

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: N2301 Strojní inženýrství

Studijní obor: Strojírenská technologie – technologie obrábění

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Výroba a aplikace povrchů s hydrofobními vlastnostmi

Autor: **Bc. Šimon SYROVÁTKA**

Vedoucí práce: **doc. Ing. Jiří MARTAN, Ph.D.**

Akademický rok 2019/2020

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta strojní

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Šimon SYROVÁTKA**
Osobní číslo: **S18N0074P**
Studijní program: **N2301 Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Strojírenská technologie – technologie obrábění**
Téma práce: **Výroba a aplikace povrchů s hydrofobními vlastnostmi**
Zadávací katedra: **Katedra technologie obrábění**

Zásady pro vypracování

1. Úvod, rešerše
2. Návrh povrchových mikrostruktur s hydrofobními vlastnostmi na vzorcích z oceli 316L
3. Výroba povrchových mikrostruktur pulzním laserem ve variantách
4. Hodnocení smáčivosti vyrobených povrchů
5. Aplikace dosažených výsledků v praxi
6. Technicko-ekonomické hodnocení navržených variant výroby povrchových mikrostruktur
7. Závěr

Rozsah diplomové práce: **50 – 70 stran**
Rozsah grafických prací: **dle potřeby**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

- Vědecké články z databází Elsevier/Scopus
- Laser-Beam Interactions with Materials – Physical Principles and Applications, Martin von Allmen, Springer Series in Materials Science Volume 2 (1987)
- The Laser as a Tool, Gabriela Buchfik, Vogel Buchverlag, Wurzburg, (2007) 280 p. ISBN-10 3-8343-3072-8

Vedoucí diplomové práce: **Doc. Ing. Jiří Martan, Ph.D.**
Nové technologie – výzkumné centrum

Konzultant diplomové práce: **Ing. Adam Čermák, Ph.D.**
Hofmeister s.r.o.

Datum zadání diplomové práce: **16. října 2019**
Termín odevzdání diplomové práce: **28. května 2020**



Doc. Ing. Milan Edl, Ph.D.
děkan



Doc. Ing. Jan Řehoř, Ph.D.
vedoucí katedry

V Plzni dne 16. října 2019

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě diplomovou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni. Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

V Plzni dne

.....

podpis autora

Autorská práva

Podle Zákona o právu autorském. č.35/1965 Sb. (175/1996 Sb. ČR) § 17 a Zákona o vysokých školách č. 111/1998 Sb. je využití a společenské uplatnění výsledků diplomové práce, včetně uváděných vědeckých a výrobně-technických poznatků nebo jakékoliv nakládání s nimi možné pouze na základě autorské smlouvy za souhlasu autora, firmy HOFMEISTER s.r.o. a Fakulty strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Poděkování

Rád bych poděkoval panu doc. Ing. Jiřímu Martanovi, Ph.D. za jeho pomoc při zpracování této diplomové práce a výzkumnému centru Nové technologie za podporu experimentů (projekt LABIR-PAV). Dále bych také poděkoval panu Ing. Adamu Čermákovi, Ph.D. z firmy HOFMEISTER, s.r.o. za možnost konzultace a pomoc při řešení praktické části této práce. Také bych chtěl poděkovat panu Ing. Zbyňku Soukupovi, Ph.D. z Katedry fyziky Fakulty aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni a panu Mgr. Lukáši Vackovi z Mikrobiologického ústavu Masarykovy univerzity v Brně za jejich ochotu a pomoc při zkoumání a hodnocení vlastností vyrobených povrchových struktur.

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

AUTOR	Příjmení Srovátka	Jméno Šimon	
STUDIJNÍ OBOR	Strojírenská technologie – technologie obrábění		
VEDOUČÍ PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) doc. Ing. Martan, Ph.D.	Jméno Jiří	
PRACOVISŤE	ZČU – FST – KTO		
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte
NÁZEV PRÁCE	Výroba a aplikace povrchů s hydrofobními vlastnostmi		

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KTO	ROK ODEVZD.	2020
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	67	TEXTOVÁ ČÁST	43	GRAFICKÁ ČÁST	24
---------------	----	---------------------	----	----------------------	----

<p style="text-align: center;">STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</p> <p>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</p>	<p>Tato diplomová práce se zabývá návrhem, výrobou a testováním hydrofobních povrchových struktur pomocí ultrakrátkého pulzního laserového stroje. V experimentální části bylo vyrobeno 11 povrchových struktur, u kterých byla zkoumána jejich smáčivost během několika měsíců. Při výrobě navržených povrchových struktur byly použity dvě různé technologie rozmítání laserového paprsku, jejichž přínosy byly porovnány v závěru práce. Dále bylo vybráno několik zástupců z vyrobených povrchových struktur, u kterých byly kromě smáčivosti testovány i antibakteriální vlastnosti.</p>
<p style="text-align: center;">KLÍČOVÁ SLOVA</p> <p style="text-align: center;">ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE</p>	<p style="text-align: center;">smáčivost, hydrofobnost, laser, laserové technologie, povrchové struktury, antibakteriální vlastnosti</p>

SUMMARY OF DIPLOMA SHEET

AUTHOR	Surname Srovátka	Name Šimon	
FIELD OF STUDY	Manufacturing Processes – Technology of Metal Cutting		
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) doc. Ing. Martan, Ph.D.	Name Jiří	
INSTITUTION	ZČU – FST – KTO		
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable
TITLE OF THE WORK	Fabrication and application of surfaces with hydrophobic properties		

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	Machining Technology	SUBMITTED IN	2020
----------------	------------------------	-------------------	----------------------	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	67	TEXT PART	43	GRAPHICAL PART	24
----------------	----	------------------	----	-----------------------	----

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	The goal of this diploma thesis was to design and fabricate surface structures with hydrophobic properties. For their fabrication the picosecond laser device was used. In the experimental part, 11 surface structures were produced, which were examined for their wettability within a few months. The designed structures were fabricated by two laser technologies which were compared at the end of this diploma thesis. Selected surface structures were tested for antibacterial properties.
KEY WORDS	wettability, hydrophobicity, laser, laser technology, surface structure, antibacterial properties

OBSAH

Seznam tabulek	3
Seznam obrázků	4
Seznam zkratk	6
1 Úvod	7
1.1 Cíl práce	7
1.2 Představení firmy HOFMEISTER s.r.o.	7
1.3 Představení výzkumného centra NTC.....	7
2 Analýza současného stavu	9
2.1 Vlastnosti povrchu.....	9
2.1.1 Smáčivost povrchu	9
2.1.2 Antibakteriální vlastnosti povrchu	11
2.2 Technologie rozmítání laserového paprsku.....	14
2.2.1 Rozmítání laserového paprsku pomocí galvanometrických skenerů15	
2.2.2 Rozmítání laserového paprsku pomocí polygonálních skenerů.....	15
2.2.3 Metoda posuvného texturování povrchu.....	17
2.3 Přehled studií zabývajících se problematikou výroby funkčních povrchů laserovým zařízením	18
2.3.1 Testovaný materiál – korozi-vzdorná ocel AISI 316L.....	18
2.3.2 Druh laserového zařízení – pikosekundový laser	20
2.3.3 Zkoumané vlastnosti povrchu materiálu – Vliv smáčivosti povrchu na jeho antibakteriální vlastnosti.....	23
2.3.4 Shrnutí poznatků ze současných studií	27
3 Experimentální část	28
3.1 Popis experimentu	28
3.2 Navržení povrchových struktur	28
3.3 Výroba povrchových struktur.....	29
3.3.1 Testovaný materiál.....	29
3.3.2 Popis laserového stroje.....	30
3.3.3 Stanovení ablačního prahu oceli AISI 316L	30
3.3.4 Vyrobené struktury	33
3.4 Testování vyrobených povrchových struktur	40
3.4.1 Smáčivost povrchu	40
3.4.2 Antibakteriální vlastnosti	43

4	Technicko-ekonomické hodnocení	46
5	Závěr	49
6	Seznam použité literatury a další zdroje	51
	Seznam příloh.....	54

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Chemické složení testovaného materiálu [hm. %] [27]	30
Tab. 2: Parametry obrábění pomocí laserového zařízení	30
Tab. 3: Zprůměrované hodnoty průměrů laserových stop	31
Tab. 4: Specifické pracovní parametry pro výrobu navržených povrchových struktur	34
Tab. 5: Měření smáčivosti vyrobených povrchových struktur.....	41
Tab. 6: Výrobní časy povrchových struktur a velikost souborů potřebných k jejich výrobě ..	46
Tab. 7: Parametry experimentu s laserovým přístrojem výzkumného centra NTC s metodou sLST	47
Tab. 8: Zisk při použití jednotlivých metod.....	47

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Laserové oddělení výzkumného centra NTC [2]	8
Obr. 2: Rozdělení povrchů podle kontaktního úhlu smáčivosti [4]	10
Obr. 3: Příklad struktury zabraňující tvorbě ledu [7]	10
Obr. 4: Metody měření CA [3]	11
Obr. 5: Měření CA pomocí metody statického měření CA [3]	11
Obr. 6: Proces přilnutí bakterií na povrch [10]	12
Obr. 7: Vliv smáčivosti povrchu na adhezi bakterií [11]	13
Obr. 8: Vliv smáčivosti povrchu na adhezi bakterií k povrchu v práci Tang a kol. (2011) [12]	14
Obr. 9: Schéma galvanometrického skeneru [13]	15
Obr. 10: Schéma polygonálního zrcadlového skenovacího systému [17]	16
Obr. 11: Obráběné pole pomocí laserového stroje s polygonálním skenovacím systémem [17]	17
Obr. 12: Princip sLST [18]	18
Obr. 13: Struktury vyrobené během experimentu Trdan a kol. (2017) [19]	19
Obr. 14: Měření kontaktních úhlů smáčivosti v práci Trdan a kol. (2017) [19]	19
Obr. 15: Model vyráběných povrchových struktur v práci Cai a kol. (2018) [20]	20
Obr. 16: Graf popisující závislost mezi CA, výkonem a velikostí roztečí mikroder v práci Cai a kol. (2018) [20]	20
Obr. 17: Model vyrobených mikrostruktur v práci Wang a kol. (2018) [21]	21
Obr. 18: Schéma rozmítání laserového paprsku při výrobě povrchových mikrostruktur v práci Wang a kol. (2018) [21]	21
Obr. 19: Měření velikosti kontaktního úhlu u vyrobených povrchových mikrostruktur v práci Wang a kol. (2018) [21]	22
Obr. 20: Struktury děr v práci Wang a kol. (2018) [22]	22
Obr. 21: Struktury opakujících se drážek v práci Wang a kol. (2018) [22]	23
Obr. 22: Měření kontaktního úhlu v práci Wang a kol. (2018) [22]	23
Obr. 23: Naskenované tři typy povrchových struktur vlnek různými zvětšeními v práci Luo a kol. (2019) [23]	24
Obr. 24: Graf velikostí kontaktních úhlů smáčivosti vyrobených povrchových struktur a neobrobeného vzorku v práci Luo a kol. (2019) [23]	24
Obr. 25: Zjištěný počet bakterií [KTJ] na kultivačním médiu v Petriho miskách pro neobrobený povrch a pro všechny tři typy povrchových struktur v práci Luo a kol. (2019) [23]	25
Obr. 26: Povrchové mikrostruktury vyráběné pomocí femtosekundového laserového stroje v práci Fadeeva a kol. (2011) [24]	26
Obr. 27: Testování antibakteriálních vlastností v práci Fadeeva a kol. (2011) [24]	26

Obr. 28: Modely navržených povrchových struktur	28
Obr. 29: Laserové stopy na povrchu oceli AISI 316L	31
Obr. 30: Graf popisující závislosti mezi průměrem laserových spotů a $\ln Ep$	32
Obr. 31: Povrchová struktura díry měřena pomocí mikroskopu Olympus Lext.....	35
Obr. 32: Povrchová struktura kvádry – velké měřena pomocí mikroskopu Olympus Lext.....	35
Obr. 33: Povrchová struktura kvádry – malé měřena pomocí mikroskopu Olympus Lext	36
Obr. 34: Povrchová struktura drážky měřena pomocí mikroskopu Olympus Lext	36
Obr. 35: Povrchová struktura žralok měřena pomocí mikroskopu Olympus Lext	37
Obr. 36: Povrchová struktura textil měřena pomocí mikroskopu Olympus Lext	37
Obr. 37: Povrchová struktura jehlan měřena pomocí mikroskopu Olympus Lext.....	38
Obr. 38: Povrchová struktura řetěz měřena pomocí mikroskopu Olympus Lext.....	38
Obr. 39: Povrchová struktura komora měřena pomocí mikroskopu Olympus Lext	39
Obr. 40: Povrchová struktura pláštěv měřena pomocí mikroskopu Olympus Lext.....	39
Obr. 41: Povrchová struktura platex měřena pomocí mikroskopu Olympus Lext.....	40
Obr. 42: Měření smáčivosti vzorků.....	41
Obr. 43: Měření kontaktního úhlu smáčivosti povrchové struktury „pláštěv“	42
Obr. 44: Graf vývoje smáčivosti struktur v čase	42
Obr. 45: Testované vzorky	43
Obr. 46: Oplachování vzorků	44
Obr. 47: Příklady snímků, které byly vyhodnocovány pomocí softwaru NIS – Elements	44
Obr. 48: Graf počtu bakterií pro různé povrchy	45

SEZNAM ZKRATEK

Název veličiny	Zkratka	Jednotka
Kontaktní úhel smáčivosti	CA, θ	°
Poměr povrchového napětí povrchu ku povrchovému napětí vzduchu	γ_{SG}	-
Poměr povrchového napětí povrchu ku povrchovému napětí kapaliny	γ_{SL}	-
Poměr povrchového napětí kapaliny ku povrchovému napětí vzduchu	γ_{LG}	-
Vlnová délka	λ	m
Délka trvání laserových pulzů	τ_p	s
Frekvence pulzů	f_p	Hz
Průměrný výkon laserového zdroje	P_{av}	W
Průměr stopy laserového paprsku	d	m
Poloměr laserového paprsku	r_o	m
Energie v pulzu	E_p	J
Hustota energie v pulzu	F_{th}	J/m ²

1 ÚVOD

Použití laserových technologií začíná být v dnešní době velmi populární. Přestože se jedná o finančně náročnou technologii, její nespornou výhodou je vysoká rychlost, přesnost a rozmanitost použitelnosti. Laserové technologie se během posledních desetiletí významně vyvinuly a dnes tyto technologie nabízí velké množství různorodých použití od výroby mikroskopických součástí, přes úpravu různých povrchů za účelem změny vlastností celé součásti až po svařování velkých dílů.

Je vhodné zabývat se procesem zefektivnění stávajících laserových procesů, které jsou velice nákladné. Možnosti zefektivnění je žádoucí studovat zejména ve vztahu ke zkrácení výrobních časů, jelikož se logicky značně odráží na odpovídajícím snížení výrobních nákladů.

Rovněž je vhodné se blíže zaměřit na možnosti propojení několika oborů, ve kterých mohou být laserové technologie využity. Specifickou změnou struktury povrchu součástí je možné změnit její základní chemické i fyzikální vlastnosti, což nabízí řadu různých použití nejenom ve strojírenském průmyslu, ale i v průmyslu medicínském, leteckém či energetickém.

1.1 Cíl práce

Diplomová práce má tři hlavní cíle. Prvním cílem je navržení a vyrobení povrchových struktur pomocí laserového stroje na korozivzdornou ocel, díky kterým by se povrch této oceli stal hydrofobním. Dalším cílem je implementování nové aplikačně podnětnější metody rozmítání laserového paprsku do laserového stroje a vyrobení stejných povrchových struktur za účelem srovnání dvou různých metod rozmítání laserového paprsku (z technického a ekonomického hlediska). Třetím cílem této diplomové práce je testování vyrobených povrchových struktur. Záměrem tohoto testování je zkoumat změnu smáčivosti těchto povrchových struktur v čase a testovat jejich antibakteriální vlastnosti za účelem nalezení jisté korelace mezi těmito dvěma jmenovanými vlastnostmi.

1.2 Představení firmy HOFMEISTER s.r.o.

Podstatná část experimentální části diplomové práce byla uskutečněna ve spolupráci s firmou HOFMEISTER s.r.o. a s výzkumným centrem NTC, proto je zde zařazeno představení obou institucí.

Firma HOFMEISTER s.r.o. byla založena v roce 1990 a pracuje pro ni zhruba 120 pracovníků. Jedná se o ryze českou strojírenskou firmu se sídlem v Plzni. Tato firma se především zabývá výrobou a prodejem standardních a speciálních strojírenských nástrojů. Mezi další činnosti firmy patří laserové mikroobrábění (3D mikrostruktury, mikrosoučástky, laserový popis atd.).

Firma také splňuje několik norem, mezi které například patří norma ISO 9001/2015 (specifikuje požadavky systému managementu jakosti) nebo norma ČSN EN ISO 14001/2016 (týká se environmentální politiky) [1].

1.3 Představení výzkumného centra NTC

Výzkumné centrum NTC (Nové technologie – Výzkumné centrum v Západočeském regionu) vzniklo v roce 2000. Jedná se o samostatný vysokoškolský ústav Západočeské univerzity v Plzni, kde je realizován vývoj, výzkum a inovace v průmyslu. V tomto centru pracuje odborný mezinárodní tým o 120 členech (včetně osmi profesorů a devíti docentů).

Během diplomové práce probíhala spolupráce především s oddělením vývojového centra, které se zabývá laserovými technologiemi. Toto oddělení se věnuje zpracovávání materiálů pomocí IR záření (laserové svařování, obrábění, úpravy povrchů aj.), analýze optických vlastností materiálů a zdrojů záření v IR pásmu vlnových délek, analýze technologií a výrobků pomocí IR záření (aktivní a pasivní termografie) [2].



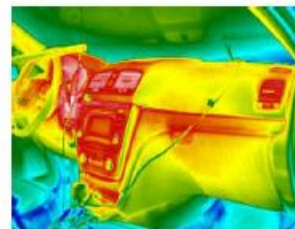
laserové technologie



termografie



měření vlastností materiálů



testování komponent

Obr. 1: Laserové oddělení výzkumného centra NTC [2]

2 ANALÝZA SOUČASNÉHO STAVU

Pro splnění navržených cílů této práce bylo nejprve nutné provést důkladnou analýzu současného stavu. A to zejména proto, aby práce pouze nepopisovala již známé a prokázané výsledky, ale aby přinesla nové poznatky a zkušenosti, které by posunuly výzkum laserových technologií kupředu. S ohledem na cíle diplomové práce byla analýza současného stavu zaměřena na dvě významné oblasti – chování povrchů (smáčivost, antibakteriální vlastnosti povrchu) a technologické provedení rozmitání laserového paprsku. Podkladem pro analýzu byly dostupné relevantní studie. Jejich zhodnocení a shrnutí bylo teoretickým podkladem pro zpracování experimentální části diplomové práce.

2.1 Vlastnosti povrchu

Vlastnosti povrchu zásadně určují chování povrchu v průběhu procesů. Speciálně upravené povrchy u výrobku mohou pak ovlivnit nebo dokonce změnit jeho využití. Mezi měřitelné vlastnosti povrchu patří například: drsnost povrchu, smáčivost povrchu, otěruvzdornost povrchu, antibakteriální vlastnosti povrchu či tvrdost povrchu.

Cílem této práce, jak již bylo uvedeno v předešlé kapitole, je návrh a výroba povrchových struktur, které ovlivní především smáčivost a antibakteriální vlastnosti povrchu, z tohoto důvodu je nezbytné tyto dvě vlastnosti podrobněji představit.

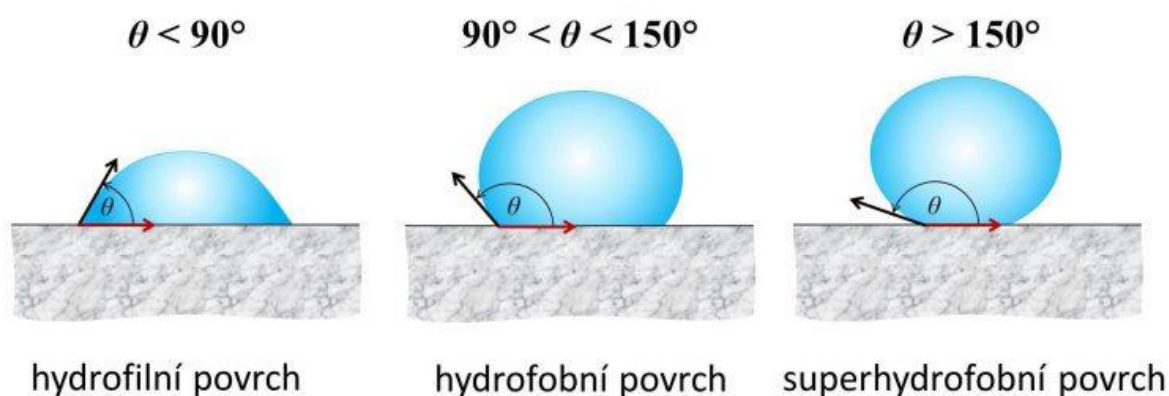
2.1.1 Smáčivost povrchu

Smáčivost je vlastnost povrchu, která určuje schopnost přilnutí nebo odpuzení kapaliny k povrchu či od povrchu. Nejpoužívanější veličina používaná pro vyhodnocování smáčivosti povrchů je tzv. kontaktní úhel (CA – contact angle, θ). Tato veličina popisuje chování kapky vody na povrchu a je definována jako úhel mezi tečnou na kapce vody a povrchem. Vztah mezi CA a povrchovým napětím popisuje Youngova rovnice, definovaná vztahem

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \cdot \cos \theta = 0 \quad (1)$$

kde symbol θ značí kontaktní úhel, symbol γ_{SG} je poměr povrchového napětí povrchu ku povrchovému napětí vzduchu, symbol γ_{SL} poměr povrchového napětí povrchu ku povrchovému napětí kapaliny a symbol γ_{LG} poměr povrchového napětí kapaliny ku povrchovému napětí vzduchu [3].

Podle velikosti CA lze povrchy dělit do základních tří následujících skupin: hydrofilní povrchy ($CA < 90^\circ$), hydrofobní povrchy ($90^\circ < CA < 150^\circ$) a superhydrofobní povrchy ($CA > 150^\circ$) (viz Obr. 2) [4].

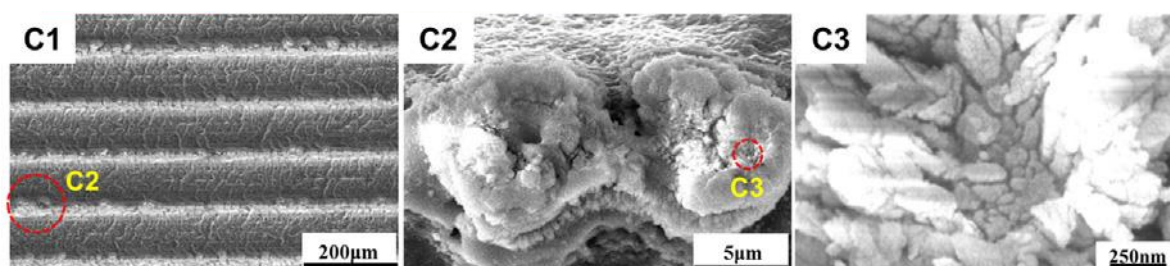


Obr. 2: Rozdělení povrchů podle kontaktního úhlu smáčivosti [4]

Hydrofobní povrchy mají mnoho využití v praxi, mezi ně patří například nezamrzající povrchy na křídlech letadel nebo na ramenou větrných elektráren (tzv. anti-icing effect), odvod řezné kapaliny z břitu nástroje, lehce omyvatelné povrchy, povrchy medicínských implantátů [5, 6].

