



Zachodniopomorski  
Uniwersytet Technologiczny  
w Szczecinie



Wydział  
Inżynierii Mechanicznej  
i Mechatroniki

**mgr inż. Justyna Alicja Słowik**

**Wysokowytrzymałe powłoki  
antybakteryjne na bazie fazy S  
otrzymywane metodą reaktywnego  
rozpylania magnetronowego**

rozprawa doktorska  
napisana pod kierunkiem promotor  
prof. dr hab. inż. Jolanty Baranowskiej

oraz promotora pomocniczego  
dra inż. Sebastiana Fryski

Katedra Technologii Materiałowych

Szczecin, 2024 r.

Pragnę podziękować:

**prof. dr hab. inż. Jolancie Baranowskiej** – promotorowi tej rozprawy – za stworzenie sprzyjającego środowiska do rozwoju naukowego, możliwość realizacji niniejszej rozprawy oraz inspirujące dyskusje;

**dr. inż. Sebastianowi Frysce** – promotorowi pomocniczemu – za pomoc przy realizacji rozprawy, a w szczególności wsparcie techniczne;

**dr inż. Agacie Niemczyk** – za bycie dla mnie niedoścignionym wzorem pasji naukowej, cenne wskazówki dotyczące tworzenia rozprawy, a przede wszystkim za oparcie i pomoc zawsze wtedy, gdy były potrzebne;

oraz pozostałym **pracownikom Katedry Technologii Materiałowych** – za stworzenie wyjątkowej, pełnej życzliwości i rodzinnej atmosfery, dzięki której realizacja tej rozprawy miała charakter nie tylko naukowy, lecz także koleżeński.

Dziękuję także **dr. hab. inż. Wojciechowi Maziarzowi, prof. PAN** za wykonanie zdjęć mikrostruktur metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz pomoc w interpretacji uzyskanych wyników

oraz **dr inż. Annie Żywickiej i prof. dr. hab. inż. Karolowi Fijałkowskiemu** za wskazówki dotyczące badań mikrobiologicznych oraz umożliwienie ich przeprowadzenia.

Ponadto chciałabym podziękować moim rodzicom **Alicji i Stefanowi Słowikom** oraz bratu **Wojciechowi Słowikowi** – za stymulowanie mojego rozwoju intelektualnego i nadzwyczajną troskę o edukację od najmłodszych lat oraz wsparcie na co dzień i w czasie życiowych zakrętów,

a także wszystkim życzliwym osobom, które pojawiły się w moim życiu w czasie realizacji tej rozprawy.

## Streszczenie

Rosnący problem zakażeń szpitalnych determinuje wprowadzanie rozwiązań, które ograniczyłyby rozprzestrzenianie się bakterii. Jednym z takich rozwiązań może być stosowanie powłok o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych na powierzchniach dotykowych czy przewodach wentylacyjnych wytwarzanych z chromowo-niklowej stali austenitycznej.

Celem pracy było opracowanie założeń dla technologii osadzania metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego powłok z fazy S z dodatkiem miedzi na chromowo-niklowej stali austenitycznej, które będą cechowały się twardością znacznie przewyższającą twardość podłoża, plastycznością umożliwiającą ich odkształcenie bez zniszczenia w warunkach naprężeń ściskających oraz właściwościami antybakteryjnymi.

Uzyskane powłoki scharakteryzowano pod kątem mikrostruktury i składu chemicznego (mikroskopia skaningowa i transmisyjna, dyfraktometria rentgenowska, spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii i z dyspersją długości fali), a także zbadano ich właściwości mechaniczne (metoda nanoindentacji i próba zginania trójpunktowego) oraz właściwości mikrobiologiczne (test bakteriobójczości i biostatyczności).

Wyniki badań wykazały, że zwiększanie zawartości miedzi powyżej progu jej rozpuszczalności w fazie S, a tym samym uzyskanie pasm wydzieleń metalicznej miedzi, skutkuje podwyższeniem plastyczności oraz bakteriobójczości i biostatyczności uzyskanych powłok, przy jednoczesnym zachowaniu ich wysokiej twardości. Wykazano, że powłoki takie mogą być nanoszone na blachy z chromowo-niklowej stali austenitycznej i poddawane obróbce plastycznej bez ich zniszczenia, co stanowi nowe podejście technologiczne do wytwarzania wyrobów z takiej blachy do zastosowań medycznych.

## **Abstract**

The growing problem of hospital infections determines the introduction of solutions that would limit the spread of bacteria. One of such solution may be the use of coatings with antimicrobial properties on touch surfaces or ventilation ducts made of chromium-nickel austenitic steel.

The aim of the work was to lay the foundations for the technology of reactive magnetron sputtering deposition of S-phase coatings with the addition of copper on chromium-nickel austenitic steel, which will demonstrate a hardness significantly exceeding the hardness of the substrate, plasticity enabling their deformation without cracking under compressive stresses, and antimicrobial properties.

The obtained coatings were examined in terms of microstructure and chemical composition (scanning and transmission microscopy, X-ray diffractometry, energy dispersive and wavelength dispersive X-ray spectroscopy), mechanical properties (nanoindentation and three-point bending tests) and microbiological properties (bactericidal and biostatic tests).

The research results have demonstrated that increasing the copper content above its solubility threshold in the S phase, and thus obtaining bands of metallic copper precipitates, increases the plasticity, bactericidal and biostatic properties of the obtained coatings, without compromising high hardness. It has been shown that this type of coatings can be applied to chromium-nickel austenitic steel sheets and subjected to further plastic processing without destroying them, which represents a new technological approach to the production of elements from these steels for medical applications.

