

Szegedi Tudományegyetem TTIK

Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

**Titán fogászati implantátumanyag felületi morfológiai módosítása
lézeres besugárzással**

Készítette: Szénási Ráhel

Fizika BSc szakos hallgató

Témavezető: Dr. Hopp Béla

Tudományos tanácsadó

SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

Szeged

2012. 04. 15.

Tartalmi összefoglaló

A fogászati implantológia története nagyon régre nyúlik vissza, hiszen már az ókori egyiptomiak is végeztek könnyen megmunkálható fémekből fogbeültetést. Napjainkra ezek helyét átvették az ún. biokompatibilis, azaz az emberi szervezet számára nem idegen anyagok, mint például a tiszta ötvöztlen titán. Magyarországon 40 éve indult igazi fejlődésnek ez a terület, s jelenleg a sikeres műtétek aránya közel 100%.

A technika kellemetlen velejárója, hogy az implantátumok beépülése 3-6 hónapot vesz igénybe. Éppen ezért feladatom az volt, hogy lézeres besugárzással olyan morfológiát alakítsak ki a minták felületén, mely elősegíti, meggyorsítja a releváns sejtek megtapadását, lehetővé téve ezen időszak lényeges mértékű rövidítését, ezzel is javítva a beteg komfortérzetét. A felületmódosítási kísérleteimet 248 nm-es KrF és 532 nm-es Nd:YAG lézerrel végeztem. A morfológiai vizsgálatokra pásztázó elektron mikroszkópot és atomi erő mikroszkópot használtam. A felület kvantitatív jellemzéséhez a szakirodalomban elfogadott *Ra* érdességi paraméter értékeket számítottam ki. A Nd:YAG lézerrel kezelt mintákon végbemenő fizikai folyamatok értelmezéséhez egy egyszerű modell alapján termális számításokat is végeztem.

A lézerrel kezelt mintákat az SZTE-FOK munkatársai biológiai teszteknek vetették alá, melyek előzetes eredményei alapján a kitűzött célt, azaz hogy a beépülés idejét csökkenteni tudjuk ilyen módon, sikerült elérni.

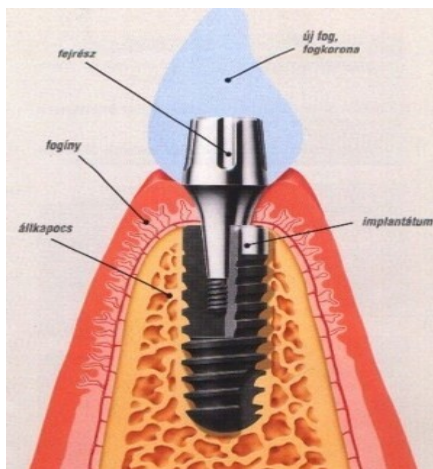
Tartalomjegyzék

Tartalmi összefoglaló.....	1
Tartalomjegyzék.....	2
I. Bevezetés.....	3
I.1. Implantológia.....	3
I.2. Szemcseszórt felület.....	4
I.3. Lézeres abláció.....	5
I.3.1. Abláció modellezése.....	5
II. Célkitűzés.....	8
III. Kísérleti elrendezés.....	9
IV. Eredmények.....	11
IV.1. SEM felvételek.....	11
IV.2. Atomi erő mikroszkóppal (AFM) végzett mérések.....	15
IV.3. Anyagösszetétel vizsgálat.....	17
IV.4. A Nd:YAG lézerrel kezelt mintákon lejátszódó folyamatok modellezése.....	27
V. Biológiai tesztek.....	32
VI. Összefoglaló.....	34
Köszönetnyilvánítás.....	35
Felhasznált irodalom.....	36

I. Bevezetés

I.1. Implantológia

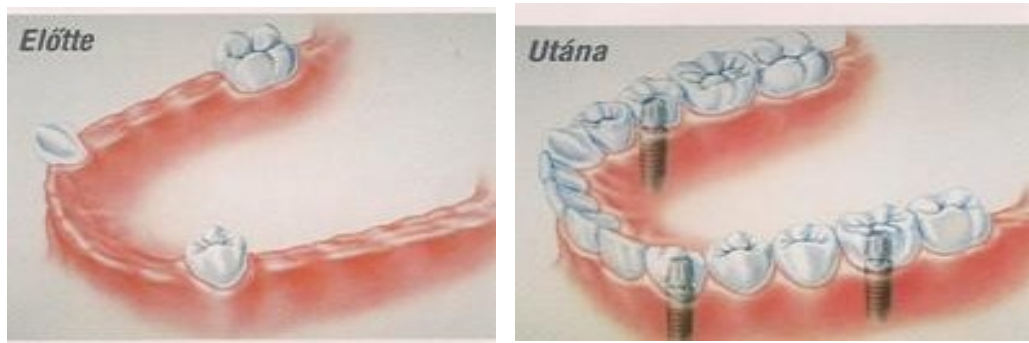
Az implantálás (beültetés) folyamata a fogászatban hosszú múltra tekint vissza. Már időszámításunk előtt az egyiptomiak és a kínaiak is alkalmaztak pótlásokat olyan fémekből, melyeket könnyen lehetett munkálni. Napjainkra az arany helyét átvette a porcelán, a titán, s egyre inkább - a fémérzékenyek igényeinek figyelembevételével - a cirkónium-dioxid. Századunkban a kezelés első lépéseként az állkapocs csontszövetébe titánból – ún. biokompatibilis anyagból, azaz ami biztosítja a fiziológiás kapcsolatot a beültetett anyag és a szövet között – készült implantátumot helyeznek be egy egyszerű sebészeti bemetszést, s lebenyképzést követően. A lezárást a nyálkahártya összevarrásával oldják meg, mely megóvjá a sebet a terheléstől lehetővé téve a gyorsabb gyógyulást a beavatkozás helyén. Az implantátum beépüléséhez 3-6 hónap szükséges, csak ezután csavarható bele a felépítmény, amelyen majd a fogpótlás rögzül.



1. ábra: Egy implantátummal készült fogpótlás ábrája [1]

Ma már a fogpótlások e módja könnyen tervezhető a megfelelő számítógépes programok segítségével, így amellet, hogy a páciens „visszanyerheti” régi fogai erejét, még esztétikailag is kifogástalan eredményt érhetnek el a kezelés végére. Egyszerre több beültetés is végezhető, ekkor a helyi érzéstelenítés helyett javasolt az altatás. Egy-egy fog hiánya is kezelhető, de egy implantátum több fogkoronát is „viselhet”. Kiváló alátámasztást jelenthet a kivehető fogsoroknak is. Az sem jelent problémát, ha valakinek nincs elegendő mennyiségű csontszöve, mert ez csontpótlással vagy – a ma már rutinműtétnek számító – arcüreg-

emeléssel megoldható [1].



2. ábra: Fogpótlás előtt (balra) és fogpótlás után több fog hiánya esetén [1]

I.2. Szemcseszórt felület

A magyar fogászati implantológia több mint 40 éve indult igazi fejlődésnek [2]. A kezdeti sikertelenségek fő oka az volt, hogy a felület kezeléséhez használt anyagot a szervezet idegen testként érzékelte, s ezért kilökte magából. Lehetséges megoldásként egy német kutatócsoport ötlete alapján itthon is alkalmazni kezdték az ún. biokerámiákat implantátum anyagként, melyek egyike a magas tömörségű alumínium-oxid volt. A már itthon fejlesztett implantátumokkal az első beültetést 1983 márciusában végezte prof. Dr. Vajdovich István a Szentesi Megyei Kórházban. Az ezt követő műtétek 92%-os sikerességgel váltak be. A biokerámia anyagok különböző ásványok és kerámia-oxidok (mint például az alumínium-oxid) kombinációjából nyerhető [3]. Ezen ásványok főként piroelektomos tulajdonsággal rendelkeznek. A biokerámiát végül úgy nyerik, hogy ezen anyagokat magas hőmérsékleten egybeolvasztják. Fő jellemzőjük, hogy a távoli infravörösben jól abszorbeálnak és emittálnak, továbbá az alumínium-oxid kiváló bioinert anyag is.

A '80-as évek közepétől viszont a tiszta ötvözetlen titán került előtérbe. Ezen speciális felszíni mikrostruktúrát alakítottak ki, melyben fontos szerepet játszik a szemcseszórás technikája, mely után már 97%-os lett a sikeres műtétek aránya. Az implantátumok szemcseszórásához az alumínium-oxidot használják. A technika a homokszórás egy továbbfejlesztése, és kezdi átvenni a gyártási folyamatokban a vezetőszerepet. A szemcseszórás egy olyan technológiai eljárás, melynek során nagy nyomású levegővel anyagszemcséket kevernek, és ezzel a sugárral szórátják a munkadarabot [4]. A szemcseszórás előnye a korábbi technikákhoz képest, hogy gyorsabban végezhető el vele a

munka, olcsóbb, továbbá sokkal hatásosabb eredményt ad [5]. Különböző méretű szemcsék alkalmazhatók, így változatos felületeket lehet kialakítani. Általában rozsdátlanításra, tisztításra használják. Fogászati implantátumok esetén alumínium-oxiddal érdesítik a felületet, s a szemcseszórás követően savazási eljárásnak vetik alá a beültetendő anyagot. Ilyen például a Bio Implant Technology által forgalmazott, SDStm - azaz szemcseszórt - felületkezeléssel ellátott EasyBIT implantátuma, melyen a szemcsék kiemelkedési pontjainak távolsága 10-35 mikron közötti, a savmaratás pedig 1-3 mikronos pórusokat eredményez [6]. A fémre érzékenyek érdekében az alumínium-oxid mellett jelenleg is kutatások folynak más bioinert anyagok alkalmazhatóságával kapcsolatban, ilyen például a cirkónium-dioxid biokerámia implantátum.

1.3. Lézeres abláció

Az abláció jelensége tulajdonképpen a következő módon fogalmazható meg a legegyszerűbben. Valamely mintát lézerrel besugározva, a megvilágított felület egy bizonyos mélységig kirobban a hordozó tömbből. A maratási gödrök a mikroszkópos felvételek tanúsága szerint tiszta és éles pereműek.

Az abláció jellemezhető az ún. küszöb-energiasűrűséggel (F_k). Ez az érték azt jelzi, hogy egy bizonyos energiasűrűség alatt az első impulzusra még nem indul meg az abláció. Ez a küszöb főleg a céltárgy adott hullámhosszhoz tartozó abszorpciós együtthatójától (α) függ.

Fontos megjegyezni, hogy az ablálás során a lézersugár abszorpciója a besugárzott minta hőmérsékletének növekedését okozza. Ez F_k alatt arányos az F alkalmazott energiasűrűséggel, felette pedig az F növekedésénél lassabban nő.

A maratási folyamat gyors kezdete és a nagy kilövellési sebesség egy anyagfelhőt, ún. plume-ot hoz létre. Kimutatták, hogy bizonyos anyagok ablációjakor ez árnyékot vetve gyengíti a felületre beeső lézersugárzást, akadályozva ezzel a további abláció folyamatát [7].

1.3.1. Abláció modellezése

A fémek és fémszerű anyagok ablációját többen vizsgálták. Ezen vizsgálatok közül N. M. Bulgakova és A. V. Bulgakov részletes cikke alapján foglalom össze a legfontosabb paramétereket és összefüggéseket, amivel a fémek ablációja jellemezhető. Ők vizsgálatukat

három anyagra terjesztették ki: grafit (C), nióbbium (Nb) és ittrium-barium-réz-oxid ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$). A fémeknél és a fémszerű anyagoknál alapvetően háromféle mechanizmust különíthetünk el a termális folyamatokat tekintve. Ezek a (i) normál párolgás, (ii) normál forrás és a (iii) robbanásszerű forrás vagy más néven fázisrobbanás. Vizsgálataik ns-os lézerimpulzusokra terjedtek ki, de eredményeiket összevetették a μs -os impulzusokra megállapítottakkal is. A ns-os lézerimpulzusoknál, ha a normál párolgás az uralkodó, út nyílik a fázisrobbanáshoz a növekvő energiasűrűséggel, amennyiben a besugárzott anyag eléri a termodinamikai kritikus pontot.

Az időfüggő hőmérséklet-eloszlás az alábbi összefüggéssel írható le:

$$c_p \rho \left(\frac{\partial T}{\partial t} - u(t) \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \lambda \frac{\partial T}{\partial z} + [1 - R(T_s)] \alpha_b I(t) e^{-\alpha_b z}, \quad (1)$$

ahol ρ a sűrűség, c_p a fajhő, λ a hővezetési együttható, $u(t)$ a tágulás sebessége, α_b az abszorpciós koefficiens és $R(T_s)$ a reflexiós koefficiens, ami függ a felszín hőmérsékletétől.

Érdekes jelenség, hogy az energiasűrűség növelésével az ablációs ráta telítődik a grafitra és az $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -ra, míg nióbbiumnál ez a telítés nem jelentkezik. A telítődés oka lehet, hogy az impulzuslézeres ablálás (PLA) által keltett plazma plume árnyékolja az ablált felszínt. További érdekes jelenség volt, hogy alacsony energiasűrűségeknél a felszín hőmérsékletének növekedése folytatódik a lézerbesugárzás maximumát követően is. Ez azt jelenti, hogy a maximális párolgási arány a lézerimpulzushoz képest késik. Megfigyelték továbbá azt is, hogy minél nagyobb az energiasűrűség, annál nagyobb az eltávolított tömeg is, így a felszín hőmérséklete (T_s) hamarabb éri el a csúcsát a bejövő impulzus maximumához képest a plazma abszorpciója miatt (az impulzus intenzitása ezzel egyidejűleg lecsökken). Továbbá a plazma elnyelőképességét meghatározza az ablált anyag ionizációs energiája is, azaz minél kisebb az ionizációs potenciál, annál nagyobb az ionizáció foka.