Nezamrzající povrchy

Nezamrzající povrchy jsou velice důležité pro bezpečnost provozu letadel, raketoplánů či elektrických vedení. Během minulých desetiletí bylo vyvinuto mnoho technologií s cílem zabránit vzniku námrazy na površích, např. chemické upravování povrchu pomocí glycerolu, mechanické vibrace, elektrotepelné procesy. Žádné z nich však nevedly k efektivnímu zabraňování zamrznutí povrchů především v nepříznivých podmínkách (zmrzlý déšť, vánice). Z tohoto důvodu byly vyvinuty povrchy se superhydrofobními vlastnostmi, které dokáží efektivně snížit riziko tvorby ledu na povrchu [7].



Obr. 3: Příklad struktury zabraňující tvorbě ledu (C1 – povrchová struktura drážek s průměrnou roztečí 100 μm, C2 – detail povrchové struktury C1 (výrůstky o velikostech 5–10 μm), C3 – detail výrůstků C2 (nanometrové vzory)) [7]

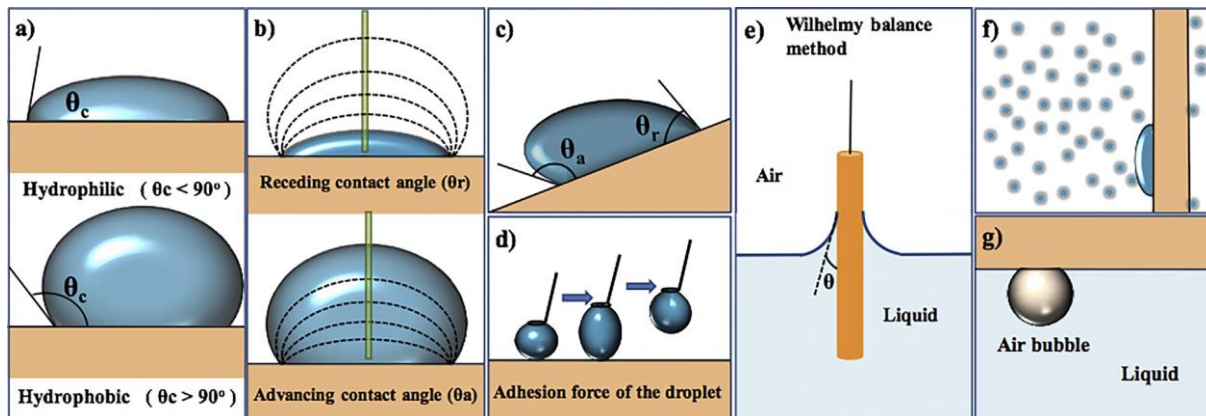
Povrchy medicínských implantátů

Povrch implantátu je místo, kde dochází ke kontaktu a k reakci s okolním prostředím. Právě z toho důvodu především povrch určuje míru biokompatibility implantátu s organismem. Jedním z nejdůležitějších faktorů funkčnosti implantátů je úroveň upravenosti povrchu pro adsorpci proteinů a buněk. Tyto interakce jsou úzce spojené s vlastnostmi povrchu, mezi které patří chemické vlastnosti, smáčivost a drsnost povrchu. Velké množství výzkumných skupin studovalo vztah mezi smáčivostí povrchu, hemokompatibilitou, tkáňovou a buněčnou

kompatibilitou, kde bylo zjištěno, že smáčivost povrchu má důležitý efekt na biokompatibilitu [8].

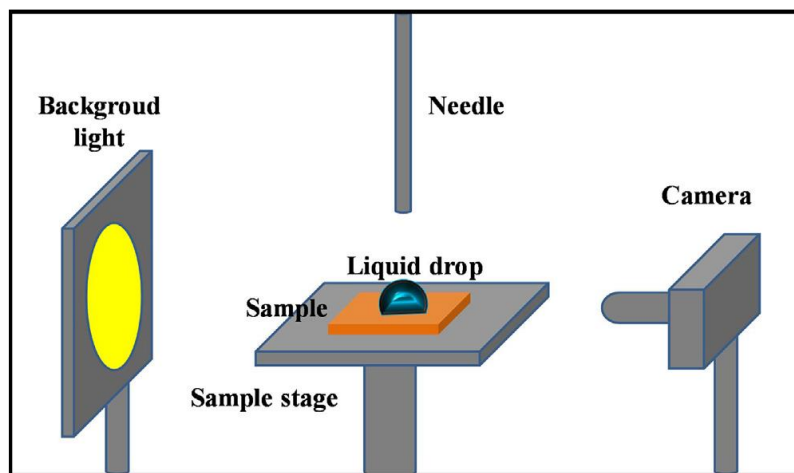
Metody měření kontaktního úhlu

Velikost kontaktního úhlu (CA) lze změřit několika metodami (viz Obr. 4). Tyto metody se od sebe navzájem významně liší nejen principem, ale i náročností celého měření.



Obr. 4: Metody měření CA: a) Statické měření CA, b) Hysterezní měření CA, c) Měření kluzného úhlu, d) Měření adhezni síly, e) Měření CA vláken („Wilhelmy balance method“), f) Měření malých kapek kapalin, g) Měření vzduchových bublin [3]

Mezi nejjednodušší z nich patří metoda statického měření kontaktního úhlu (viz Obr. 5), kde k měření CA stačí použít pouze kameru, která snímá proti světlu kapku kapaliny na povrchu testovaného vzorku [3].



Obr. 5: Měření CA pomocí metody statického měření CA [3]

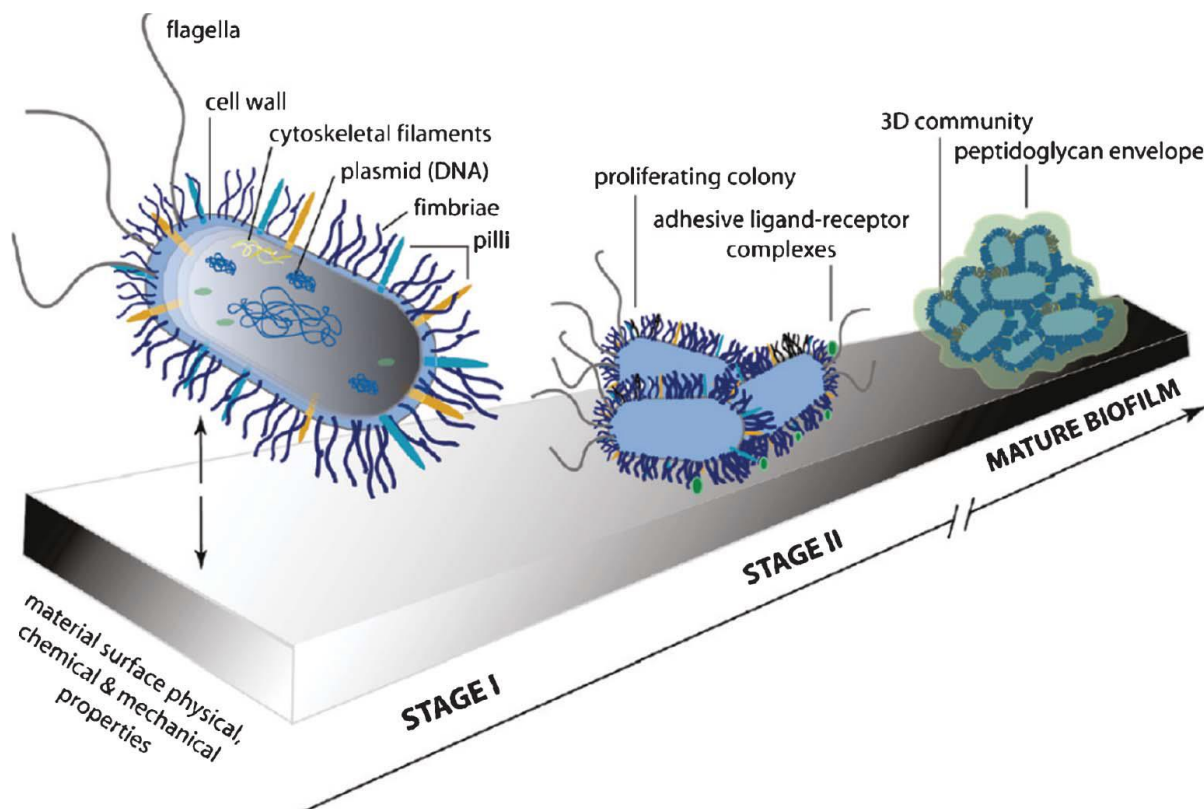
2.1.2 Antibakteriální vlastnosti povrchu

Počáteční přilnutí bakterie k povrchu je řízeno fyzikálními interakcemi mezi bakterií a povrchem a biologickými procesy. Existuje několik faktorů (např. vlastnosti bakterií, podmínky okolního prostředí, vlastnosti povrchu), které ovlivňují tento počáteční proces

přilnutí. Samotná adheze bakterií k povrchu se poté řídí podle topografie povrchu a podle vlastností povrchu, které mohou tuto adhezi posílit nebo potlačit [9].

Adheze bakterií k povrchu

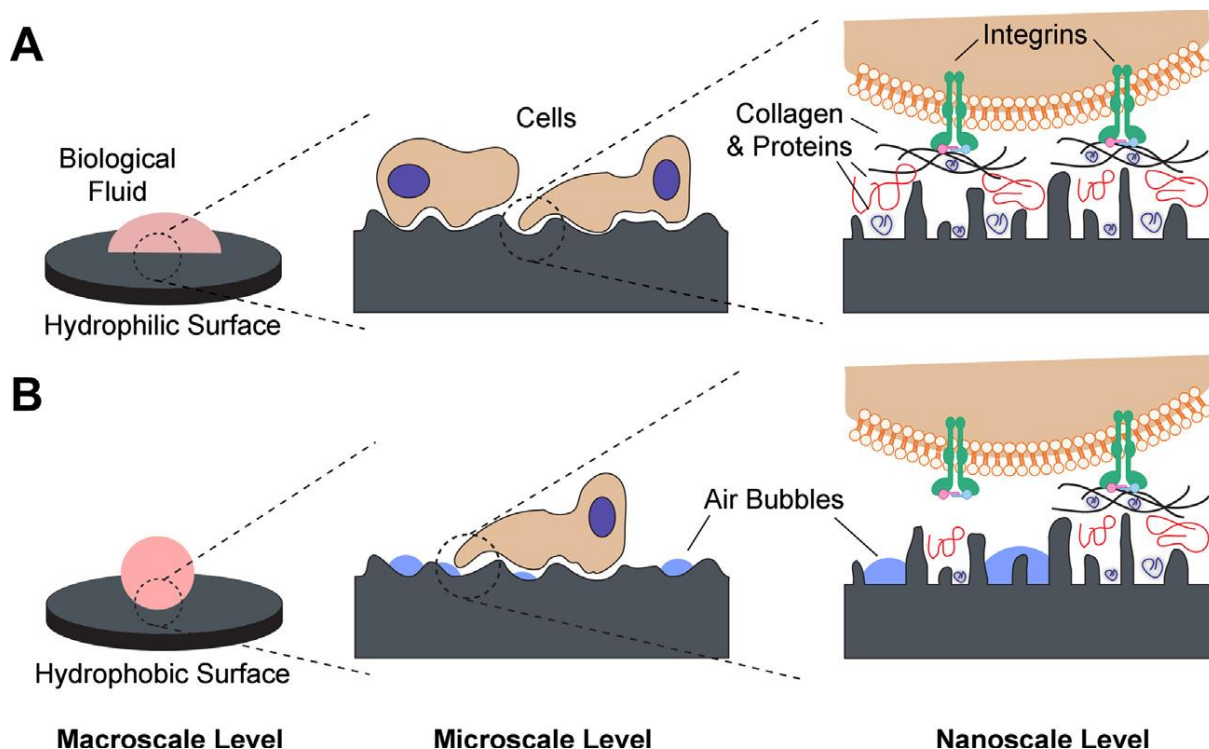
Proces přilnutí bakterií k povrchu lze rozdělit na dvě fáze. První fáze je velmi rychlá, jedná se o prvotní interakci mezi bakterií a povrchem. Druhá fáze se týká specifických a nespecifických interakcí mezi proteiny na povrchu bakterie a vazebnými molekulami na povrchu materiálu (viz Obr. 6) [10].



Obr. 6: Proces přilnutí bakterií na povrch [10]

Vliv smáčivosti na adhezi bakterií k povrchu

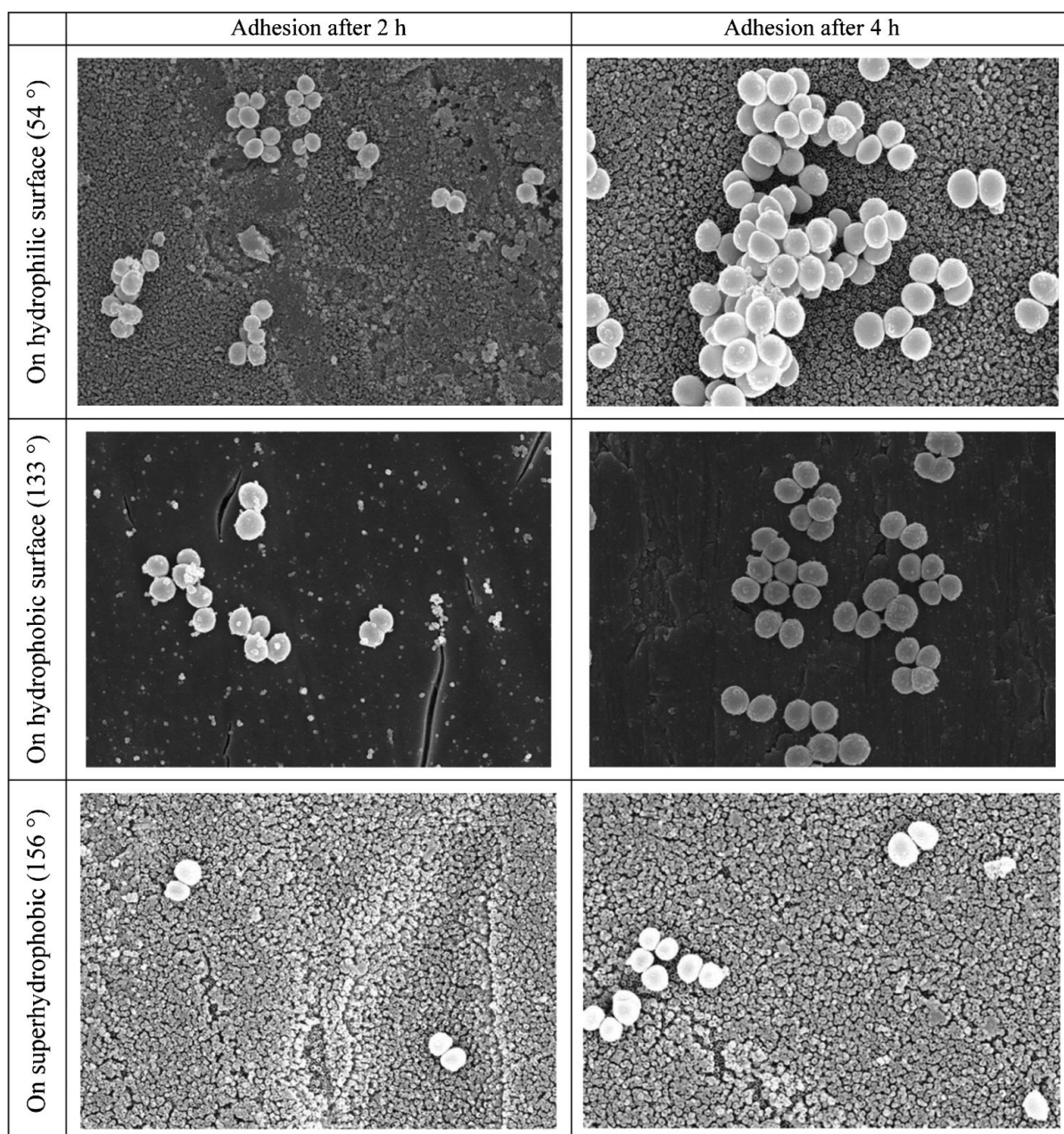
Kromě lehce omyvatelného povrchu se povrchy se superhydrofobními vlastnostmi vyznačují tím, že vykazují schopnost snižovat přilnavost bakterií. Přilnavost bakterií se snižuje díky vzduchovým bublinám, které vznikají především na superhydrofobních površích (viz Obr. 7). Díky tomu se z povrchu snadno odstraňují bakteriální buňky, což vede ke snížení rychlosti růstu biofilmu na povrchu [10, 11].



Obr. 7: Vliv smáčivosti povrchu na adhezi bakterií (A – hydrofilní struktura, B – hydrofobní, resp. superhydrofobní struktura) [11]

Bylo zjištěno, že na polymerním povrchu s úhlem smáčivosti 40° až 70° se bakterie efektivně přichycovaly. Dále studie naznačily, že hydrofilní povrchy přitahují bakterie jako jsou *Staphylococcus aureus* a *Escherichia coli*. Naproti tomu hydrofobní povrchy přitahují bakterie jako jsou *Pseudoxanthomonas taiwanesis* a *Staphylococcus epidermidis* [10].

Tang a kol. [12] v roce 2011 provedli experiment, při kterém byla pozorována adheze bakterií (*Staphylococcus aureus*) na upraveném povrchu titanu s různou smáčivostí. Na povrchu titanu byly nejdříve vyrobeny struktury nanotrubiček pomocí elektrochemické oxidace, poté byl povrch s nanostrukturami chemicky ošetřen, aby se dosáhlo různých kontaktních úhlů (156° , 135° a 54°). Po dvou hodinách působení bakterií na povrch byl povrch nasnímán pomocí mikroskopu (použití desetinásobného zvětšení), tento proces byl opakován i po čtyřech hodinách (viz Obr. 8).



Obr. 8: Vliv smáčivosti povrchu na adhezi bakterií k povrchu v práci Tang a kol. (2011) [12]

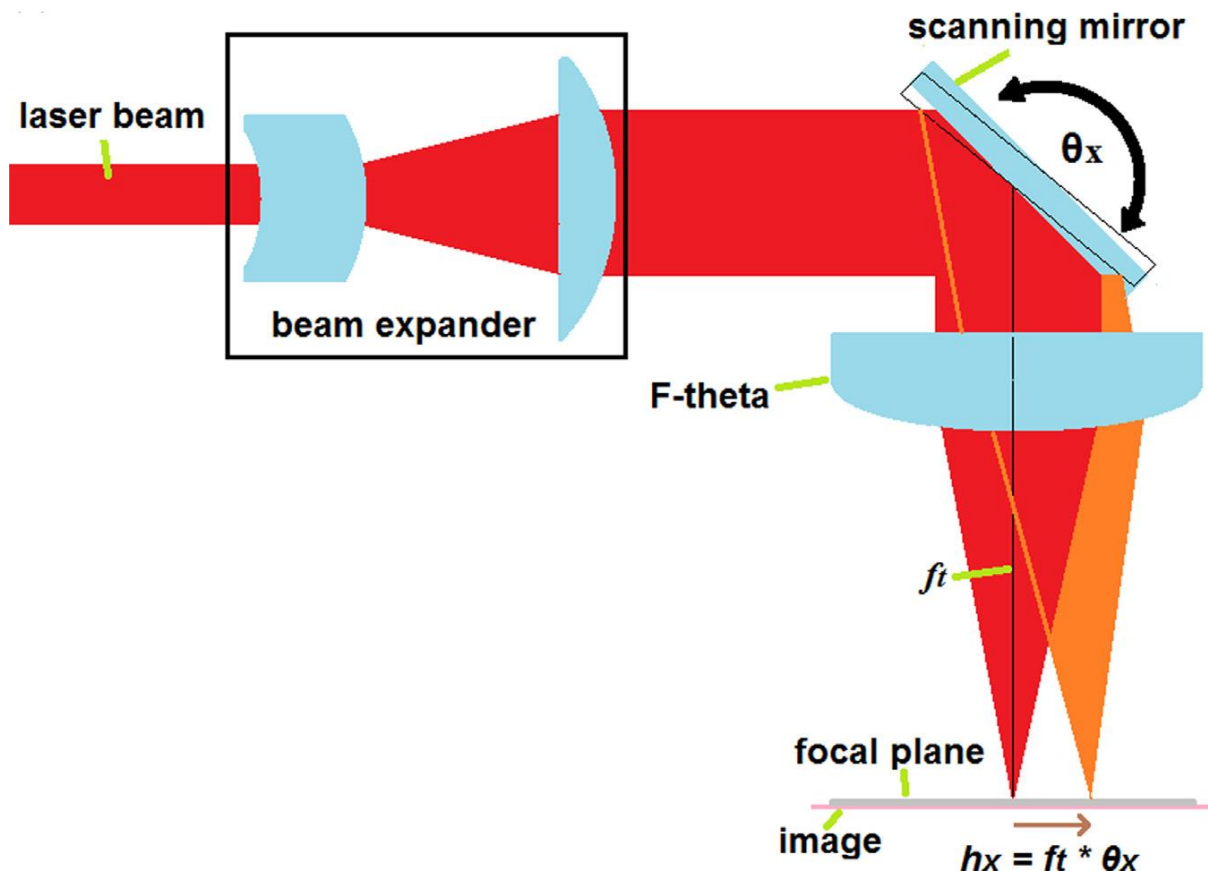
Pomocí provedeného experimentu bylo zjištěno, že čím větší je kontaktní úhel upraveného titanového povrchu, tím může hůře probíhat adheze bakterií *Staphylococcus aureus* k tomuto povrchu [12].

2.2 Technologie rozmítání laserového paprsku

Každý laserový stroj má několik charakteristik, které ho odlišují od ostatních. Mezi ně patří například cena, rozměry, délka laserových pulzů, výkon, typ laserového zdroje a s ním spojená vlnová délka laserového paprsku. Mezi hlavní charakteristiky patří technologie rozmítání laserového paprsku. Tato vlastnost udává limity využití daného laserového zařízení, jelikož každá technologie dokáže rozmítnout laserový paprsek různými rychlostmi.

2.2.1 Rozmítání laserového paprsku pomocí galvanometrických skenerů

Rozmítání laserového paprsku pomocí galvanometrických skenerů představuje základní technologii rozmítání laserového paprsku při obrábění. Při využití těchto skenerů je laserový paprsek odražen a rozmítán pomocí pohyblivých zrcadel, které jsou upevněné na přesné galvanometri (viz Obr. 9) [13].



Obr. 9: Schéma galvanometrického skeneru [13]

Reálná rychlost rozmítání laserového paprsku u laserových skenovacích systémů s galvanometrickými skenery je ovlivněna i dalším nastavením laserového stroje, například ohniskovou vzdáleností. Výrobci galvanometrických skenerů uvádějí, že se tato rychlost pohybuje v rozmezí 0,01 až 10 m/s [14].