# Spis treści

<b>Wprowadzenie</b> .....	<b>9</b>
<b>CZEŚĆ LITERATUROWA</b> .....	<b>11</b>
<b>Rozdział 1: Zagrożenia mikroorganizmami na powierzchniach dotykowych i ich kontrola</b> .....	<b>12</b>
Podrozdział 1.1: Tworzenie biofilmu i czynniki sprzyjające jego tworzeniu .....	12
Podrozdział 1.2: Sposoby walki z zagrożeniem bakteriami .....	14
<b>Rozdział 2: Modyfikacja chromowo-niklowej stali austenitycznej w celu poprawy jej właściwości</b> .....	<b>19</b>
Podrozdział 2.1: Sposoby poprawy powierzchniowych właściwości mechanicznych stali austenitycznej .....	19
Podrozdział 2.1.1: Obróbka dyfuzyjna stali austenitycznej .....	19
Podrozdział 2.1.2: Twarde powłoki na stali austenitycznej .....	20
Podrozdział 2.1.3: Domieszkowanie stali .....	21
Podrozdział 2.2: Sposoby poprawy właściwości antybakteryjnych stali austenitycznej.....	23
Podrozdział 2.2.1: Domieszkowanie stali .....	23
Podrozdział 2.2.2: Modyfikacja powierzchniowego składu chemicznego stali ...	25
Podrozdział 2.2.3: Twarde powłoki antybakteryjne na stali austenitycznej .....	26
<b>Rozdział 3: Metody poprawy wiązkości powłok</b> .....	<b>29</b>
<b>PODSUMOWANIE CZEŚCI LITERATUROWEJ</b> .....	<b>34</b>
<b>CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA</b> .....	<b>35</b>
<b>Rozdział 4: Teza, cel i plan pracy</b> .....	<b>36</b>
<b>Rozdział 5: Metodyka badań</b> .....	<b>38</b>
Podrozdział 5.1: Wytworzenie powłok .....	38
Podrozdział 5.2: Charakterystyka materiałowa.....	40
Podrozdział 5.3: Badania właściwości mechanicznych.....	42
Podrozdział 5.3.1: Pomiary właściwości mechanicznych powłok metodą nanoindentacji.....	43
Podrozdział 5.3.2: Badania zginania blach pokrytych powłoką.....	46
Podrozdział 5.4: Badania mikrobiologiczne .....	47
<b>Rozdział 6: Wpływ zawartości miedzi na mikrostrukturę powłok z fazy S</b> .....	<b>49</b>
<b>Rozdział 7: Badanie właściwości mechanicznych powłok</b> .....	<b>76</b>

<b>Rozdział 8: Ocena właściwości mikrobiologicznych powłok.....</b>	<b>85</b>
<b>WNIOSKI.....</b>	<b>90</b>
<b>Załącznik 1: Skład fazowy oraz właściwości mechaniczne powłoki miedzianej i podłoża austenitycznego.....</b>	<b>93</b>
<b>Załącznik 2: Krytyczna analiza oraz wyprowadzenie wzorów na parametry termodynamiczne roztworu międzywęzłowego.....</b>	<b>95</b>
Załącznik 2.1: Entropia.....	95
Załącznik 2.2: Entalpia mieszania i parametr $\Omega$ .....	101
Załącznik 2.3: Parametr $\delta$ .....	101
Załącznik 2.4: Parametr VEC.....	102
<b>Załącznik 3: Powtarzalność wyników badań właściwości mechanicznych mierzonych metodą nanoindentacji.....</b>	<b>104</b>
Załącznik 3.1: Twardość.....	105
Załącznik 3.2: Moduł Younga.....	109
Załącznik 3.3: Plastyczna część pracy nanoindentacji.....	113
<b>Załącznik 4: Obrazy pól delaminacji po przeprowadzeniu testów zginania na zadany promień.....</b>	<b>117</b>
<b>Bibliografia.....</b>	<b>135</b>
<b>Spis rysunków.....</b>	<b>141</b>
<b>Spis tabel.....</b>	<b>144</b>

## Symbole i oznaczenia stosowane w pracy

BF - obserwacja mikrostruktury w jasnym polu (ang. *bright field*)

CFU - liczba jednostek tworzących kolonie (ang. *colony forming units*)

CSM - pomiar ciągły sztywności (ang. *continuous stiffness measurement*)

DF - obserwacja mikrostruktury w ciemnym polu (ang. *dark field*)

E - Moduł Younga [GPa]

EDS - spektrometria dyspersji energii promieni rentgenowskich (ang. *energy dispersive spectrometry*)

$e_{weu}$  - bezwzględna wartość zmiany długości po wewnętrznej stronie gięcia [mm]

$e_{zew}$  - bezwzględna wartość zmiany długości po zewnętrznej stronie gięcia [mm]

FIB - obróbka skupioną wiązką jonów (ang. *focused ion beam*)

$g$  - grubość blachy [mm]

H - twardość [GPa]

HREM - mikroskopia elektronowa wysokorozdzielcza (ang. *high-resolution electron microscopy*)

$I_{Cu}$  - natężenie prądu wyładowania na tarczy miedzianej [mA]

$I_{1.4876}$  - natężenie prądu wyładowania na tarczy ze stali austenitycznej [mA]

$L$  - długość łuku warstwy obojętnej [mm]

MTT - bromek 3-(4,5-dimetylotiazol-2-yl)-2,5-difenylotetrazoliowy

$n'$  - wartość współczynnika określającego położenie warstwy obojętnej

$p$  - ciśnienie [mTorr]

$P_{bias}$  - moc polaryzacji podłoża [W]

$Q_{Ar}$  - przepływ argonu [sccm]

$Q_{N_2}$  - przepływ azotu [sccm]

$r$  - wewnętrzny promień gięcia (promień użytego wałka) [mm]

$r_x$  - promień atomowy pierwiastka X [pm]

$R$  - stała gazowa,  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

$R_a$  - parametr chropowatości - średnia arytmetyczna rzędnych profilu

RPC - struktura regularna przestrzennie centrowana

RSC - struktura regularna ściennie centrowana

SADP - dyfrakcja elektronów z wybranego obszaru (ang. *selected area diffraction pattern*)

SCu - faza S wzbogacona w miedź

SEM - mikroskopia skaningowa (ang. *scanning electron microscopy*)

Stal austenityczna - chromowo-niklowa stal odporna na korozję o strukturze austenitycznej

STEM-HAADF - tryb skaningowo-transmisyjny z wykorzystaniem detektora pierścieniowego ciemnego pola (ang. *scanning-transmission electron microscope high-angle annular dark-field*)

