuojančio elektronų mikroskopo (SEM) nuotraukos: a) titano plazminio purškimo metu suformuotas paviršius; b) hidroksiapatito plazminio purškimo metu suformuotas paviršius; b) Kalcio fosfatu padengtas paviršius; d) TiO₂ nanovamzdeliai [1][38]

Taip pat pastaruoju metu, formuojant odontologinių implantų dangas, į jas bandomą įterpti antibiotikų (gentamiciną), augimo faktorius ar kitas biomolekules, kurios paskatintų ląstelių prisijungimą prie implanto. Augimo faktoriai apibūdinami kaip platus evoliuciškai konservatyvių, santykinai mažų ir stabilių polipeptidų, sekretuojamų ląstelių, spektras ir yra labai svarbūs kontroliuojant biologinius procesus, pavyzdžiui, ląstelių augimą, proliferaciją ir diferenciaciją. Jie taip pat gali pagreitinti kietųjų ir minkštųjų audinių atsinaujinimą bei regeneraciją. Prisijungę prie specifinių ląstelės paviršinių receptorių, augimo faktoriai gali ląstelėse paskatinti eilę procesų ir kompleksinių veiksmų, apimančių ląstelių migraciją, dalijimąsi, diferenciaciją bei baltymų raišką, vykstant žaizdos gijimo procesui [39]. Iš TiO₂ nanovamzdelių yra formuojami įvairūs rezervuarai, kurie dažniausiai yra užpildomi augimo faktoriais arba antibiotikais [38, 40, 41].

Paviršiaus šiurkštumas yra įvardijamas kaip vienas iš pagrindinių veiksnių, nulemiančių osteointegraciją. Nuo implanto paviršiaus šiurkštumo gali priklausyti ląstelių adhezija, migracija, proliferacija, diferenciacija. Visa tai lemia kokybiško kaulo formavimąsi, stiprų sukibimą tarp kaulo – implanto, didelį trombocitų tankį su didele mineralų koncentracija bei kaulo rekonstrukciją. Komerciniais tikslais odontologinių implantų R_a paviršiaus šiurkštumo vertė dažniausiai naudojama nuo 1 μm iki 3 μm . Nustatyta, kad šie šiurkštumo parametrai labiausiai paskatina osteointegracijos procesą [2, 42, 43]. Tiek mokslinėje literatūroje, tiek komerciniais tikslais dažniausiai yra naudojamas mikro- ir submikro- šiurkštumo kombinacijos. Siekiant suformuoti tokį šiurkštumą dažniausiai yra naudojamos smėliavimo ir ėsdinimo rūgštimi technologijos (angl. *Sandblasting and acid etched*). Tokių implantų paviršiaus modifikavimą naudoja tokie pasaulinio dydžio implantų gamintojai kaip Straumann, Nobel Biocare, Dentsly Implants, BioHorizons, Biomet3i bei kiti implantų gamintojai. Todėl šiame darbe plačiau bus išnagrinėti šio paviršiaus formavimo parametrai, analitiniai tyrimai, *in vitro* bei *in vivo* rezultatai.

1.4.1. Smėliavimo ir ėsdinimo rūgštimi parametrai

Išnagrinėjus mokslinę literatūrą nustatyta, kad dažniausiai smėliavimo metu yra naudojama Al_2O_3 dalelės [2, 44-49], rečiau – TiO_2 [50, 51], SiO_2 [52, 53]. Naudojamų dalelių dydis svyruoja tarp 75 – 500 μm [2, 44-49]. Kiti svarbūs parametrai, kai smėliavimo kampas, smėliavimo slėgis bei laikas svyruoja labai plačiame intervale, todėl juos skaitinėmis vertėmis yra sudėtinga išreikšti. Tai galima paaiškinti tuo, kad pakeitus vieną smėliavimo parametras, visi kiti keičiasi taip pat, siekiant išlaikyti vienodą paviršiaus šiurkštumą. Mokslinėje literatūroje teigiama, kad didinant slėgį paviršiaus šiurkštumas mažėja [48]. Atliekant paviršiaus smėliavimą yra siekiama suformuoti mikro- šiurkštumo paviršių, kuris paskatintų osteointegraciją. Tuo tarpu atliekant ėsdinimą rūgštimi yra suformuojamas submikro- paviršiaus šiurkštumas, kuris dar labiau paspartina osteointegracijos procesą. Ėsdinimo rūgštimi metu naudojamos rūgštys: HCl , H_2SO_4 , HF , HNO_3 [2, 42, 44-57]. Tačiau, dažniausiai submikro- šiurkštumas formuojamas naudojant HCl ir H_2SO_4 rūgščių mišinį skirtingomis koncentracijomis [2, 42, 44, 45, 48, 49, 52-57]. Ėsdinimo rūgštimi metu dažniausiai keičiami parametrai yra: rūgščių koncentracijos, ėsdinimo laikas, rūgštys bei temperatūra, kurioje atliekamas ėsdinimas [2, 42, 44-57]. Mokslinėje literatūroje visi šie ėsdinami parametrai buvo labai skirtingi, tačiau ėsdinimo laikas išliko maždaug pastovus – 30-60 minučių.

1.4.2. Smėliavimo ir ėsdinimo rūgštimi suformuoto paviršiaus *in vivo* tyrimai

Išnagrinėjus mokslinę literatūrą pastebėta, kad SLA paviršiaus *in vivo* tyrimai dažniausiai atlikti šiuose gyvūnuose: šunyse [44, 47, 58, 59], žiurkėse [60], triušiuose [48, 50, 61], kiaulytėse [2, 62, 63]. Kiekvieno tyrimo metu atlikti histologiniai tyrimai, kurių metu buvo analizuojami kaulo ir implanto kontaktas (angl. *Bone implant contact - BIC*), implanto stabilumo koeficientas (angl. *Implant Stability Quotient - ISQ*), pašalinimo sukimo momentas (angl. *Removal torque - RT*), kaulų tūris (angl. *Bone volume - BV*), kaulo tankis (angl. *Bone density - BD*). Mokslinėse publikacijose dažniausiai analizuojamas parametras – BIC [2, 44, 47, 51, 52, 58, 59, 61, 63-65]. Šis parametras parodo, kiek kaulinis audinys procentiškai padengia implanto paviršių. Kuo didesnis yra procentais išreikštas BIC kontaktas, tuo implanto osteointegracija yra geresnė. Atlikus mokslinių straipsnių analizę ir neatsižvelgus į pavienius atvejus, nustatyta, kad SLA paviršiaus BIC parametro reikšmės svyruoja

nuo 55 % iki 75 %. Tuo tarpu poliruotų paviršių BIC svyruoja intervale nuo 15 % iki 25 % [2, 52], o plazminio purškimo metodų suformuotų paviršių BIC svyruoja nuo 30 % iki 40 % [2]. Atlikti tyrimai *in vivo* metu didžiojoje dalyje straipsnių parodė, kad smėliavimo ir ėsdinimo rūgštimi technologijomis suformuotas paviršiaus labiausiai skatina implanto osteintegraciją.

1.4.3. Smėliavimo ir ėsdinimo rūgštimi suformuoto paviršiaus analitiniai tyrimai

Išnagrinėjus mokslinę literatūrą pastebėta, kad smėliavimo ir ėsdinimo rūgštimi technologijomis suformuotas paviršius dažniausiai charakterizuojamas šiais tyrimo metodais: skenuojantis elektronų mikroskopas (angl. *Scanning electron microscope – SEM*), optinis šiurkštumo profilometras (angl. *Optical profilometer – OP*), kontaktinis šiurkštumo profilometras, atominės jėgos mikroskopas (angl. *Atomic force microscopy – AFM*), drėkinimo kampo matavimas, rentgeno spindulių difrakcija (angl. *X-ray diffraction - XRD*), rentgeno fotoelektroninė spektroskopija (angl. *X-ray photoelectron spectroscopy – XPS*), rentgeno fluorescencinė analizė (angl. *X-ray fluorescence spectroscopy – XRF*), energijos dispersijos spektrometrija (angl. *energy dispersive X-ray spectroscopy – EDS*). Mokslinės literatūros analizės metu nustatyta, kad SLA paviršiaus šiurkštumo vidutinės reikšmės (R_a , S_a) svyruoja nuo 0,11 μm iki 8,24 μm [2, 3, 44, 46, 48, 49, 53-57, 59-61, 64, 66, 67]. Tuo tarpu šio paviršiaus drėkinimo kampas svyruoja nuo 42° iki 128,6° [48, 53-55, 60, 67, 68]. Straipsniuose analogiškai suformuoto paviršiaus topografiniai vaizdai yra ganėtinai skirtingi. Atliekant mokslinės literatūros analizę, didelis dėmesys buvo skiriamas smėliavimo ir ėsdinimo rūgštimi technologijomis suformuoto paviršiaus cheminei sudėčiai, todėl surinkti XPS rezultatai pateikti 2 lentelėje. Iš XPS rezultatų matoma, kad šiame paviršiuje dominuojantys elementai yra anglis (C), deguonis (O) bei titanas (Ti) [46, 50, 55, 62, 67].

Lentelė 2. Susisteminti XPS rezultatai tiriant SLA paviršiaus cheminę sudėtį

	C	O	Ti	AL	N	Si	F	P	Ca	S
[46]	45.13	35.74	8.28	5.13	3.14	1.36	0.55	0.5	0.17	-
	60.66	26.79	8.06	1.02	1.79	0.75	0.21	0.18	0.56	-
[62]	24.36	37.36	25.47	-	1.7	-	-	-	-	-
[50]	23.92	52.75	22.73	-	0.27	-	-	-	-	-
[55]	36.4	48.5	14.1	-	1.1.	-	-	-	-	-
[67]	33.9	48.3	13.3	1.0	1.7	3.0	0.3	-	0.5	0.3

1.4.4. Smėliavimo ir ėsdinimo rūgštimi suformuoto paviršiaus *in vitro* tyrimai

Išnagrinėjus mokslinę literatūrą pastebėta, kad *in vitro* tyrimų metu SLA paviršiui dažniausiai yra atliekami citotoksiškumo, proliferacijos, diferenciacijos, ląstelių adhezijos tyrimai, kurių metu yra įvertinamas paviršiaus biosuderinamumas bei osteointegracijos sparta [46, 49, 50, 54, 55, 62, 64, 67-69]. Atliekant šiuos tyrimus dažniausiai yra naudojamos žmogaus osteoblastų ląstelės - *MG-63 osteoblast – human osteosarcoma* [55, 64], *human osteoblast-like SaOS-2 cells* [49, 62, 67], *human mesenchymal stem cells* [69]. Tačiau pasitaiko atveju, kai yra naudojamos pelių osteoblastinės ląstelės - *mouse pre-osteoblast cells, MC3T3-E1* [50, 68]. Atliekant SLA paviršiui *in vitro* tyrimus, daugeliu atveju nustatyta, kad šis paviršius paskatina ląstelių diferenciaciją (vienų ląstelių virtimas kitos rūšies ląstele), proliferaciją (ląstelių dalijimasis, dauginimasis), užtikrina ląstelių adheziją ir taip skatina

osteoinduktyvumą (medžiagos savybė paviršiuje aktyvinti ir stimuliuoti aplinkinių audinių ląstelių diferenciaciją ir vartimą į osteoblastus) [46, 49, 50, 54, 55, 62, 64, 67-69].

1.5. Mokslinės literatūros apibendrinimas

Išanalizavus mokslinę literatūrą nustatyti pagrindiniai trabekulinės struktūros parametrai. Atsižvelgiant į nustatytus parametrus buvo projektuojama eksperimentinių bandinių trabekulinė struktūra. Išnagrinėjus adityvios gamybos technologijas nustatyta, kad geriausiai chirurginių implantų gamybai iš Ti-6Al-4V lydinio tinkamos technologijos yra DMLS ir EBM. Remiantis ISO standartų reikalavimais aprašyti chirurginiams implantams iš Ti-6Al-4V lydinio keliami reikalavimai. Tyrimo metu visi eksperimentiniai bandiniai buvo gaminami atsižvelgiant į ISO standartų reikalavimus. Išnagrinėjus odontologinių implantų paviršiaus modifikavimo metodus, nustatyta, kad vienas iš perspektyviausių metodų, atsižvelgiant į kaštų ir naudos santykį, yra smėliavimas ir ėsdinimas rūgštimi. Išanalizavimus mokslinę literatūrą nustatyti pagrindiniai paviršiaus analizės metodai, kurie yra naudojami chirurginių implantų paviršiaus analizei. Didžioji dalis šių metodų bus naudojami trabekulinės struktūros modifikuoto paviršiaus analizei.

2. MEDŽIAGOS IR TYRIMO METODAI

Siekiant nuo trabekulinės struktūros paviršiaus pašalinti po adityvios gamybos metodo likusius nevisiškai sulydytus Ti-6Al-4V lydinio miltelius ir ant trabekulinės struktūros paviršiaus suformuoti mikro- ir submikro- šiurkštumą atliktas paviršiaus modifikavimas naudojant smėliavimo ir ėsdinimo rūgštimi technologijas (žr. 2.1. skyrelį).

Tyrimo metu buvo gaminami ir modifikuojami dviejų tipų eksperimentiniai bandiniai: vientisos ir trabekulinės struktūros (žr. 2.2.1. skyrelį). Tyrimo metu visi eksperimentiniai bandiniai pagaminti iš Ti-6Al-4V lydinio naudojant DMLS metodą (žr. 2.2.2. skyrelį) bei atkaitinti varžinėje krosnyje (žr. 2.2.3. skyrelį).

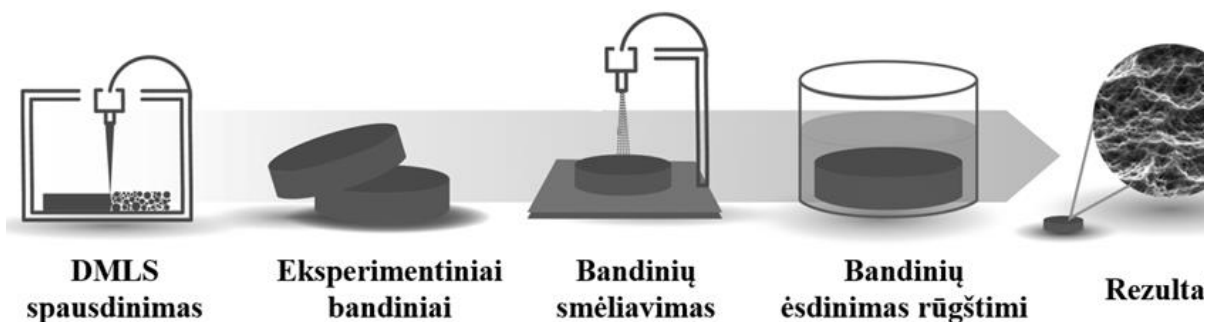
Eksperimentinių bandinių paviršius prieš ir po paviršiaus modifikavimo charakterizuotas skenuojančiu elektronų mikroskopu, optinių profilometru, kontaktiniu profilometru bei rentgeno spindulių fotoelektroniniu spektroskopu. Trabekulinės struktūros porėtumo pokytis įvertintas naudojant mikrokompiuterinę tomografiją. Porėtumo pokyčio įtaką mechaninės savybėms įvertinta atliekant gniuždymo tyrimus (žr. 2.3. skyrelį).

2.1. Eksperimentinė dalis

Siekiant supaprastinti tyrimą, nuspręsta jį suskirstyti į du etapus. Pirmo etapo metu vientisos (žr. 2.2.1. skyrelį) struktūros eksperimentinių bandinių paviršius buvo modifikuojamas naudojant smėliavimo ir ėsdinimo rūgštimi technologijas (žr. 2.1.1. skyrelį). Tačiau pradėjus eksperimentinius darbus ant trabekulinės struktūros bandinių buvo pastebėta, kad smėliavimo technologija nėra tinkama tokiai struktūrai, nes atsiranda tikimybė, kad smėliavimo dalelės gali nepasiekti neparimetrinės trabekulinės struktūros bandinių vidaus. Dėl šios priežasties būtų modifikuojamas tik trabekulinės struktūros išorinis paviršius, o ant vidinio paviršiaus liktų nevisiškai sukepintų Ti-6Al-4V lydinio miltelių granulės. Svarbu paminėti, kad naudojant smėliavimo technologiją, atsirandą tikimybė, kad smėliavimo dalelės gali įstrigti neparimetrinės trabekulinės struktūros viduje ir taip sukelti toksinį poveikį organizmui. Todėl siekiant užtikrinti trabekulinės struktūros biosuderinamumą ir viso paviršiaus tolygų apdirbimą, vietoje smėliavimo nuspręsta naudoti papildomai dar vieną ėsdinimo šarmais ir rūgštimi etapą, kurio metu būtų pašalinami nevisiškai sulydyti Ti-6Al-4V lydinio milteliai ir taip suformuojamas mikro- šiurkštumas. Plačiau šis trabekulinės struktūros modifikavimas aprašytas II tyrimo etape (žr. 2.1.2 skyrelį).