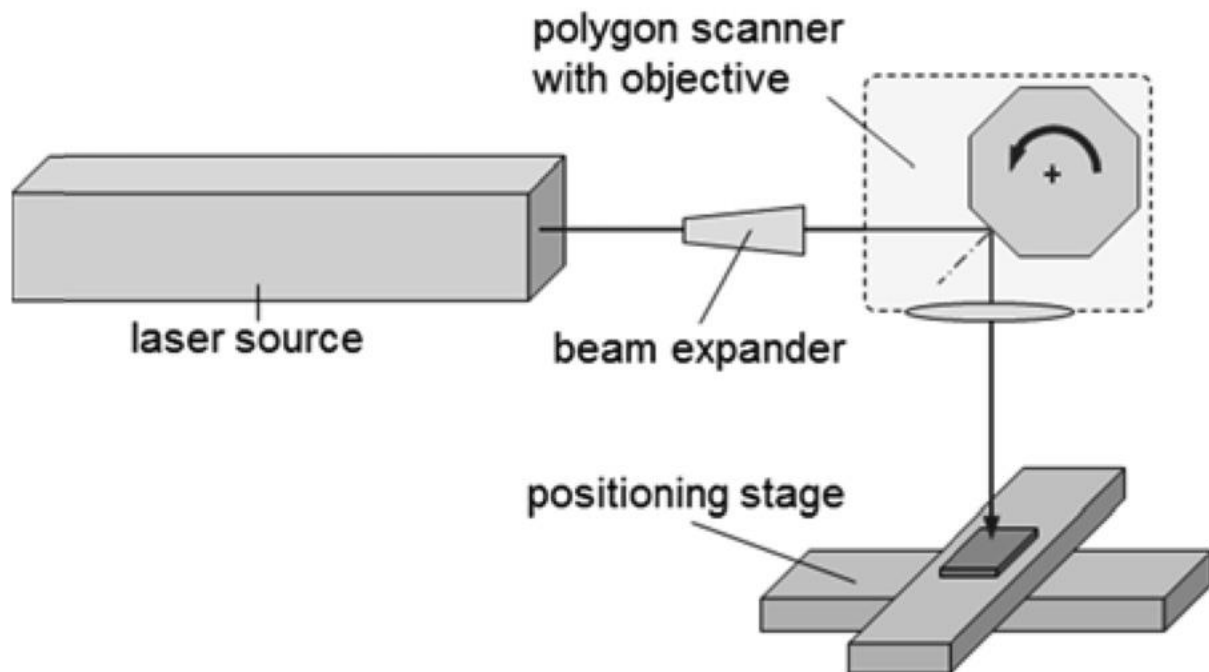
Tyto skenery se používají například při technologii strukturování – direct laser ablation (DLA). Jedná se o bezkontaktní technologii, která využívá zaostřeného laserového paprsku přímo na povrch obráběného materiálu za účelem jeho ablace. Touto technologií je možné vyrábět struktury, jejichž velikosti se pohybují kolem desítek mikrometrů. Nevýhodou této technologie je její nízká účinnost, která je určena tím, že se používá pouze jednoho laserového paprsku k obrábění daného materiálu. Naproti tomu výhodou této metody je její univerzálnost, kde jediným limitem při výrobě různých struktur je průměr laserového svazku [15].

2.2.2 Rozmítání laserového paprsku pomocí polygonálních skenerů

Hlavní nevýhodou komerčně dostupných laserů s ultrakrátkou délkou pulzů je nízký průměrný laserový výkon, což vede k dlouhým výrobním časům. Tento fakt představuje velký problém pro širší využití těchto laserů ve strojírenství. Nicméně tento problém lze řešit zvýšením frekvence laserových pulzů na desítky megahertzů. Avšak při tak vysokých frekvencích je

potřeba rozmítat laserový paprsek ve stovkách metrů za sekundu, a tak vysokou rychlost konvenční laserové skenovací systémy s galvanometrickými skenery nedokážou poskytnout [16].

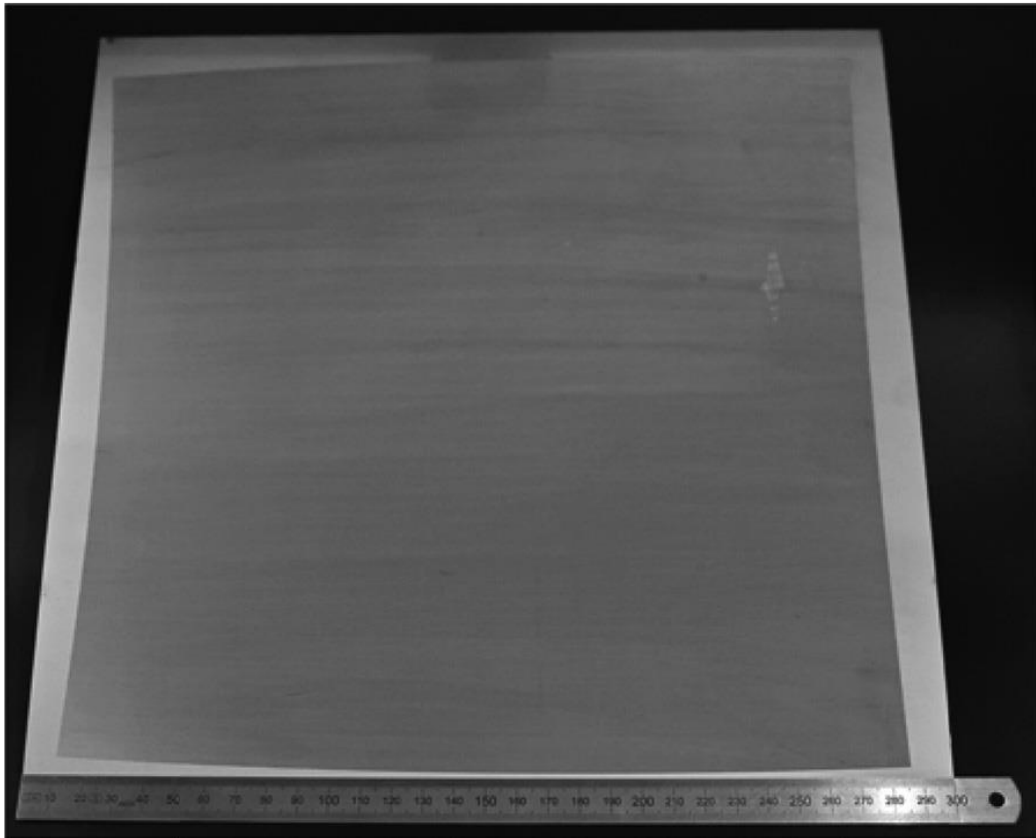
Odpovědí na tento problém mohou být vysokorychlostní polygonální zrcadlové skenovací systémy. V těchto systémech laserový paprsek není rozmítán pomocí galvanometrických skenerů, ale je rozmítán mnohoúhelníkem se zrcadly (viz Obr. 10), který se otáčí vysokou rychlostí a umožňuje vysokorychlostní skenování velkých polí [16].



Obr. 10: Schéma polygonálního zrcadlového skenovacího systému [17]

Loeschner a kol. [17] v roce 2015 provedli experiment s laserovým přístrojem s polygonálním skenovacím systémem, který měl za cíl ověřit možnosti tohoto systému. Během experimentu byla sledována dosahovaná rychlost rozmítání laserového paprsku a také možnost obrábění velkého pole.

Pro experiment byl použit laserový přístroj s vlnovou délkou 1064 nm, průměrným výkonem 75,9 W, frekvencí 20 MHz a s délkou pulzů 10 ps. Jako obráběný materiál byla zvolena korozivzdorná ocel (AISI 304). Výsledkem bylo obrobení pole o velikosti 265 x 250 mm a hloubce 10 μm (viz Obr. 11) rychlostí 7680 cm^2/min [17].

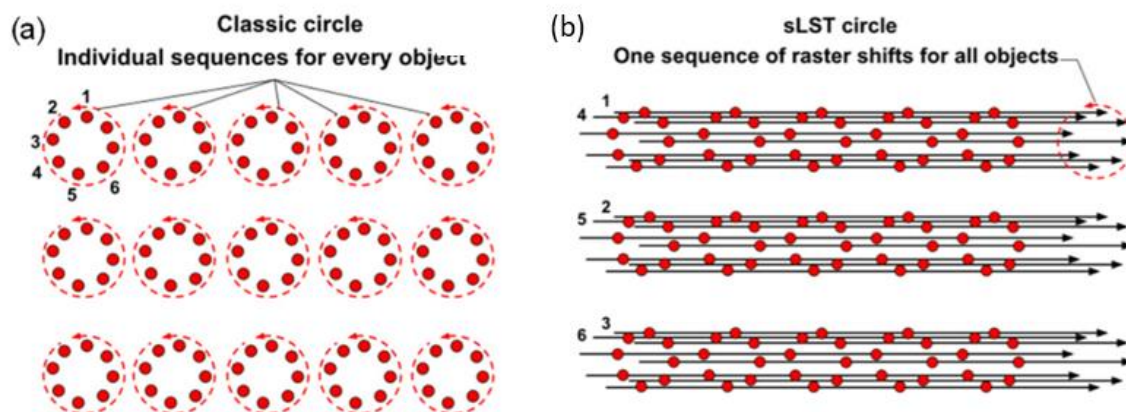


Obr. 11: Obráběné pole pomocí laserového stroje s polygonním skenovacím systémem [17]

2.2.3 Metoda posuvného texturování povrchu

Metoda posuvného texturování povrchu (Shifted Laser Surface Texturing, shifted LST, sLST) byla vyvinuta pro laserové obrábění velkých ploch s vysokou rychlostí a přesností výzkumným týmem z NTC. Pomocí této metody jsou laserové pulzy rozmítány ve velké rychlosti po celém obráběném povrchu. Tato metoda má uplatnění při používání jak galvanometrických skenerů, tak polygonálních skenerů, kde může pomoci zkrátit výrobní časy [18].

Krátkých výrobních časů je docíleno tak, že pro jedno přejetí laserem se vyrobí pouze jedna laserová stopa do jednoho objektu textury; každý další přejezd je lehce posunut po povrchu a toto posunutí tvoří tvar daného obráběného objektu. Tak vysoké rychlosti jsou umožněny tím, že při obrábění není potřeba žádného zrychlování nebo zpomalování rozmítání laserového paprsku. Skenování nekopíruje žádné tvary obráběných textur, ale je obvykle provedeno v podobě přímek (přímky mohou nahradit různé křivky, přerušované čáry) (viz Obr. 12). Při obrábění nedochází k efektu akumulování tepla, jelikož překrývající se laserové stopy jsou vyráběny s časovým intervalem o velikosti minimálně jednoho skenovacího přejezdu [18].



Obr. 12: Princip sLST: a) struktura kruhů vyrobena klasickou metodou vyplňování trajektorií, b) struktura kruhů vyrobena metodou posuvného texturování povrchu [18]

Další výhodou této metody je výrazné snížení množství potřebných dat k vytvoření procesů. Například pro obrábění plochy o velikosti 40 mm^2 , kde má být vyrobeno 5 objektů na 1 mm^2 (celkově tedy 200 objektů) potřebuje metoda sLST stokrát méně dat než při použití klasických metod [18].

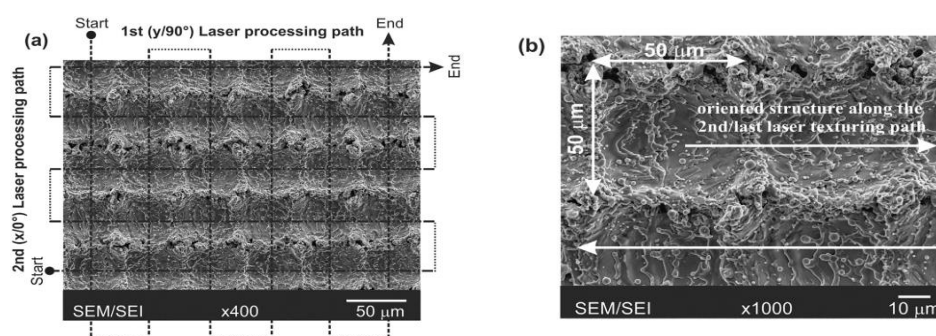
Nevýhodou sLST je její nevhodnost pro výrobu neperiodických struktur, neboť při výrobě neperiodických struktur je velice obtížné navrhnout specifickou geometrii, která by umožnila jejich výrobu pomocí sLST [18].

2.3 Přehled studií zabývajících se problematikou výroby funkčních povrchů laserovým zařízením

Vzhledem k atraktivitě a aktuálnímu zájmu o téma „výroby funkčních povrchů laserovým zařízením“ je možné dohledat velké množství výzkumných článků a publikací k této problematice. S ohledem na cíle práce byla (pro výběr relevantních studií) použita následující klíčová slova – korozi-vzdorná ocel AISI 316L (testovaný materiál), pikosekundový laser (druh laserového zařízení) a smáčivost a antibakteriální vlastnosti (zkoumané vlastnosti povrchu materiálu).

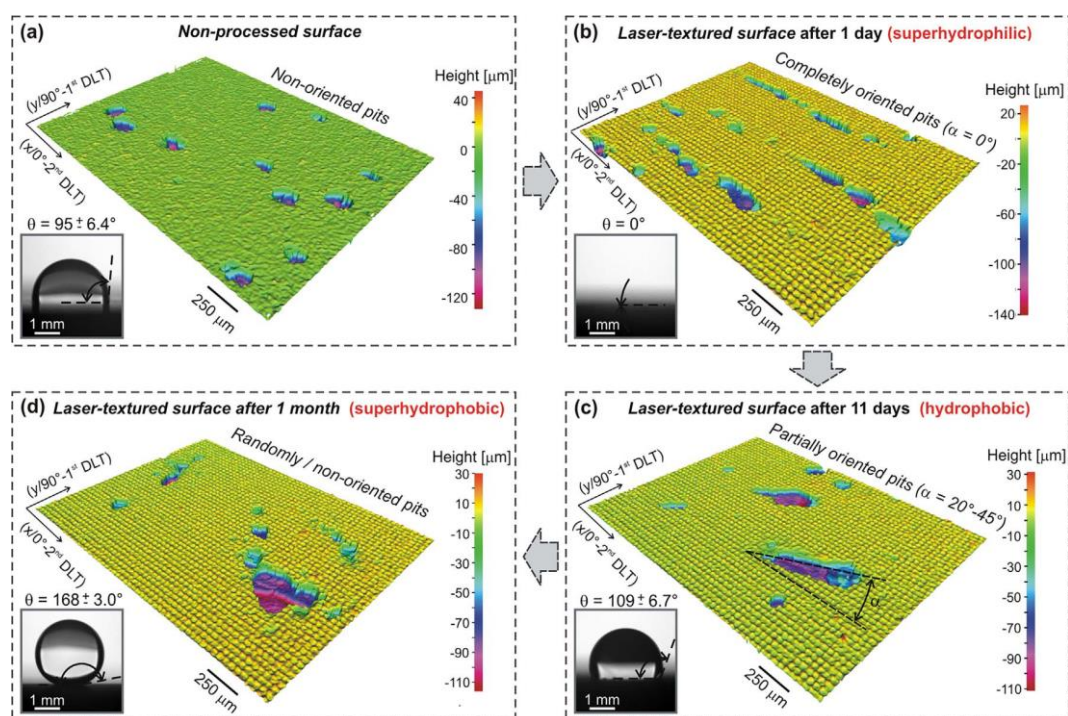
2.3.1 Testovaný materiál – korozi-vzdorná ocel AISI 316L

Trdan a kol. [19] v roce 2017 provedli experiment testování korozi-vzdorné oceli AISI 316L. Struktury (viz Obr. 13) byly vyrobeny nanosekundovým laserem Nd:YAG s vlnovou délkou 1064 nm a trváním pulzů 40 ns , s pulzní frekvencí 25 kHz a pulzní energií $0,22 \text{ mJ}$. Průměr laserové stopy byl $30 \text{ }\mu\text{m}$ s rychlostí rozmítání $0,15 \text{ m/s}$.



Obr. 13: Struktury vyrobené během experimentu Trdan a kol. (2017). (a) schéma drah laserového paprsku při výrobě struktur, b) detail struktur vyrobených pomocí laseru [19]

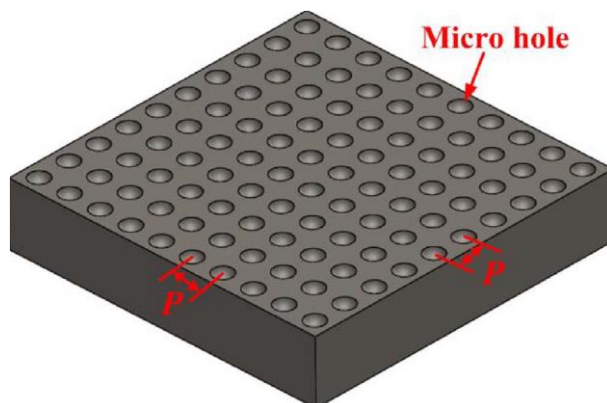
Změna ve smáčivosti obroběného povrchu v průběhu času byla zkoumána za použití třech vzorků, které byly vyrobeny se stejnými procesními parametry. Tyto vzorky byly následně testovány s odlišným časovým rozestupem 24 h, 11 dní až 1 měsíc (viz Obr. 14) po jejich vyrobení. Pro testování smáčivosti byly použity kapky o objemu 5 μl destilované vody. Provedením experimentu bylo zjištěno, že s postupem času se zvětšovala velikost kontaktního úhlu [19].



Obr. 14: Měření kontaktních úhlů smáčivosti v práci Trdan a kol. (2017). (CA) povrchových struktur: a) neobroběný povrch (95°), b) povrchové struktury měřené 24 h po vyrobení (0°), c) povrchové struktury měřené 11 dní po vyrobení (109°), d) povrchové struktury měřené 1 měsíc po vyrobení (168°) [19]

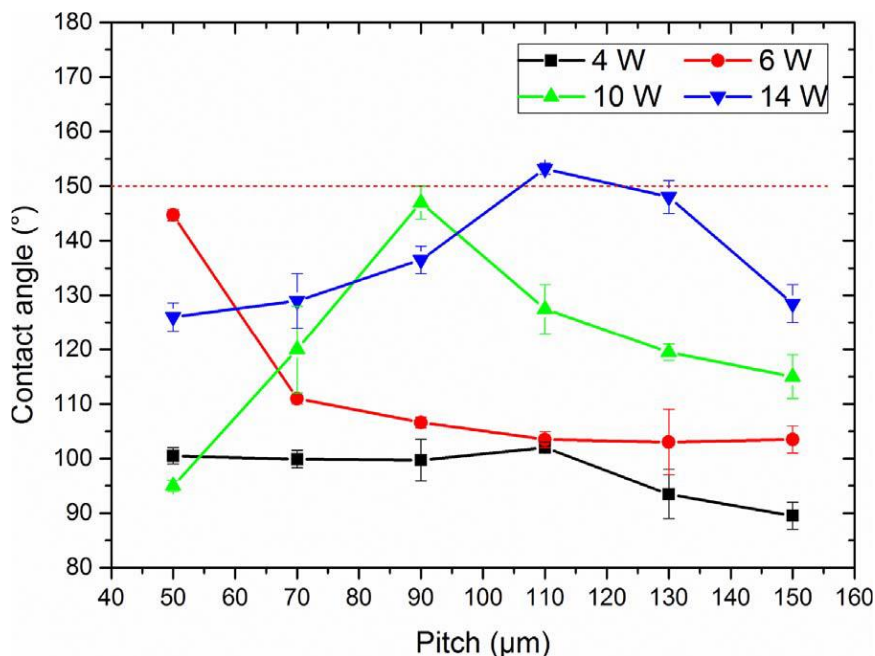
Další experiment s korozi-vzdornou ocelí AISI 316L provedli Cai a kol. [20] v roce 2018. Pro testování použili nanosekundový vláknový laserový stroj s vlnovou délkou 1064 nm, průměrným maximálním laserovým výkonem 20 W a maximálním opakováním pulzů 200 kHz. Pro opakování pulzů o velikosti 20 kHz byla zvolena průměrná doba trvání laserových pulzů 100 ns a energie v pulzu 1 mJ. Průměr laserové stopy byl okolo 15 μm .

Během experimentu byly vytvářeny variace struktur mikroder (viz Obr. 15) – jednotlivé varianty se od sebe lišily velikostí použitého výkonu laseru (4–14 W) a roztečí (P) mezi jednotlivými dírami (P = 50, 70, 90, 110, 130, a 150 μm). Po výrobě mikroder byly vzorky povlakovány silanem ve vakuové peci o teplotě 100 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 12 h. Cílem povlakování bylo snížení volné povrchové energie mikroder [20].



Obr. 15: Model vyráběných povrchových struktur v práci Cai a kol. (2018) [20]

Po vyrobení a povlakování vzorků byly testovány kontaktní úhly smáčivosti (viz Obr. 16). Úhly smáčivosti byly měřeny statickou metodou měření CA, pro měření byla použita kapka deionizované vody o velikosti 5 μl . Velikost CA vzorku bez vyrobených mikroder byla 105 $^{\circ}$. Jediná struktura, která se řadí podle svého kontaktního úhlu do struktur superhydrofobních byla struktura vyrobená při použití laserového výkonu 14 W a roztečí mezi mikrodiřami 110 μm [20].



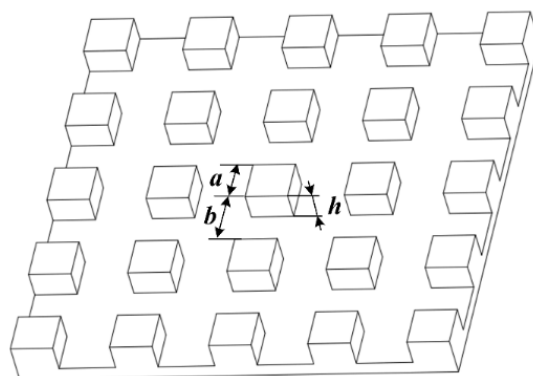
Obr. 16: Graf popisující závislost mezi CA, výkonem a velikostí roztečí mikroder v práci Cai a kol. (2018) [20]

2.3.2 Druh laserového zařízení – pikosekundový laser

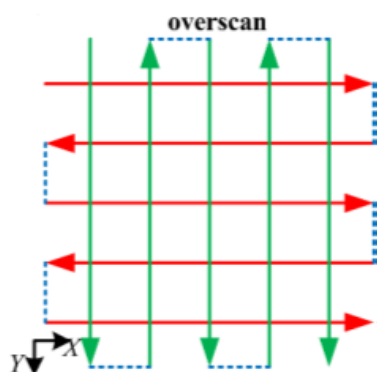
Wang a kol. [21] provedli v roce 2018 experiment obrábění korozivzdorné oceli AISI 304 pikosekundovým laserem. Pro experiment použili Nd: YVO4 pikosekundový laser

s délkou jednotlivých pulzů 10 ps a vlnovou délkou o velikosti 532 nm. Velikost průměru laserové stopy byla přibližně 16 μm .

Cílem experimentu bylo vyrobit povrchové mikrostruktury (viz Obr. 17) s různými rozměry, které by změnily celkovou smáčivost povrchu testovaných vzorků. Pro výrobu struktur byly stanoveny přesné procesní parametry laserového zařízení, konkrétně se jednalo o frekvenci laserových pulzů o velikosti 50 kHz a rychlost rozmítání 0,04 m/s. Energie v pulzu byla měřena externím měřidlem a pohybovala se od 0,24 do 0,62 μJ . Mikrostruktury byly vyrobeny metodou skenování drah v ose X a Y (viz Obr. 18), výroba těchto drah byla opakována 3krát až 15krát pro dosažení různé velikosti hloubky mikrostruktur [21].