$T$  - temperatura procesu [°C]

$T_m$  – temperatura topnienia [K]

$t$  – czas [min]

TSB - trypton bulionowo-sojowy

$U_e$  – praca sprężysta nanoindentacji

$U_p$  – praca plastyczna nanoindentacji

$V_{rot}$  – prędkość obrotowa [1/s]

VEC – koncentracja elektronów walencyjnych w roztworze

W – prawdopodobieństwo termodynamiczne

WDS – spektrometria dyspersji długości fali promieni rentgenowskich (ang. *wavelength dispersive spectrometry*)

$W_p$  – plastyczna część pracy nanoindentacji [%]

XRD – dyfrakcja promieni rentgenowskich (ang. *X-ray diffraction*)

$\delta$  – parametr reprezentujący różnicę pomiędzy promieniami atomowymi w roztworze stałym

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=0}^n x_i \left(1 - \frac{r_i}{r}\right)^2}$$

$\Delta H$  – entropia roztworu [kJ/mol]

$\Delta S$  – entalpia mieszania [J/(K·mol)]

$\varepsilon_{r\ wew}$  - względne odkształcenie obwodowe wewnętrzne [%]

$\varepsilon_{r\ zew}$  - względne odkształcenie obwodowe zewnętrzne [%]

$\sigma$  – naprężenie [MPa]

$\sigma_y$  – granica plastyczności [MPa]

$\Theta$  – kąt padania promieni rentgenowskich [°]

$\Omega$  – parametr dotyczący stopów wysokoentropowych równy  $T_m \cdot \Delta S / |\Delta H|$



## Wprowadzenie

Rosnące koszty opieki medycznej związane z występowaniem zakażeń szpitalnych stanowią problem w placówkach medycznych na całym świecie. Ważnym działaniem w ramach ograniczania infekcji jest projektowanie powierzchni przeciwbakteryjnych. Chromowo-niklowa stal austenityczna jest jednym z najczęściej stosowanych w szpitalach materiałów metalicznych ze względu na łatwość czyszczenia, trwałość, odporność korozyjną i wygląd. Nie ma natomiast wystarczających właściwości przeciwbakteryjnych, a ponadto ze względu na relatywnie niską twardość jest podatna na zarysowania, co stanowi dodatkowe utrudnienie w procesie dezynfekcji i sprzyja tworzeniu biofilmu. W związku z licznymi problemami zdrowotnymi, środowiskowymi i społecznymi, które są generowane przez zakażenia szpitalne i walkę z nimi, pojawia się konieczność wzmocnionych wysiłków nad opracowaniem skutecznych sposobów uniemożliwienia powstawania biofilmu na tego typu powierzchniach.

Badania będące przedmiotem niniejszej pracy stanowią kontynuację prac badawczych prowadzonych w Katedrze Technologii Materiałowych Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie nad otrzymywaniem i wykorzystaniem powłok z fazy S osadzanych metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego. Praca łącząc w sobie elementy inżynierii mechanicznej z elementami inżynierii materiałowej i mikrobiologii jest pracą interdyscyplinarną. Podstawowym wyzwaniem podjętym w pracy było wykazanie możliwości takiego dobrania składu powłok, aby możliwe było odkształcenie plastyczne układu twarda powłoka/plastyczne podłoże, co docelowo stanowiłoby zupełnie nowe podejście do kształtowania wyrobów z blach pokrywanych twardymi powłokami o właściwościach antybakteryjnych. Ponadto duża część badań koncentruje się na możliwości powiązania metodyki oceny właściwości mechanicznych (w szczególności plastycznych) wyznaczonych metodą nanoindentacji z właściwościami ocenianymi w skali makro metodą gięcia trójpunktowego. Dlatego dyscypliną wiodącą jest inżynieria mechaniczna. Badania materiałowe dotyczące oceny struktury i mikrostruktury, jak i składu chemicznego stanowią przede wszystkim podstawę do wyjaśnienia zachowań mechanicznych układu podłoże-powłoka w warunkach obciążeń oraz zachowań biologicznych, budując założenia dla opartego na wiedzy doboru technologii wytwarzania twardych, antybakteryjnych powłok z fazy S z miedzią. Ze względu na to, iż struktura powłok nie pozwoliła się w prosty sposób opisać na bazie istniejącej wiedzy o osadzaniu powłok z fazy S metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego, część dotycząca charakterystyk

materiałowych jest znacznie poszerzona w porównaniu do planowanego pierwotnie zakresu prac badawczych. Wynikiem tego jest szereg postawionych hipotez badawczych odnośnie kształtowania mikrostruktury i struktury osadzanych powłok. Ponieważ stanowią one istotne novum, zostały one zamieszczone w pracy, poszerzając tym samym część materiałową, dając równocześnie możliwość pełniejszej interpretacji otrzymanych wyników mechanicznych oraz biologicznych.

# **CZEŚĆ LITERATUROWA**

# Rozdział 1: Zagrożenia mikroorganizmami na powierzchniach dotykowych i ich kontrola

Według Europejskiego Centrum Zapobiegania i Kontroli Chorób (ECDC) w Europie trzy miliony infekcji szpitalnych jest przyczyną od 5000 do nawet 20000 zgonów rocznie. Ponad 80% chorób zakaźnych jest przenoszonych drogą kontaktową. Największy problem stanowią: metycylooporny szczep *Staphylococcus aureus* (MRSA), *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* oraz *Clostridium difficile* [1]. Leczenie powikłań u pacjentów niesie za sobą ogromne koszty i straty finansowe, sięgające około 5,5 mld euro rocznie [1]. Z tego powodu placówki medyczne coraz częściej szukają rozwiązań ograniczających rozprzestrzenianie się zakażeń szpitalnych.