Vizsgálták fémek esetén a felszín alatti melegítés mértékét is, azaz, hogy az anyag hőmérsékletének maximuma a felszínen vagy az alatt alakul ki. Arra a következtetésre jutottak, hogy a felszín alatti melegítés mértéke kisebb, mint μs -os impulzusoknál fém céltárgyak esetén. Azonban ez a jelenség az ő vizsgálatuk során is megfigyelhető volt a grafit és az $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ esetén.

Ezen vizsgálati tapasztalatok alapján megállapították, hogy a lézerimpulzus alatt a hőmérséklet térbeli eloszlása az anyagban a következő folyamatok szuperpozíciójának

eredménye:

(i) a lézereenergia abszorpciója miatti melegedés,

(ii) a felszín párolgása miatti hűlés

(iii) a hővezetés miatti hűlés.

A Beer-Lambert-törvény alapján tudjuk, hogy minél nagyobb egy anyag abszorpció együtthatója, annál kisebb a behatolási mélység, mivel a kettő között a következő összefüggés áll fenn:

$$l = \frac{1}{\alpha} \quad (2)$$

Normál párolgás esetén a táulás sebességéből meghatározható a hőmérsékleti gradiens:

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial z}_{z=0} = L u(t) \quad (3)$$

ahol L a látens hő. Ez alapján mondható, hogy minél nagyobb a táulás sebessége, annál valószínűbb a felszín alatti melegítés. A nióbium abszorpció együtthatója nagy, így nincs vagy csak elhanyagolható mértékű felszín alatti melegítést lehetne mérni, ráadásul a párolgási sebessége is kicsi, ezért hűlni sem tud olyan mértékben, mint a másik két anyag.

A hőmérséklet kiegyenlítődés arányát a távolság függvényében a diffúziós együttható határozza meg:

$$D = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (4)$$

Minél nagyobb a D , annál hamarabb "simul el" a felszín alatti melegítés, azaz

$$\Delta T = T_{max} - T_s \quad (5)$$

minimális, talán észre sem vehető [8].

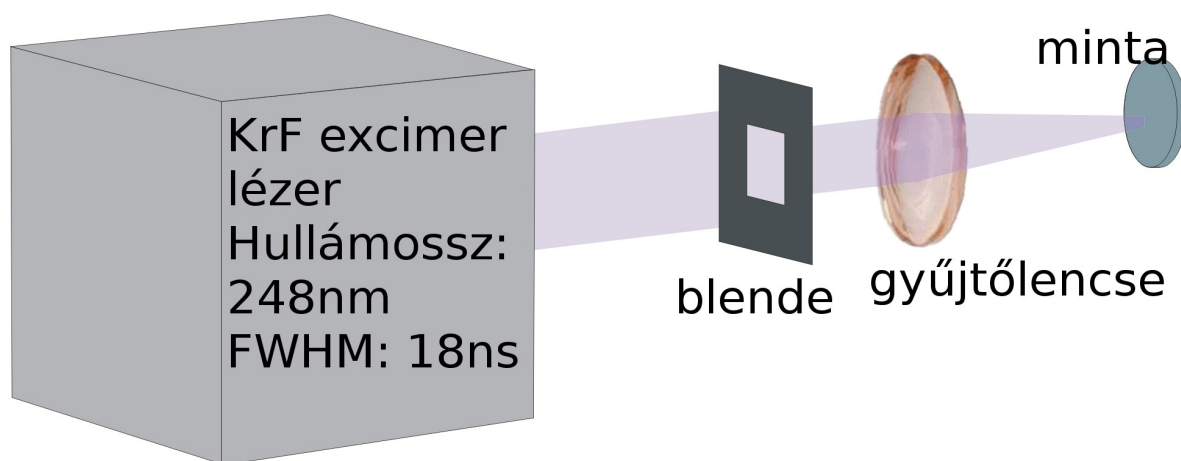
II. Célkitűzés

Már 40 éve dolgoznak a megfelelő felület kialakításán ahhoz, hogy az állkapocsszövetben megtapadhassanak az implantátumok. A technika fejlődése révén ez alatt az idő alatt a teljesen eredménytelen beavatkozásoktól jutottunk el napjaink magas rátájáig, de a beavatkozás sikerességének még nincs itt a végső határa. A jelenleg legfejlettebb implantátumok beépülési aránya a 98 %-ot érte el eddig.

A kutatás célja, hogy a szemcseszórt, s savazási eljárásnak alávetett titánfelületen lézeres ablálás segítségével olyan érdesség alakuljon ki, ami végül az állkapocscsontsejtek 100%-os megközelítő megtapadási arányát eredményezi, a jelenlegi 3-6 hónapos szervezetbe való beépülési folyamat helyett lényegesen gyorsabban. Ennek érdekében két hullámhosszon kezeltem a mintákat és az így kialakult felületi struktúrát elektronmikroszkópos felvételek, atomi erő mikroszkóp által készített érdességi mutatók és anyagösszetételi elemzések segítségével vizsgáltam.

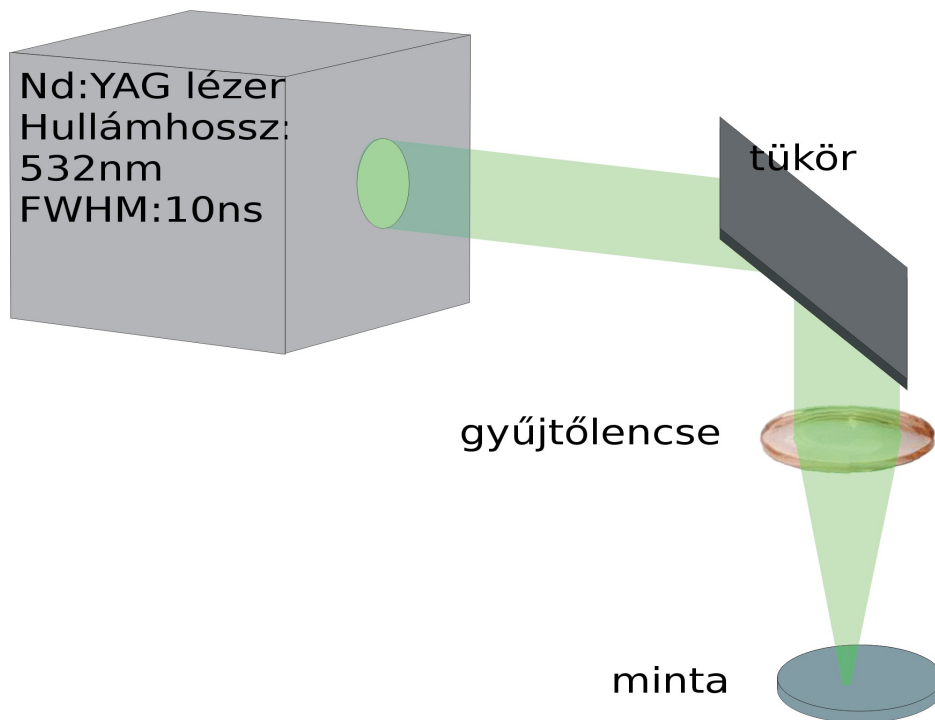
III. Kísérleti elrendezés

A minták megmunkálását az alább látható két elrendezésben végeztem. Az alkalmazott energiasűrűségek különbözőek voltak, melyeket megelőző kísérletek során választottunk ki. A választás alapja a megrendelő által várt struktúra volt, az ennek eléréséhez szükséges paramétereket tekintettük optimális értékeknek. A foltméreteket a lehető legnagyobbra választottuk, hogy a szemcseszórt titán céltárgy felülete minél kevesebb foltal lefedhető legyen, ezzel is azt a célt szolgálva, hogy a teljes kezelendő területen a lehető legazonosabb morfológiát alakítsuk ki. Erre azért volt szükség, mert a biológiai tesztek a platekbe helyezve végzik, melyekben egy-egy lyuk mérete pontosan a megmunkált korongok méretével azonos, s ezek teljes felszínén ellenőrzik a sejtek szaporodását. A megmunkált minta 9 mm átmérőjű és 1,5 mm vastagságú volt.



3. ábra: A KrF excimer lézeres felületkezelés elrendezésének sematikus ábrája

A 3. ábra szerinti elrendezésben alkalmazott energiasűrűség $F = 0,4 \text{ J/cm}^2$ volt. A céltárgyat 7-8 foltal fedtem le, egy-egy folt mérete $0,1 \text{ cm}^2$ volt. Az alkalmazott hullámhossz 248 nm volt. A felületkezelést foltonként 2000 impulzussal végeztem.



4. ábra: A Nd:YAG lézeres felületkezelés elrendezésének sematikus ábrája

A 4. ábra szerinti elrendezésben alkalmazott energiasűrűség $1,31 \text{ J/cm}^2$ volt. A céltárgyat 15-17 folttal fedtem le, egy-egy folt mérete $0,0626 \text{ cm}^2$ volt. Az alkalmazott hullámhossz 532 nm volt. A felületkezelést foltonként 200 impulzussal végeztem.



5. ábra: A Nd:YAG lézerrel (balra) és a KrF excimer lézerre (jobbra) kezelt minták

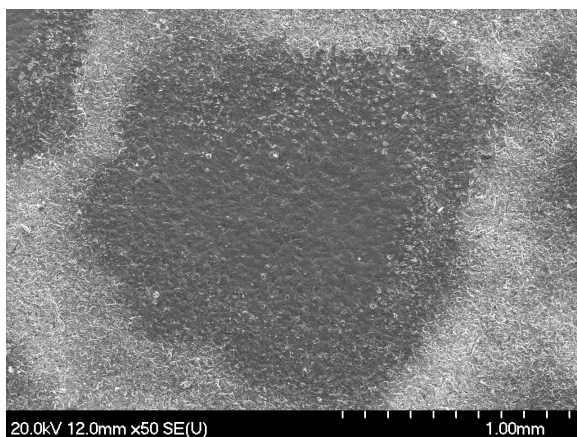
A minták által elnyelt energiára vonatkozóan közelítő számítások - a hosszabb hullámhosszú lézer esetére - *A Nd:YAG lézerrel kezelt mintákon lejátszódó folyamatok modellezése* c. fejezetben találhatók.

IV. Eredmények

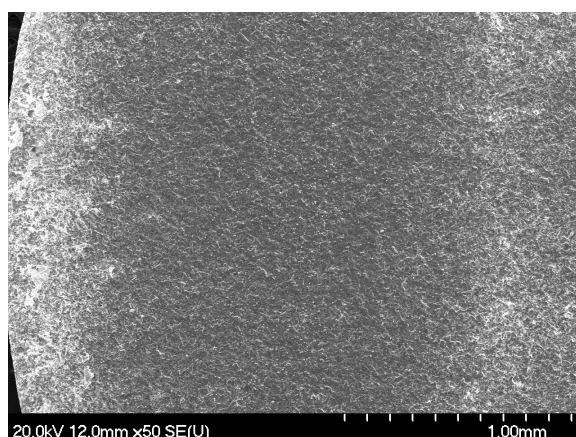
A kiértékelés során három különböző felületű mintán végeztem méréseket. Az első az eredeti (referencia), még kezeletlen szemcseszórt, a második a KrF excimer lézer 248 nm-es, a harmadik pedig az Nd-YAG lézer 532 nm-es hullámhosszán kezelt felület. Objektív következtetések levonásához háromféle vizsgálatnak vetettem alá ezeket. Az alábbiakban ezen metódusokat, s azok eredményeit fejtem ki részletesen.

IV.1. SEM felvételek

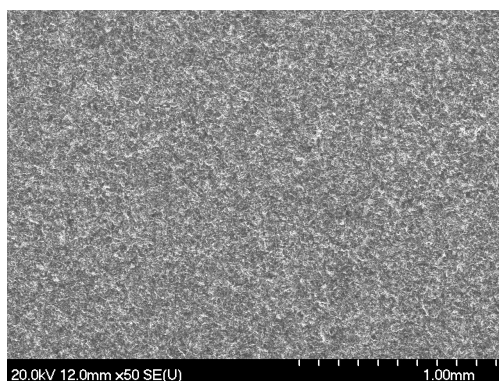
A felvételek elkészítéséhez pásztázó elektronmikroszkópot (típus: Hitachi S4700) használtam. Ahogy már fentebb említettem, háromféle mintát vizsgáltam. Mindegyikről készült 50-szeres, 500-szoros, 1000-szeres és 2000-szeres nagyítású felvétel, mindegyik esetben másodlagos elektron (SE) és visszaszóródó elektron (BSE) üzemmódban is.