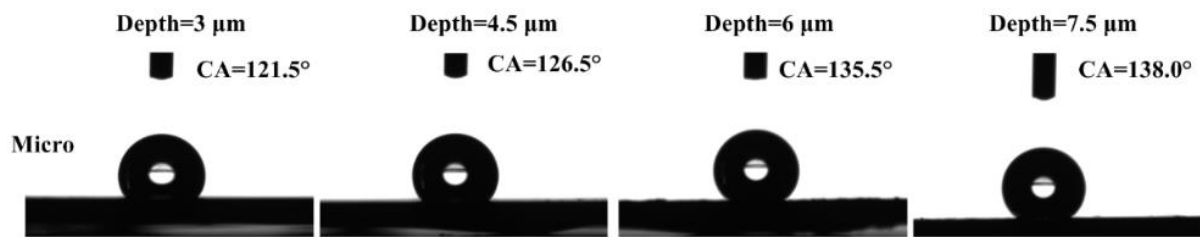


Obr. 17: Model vyrobených mikrostruktur v práci Wang a kol. (2018). Parametry mikrostruktur: $a = 19 \mu\text{m}$, $b = 19 \mu\text{m}$, $h = 3 - 7,5 \mu\text{m}$ [21]



Obr. 18: Schéma rozmítání laserového paprsku při výrobě povrchových mikrostruktur v práci Wang a kol. (2018) [21]

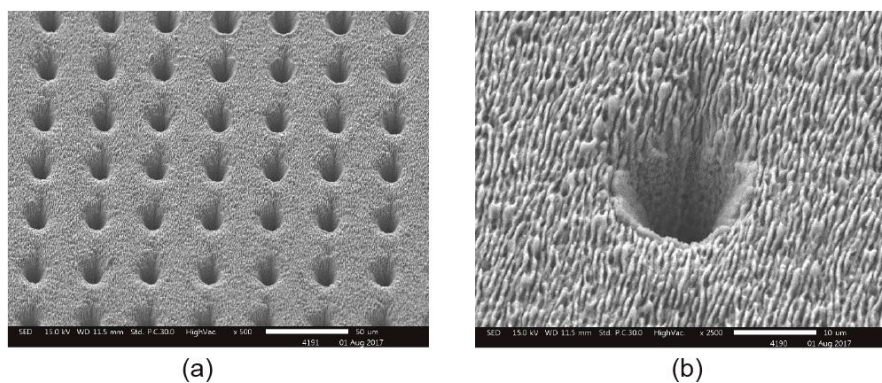
Po vyrobení byly povrchové mikrostruktury povlakovány silanem (použitím sloučeniny $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{F}_{13}\text{O}_3\text{Si}$ o koncentraci 1 % v etanolovém roztoku po dobu 1 h), poté byly vzorky omyty etanolem a sušeny 1 h v peci o teplotě 90 $^{\circ}\text{C}$. Pro následné měření kontaktního úhlu smáčivosti byly použity kapky deionizované vody o objemu 3 μl . Z Obr. 19 je zřetelné, že u mikrostruktur byl se zvyšující se hloubkou pozorován zvyšující se kontaktní úhel [21].



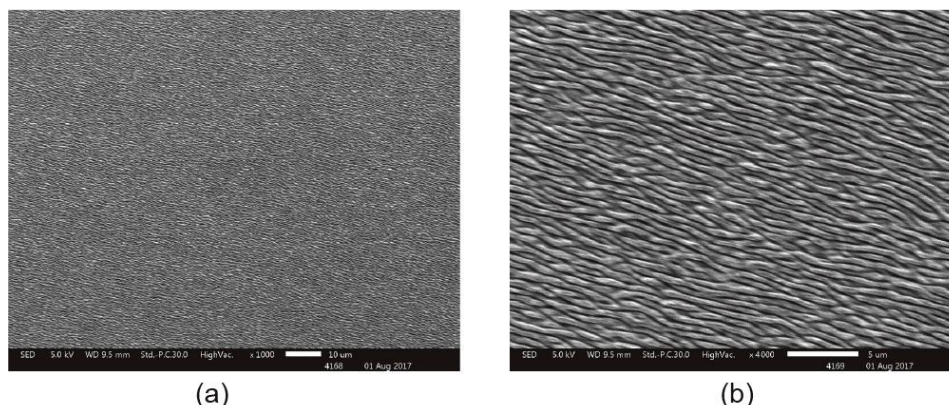
Obr. 19: Měření velikosti kontaktního úhlu u vyrobených povrchových mikrostruktur v práci Wang a kol. (2018) [21]

Wang a kol. [22] provedli ještě další experiment v roce 2018 s pikosekundovým laserem. Při tomto experimentu byla jako testovací materiál použita nástrojová ocel (Stavax steel). Byl využit laserový stroj s vlnovou délkou 1060 nm s průměrným výkonem 10 W, délka trvání jednotlivých pulzů byla 10,3 ps. Frekvence laserových pulzů byla stanovena na 50 kHz, ta byla během testování konstantně zvyšována až na hodnotu 8200 kHz. Velikost průměru laserové stopy byla 25 μm .

Tento experiment byl rozdělen na dvě části. Bylo to z toho důvodu, že na jednom povrchu byly vyrobeny dva typy povrchových struktur. Pro výrobu prvního typu struktur (tzv. děr) (viz Obr. 20) byly použity tyto laserové parametry: energie v pulzu = 1,43 J/cm^2 , frekvence pulzů = 1 MHz. Jednotlivé laserové stopy byly od sebe vzdáleny 35 μm a každé toto místo bylo obrobena 5000 pulzy pro vytvoření požadovaných struktur. Poté byly vyrobeny struktury opakujících se drážek (viz Obr. 21) pomocí těchto laserových parametrů: energie v pulzu = 0,8 J/cm^2 , frekvence pulzů = 1 MHz, skenovací rychlost = 1 m/s. Použité struktury děr měly průměr jednotlivých děr o velikosti 13 μm a hloubku 15 μm . Struktury opakujících se drážek měly hloubku 220 nm. Celkový výrobní proces obou dvou typů struktur byl proveden na poli 20 mm x 20 mm a trval 8 min [22].



Obr. 20: Struktury děr v práci Wang a kol. (2018). a) 500násobné zvětšení, b) 2500násobné zvětšení [22]

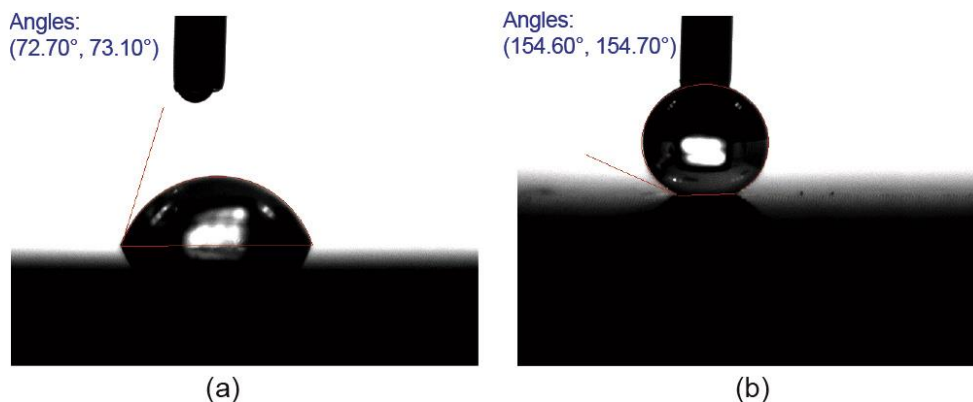


(a)

(b)

Obr. 21: Struktury opakujících se drážek v práci Wang a kol. (2018). a) 10000násobné zvětšení, b) 40000násobné zvětšení [22]

Po vyrobení obou povrchových struktur byla měřena velikost kontaktního úhlu. Kontaktní úhel byl měřen v různých časových odstupech: ihned po vyrobení povrchových struktur, kdy dosahoval hodnoty menší než 10° , po 3 dnech od vyrobení, kdy jeho hodnota byla 120° , nakonec 30 dnů po vyrobení struktur, kdy jeho hodnota byla vyšší než 150° (viz Obr. 22) [22].



(a)

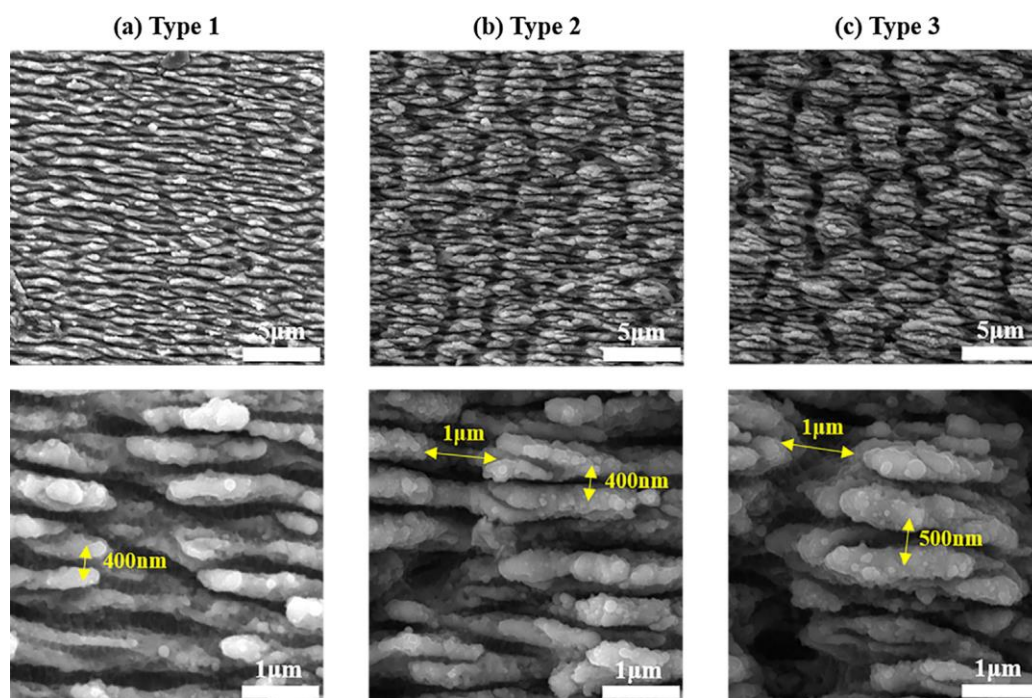
(b)

Obr. 22: Měření kontaktního úhlu v práci Wang a kol. (2018). a) neobrobený povrch, b) povrch s vyrobenými povrchovými strukturami [22]

2.3.3 Zkoumané vlastnosti povrchu materiálu – Vliv smáčivosti povrchu na jeho antibakteriální vlastnosti

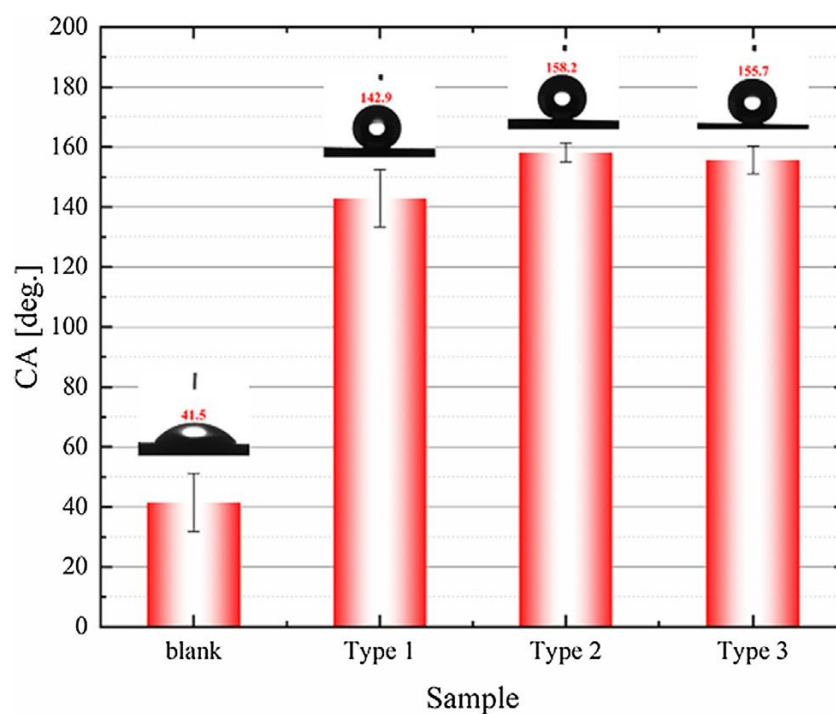
Luo a kol. [23] uskutečnili v roce 2019 experiment, který zkoumal vazby mezi smáčivostí povrchu a jeho antibakteriálními vlastnostmi. Jako zkušební materiál byl zvolen titan s čistotou 99,7 %. Pro výrobu povrchových struktur byl zvolen femtosekundový laserový přístroj s vlnovou délkou záření 1030 nm, délkou jednotlivých laserových pulzů 300 fs a velikostí laserové stopy 35 μm .

Úpravou některých laserových parametrů a skenovacích drah byly vyrobeny 3 typy povrchových mikrostruktur, které byly označeny jako struktury vlnek (viz Obr. 23). Jednotlivé struktury se od sebe lišily svými rozměry a plošnou drsností R_a , která byla u prvního typu nejmenší a u třetího největší. Takto připravené struktury byly vloženy do ultrazvukové lázně, která byla naplněna deionizovanou vodou s ethanolem a byly zde čištěny 15 minut [23].



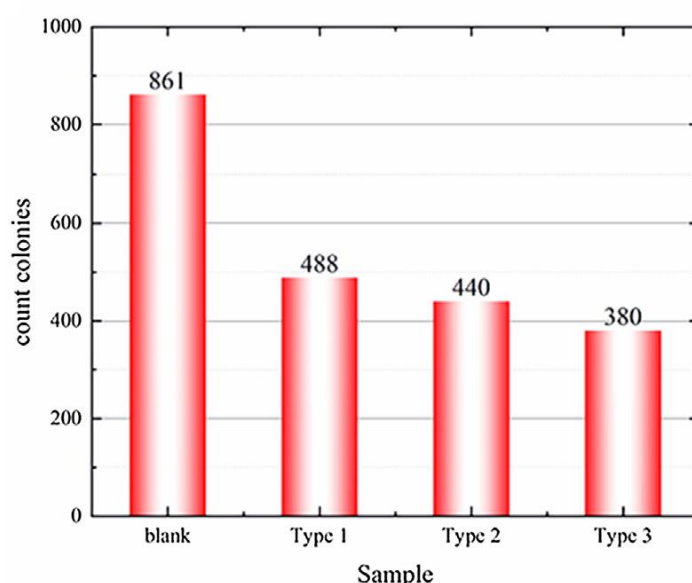
Obr. 23: Naskenované tři typy povrchových struktur vlánek různými zvětšeními v práci Luo a kol. (2019) [23]

Po vyrobení povrchových struktur byla testována jejich smáčivost měřením velikosti statického kontaktního úhlu. Z grafu na Obr. 24 je zřetelné, že vytvořením struktur vlánek došlo ve všech případech ke zvětšení kontaktního úhlu [23].



Obr. 24: Graf velikostí kontaktních úhlů smáčivosti vyrobených povrchových struktur a neobrobeného vzorku v práci Luo a kol. (2019). Typ 1 = 142,9°, Typ 2 = 158,2°, Typ 3 = 155,7° [23]

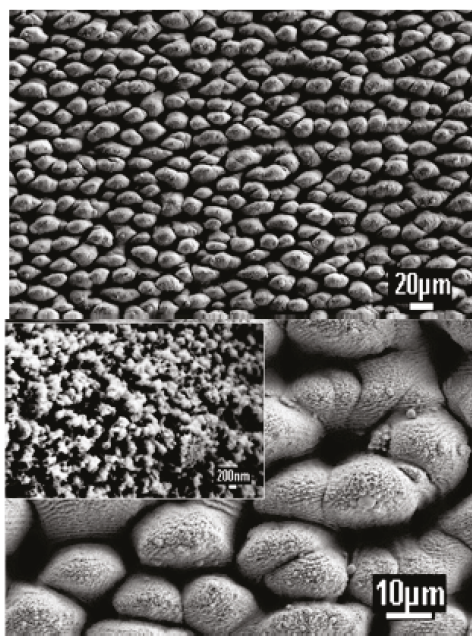
Po otestování smáčivosti vyrobených povrchových struktur bylo provedeno ověření jejich antibakteriálních vlastností. Pro toto testování byla zvolena bakterie *E. coli*, která byla nanášena na povrch vzorků o koncentraci 10^4 KTJ/ml, vzorky poté byly inkubovány po dobu 24 h při 37°C . Poté byly vzorky třikrát omyty pomocí fosfátového pufru za účelem očištění vzorků od neadherovaných bakterií k povrchu. Zbylé adherované bakterie byly zafixovány k povrchu pomocí 2,5 % glutaraldehydu a byly pozorovány pomocí elektronového mikroskopu. Pozorováním povrchu bylo zjištěno, že na povrchové struktuře typu 1 ($CA = 142,9^\circ$) zahynulo 43 % bakteriálních buněk z celkového počtu, 49 % na struktuře typu 2 ($CA = 158,2^\circ$) a 56 % na struktuře typu 3 ($CA = 155,7^\circ$). Poté byl proveden další test, kdy byly vyrobeny další vzorky typu 1–3, které byly čištěny v ultrazvukové lázni s fosfátovým pufrům. Použitý fosfátový pufr (5 ml) byl tisícinásobně zředěn a rozetřen na kultivační médium v Petriho misce. Tyto misky byly poté umístěny do inkubátoru po dobu 12 hodin a následně bylo stanoveno množství bakterií u každé misky, kdy bylo zjištěno, že úpravou povrchu došlo vždy ke snížení množství bakterií viz Obr. 25 [23].



Obr. 25: Zjištěný počet bakterií [KTJ] na kultivačním médiu v Petriho miskách pro neobrobený povrch a pro všechny tři typy povrchových struktur v práci Luo a kol. (2019) [23]

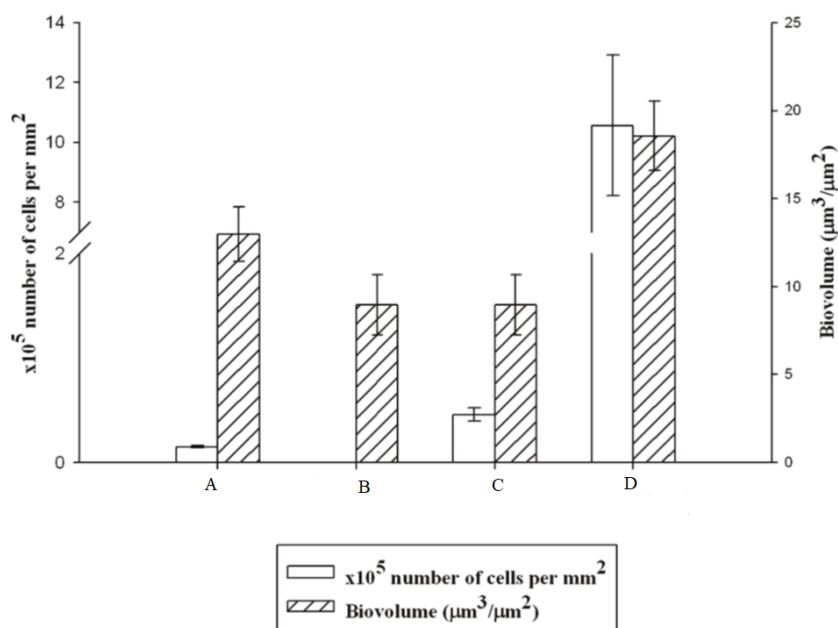
Provedený experiment prokázal jistou korelaci mezi velikostí kontaktního úhlu smáčivosti povrchu a jeho antibakteriálními vlastnostmi. Je však nutno podotknout, že antibakteriální vlastnosti povrchu ovlivňují i další faktory, mezi které patří například velikost a geometrie povrchových struktur [23].

Fadeeva a kol. [24] provedli v roce 2011 experiment, při kterém vyráběli povrchové mikrostruktury (viz Obr. 26) za účelem změnit smáčivost a antibakteriální vlastnosti daného povrchu. Tyto struktury byly vyráběny na povrchu titanových vzorků pomocí femtosekundového laserového přístroje.



Obr. 26: Povrchové mikrostruktury vyráběné pomocí femtosekundového laserového stroje v práci Fadeeva a kol. (2011) [24]

Hodnota statického kontaktního úhlu vyrobených povrchových struktur byla 166° . Po měření smáčivosti byly měřeny antibakteriální vlastnosti upraveného povrchu. Tyto vlastnosti se vyhodnocovaly u dvou kmenů bakterií, a to u bakterií *P. aeruginosa*, které mají tyčinkovitý tvar, a poté u bakterií *S. aureus*, které mají tvar kulovitý (viz Obr. 27) [24].



Obr. 27: Testování antibakteriálních vlastností v práci Fadeeva a kol. (2011): A) *P. aeruginosa* na leštěném Ti, B) *P. aeruginosa* na strukturovaném povrchu, C) *S. aureus* na leštěném Ti, D) *S. aureus* na strukturovaném povrchu [24]

Experimentem bylo potvrzeno, že existuje závislost mezi antibakteriálními vlastnostmi a smáčivostí povrchu. Je však nutné brát v potaz skutečnost, že každý kmen bakterií se chová

rozdílně, tudíž vlastnosti povrchu, které mohou být pro jeden kmen bakterie nepříznivé, mohou být pro jiný kmen ideální [24].

2.3.4 Shrnutí poznatků ze současných studií

Z přehledu dostupných studií zabývajících se problematikou výroby funkčních povrchů laserovým zařízením vyplývá, že pro jednotlivá zvolená klíčová slova (korozivzdorná ocel AISI 316L, pikosekundový laser, vliv smáčivosti povrchu na jeho antibakteriální vlastnosti) nebylo možné najít publikaci obsahující všechna klíčová slova, proto tedy byly vybrány alespoň některé, v nichž se vyskytovala vybraná klíčová slova.

Z tohoto důvodu se experimentální část zabývala testováním a vytvářením povrchových mikrostruktur na povrchu korozivzdorné oceli AISI 316L pomocí pikosekundového laserového zařízení. Dále nebylo cílem testovat pouze smáčivost těchto povrchových struktur, ale i jejich antibakteriální vlastnosti, protože podle dohledaných článků existuje jistá spojitost mezi těmito vlastnostmi, která by mohla rozšířit nebo dokonce změnit využití těchto ploch v praxi.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

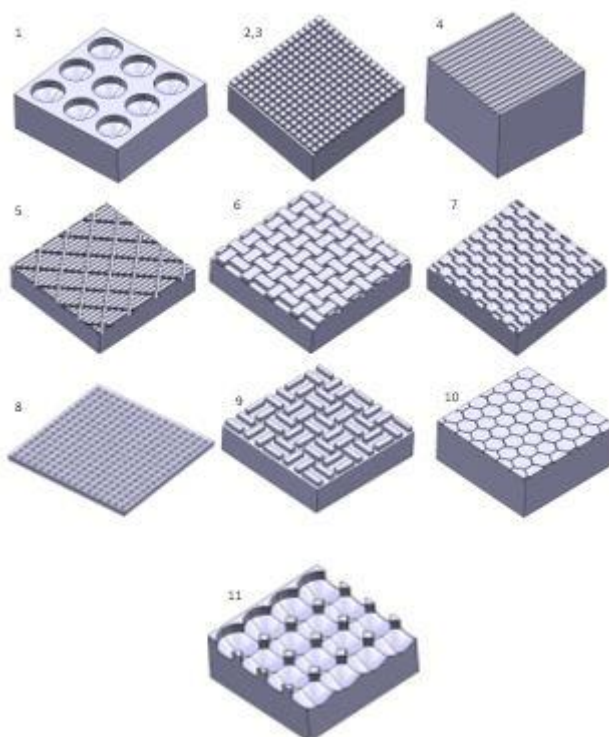
Tato část diplomové práce byla řešena ve spolupráci s několika institucemi, mezi které patří firma HOFMEISTER s.r.o., Výzkumné centrum NTC, Katedra fyziky Fakulty aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni a Fakultní nemocnice u sv. Anny v Brně.

3.1 Popis experimentu

Cílem experimentu bylo navrhnout, vyrobit a testovat povrchové struktury, které by ovlivnily smáčivost a bakteriální vlastnosti povrchu testovaného materiálu.

3.2 Navržení povrchových struktur

Na základě provedené rešeršní činnosti bylo navrženo 11 povrchových struktur (viz Obr. 28). Návrh těchto struktur byl inspirován často opakovanými tvary (např. drážky, mikrodíry), které byly používány pro výrobu funkčních povrchových struktur [20, 25].