Dotykowe powierzchnie szpitalne są chronicznym źródłem patogenów szpitalnych i zakażeń. Istnieją mikroorganizmy, które mogą przetrwać na powierzchni przez kilka miesięcy, takie jak zarodniki *Clostridium difficile* i oporny na metycylinę *Staphylococcus aureus* [2]. Przykładem elementów stanowiących źródło przenoszenia zakażeń mogą być np. krany, prysznice i odpływy, ze względu na obecność wody wokół nich [3]. Z tego samego powodu zanieczyszczone systemy ogrzewania i klimatyzacji mogą służyć jako podłoże dla mikroorganizmów, takich jak wirusy, bakterie i grzyby. Bakterie najczęściej występujące w metalowych systemach klimatyzacji to *Methylobacterium spp.* i *Sphingomonas spp.* Oba są patogenami oportunistycznymi, zdolnymi do wywoływania infekcji u pacjentów z obniżoną odpornością [4, 5].

Problemy związane z epidemią SARS-CoV-2 obnażyły dodatkowo ogrom konsekwencji wynikających z pojawienia się patogenów trudnych do zwalczania na powierzchniach dotykowych [6].

## Podrozdział 1.1: Tworzenie biofilmu i czynniki sprzyjające jego tworzeniu

Bakterie są często postrzegane jako proste formy życia w porównaniu do innych organizmów. Są one jednak zdolne do tworzenia biofilmu, będącego zorganizowaną strukturą składającą się z mikroorganizmów oraz matrycy polimerowej. Badania wskazują, że mikroorganizmy są zdolne do różnicowania swoich funkcji w ramach biofilmu, skutkującymi zwiększoną przeżywalnością całego systemu [7]. Biofilmy mogą stanowić system obejmujący jeden lub wiele gatunków drobnoustrojów, przy czym ten drugi rodzaj jest znacznie częściej spotykany [7]. Są zbiorowiskami zamkniętymi w samosyntetyzujących matrycach polimerowych, przyczepionych do powierz-

chni np. dotykowych [8]. Specyficzna budowa biofilmu zapewnia patogenom kilka korzyści, takich jak np. odporność na czynniki przeciwniebezpieczne. Bakterie *Staphylococcus epidermidis*, *Staphylococcus aureus* i enterokoki mają naturalną odporność na związki przeciwdrobnoustrojowe, a w przypadku utworzenia biofilmu odporność ta wzrasta, co sprawia, że mogą one być przyczyną ciężkich zakażeń szpitalnych [7].

Cykl życia biofilmów obejmuje zazwyczaj: (1) adhezję mikroorganizmów do powierzchni, (2) dojrzewanie biofilmu oraz (3) odłączanie i powrót do wzrostu planktonowego [7]. Mikroorganizmy przyczepiają się do powierzchni za pomocą wytworzonych przez nie zewnątrzkomórkowych łańcuchów polimerowych. Kolejno następuje adaptacja bakterii do życia w biofilmie polegająca na produkcji matrycy polimerowej oraz rozwój odporności na antybiotyki, co czyni biofilm uciążliwym problemem klinicznym [7]. Biofilm rozwija się dopóki dostarczane są składniki odżywcze. Prawdopodobnie ich brak jest głównym przyczynkiem odrywania się bakterii od biofilmu, zasiedlania nowych miejsc i rozpoczęcia wzrostu planktonowego [7]. Istnieje kilka czynników sprzyjających rozwojowi biofilmu:

- obecność wilgoci, która jest potrzebna bakteriom i grzybom do przetrwania i rozmnażania się [9],
- obecność substancji odżywczych, tj. glukozy, białek i tłuszczów [10],
- obecność innych drobnoustrojów w otoczeniu [7],
- obecność osadów mineralnych, np. kamienia i rdzy, które stanowią substancje odżywcze dla bakterii i grzybów [11].

Ponadto istotnym, aczkolwiek dyskusyjnym czynnikiem wpływającym na rozwój biofilmu jest topografia powierzchni, na której rozwija się biofilm. Po oczyszczeniu, w defektach powierzchni mogą pozostać bakterie, które mogą ponownie rozmnażać się i skrócić czas potrzebny do ponownego rozwoju biofilmu [12]. Komórki bakteryjne są łatwo usuwane z gładkich powierzchni, ale mogą być zatrzymywane w defektach topografii zbliżonych rozmiarem do komórek. Zazwyczaj topografię powierzchni mierzy się wartością parametru chropowatości  $R_a$ , przy czym wartość  $R_a = 0,8 \mu\text{m}$  jest często uważana za wskaźnik higienicznej powierzchni. Wartość  $R_a$  jest miarą statystyczną, zatem rzeczywisty rozmiar pojedynczych defektów lub zmienność rozmiaru defektów na powierzchni nie jest wyrażana tym parametrem. Może to być ważne, gdyż różne rozmiary defektów mogą wpływać różnie na adhezję komórek bakteryjnych [13].

W przypadku materiałów podatnych na zarysowania topografia powierzchni jest zmienna. Ciągły cykl czyszczenia i brudzenia powoduje zarysowania, które

skutkują zwiększonym zabrudzeniem i wymagają zwiększenia siły nacisku podczas czyszczenia, co z kolei generuje kolejne zarysowania. W związku z tym, projektowanie topografii metalowych powierzchni dotykowych wydaje się być rozwiązaniem krótkotrwałym. Ponadto jest sprawą dyskusyjną, co jest bardziej pożądane: duża liczba zaadherowanych komórek, które można łatwo usunąć, czy też mała ich liczba, ale odpornych na oderwanie. W tym przypadku ważne są również kwestie przetrwania i dezaktywacji komórek. Praca Whiteheada i in. [14] ujawniła, że wielkość komórek i ich związek z wielkością defektu topografii wpływają na siłę przyczepności. Według tych badań porównywalność wielkości defektu i komórki jest najmniej pożądaną kombinacją, umożliwiającą maksymalny obszar kontaktu między komórką a powierzchnią. Ponadto kształt komórki będzie również wpływał na tę interakcję ze względu na różne pole powierzchni kontaktu komórki bakteryjnej z powierzchnią materiału [12].

Oporność drobnoustrojów na antybiotyki ewoluuje w sposób naturalny poprzez mutację, natomiast z powodu niewłaściwego stosowania i nadużywania antybiotyków, a także niewłaściwego zapobiegania zakażeniom, pojawiają się nowe mechanizmy oporności [15]. Bakterie odporne na antybiotyki powodują trudne w leczeniu choroby i stanowią główny problem opieki zdrowotnej [16]. Bez pilnych działań ograniczających rozwój biofilmów zmierzamy w erę poantybiotykową, w której powszechne infekcje i drobne urazy mogą prowadzić do poważnych chorób zagrażających życiu [3].