6. ábra: Nd:YAG lézerrel kezelt (50x, SE)

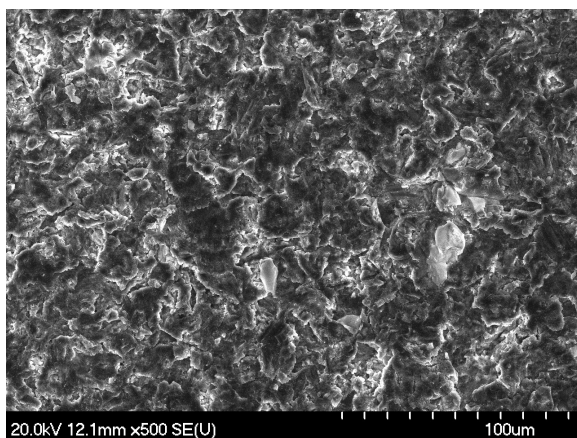


7. ábra: KrF excimer lézerrel kezelt (50x,SE)

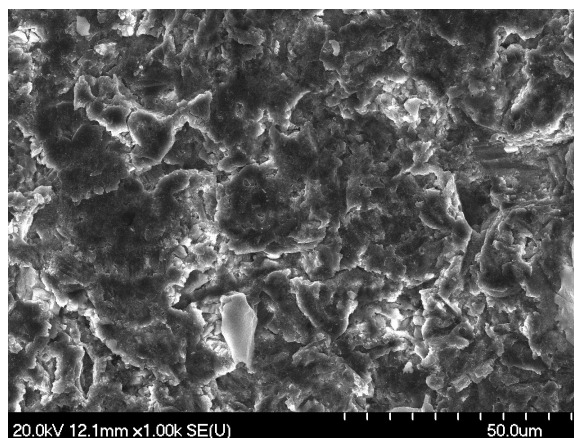


8. ábra: Kezeletlen (referencia) felület (50x, SE)

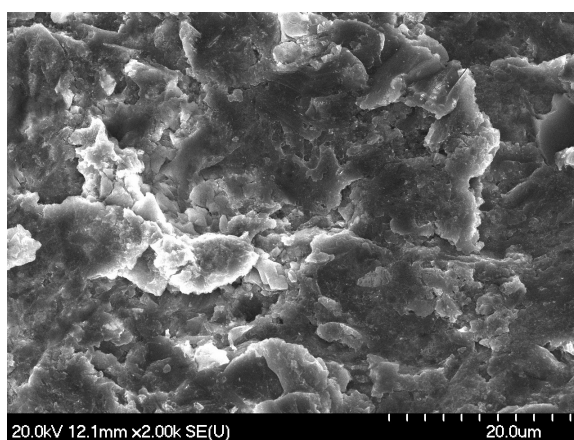
Először a kezeletlen mintát vizsgáltam. Jól látható a képeken, hogy a szemcseszórás és a savmaratás igen érdes felületet eredményez, nagy szemcsékkel (lásd 9-11. ábra). A feladatom az volt, hogy ezeket az éles szélű, durva szemcséket lesimítsam úgy, hogy közben az érdeségen nagy mértékben nem változtatok. Ennek oka, hogy ez az érdeség a korábbi kísérletek alapján kedvező a csontsejtek számára, ugyanakkor az éles szélek gátolják összekapcsolódásukat.



9. ábra: Kezeletlen felület (500x, SE)

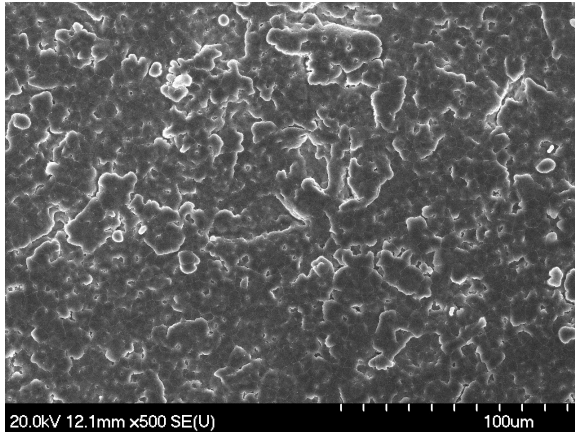


10. ábra: Kezeletlen felület (1000x, SE)

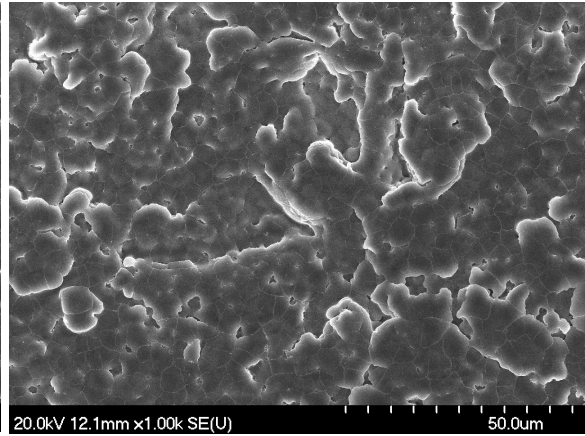


11. ábra: 25°-ban döntött kezeletlen felület (2000x, SE)

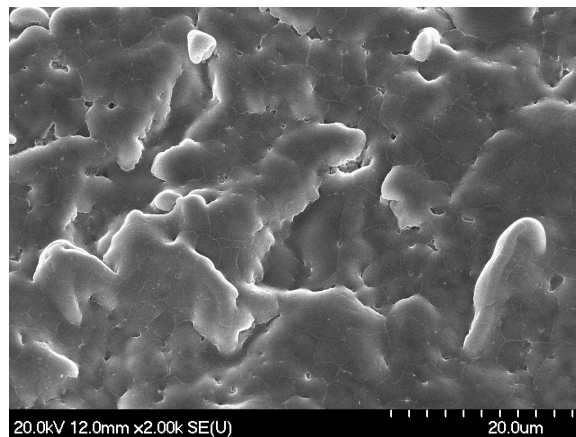
A kitűzött célt, a felvételeket látva, a KrF excimer lézerrel kezelt mintákon sikerrel el is értem, de ennek egyértelmű megállapításához még további vizsgálatokat is kellett végeznem, amiket a későbbi fejezetekben fogok tárgyalni. A 12-13. ábrán jól látható, hogy az addig éles, durva élek lekerekedtek, a döntött mintáról készült 14. ábrán pedig láthatólag az érdeség nem változott nagy mértékben.



12. ábra: KrF lézerrel kezelt (500x, SE)

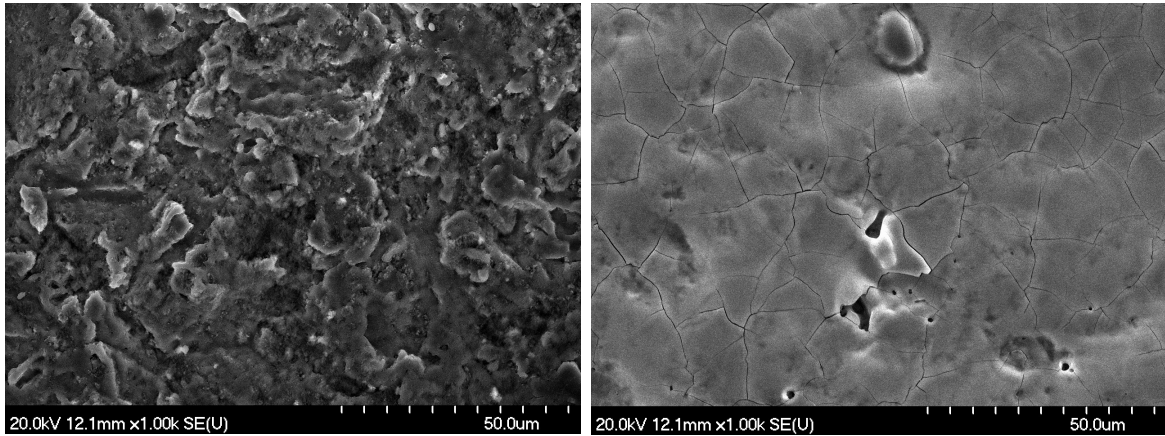


13. ábra: KrF lézerrel kezelt (1000x, SE)

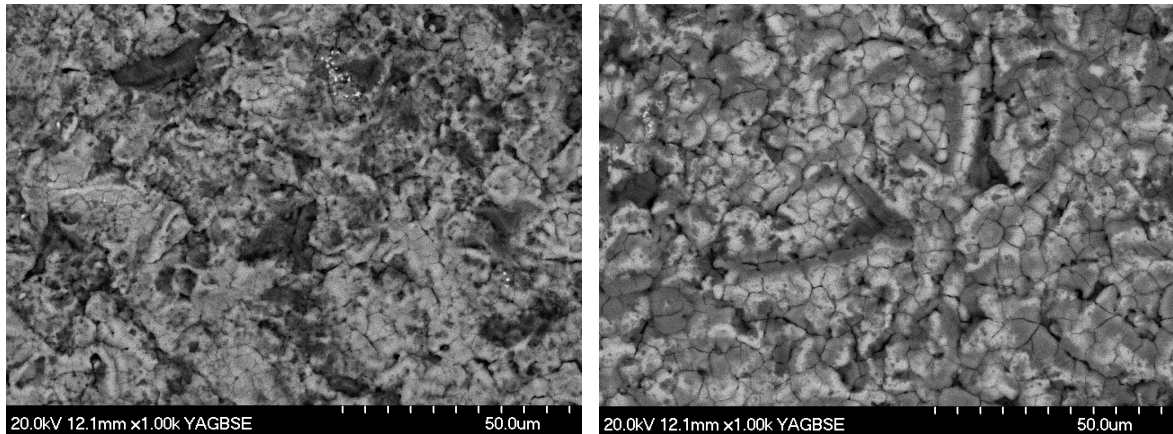


14. ábra: 25°-ban döntött KrF excimer lézerrel kezelt minta (2000x, SE)

A Nd:YAG lézerrel kezelt mintákon a kráterekhez hasonló felszínt tapasztaltam. Éppen ezért a "gödrökre" és az azokat elválasztó fekete "vonulatokra" is kiterjedő vizsgálatot folytattam. A felvételekről kiderült, hogy a "gödrök" a szikes talajhoz hasonlóak hosszú vékony repedéseik és sima felszínük miatt. A "vonulatok" szerkezete hasonlít a KrF excimer lézerrel kezelt minták esetében már látottakhoz. A különbség csak abban látszik, hogy ugyanazon nagyítás esetén a Nd:YAG lézerrel kezelt mintáról készült felvétel a KrF excimer lézeres "madártávlatijának" felel meg (lásd 16. ábra). A nagymértékű hasonlóság a kétféleképpen kezelt felület között magyarázatot adhat a biológiai tesztek mindkét mintán tapasztalt nagyfokú eredményességére, ugyanakkor további kérdéseket vet fel, s ezzel új vizsgálatokra sarkall a két minta tulajdonságainak mélyebb feltárására, amire az elektronmikroszkópos felvételek már nem elégségesek.



15. ábra: Nd:YAG lézerrel kezelt mintán a "vonulat" (balra) és a "gödör" (jobbra) (1000x,SE)



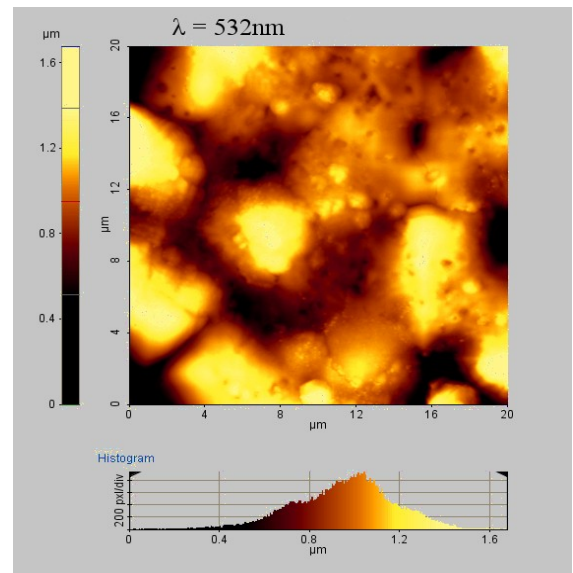
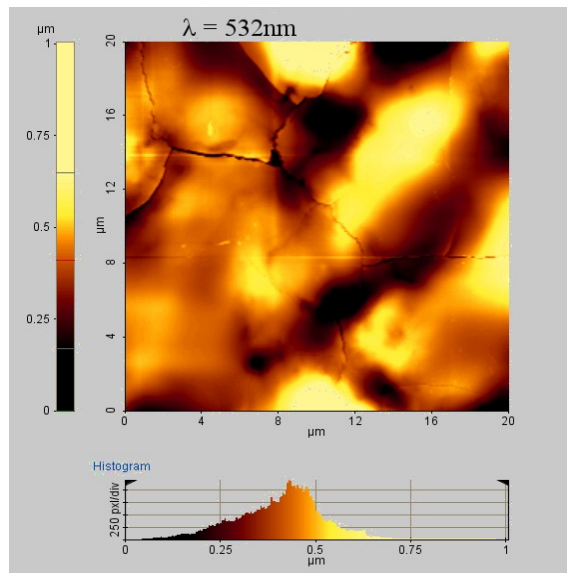
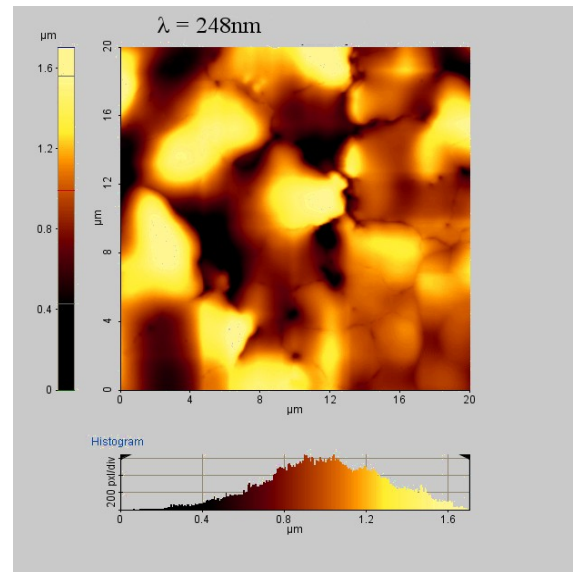
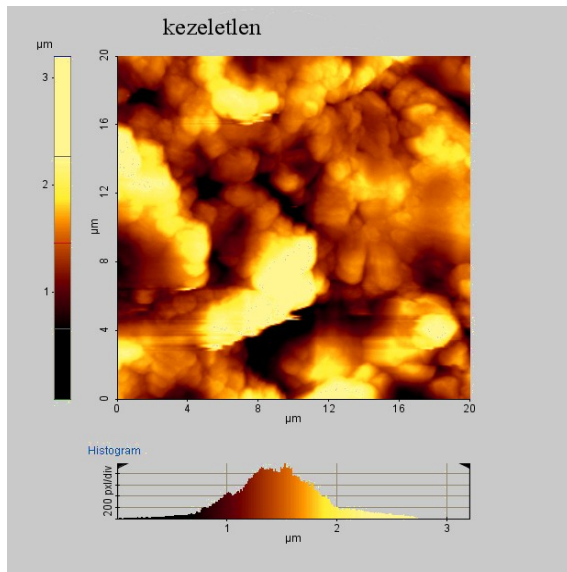
16. ábra: A "vonulat" (balra) és a KrF lézerrel kezelt (jobbra) felszínek hasonlósága (1000x, BSE)