Obr. 28: Modely navržených povrchových struktur

Tyto povrchové struktury byly definovány následujícími vlastnostmi:

1. Díry

Jednalo se o povrchovou strukturu, kde jednotlivé díry byly hluboké 10 μm , jejich poloměr byl 12 μm a rozteč mezi jednotlivými dírami byla 29 μm .

2. Kvádry – velké

Povrchová struktura „kvádry – velké“ se skládala z jednotlivých kvádrů, jejichž velikost stran byla 50 μm , šířka drážek mezi jednotlivými kvádry 13 μm a hloubka této struktury 19 μm .

3. Kvádry – malé

Tato povrchová struktura se od povrchové struktury „kvádry – velké“ lišila v tom, že velikost stran kvádrů byla 20 μm , jejich hloubka byla 23 μm a drážka mezi nimi byla široká 15 μm .

4. Drážky

Povrchová struktura „drážky“ se skládala z jednotlivých drážek, které byly hluboké 10 μm , jejich šířka byla 15 μm a rozteč mezi nimi 20 μm .

5. Žralok

Struktura „žralok“ se skládala ze dvou podtypů struktur. Jedním z nich byly kvádry, jejichž strany byly dlouhé 125 μm , jejich hloubka byla 20 μm a rozteč mezi nimi 140 μm . Druhým typem struktur byly drážky, které byly identické s povrchovou strukturou drážky, která je popsána výše.

6. Textil

Povrchová struktura „textil“ se skládala z kvádrů, které měly délku stran 156 μm a 101 μm , hloubka těchto kvádrů byla 20 μm a šířka drážek mezi nimi byla 12 μm .

7. Řetěz

Povrchová struktura „řetěz“ se skládala ze dvou typů kvádrů. Jeden typ měl podstavu ve tvaru čtverce a druhý typ měl podstavu ve tvaru obdélníku. Strana čtverců byla dlouhá 110 μm , strany obdélníku byly dlouhé 200 μm a 36 μm . Hloubka této povrchové struktury byla 15 μm a šířka drážek mezi jednotlivými útvary 17 μm .

8. Jehlan

Povrchová struktura „jehlan“ se skládala z reverzních jehlanů se čtvercovou podstavou o velikosti 180 μm a hloubkou 40 μm . Rozteč mezi jehlany byla 200 μm .

9. Komora

Povrchová struktura „komora“ se skládala z kvádrů, jejichž strany byly dlouhé 60 μm a 21 μm . Hloubka této povrchové struktury byla 15 μm a šířka drážek mezi jednotlivými kvádry 18 μm .

10. Plástev

Povrchová struktura „plástev“ se skládala ze šestistěnů, velikost stěn byla 15 μm , průměr vepsané kružnice do šestistěnu byl 23 μm . Hloubka povrchové struktury „plástev“ byla 7 μm a šířka drážek mezi jednotlivými šestistěny 20 μm .

11. Platex

Povrchová struktura „platex“ se skládala z děr, které měly hloubku 10 μm a poloměr 8 μm . Rozteč mezi jednotlivými dírami byla 19 μm .

3.3 Výroba povrchových struktur

3.3.1 Testovaný materiál

Povrchové struktury se vyráběly na povrchu oceli AISI 316L. Jedná se o chromniklovou molybdenovou korozi-vzdornou ocel. Označení L znamená, že obsahuje malé procento uhlíku (do 0,03 %) (viz Tab. 1), díky tomu je velice vhodná k lisování, tažení a ohýbání. Dále je tato ocel velice odolná vůči organickým i anorganickým látkám a korozi. Ocel AISI 316L se používá například v chemickém průmyslu pro výrobu nádob, které přicházejí do styku

se slanou vodou. Používá se také v potravinářském a zdravotnickém průmyslu. Ve zdravotnickém průmyslu se tato ocel využívá k výrobě kloubních implantátů a k výrobě lékařských nástrojů, a to kvůli své dobré biokompatibilitě [26].

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S
max. 0,03	max. 2,00	max. 1,00	16,5–18,5	10–13,0	2–2,5	max. 0,045	max. 0,030

Tab. 1: Chemické složení testovaného materiálu [hm. %] [27]

3.3.2 Popis laserového stroje

Veškeré navržené povrchové struktury byly vyráběné pomocí laserového zařízení firmy HOFMEISTER s.r.o.

Jednalo se o pikosekundové laserové zařízení s vlnovou délkou (λ) 532 nm, délkou jednotlivých pulzů (τ_p) o velikosti 13 ps, frekvencí (f_p) 200–1000 kHz a průměrným výkonem laserového zdroje (P_{av}) 12 W.

3.3.3 Stanovení ablačního prahu oceli AISI 316L

Před výrobou navržených povrchových struktur bylo zapotřebí určit ideální rozsahy pracovních parametrů laserového zařízení. Pro určení těchto parametrů bylo nutné experimentálně zjistit ablační prahovou hustotu energie F_{th} pro daný materiál.

	P_{av} [W]	f_p [kHz]	E_p [μ J]	$\ln E_p$ [-]
1	0,157	200	0,785	-0,24
2	0,259		1,295	0,26
3	0,422		2,110	0,75
4	0,874		4,370	1,47
5	1,415		7,075	1,96
6	1,831		9,155	2,21
7	2,330		11,650	2,46
8	2,871		14,355	2,66
9	3,707		18,535	2,92
10	4,596		22,980	3,13
11	5,680		28,400	3,35
12	6,580		32,900	3,49

Tab. 2: Parametry obrábění pomocí laserového zařízení

Prahová hustota energie F_{th} byla zjišťována tak, že byl povrch materiálu obráběn různými energiemi pulzů E_p , ke kterým byl změřen průměrný výkon laserového zařízení P_{av} (viz Tab. 2).

Díky tomuto obrábění vzniklo na povrchu 60 různých laserových stop (viz Obr. 29) při použití dvanácti různých energií v pulzu (pro každou energii v pulzu bylo vyrobeno 5 laserových stop), poté byly jejich průměry změřeny a zpracovány (viz Tab. 3).

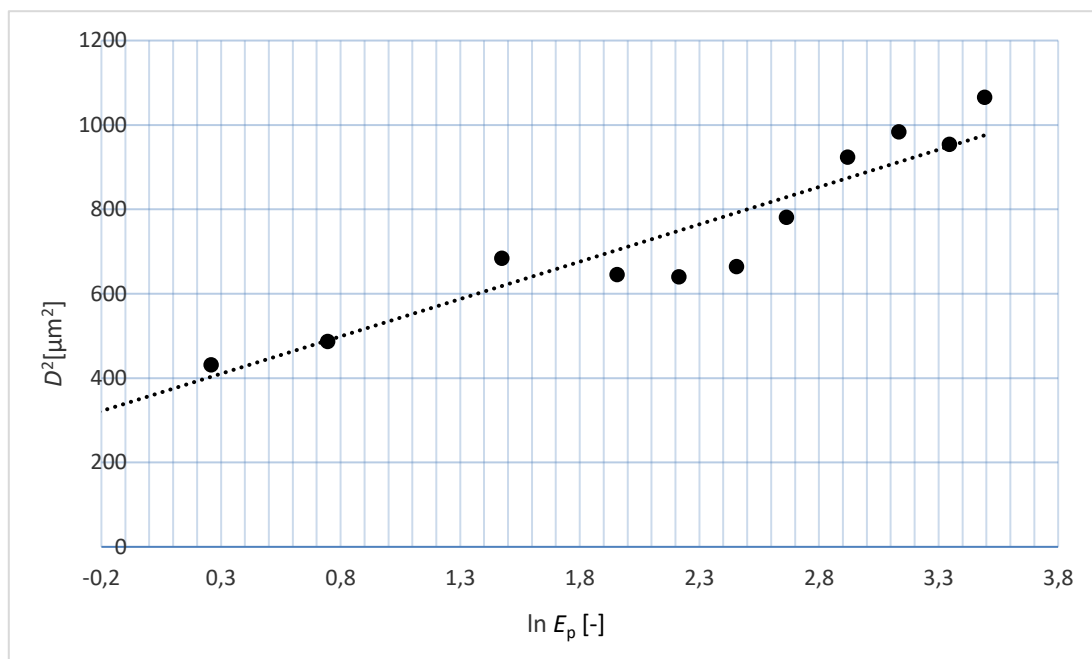
	D [μm]	D^2 [μm^2]
1	18,68	348,81
2	20,77	431,19
3	22,07	486,93
4	26,16	684,32
5	25,40	645,20
6	25,29	639,80
7	25,77	664,16
8	27,95	781,42
9	30,40	924,68
10	31,36	983,68
11	30,89	954,22
12	32,65	1065,97

Tab. 3: Zprůměrované hodnoty průměrů laserových stop



Obr. 29: Laserové stopy na povrchu oceli AISI 316L

Dále byly změřené průměry laserových stop zaneseny do grafu vyjadřujícího závislost průměru děr a přirozeného logaritmu energie v pulzu ($\ln E_p$) (viz Obr. 30).



Obr. 30: Graf popisující závislosti mezi průměrem laserových spotů a $\ln E_p$

Jednotlivé body v grafu byly proloženy křivkou, která v průsečíku s vodorovnou osou stanovila hodnotu ablačního prahu E_{th} . Z obecné rovnice přímky

$$D^2 = k \cdot \ln E_p + q \quad (2)$$

popisující lineární průběh závislosti D^2 na $\ln E_p$ byl pomocí lineární regrese zjištěn předpis konkrétní přímky, která vznikla vyhodnocením naměřených dat.

Z rovnice přímky

$$D^2 = 179,18 \cdot \ln E_p + 347,42 \quad (3)$$

bylo možné určit přesnou hodnotu ablačního prahu daného materiálu, která se rovná průsečíku přímky (vzniklé proložením bodů v grafu) s osou $\ln E_p$.

$$0 = 179,18 \cdot E_{th} + 347,42 \quad (4)$$

Poté bylo nutné vypočítat velikost poloměru laserového paprsku (r_0) z rovnice

$$r_0 = \sqrt{\frac{k}{2}} \quad (5)$$

Na závěr bylo možné z výsledků (3) a (4) rovnice vypočítat hodnotu ablačního prahu hustoty energie F_{th} z rovnice

$$F_{th} = \frac{E_{th}}{\pi \cdot r_0^2} \quad (6)$$

Z uvedených rovnic bylo vypočteno, že hodnota ablačního prahu (E_{th}) se rovnala 0,14 μJ , hodnota ablačního prahu hustoty energie (F_{th}) byla 0,051 J/cm^2 a poloměr laserového spotu (r_0) se rovnal 9,47 μm . Na základě těchto zjištěných hodnot byla zvolena velikost průměrného výkonu P_{av} a opakovací frekvence f_p pro výrobu navržených povrchových struktur.

3.3.4 Vyrobené struktury

Po stanovení ablačního prahu oceli AISI 316L bylo možné přejít k samotné výrobě navržených struktur.

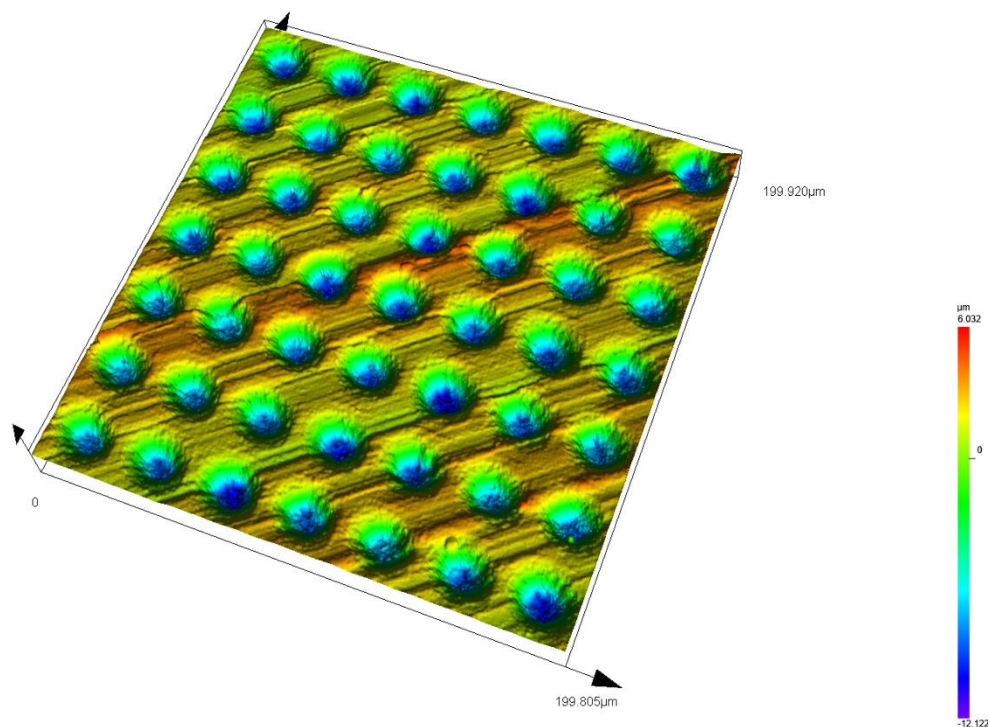
Nejdříve bylo vyrobeno všech jedenáct navržených struktur pomocí klasické metody DLA. Princip této metody byl blíže popsán v kapitole Technologie rozmítání laserového paprsku. Struktury byly vyráběny v ploše 10 x 10 mm. K výrobě každé struktury bylo nutné připravit (pomocí softwaru CATIA) modely struktur ve formátu .dxf, které byly následně importovány do firemního laserového zařízení. Každá navržená struktura byla vyrobena specifickými laserovými parametry (viz Tab. 4), které byly zjištěny na základě stanovení ablačního prahu a vyrobení několika testovacích vzorků, aby rozměry vyrobených struktur odpovídaly rozměrům navržených struktur. Rozměry vyrobených povrchových struktur byly měřeny pomocí mikroskopu Olympus Lext OLS5000 (Olympus Corporation, Japonsko) a Alicona InfiniteFocus (Bruker Alicona, Rakousko). Všechny rozměry vyrobených struktur odpovídaly navrženým strukturám.

Struktura	Opakovací frekvence [kHz]	Energie v pulzu [μ J]	Počet vrstev
díry	200	1,50	1000
kvádry – velké	500	1,60	290
kvádry – malé	500	1,60	290
drážky	500	1,60	140
žralok	500	1,60	370
	500	1,60	140
textil	500	1,60	200
řetěz	500	1,60	200
jehlan	200	5,00	35
komora	500	1,60	20
plástev	500	1,66	20
latex	200	1,50	1000

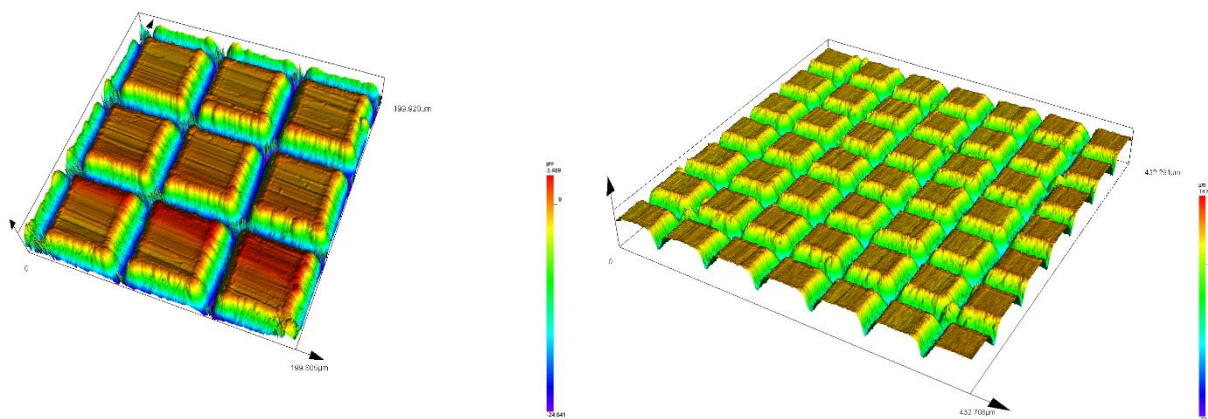
Tab. 4: Specifické pracovní parametry pro výrobu navržených povrchových struktur

Poté byly vyrobeny 4 struktury pomocí metody sLST, která byla rovněž představena v kapitole Technologie rozmítání laserového paprsku. Za využití metody sLST byly připraveny pouze čtyři povrchové struktury kvůli časové náročnosti výroby všech jedenácti struktur. Rovněž se uplatnil důvod, že některé struktury si byly velmi podobné (např. ze struktur „kvádry – velké“, „drážky“ a „kvádry – malé“ byla vybrána pouze struktura „kvádry – velké“). Mezi tyto vybrané struktury patřily struktury: „kvádry – velké“, „textil“, „komora“ a „plástev“. Před vyrobením vybraných struktur byly vytvořeny jejich modely (v softwaru Laser Control, vyvinutém ve výzkumném centru NTC), které pak byly importovány do laserového zařízení. Pro každou strukturu bylo znovu potřeba nalézt správné pracovní parametry pro vyrobení navržených rozměrů. Po vyrobení byly rozměry struktur znovu změřeny a zkontrolovány pomocí přístroje Olympus Lext. Všechny vyrobené struktury svými rozměry odpovídaly navrženým strukturám.

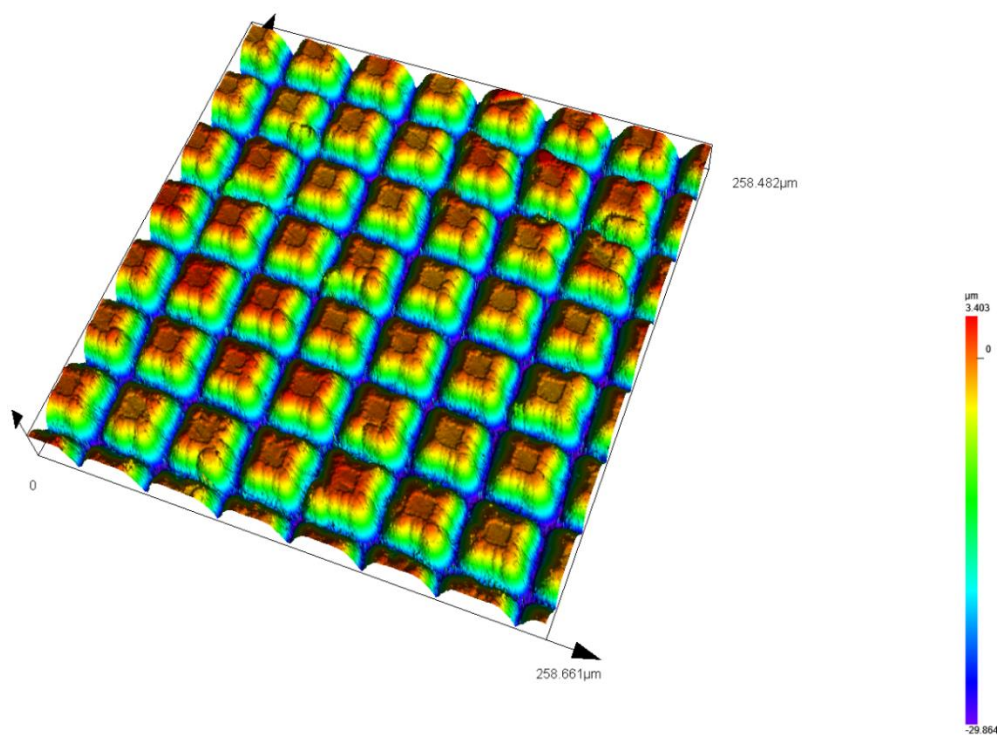
Na Obr. 31 až Obr. 41 jsou uvedeny snímky jednotlivých struktur za použití mikroskopu Olympus Lext. Detailní skeny všech struktur jsou uvedeny v příloze.



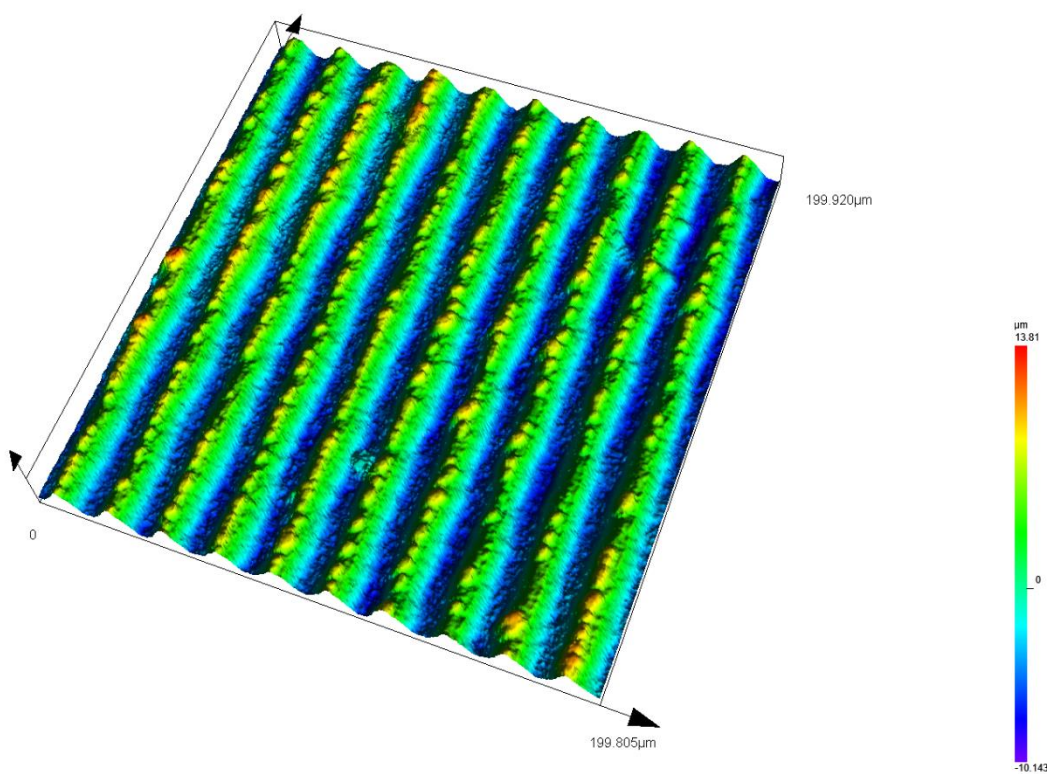
Obr. 31: Povrchová struktura díry měřena pomocí mikroskopu Olympus Lext