## Podrozdział 1.2: Sposoby walki z zagrożeniem bakteriami

Mikroorganizmy w formie biofilmu stanowią znacznie większe zagrożenie niż w formie planktonowej ze względu na wykształconą antybiotykoodporność oraz trudności w jego usuwaniu. W związku z tym istnieje konieczność stosowania metod redukcji liczby mikroorganizmów. Do najbardziej powszechnych należą:

- a) dezynfekcja powierzchni dotykowych,
- b) stosowanie systemów bezdotykowych,
- c) stosowanie materiałów o właściwościach antybakteryjnych.

Dezynfekcja powierzchni jest powszechną praktyką w odniesieniu do powierzchni dotykowych. Najczęściej stosowanymi środkami dezynfekcyjnymi są te na bazie alkoholu etylowego, ale w literaturze można znaleźć wzmianki także o produktach z dodatkiem nadtlenu wodoru, kwasu octowego lub kwasu chloranowego oraz

o zimnej plazmie [17]. Stosowanie płynnych środków do dezynfekcji wymaga jednak konsekwencji i regularności, dlatego problemy kadrowe mogą wpływać negatywnie na efektywność tych działań. Ponadto niektóre środki dezynfekcyjne mogą być nieskuteczne wobec niektórych patogenów.

Alternatywą do ręcznej dezynfekcji mogą być systemy odkażania bezdotykowego takie jak stosowanie mobilnych urządzeń emitujących ciągle światło UV, czy ozonowanie [18, 19]. Oba systemy charakteryzują się wysoką skutecznością w zmniejszaniu kolonizacji bakterii i częstości infekcji. Wymagają one jednak wyłączenia pomieszczeń z użycia na czas działania tych systemów. Dodatkowo należy pamiętać, że ozon jest gazem toksycznym i może być niebezpieczny dla ludzi i zwierząt, gdy jest wdychany w dużej ilości [19]. Dlatego przed ozonowaniem pomieszczeń należy zapoznać się z odpowiednimi przepisami i zasadami bezpieczeństwa oraz skorzystać z usług profesjonalnych firm, które specjalizują się w ozonowaniu pomieszczeń.

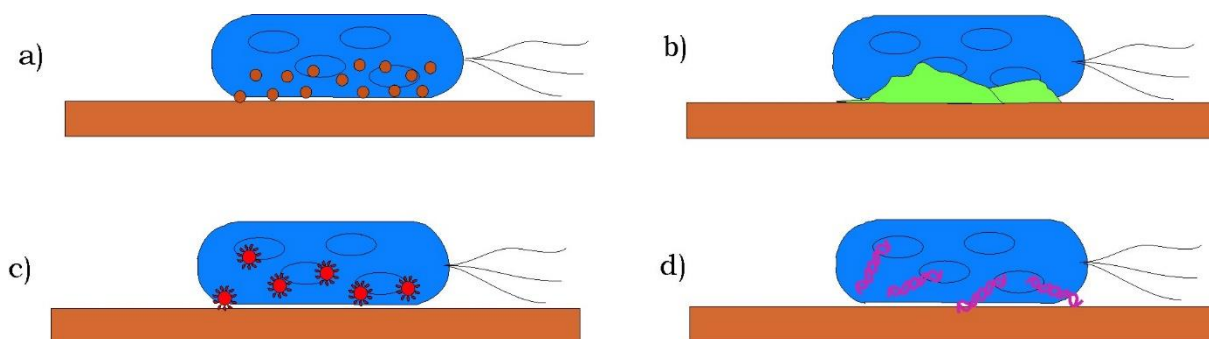
Innym sposobem zapobiegania rozprzestrzenianiu się zakażeń szpitalnych jest ograniczanie liczby powierzchni dotykowych poprzez zastępowanie ich systemami bezdotykowymi. Można to osiągnąć poprzez zastosowanie automatycznych drzwi, sterowników głosowych, przycisków bezdotykowych, a także eliminację zbędnych przedmiotów takich jak ulotki, katalogi itp. Rozwój systemów bezdotykowych przyspieszył znacząco podczas epidemii COVID-19. Sterowanie przez użytkownika za pomocą głosu lub gestów stało się w okresie kilku ostatnich lat bardziej powszechne. Wprowadzanie takich systemów wymaga jednak dużych nakładów finansowych.

Wobec ograniczonej skuteczności metod dezynfekcyjnych i działań wspierających dezynfekcję powierzchni dotykowych w redukcji zakażeń szpitalnych, podejmuje się wysiłki związane z opracowaniem materiałów o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych. Do najbardziej znanych materiałów o właściwościach antybakteryjnych należą miedź i jej stopy oraz srebro.

Wiele badań eksperymentalnych wykazało *in situ*, że powierzchnie zawierające co najmniej 55%-70% miedzi eliminują wiele patogennych drobnoustrojów, takich jak *Staphylococcus aureus* [20, 21], *Escherichia coli* [22, 23], *Enterococcus faecalis* [24], grzyby, takie jak *Candida albicans* [20, 25, 26] i wirusy, takie jak wirusy grypy [27, 28]. W 2008 roku Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych zarejestrowała około 300 stopów zawierających miedź jako środki przeciwdrobnoustrojowe, które skutecznie zwalczają proliferację bakterii odpowiedzialnych za infekcje

zagrożające życiu. Istnieją liczne doniesienia dotyczące właściwości antybakteryjnych miedzi zarówno w stopach [26, 29–31], jak i w postaci nanocząstek [30, 32].