IV.2. Atomi erő mikroszkóppal (AFM) végzett mérések

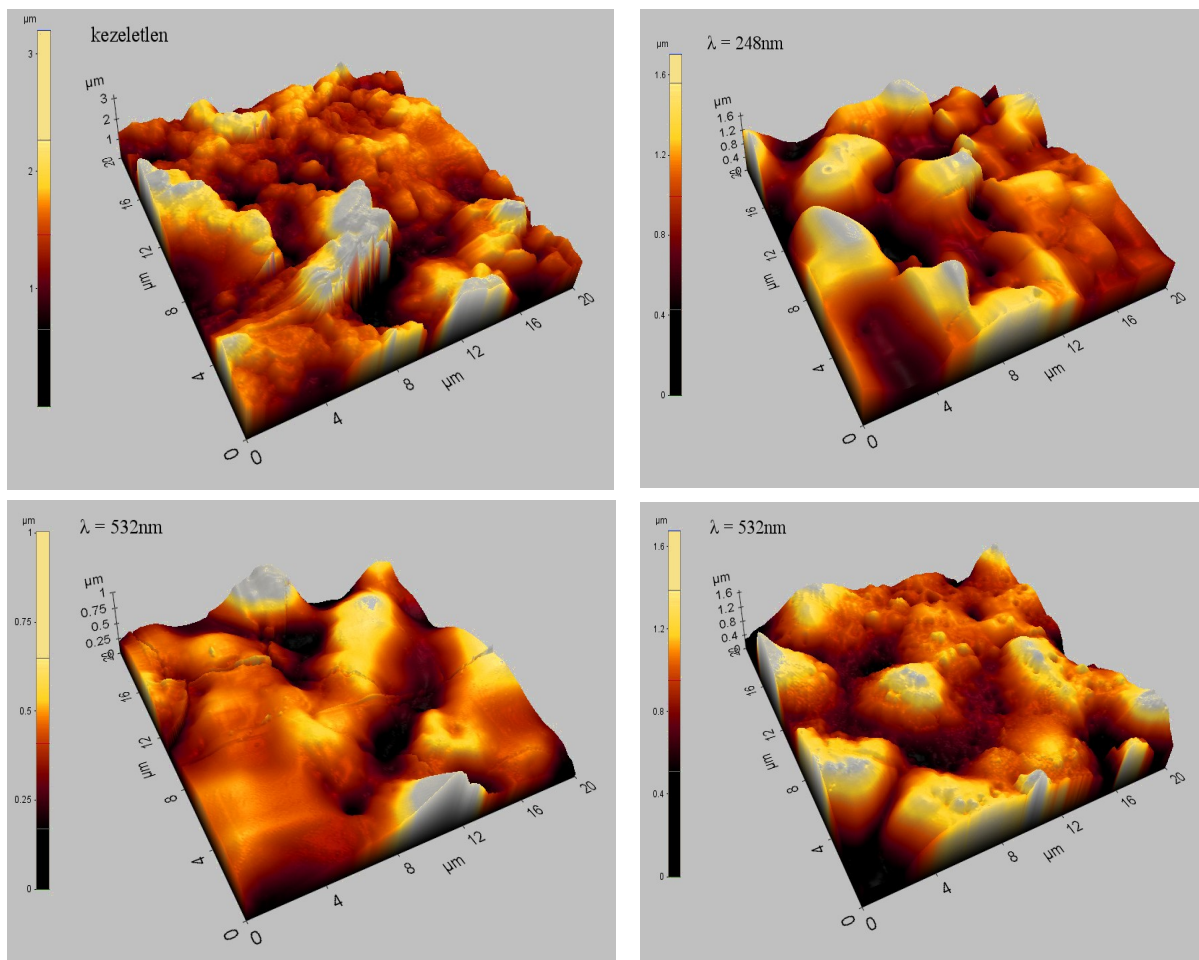
A SEM felvételek alapján további vizsgálatokat láttam szükségesnek, mellyel jobban nyomon követhető a lézeres besugárzás hatására létrejövő átalakulás a felszínen. Ennek részeként atomi erő mikroszkóppal (PSIE XE-100) vizsgáltam a minták morfológiáját és érdekességét. A mérést a már korábban említett három esetben, több mintán végeztem el. A kiértékelésre a XEI programot használtam.

Először a kezeletlen felületek érdekességét vizsgáltam. Több mintán mérve az *Ra* értéke 0,286 - 0,336 μm között adódott. Az eredeti felszíntől függően a KrF excimer lézerrel kezelt titánkorongok *Ra* értéke $\sim 0,233 - 0,313 \mu\text{m}$ között volt. Mindegyik minta felülete a besugárzástól kis mértékben lesimult, ahogy az a SEM felvételeken is látszott már. További érdekes jelenség, hogy a korongon látható téglalap alakú foltok közepén a legtöbb esetben nagyobb érdekesség mérhető, mint a széleken. A legkisebb érdekességet többnyire ott mértem, ahol két folt átfedte egymást. A Nd:YAG lézerrel kezelt mintán mind a gödröket, mind a vonulatokat vizsgáltam. Ahogy azt a SEM felvételek alapján vártam, a szikes talajhoz hasonlóan simának látszó gödrökben az érdekesség kisebb volt, mint amit a kezeletlen és a KrF excimer lézerrel kezelt mintákon tapasztaltam. Itt az *Ra* érték $\sim 0,063 - 0,093 \mu\text{m}$ között volt mérhető. Ezzel szemben a fekete vonulatok esetén, melyek sok hasonlóságot mutattak a SEM felvételek alapján a KrF excimer lézerrel kezelt mintával ez az érték $\sim 0,175 - 0,279 \mu\text{m}$ közötti volt. Ezek alapján megállapítható, hogy az érdekesség AFM vizsgálata megerősítette a SEM felvételek alapján feltételezett tulajdonságot.

A 17. ábrán az ezen területekről készült két dimenziós felvételek láthatók. A képek $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ -es felületeket ábrázolnak. Összehasonlíthatóság céljából elkészítettem ugyanezen felületek háromdimenziós képeit is, melyek a 18. ábrán láthatók.



17. ábra: 20 μm x 20 μm -es területek kétdimenziós topográfia ábrája kezeletlen (bal felső), KrF (jobb felső), Nd:YAG lézerrel ("völgy" bal alsó, "vonulat" jobb alsó) kezelt mintákról



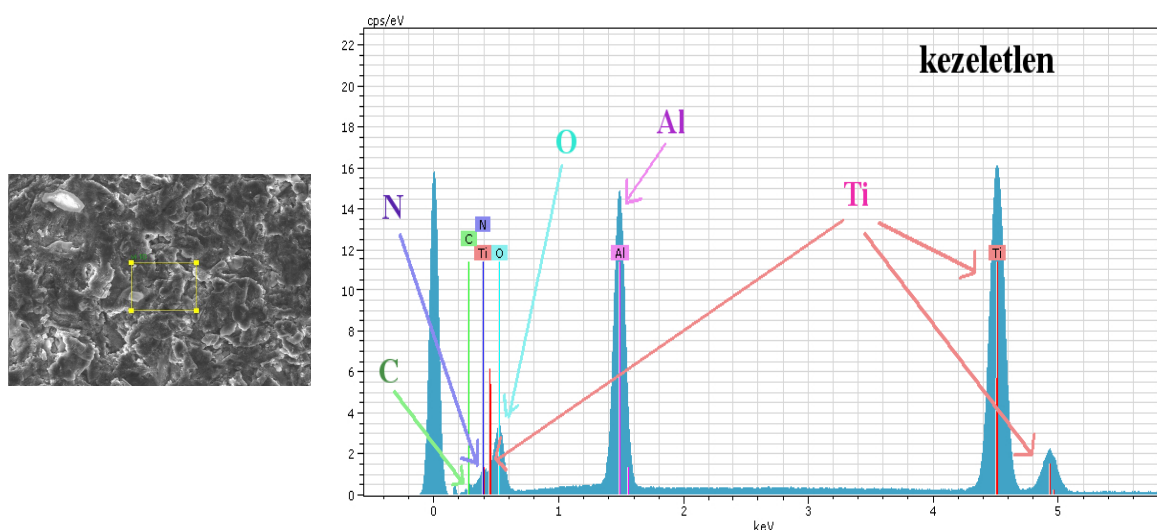
18. ábra: 20 μm x 20 μm -es területek háromdimenziós topográfia ábrája kezeletlen (bal felső), KrF (jobb felső), Nd:YAG lézerrel ("völgy" bal alsó, "vonulat" jobb alsó) kezelt mintákról

IV.3. Anyagösszetétel vizsgálat

Az anyagösszetétel vizsgálatot EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) méréssel végeztem. Spektrumokat vettem fel 26 x 23 μm^2 nagyságú területeken mind a kezeletlen, mind a kezelt felületekről, hogy nyomon követhető lehessen a lézeres besugárzás hatása a szemcseszórt titánfelületen, ezzel is további jellemzőket megtudva a céltárgy felszínének összetételéről. Ezen túl mapping módban rögzítettem kétdimenziós felvételeket, melyek 123 x 92 μm^2 nagyságú területek elemtérképét mutatják meg számunkra.

Ahogy már a bevezetőben részleteztem, az alumínium-oxid bioinert anyag, amelyet éppen ezért a tiszta ötvözetlen titán szemcseszórására is jól lehet alkalmazni. Ennek ellenére

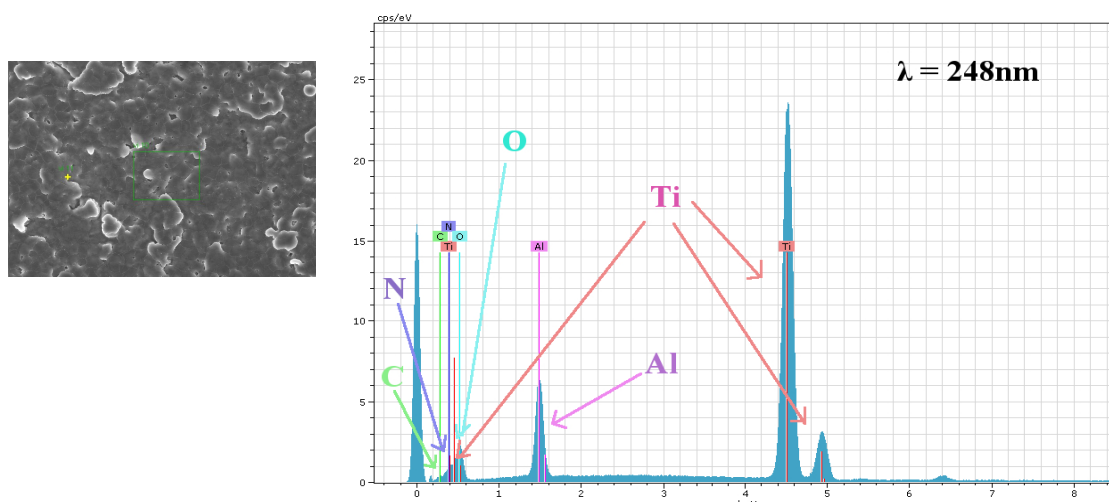
meglepő a Ti és Al közel 1:1 arányú jelenléte a még kezeletlen mintán (szemcseszórt és savmaratással előkezelt, lézerrel még nem besugárzott titánkorong). Az alábbi grafikonon a lézerrel besugározni kívánt korong eredeti anyagösszetételének spektrumát láthatjuk.



19. ábra: A spektrum felvételének helye (balra) és a kezeletlen minta anyagösszetételének spektruma

Ilyen nagy arányban jelenlévő alumínium láttán érhető, hogy miért annyira fontos, hogy a fogimplantátumként alkalmazott anyagokat, ha valamilyen felületkezelésnek vetik alá, akkor az bioinert anyaggal történjen.

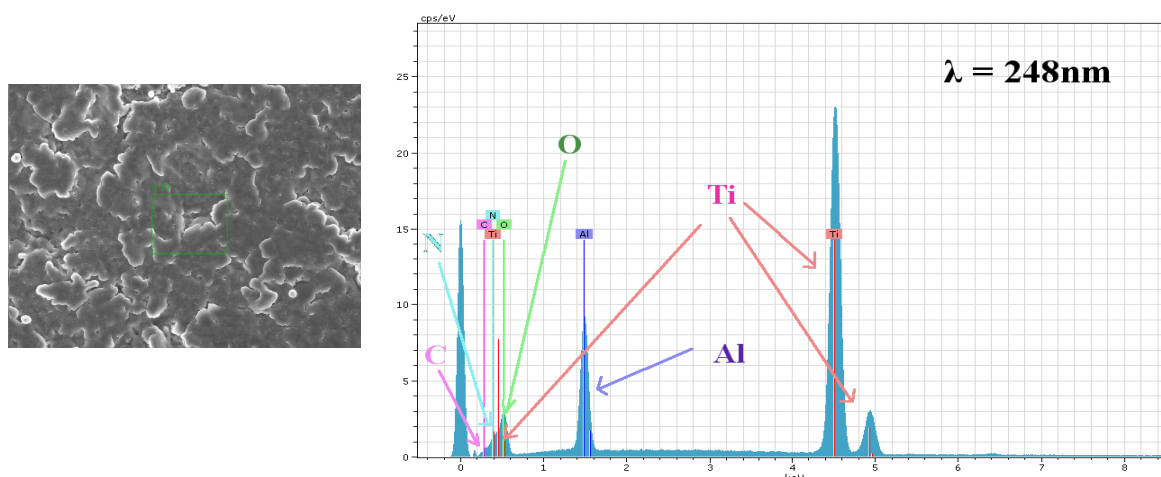
A következő spektrumot a KrF lézerrel kezelt mintán vettem fel az egyik folt közepén.