2.1.1. I Etapas

Šio etapo tikslas buvo nustatyti optimalius smėliavimo ir ėsdinimo rūgštimi parametrus, siekiant suformuoti mikro- ir submikro- šiurkštumą. Šiam etapui naudojami eksperimentiniai bandiniai buvo 10 mm skersmens ir 2 mm storio plokštelės (plačiau bandinių gamyba aprašyta 2.2. skyrelyje.). Tyrimo principinė schema pateikta 11 pav. Iš viso pagaminta 70 vnt. bandinių.



11 pav. I etapo tyrimo principinė schema

Smėliavimas. Atliekant eksperimentinių bandinių smėliavimą buvo naudojamos Al_2O_3 dalelės. Smėliavimo metu, keičiant smėliavimo slėgį ir smėliavimo laiką pašalinti nevisiškai sukepinti Ti-6Al-4V lydinio milteliai ir suformuotas mikro- šiurkštumas. Susistemintas smėliavimo planas pateiktas 3 lentelėje.

Lentelė 3. Pagrindiniai smėliavimo parametrai, naudoti eksperimentiniams bandiniams

Bandinio nr.	Medžiaga	Dalelių dydis	Laikas	Kampas	Atstumas	Smėliavimo slėgis
1	Al_2O_3	konst.	30 s	90°	konst.	6 Bar
2	Al_2O_3		60 s	90°		6 Bar
3	Al_2O_3		90 s	90°		6 Bar
4	Al_2O_3		120 s	90°		6 Bar
5	Al_2O_3		180 s	90°		6 Bar
6	Al_2O_3		60 s	90°		2 Bar
7	Al_2O_3		60 s	90°		3 Bar
8	Al_2O_3		60 s	90°		4 Bar
9	Al_2O_3		60 s	90°		5 Bar
10	Al_2O_3		60 s	90°		6 Bar

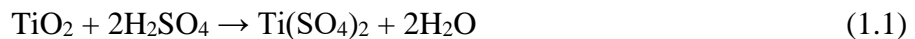
Ėsdinimas rūgštimi. Atliekant eksperimentinių bandinių ėsdinimą rūgštimi naudotos HCl/ H_2SO_4 (druskos ir sieros) rūgštys, siekiant suformuoti submikro- šiurkštumą. Remiantis moksline literatūra, pasirinkta naudoti 30 % HCl ir 60 % H_2SO_4 rūgščių koncentracijos. Susistemintas ėsdinimo rūgštimi planas pateiktas 4 lentelėje.

Nustačius optimalius smėliavimo ir ėsdinimo rūgštimi parametrus, atliktas statistinis pakartotinis tyrimas, naudojant optimalius nustatytus parametrus. Statistinio tyrimo metu vienodais parametrais modifikuota 10 vnt. eksperimentinių bandinių.

Lentelė 4. Pagrindiniai ėsdinimo rūgštimi parametrai naudoti eksperimentiniams bandiniams

Bandinio nr.	Proporcija	Koncentracija	Temperatūra	Laikas
1	Konst.	30 % HCl 60 % H ₂ SO ₄	60 °C	10 min
2			60 °C	20 min
3			60 °C	30 min
4			60 °C	40 min
5			60 °C	50 min
6			60 °C	60 min
7			60 °C	100 min
8			60 °C	120 min
9			80 °C	60 min
10			100 °C	60 min

Koncentruotos sieros rūgšties (H₂SO₄) cheminę reakciją su Ti-6Al-4V lydiniu galima aprašyti žemiau pateiktomis lygtimis [70]:



Pirminis reakcijos laikas pradžioje yra skirtas pašalinti TiO₂ dangą (žr. 1.1 lygtį). Todėl pradėdant Ti-6Al-4V lydinio ėsdinimą yra labai svarbu atsižvelgti į pirminį TiO₂ dangos storį, nes nuo jo priklauso ėsdinimo trukmė. Kuo storesnis TiO₂ sluoksnis, tuo ilgiau užtruks Ti-6Al-4V lydinio ėsdinimas rūgštimi. Kai Ti-6Al-4V lydinys reaguoja su druskos rūgštimi (HCl) vyksta šios reakcijos [70]:



Svarbu paminėti, kad cheminės reakcijos greitis priklauso nuo daugelio veiksnių. Apytiksliai vertinant temperatūros įtaką reakcijų greičiui, daugumai cheminių reakcijų nedideliame temperatūrų intervale galioja empirinė van't Hoofo taisyklė: pakėlus temperatūrą 10 laipsnių, reakcijos greitis padidėja nuo 2 iki 4 kartų [71].

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 \div 4 \quad (3)$$

čia γ – reakcijos greičio temperatūros koeficientas; k_T – reakcijos greičio konstanta temperatūroje T; k_{T+10} – reakcijos greičio konstanta pakėlus temperatūrą 10 laipsnių.

Tikslesnį reakcijos greičio konstantos ir temperatūros ryšį nusako Arenijaus (angl. *Arrhenius*) lygtis [71]:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (4)$$

čia E_a – reakcijos aktyvacijos energija.

Aktyvacijos energija – tai mažiausia energija, kuri turi būti suteikta medžiagoms, kad jų molekulės susidūrusios sureaguotų. Iš 4 lygties matyti, kad kuo didesnė E_a skaitinė vertė, tuo labiau greitėja reakcija didinant temperatūrą. Darant prielaidą, kad E_a nepriklauso nuo temperatūros, ir suintegravus 4 lygtį, gaunama [71]:

$$k = A \cdot E^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5)$$

čia A – integravimo konstanta, vadinamasis prieš eksponentinis daugiklis.

Atlikus eksperimentą su tomis pačiomis medžiagomis ir nustčius šios reakcijos greičio konstantos vertes įvairiose temperatūrose, pagal integruotą Arenijaus lygtį galima apskaičiuoti aktyvinimo energijos E_a skaitinę vertę [71]:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_k(T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2} \quad (6)$$

iš čia:

$$E_k = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (7)$$

Pagal pastarąją lygtį apskaičiavus E_a vertę, 5 iš lygties galima apskaičiuoti A [71].

2.1.2. II etapas

Šio etapo tikslas buvo naudojant dvigubą ėsdinimą rūgštimis ir remiantis pirmo ėsdinimo rūgštimis etapo rezultatais, pašalinti nevisiškai suldytus Ti-6Al-4V lydinio miltelius ir suformuoti mikro- ir submikro- šiurkštumą ant trabekulinės struktūros paviršiaus. Šiam etapui naudoti eksperimentiniai bandiniai buvo 15 mm skersmens ir 30 mm aukščio cilindrai (plačiau bandinių gamyba aprašyta 2.2. skyrelyje.). Tyrimo principinė schema pateikta 12 pav.



12 pav. II etapo tyrimo principinė schema

Pirmas ėsdinimas. Siekiant pašalinti ant trabekulinės struktūros bandinių atkaitinimo metu susidariusį nepageidaujamą TiO_2 sluoksnį, buvo panaudotas cheminis valymas šarmais ir rūgštimis. Taip pat, šio ėsdinimo metu buvo pašalinta dalis nevisiški sualydytų Ti-6Al-4V lydinio miltelių ir taip suformuotas mikro- šiurkštumas. Tačiau dėl naujai sukurtos technologijos ir įmonės konfidencialumo politikos technologinis procesas šiame darbe negali būti pateiktas.

Antras ėsdinimas rūgštimis. Atliekant eksperimentinių bandinių ėsdinimą $\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$ rūgštimis, buvo siekiama suformuoti submikro- šiurkštumą. Tam buvo naudojami pirmo etapo metu atrinkti geriausi ėsdinimo rūgštimis parametrai, tačiau jie dėl įmonės konfidencialumo politikos šiame darbe taip pat nėra įvardijami.

2.2. Bandinių gamyba

2.2.1. Bandinių projektavimas

Eksperimentiniai bandiniai buvo projektuojami naudojant specialias programines įrangas, kurios leidžia išspręsti sudėtingus projektavimo ir gamybos iššūkius. Programinės įrangos paketai yra pritaikyti tiek parametrizuotiems, tiek neparimetrizuotiems objektams projektuoti.

Tyrimo metu buvo naudojami dviejų rūšių eksperimentiniai bandiniai. Siekiant nustatyti tinkamus ėsdinimo rūgštimi parametrus, pirmiausiai tyrimai atlikti su vientisos struktūros bandiniais. Šių bandinių skersmuo 10 mm, o storis 2 mm.

Trabekulinės struktūros bandiniai projektuoti naudojant specialios programinės įrangos paketo papildinį, kuris yra skirtas projektuoti trabekulinę struktūrą. Tyrimo metu nuspręsta projektuoti neparimetrinę trabekulinę struktūrą, kurios struktūros celės forma yra *dode-thin* (žr. 13 pav. a). Pagrindiniai trabekulinės struktūros parametrai:

- Porėtumas – 70 %;
- Poros dydis – 500 μm ;
- Sijos storis – 400 μm ;
- Tipas – neparimetrinė (netvarkinga).

Suprojektuoti šios struktūros eksperimentiniai bandiniai buvo 30 mm aukščio, 15 mm skersmens cilindrai (žr. 13 pav. b). Iš viso pagaminta 50 vnt. bandinių.



13 pav. Trabekulinė struktūra: a) struktūros celės forma – *dode-thin*; b) tyrimo metu naudotos trabekulinės struktūros bandinys

2.2.2. Tiesioginis metalo sulydimas lazeriu

Visi naudoti eksperimentiniai bandiniai pagaminti adityvios gamybos metodu iš Ti-6Al-4V lydinio miltelių (vidutinis granulės skersmuo $(39 \pm 3) \mu\text{m}$). Tyrimui naudoti milteliai atitinka ISO 5832-3:2016 standarto reikalavimus ir yra pripažinti kaip chirurginių implantų medžiaga. Ti-6Al-4V lydinio eksperimentiniai bandiniai atspausdinti naudojant „UAB „Baltic Orthoservice“ esančią DMLS sistemą *EOS EOSINT M280* (žr. 14 pav.).



14 pav. Tiesioginio metalo sulydimo lazeriu spausdintuvas *EOS EOSINT M280* [72]

Šis spausdintuvas naudoja didelės energijos lazerį, kuris išlydo Ti-6Al-4V lydinio miltelius, kurdamas visiškai tankią medžiagą sluoksnis po sluoksnio, kuri atitinka tas pačias fizikines, chemines bei

mechanines savybes kaip ir tradiciniais metodais pagamintas lydinys. Pagrindinės šio spausdintuvo dalys [72]:

- lazeris, kuris sulydo Ti-6Al-4V lydinio miltelius ir užtikrina vientisą medžiagos formavimą;
- lęšių fokusavimo sistema, kuri fokusuoja lazerį ir leidžia išgauti didelį sukepinimo tikslumą;
- miltelių dozavimo įrenginys, kuris užtikrina, kad ant spausdinimo platformos būtų tankiai bei vienodu sluoksnio storiu padengti milteliai. Po kiekvieno sluoksnio sulydimo lazeriu, miltelių dozavimo įrenginys padengia naują sluoksnį;
- spausdinimo platforma, ant kurios yra padengiami milteliai ir spausdinami objektai. Spausdinami objektai yra prilydomi ant šios platformos, todėl po spausdinimo objektus būtina nupjauti nuo platformos;
- apsauginių dujų valdymo sistema, kuri tiekia į spausdinimo kamerą argono dujas, kurios užtikrina, kad Ti-6Al-4V lydinio milteliai neužsidegtų nuo lazerio kaitinimo.
- kompiuterizuota darbo vieta, skirta dirbti su specialia adityvios gamybos proceso kontrolės programine įranga;
- miltelių ir platformos aukščio reguliavimo įrenginys, kuris yra labai svarbu spausdinamo objekto storiui bei patiekiamų miltelių kiekiui.

Pagrindiniai įrenginio komponentai yra integruoti į įrenginio rėmą, taip sudarant bendrą standžią konstrukciją. Spausdinimo proceso parametrai yra parinkti ir nustatyti įrangos gamintojo. Svarbiausi parametrai pateikiami lentelėje [72].

Lentelė 5. Bandinių spausdinimo sistemos parametrai

Parametrai	Vertės
Lazerio tipas	Yb (iterbio) pluoštinis lazeris
Spindulio bangos ilgis	1060 – 1100 nm
Lazerio galia	400 W
Spaudos sluoksnio storis	30 μm
Lazerio spindulio fokusavimo skersmuo	100 μm
Spausdinimo aplinka	Argono dujos; deguonies dujų kiekis ≤ 0.1 %
Gamybos platformos matmenys	250 x 250 x 325 mm

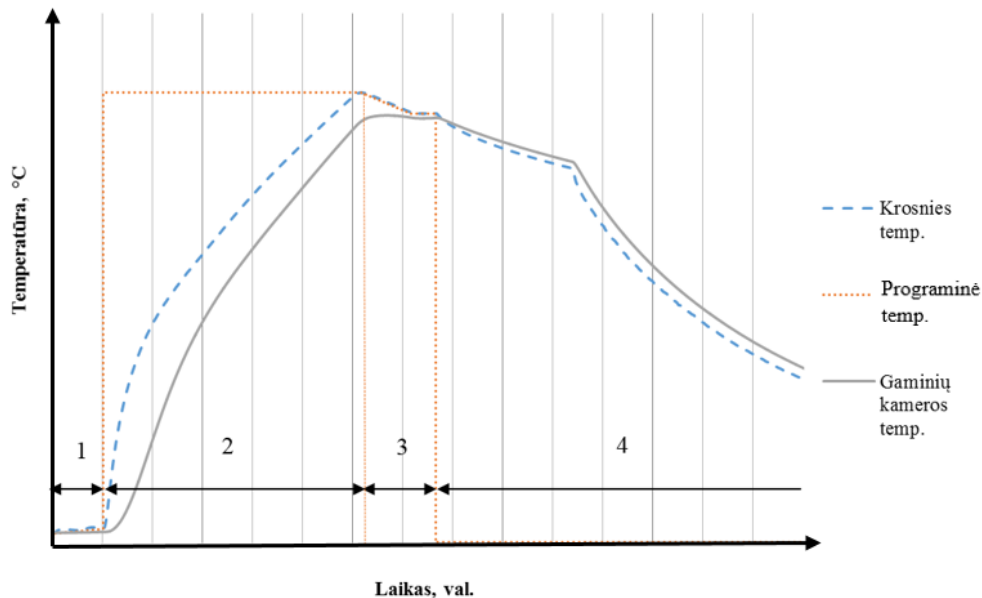
Naudojant DMLS metodą, labai svarbu tinkamai parinkti bei išdėstyti palaikančias struktūras, nes priešingu atveju spausdinamas gaminys gali patirti mechaninius įtempius, o tai gali lemti spausdinamo gaminio geometrijos netikslumus arba sustabdyti spausdinimo procesą. Palaikančios struktūros generuojamos naudojant specialų programinį paketą, kuris atsižvelgdamas į spausdinamo objekto orientaciją, dydį bei funkcinę paskirtį automatiškai sugeneruoja palaikančiąsias struktūras, kurias, jei yra poreikis, galima koreguoti rankiniu būdu.

2.2.3. Terminis apdirbimas

Po adityvios gamybos visiems eksperimentiniai bandiniai su spausdinimo padėklų įstatyti ir uždaryti varžinės krosnies kaitinimo kameroje, kur terminio apdirbimo metu suformuota chirurginiams

implantams tinkama Ti-6Al-4V lydinio $\alpha+\beta$ mikrostruktūra bei mechaninės savybės. Terminis apdirbimas atliktas UAB „Baltic Orthoservice“ įmonėje.