Głównym mechanizmem toksyczności miedzi i jej stopów względem drobnoustrojów jest uwalnianie jonów miedzi i rozpuszczanie ich w wodzie znajdującej się wokół bakterii. Silnie działające przeciwdrobnoustrojowe miedzi wynika z jej wysokiego potencjału elektrochemicznego [33]. Mikroorganizmy wykorzystują enzymy zawierające miedź do wielu procesów życiowych i reakcji chemicznych. Oddziaływanie miedzi na bakterie jest kilkietapowe. W pierwszym etapie miedź wchodzi w reakcje z lipidami, utleniając je i otwierając kanały w błonie komórkowej. Powoduje to szybki spadek integralności błony komórkowej (**rysunek 1.1a**), następnie jej pęknięcie i wypływanie na zewnątrz substancji wewnątrzkomórkowych (**rysunek 1.1b**). W kolejnym etapie jony miedzi przenikają do komórek bakterii i uszkadzają kwasy nukleinowe w DNA. W wyniku reakcji redoks powstaje reaktywny rodnik hydroksylowy ( $\cdot\text{OH}$ ) (**rysunek 1.1c**), który silnie wpływa na DNA oraz zaburza proces metaboliczny białek i lipidów, oraz proces oddychania (**rysunek 1.1d**), co w konsekwencji prowadzi do obumierania komórki i do jej rozpadu [33, 34]. Jony miedzi mogą również zespać informacyjny RNA i w ten sposób dezaktywować wirusy [28, 33, 34]. Istnieją także badania donoszące o grzybobójczym działaniu miedzi [25, 33, 34].



**Rysunek 1.1.** Schemat potencjalnych mechanizmów zabijania kontaktowego: a) rozpuszczanie się miedzi z powierzchni i uszkodzenie komórki; b) pęknięcie błony komórkowej i utrata zawartości cytoplazmatycznej; c) wytwarzanie reaktywnych form tlenu, które powodują dalsze uszkodzenia komórek; d) degradacja genomowego i plazmidowego DNA [33]

Ze względu na bardzo dobre właściwości antybakteryjne miedzi, szczególnie w stosunkowo suchych warunkach, powierzchnie zawierające miedź wzbudziły duże zainteresowanie jeśli chodzi o potencjalne zmniejszenie zanieczyszczenia bakteriami



powierzchni w szpitalach. Przeprowadzono szereg badań klinicznych, w których wykazano, że wprowadzenie na oddziały szpitalne powierzchni miedzianych zamiast z chromowo-niklowej stali austenitycznej, skutkowało zmniejszeniem średniego obciążenia mikrobiologicznego o 37-100% [35–37]. Ponadto w niektórych badaniach odnotowano zmniejszenie zapadalności na zakażenia szpitalne [27, 38]. Badania te obejmowały przedmioty wykonane w całości ze stopów miedzi, takie jak uchwyty kranów [36], mosiężne przyciski drzwi, klamki [36] wykonane z mosiądzu lub ze stopu CuZn21Si3 [37]. Zerbib i in. [27] zbadali wpływ zastąpienia poręczy i klamek drzwi na oddziale opieki dla osób starszych w domu opieki na takie, które zostały wykonane z 90% stopu miedzi. W badaniu stwierdzono, że obecność powierzchni miedzianych obniżyła jedynie występowanie zakażeń wywoływanych przez patogeny przenoszone z rąk, adenowirusy i norowirusy (odpowiedzialne odpowiednio za zapalenie żołądka i jelit oraz zapalenie rogówki i spojówek), a nie patogeny przenoszone drogą powietrzną, jak np. wirus grypy A [39].

Innym powszechnie znanym metalem wykazującym właściwości antybakteryjne jest srebro, jednak ze względu na jego wysoką cenę stosowane jest częściej jako dodatek do powłok. Istnieje wiele komercyjnych powłok antybakteryjnych, w których środkiem bakteriobójczy stanowi srebro. Oto przykłady kilku z nich:

- Powłoki SilverShield® firmy Microban wykonane na bazie szkła z fosforanem srebra [40]. Są stosowane zarówno na powierzchni dotykowe jak i tekstylia.
- Firma SteriTouch oferuje szereg rozwiązań antybakteryjnych np. farbę z dodatkiem jonów srebra [41].
- Firma Bioshield oferuje powierzchnie uwalniające jony srebra [42].
- Firma PureZone oferuje antybakteryjne powłoki polimerowe z dodatkiem srebra [43].

Mechanizm przeciwdrobnoustrojowy srebra polega na uwalnianiu jego jonów, które są toksyczne dla bakterii. Jednakże uwalnianie jonów srebra stanowi także zagrożenie dla człowieka. Niekorzystnymi skutkami nadużywania powłok z dodatkiem srebra są trwałe, niebieskoszare przebarwienia skóry zwane srebrzycą oraz przebarwienia oczu. Ponadto nadużywanie jonów srebra może powodować uszkodzenie wątroby i nerek, podrażnienia skóry, oczu, układu oddechowego i pokarmowego [44].

Stosowanie materiałów o właściwościach antybakteryjnych stanowi skuteczną metodę redukcji biofilmu. Jednak samo działanie antybakteryjne powierzchni nie jest wystarczające do osiągnięcia celu, jakim jest długotrwałe ograniczenie zakażeń

szpitalnych. Aby stosowanie materiałów przeciwdrobnoustrojowych na powierzchni dotykowej przynosiło oczekiwany skutek, należy zapewnić powierzchniom dodatkowe właściwości, takie jak łatwość dezynfekowania powierzchni, odporność na zarysowania oraz bezpieczeństwo dla ludzi. Niestety materiały takie jak miedź czy srebro charakteryzują się wysoką ceną oraz niską twardością. Dlatego alternatywą dla stosowania tych materiałów w postaci czystej mogą być modyfikacje powierzchni powszechnie stosowanej chromowo-niklowej stali austenitycznej mające na celu nadanie jej pożądanych właściwości, takich jak twardość i przeciwdrobnoustrojowość, co zostanie omówione w następnym rozdziale.

## **Rozdział 2: Modyfikacja chromowo-niklowej stali austenitycznej w celu poprawy jej właściwości**

Jak wspomniano we wstępie pracy, chromowo-niklowa stal austenityczna (zwana dalej dla uproszczenia stalą austenityczną) jest często stosowanym materiałem w zastosowaniach medycznych ze względu na łatwość formowania, relatywnie niską cenę, wysoką odporność korozyjną oraz łatwość czyszczenia. Jednak brak właściwości przeciwdrobnoustrojowych oraz niska twardość i odporność na zużycie stanowią jej mocne ograniczenia. Dlatego ważne jest wprowadzenie działań skutkujących poprawą jej twardości w połączeniu z właściwościami mikrobiologicznymi.