20. ábra: A KrF excimer lézerrel kezelt mintán az egyik folt közepe (balra) és az ott felvett anyagösszetételt jellemző spektrum (jobbra)

A kezeletlen mintához képest az alumínium aránya jelentősen lecsökkent a titánéhoz képest. Ennek oka lehet az eltérő forráspontok miatti párolgás és éppen ezért az anyagfelhőből való visszahullás eltérő mértéke is. Mivel az alumínium-oxid előbb kezd el párologni, ezért ez távolodik el leginkább a függőleges helyzetben (lásd 3. ábra) besugárzott mintától. Az összehasonlítás végett a titán forráspontja 3533 K, az alumínium-oxidé pedig 3253 K [9]. A spektrum alapján a légköri nyomás hatása nem befolyásolja az alumínium-oxid eltávozását a felszínről.

Mivel az alkalmazott nyaláb intenzitáseloszlása nem teljesen homogén, ezért a foltok szélein kisebb mértékű változás volt várható. Ezen oknál fogva az ablálás során gondot fordítottam arra, hogy a foltok szélei kis mértékben átfedjék egymást, feltételezván, hogy a gyengébb intenzitású nyalábszélekkel, ha több impulzussal sugározzuk be az adott területet, akkor közel azonos eredményt érhetünk el, mint a legnagyobb intenzitású részen. Ennek igazolásának céljából vettem fel két folt átfedésénél kijelölt területen is az anyagösszetételt jellemző spektrumot, melyet az alábbi ábrán láthatunk.

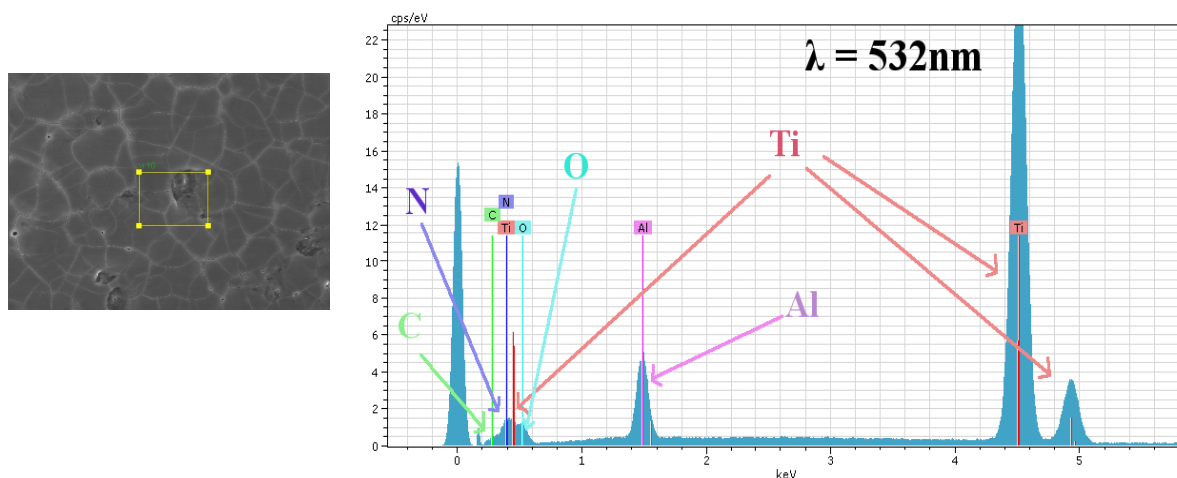


21. ábra: A KrF excimer lézerrel kezelt mintán két folt átfedésénél (balra) mért anyagösszetételt jellemző spektrum (jobbra)

A 21. ábrán jól látható, hogy a feltételezés megalapozott volt. A titán és az alumínium aránya hasonló a folt közepén tapasztaltaknak. A határok "elmosása" azért volt fontos, hogy a későbbiekben biológiai vizsgálatnak alávetett, abláláson átesett minták felületei a lehető legnagyobb részükben azonos morfológiai tulajdonságokkal bírjanak, a lefedés a optimális legyen. Ezt a célt ezzel a módszerrel sikerült elérnem.

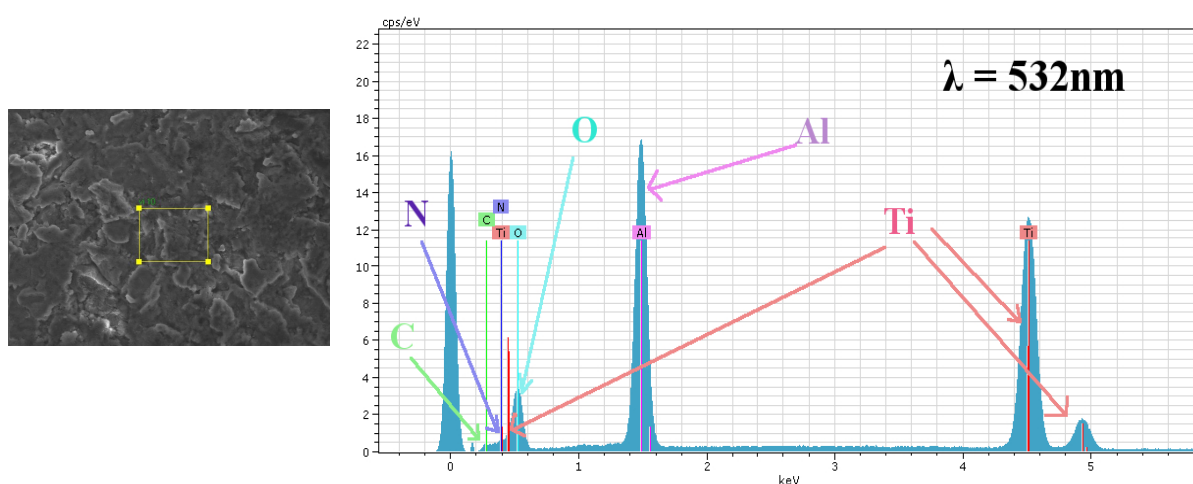
Anyagösszetétel vizsgálat szempontjából a legérdekesebbnek a Nd:YAG lézerrel

kezelt minták ígértek a SEM felvételek és az AFM-es eredmények alapján. A spektrumok felvételét az egyik folt közepén kezdtem meg.



22. ábra: A Nd:YAG lézerrel kezelt mintán egy "gödörben" (balra) felvett anyagösszetételt jellemző spektrum (jobbra)

A spektrum tanúsága szerint a foltok "szikes talajhoz" hasonló közepén az alumínium aránya a kezeletlen mintához képest a negyedére esett vissza, míg a titáné másfélszeresére növekedett. Fontos megjegyezni, hogy ez az egyetlen eset, amikor jelentős mértékben volt tapasztalható a felszínközeli oxigén szintjének csökkenése. Ahhoz, hogy a jelenséget megfelelően megalapozott fizikai modellel magyarázhassuk, szükséges volt a "vonulatok" anyagösszetételének vizsgálata is.



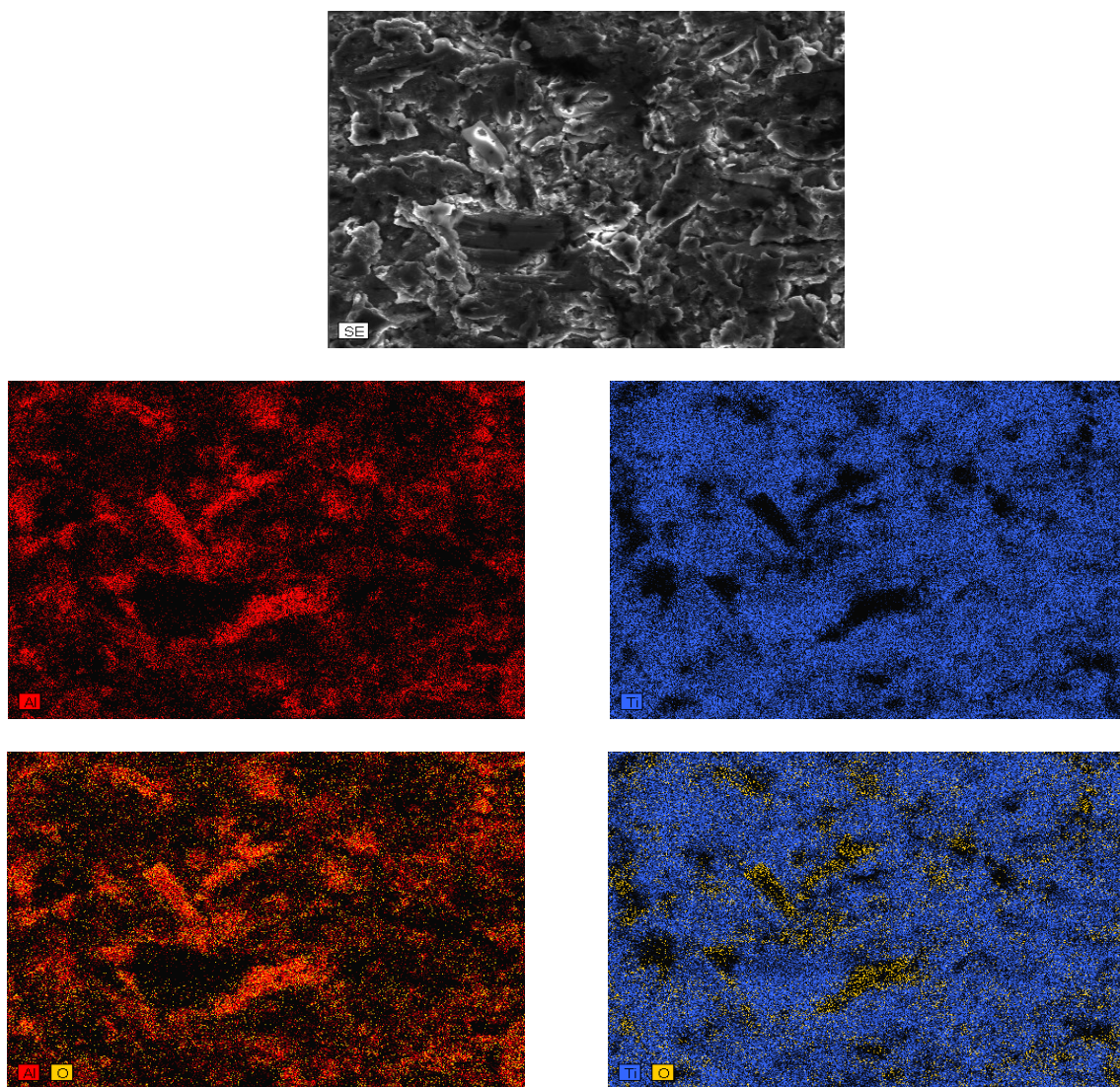
23. ábra: A Nd:YAG lézerrel kezelt mintán az egyik folt peremén (balra) mért anyagösszetételt jellemző spektrum (jobbra)

A "vonulatok" meglepő tulajdonsággal rendelkeznek a 23. ábrán látható spektrum alapján. Az alumínium aránya a kezeletlen mintához képest csak kis mértékben növekedett. Ugyanakkor

figyelemre méltó, hogy az itt mért érték több, mint kétszerese a KrF-os mintán mértnek. Így bár az AFM mérések és a SEM felvételek alapján morfológiai hasonlóságot találtam a "vonulatok" és a KrF excimer lézerrel kezelt minták között, anyagösszetétel szempontjából nagyon nagy különbség van a két kezelési módszer végeredményében. Ezt fontos figyelembe venni a biológiai tesztek során, mert azok eredményeiből a sejtek által jobban preferált környezetről újabb információkat tudhatunk meg (morfológiailag hasonló minták közül melyik anyagösszetétel kedvez jobban a megtapadásuknak és szaporodásuknak). A 22. ábrával kapcsolatos megfigyeléseimnek kiegészítését is jelenti a 23. ábrán szereplő spektrum. Amint láthatjuk, a titán és alumínium aránya "megfordult". Az alumínium aránya a négyszeresére növekedett, míg a titáné a felére esett vissza a folt közepén (a "völgyben") tapasztaltnál képest.

A mapping módban rögzített felvételek segítséget nyújtanak abban, hogy megállapíthassuk, hogy az alumínium(-oxid) eloszlása hogyan változik a besugárzás hatására az alkalmazott lézertípusok esetén. Ehhez mind a kezeletlen, mind a lézerrel kezelt mintákon $123 \times 92 \mu\text{m}^2$ nagyságú területekről, 1000-szeres nagyításnál készítettem felvételeket a számunkra leginkább érdekes Al, Ti és O elemek helyzetéről.