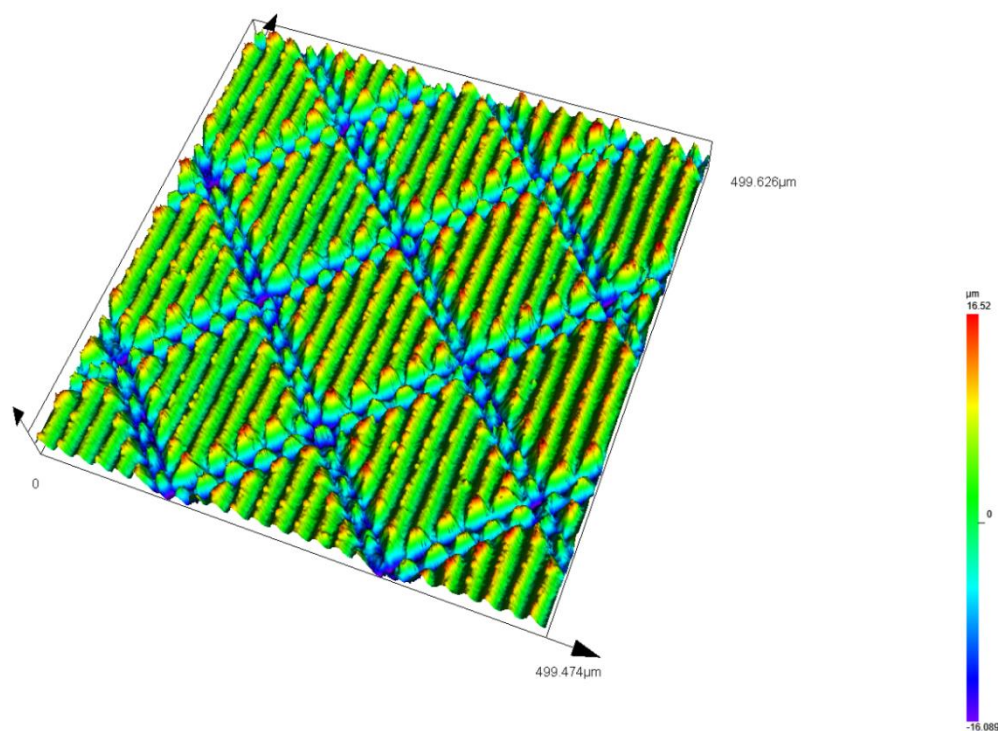
Obr. 32: Povrchová struktura kvádry – velké měřena pomocí mikroskopu Olympus Lext (Vpravo je struktura vyrobena pomocí metody sLST, vlevo je struktura vyrobena pomocí metody DLA)



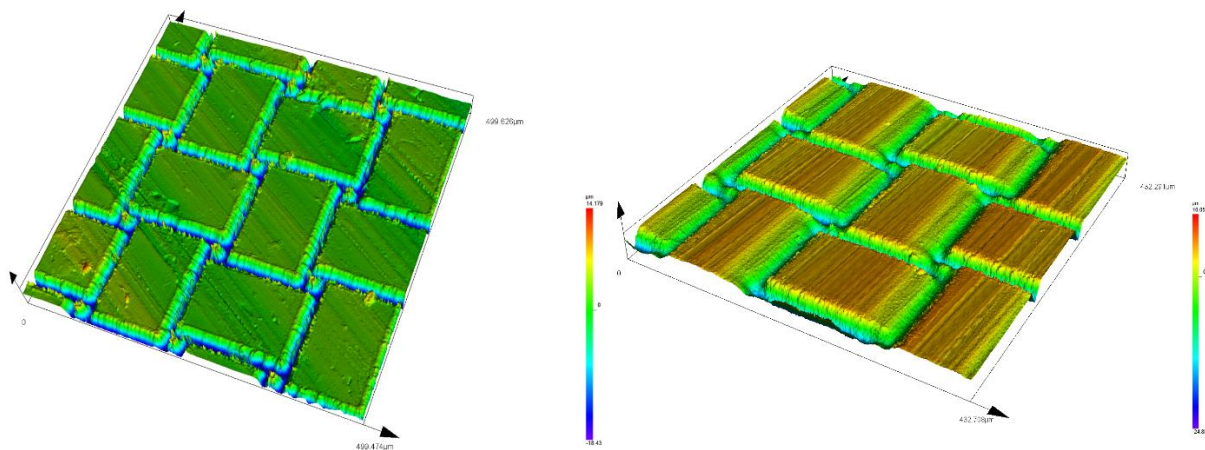
Obr. 33: Povrchová struktura kvádry – malé měřena pomocí mikroskopu Olympus Lext



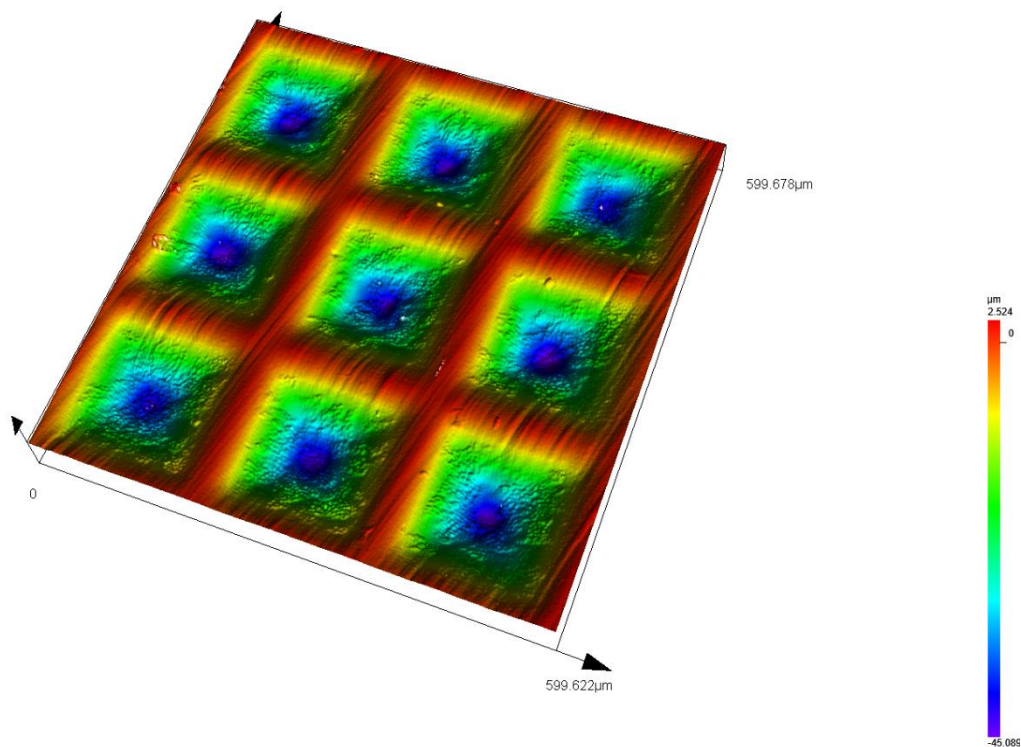
Obr. 34: Povrchová struktura drážky měřena pomocí mikroskopu Olympus Lext



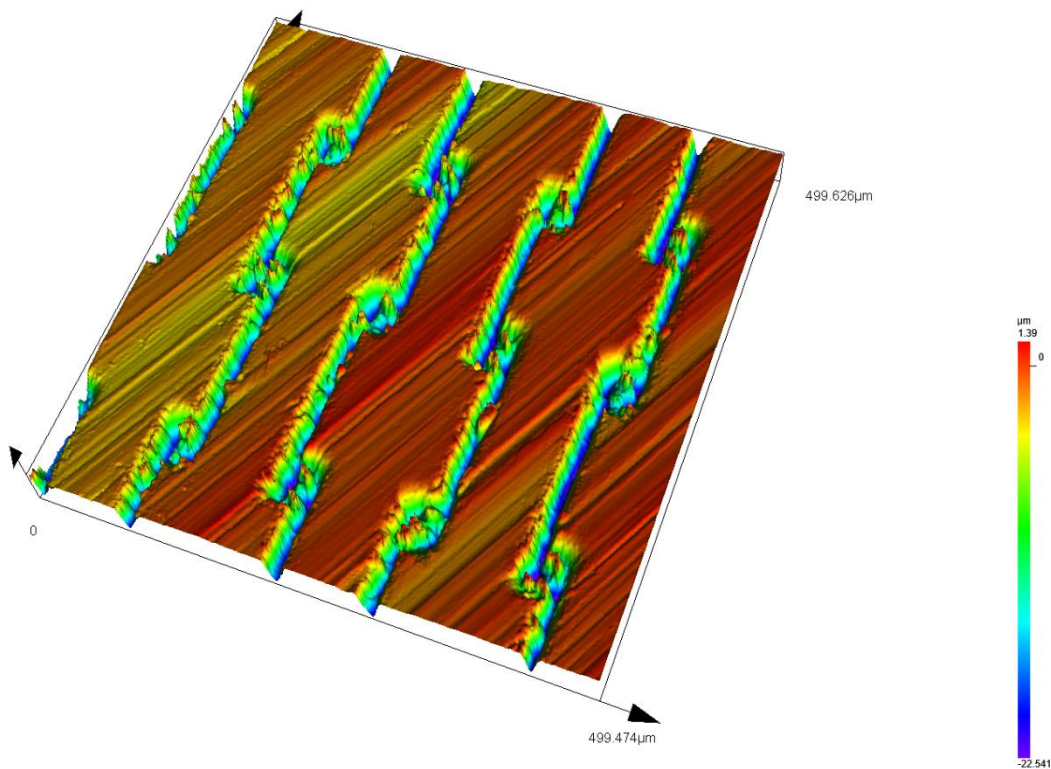
Obr. 35: Povrchová struktura žralok měřena pomocí mikroskopu Olympus Lext



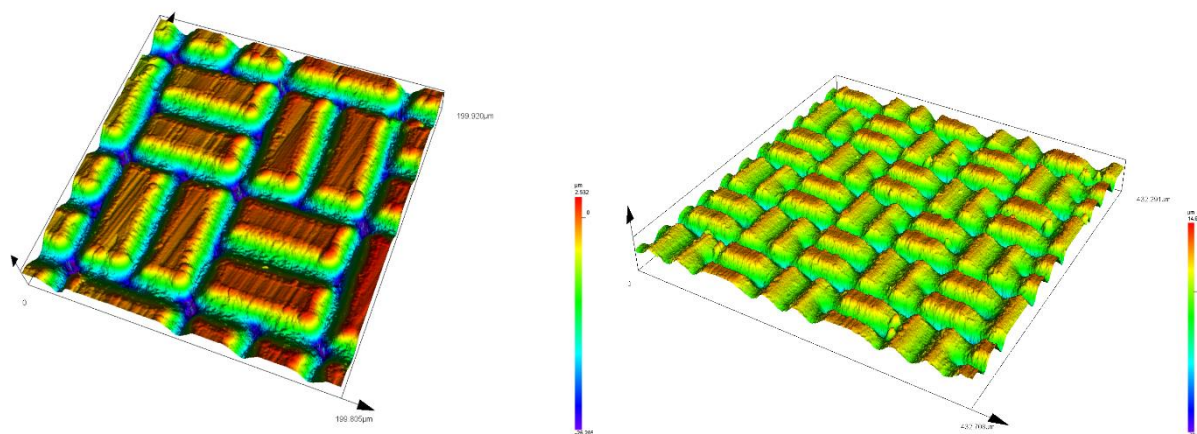
Obr. 36: Povrchová struktura textil měřena pomocí mikroskopu Olympus Lext (Vpravo je struktura vyrobena pomocí metody sLST, vlevo je struktura vyrobena pomocí metody DLA)



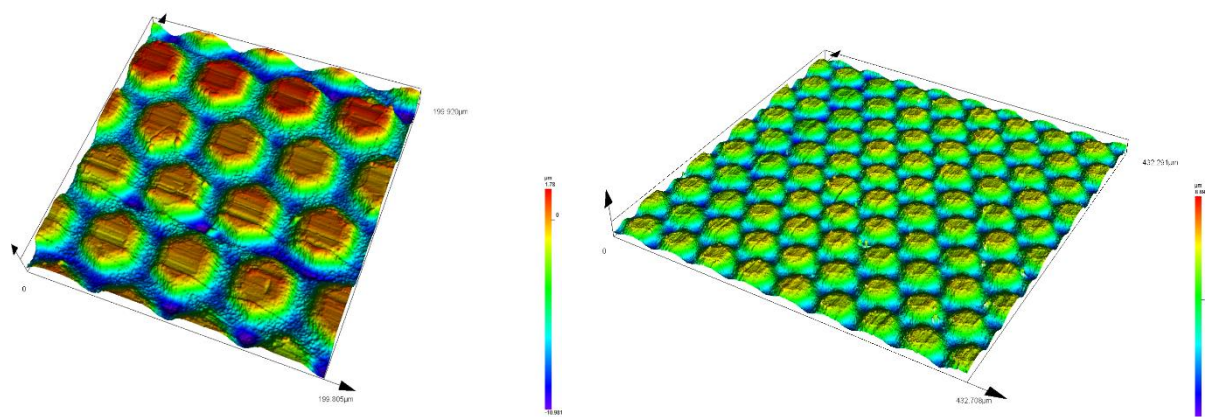
Obr. 37: Povrchová struktura jehlan měřena pomocí mikroskopu Olympus Lext



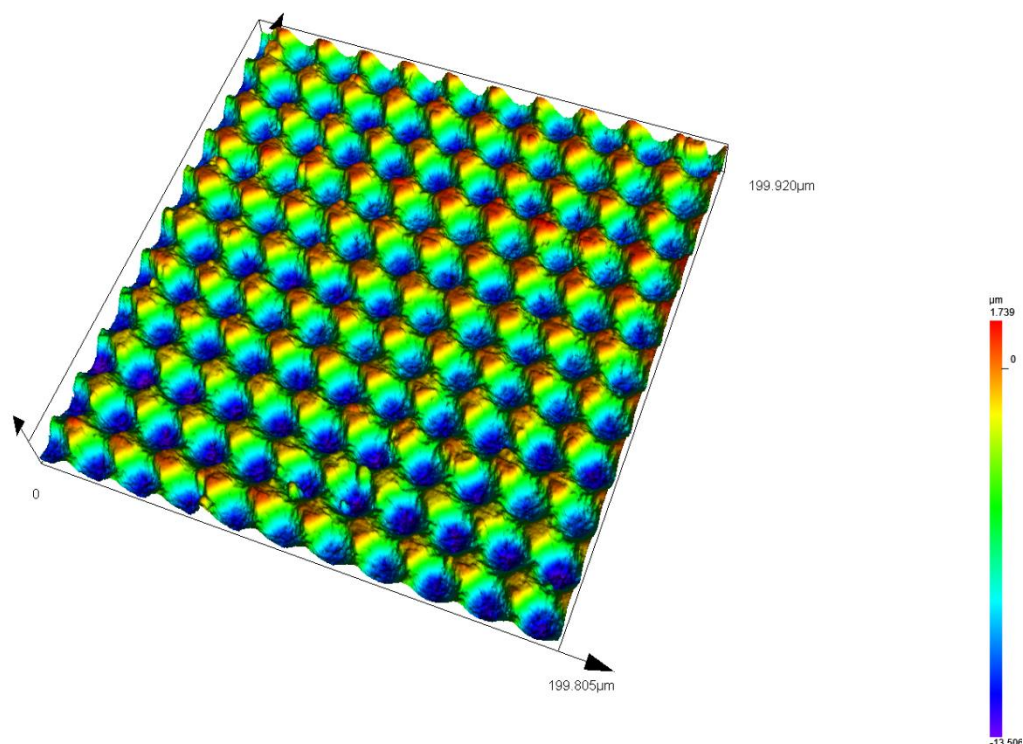
Obr. 38: Povrchová struktura řetěz měřena pomocí mikroskopu Olympus Lext



Obr. 39: *Povrchová struktura komora měřena pomocí mikroskopu Olympus Lext (Vpravo je struktura vyrobena pomocí metody sLST, vlevo je struktura vyrobena pomocí metody DLA)*



Obr. 40: *Povrchová struktura pláštěv měřena pomocí mikroskopu Olympus Lext (Vpravo je struktura vyrobena pomocí metody sLST, vlevo je struktura vyrobena pomocí metody DLA)*



Obr. 41: Povrchová struktura latex měřena pomocí mikroskopu Olympus Lext

3.4 Testování vyrobených povrchových struktur

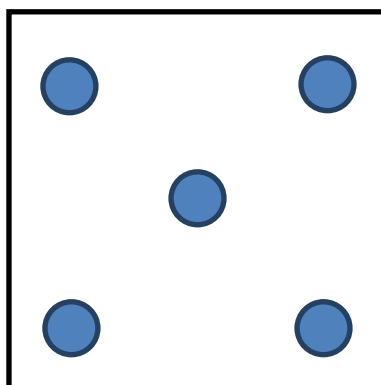
3.4.1 Smáčivost povrchu

Smáčivost povrchu vzorků byla měřena ve spolupráci s Katedrou fyziky Fakulty aplikovaných věd Západočeské univerzity. K měření byl použit přístroj Drop Shape Analyzer – DSA30E (KRÜSS GmbH, Německo). Pro vyhodnocování smáčivosti vzorků byla použita metoda měření statického kontaktního úhlu.

Vzorky byly měřeny v průběhu času po dobu dvou měsíců od jejich vyrobení, mezi jednotlivými měřeními byl rozestup několika dnů.

Průběh měření

Každý z jedenácti vzorků byl měřen na pěti místech (viz Obr. 42). Každé místo bylo měřeno metodou měření statického kontaktního úhlu, a to tím způsobem, že na povrch testovaného vzorku byla (pomocí přístroje) kápnuta kapka destilované vody o objemu 1 μl . Tato kapka byla následně měřena v průběhu času. Po dopadu kapky na povrch proběhlo 30 měření kontaktního úhlu smáčivosti (CA) s časovou prodlevou 1 s. Tento postup se opakoval pro každé z pěti zvolených měřících míst.



Obr. 42: Měření smáčivosti vzorků

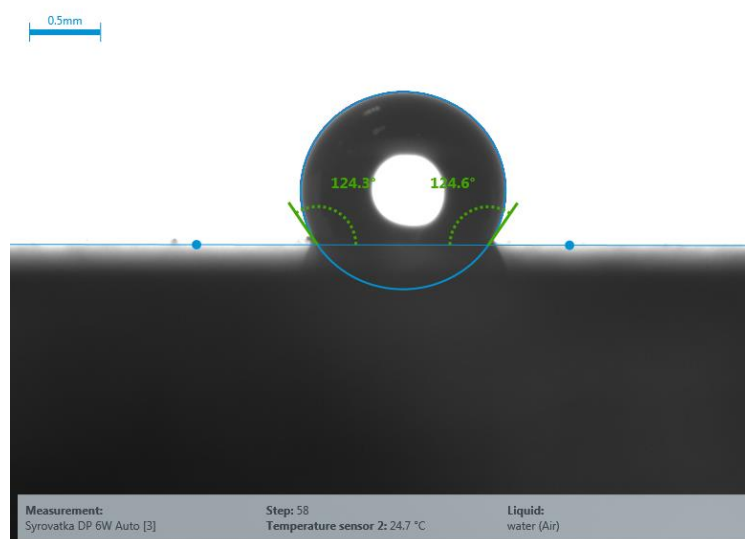
Pro měření byl v softwarovém prostředí přístroje napsán a instalován jednoduchý program, který celý proces zautomatizoval, takže následně byly manuálně pouze vyměňovány vzorky v přístroji. Veškeré kapání vody, pohyby jehel s vodou a měření kontaktních úhlů smáčivosti bylo prováděno strojem automaticky. Výsledky měření stroj automaticky zaznamenával do tabulky, kde byl poté zjištěn aritmetický průměr ze získaných hodnot a byl stanoven kontaktní úhel smáčivosti pro daný vzorek (viz Tab. 5).

Výsledky měření

Číslo struktury	Hodnoty CA [°]						Datum výroby
	2.8.2019	14.8.2019	20.8.2019	6.9.2019	10.9.2019	23.9.2019	
díry	99,43	87,19	76,88	95,06	93,69	98,11	15.7.2019
kvádry – velké	41,93	46,26	70,18	58,74	74,04	103,33	15.7.2019
kvádry – malé	30,98	72,07	95,96	110,60	89,46	113,94	16.7.2019
drážky	31,60	58,47	70,50	71,66	68,12	84,43	16.7.2019
žralok	23,97	31,79	70,47	97,36	96,78	111,70	17.7.2019
textil	34,23	69,58	65,37	76,70	65,26	91,42	17.7.2019
řetěz	55,13	70,97	65,39	74,01	78,18	90,99	19.7.2019
jehlan	60,15	72,95	68,90	84,43	85,07	95,70	22.7.2019
komora	39,58	57,35	90,22	103,19	110,81	107,28	22.7.2019
plástev	52,01	83,84	78,52	103,17	97,16	122,53	22.7.2019
latex	72,05	70,38	73,65	88,92	84,27	93,22	23.7.2019

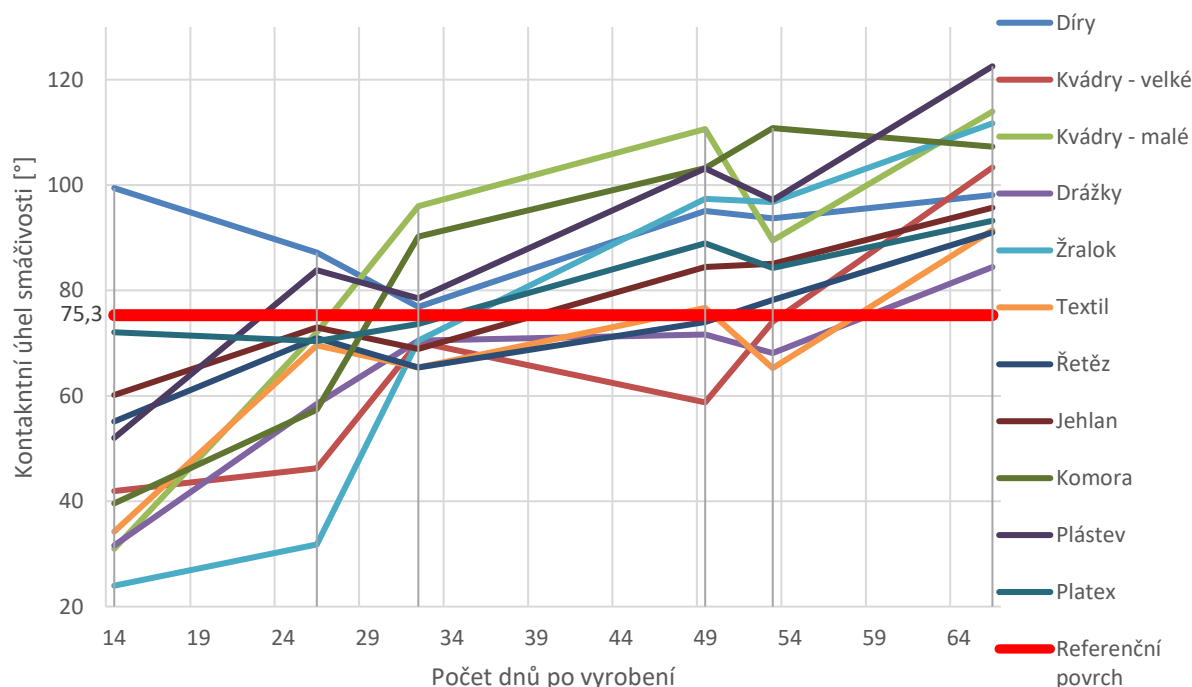
Tab. 5: Měření smáčivosti vyrobených povrchových struktur (červené hodnoty představují hydrofilní struktury a zelené hydrofobní struktury)

Experimentem bylo zjištěno, že deset z jedenácti navržených struktur vykazovalo po daném čase hydrofobní vlastnosti (podrobněji viz Tab. 5). U struktury „plástev“ byl naměřen největší kontaktní úhel smáčivosti o velikosti 122,53° (viz Obr. 43) – jednalo se tedy o hydrofobní strukturu. Naopak u struktury „drážky“ byla naměřena velikost kontaktního úhlu pouze 84,43°, což značilo, že tato struktura se řadila z hlediska smáčivosti do skupiny hydrofilních struktur.



Obr. 43: Měření kontaktního úhlu smáčivosti povrchové struktury „plástev“

Naměřená data byla zanesena do grafu (viz Obr. 44), kde je možné pozorovat rostoucí trend křivek změny smáčivosti jednotlivých struktur. Graf zároveň umožňuje porovnat smáčivost vyrobených struktur se smáčivostí referenčního povrchu (ocel AISI 316L).



Obr. 44: Graf vývoje smáčivosti struktur v čase

Testování kontaktního úhlu smáčivosti vyrobených povrchových struktur ukázalo, že deset z jedenácti struktur se po určitém časovém intervalujevilo jako hydrofobní, jedenáctá struktura jako hydrofilní. Dále bylo zjištěno, že kontaktní úhel smáčivosti vyrobených povrchových struktur nebyl ihned konstantní, ale že se jeho hodnoty v průběhu dvou měsíců měnily a byl pozorován spíše rostoucí trend.