Naudojant specialų programinės įrangos paketą buvo nustatomi ir kontroliuojami atkaitinimo etapai. Pilnas terminio apdirbimo procesas yra sudarytas iš 4 ciklų: laukimas – kamera yra pildoma argono dujomis (žr. 15 pav. 1), krosnies ir kameros kaitinimas (žr. 15 pav. 2), eksperimentinių bandinių išlaikymas pastovioje temperatūroje (žr. 15 pav. 3), vėsinimas (žr. 15 pav. 4).



15 pav. Terminio apdirbimo schema: 1 – laukimas, 2 – krosnies kaitinimas, 3 – išlaikymas, 4 – vėsinimas

2.2.4. Palaikančių struktūrų valymas

Palaikančiųjų struktūrų valymas ir pirminis mechaninis apdirbimas visiems bandiniams atliktas vienodomis sąlygomis, siekiant kuo mažiau pažeisti funkcinius paviršius.

2.3. Tyrimo metodai

Eksperimentinių bandinių paviršiaus struktūros pokytis buvo analizuojamas taikant skenuojančiojo elektronų mikroskopijos metodą naudojant Kauno technologijos universiteto Medžiagų mokslų institute esantį skenuojantį elektronų mikroskopą (SEM) „*Quanta 200 FEG*“. Iš gautų SEM nuotraukų vizualiai įvertinta paviršiaus struktūra.

Eksperimentinių bandinių paviršiaus cheminė sudėtis įvertinta taikant rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos metodą naudojant Lietuvos energetikos institute esantį rentgeno fotoelektroninį spektroskopą (XPS) „*ULVAC-PHI Versaprobe 5000*“, kartu su valdymo, matavimo ir duomenų apdirbimo programine įranga „*MultiPak*“. Remiantis XPS rezultatais kokybiškai ir kiekybiškai įvertinta paviršiaus cheminė sudėtis.

Eksperimentinių bandinių porėtumas buvo analizuojamas rentgeno tomografijos metodu naudojant UAB „Baltic Orthoservice“ esantį pramoninį kompiuterinį tomografą (KT) „Nikon XT H 225“.

Eksperimentinių bandinių šiurkštumas įvertintas nedestruktyviu ir nekontaktiniu paviršiaus analizės metodu naudojant UAB „Baltic Orthoservice“ esantį optinį profilometrą „Sensofar S Lynx“.

Eksperimentinių bandinių šiurkštumas įvertintas kontaktiniu paviršiaus analizės metodu naudojant naudojant UAB „Baltic Orthoservice“ esantį kontaktinį profilometrą *TESA Rugosurf 20*.

Eksperimentinių bandinių mechaninės savybės įvertintos atliekant gniuždymo tyrimus naudojant Kauno technologijos universiteto, mechanikos ir inžinerijos fakultete esančia gniuždymo mašina „*Tinus Olsen*“. Skenuojanti elektronų mikroskopija

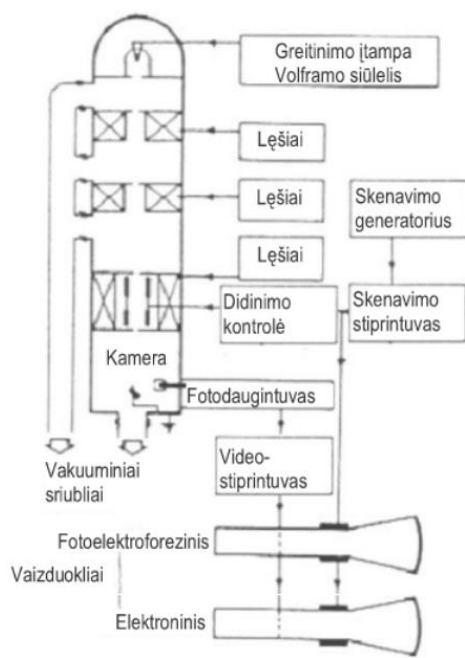
2.3.1. Skenuojanti elektronų mikroskopija

Skenuojantis elektroninis mikroskopas (SEM) – tai fizikinis prietaisas, skirtas daug kartų padidintam kietojo kūno paviršiaus vaizdui tirti. Skenuojančiuoju elektroniniu mikroskopo gauti vaizdai turi daug didesnę skiriamąją gebą bei ryškio gylį, lyginant su optiniais mikroskopais [73, 74].

Skenuojančiuoju elektroniniu mikroskopu vaizdas formuojamas iš taškų – panašiai kaip televizoriaus ekrane. Pirmiausiai plonas didelės energijos elektronų spindulys sufokusuojamas į vieną tašką tiriamojo bandinio paviršiuje. Dėl elektronų sąveikos su kietuoju kūnu toje srityje vyksta plataus energijos intervalo elektronų emisija. Tuomet visi išspinduliuoti elektronai surenkami ir gaunamas elektrinis signalas, kurį apdorojant kompiuteriu yra gaunamas tiriamojo kūno paviršiaus atvaizdas tam taške. Visas vaizdas gaunamas sufokusuotu elektronų pluoštu skenuojant tam tikros srities mikroskopo viduje esančio bandinio paviršių [73, 74].

Skenuojančiojo elektroninio mikroskopo konstrukcija yra pateikta 16 pav. Svarbiausios SEM dalys yra elektronų prožektorius ir lęšių sistemos. Elektronų prožektoriaus paskirti yra suformuoti siaurą elektronų pluoštelį ir įgreitinti jį iki didelių energijų (50 kV), tuo tarpu kelios lęšių sistemos bando šį elektronų pluoštelį kuo geriau sufokusuoti [73].

Konkrečiau skenuojančiojo elektroninio mikroskopo gaunamų vaizdų kokybę bei paviršiaus topografinį vaizdą lemia elektronų šaltinio dydis, forma ir elektronų įgreitinimo įtampa bei elektronų pluoštelio pernešamos srovės dydis [74].

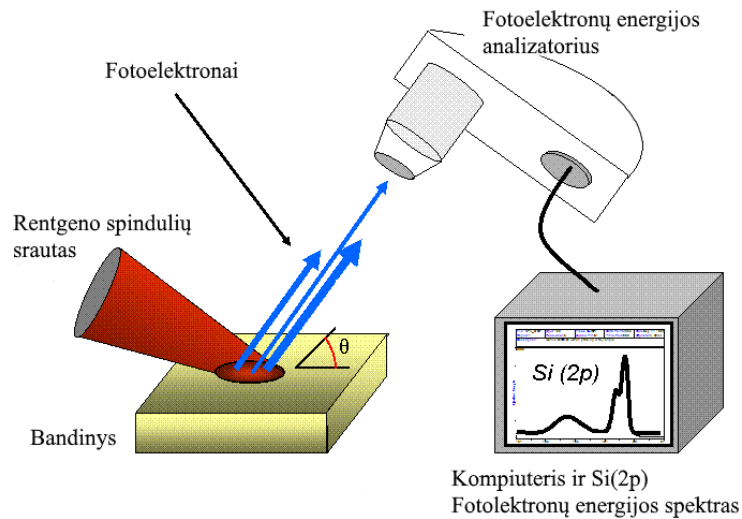


16 pav. Skenuojančiojo elektroninio mikroskopo konstrukcinė schema [73]

2.3.2. Rentgeno fotoelektroninė spektroskopija

Rentgeno fotoelektroninė spektroskopija (XPS) – tai vienas iš plačiausiai taikomų šiuolaikinių paviršiaus analizės metodų. Šis metodas pagrįstas fotoelektriniu efektu. Rentgeno elektroninėje spektroskopijoje yra registruojami išmušti fotonai, kurie analizuojami pagal jų energiją ir taip kokybiškai nustatoma įvairių medžiagų cheminė sudėtis, nes kiekvienas elementas išspinduliuoja skirtingų energijų fotonus. Svarbu paminėti, kad šiam prietaisui yra reikalingas aukštas vakuumas (10^{-6} Pa), nes priešingu atveju, ne visi išspinduliuoti atomai pasieks analizuojamo bandinio paviršius, o tai stipriai paveiks tyrimo tikslumą. Daugumos iš tiriamo paviršiaus išmuštų fotoelektronų energija yra žinoma ir užregistruota duomenų bazėse, todėl šio metodo patikimumas yra didelis [73, 74].

Naudojant rentgeno fotoelektroninę spektroskopiją medžiagos paviršius yra analizuojamas aukštame vakuume ir jame apšvitinamas fotonų srautu. Paviršiuje esantys atomai emituoja elektronus (fotoelektronus) po tiesioginio fotono energijos perdavimo. Emituotų elektronų skaičius proporcingas apšvitintų atomų koncentracijai bandinyje. Šiuo paviršiaus analizės metodu galima gauti tiek kokybinę, tiek kiekybinę informaciją apie visus bandinio paviršiuje esančius cheminius elementus (išskyrus H ir He atomus). Rentgeno fotoelektronų spektroskopija šiuo metu naudojama neorganinių junginių, metalo lydinių, puslaidininkių, stiklų, polimerų, keramikos, dažų, popierių, implantų, dekoratyvinės kosmetikos, agronomijos produktų ir t.t. paviršiaus analizei. Principinė rentgeno fotoelektronų spektrometro schema pateikta 17 pav. [73, 74].



17 pav. Principinė rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos schema [74]

2.3.3. Mikrokompiuterinis tomografas

Mikrokompiuterinis tomografas (KT) – tai fizikinis prietaisas, kurio veikimas pagrįstas rentgeno spinduliuotės generavimu ir per bandinį perėjusios spinduliuotės analizavimu. Tarkime, siauras lygiagretus vienodos energijos fotonų pluoštas krinta į tiriamąjį bandinį, dalį šių fotonų bandinys sugeria, o dalis jų praeina ir patenka į detektorių (žr. 18 pav.). Tai aprašyti galima formule [75]:

$$N(x) = N_0 e^{-\mu x} \quad (8)$$

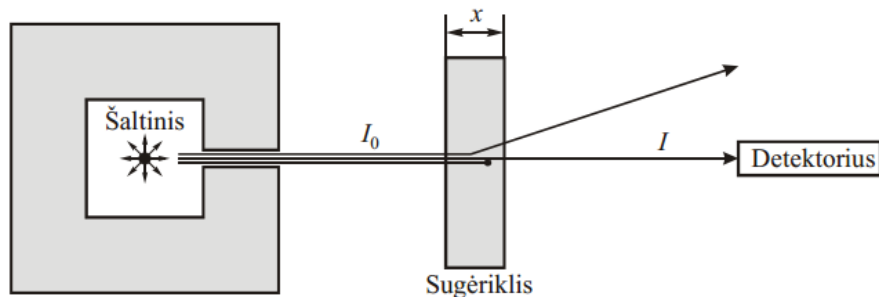
čia N_0 – kritusių į medžiagą fotonų skaičius, $N(x)$ – tos pačios krypties ir energijos fotonų skaičius gylėje x , μ - ilginis silpimo koeficientas, ši vertė priklauso nuo medžiagos atominio numerio Z ir nuo fotonų energijos pasiskirstymo.

Dažnai vietoje ilginio koeficiento μ vartojamas masinis silpimo koeficientas μ_m , kuris yra lygus ilginio silpimo koeficiento ir medžiagos tankio santykiui [75]:

$$\mu_m = \mu / \rho \quad (9)$$

čia ρ – medžiagos tankis.

Rentgeno vamzdyje sukuriama didelis potencialų skirtumas, kuris greitina katodo išspinduliuojamus elektronus. Didelės energijos elektronus sugeria arba sklaidomi taikinyje (anode), kuriame ir vyksta rentgeno spindulių generavimas dėl elektronų stabdymo taikinyje. Rentgeno spinduliai nukreipiami bandinio link. Dalis spindulių sugeria (arba sklaidomi) bandinio tūryje, todėl už bandinio esantį detektorių pasiekia skirtingas kiekius fotonų (žr. 18 pav.). Fotonai, kurie pasiekia detektorių – tai tie fotonai, kurie, pereidami pro medžiagą, nė karto nesąveikavo su medžiagos atomais. Tokių fotonų skaičius mažėja didėjant medžiagos sluoksnio storui [75, 76].

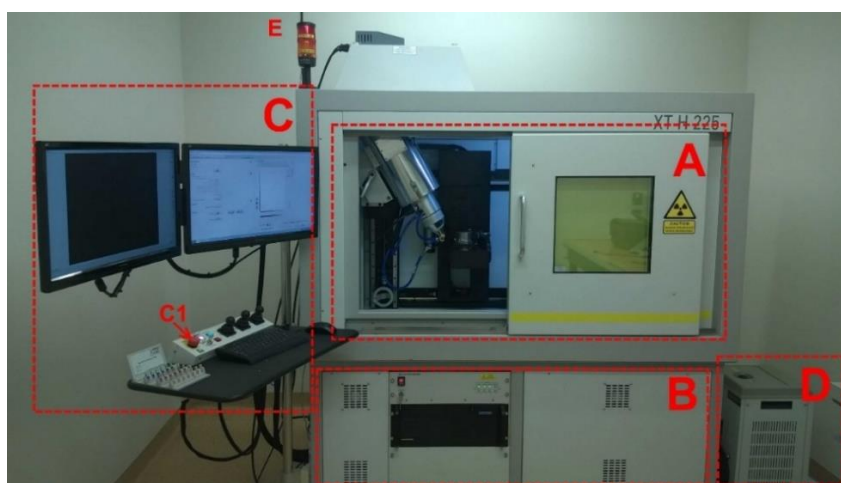


18 pav. Supaprastintas kompiuterinio tomografo veikimo principas [75]

Aukštos raiškos detektorius surenka fotonus ir išsaugo vienos projekcijos nuotrauką. Toliau šis procesas kartojamas bandinių sukant apie vertikalią ašį 360 laipsnių kampu, išsaugant kelis tūkstančius projekcinių nuotraukų. Šios projekcinės nuotraukos vėliau rekonstruojamos matematiniais algoritmais specialia programine įranga aukšto našumo skaičiavimų kompiuteryje. Sukuriamas CAD 3D modelis, kurį galima analizuoti specialiais įrankiais arba išsaugoti STL plėtinio byla.

KT skirstymas yra pagrįstas jų pasiekama skenavimo kokybe, matavimo diapazonu, skiriamąją gebą bei vokselio dydžiu. Makro-KT dažniausiai yra naudojami dideliems objektams tirti, pavyzdžiui, šie tomografai plačiai taikomi automobilių, aviacijos, kosmoso pramonėje ir pan. Mikro-KT dažniausiai naudojami laboratorijose bei įvairių mažų detalių kokybės patikrai. Mikro-KT yra naudojama lęšių sistema, kuri sufokusuoja fotonų srautą į siaurą spindulį. Tokie sistemos naudojami rentgeno vamzdžiai su židinio nuotoliu 1 – 50 μm diapazone ir fokusas sudaromas arti objekto. Tokiu būdu pasiekiamas didesnis geometrinis didinimas. Tačiau mikro- KT skiriamoji geba yra ribota. Norint gauti geresnę skiriamąją gebą reikia naudoti nano-KT. Šiuose kompiuteriniuose tomografuose židinio nuotoliai būna mažesni nei 1 μm , todėl yra gaunama geresnė skenavimo kokybė [77].

Ekspirimentinių bandinių porėtumas ir jo pokytis po ęsdinimo rūgštimi iširtas naudojant *Nikon XT H 225* kompiuterinį tomografą (žr. 19 pav.).