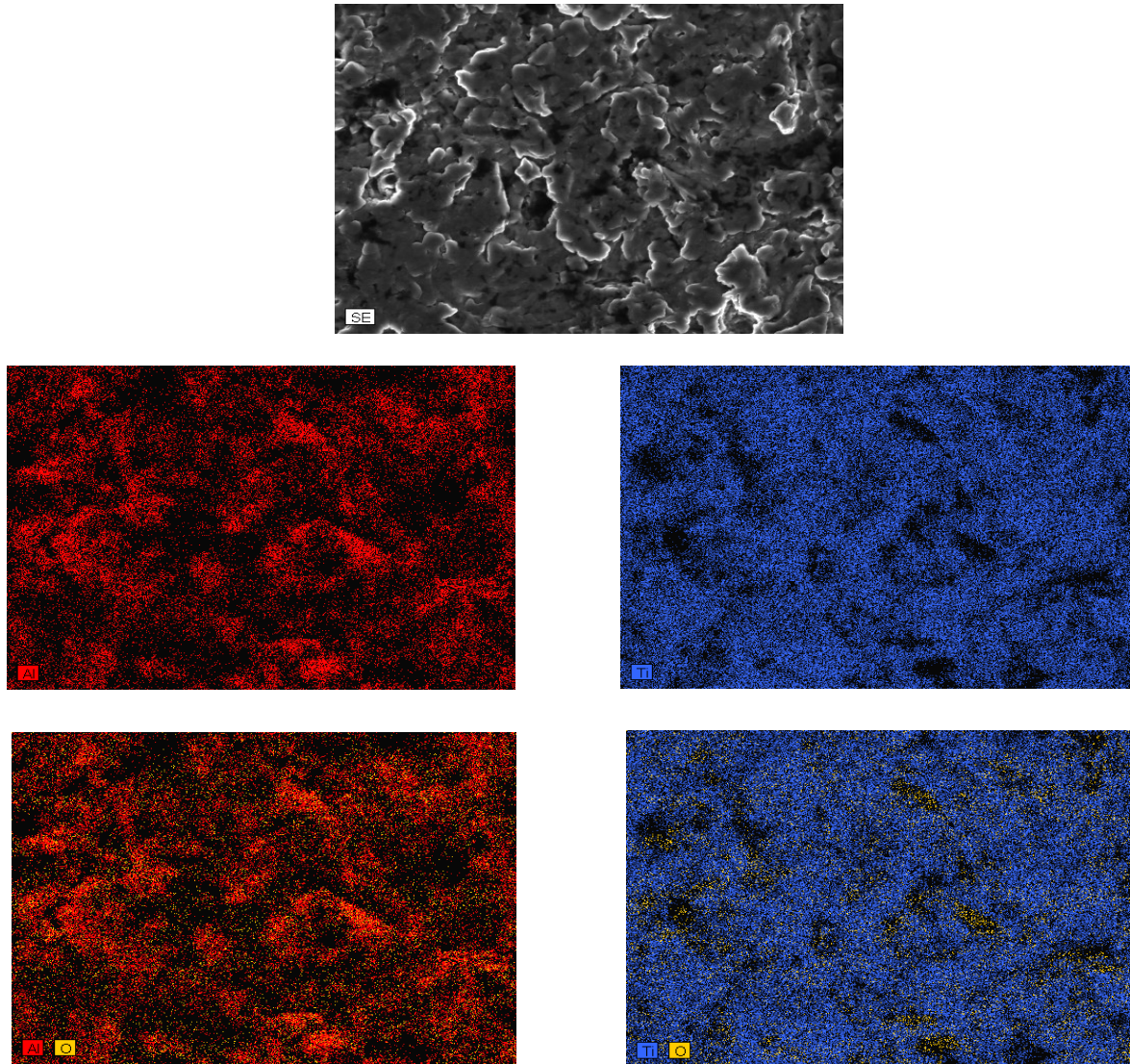
A kezeletlen mintán, ahogy a 24. ábrán is látható, az alumínium és titán eloszlási térkép közelítőleg egymás komplementere. Továbbá az oxigén nagy része inkább az alumíniumhoz kapcsolódik, s olyan folt nem látható az alumínium-oxigén közös felvételen, ahol az alumínium önmagában lett volna, ahogy az természetes körülmények között nem is fordul elő nagy valószínűséggel. A titán-oxigén közös felvételen az oxigén a titánon homogénen, de ritkán oszlik el, ami vékony, nem feltétlenül összefüggő titán-dioxid rétegre utal.



24. ábra: A kezeletlen mintáról készült 1000x nagyítású SEM felvétel legfelül, középen balra az Al, jobbra a Ti, alul balra az Al és O, jobbra pedig a Ti és O együttes elemeloszlási térképe ($123 \times 92 \mu\text{m}^2$)

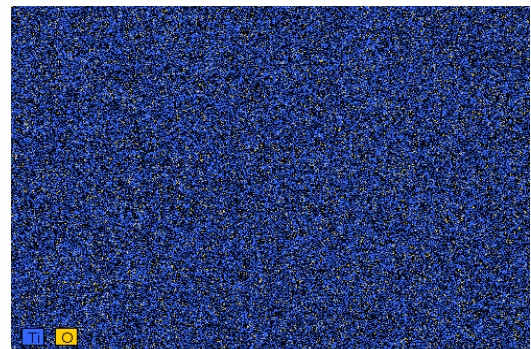
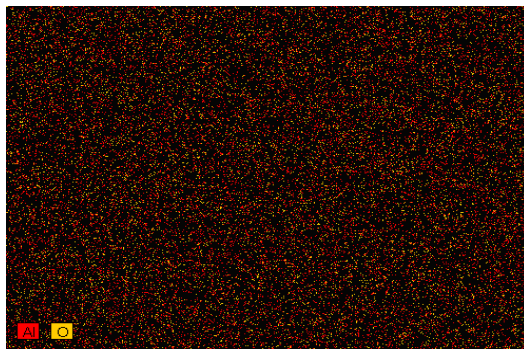
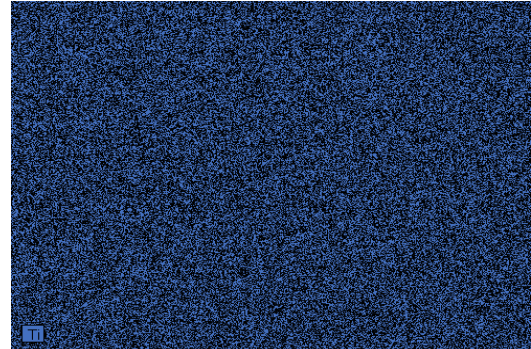
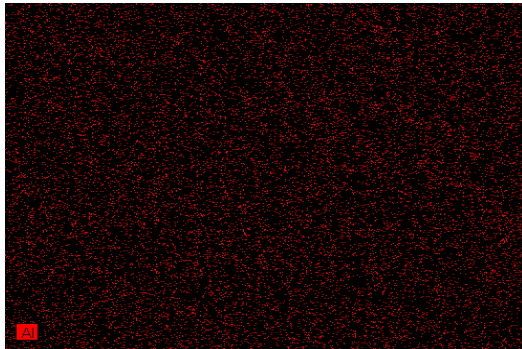
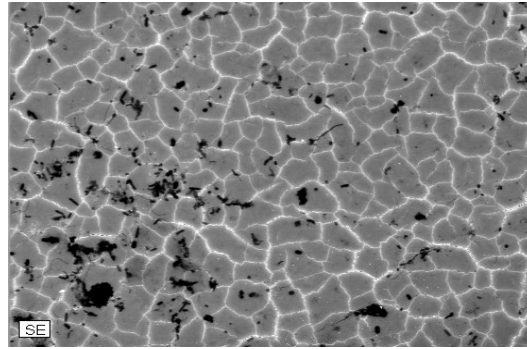
A KrF excimer lézerrel kezelt minták morfológiája, az élek lekerekítésétől eltekintve, a kezeletlenhez képest - ahogy a SEM felvételeken és az AFM méréseknél már láthattuk - nem változott, viszont az EDX mérés spektruma alapján a felszíni rétegben található alumínium aránya csökkent. A mapping üzemmódban mintegy "kombinálva", szemmel láthatóan kaphatjuk meg ezen mérések eredményét (25. ábra), ugyanis a lekerekedett szélek, a kismértékű csökkenés az érdességben és a csökkent mennyiségű alumínium együttesen fejeződik ki az ilyen felvételeken. A lekerekedettséget okozó átolvadás hatása abban mutatkozik meg, hogy az alumínium és a titán eloszlása homogénebb, továbbá a nagyobb

alumínium-oxid szemcsék felaprózódtak és az Al-O közös térképen már nem alkotnak nagy és határozott csomópontokat.



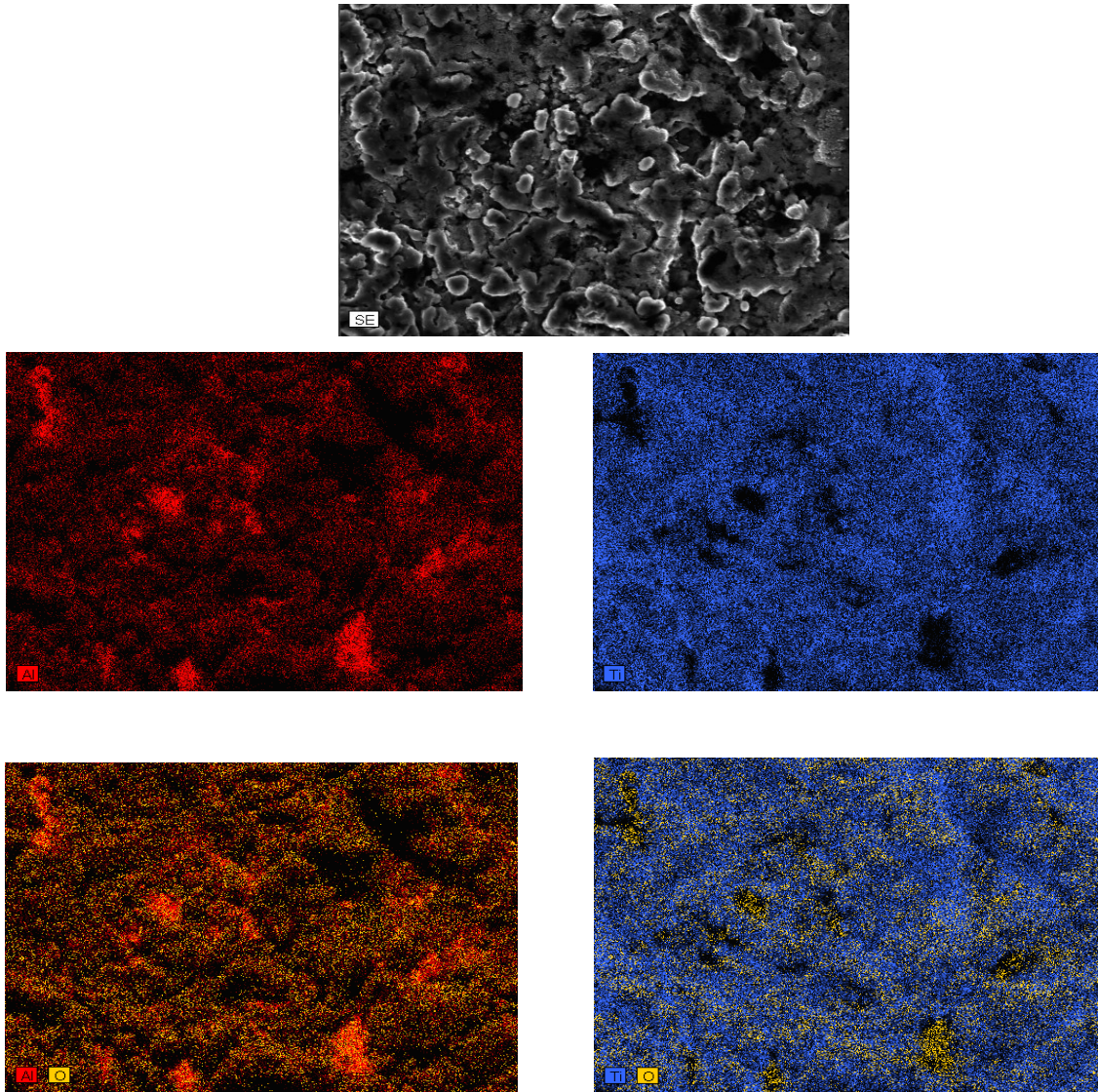
25. ábra: A KrF excimer lézerrel kezelt mintáról készült 1000x nagyítású SEM felvétel legfelül, középen balra az Al, jobbra a Ti, alul balra az Al és O, jobbra pedig a Ti és O együttes elemeloszlási térképe (123x92 μm^2)

A Nd:YAG lézerrel kezelt minták vizsgálatát itt is két részre bontom, azaz a "gödrön" és a "vonulaton" készült elemtérképeket is elemzem. A "gödrökben" (26. ábra), ahogy a SEM és AFM felvételeken is láthattuk, a struktúra lesimul, ennek megfelelően teljesen homogén ezen a területen az alumínium és titán eloszlása.