V dalších experimentech by bylo vhodné se zaměřit na zkrácení doby ustálení hodnot kontaktního úhlu smáčivosti (například použitím chemických povlaků), jelikož není efektivní vyrábět funkční povrchy, které nabývají kýžených vlastností až po dlouhém časovém intervalu.

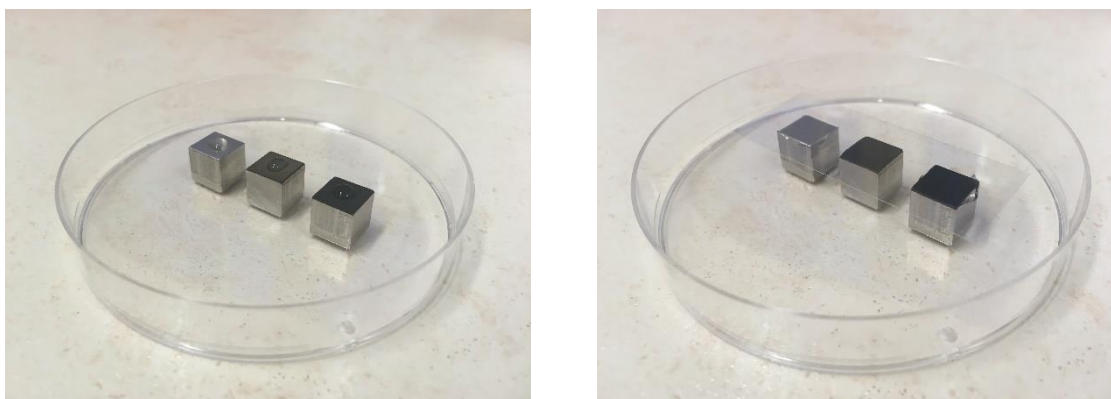
3.4.2 Antibakteriální vlastnosti

Na základě provedené analýzy dostupných zdrojů (viz kapitola 2.3.3 Zkoumané vlastnosti povrchu materiálu – Vliv smáčivosti povrchu na jeho antibakteriální vlastnosti) bylo cílem testování antibakteriálních vlastností vyrobených povrchových struktur ověřit předpoklad, že hydrofobní povrchy vykazují lepší antibakteriální vlastnosti.

Po měření smáčivosti vyrobených povrchových struktur následovalo testování jejich antibakteriálních vlastností, a to u dvou struktur. Pro testování byla vybrána struktura „kvádry – malé“ jako zástupce hydrofobních struktur ($CA = 113,94^\circ$) a struktura „drážky“ jako hydrofilní struktura ($CA = 84,43^\circ$). Byly vybrány pouze dvě struktury z toho důvodu, že pro testování se každý vzorek mohl použít pouze jednou a testovat všech 11 vyrobených struktur by bylo velmi časově náročné. Od každé struktury bylo pro provedení více testů vyrobeno pět vzorků, aby byla zajištěna větší věrohodnost výsledků. Také se testovala nestrukturovaná ocel AISI 316L, aby bylo možné porovnat struktury s referenčním povrchem.

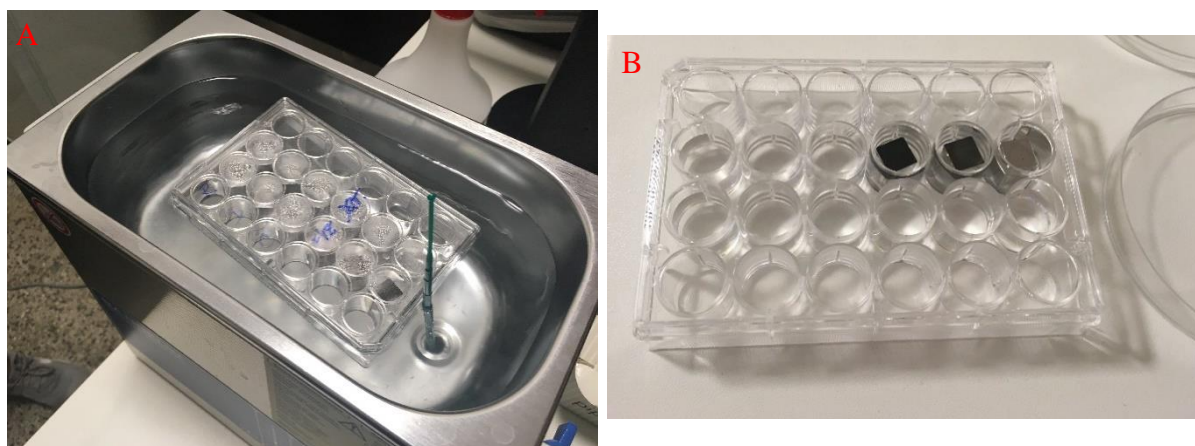
Postup testování

Samotné testování probíhalo v laboratořích Fakultní nemocnice u sv. Anny v Brně. Nejdříve byl na všechny vzorky nanesen fyziologický roztok, který obsahoval bakterie *Streptococcus aureus*. Poté byly vzorky přikryty podložným sklem do mikroskopu (viz Obr. 45).



Obr. 45: Testované vzorky

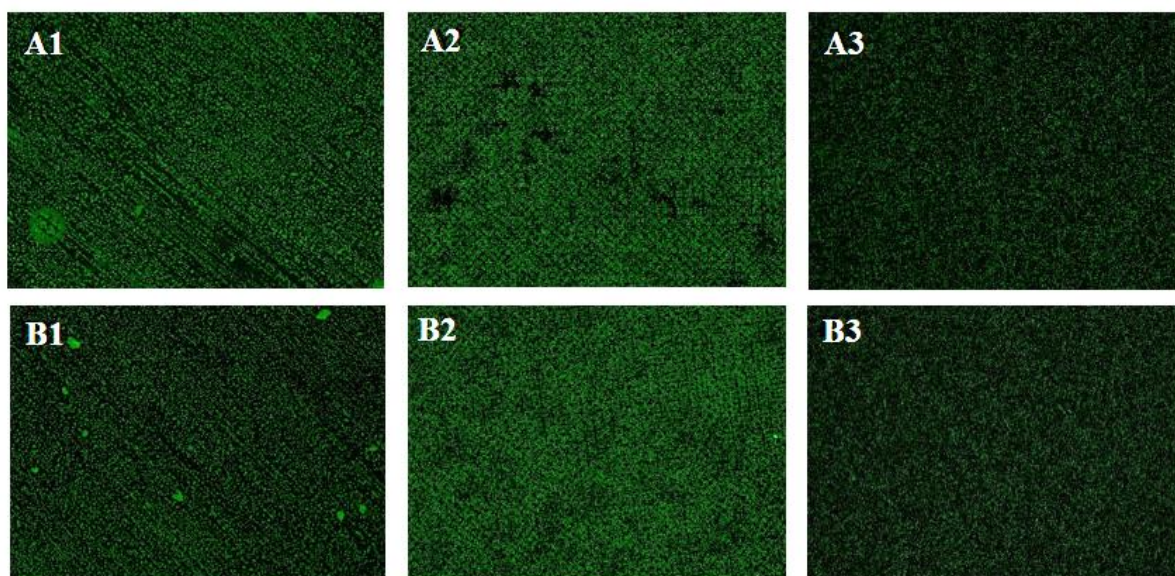
Vzorky byly ponechány po dobu 5 hodin při pokojové teplotě, aby došlo k růstu a adhezi bakterií k povrchu. Následně byly vzorky oplachovány, aby se z povrchu odstranily nepřichycené bakterie. Toto oplachování se provádělo dvěma způsoby: A) oplachování pomocí fyziologického roztoku v ultrasonické čističce, B) běžné oplachování pomocí fyziologického roztoku (viz Obr. 46).



Obr. 46: Oplachování vzorků. A) oplachování pomocí fyziologického roztoku v ultrasonické čističce, B) běžné oplachování pomocí fyziologického roztoku

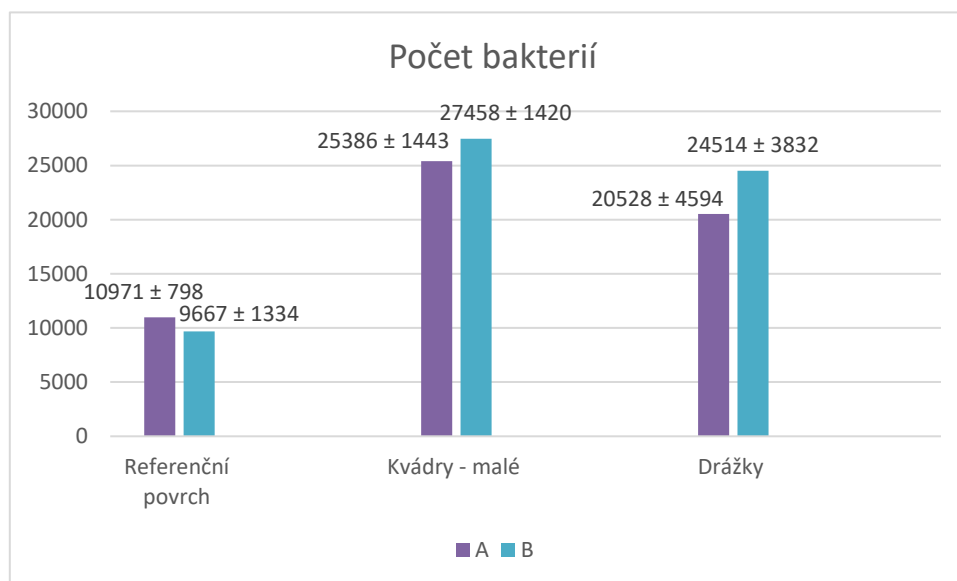
Tyto dva způsoby se od sebe lišily pouze v tom, že v jednom případě se oplachování bakterií podpořilo ultrasonickými vlnami v ultrasonické čističce a v druhém případě se vzorky pouze ručně protřepaly.

Po opláchnutí neuchycených bakterií k povrchu se vzorky zkoumaly pomocí mikroskopu. Snímky povrchů získané pomocí mikroskopu (viz Obr. 47) se dále vyhodnocovaly pomocí softwaru NIS – Elements BR, pomocí kterého lze zjistit, kolik je bakterií na daném snímku.



Obr. 47: Příklad snímků, které byly vyhodnocovány pomocí softwaru NIS – Elements. A) Oplachování pomocí fyziologického roztoku v ultrasonické čističce, B) Oplachování pomocí fyziologického roztoku. 1 = referenční povrch, 2 = struktura „kvádry – malé“, 3 = struktura „drážky“

Naměřená data ze všech třiceti snímků byla zprůměrována a dosazena do sloupcového grafu (viz Obr. 48).



Obr. 48: Graf počtu bakterií pro různé povrchy. A) Oplachování pomocí fyziologického roztoku v ultrasonické čističce, B) Běžné oplachování pomocí fyziologického roztoku

Výsledky tohoto testování naznačily, že došlo ke změně bakteriálních vlastností povrchu, nicméně mezi strukturami „kvádry – malé“ a „drážky“ nebyl pozorován velký rozdíl, navíc byl strukturovaný povrch více příznivý k bakteriím než povrch nestrukturovaný. Důvodů těchto výsledků může být několik. To může být způsobeno tím, že antibakteriální vlastnosti povrchů nezávisí čistě jenom na smáčivosti povrchu, ale i na morfologii daného povrchu a jeho dalších vlastnostech. Dalším důvodem by mohla být skutečnost, že různé kmeny bakterií reagují odlišně s různými povrchy (viz kapitola Antibakteriální vlastnosti povrchu). Kdyby se pro testování použilo jiných bakterií než bakterií *Streptococcus aureus*, mohlo by se dosáhnout zcela jiných výsledků. Na základě provedených testů se jeví, že právě studovaný kmen patří mezi bakterie, které lépe přilnou na hydrofobní povrch korozivzdorné oceli AISI 316L.

Dosažené výsledky poukazují na to, že pravděpodobně existují další faktory ovlivňující antibakteriální vlastnosti povrchů, které by mohly být dále prozkoumány. Mezi ně patří již zmíněné použití různých kmenů bakterií pro vyhodnocování antibakteriálních vlastností. Dalším faktorem, který by mohl být zkoumán, by mohla být morfologie povrchu a její vliv na adhezi bakterií.

Dále je nutné podotknout, že i povrchy, které zachycují na svém povrchu více bakterií, mají široké uplatnění. Je zřejmé, že výrobky s těmito povrchovými úpravami nebude možné použít při výrobě implantátů nebo při výrobě chirurgických nástrojů, nicméně je možné tyto výrobky využít například při výrobě nádob, které jsou určeny pro kultivaci bakterií nebo při výrobě čističek vod, kde by filtry s těmito povrchovými úpravami mohly zachycovat bakterie, a tím podporovat bioremediační procesy.

4 TECHNICKO-EKONOMICKÉ HODNOCENÍ

Tato část diplomové práce přináší technicko-ekonomické hodnocení použitých metod rozmítání laserového paprsku.

Technicko-ekonomické hodnocení diplomové práce bylo provedeno srovnáním použitých metod rozmítání laserového paprsku. První z těchto metod je klasická metoda rozmítání paprsku DLA (Direct Laser Ablation), jejíž obecný princip byl popsán v kapitole Technologie rozmítání laserového paprsku. Druhou metodou je nově vynalezená metoda sLST (Shifted Laser Surface Texturing), která byla rovněž popsána ve zmíněné kapitole. Tyto dvě metody lze obecně porovnávat dle několika faktorů, v této kapitole byla pozornost směřována především na zhodnocení efektivity a ceny.

Efektivita je nejvíce ovlivňována délkou výrobních časů (viz Tab. 6). Další faktor, který je často opomíjen, ale může do jisté míry ovlivnit efektivnost určitých procesů, je velikost výrobních souborů, které jsou zapotřebí k jejich vykonání (viz Tab. 6), neboť čím větší je tento soubor, tím déle trvá přístroji zpracovávání dat. Toto zpracovávání může trvat až několik minut.

		Výrobní čas		Velikost výrobního souboru [kB]	
Číslo	Struktura	DLA	sLST	DLA	sLST
1.	díry	16 min 27 s	-	-	-
2.	kvádry – velké	15 min 15 s	4 h 16 min 14 s	637	61
3.	kvádry – malé	28 min 40 s	-	-	-
4.	drážky	38 min 15 s	-	-	-
5.	žralok	3 h 49 min 05 s	-	-	-
6.	textil	1 h 42 min 35 s	8 h 38 min 27 s	3 658	222
7.	řetěz	1 h 26 min 57 s	-	-	-
8.	jehlany	1 h 59 min 51 s	-	-	-
9.	komora	31 min 15 s	9 h 37 min 49 s	19 534	64
10.	pláštěv	1 h 37 min 48 s	1 h 58 min 35 s	6 023	60
11.	platex	34 min 46 s	-	-	-

Tab. 6: Výrobní časy povrchových struktur a velikost souborů potřebných k jejich výrobě

Podle tabulky 6 je patrné, že použitím nové metod sLST nedošlo ke zkrácení výrobních časů, naopak se výrobní časy mnohonásobně prodloužily. Tento výsledek mohl být zapříčiněn tím, že firemní laserový přístroj použitý při výrobě navržených povrchových struktur je vybaven jiným hardwarovým vybavením než přístroj, který vlastní výzkumné centrum NTC, kde byla nová metoda vyvinuta. Tyto dva přístroje se od sebe liší tím, že přístroj vlastněný výzkumným centrem NTC obsahuje tzv. „Laser Beam Shutter“, který umožňuje přesnější zaměření a oddělení jednotlivých laserových pulzů při vysokých rychlostech. Toto vybavení také umožňuje použít tzv. „Burst režim“, pomocí něhož dokáže laserový přístroj vyslat za sebou několik laserových pulzů v krátkém časovém intervalu.

Z toho důvodu byl pro tyto účely proveden ještě jeden doplňující experiment, pro který byly vybrány dva typy povrchových struktur („jehlan“ a „řetěz“). Tyto struktury byly vyrobeny pomocí laserového přístroje, který vlastní výzkumné centrum NTC. Výroba struktur probíhala

ve dvou režimech, které se od sebe lišily rychlostí rozmítání laserového paprsku a počtem vrstev. Použité rychlosti byly 0,5 m/s a 8 m/s. Dosažené výsledky jsou uvedeny v Tab. 7.

Struktura	Rychlost [m/s]	Výrobní čas	Velikost výrobního souboru
jehlan	0,5	3 min 8 s	1,39 MB
jehlan	8	6 min 48 s	1,45 MB
řetěz	0,5	2 min 36 s	155 kB
řetěz	8	2 min 19 s	156 kB

Tab. 7: Parametry experimentu s laserovým přístrojem výzkumného centra NTC s metodou sLST

Tyto výsledky ukazují, že použitím metody sLST může být dosaženo extrémně krátkých výrobních časů. V porovnání s klasickou metodou (která byla však aplikována za využití jiného přístroje) byly výrobní časy za využití metody sLST několikanásobně kratší, jak vyplývá z tabulek 6 a 7. Nicméně je vhodné zmínit, že snížení výrobních časů použitím této metody může být výhradně vázáno pouze k použití vhodně vybaveného laserového přístroje.

Dále bylo provedeno ekonomické zhodnocení metod použitých v experimentální části. Pro jejich zhodnocení byla vytvořena příkladová studie, která řešila výhodnost metod z hlediska zisku (za 250 dní) při znalosti odhadovaného zisku za jeden výrobek (viz Tab. 8). Tato studie byla provedena pro povrchovou strukturu „řetěz“.

	Klasická metoda	Metoda sLST	Rozdíl	Procentuální rozdíl
Čas zpracování [min]	87	2	-85	-98
Kapacita výroby [ks/h]	0,69	30	29	4250
Zmetkovost [%]	3	3	0	0
Očištěná kapacita výroby [ks/h]	0,67	29,1	28	4250
Využití stroje během 24 hodin [h]	16	16	0	0
Využití pro technologii sLST [%]	30	30	0	0
Prostoje během čistého pracovního času [%]	20	20	0	0
Kapacita výroby za 24 hodin [ks]	3	112	109	4250
Zisk [Kč/ks]	1 500	1 500	0	0
Zisk za rok (250 dní) [Kč]	963 310	41 904 000	40 940 690	4250

Tab. 8: Zisk při použití jednotlivých metod

Z Tab. 8 je patrné, že použitím metody sLST k výrobě povrchové struktury „řetěz“ dojde k mnohonásobnému zvýšení zisku (zvýšení o cca 41 mil. Kč). Toto zjištění je ale limitováno několika faktory. Mezi ně patří fakt, že výhodnost metody sLST nemusí být stejná pro všechny typy povrchových struktur. Vybraná povrchová struktura („řetěz“), patří mezi výhodné typy struktur pro použití metody sLST, je to z toho důvodu, že povrchová struktura „řetěz“ je tvarově velmi složitá a tvary, kterými je tvořena se periodicky opakují. Dalším zásadním faktorem je skutečnost, že při vypracování uvedené studie byly porovnávány dva různé typy laserových zařízení, jejichž pořizovací náklady a režijní náklady se mohou lišit.

5 ZÁVĚR

Diplomová práce měla tři hlavní cíle: navrhnout a vyrobit hydrofobní struktury, implementovat novou metodu rozmítání laserového paprsku a testovat vyrobené struktury.

Pro splnění prvně jmenovaného cíle bylo v rámci experimentu navrženo jedenáct povrchových struktur se specifickými parametry, u kterých byla uvažována změna smáčivosti ve prospěch hydrofobních vlastností. Před samotným vyrobením navržených povrchových struktur byl zjištěn práh ablace testovaného materiálu AISI 316L. Práh ablace byl zkoumán z důvodu usnadnění nalezení ideálních pracovních laserových parametrů. Po vyrobení několika testovacích vzorků, byly nalezeny takové pracovní parametry, pomocí nichž bylo všech jedenáct navržených struktur vyrobeno. Rozměry vyrobených povrchových struktur se pohybovaly v rozmezí od 10 μm do 200 μm .

Dalším cílem bylo implementovat novou metodu rozmítání laserového paprsku (metoda sLST) do firemního laserového zařízení. Za tímto účelem byl využit nový software, pomocí kterého bylo možné vytvářet soubory pro výrobu povrchových struktur. Poté bylo možné, s lehkou úpravou ovládacího programu laserového zařízení, přejít k výrobě povrchových struktur. Z jedenácti struktur byly pro další část experimentu zvoleny čtyři struktury, a to struktury: kvádry – velké, textil, komora a plástev. Tyto vybrané struktury se podařilo vyrobit, nicméně výrobní časy těchto čtyř povrchových struktur byly mnohem delší než výrobní časy struktur, které byly vyrobeny klasickou metodou. Z tohoto důvodu byl proveden ještě jeden pokus ve výzkumném centru NTC pomocí laserového zařízení, které bylo vhodně vybaveno. Při tomto testu se pomocí sLST metody vyrobily povrchové struktury „jehlan“ a „řetěz“. Výrobní časy těchto struktur byly mnohonásobně kratší než výrobní časy struktur vyrobených pomocí klasické metody. Na základě provedených experimentů je možné tvrdit, že se podařilo implementovat novou metodu rozmítání laserového paprsku do firemního laserového zařízení, nicméně pro dosažení nejlepších možných výsledků (nejkratších výrobních časů) pomocí metody sLST by bylo vhodné použít stejnou hardwarovou konfiguraci, jakou disponuje laserové zařízení ve výzkumném centru NTC.

Posledním cílem bylo testování vyrobených povrchových struktur, kdy bylo provedeno testování smáčivosti a testování antibakteriálních vlastností. Nejdříve byla testována smáčivost vyrobených povrchových struktur a bylo zjištěno, že deset z jedenácti vyrobených struktur se stalo v průběhu dvou měsíců hydrofobními. Největší naměřený úhel smáčivosti vyrobených povrchových struktur dosahoval hodnoty 122,53° (struktura „plástev“) a nejmenší úhel měl velikost 84,43° (struktura „drážky“). Během testování smáčivosti bylo zjištěno, že kontaktní úhel povrchových struktur může dosáhnout konstantních hodnot až po určitém časovém intervalu. Toto zjištění má velký vliv na efektivnost celého procesu výroby povrchových struktur za účelem změny smáčivosti daného povrchu. Je totiž velice neefektivní vyrábět různé povrchové struktury za skutečnosti, že žádaných vlastností bude dosaženo až několik dnů či týdnů po jejich vyrobení. Proto by bylo vhodné při výrobě povrchových struktur ošetřit obrobek povrch chemickými povlaky, které by urychlily chemické reakce probíhající na povrchu a ustálily vlastnosti daného povrchu.

Po testování smáčivosti se testovaly antibakteriální vlastnosti vyrobených povrchových struktur. Účelem tohoto testování bylo ověřit vliv smáčivosti na antibakteriální vlastnosti, a tedy otestovat hydrofobní strukturu, kterou byla struktura „kvádry – malé“ a hydrofilní strukturu, kterou představovala struktura „drážky“, v porovnání s referenčním neobrobekým povrchem. Na základě testování bylo zjištěno, že vyrobením povrchových struktur na testovaném materiálu došlo ke změně jeho antibakteriálních vlastností. Bylo pozorováno, že na

hydrofobní povrch (struktura „kvádry – malé“) přilnulo více bakterií než na povrch hydrofilní (struktura „drážky“). Na upravené povrchy přilnulo více bakterií než na neupravený referenční povrch. Tyto vyrobené povrchy by mohly být využity při výrobě filtrů, na kterých bych se zachycovaly bakterie *Streptococcus aureus*, nebo při výrobě nádob, které by sloužily ke kultivaci tohoto kmenu bakterií.