19 pav. Pagrindinės rentgeno sistemos *Nikon XT H 225* sudedamosios dalys

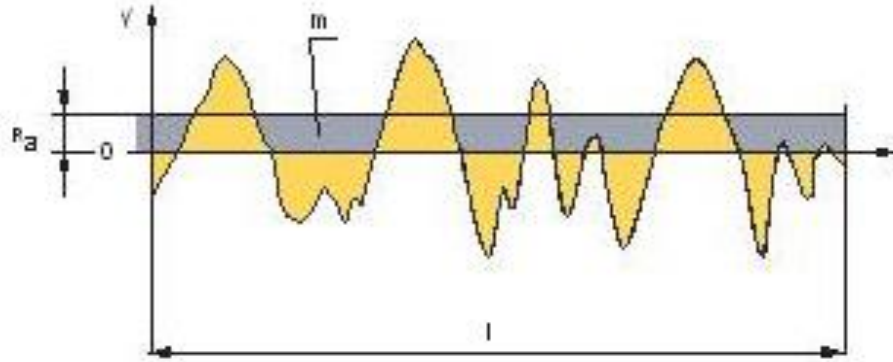
Rentgeno sistema *Nikon XT H 225* (pramoninis kompiuterinis tomografas, toliau – KT) susideda iš dviejų pagrindinių sekcijų, valdymo panelės ir atskiros aušinimo sistemos:

1. Viršutinė sekcija (žr. 19 pav. A) yra izoliuota storu švino sluoksniu bei blokavimo mechanizmu, kuris automatiškai išjungia rentgeno spindulių generavimą, pažeidus saugumo grandinę (atidarius pagrindines duris, nustojus veikti vakuuminei pompai, esant aušinimo sistemos sutrikimams ir kt.). Šioje sekcijoje patalpinti rentgeno spindulių šaltinis, rentgeno spindulių detektorius ir automatizuotas manipulatorius bandinio pozicionavimui.
2. Apatinėje sekcijoje (žr. 19 pav. B) patalpinti elektronika, maitinimo blokas, manipulatoriaus diskai, vakuuminė pompa, aušinimo pompa bei sistemos valdymo kompiuteris.
3. Valdymo panelė (žr. 19 pav. C) sumontuota prie KT korpuso ir yra keičiamo aukščio bei padėties. Panelę sudaro du aukštos raiškos ekranai, filtrų dėklas, klaviatūra, pelė, KT paleidimo jungikliai, manipulatoriaus valdymo svirtelės bei avarinio išjungimo jungiklis (žr. 19 pav. C1).
4. Aušinimo skysčio blokas (žr. 19 pav. D) turi atskirą elektros maitinimo šaltinį bei paleidžiamas atskirai nuo visos sistemos. Šis blokas turi būti įjungtas betarpiškai visą laiką, kai KT yra įjungtas.

2.3.4. Kontaktinis profilometras

Paviršiaus šiurkštumu vadinama mikrogeometrinių paviršiaus nelygumų visuma, kai paviršiaus profilį (reljefą) sudarantys mikronelygumai kartojasi palyginti mažu žingsniu. Bandinių paviršiaus šiurkštumo parametrai nustatomi *TESA Rugosurf 20* paviršiaus šiurkštumo matuokliu. Pagrindinis prietaiso elementas yra matavimo antgalis, kuriame sumontuota deimantinė adatėlė (smaigalio spindulys 5 μm). Ši adatėlė matavimo metu traukiama tiese viena kryptimi ir liesdama bandinio paviršių atkartoja jo nelygumus judėdama vertikalia kryptimi (maksimalus judėjimo vertikalia kryptimi ilgis – 400 μm ; nelygumų registravimo skyra – 0,001 μm) [78]. Bandinio paviršiaus profilis išsaugomas prietaiso atmintyje ir iš jo automatiškai apskaičiuojamas paviršiaus šiurkštumo parametras R_a . Paviršiaus šiurkštumas matuojamas pagal tarptautinio standarto EN ISO 4287:1998 „*Geometrical product specifications (GPS) - Surface texture: Profile method - Terms, definitions and surface texture parameters*“ (Geometrinės gaminio specifikacijos (GGS). Paviršiaus reljefas. Profilio metodas. Terminai, apibrėžtys, ir paviršiaus reljefo parametrai) reikalavimus.

R_a – vidutinis aritmetinis profilio nuokrypis; tai nuokrypių nuo vidurinės linijos absoliučiuųjų reikšmių aritmetinis vidurkis per visą bazinį ilgį (žr. 20 pav.) R_a yra dažniausiai naudojamas parametras [79].



20 pav. Parametro R_a geometrinė interpretacija profilogramoje: m – vidurio linija; l – bazinis ilgis [79]

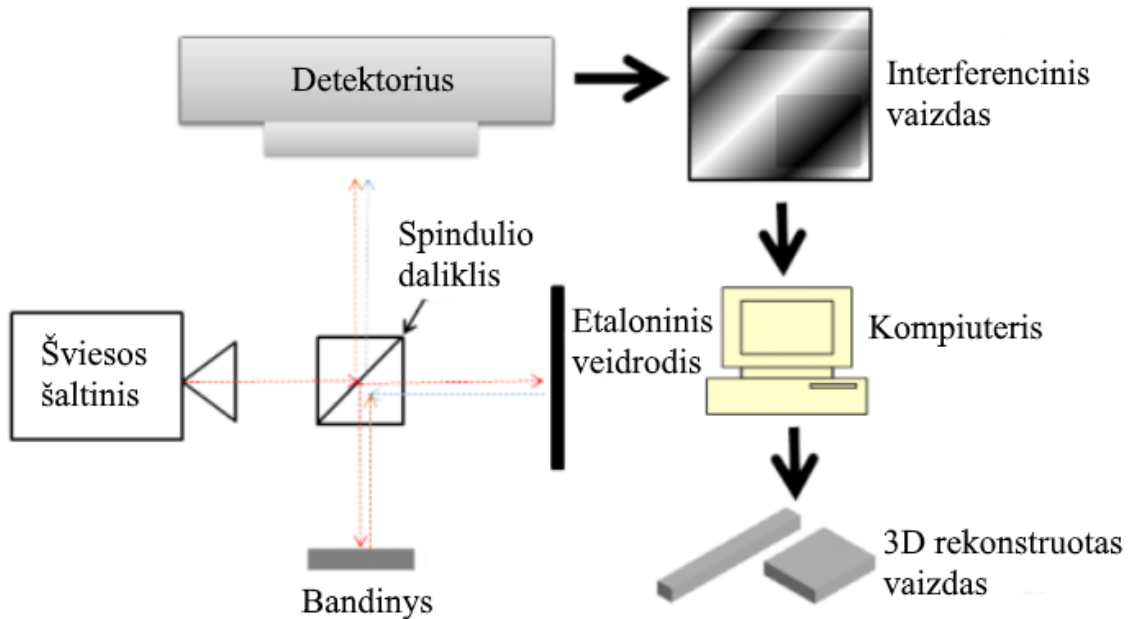
R_a parametro teorinė formulė [79]:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx. \quad (10)$$

2.3.5. Optinis profilometras

Optinė profilometrija yra greitas, nedestruktyvus ir nekontaktinis paviršiaus topografijos analizės metodas, leidžiantis greitai gauti duomenis iš santykinai didelių paviršiaus plotų. Šis metodas naudoja šviesos bangų savybes, analizuojant optinio kelio skirtumą tarp tiriamojo objekto paviršiaus ir etaloninio veidrodžio [80].

Optiniame profilometre iš šviesos šaltinio išspinduliuotas šviesos spindulys yra padalinamas į du spindulius šviesos dalikliu (žr. 21 pav.). Vienas šviesos spindulys yra nukreipiamas į bandinio paviršių, o kitas į etaloninį veidrodį. Nuo bandinio atsispindėjęs šviesos spindulys, dėl konstruktyvaus ir destruktivaus trukdymo pakeičia savo bangos ilgį, tuo tarpu nuo etaloninio veidrodžio atsispindėjęs spindulys savo bangos ilgio nepakeičia. Abu atsispindėję spinduliai yra nukreipiami į detektorių, kuriame yra analizuojamas šių spindulių interferencinis vaizdas. Šis vaizdas yra siunčiamas į kompiuterį, kuriame yra apdorojami gauti duomenys ir atliekama bandinio paviršiaus 3D vaizdo rekonstrukcija. Svarbu paminėti, kad interferenciniame vaizde pilkumo skalė priklauso nuo paviršiaus reljefo. Pavyzdžiai, konstruktyvios trukdžių zonos interferenciniame vaizde atrodo šviesesnės, o destruktivos trukdžių zonos – tamsesnės [80].

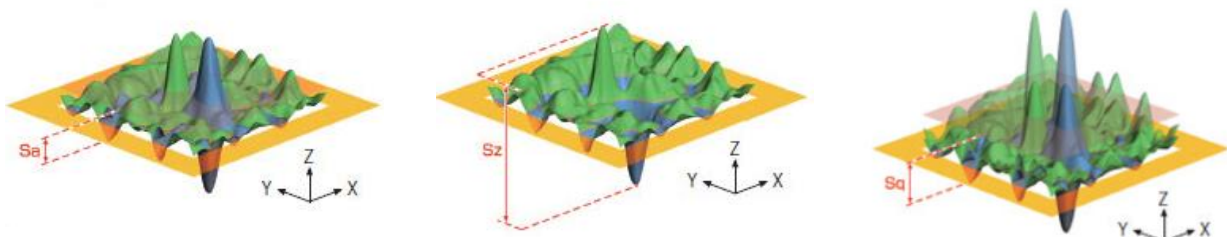


21 pav. Optinio profilometro principinė schema [81]

Eksperimentinių bandinių šiurkštumas ištirtas naudojant *Sensofar S Lynx* optinį profilometrą. Pagrindiniai paviršiaus šiurkštumo parametrai 3D yra reglamentuojami pagal ISO 4287 standartą, o 3D šiurkštumo parametrai pagal ISO 25178 „*Geometrical Product specifications (GPS) – Surface texture: Areal – Part 2: Terms definition and surface texture parameters*“ (Geometrinės gaminio specifikacijos (GGS) – paviršiaus tekstūra: Plotas – 2 dalis: Terminai, apibrėžtys ir paviršiaus reljefo parametrai) standartą.

Naudojant optinį profilometrą buvo registruojami pagrindiniai paviršiaus šiurkštumą aprašantys parametrai:

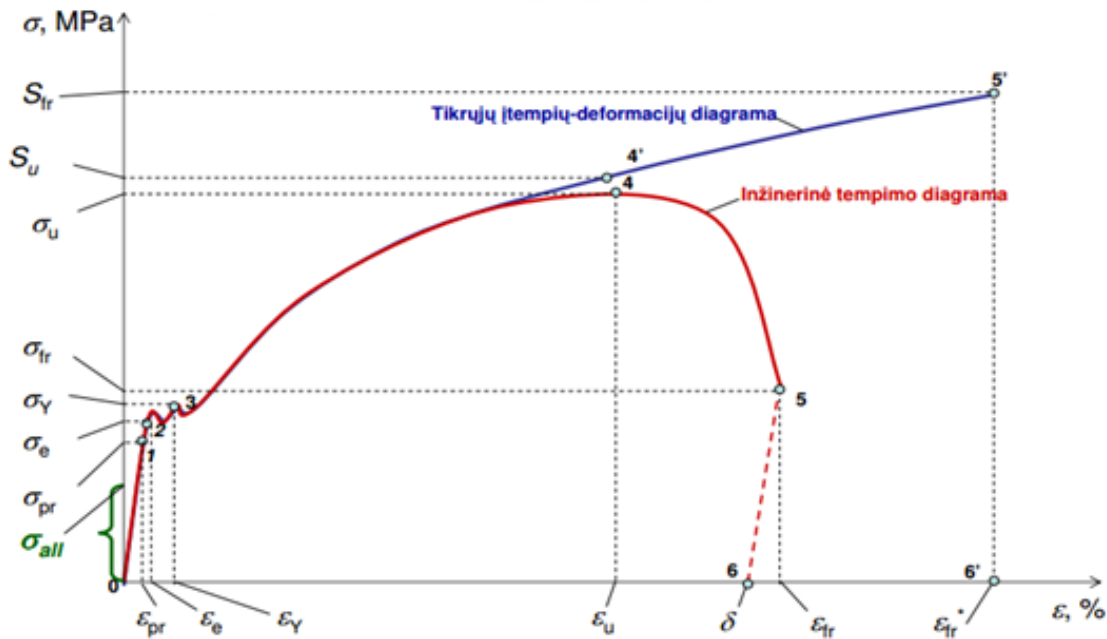
- S_a – tai nuokrypių nuo vidurinės plokštumos absoliučiuųjų reikšmių aritmetinis vidurkis per visą bazinį plotą (žr. 22 pav. a).
- S_z – tai yra parametras, nurodantis didžiausią nuokrypį nuo maksimalaus iki minimalios šiurkštumo vertės per visą matuojamą bazinį plotą (žr. 22 pav. b).
- S_q – tai nuokrypių nuo vidurinės plokštumos absoliučiuųjų reikšmių aritmetinis kvadratinis vidurkis per visą bazinį plotą (žr. 22 pav. c).



- Tamprumo modulis arba Jungo modulis (angl. *Young's modulus*), E** – fizikinis dydis, nusakantis medžiagos atsparumą gniuždymui ar tempimui. Kitaip sakant, deformuojamos medžiagos mechaninis rodiklis, apibūdinantis medžiagos priešinimąsi išilginei deformacijai (poveikio kryptimi), tai įtempio ir deformacijos santykis. Kuo Jungo modulis yra didesnis, tuo didesnės jėgos reikia, kad kūnas būtų deformuotas. Jungo modulis gali būti apskaičiuojamas pagal žemiau pateiktą formulę:

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} * 100\%; \quad (12)$$

čia E -Jungo modulis, $\Delta\sigma$ - įtempio modulis, $\Delta\varepsilon$ - santykinio pailgėjimo modulis



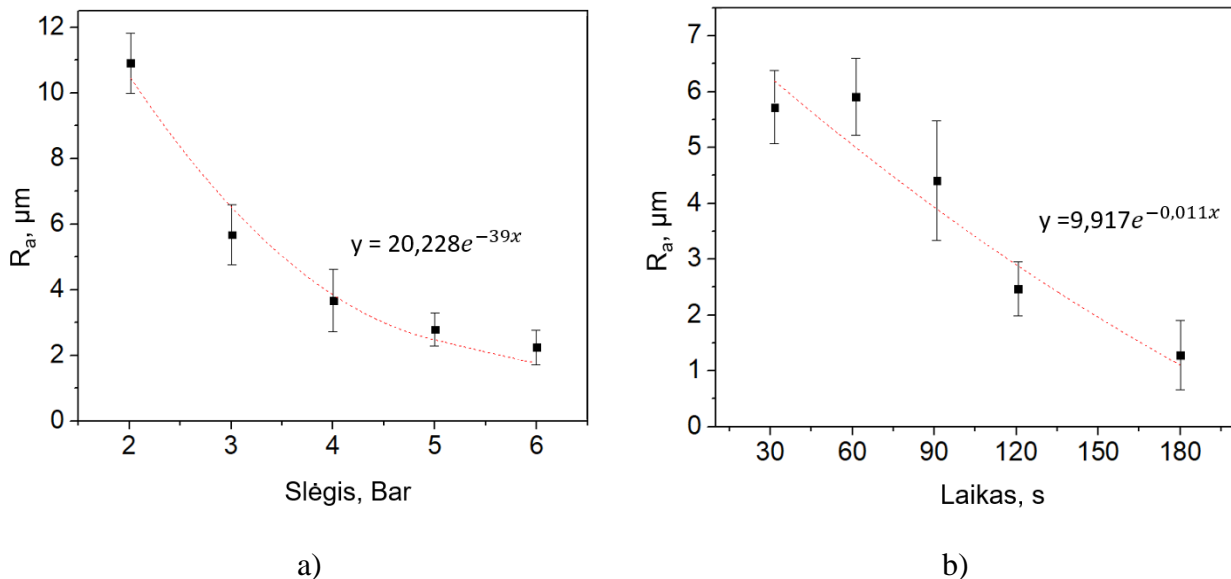
23 pav. Įtempių priklausomybė nuo deformacijų [73]