### **Podrozdział 2.1: Sposoby poprawy powierzchniowych właściwości mechanicznych stali austenitycznej**

Niska twardość i odporność na zużycie przez tarcie stali austenitycznej w przypadku stosowania jej na powierzchniach dotykowych stanowi spore ograniczenie. Powierzchnie te narażone są na zarysowania w efekcie mechanicznego oddziaływania dotykowego wynikającego zarówno z użytkowania, jak i procedur dezynfekcyjnych. Dlatego w przypadku takich zastosowań wskazane jest podwyższanie twardości stali austenitycznej. Do typowych metod podwyższania twardości stali austenitycznej należą:

- a) dyfuzyjna obróbka powierzchniowa,
- b) nakładanie powłok,
- c) domieszkowanie stali.

#### **Podrozdział 2.1.1: Obróbka dyfuzyjna stali austenitycznej**

Właściwości powierzchniowe stali austenitycznej można poprawiać poprzez obróbkę cieplno-chemiczną np. azotowanie lub nawęglanie. W przypadku stali austenitycznej obróbka prowadzona powyżej 500°C powoduje tworzenie w warstwie powierzchniowej azotków lub węglików chromu, co powoduje pogorszenie właściwości antykorozyjnych stali, ze względu na obniżanie w osnowie stężenia chromu odpowiedzialnego za tworzenie warstwy pasywnej. Dlatego najczęściej stosowanym rodzajem obróbki jest tak zwana obróbka niskotemperaturowa, prowadzona w temperaturze poniżej 500°C, w efekcie której powstaje twarda i odporna na korozję warstwa zbudowana z fazy S [45, 46]. Faza S uważana jest za przesycony roztwór azotu lub węgla

w austenicie i charakteryzuje się wysoką twardością i odpornością korozyjną porównywalną do stali austenitycznej [45, 46]. Do najczęstszych metod wykorzystywanych do niskotemperaturowego nasycania dyfuzyjnego stali austenitycznej należą obróbki gazowe i obróbki plazmowe [47]. Istotnym problemem technologicznym związanym z nasycaniem dyfuzyjnym stali austenitycznej jest obecność pasywnej warstwy tlenkowej, która stanowi barierę dla wnikania azotu lub węgla odpowiednio w procesach azotowania lub nawęglania [48]. Dlatego istotnym elementem obróbki jest proces aktywacji powierzchni. W procesach obróbek gazowych w tym celu wykorzystuje się najczęściej aktywację chemiczną polegającą na wprowadzeniu do atmosfery obróbczej aktywatora. Obecnie najszerze wykorzystanie mają aktywatory na bazie halogenków. W procesie obróbki plazmowej aktywacja powierzchni odbywa się na drodze fizycznej poprzez rozpylenie pasywnej warstewki jonami gazu reaktywnego lub nośnego plazmy wykorzystywanej podczas obróbki. W efekcie obróbki powstaje twarda warstwa o grubości z reguły nieprzekraczającej 20  $\mu\text{m}$  [46].

## Podrozdział 2.1.2: Twarde powłoki na stali austenitycznej

Innym sposobem poprawy twardości powierzchni stali austenitycznej jest pokrywanie jej twardymi powłokami, najczęściej azotkowymi lub węglowymi. Wśród powłok azotkowych najczęściej spotykanymi są: TiN [49–51], powłoki typu Cr-N [52, 53], BN [54], a także azotki dwóch lub większej liczby metali. Najczęściej stosowanymi powłokami węglowymi są powłoki typu Cr-C [55], BC, VC, WC oraz SiC [56].

Przy zwiększaniu twardości stali austenitycznej poprzez pokrywanie ich twardymi powłokami wyzwaniem zawsze jest przyczepność wytworzonych powłok. Z tego względu szczególnie obiecujące są badania prowadzone nad powłokami z fazy S osadzonymi metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego na stali austenitycznej [57, 58]. Wytwarzanie powłok z fazy S tą metodą polega na rozpylaniu powierzchni tarcz ze stali austenitycznej w atmosferze zawierającej azot. Zastosowanie azotu powoduje, że w składzie powłoki znajduje się także pewna jego zawartość. Wytworzenie takiej powłoki na stali austenitycznej poprawia jej twardość i odporność na zużycie tribologiczne [59, 60], bez obniżenia właściwości antykorozyjnych i estetycznych [58]. Ważną cechą powłok z fazy S jest ich bardzo dobra przyczepność. Jak wynika z badań Fryski i in. [61, 62], powłoki te charakteryzują się bardzo dobrą przyczepnością do podłoża, gdyż podczas ich osadzania w temperaturze 350–400°C dochodzi do dyfuzji azotu do podłoża austenitycznego [63, 64]. Powstanie warstwy dyfuzyjnej skutkuje zmniejszeniem gradientu naprężeń na granicy powłoka-podłoże, co powoduje poprawę przyczepności. Ta właściwość powłok z fazy S potwierdzona została również

w badaniach Fryski i in. [53], gdzie porównywano przyczepność powłok typu Cr-N osadzanych metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego oraz powłoki Cr z warstwą pośrednią z fazy S. Wykazano, że obecność fazy S w znacznym stopniu zwiększyła adhezję powłoki.