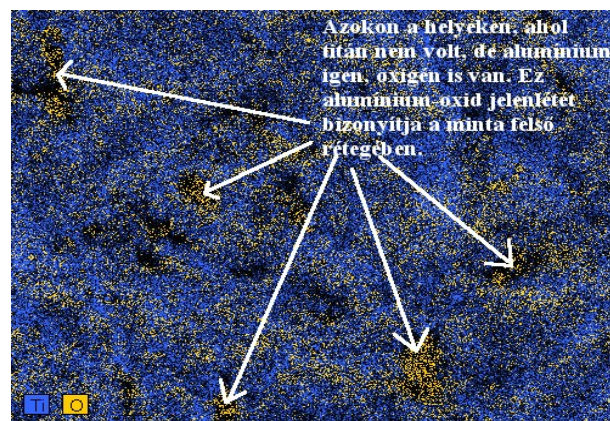
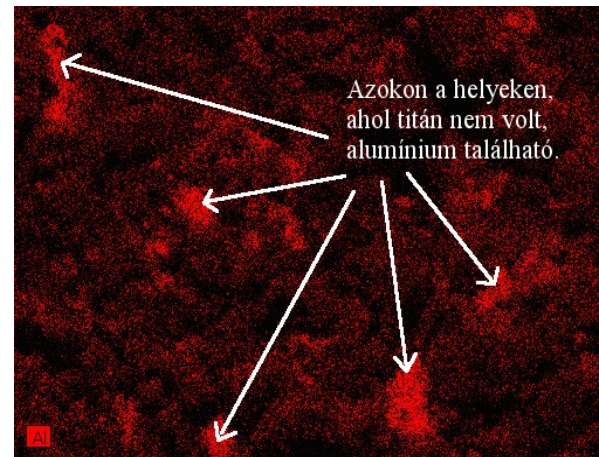
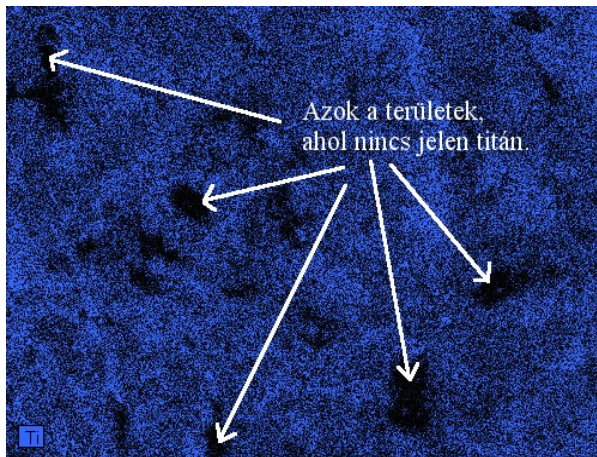
26. ábra: A Nd:YAG lézerrel kezelt mintáról készült 1000x nagyítású SEM felvétel legfelül, középen balra az Al, jobbra a Ti, alul balra az Al és O, jobbra pedig a Ti és O együttes elemeloszlási térképe ($123 \times 92 \mu\text{m}^2$, "gödör")

Bár az AFM mérések alapján a "vonulatokon" az érdesség nagyobb mértékben csökkent, mint a KrF excimer lézerrel kezelt mintákon, itt (27. ábra) ismét jobban látható a kezeletlen mintákhoz hasonlóan az, hogy a titán és alumínium elemtérképei egymás csaknem komplementerei. Az alumínium-oxid ismét nagyobb csoportokat alkot, s lényegesen gyakrabban fordul elő oxigén.



27. ábra: A Nd:YAG lézerrel kezelt mintáról készült 1000x nagyítású SEM felvétel legfelül, középen balra az Al, jobbra a Ti, alul balra az Al és O, jobbra pedig a Ti és O együttes elemeloszlási térképe ($123 \times 92 \mu\text{m}^2$, "vonulat")

A mapping módban készült felvételek mindezen túl az alumínium-oxid egyértelmű jelenlétét is bizonyítják a felszíni rétegben. Ugyanis az elemtérképek lehetővé teszik számunkra, hogy helyileg elkülönítsük az egyes elemeket, s így például a 28. ábrán jelölt helyeken, ahol a Ti elemtérképén nem látható semmilyen anyag, ott az Al elemtérképe szerint Al található. Ha ezekre a képekre ráillesztjük az O elemtérképét, akkor egyértelműen látszik, hogy ezeken a területeken az oxigén az alumíniummal együttesen található, így ott alumínium-oxid van. A szemléltetéshez a 27. ábra képeit használtam fel, de ugyanez figyelhető meg a 24-25. ábrán is.



28. ábra: Azon területek, melyeken egyértelműen alumínium-oxid található

Ezek a megfigyelések lehetővé teszik az ablálás során lejátszódó folyamatok modellezését, melyet a következő fejezetben tárgyalok.

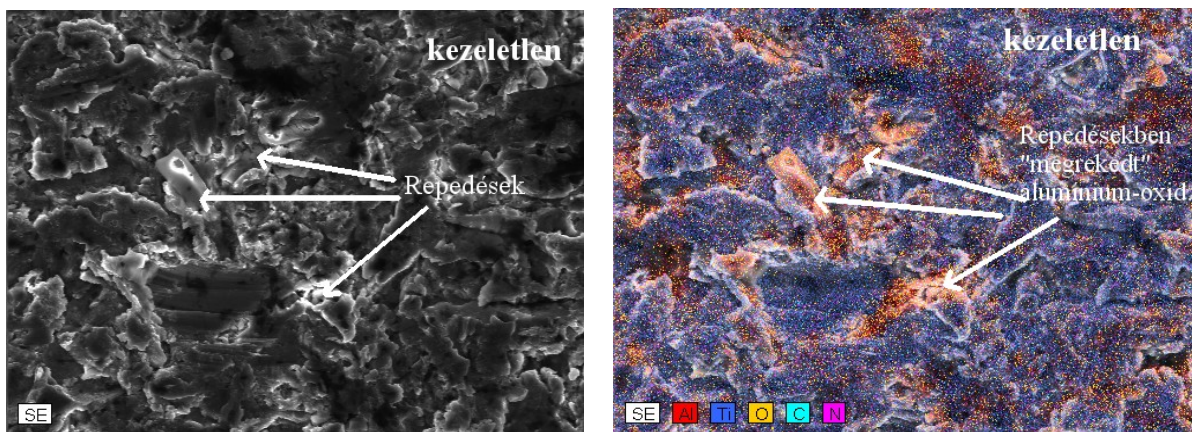
IV.4. A Nd:YAG lézerrel kezelt mintákon lejátszódó folyamatok modellezése

Ahogy az előző fejezetben tárgyaltam, a "völgyben" és "vonulaton" mért alumínium és titán arány fordított. Ennek magyarázata az alumínium-oxid és a titán optikai és termodinamikai tulajdonságaiban keresendő. A modellezéshez a szükséges paramétereket ($\lambda = 532$ nm hullámhossz és $T = 298$ K esetén) táblázatokban foglaltam össze.

	n	k	Olvadáspont [K]	Forráspont [K]	Sűrűség [g/cm ³]	Fajlagos hőkapacitás [J/g K]	Hővezetési együttható [J/cm K s]
Titán	1,844	2,53	1941	3533	4,54	0,523	0,22
Alumínium-oxid	1,77	0	2323	3253	3,94	0,784	0,25

1. táblázat: A modellezés során legszükségesebb paraméterek 1. [9-10]

A modell tárgyalásához először el kell képzelnünk az eredeti, csak szemcseszórt és savmaratott felszín struktúráját és elemeloszlását. Ebben segítségünkre vannak a SEM és EDX mérések eredményei. A 29. ábrán egy kezeletlen mintáról pásztázó elektronmikroszkóppal készült felvétel (1000-szeres nagyítással) és ugyanezen terület elemeloszlási térképe látható háttérben az előbbivel. Az utóbbi kép szemmel láthatóvá teszi számunkra, hogy az alumínium-oxid főként a felszín nem túl mély repedéseiben található meg. A 29. ábrán csak néhány repedést jelöltem be.



29. ábra: Egy tipikus kezeletlen felület SEM felvétele (balra) és SEM felvételre rávetített elemeloszlási térképe (balra) 1000-szeres nagyítás esetén

Az 532 nm hullámhosszú Nd:YAG lézerrel a céltárgyba betáplált energia

impulzusonként átlagosan 0,082 J volt (energiasűrűség 1,31 J/cm², foltméret 0,0626 cm², lézerimpulzus félértékszélessége 10 ns). A modellezéshez tekintsük az első impulzust, amikor a minta eredetileg szobahőmérsékletű ($T_0 = 298$ K). Ahhoz, hogy megbecsülhessük, hogy az impulzus energiájának mekkora hányada nyelődik el a céltárgyunkban, figyelembe kell vennünk a minta reflexióját. Az EDX mérések alapján a minta felső rétegét legnagyobb részt Al₂O₃, TiO₂ és Ti alkotja. Mivel célom egy egyszerű becslés készítése, ezért a továbbiakban a számításokban csak a titánt és az alumínium-oxidot veszem figyelembe. Merőlegesen beeső fénysugár esetén a Fresnel-formula segítségével a Ti reflexiója a következőképpen számítható ki:

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2, \quad (6)$$

ahol n_1 az első közeg törésmutatója, n_2 a második közeg törésmutatója. Az ablálás levegőn történt, ezért az első közeg törésmutatója $n_1 = 1$. Az alkalmazott hullámhosszra a Ti törésmutatója táblázatból kikereshető: $n_2 = 1,844$. Innen a reflexió:

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 = \left(\frac{1 - 1,844}{1 + 1,844} \right)^2 = 0,088. \quad (7)$$

A modell alapfeltevése, hogy a használt lézer hullámhosszán a besugárzott anyag abszorbeálja a fényt. A nyaláb intenzitáseloszlása nem teljesen homogén, középen lényegesen nagyobb, így itt a hőmérséklet-növekedés is nagyobb lesz. Ez a hőmérséklet-változás oly mértékű, hogy a besugárzott anyag megolvad - ami a "völgyek" kisimulásához vezet -, majd pedig párologni kezd, végül a nyaláb széle felé haladva az anyag lehül, s lecsapódik.

A besugárzásra használt lézer hullámhossza $\lambda = 532$ nm. A 1. táblázat adataiból látható, hogy ezen a hullámhosszon az Al₂O₃ gyakorlatilag optikailag átlátszó ($k = 0$), ezért itt abszorpcióról nem beszélhetünk. Ellenben a titán esetén ekkor a törésmutató imaginárius része, amiből abszorpciós együttható számítható: $k = 2,53$.

Tudvalevő, hogy a bevezetőben említett (1) egyenletben szereplő abszorpciós együttható a következőképpen számítható:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} = \frac{4\pi \cdot 2,53}{532 \cdot 10^{-7} \text{ cm}} = 5,98 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} \quad (8)$$

Innen pedig a behatolási mélység:

$$l = \frac{1}{\alpha} = \frac{1}{5,98 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}} = 16,72 \text{ nm} \quad (9)$$

Az 1. táblázat adatai alapján kiszámítható a hődiffúziós együttható:

$$D = \frac{\lambda}{\rho c_p} = \frac{0,22 \frac{\text{J}}{\text{cm} \cdot \text{K} \cdot \text{s}}}{4,54 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 0,523 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}} = 0,093 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (10)$$

ebből pedig megadható a hődiffúziós hossz :

$$L = 2 \cdot \sqrt{D \cdot \tau} = 2 \cdot \sqrt{0,093 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \cdot 10^{-8} \text{ s}} = 6,09 \cdot 10^{-5} \text{ cm} = 609,92 \text{ nm} \quad (11)$$

A bevezetőben tárgyaltak és a [8] alapján a Titán termodinamikai tulajdonságaiban a Nióbiumhoz hasonlít, így tovább egyszerűsíthető a modell, mert eltekinthetünk a felszín alatti melegedés és az ablálás során a grafithez hasonló anyagoknál fellépő telítődés jelenségétől. Ezzel a besugárzáskor lejátszódó folyamat vizsgálata redukálható egy lézerimpulzus betáplálására.

Az ablálásra kerülő minták 9 mm átmérőjűek és 1,5 mm vastagságúak voltak. Az EDX mérések eredményeit figyelembe véve - melyek az $1 \mu\text{m}^3$ térfogatban található elemek átlagos atomszázalékát adják meg - közelítőleg megadható a besugárzott térfogatban lévő Ti és Al_2O_3 tömege a következőképpen (az egyéb detektálható elemek sokkal kisebb arányt képviselnek a spektrumban, ezért egyszerűsítésként felteszem, hogy az $1 \mu\text{m}^3$ térfogatot e két anyag tölti ki).

$$V = \sum_{i=1}^2 V_i = l \cdot \sum_{i=1}^2 \frac{at_i \cdot M_i}{\rho_i} \quad (12)$$

ahol V a teljes térfogat, V_i az egyes alkotóelemek térfogatai, at az atomszázalék, M_i az adott anyag moláris tömege, ρ_i az adott anyag sűrűsége, l pedig egy ismeretlen konstans. (12) alapján l értéke meghatározható, a számításhoz az 1. és 2. táblázatot használom.

	at	M [g/mol]
Titán	0,7385	47,9
Alumínium-oxid	0,2615	101,9

2. táblázat: A modellezés során legszükségesebb paraméterek 2.

$$l = V : \sum_{i=1}^2 \frac{at_i \cdot M_i}{\rho_i} = 10^{-12} \text{ cm}^3 : \left(\frac{0,2615 \cdot 101,9 \text{ g/mol}}{3,94 \text{ g/cm}^3} + \frac{0,7385 \cdot 47,9 \text{ g/mol}}{4,54 \text{ g/cm}^3} \right)$$

$$l = 6,87 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \quad (13)$$

Innen kiszámíthatók a résztérfogatok, majd pedig az $1 \mu\text{m}^3$ térfogatban lévő résztömegek. A számításhoz szükséges paramétereket az 1. és 3. táblázatokban foglaltam össze.

	c_p 298K-en [J/g K]	c_p 1941K-en [J/g K]	Olvadáshő [J/g]	Disszociációs hő [J/g]
Titán	0,523	0,698	365	-
Alumínium-oxid	-	-	-	25124,53

3. táblázat: A modellezés során legszükségesebb paraméterek 3. [9, 11]

(13) felhasználásával (12) alapján számíthatók a résztömegek:

$$V_{Ti} = l \cdot \frac{at_{Ti} \cdot M_{Ti}}{\rho_{Ti}} = 6,87 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \frac{0,7385 \cdot 47,9 \text{ g/mol}}{4,54 \text{ g/cm}^3} = 5,353 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \quad (14)$$

$$V_{Al_2O_3} = l \cdot \frac{at_{Al_2O_3} \cdot M_{Al_2O_3}}{\rho_{Al_2O_3}} = 6,87 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \frac{0,2615 \cdot 101,9 \text{ g/mol}}{3,94 \text{ g/cm}^3} = 4,647 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \quad (15)$$

Innen a sűrűségek ismeretében adódik, hogy $1 \mu\text{m}^3$ térfogatban mekkora a két anyag tömege:

$$m_{Ti} = \rho_{Ti} \cdot V_{Ti} = 4,54 \text{ g/cm}^3 \cdot 5,353 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 = 2,430 \cdot 10^{-12} \text{ g} \quad (16)$$

$$m_{Al_2O_3} = \rho_{Al_2O_3} \cdot V_{Al_2O_3} = 3,94 \text{ g/cm}^3 \cdot 4,647 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 = 1,831 \cdot 10^{-12} \text{ g} \quad (17)$$

Ha a besugárzott térfogatot is hengerrel közelítjük, akkor figyelembe véve, hogy a Ti hődiffúziós hossza nem nagyobb 610 nm-nél, továbbá a nyalábméret $0,0626 \text{ cm}^2$, a megmunkált térfogat $3,819 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$. Egyszerű arányossággal kiszámíthatók az ezen térfogatban lévő tömegek (16)-(17)-ből:

$$m'_{Ti} = \frac{3,819 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot 2,430 \cdot 10^{-12} \text{ g}}{10^{-12} \text{ cm}^3} = 9,280 \cdot 10^{-6} \text{ g} \quad (18)$$

$$m'_{Al_2O_3} = \frac{3,819 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot 1,831 \cdot 10^{-12} \text{ g}}{10^{-12} \text{ cm}^3} = 6,993 \cdot 10^{-6} \text{ g} \quad (19)$$

Ha feltételezzük, hogy a (18)-ban kapott teljes Ti felmelegszik szobahőmérsékletről olvadáspontig, megolvad és forráspontig tovább melegszik, de nem forr el, akkor

megtudhatjuk, hogy az egy lézerimpulzussal betáplált, reflexió miatt csökkent energia fennmaradó része mennyi Al_2O_3 elpárologtatására elegendő. Mivel a valóságban a titán a hődiffúziós hosszon belül a távolság függvényében más-más hőmérsékletű (hőmérsékleti gradiens), ezért ezzel a feltételezéssel egy durva felső becslést kaphatunk.