3. REZULTATAI

3.1. I etapo rezultatai.

3.1.1. Paviršiaus topografija

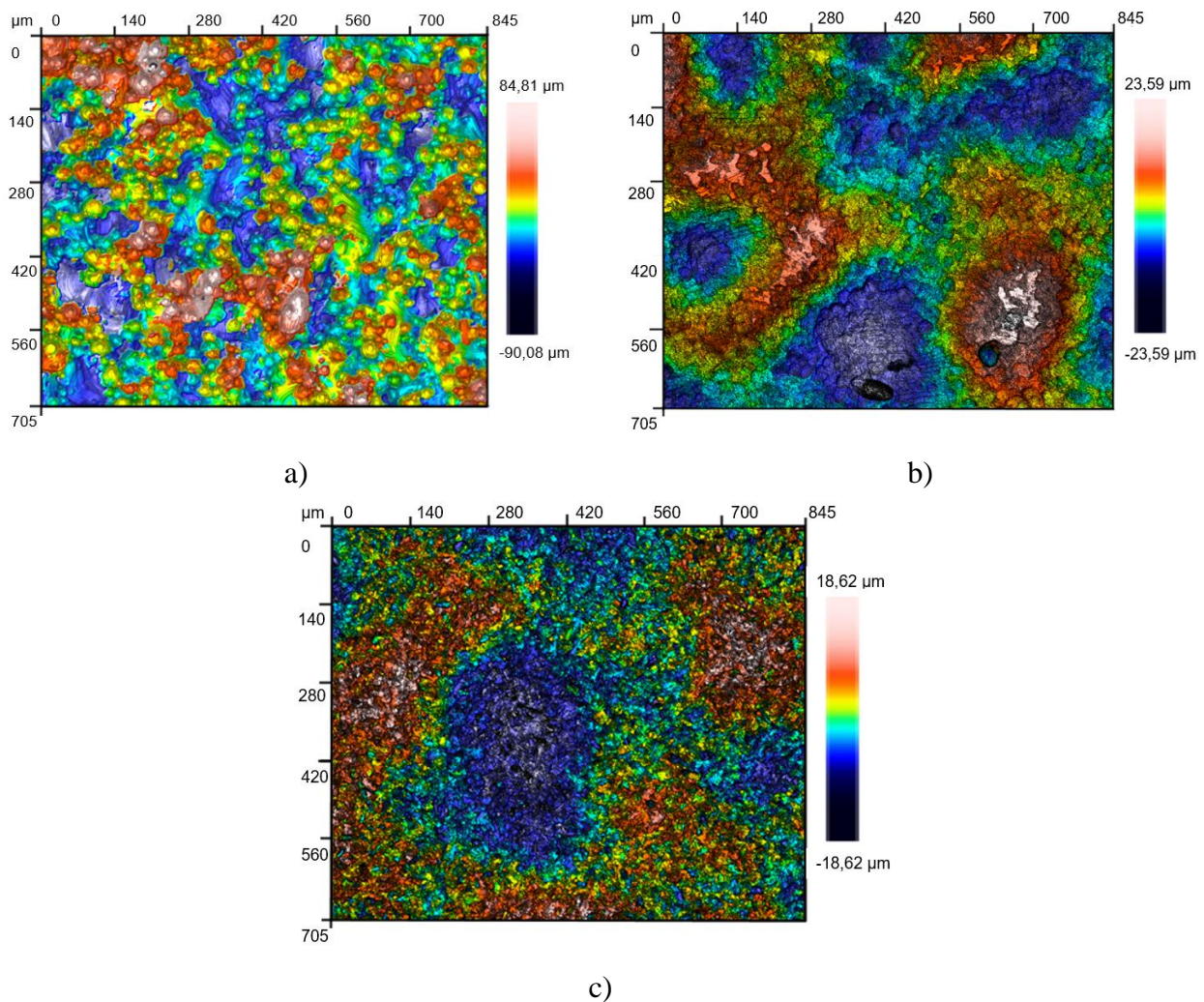
Tyrimo metu varijuojant smėliavimo slėgiu ir laiku, naudojant kontaktinį profilometrą, nustatyta paviršiaus šiurkštumo (R_a parametro) priklausomybė nuo smėliavimo slėgio ir laiko (žr. 24 pav.). Smėliavimo metu išlaikant pagrindinius parametrus (laiką – 30 s, kampą – 90° , atstumą nuo smėliavimo pistoleto iki bandinio – *konstanta* (dėl Įmonės UAB „Baltic Orthoservice“ konfidencialumo skaitinė vertė nėra skelbiama, kita konfidenciali informacija susijusi su metodika bus nuslėpta analogiškai) vienodus, tačiau keičiant smėliavimo slėgį nuo 2 bar iki 6 bar paviršiaus šiurkštumo R_a vertė kito nuo $10,914 \mu\text{m}$ iki $2,223 \mu\text{m}$ (žr. 24 pav. a.). Keičiant smėliavimo laiką nuo 30 s iki 180 s, tačiau išlaikant kitus parametrus pastovius (slėgį – 6 bar, kampą – 90° , atstumą nuo smėliavimo pistoleto iki bandinio – *konstanta*) paviršiaus šiurkštumo R_a vertė pakito nuo $1,217 \mu\text{m}$ iki $5,701 \mu\text{m}$ (žr. 24 pav. b). Iš gautų rezultatų galima teigti, kad varijuojant smėliavimo slėgiu galima efektyviau reguliuoti paviršiaus šiurkštumą. Tačiau svarbu paminėti, kad didinant smėliavimo laiką, daug medžiagos nusismėliuoja, todėl po 180 s smėliavimo bandinio storis nuo 2 mm apytiksliai sumažėjo iki 1 mm. Dėl šios priežasties didinti smėliavimo laiką yra neefektyvu. Lyginant gautus rezultatus su mokslinėje literatūroje rastomis tendencijomis, galima teigti, kad atlikto eksperimentinio smėliavimo priklausomybės tiek nuo slėgio, tiek nuo laiko yra patikimos [70].



24 pav. Smėliavimo įtaka paviršiaus šiurkštumui: a) šiurkštumo priklausomybė nuo smėliavimo slėgio; b) šiurkštumo priklausomybė nuo smėliavimo laiko

Ištyrus paviršiaus topografiją po bandinių adityvios gamybos naudojant optinį profilometrą pastebėta, kad ant bandinio paviršiaus yra likę nepilnai sukepintų miltelių (žr. 25. pav.). Siekiant aprašyti ir įvertinti paviršiaus šiurkštumą identifikuoti trys pagrindiniai parametrai S_a , S_q , S_z . Kaip matoma 25 paveikslėlyje, S_a parametras yra lygus $(15,14 \pm 1,35) \mu\text{m}$. Palyginus šią vertę su mokslinėje

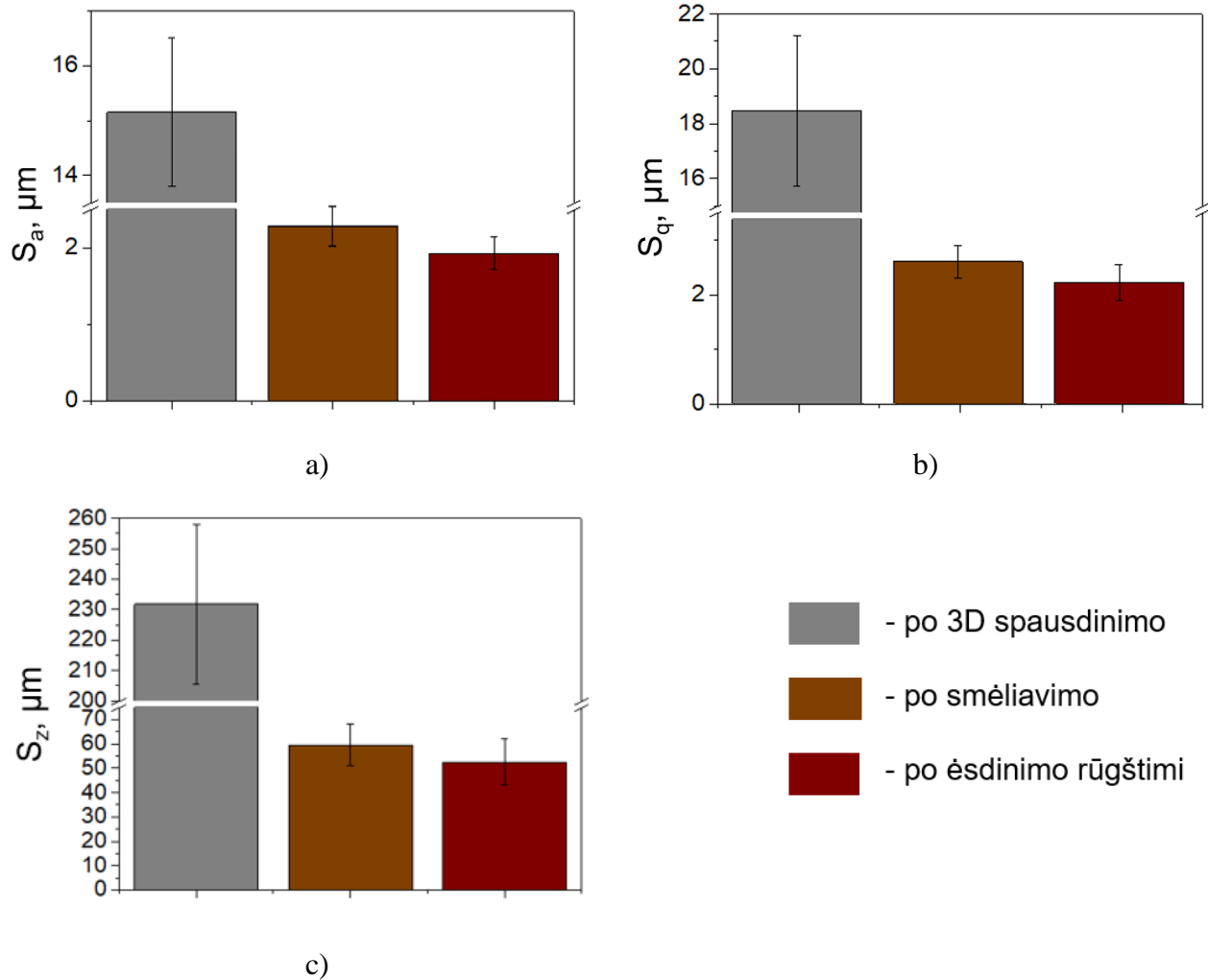
literatūroje rastais tyrimais, nustatyta, kad DMLS metu suformuoto paviršiaus šiurkštumas yra ganėtinai didelis ir S_a , R_a vertės svyruoja dideliame intervale, nuo 5 μm iki 40 μm [84, 85].



25 pav. Optinio profilometro paviršiaus 3D vaizdas: a) po 3D spausdinimo; b) po smėliavimo
c) po ėsdinimo rūgštimi

Naudojant optinį profilometrą ištirta (20x didinimas, 845 x 705 μm plotas), kad po smėliavimo ir ėsdinimo rūgštimi, paviršiaus topografija visiškai pasikeitė lyginant su paviršiaus topografija po 3D spausdinimo. Analizuojant optinio profilometro rezultatus po smėliavimo, pastebima, kad susiformavo mikro- šiurkštumas (žr. 25 pav. b), kurio vidutinis paviršiaus šiurkštumo S_a vertė yra lygi $(2,36 \pm 0,26)$ μm (žr. 27 pav. a.). Suformuota mikro- paviršių ėsdinant rūgštimi buvo suformuotas papildomai submikro- šiurkštumas (žr. 25 pav. c), kurio vidutinė paviršiaus šiurkštumo S_a vertė yra lygi $(1,92 \pm 0,21)$ μm (žr. 26 pav. a.). Lyginant šį paviršiaus šiurkštumą su analogiškais metodais suformuotu odontologinių implantų paviršiumi, galima teigti, kad toks paviršiaus šiurkštumas turėtų paskatinti osteointegracijos procesą [2, 3, 44, 46, 48, 49, 53-57, 59-61, 64, 66, 67]. Labai panašų paviršiaus šiurkštumą naudoja didieji odontologinių implantų gamintojai: *Straumann SLA* paviršius (Šveicarija) – $R_a = (2,93 \pm 0,46)$ μm , *Dentsply Friadent Plus* paviršius (Vokietija) – $R_a = (2,75 \pm 0,46)$ μm , *Nobel Biocare TiUnite* paviršius (Švedija) – $R_a = (0,76 \pm 0,14)$ μm ; *Zimmer Biomet Osseotite*

paviršius (JAV) – $R_a = (0,86 \pm 0,14) \mu\text{m}$ [86]. Iš optinio profilometro gautų rezultatų taip pat pastebima, kad S_z vertė po 3D spausdinimo buvo lygi 231,67 μm , tuo tarpu, po smėliavimo ir ėsdinimo rūgštimi S_z vertė sumažėjo beveik 4,5 karto ir yra lygi 52,47 μm (žr. 26 pav. c.). Iš šio parametro rezultatų galima teigti, kad po paviršiaus apdirbimo eksperimentinių bandinių paviršius tapo glotnesnis, jame neliko labai didelių aukščio svyravimų.



26 pav. Paviršiaus šiurkštumo pagrindinės vertės: a) vidutinis paviršiaus šiurkštumas (S_a); b) kvadratinis vidutinis paviršiaus šiurkštumas (S_q); c) didžiausias šiurkštumo profilio aukštis (S_z)

3.1.2. Paviršiaus struktūra

Skenuojančio elektronų mikroskopo (SEM) eksperimentinių bandinių paviršiaus vaizdai (didinimas 200x, 2000x, 10 000x) po 3D spausdinimo ir po tyrimo metu atliktopaviršiaus apdirbimo pateikti 27 pav. Iš SEM rezultatų po adityvios gamybos ant eksperimentinių bandinių paviršiaus aiškiai matomi tik iš dalies išlydyti Ti-6Al-4V milteliai, tai rodo, kad paviršius yra grubus. Iš dalies išlydytų Ti-6Al-4V lydinio miltelių granulės pasižymi skirtingu skersmeniu ir jų matmenų nevienalytiškumu (žr. 27 pav. a). Tokią paviršiaus topografiją sąlygoja miltelių nevienalytiškumas, taip pat spausdinimo galios ir greičio vertės bei lazerio fokusavimas. Mažesnės miltelių dalelės yra lengviau lydomos, todėl lazerio galia, reikalinga jas išlydyti, yra mažesnė lyginant su didesnėmis dalelėmis. [84].

Po smėliavimo ir ėsdinimo rūgštinti atliktų SEM tyrimų rezultatai pateikti 27 pav. (didinimas 200x, 2000x, 10000x). Prieš ir po rūgštinio bandinio paviršiaus apdorojimo buvo pastebėti paviršiaus topografijos ir šiurkštumo skirtumai. SEM rezultatai parodė, kad paviršiaus apdirbimas iš esmės pakeitė eksperimentinių bandinių topografiją. Po smėliavimo ir ėsdinimo rūgštinti susidarė mikro- ir submikro- paviršius su aštriomis duobėmis, grioveliais ir tarpusavyje sujungtomis ertmėmis. Lyginant gautus topografinius vaizdus su mokslinėje literatūroje pateiktais vaizdais, galima teigti, kad pavyko suformuoti mikro- ir submikro- šiurkštumą [43, 64, 67-70, 87].

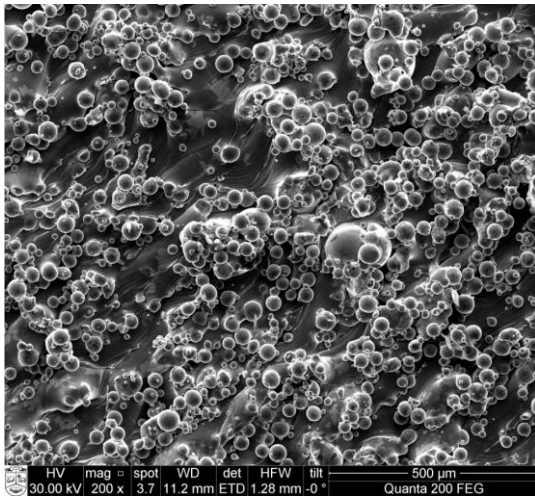
3.1.3. Paviršiaus cheminė sudėtis

Atlikus XPS tyrimus kokybiškai ir kiekybiškai įvertinta eksperimentinių bandinių paviršiaus cheminė sudėtis po smėliavimo ir ėsdinimo rūgštinti. Iš gautų XPS spektrų paviršiuje aptikta cheminių elementų: anglies (C), deguonies (O), titano (Ti), aliuminio (Al), azoto (N) (žr. 28 pav.). Titaną ir titano lydinius galima identifikuoti pagal tris pagrindines smailes: Cs1 (ryšio energija ~ 285 eV), O1s (ryšio energija ~ 531 eV), Ti2p (ryšio energija ~ 459 eV). Iš gautų matavimo rezultatų matoma, kad gautų spektrų ryšio energija sutampa su teorijoje nurodytomis vertėmis [46, 55]. Ti ir O smaيلي dominavimas rodo, kad eksperimentinių bandinių paviršius iš esmės sudarytas iš TiO₂ sluoksnio. Santykinai stiprus C signalas daugiausiai gali būti priskiriamas paviršiaus užteršimui, kurį sudaro absorbuotos anglies turinčiomis molekulės, kurios atsiranda sąveikoje su oru. Visi šie elementai įvertinti kiekybiškai, gauti rezultatai pateikti 6 lentelėje.