Vhodným pokračováním této práce by mohlo být testování antibakteriálních vlastností vyrobených povrchových struktur za použití odlišného kmenu bakterie anebo zkoumání velikosti vlivu morfologie povrchových struktur na antibakteriální vlastnosti vzorků.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY A DALŠÍ ZDROJE

- [1] Kdo jsme -. *HOFMEISTER* [online]. [vid. 2019-11-16]. Dostupné z: <http://www.hofmeister.cz/onas/kdo-jsme/>
- [2] - O nás. *ntc.zcu* [online]. [vid. 2019-11-16]. Dostupné z: <https://ntc.zcu.cz/o-nas/>
- [3] ZHAO, Tianyi a Lei JIANG. Contact angle measurement of natural materials. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* [online]. 2018, **161**, 324–330. ISSN 09277765.
- [4] *Reologie: Vytvořili jsme nanovláknennou membránu se superhydrofobním povrchem – ÚSTAV PRO HYDRODYNAMIKU AV ČR, v. v. i.* [online]. [vid. 2019-11-17]. Dostupné z: <https://www.i.h.cas.cz/reologie-vytvorili-jsme-nanovlakennou-membranu-se-superhydrofobnim-povrchem/>
- [5] LATTHE, Sanjay S., Rajaram S. SUTAR, Appasaheb K. BHOSALE, Saravanan NAGAPPAN, Chang-Sik HA, Kishor Kumar SADASIVUNI, Shanhu LIU a Ruimin XING. Recent developments in air-trapped superhydrophobic and liquid-infused slippery surfaces for anti-icing application. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2019, **137**, 105373. ISSN 03009440.
- [6] CICEK, S., A. KARACA, I. TORUN, M.S. ONSSES a B. UZER. The relationship of surface roughness and wettability of 316L stainless steel implants with plastic deformation mechanisms. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2019, **7**, 389–393. ISSN 22147853.
- [7] XING, Wei, Zu LI, Haiou YANG, Xinlin LI, Xinyun WANG a Ning LI. Anti-icing aluminum alloy surface with multi-level micro-nano textures constructed by picosecond laser. *Materials & Design* [online]. 2019, **183**, 108156. ISSN 02641275.
- [8] KHALILI, E. a M. SARAFBIDABAD. Combination of laser patterning and nano PTFE sputtering for the creation a super-hydrophobic surface on 304 stainless steel in medical applications. *Surfaces and Interfaces* [online]. 2017, **8**, 219–224. ISSN 24680230.
- [9] YUSUF, Yusliza, Mariyam Jameelah GHAZALI, Yuichi OTSUKA, Kiyoshi OHNUMA, Sarita MORAKUL, Susumu NAKAMURA a Mohd Fadzli ABDOLLAH. Antibacterial properties of laser surface-textured TiO₂/ZnO ceramic coatings. *Ceramics International* [online]. 2019, S0272884219329876. ISSN 02728842.
- [10] ZHANG, Xiaoxue, Ling WANG a Erkki LEVÄNEN. Superhydrophobic surfaces for the reduction of bacterial adhesion. *RSC Advances* [online]. 2013, **3**(30), 12003. ISSN 2046-2069.
- [11] GITTENS, Rolando A., Lutz SCHEIDELER, Frank RUPP, Sharon L. HYZY, Jürgen GEIS-GERSTORFER, Zvi SCHWARTZ a Barbara D. BOYAN. A review on the wettability of dental implant surfaces II: Biological and clinical aspects. *Acta Biomaterialia* [online]. 2014, **10**(7), 2907–2918. ISSN 17427061.

- [12] TANG, Peifu, Wei ZHANG, Yan WANG, Boxun ZHANG, Hao WANG, Changjian LIN a Lihai ZHANG. Effect of Superhydrophobic Surface of Titanium on *Staphylococcus aureus* Adhesion. *Journal of Nanomaterials* [online]. 2011, **2011**, 1–8. ISSN 1687-4110, 1687-4129.
- [13] ORTEGA DELGADO, Moises Alberto a Andrés Fabián LASAGNI. Reducing field distortion for galvanometer scanning system using a vision system. *Optics and Lasers in Engineering* [online]. 2016, **86**, 106–114. ISSN 01438166.
- [14] SCANLAB / *intelliSCANse 14* [online]. [vid. 2019-11-20]. Dostupné z: <https://scanlab.de/en/products/scan-systeme/intelliscan>
- [15] VOISIAT, Bogdan. FORMATION OF FREQUENCY SELECTIVE SURFACES USING LASER ABLATION METHODS AND CHARACTERISATION OF THEIR PROPERTIES. 2015, 136.
- [16] SCHILLE, Joerg, Lutz SCHNEIDER, André STREEK, Sascha KLOETZER a Udo LOESCHNER. High-throughput machining using a high-average power ultrashort pulse laser and high-speed polygon scanner. *Optical Engineering* [online]. 2016, **55**(9), 096109. ISSN 0091-3286.
- [17] LOESCHNER, Udo, Joerg SCHILLE, Andre STREEK, Tommy KNEBEL, Lars HARTWIG, Robert HILLMANN a Christian ENDISCH. High-rate laser microprocessing using a polygon scanner system. *Journal of Laser Applications* [online]. 2015, **27**(S2), S29303. ISSN 1042-346X, 1938-1387.
- [18] MARTAN, Jiří, Denys MOSKAL a Martin KUČERA. Laser surface texturing with shifted method—Functional surfaces at high speed. *Journal of Laser Applications* [online]. 2019, **31**(2), 022507. ISSN 1042-346X, 1938-1387.
- [19] TRDAN, Uroš, Matej HOČEVAR a Peter GREGORČIČ. Transition from superhydrophilic to superhydrophobic state of laser textured stainless steel surface and its effect on corrosion resistance. *Corrosion Science* [online]. 2017, **123**, 21–26. ISSN 0010938X.
- [20] CAI, Yukui, Wenlong CHANG, Xichun LUO, Ana M.L. SOUSA, King Hang Aaron LAU a Yi QIN. Superhydrophobic structures on 316L stainless steel surfaces machined by nanosecond pulsed laser. *Precision Engineering* [online]. 2018, **52**, 266–275. ISSN 01416359.
- [21] WANG, Xingsheng, Chengyu LI, Wei HONG, Chenbin MA, Youqiang XING a Jun FENG. Fabrication of ordered hierarchical structures on stainless steel by picosecond laser for modified wettability applications. *Optics Express* [online]. 2018, **26**(15), 18998. ISSN 1094-4087.
- [22] WANG, Xincui, Hongyu ZHENG, Yinchuan WAN, Wenhe FENG a Yee Cheong LAM. Picosecond Laser Surface Texturing of a Stavax Steel Substrate for Wettability Control. *Engineering* [online]. 2018, **4**(6), 816–821. ISSN 20958099.

- [23] LUO, Xiao, Shenglian YAO, Hongjun ZHANG, Mingyong CAI, Weijian LIU, Rui PAN, Changhao CHEN, Xiumei WANG, Luning WANG a Minlin ZHONG. Biocompatible nano-ripples structured surfaces induced by femtosecond laser to rebel bacterial colonization and biofilm formation. *Optics & Laser Technology* [online]. 2020, **124**, 105973. ISSN 00303992.
- [24] FADEEVA, Elena, Vi Khanh TRUONG, Meike STIESCH, Boris N. CHICHKOV, Russell J. CRAWFORD, James WANG a Elena P. IVANOVA. Bacterial Retention on Superhydrophobic Titanium Surfaces Fabricated by Femtosecond Laser Ablation. *Langmuir* [online]. 2011, **27**(6), 3012–3019. ISSN 0743-7463, 1520-5827.
- [25] MARTÍNEZ-CALDERON, M., A. RODRÍGUEZ, A. DIAS-PONTE, M.C. MORANT-MIÑANA, M. GÓMEZ-ARANZADI a S.M. OLAIZOLA. Femtosecond laser fabrication of highly hydrophobic stainless steel surface with hierarchical structures fabricated by combining ordered microstructures and LIPSS. *Applied Surface Science* [online]. 2016, **374**, 81–89. ISSN 01694332.
- [26] Ocelex. *OCELEX spol. s.r.o.* [online]. [vid. 2019-10-02]. Dostupné z: <http://ocelex.sk/>
Materiálové listy
- [27] *CHEMICKÉ SLOŽENÍ KOROZIVZDORNÝCH OCELÍ* | *Italinox* [online]. [vid. 2019-11-26]. Dostupné z: <https://www.italinox.cz/plechy/prehled-rozmeru-a-povrchu/chemicke-slozeni>

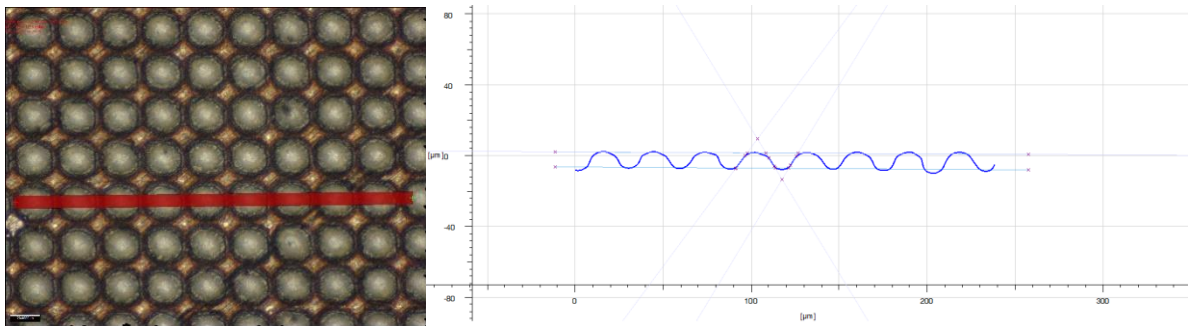
SEZNAM PŘÍLOH

Příloha č. 1 – Detailní skeny vyrobených struktur

PŘÍLOHA č. 1

Detailní skeny vyrobených struktur

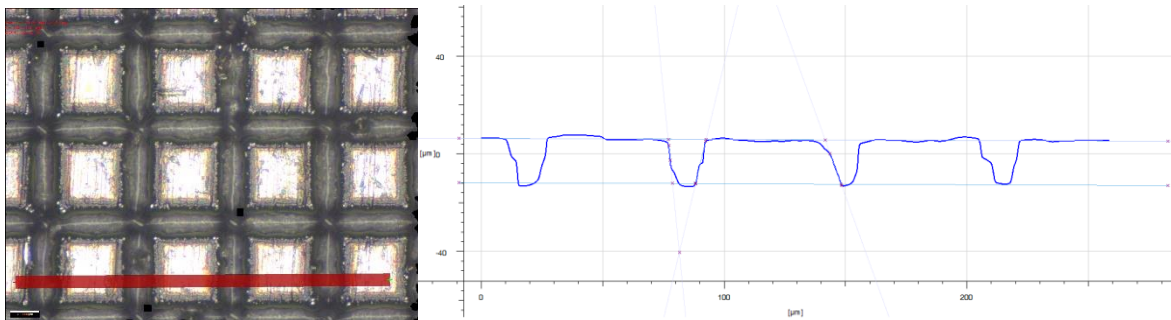
1. Díry



hloubka	9,036 µm
průměr	19,373 µm
rozteč	28,691 µm

Obrázek P.1/1: Detail struktury „díry“ s naměřenými hodnotami

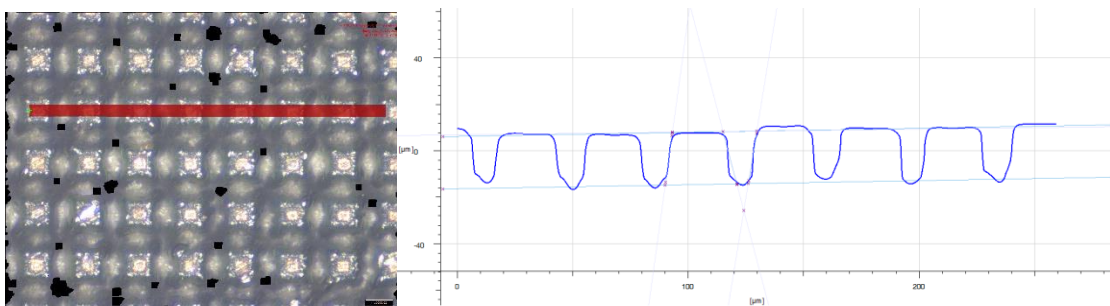
2. Kvádry – velké



hloubka	17,196 µm
strana čtvercové základny krychle	49,310 µm
šířka drážek mezi krychlemi	15,211 µm

Obrázek P.1/2: Detail struktury „kvádry – velké“ s naměřenými hodnotami

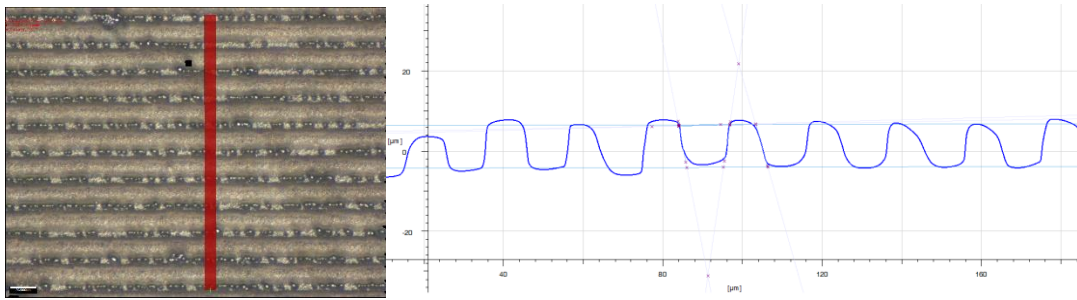
3. Kvádry – malé



hloubka	23,183 µm
strana čtvercové základny krychle	23,046 µm
šířka drážek mezi krychlemi	14,248 µm

Obrázek P.1/3: Detail struktury „kvádry – malé“ s naměřenými hodnotami

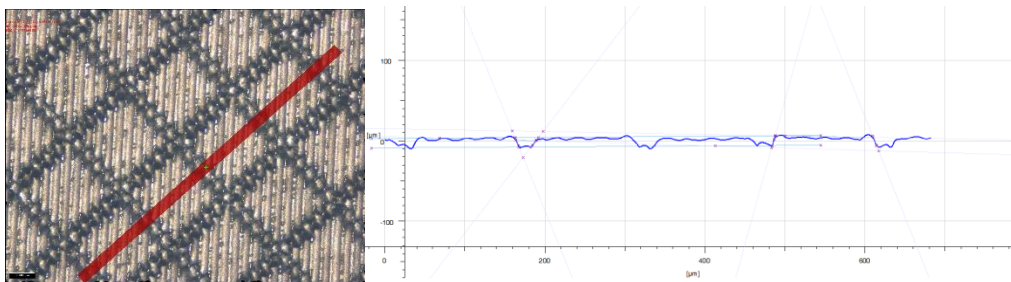
4. Drážky



hloubka	9,834 μm
šířka drážek	13,010 μm
rozteč	20,638 μm

Obrázek P.1/4: Detail struktury „drážky“ s naměřenými hodnotami

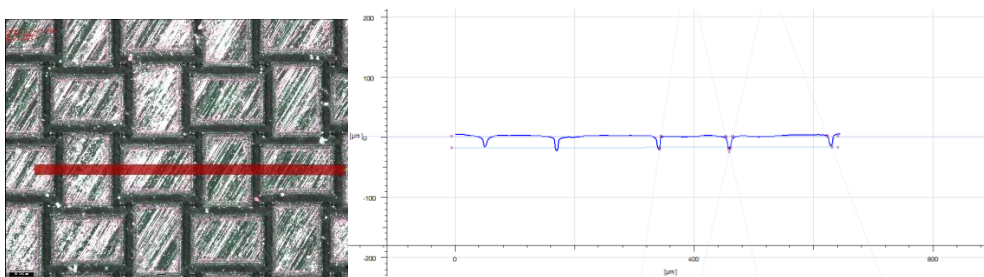
5. Žralok (struktura drážky + rastr čtverců)



rastr čtverců	
hloubka	12,0627 μm
délka strany čtverců	122,678 μm
šířka drážek mezi čtverci	10,031 μm

Obrázek P.1/5: Detail struktury „žralok“ s naměřenými hodnotami

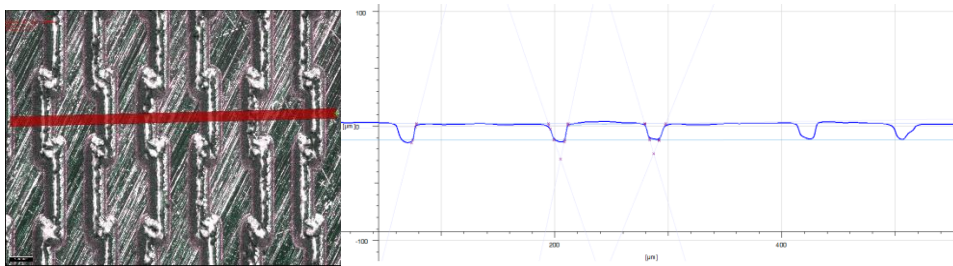
6. Textil



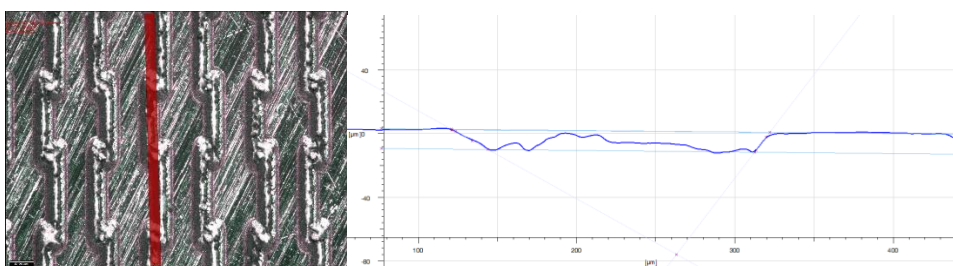
hloubka	19,160 μm
šířka obdélníků	108,150 μm
délka obdélníků	158,586 μm
šířka drážek mezi obdélníky	12,694 μm

Obrázek P.1/6: Detail struktury „textil“ s naměřenými hodnotami

7. Řetěz



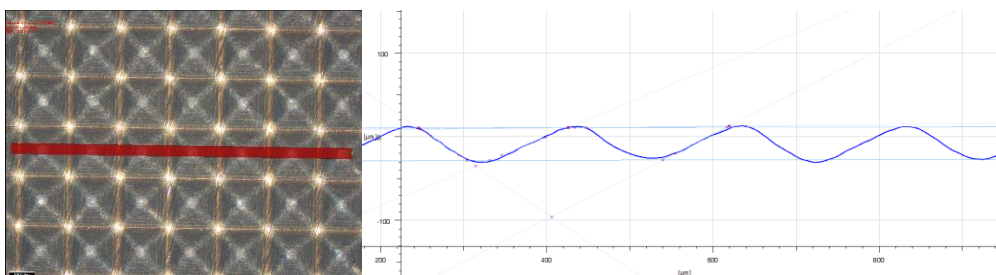
hloubka	14,326 μm
šířka obdélníků	67,196 μm
strana čtverců	116,572 μm
šířka drážek mezi útvary	16,719 μm



délka obdélníků	201,620 μm
-----------------	-----------------------

Obrázek P.1/7: Detail struktury „řetěz“ s naměřenými hodnotami

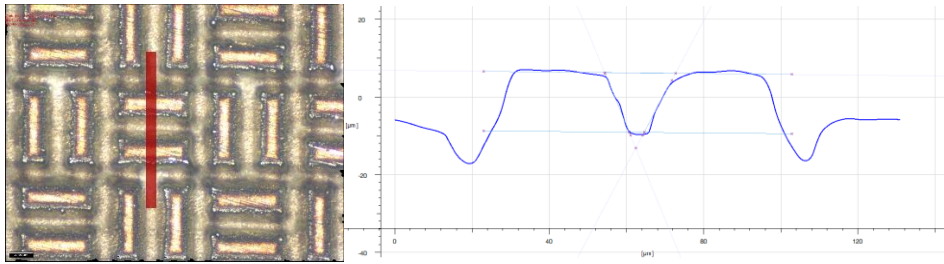
8. Jehlan



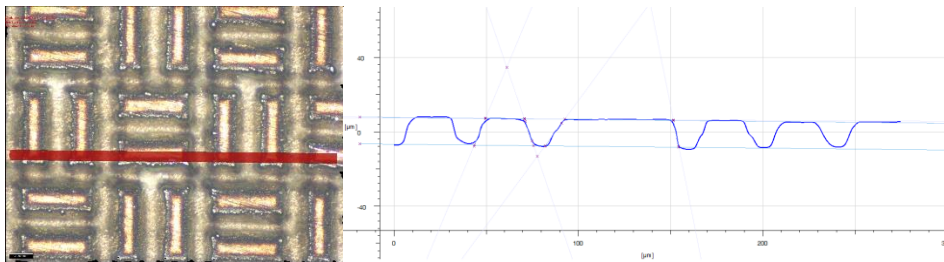
hloubka	39,071 μm
délka stran čtvercových podstav	178,165 μm
rozteč	191,424 μm

Obrázek P.1/8: Detail struktury „jehlan“ s naměřenými hodnotami

9. Komora



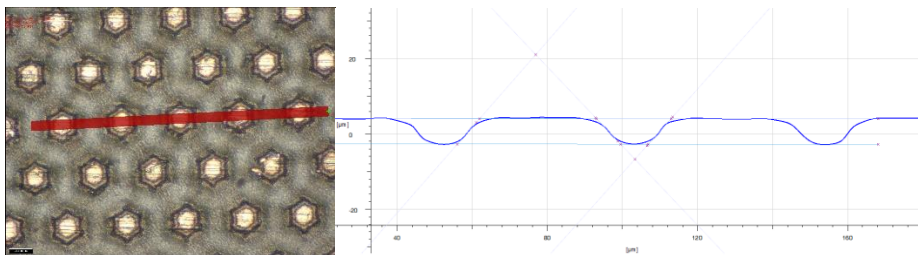
hloubka	15,342 μm
šířka obdélníků	18,409 μm
šířka vodorovných drážek mezi obdélníky	17,388 μm



délka obdélníků	58,948 μm
šířka svislých drážek mezi obdélníky	20,674 μm

Obrázek P.1/9: Detail struktury „komora“ s naměřenými hodnotami

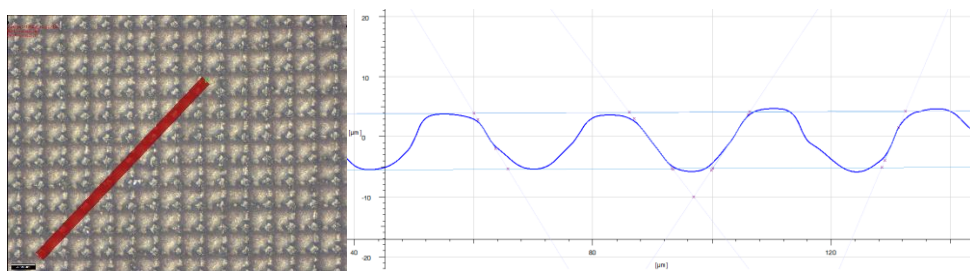
10. Plástev



hloubka	6,356 μm
průměr vepsaných kružnic do mnohostěňů	23 μm
šířka drážek mezi mnohostěny	19,884 μm
délka strany mnohostěnu	16,708

Obrázek P.1/10: Obrázek P.1/9: Detail struktury „plástev“ s naměřenými hodnotami

11. Platex



hloubka	7,19 µm
průměr kružnic	14,096 µm
rozteč	18,442 µm

Obrázek P.1/11: Detail struktury „platex“ s naměřenými hodnotami