Egy impulzusból elnyelődő energia (7)-et felhasználva:

$$E = E_{\text{betáp}} \cdot (1 - R) = 0,082 \text{ J} \cdot (1 - 0,088) = 0,0748 \text{ J} \quad (20)$$

Ebből a Ti forráspontig melegítéséhez szükséges energiát levonva a fennmaradó energiamennyiség

$$\Delta E = E - c_{p,298 \text{ K}} \cdot m'_{\text{Ti}} \cdot \Delta T_{\text{Ti},1} - m'_{\text{Ti}} \cdot L_{\text{Ti,olv}} - c_{p,1941 \text{ K}} \cdot m'_{\text{Ti}} \cdot \Delta T_{\text{Ti},2} ,$$

ami az 1. és 3. táblázat adatait és (18)-at felhasználva:

$$\Delta E = 0,0531 \text{ J} . \quad (21)$$

Ez az alumínium-oxid disszociációjára fordítódik (a két anyag hővezetési együtthatója közelítőleg azonos, továbbá feltesszük, hogy nincs energiavesztés a hővezetés során).

Az az alumínium-oxid tömeg, aminek a disszociációjához elegendő ez a fennmaradó energia:

$$m''_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{\Delta E}{L_{\text{disszoc}}} = \frac{0,0531 \text{ J}}{25024,53 \text{ J/g}} = 2,122 \cdot 10^{-6} \text{ g} , \quad (22)$$

ami a besugárzott térfogatban található alumínium-oxid közelítőleg harmada.

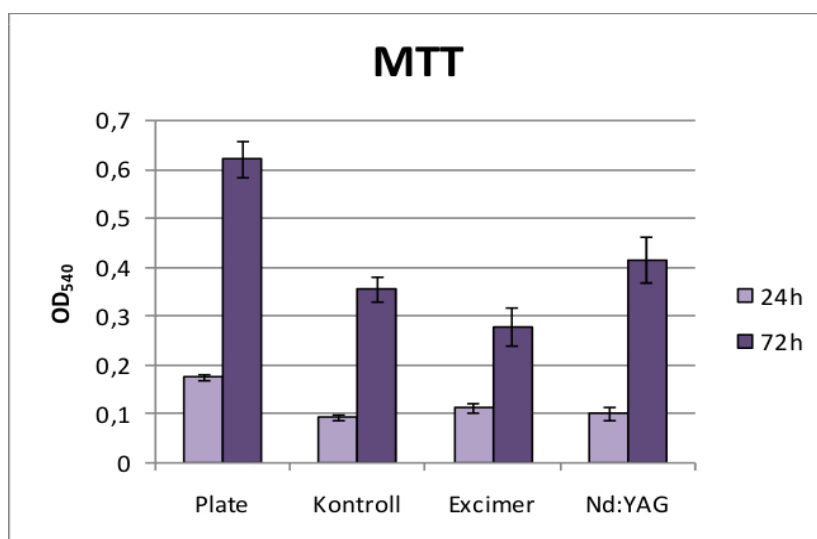
Ez az eredmény azt mutatja, hogy a besugárzott energia a titánt megolvasztja, ami később lehűlve kisimul, ahogy a SEM felvételeken láhattuk. Továbbá az alumínium-oxid legalább egyharmadát disszociálja, ami így a nyaláb peremén lehűlve lecsapódhat. Ez növeli az alumínium-oxid mennyiségét ott és a két terület között szintkülönbséget eredményez. Ezért láthattam "völgyeket" és "vonulatokat" úgy, hogy új anyag nem került a mintákra.

V. Biológiai tesztek

Ahogy már korábban említettem, a jelenleg használt implantátumok beépüléséhez 3-6 hónapra van szükség. A lézeres felületi morfológiai alakítással célunk az volt, hogy a releváns sejtek megtapadását elősegítsük, lehetővé téve ezzel ezen időszak lényeges mértékű rövidítését [12].

A biológiai tesztek során az MG63 immortalizált oszteoblaszt sejtvonal letapadását (24 órán keresztül) és proliferációját (72 órán keresztül) vizsgálták. A vizsgálat sejtenyésző laborban, steril fülkében történt. A mintákat szonikátorban megtisztították, majd sterilizálták. Miután az MG63 oszteoblaszt sejtek nitrogén-s fagyasztásból felengedtek és megfelelő médiumban tenyésztve elérték optimális aktivitásukat, pipettával mintánként 0,5ml médiumban 10000 sejtet helyeztek el a plate-ben - azaz az implantátumok számára lyukakkal ellátott tálcában - lévő kezeletlen és kezelt implantátumanyagokra. Az inkubálás CO₂ termosztátban történt.

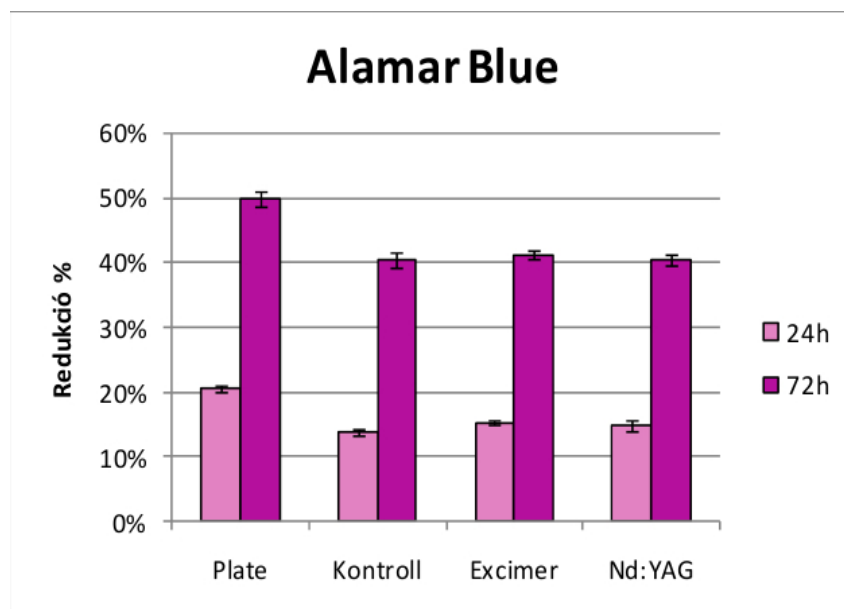
A letapadás és proliferáció vizsgálatát két módszerrel végezték, a méréshez mindkét esetben Elisa Reader-t használtak. Az első az MTT (dimethylthiazol-diphenyl tetrazolium bromide), mely azon alapul, hogy az élő sejtek a tetrazólium sötét formázáná redukálják. Ehhez az inkubációt követően sósavas izopropanolt alkalmaznak, mellyel láthatóvá tehető a lila színű reakció.



30. ábra: Az MTT teszt eredménye [13]

A 30. ábra függőleges tengelye az 540 nm-es fény esetén mérhető optikai denzitást mutatja, amikor a tálcában nincsenek minták (plate oszlopa), a tálcában kezeletlen minták vannak (kontroll oszlopa) és amikor különbözőképpen kezelt minták vannak benne (Excimer, Nd:YAG oszlopai). A teszt eredményéből az látható, hogy a sejtek leginkább a tálcán tapadnak meg és szaporodnak, de ez nem meglepő, mert ezt "szeretik" a sejtek, éppen ezért ezt pozitív kontrollnak nevezzük. A mintákat tekintve a sejtek száma szignifikánsan növekedett mind a kezeletlen, mind a kezelt mintákon. A Nd:YAG lézerrel besugárzottakon a kezeletlennél is jobban.

A második teszt az ún. Alamar Blue (AB), ami egy vízben oldódó, rezazurin tartalmú festék. Ez a légzési lánc minden elemével reakcióba lép és mivel nem toxikus, ezért a sejtekkel folyamatosan együtt inkubálható.



31. ábra: Az Alamar Blue teszt eredménye [13]

A 31. ábra függőleges tengelye az 540 nm-en és 620 nm-en mért redukció százalékát mutatja. Ennél a mérési módszernél is mindhárom típusú minta a pozitív kontroll (plate oszlopa) eredménye alatt maradt, viszont itt a proliferációban nem mutatkozik számottevő különbség. Ennek ellenére az eredmények biztatóak, éppen ezért további oszteoblaszt sejtvonalak tesztelése folyik jelenleg, továbbá az in vivo állatkísérleteket készítik elő [13].

VI. Összefoglaló

Kutatásunk célja az volt, hogy a fogászati implantátumok jelenlegi 3-6 hónapos szervezetbe való beépülési folyamatát lényegesen lerövidítsük. Ehhez szemcseszórt, s savazási eljárásnak alávetett titán implantátumanyagok felületén lézeres ablálás segítségével különféle morfológiákat alakítottam ki. A felületmódosítási kísérleteimet 248 nm-es KrF és 532 nm-es Nd:YAG lézerrel végeztem. A felületi struktúrákat pásztázó elektronmikroszkóppal, energiadiszperziós röntgen spektroszkópiával és atomi erő mikroszkóppal vizsgáltam. A felületek kvantitatív jellemzésére a szakirodalomban elfogadott *Ra* átlagos érdességi paraméterértékeket számítottam ki. A Nd:YAG lézerrel kezelt implantátumanyagokon végbemenő fizikai folyamatok értelmezéséhez felállítottam egy egyszerű modellt, s termális számolásokkal megbecsültem a besugárzás során disszociáló alumínium-oxid mennyiségét. Ezen számítások alapján magyarázható a különböző hullámhosszú fénnel kezelt minták eltérő anyagösszetétele és morfológiája.

A biológiai tesztek megmutatták, hogy az implantátumanyagok lézeres besugárzásával elért felületi morfológia elősegítheti a sejtek megtapadását és gyorsabb szaporodását. Éppen ezért a további oszteoblaszt sejtvonalakkal jelenleg végzett kísérletek mellett már az in vivo állatkísérleteket készítik elő.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Hopp Bélának, továbbá Dr. Kecskeméti Gabriellának a munkám során nyújtott segítséget és szakmai útmutatást, és Dr. Heszlerné Kopniczky Juditnak a SEM, EDX és AFM mérések során nyújtott segítségét. Köszönettel tartozom Dr. Turzó Kinga tudományos főmunkatársnak és Dr. Györgyey Ágnesnek, valamint a Szegedi Tudományegyetem Fogorvostudományi Kar Fogpótlástani és Orális Biológiai Tanszék munkatársainak.

Felhasznált irodalom

- [1] <http://www.rozsakertdental.hu/Implantologia.31.0.html>
- [2] <http://dental.hu/hirek/prof-dr-vajdovich-istvan-koszontese/10965>
- [3] <http://biokeramia.hu/>
- [4] <http://www.szemcseszoro.hu/technologia>
- [5] <http://www.porfesto.hu/index.php?module=static&target=view&show=homokszoras>
- [6] <http://www.bionet-tech.hu/termek.html>
- [7] Hopp Béla: Polimerek és biológiai szövetek excimer lézeres fotoablációjának vizsgálata, Szeged (1997), 6-14. o.
- [8] N.M. Bulgakova, A.V. Bulgakov: "Pulsed laser ablation of solids: transition from normal vaporization to phase explosion", Appl. Phys. A 73, 199-208 (2001)
- [9] Négyjegyű függvénytáblázatok, összefüggések és adatok, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest (2006)
- [10] Edward D. Palik: Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press, (1998).
- [11] Puneesh Puri: Multi Scale Modeling of Ignition and Combustion of Micro and Nano Aluminium Particles, ProQuest LLC (2009), 7. o.
- [12] Á. Györgyei, K. Ungvári, A. Forster, G. Kecskeméti, R. Szénási, B. Hopp, A. Oszkó, I. Pelsöczy, Z. Rakonczay, K. Nagy, and K. Turzó: *Laser ablated titanium implants tested by MG63 osteoblast cell culture*, International Association For Dental Research, 45th Continental European Division of the International Association for Dental Research (CED-IADR) with Scandinavion Division (NOF) konferencia poszterkiadványa, 2011. szeptember 3.
- [13] Dr. Turzó Kinga: Lézerrel módosított titán felületek in vitro vizsgálata, XVIII. Szent-Györgyi Napok előadás, Szeged, 2011. november 18.