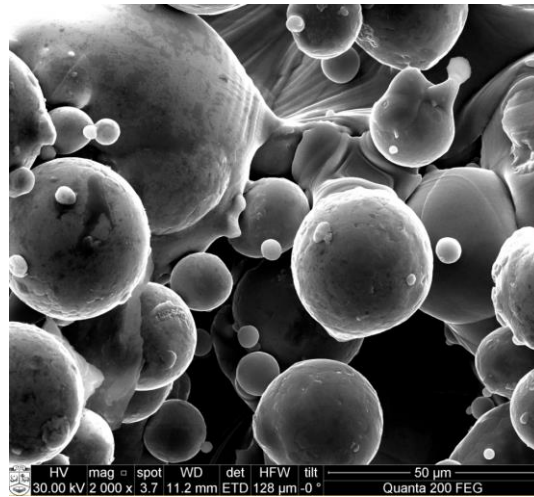
Lentelė 6. Eksperimentinių bandinių paviršiaus cheminė sudėtis po smėliavimo ir ėsdinimo rūgštinti

		Eksperimentinis bandinys, nr.			
		1, At %	2, At %	3, At %	4, At %
Elementai	O	43,5 %	44,0 %	43,0 %	42,6 %
	C	43,0 %	40,0 %	41,3 %	42,1 %
	Ti	7,0 %	8,1 %	9,7 %	9,6 %
	Al	2,0 %	2,0 %	3,1 %	1,9 %
	N	2,6 %	2,7 %	1,2 %	1,4 %
	Kiti	1,9 %	3,2 %	1,7 %	2,4 %
		100 %	100 %	100 %	100 %

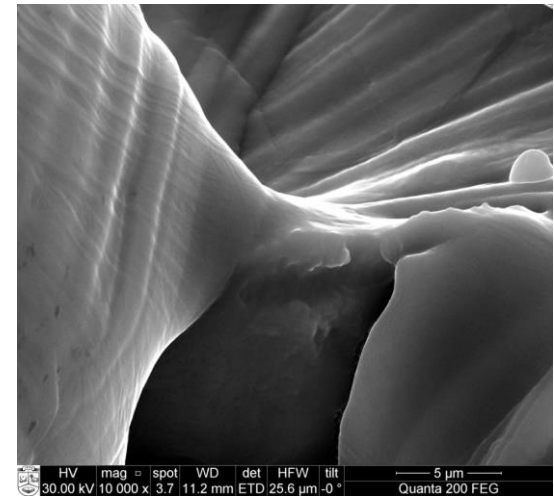
Išanalizavus mokslinėje literatūroje, analogiškais metodais apdirbtų paviršių cheminę sudėtį, pastebėta, kad anglies kiekis svyruoja nuo 23,92 % iki 60,66 %, deguonies nuo 26,79 % iki 52,75 %, titano nuo 8,06 % iki 25,47 %, aliuminio nuo 1,01 % iki 5,13 %, azoto nuo 0,21 % iki 1,36 %. Lyginant gautus XPS rezultatus, galima pastebėti, kad gautų elementų kiekybinės vertės patenka į intervalus, rastus mokslinėje literatūroje, todėl galima teigti, kad toks paviršius turėtų būti netoksiškas ir tinkamas, siekiant paspartinti osteointegracijos procesą [46, 50, 55, 62, 67].



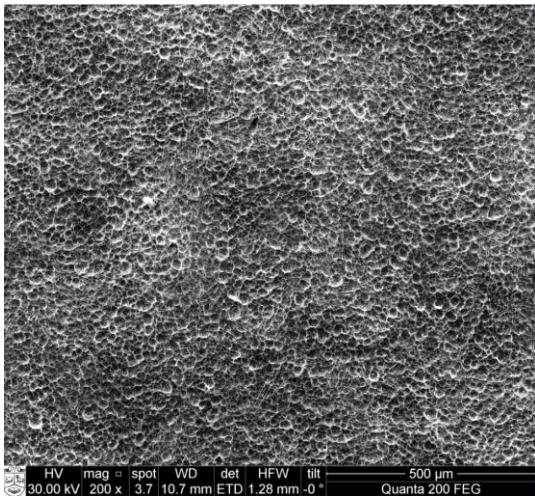
a)



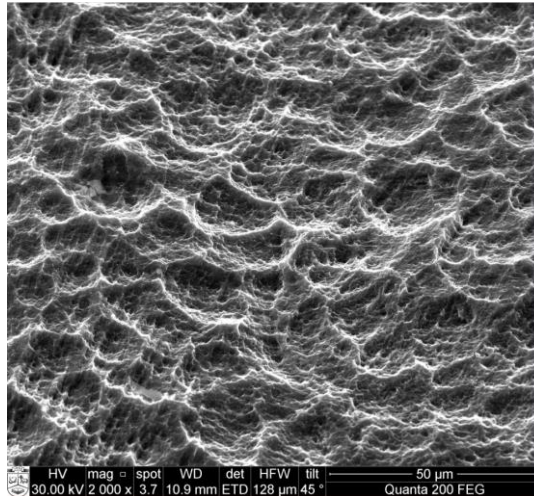
b)



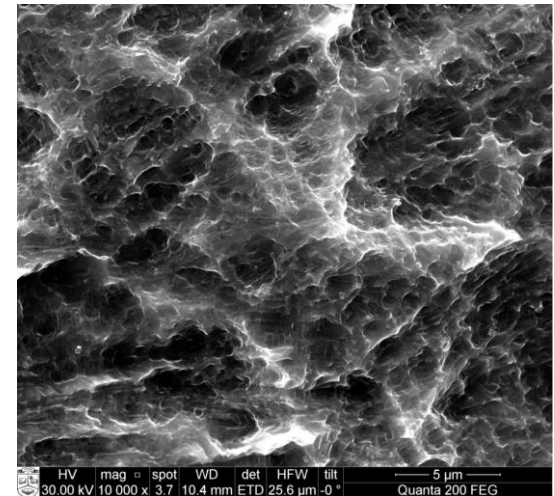
c)



d)

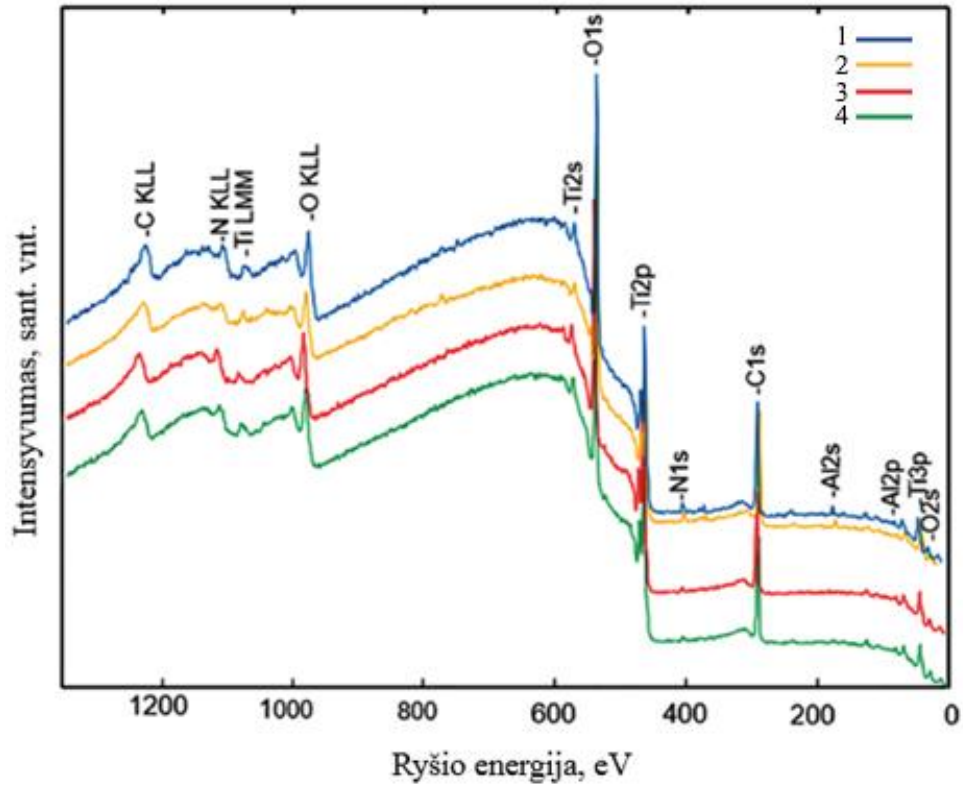


e)



f)

27 pav. Ti-6Al-4V lydinio SEM vaizdai; po DMLS spausdinimo: a) didinimas 200x; b) didinimas 2000x; c) didinimas 10 000x; po paviršiaus apdirbimo: d) didinimas 200x; e) didinimas 2000x; f) didinimas 10 000x.

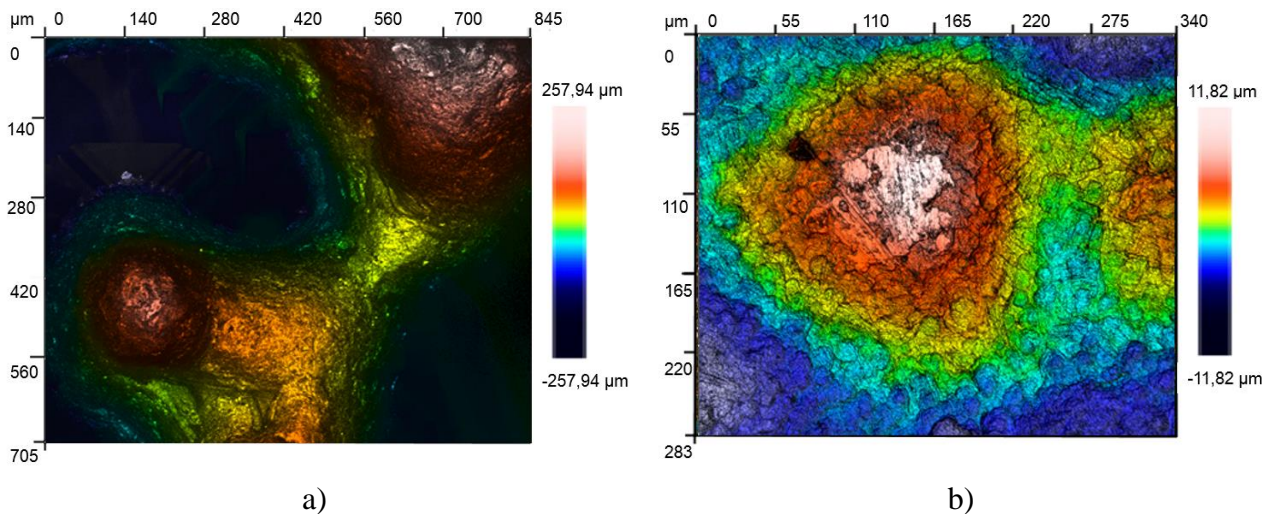


28 pav. Eksperimentinių bandinių XPS spektrai po smėliavimo ir ėsdinimo rūgštimi

3.2. II etapas

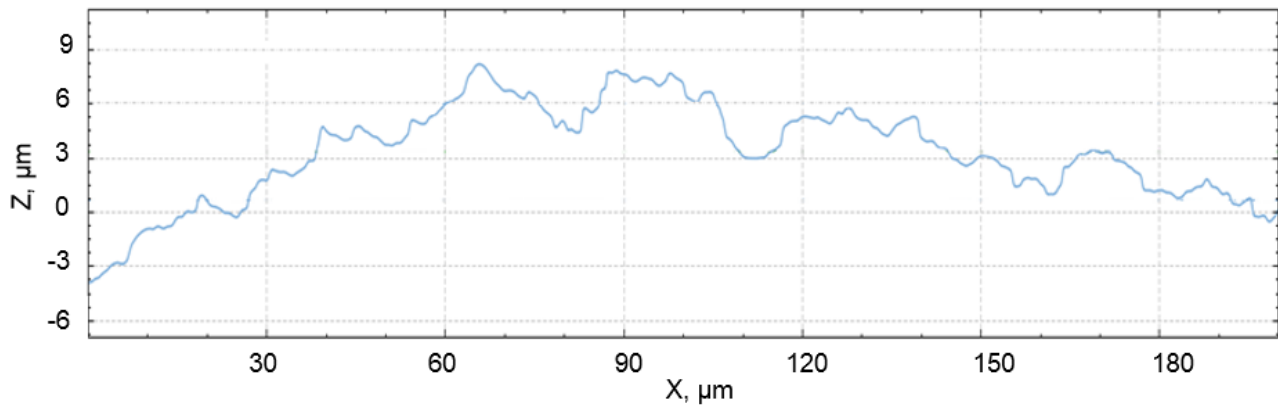
3.2.1. Trabekulinės struktūros paviršiaus topografija

Ištyrus trabekulinės struktūros paviršiaus topografiją po ėsdinimo rūgštimi naudojant optinį profilometrą ant bandinio paviršiaus nebuvo pastebėta po adityvios gamybos likusių Ti-6Al-4V lydinio granulių (žr. 29 pav. a). Siekiant įvertinti trabekulinės struktūros paviršiaus šiurkštumą buvo naudotas 50x didinimas stengiantis kuo labiau eliminuoti trabekulinės struktūros paviršiaus profilį, kad jis neįtakotų šiurkštumo parametro rezultatų (žr. 29 pav. b).



29 pav. Trabekulinės struktūros paviršiaus topografijos vaizdai po paviršiaus modifikavimo:
a) 20x didinimas; b) 50x didinimas

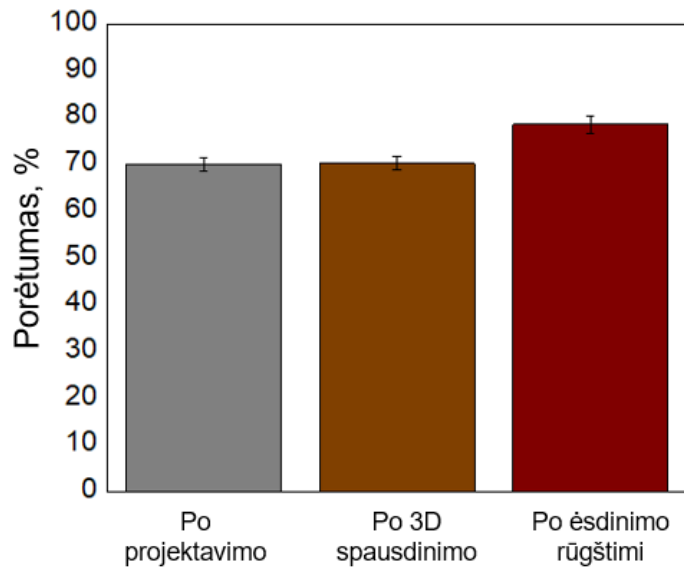
Atlikus penkių eksperimentinių bandinių paviršiaus analizę, nustatyta, kad trabekulinės struktūros paviršiaus parametras $S_a = (2,47 \pm 0,71) \mu\text{m}$. Lyginant šį paviršiaus šiurkštumą su mokslinėje literatūroje pateiktu odontologinių implantų šiurkštumu, kuris svyruoja nuo $0,11 \mu\text{m}$ iki $8,24 \mu\text{m}$, galima teigti, kad toks paviršiaus šiurkštumas turėtų paskatinti osteointegracijos procesą [2, 3, 44, 46, 48, 49, 53-57, 59-61, 64, 66, 67]. Išanalizavus trabekulinės struktūros paviršiaus profilį (žr. 30 pav.) galima teigti, kad susiformavo mikro- ir submikro- paviršiaus šiurkštumas.



30 pav. Trabekulinės struktūros paviršiaus profilis (50x didinimas)

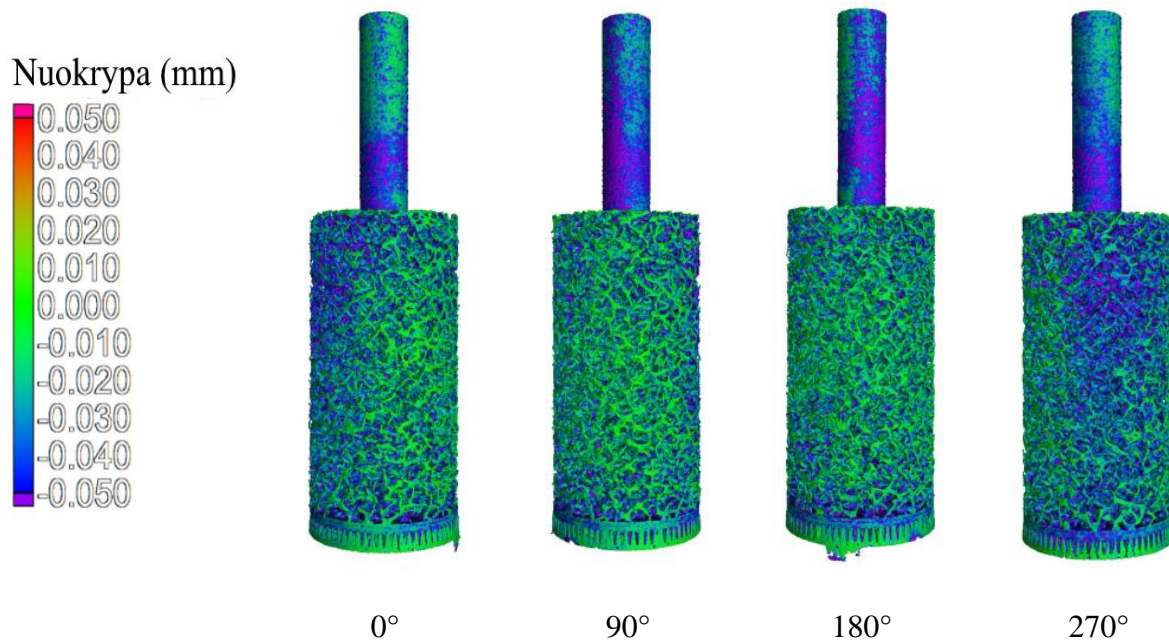
3.2.2. Trabekulinės struktūros porėtumo įvertinimas

Atlikus trabekulinės struktūros skenavimus naudojant pramoninį kompiuterinį tomografa, nustatytas trabekulinės struktūros porėtumo pokytis (žr. 31 pav.). Trabekulinės struktūros porėtumas analizuotas tris kartus: po projektavimo, po adityvios gamybos bei po paviršiaus apdirbimo. Atlikus skaičiavimus, nustatyta, kad po projektavimo trabekulinės struktūros porėtumas buvo lygus $(70,06 \pm 0,41) \%$, o po adityvios gamybos – $(70,27 \pm 0,54) \%$ (žr. 30 pav.). Palyginus gautus rezultatus, galima teigti, kad naudojant DMLS technologiją galima tiksliai pagaminti norimo porėtumo trabekulinę struktūrą. Po trabekulinės struktūros paviršiaus apdirbimo trabekulinės struktūros porėtumas padidėjo iki $(78,59 \pm 0,88) \%$. Išlaikant vienodus ėsdinimo rūgštimi parametrus, trabekulinės struktūros porėtumas vidutiniškai pakito apie 8 %. Mokslinėje literatūroje dažniausiai naudojamas trabekulinės struktūros porėtumas svyruoja nuo nuo 65 % iki 75 % [7, 8, 12-14]. Tačiau po trabekulinės struktūros ėsdinimo rūgštimi gautas porėtumas nepatenka į šį intervalą, todėl projektuojant trabekulinę struktūrą, reikia atsižvelgti į šį aspektą, siekiant po ėsdinimo rūgštimi gauti tinkamą porėtumą (apie 70 %).



31 pav. Trabekulinęs struktūros porėtumo pokytis

Siekiant įvertinti, kaip ęsdinimas rųgštimi paveikę trabekulinę struktūrą, atliktas eksperimentinių bandinių palyginimas tarp spausdintos trabekulinęs struktūros ir rųgštimi ęsdintos trabekulinęs struktūros (žr. 32 pav.). Iš gautų rezultatų matoma, kad po paviršiaus modifikavimo bandinio geometrija vidutiniškai sumažęjo apie 20 μm . Tačiau iš gauto palyginimo matoma, kad ęsdinimas rųgštimi nevienodai paveikę paviršių. Tam įtakos galęjo turėti tai, kad trabekulinęs struktūros paviršius po terminio apdirbimo buvo pasidengęs nevienodu TiO_2 dangos storiu [70].

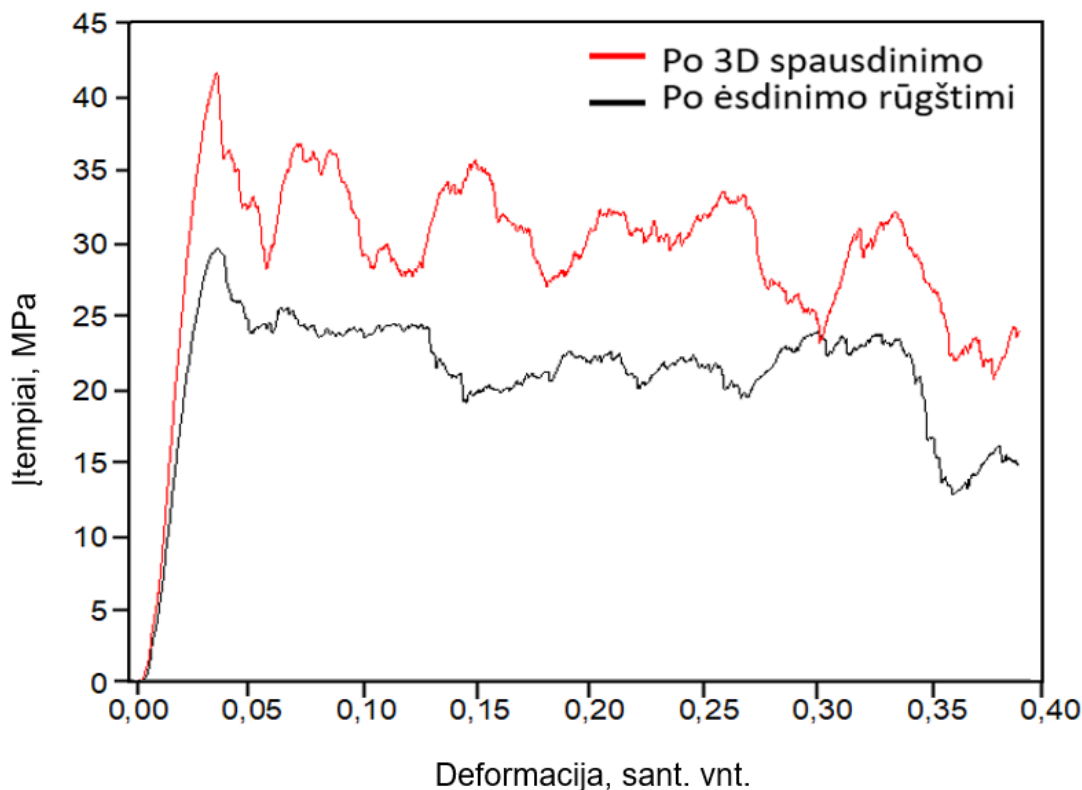


32 pav. Trabekulinęs struktūros bandinio geometrijos palyginimas. Analizės metu po trabekulinęs struktūros paviršiaus apdirbimo bandinys palygintas su tuo pačiu 3D spausdintu bandiniu

3.2.3. Trabekulinės struktūros mechaniniai gniuždymo tyrimai

Po 3D spausdinimo ir terminio apdirbimo atlikta trabekulinės struktūros mechaninių gniuždymo įtempių – deformacijų diagrama pateikta 33 pav. Iš šios diagramos matoma, kad trabekulinė struktūra gniuždymo metu trupa sluoksniais. Trabekulinės struktūros maksimali stiprumo riba gniuždant yra lygi $(40,81 \pm 0,86)$ MPa. Gniuždymo metu naudotos trabekulinės struktūros gniuždymo jėga yra lygi $(7,29 \pm 0,16)$ kN, tai reiškia, kad tokios geometrijos bandinys turėtų atlaikyti apie 729 kg svorį. Iš gautų įtempių – deformacijos diagramų nustatyta, kad tokių parametrų trabekulinės struktūros Jungo modulis yra lygus $(1,86 \pm 0,18)$ GPa.

Atlikus trabekulinės struktūros ėsdinimą rūgštimi nustatyta, kad trabekulinės struktūros stiprumo riba $(29,01 \pm 2,46)$ MPa, tuo tarpu Jungo modulis vidutiniškai sumažėjo iki $(1,56 \pm 0,26)$ GPa. Gautus rezultatus palyginus su mokslinėje literatūroje rastais rezultatais, nustatyta, kad dažniausiai trabekulinės struktūros Jungo modulis svyruoja nuo 0,01 GPa iki 30 GPa [7, 8, 12-14].



33 pav. Trabekulinės struktūros mechaninių įtempių – deformacijų diagrama

Tačiau, trabekulinės struktūra turėtų turėti didesnes mechanines savybes, nes ortopedinius implantus veikiančios apkrovos pasiskirsto implanto paviršiuje. Dėl šios priežasties, kuriamos trabekulinės struktūros mechaninės savybės turėtų būti panašesnės į kortikalinio kaulo, siekiant sumažinti implanto lūžimo tikimybę.

IŠVADOS

1. Atlikus mokslinės literatūros analizę nustatyta, kad dažniausiai naudojamas trabekulinės struktūros poros dydis yra 500 – 510 μm , sijos storis – 400 – 500 μm , porėtumas – 65 – 75 %. Vienas pagrindinių parametrų, nulemiančių trabekulinės struktūros mechanines savybes, yra struktūros celės geometrija bei sijos storis. Dažniausiai naudojamas ortopedinių implantų paviršiaus apdirbimo metodas – smėliavimas ir ėsdinimas rūgštimi. Ortopedinių implantų šiurkštumo R_a vertė sąlytyje su kauliniu audiniu svyruoja nuo 0,11 μm iki 8,24 μm .
2. Tyrimo metu nustatyta, kad siekiant suformuoti mikro- šiurkštumą optimalūs smėliavimo parametrai yra: dalelės – Al_2O_3 , dalelių dydis – *konstanta*, laikas – 60 s, kampas – 90° , slėgis – 6 bar bei smėliavimo pistoleto atstumas iki bandinio paviršiaus – *konstanta*. Siekiant ant mikro- šiurkštumo suformuoti submikro- šiurkštumą optimalūs ėsdinimo rūgštimi parametrai: rūgštys – HCl ir H_2SO_4 , rūgščių proporcija – *konstanta*, temperatūra – 60°C , laikas – 60 min.
3. Modifikavus adityvios gamybos būdu pagaminto Ti-6Al-4V lydinio paviršių buvo pašalintos nepilnai suulydytos Ti-6Al-4V lydinio granulės bei suformuotas mikro- ir submikro- paviršius su aštriomis duobėmis, grioveliais ir tarpusavyje sujungtomis ertmėmis. Modifikuoto Ti-6Al-4V lydinio paviršiaus šiurkštumo vertė S_a yra lygi $(1,92 \pm 0,21) \mu\text{m}$, o paviršiaus cheminę sudėtį įeina anglis, deguonis, titanas, aliuminis, natris.
4. Trabekulinės struktūros porėtumas padidėjo nuo $(70,27 \pm 0,54) \%$ iki $(78,59 \pm 0,88) \%$. Atliekant gniuždymo tyrimus nustatyta, kad trabekulinės struktūros stiprumo riba pakito nuo $(40,81 \pm 0,86) \text{MPa}$ iki $(29,01 \pm 2,46) \text{MPa}$, Jungo modulis nuo $(1,86 \pm 0,18) \text{GPa}$ iki $(1,56 \pm 0,26) \text{GPa}$.
5. Palyginus gautus rezultatus su moksline literatūra, nustatyta, kad modifikuojant trabekulinę struktūrą suformuotas paviršius turėtų skatinti ląstelių sukibimą, morfologiją, diferenciaciją, osteokonduktyvumą. Tačiau modifikuoto paviršiaus trabekulinė struktūra neatitinka literatūroje nustatyto porėtumo ir mechaninių savybių, todėl nerekomenduojama naudoti ortopedinių implantų gamyboje, kad būtų išvengta papildomų rizikų.

REKOMENDACIJOS

1. Įvertinus paviršiaus modifikavimo įtaką trabekulinės struktūros porėtumui, rekomenduojama projektuoti ir gaminti mažesnio porėtumo trabekulinę struktūrą, kad po paviršiaus apdirbimo būtų gautas mokslinėje literatūroje nurodytas optimalus trabekulinės struktūros porėtumas.
2. Siekiant padidinti trabekulinės struktūros porėtumą galima pakeisti celės formą, kurios mechaninės savybės būtų geresnės. Taip pat, trabekulinės struktūros mechanines savybes padidintų tvarkingas celių išsidėstymas (parametrinė struktūra).
3. Kadangi mokslinėje literatūroje teigiama, kad kaulas į trabekulinę struktūrą įaugą maksimaliai iki 5 mm, tai siekiant padidinti mechanines savybes galima projektuoti ir gaminti gradientinio porėtumo trabekulinę struktūrą. Tai reiškia, kad trabekulinės struktūros išorėje porėtumas būtų didesnis, o struktūros viduje būtų mažesnis.

KONFERENCIJOS

Šiame darbe pateikti bei su šiuo darbu susiję rezultatai buvo pristatyti trijose konferencijose:

- **Skirmantas Norkus**, Brigita Abakevičienė. „*Adityvinės gamybos technologija pagamintų odontologinių implantų paviršiaus modifikavimas*“. Matematikos ir gamtos mokslų konferencija 2018. Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva.
- **Skirmantas Norkus**, Brigita Abakevičienė. „*Improved Osseointegration by Surface Modification of 3D Printed Patient-Specific Implants*“. Life Sciences Baltics 2018. Litexpo, Vilnius, Lietuva.
- **Skirmantas Norkus**, Brigita Abakevičienė, Domantas Ozerenskis. „*DAE technology for additively manufactured Ti-6Al-4V scaffold: study of stimulated osseointegration*“. EAO Congress – European Association for osseointegration 2018. Viena, Austrija.

PADĖKA

Norėčiau padėkoti savo vadovei **doc. dr. Brigitai Abakevičienei** už pagalbą bei suteiktas galimybes vystyti šį tyrimą. Taip pat didelė padėka **UAB „Baltic Orthoservice“** įmonei už bandinių spausdinimą ir bendradarbiavimą tyrimo metu.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] L. Le Guéhennec, A. Soueidan, P. Layrolle, and Y. Amouriq, “Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration,” *Dent. Mater.*, vol. 23, no. 7, pp. 844–854, 2007.
- [2] R. Smeets *et al.*, “Impact of Dental Implant Surface Modifications on Osseointegration,” vol. 2016, 2016.
- [3] I. Yeo, “Reality of Dental Implant Surface Modification : A Short Literature Review,” pp. 114–119, 2014.
- [4] F. Rupp, L. Liang, J. Geis-gerstorfer, L. Scheideler, and F. Hüttig, “Surface characteristics of dental implants : A review,” *Dent. Mater.*, vol. 34, no. 1, pp. 40–57, 2017.
- [5] P. S. Patil and M. L. Bhongade, “Dental Implant Surface Modifications: A Review,” *IOSR J. Dent. Med. Sci. e-ISSN*, vol. 15, no. 10, pp. 132–141, 2016.
- [6] S. Gupta, V. Dahiya, and P. Shukla, “Surface topography of dental implants: A review,” *J. Dent. Implant.*, vol. 4, no. 1, p. 66, 2014.
- [7] S. Van Bael *et al.*, “The effect of pore geometry on the in vitro biological behavior of human periosteum-derived cells seeded on selective laser-melted Ti6Al4V bone scaffolds,” *Acta Biomater.*, vol. 8, no. 7, pp. 2824–2834, 2012.
- [8] W. Xue, B. V. Krishna, A. Bandyopadhyay, and S. Bose, “Processing and biocompatibility evaluation of laser processed porous titanium,” *Acta Biomater.*, vol. 3, no. 6, pp. 1007–1018, 2007.
- [9] E. F. Morgan, G. U. Unnikrisnan, and A. I. Hussein, “Bone Mechanical Properties in Healthy and Diseased States,” *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, vol. 20, no. 1, pp. 119–143, 2018.
- [10] J. F. Ganghoffer and I. Goda, “Micropolar Models of Trabecular Bone,” *Multiscale Biomech.*, pp. 263–316, 2018.
- [11] STANDARD HANDBOOK OF BIOMEDICAL ENGINEERING AND DESIGN, “Bone mechanics chapter,” no. March, pp. 13–35, 2015.
- [12] S. M. Ahmadi *et al.*, “Additively manufactured open-cell porous biomaterials made from six different space-filling unit cells: The mechanical and morphological properties,” *Materials (Basel)*, vol. 8, no. 4, pp. 1871–1896, 2015.
- [13] R. Goodall, W. van Grunsven, F. Claeysens, Z. Wally, and G. Reilly, “Porous Titanium for Dental Implant Applications,” *Metals (Basel)*, vol. 5, no. 4, pp. 1902–1920, 2015.
- [14] S. Zhou *et al.*, “Topological design and additive manufacturing of porous metals for bone scaffolds and orthopaedic implants: A review,” *Biomaterials*, vol. 83, pp. 127–141, 2016.

- [15] C. Weller, R. Kleer, and F. T. Piller, “Economic implications of 3D printing: Market structure models in light of additive manufacturing revisited,” *Int. J. Prod. Econ.*, vol. 164, pp. 43–56, 2015.
- [16] M. Whitaker, “The history of 3D printing in healthcare,” *Bull. R. Coll. Surg. Engl.*, vol. 96, no. 7, pp. 228–229, 2014.
- [17] K. V. Wong and A. Hernandez, “A Review of Additive Manufacturing,” *ISRN Mech. Eng.*, vol. 2012, pp. 1–10, 2012.
- [18] M. Vaezi, S. Chianraborta, B. Mellor, and S. Yang, “Multiple material additive manufacturing – Part 1: a review,” *Virtual Phys. Prototyp.*, vol. 8, no. 1, pp. 19–50, 2013.
- [19] D. J. Jeanmonod, Rebecca, K. et al. Suzuki, M. Hrabovsky, M. P. Mariana Furio Franco Bernardes, and Lilian Cristina Pereira and Daniel Junqueira Dorta, “An Overview of Densification, Microstructure and Mechanical Property of Additively Manufactured Ti-6Al-4V - Comparison among Selective Laser Melting, Electron Beam Melting, Laser Metal Deposition and Selective Laser Sintering, and with Conventional Powder,” *Intech open*, vol. 2, p. 64, 2018.
- [20] Q. Chen, G. Guillemot, C.-A. Gandin, and M. Bellet, “Finite element modeling of deposition of ceramic material during SLM additive manufacturing,” *MATEC Web Conf.*, vol. 80, p. 08001, 2016.
- [21] K. Thejane, S. Chikosha, and W. du Preez, “Characterisation and Monitoring of Ti6Al4V (Eli) Powder Used in Different Selective Laser Melting Systems,” *South African J. Ind. Eng.*, vol. 28, no. 3, pp. 161–171, 2017.
- [22] K. von der Mark and J. Park, “Engineering biocompatible implant surfaces,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, no. 3, pp. 327–381, 2012.
- [23] K. von der Mark and J. Park, “Engineering biocompatible implant surfaces: Part II: Cellular recognition of biomaterial surfaces: Lessons from cell–matrix interactions,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, no. 3, pp. 327–381, 2013.
- [24] M. A. Siegel, “Osseointegration?,” *Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol. Oral Radiol. Endod.*, vol. 88, no. 2, p. 113, 1999.
- [25] J. Pouilleau, D. Devilliers, F. Garrido, S. Durand-Vidal, and E. Mahé, “Structure and composition of passive titanium oxide films,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 47, no. 3, pp. 235–243, 1997.
- [26] X. Liu, S. Chen, J. K. H. Tsoi, and J. P. Matinlinna, “Binary titanium alloys as dental implant materials—a review,” *Regen. Biomater.*, no. September, pp. 315–323, 2017.
- [27] M. Saini, “Implant biomaterials: A comprehensive review,” *World J. Clin. Cases*, vol. 3, no. 1, p. 52, 2015.
- [28] M. S. Yufeng Zheng, “Nucleation Mechanisms of Refined Alpha Microstructure in Beta Titanium Alloys Dissertation,” *Ohio State Univ.*, vol. Graduate P, p. 236, 2013.
- [29] J. Y. Rho, R. B. Ashman, and C. H. Turner, “Young’s modulus of trabecular and cortical bone material: Ultrasonic and microtensile measurements,” *J. Biomech.*, vol. 26, no. 2, pp. 111–119, 1993.

- [30] R. Pederson, "Microstructure and Phase Transformation in Ti 6 4," 2002.
- [31] A. Ducato, L. Fratini, M. La Cascia, and G. Mazzola, *An Automated Visual Inspection System for the Classification of the Phases of Ti-6Al-4V Titanium Alloy*. 2013.
- [32] L. Lunde and M. Seiersten, *Offshore Applications For Titanium Alloys*. 2003.
- [33] "Why is Titanium Biocompatible?," *Adsorpt. J. Int. Adsorpt. Soc.*, vol. 11, no. 0981, p. 6597, 2012.
- [34] P. Nyamukamba, S. Zinya, H. Mungondori, R. Taziwa, and O. Okoh, "Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review," *Titan. Dioxide - Mater. a Sustain. Environ.*, 2018.
- [35] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, no. 5, pp. 53–229, 2003.
- [36] S. E. Eckert and S. Koka, "Osseointegrated dental implants," *Bionic Hum. Heal. Promot. People With Implant. Prosthet. Devices*, pp. 603–618, 2006.
- [37] A. McCabe and K. C. MacNamara, "Macrophages: Key regulators of steady-state and demand-adapted hematopoiesis," *Exp. Hematol.*, vol. 44, no. 4, pp. 213–222, 2016.
- [38] T. Wang, Z. Weng, X. Liu, K. W. K. Yeung, H. Pan, and S. Wu, "Controlled release and biocompatibility of polymer/titania nanotube array system on titanium implants," *Bioact. Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 44–50, 2017.
- [39] S.-W. Kim, D. M. Kim, K. Al-Hezaimi, M. Nevins, and A. Fateh, "Efficacy of Growth Factor in Promoting Early Osseointegration," *J. Oral Implantol.*, vol. 40, no. 5, pp. 543–548, 2014.
- [40] M. Wang and T. Tang, "Surface treatment strategies to combat implant-related infection from the beginning," *J. Orthop. Transl.*, no. September, pp. 1–13, 2018.
- [41] W. Orapiriyakul, P. S. Young, L. Damiaty, and P. M. Tsimbouri, "Antibacterial surface modification of titanium implants in orthopaedics," *J. Tissue Eng.*, vol. 9, 2018.
- [42] A. S. D. Al-radha, M. Sc, M. Glasgow, and P. D. Uk, "The influence of different acids etch on dental implants titanium surface," vol. 15, no. 8, pp. 87–91, 2016.
- [43] T. Albrektsson, M. B. Rosa, A. Wennerberg, C. E. Francischone, and H. O. Schwartz Filho, "The influence of surface treatment on the implant roughness pattern," *J. Appl. Oral Sci.*, vol. 20, no. 5, pp. 550–555, 2012.
- [44] M. Rong and H. Lu, "Comparison of early osseointegration between laser-treated / acid- etched and sandblasted / acid-etched titanium implant surfaces," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 2018.
- [45] K. Hung, Y. Lin, and H. Feng, "Nanomorphological Surface Characteristics and," 2017.
- [46] P. Mesquita *et al.*, "Surface Properties and Osteoblastic Cytocompatibility of Two Blasted and Acid-Etched Titanium Implant Systems with Distinct Microtopography," vol. 3, no. 1, pp. 1–11.
- [47] M. M. Bornstein, A. A. Jones, T. G. Wilson, and D. L. Cochran, "Bone apposition around two different sandblasted and acid-etched titanium implant surfaces : a histomorphometric study in

canine mandibles,” pp. 233–241, 2008.

- [48] M. T. Busra Balli, tuncay Dikici, “Enhancement and Characterization of Titanium Surface with Sandblasting and Acid Etching for Dental implant,” *Int. J. Mater. Metall. Eng.*, vol. 2015, no. 4, pp. 577–580, 2015.
- [49] R. G. Singh, “A comparative analysis of sandblasted and acid etched and polished titanium surface on enhancement of osteogenic potential : An in vitro study,” vol. 2, no. 1, pp. 2–5, 2012.
- [50] J. Guo, R. J. Padilla, W. Ambrose, I. J. De Kok, and L. F. Cooper, “The effect of hydrofluoric acid treatment of TiO₂ grit blasted titanium implants on adherent osteoblast gene expression in vitro and in vivo,” vol. 28, pp. 5418–5425, 2007.
- [51] S. Grassi *et al.*, “HISTOLOGIC EVALUATION OF HUMAN BONE,” vol. XXXIII, pp. 8–12, 2007.
- [52] G. Yang, F. He, and X. Yang, “Bone responses to titanium implants surface-roughened by sandblasted and double etched treatments in a rabbit,” pp. 516–524, 2008.
- [53] N. C. Gabriela Strnad *et al.*, “Corrosion rate of sand blasted and acid etched Ti-6Al-4V for dental implants,” *Sci. Direct*, vol. 19, pp. 909–915, 2015.
- [54] L. Ramaglia, G. Di Spigna, G. Capece, C. Sbordone, S. Salzano, and L. Postiglione, “Differentiation , apoptosis , and GM-CSF receptor expression of human gingival fibroblasts on a titanium surface treated by a dual acid-etched procedure,” pp. 2245–2253, 2015.
- [55] Z. Qu, X. Rausch-fan, M. Wieland, M. Matejka, and A. Schedle, “The initial attachment and subsequent behavior regulation of osteoblasts by dental implant surface modification,” pp. 7–9, 2007.
- [56] T. B. Gintaras Juodzbaly, Marija Saprogiene, Ann Wennerberg, “Titanium Dental Implant Surface Micromorphology Optimization,” *J. o.*, pp. 177–185, 2007.
- [57] B. R. Chrcanovic and M. D. Martins, “Study of the Influence of Acid Etching Treatments on the Superficial Characteristics of Ti,” vol. 17, no. 2, pp. 373–380, 2014.
- [58] N. Kim, S. Lee, J. Ryu, K. Choi, and J. Huh, “Effects of rhBMP-2 on Sandblasted and Acid Etched Titanium Implant Surfaces on Bone Regeneration and Osseointegration : Spilt-Mouth Designed Pilot Study,” vol. 2015, 2015.
- [59] W. Song, J. Heo, J. Lee, Y. Park, and Y. Kim, “Osseointegration of Magnesium-Incorporated Sand-Blasted Acid-Etched Implant in the Dog Mandible : Resonance Frequency Measurements and Histomorphometric Analysis,” pp. 191–199.
- [60] D. J. Fernandes, R. G. Marques, and C. N. Elias, “In fl uence of acid treatment on surface properties and in vivo performance of Ti6Al4V alloy for biomedical applications,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 2017.
- [61] T. J. G. Luca Gabbato, Emilio Arguello, Ignacio Sanz Martin, Charles E. Hawley, “Early Bone Healing Around 2 Different Experimental, HA Grit-Blasted, and Dual Acid-Etched Titanium Implant Surfaces. A Pilot Study in Rabbits,” *Implant Dent.*, vol. 21, no. 6, pp. 454–460, 2003.
- [62] L. Ramaglia, L. Postiglione, G. D. I. Spigna, G. Capece, S. Salzano, and G. Rossi,

- “Sandblasted-acid-etched titanium surface influences in vitro the biological behavior of SaOS-2 human osteoblast-like cells,” vol. 30, no. 2, pp. 183–192, 2011.
- [63] L. Sennerby, “Evaluation of a New Titanium-Zirconium Dental Implant : A Biomechanical and Histological,” pp. 538–545, 2010.
- [64] H. Chiang *et al.*, “Early bone response to machined , sandblasting acid etching (SLA) and novel surface-functionalization (SLAffinity) titanium implants: characterization , biomechanical analysis and histological evaluation in pigs,” pp. 397–405, 2015.
- [65] M. Nevins, D. D. S. S. Parma-benfenati, G. Mendoza-azpur, and E. Valdivia, “Clinical and Histologic Evaluations of Immediately Placed SLA Dental Implants,” 2018.
- [66] F. Homann, “Surface Alterations of Polished and Sandblasted and Acid-Etched Titanium Implants after Er : YAG , Carbon Dioxide , and Diode Laser Irradiation,” no. January, 2010.
- [67] S. Torrent, M. Punset, L. M. Delgado, and F. J. Gil, “Double acid etching treatment of dental implants for enhanced biological properties 1 2,” no. 17, 2018.
- [68] L. Liu, L. Song, G. Yang, S. Zhao, and F. He, “Fabrication , characterization , and biological assessment of multilayer DNA coatings on sandblasted-dual acid etched titanium surface,” pp. 300–310, 2011.
- [69] B. Kim, J. Seong, Y. Min, B. Choi, and J. Lee, “Mg ion implantation on SLA-treated titanium surface and its effects on the behavior of mesenchymal stem cell,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 33, no. 3, pp. 1554–1560, 2013.
- [70] K. Y. Hung, Y. C. Lin, and H. P. Feng, “The effects of acid etching on the nanomorphological surface characteristics and activation energy of titanium medical materials,” *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 10, 2017.
- [71] L. Ragelienė and D. Mickevičius, *Fizikinė chemija*. Vytauto didžiojo universitetas, 2011.
- [72] M. Eosint, “Technical Description EOSINT M 280 Technical description Technical Description EOSINT M 280,” no. December, pp. 1–33, 2010.
- [73] M. A. Sigitas Tamulevičius, “Medžiagų analizės metodai.pdf.” UAB “Vitae Litera” , 2007, p. 168.
- [74] I. P. Sigitas Tamulevičius, Giedrius Laukaitis, “Fizikiniai medžiagų tyrimo metodai.pdf.” Technologija, 2006, p. 213.
- [75] V. Universitetas and F. Fakultetas, “Rentgeno spinduliuotė [Interaktyvus],” 2012. Prieiga internete (žiūrėta 2019 03 26): http://web.vu.lt/ff/a.poskus/files/2012/12/Rentg_paskaitos.pdf.
- [76] P. A. Poškus, “Kietojo kūno elektronikos katedra Atomo ir branduolio fizikos laboratorija BETA DALELIŲ ENERGIJOS SPEKTRO MATAVIMAS MAGNETINIŲ SPEKTROMETRU [interaktyvus],” no. 12, 2013. Prieiga internete (žiūrėta 2019 03 26): http://web.vu.lt/ff/a.poskus/files/2014/09/Atomo_fizika.pdf
- [77] A. Cantatore and P. Muller, “Introduction to computed tomography Introduction Reconstruction Sampling,” pp. 1–71, 2011.

- [78] I. Manual, C. Surface, and R. Gauge, “TESA-rugosurf 20. Instruction Manual,” pp. 1–20.
- [79] C. Sahay and S. Ghosh, “Understanding surface quality: Beyond average roughness (Ra),” *ASEE Annu. Conf. Expo. Conf. Proc.*, vol. 2018–June, 2018.
- [80] R. J. Hocken, N. Chakraborty, and C. Brown, “NO CITE : Optical Metrology of Surfaces,” *CIRP Ann.*, vol. 54, no. 2, pp. 169–183, 2005.
- [81] N. S. Instrument, “Optical profilometer.pdf.” [Interaktyvus]. Nano Science Instrument. Prieiga internete (žiūrėta 2019 03 29): <https://www.sensofar.com/wp-content/uploads/2016/04/Brochure-S-lynx-v6-EN-web.pdf>
- [82] Olympus, “Roughness (3D) parameter.pdf.” Olympus. Prieiga internete (žiūrėta 2019 03 39): https://www.olympus-ims.com/en/knowledge/metrology/roughness/3d_parameter/.
- [83] “Mechanical Properties of Engineering [Interaktyvus].” Prieiga internete (žiūrėta 2019 05 02): <http://www.bu.edu.eg/portal/uploads/Engineering,%20Shoubra/Civil%20Engineering/2469/crs-6270/Files/MECHANICAL%20PROPERTIES.pdf>”
- [84] Z. A. Mierzejewska, R. Hudák, and J. Sidun, “Mechanical properties and microstructure of DMLS Ti6Al4V alloy dedicated to biomedical applications,” *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 1, 2019.
- [85] S. Liu and Y. C. Shin, “Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: A review,” *Mater. Des.*, vol. 164, p. 107552, 2019.
- [86] R. L. Sammons, N. Lumbikanonda, M. Gross, and P. Cantzler, “Comparison of osteoblast spreading on microstructured dental implant surfaces and cell behaviour in an explant model of osseointegration: A scanning electron microscopic study,” *Clin. Oral Implants Res.*, vol. 16, no. 6, pp. 657–666, 2005.
- [87] X. Zhang *et al.*, “Comparison of early osseointegration between laser-treated/acid-etched and sandblasted/acid-etched titanium implant surfaces,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 29, no. 4, 2018.