Stosowanie twardych powłok na stali austenitycznej może ograniczać podstawową zaletę stali austenitycznej, tj. łatwość formowania. Powłoki w efekcie obróbki plastycznej mogą pękać lub ulegać delaminacji. Jednakże badania nad tym zagadnieniem są bardzo ograniczone. Przykładem może być publikacja Chou i in. [49], w której elementy ze stali austenitycznej pokryte powłoką TiN poddawane były rozciąganiu, co skutkowało pękaniem powłoki. Jest to jedna z nielicznych prac przedstawiających próby odkształcenia plastycznego stali austenitycznej z twardą powłoką, ponieważ wysoka twardość powłoki wiąże się zazwyczaj z wysoką kruchością. W tym kontekście powłoki z fazy S są również obiecującą alternatywą dla innych powłok ceramicznych. Stwierdzono, że powłoki z fazy S cechuje duża ciągliwość, np. obserwowano, że nawet przy bardzo dużym odkształceniu plastycznym towarzyszącym badaniom przyczepności metodą rysy, nie tylko nie następowała delaminacja powłoki od podłoża, ale również nie obserwowano pojawiania się pęknięć. Faza ta ma twardość znacznie wyższą od austenitu, ale moduł Younga zbliżony do stali austenitycznej [65].

Istotną cechą powłok otrzymywanych metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego jest możliwość elastycznego sterowania składem chemicznym powłoki. Zawartością azotu w powłoce można sterować poprzez zmianę jego zawartości w atmosferze roboczej oraz jego przepływem, natomiast zawartość pozostałych składników może być modyfikowana poprzez zmianę składu chemicznego rozpylanych tarcz. W najprostszym ujęciu stosuje się tarcze z komercyjnych stali austenitycznych, natomiast w przypadku konieczności uzyskania specyficznego składu powłoki możliwe jest wytworzenie tarczy o zadanym składzie bądź jednoczesne rozpylanie z kilku tarcz. W tym drugim przypadku intensywność rozpylania danej tarczy sterowana jest poprzez zmianę natężenia prądu wyładowania na danej tarczy. Znaczącą zaletą otrzymywania fazy S metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego jest także to, że taką powłokę można nakładać na inne podłoża, co może utorać drogę do szerszego zastosowania fazy S w inżynierii powierzchni.

### Podrozdział 2.1.3: Domieszkowanie stali

W kontekście zastosowania stali austenitycznej w medycynie, często pojawiającym się przykładem są stale wysokoazotowe. Azot jako pierwiastek stabilizujący

austenit stosowany jest wraz z manganem w tzw. stalach nierdzewnych bezniklowych [66]. W stalach austenitycznych azot jest użytecznym dodatkiem do zwiększania wytrzymałości [67–70], właściwości zmęczeniowych [68], odporności na zużycie tribologiczne [68] i miejscowej odporności na korozję [68]. Ponadto, a może nawet przede wszystkim, zastępowanie niklu azotem stanowi rozwiązanie dla szerokiego grona osób z alergią na nikiel. Azot w porównaniu z niklem ma tę zaletę, że jest łatwo dostępny i dlatego nie podlega wahaniom cen charakterystycznym dla rynku metali, a obniżenie zawartości niklu w stali obniża koszty produkcji [70].

Azot w roztworze stałym sprawia, że austenityczne stale nierdzewne są bardziej odporne na zużycie tribologiczne i zmęczenie [68]. Azot jest silnym stabilizatorem austenitu, a jego obecność może prowadzić do wzmocnienia roztworu stałego [71], co w konsekwencji powoduje wzrost wytrzymałości stali nierdzewnych bez wpływu na ich dobrą ciągliwość i odporność na pękanie [68], o ile nie zostanie przekroczona granica rozpuszczalności azotu w austenicie. Granica plastyczności i wytrzymałość na rozciąganie austenitycznych stali nierdzewnych w temperaturze pokojowej rosną liniowo wraz ze wzrostem zawartości azotu w wyniku osadzania się azotu w pozycjach międzywęzłowych roztworu stałego oraz oporu ruchu dyslokacji [69]. Dlatego w kontekście zastosowań medycznych azotowe stale austenityczne wydają się być obiecującym rozwiązaniem.

Azot jest również uważany za ważny dodatek stopowy do austenitycznej stali nierdzewnej pod względem odporności na korozję. Dodatek azotu znacznie zwiększa stabilność warstwy pasywnej i odporność na korozję wżerową, korozję szczelinową, korozję międzykrystaliczną i korozję naprężeniową w niektórych mediach. Azuma i in. [72] podali, że korzystny wpływ dodatku azotu na poprawę odporności na korozję szczelinową był spowodowany opóźnieniem inicjacji szczeliny i zmniejszeniem szybkości propagacji przez tworzenie jonów amonowych w miejscu szczeliny. Baba i in. [73] podali, że azot rozpuszczony w austenitycznej stali nierdzewnej poprawia jej odporność na korozję szczelinową w roztworach zawierających jony chlorkowe. Badania nad repasywacją zarysowań wykazały, że rozpuszczanie azotu w stali powoduje silny efekt repasywacji po uszkodzeniu oryginalnej warstwy pasywnej [74]. Azotowe stale austenityczne charakteryzują się podwyższonym zakresem pasywnym oraz odpornością na korozję międzykrystaliczną i naprężeniową w niektórych ośrodkach [74–76]. Proponowane mechanizmy ochrony stali austenitycznej poprzez dodatek azotu zakładają wzmoczoną repasywację poprzez zmianę pH [73, 74, 77, 78].

## Podrozdział 2.2: Sposoby poprawy właściwości antybakteryjnych stali austenitycznej

Nadawanie właściwości antybakteryjnych stali austenitycznej ma na celu poprawę higieny, redukcję ryzyka związanego z infekcjami oraz zapewnienie bezpiecznych warunków pracy i użytkowania w szpitalach i budynkach użyteczności publicznej. Do najczęstszych sposobów nadawania właściwości antybakteryjnych stali austenitycznej należą:

- a) domieszkowanie stali,
- b) dyfuzyjna obróbka powierzchniowa,
- c) nakładanie powłok.

### Podrozdział 2.2.1: Domieszkowanie stali

Ze względu na powszechność stosowania stali austenitycznej na powierzchni dotykowe oraz antybakteryjne właściwości miedzi prowadzi się badania dotyczące stali austenitycznej z dodatkiem miedzi – w ilości zwykle od 2,5 do 5,5% mas. Część badań nad mechanizmem działania antybakteryjnego takich stali wskazuje uwalnianie jonów  $\text{Cu}^{2+}$  z powierzchni stali jako podstawowy czynnik odpowiedzialny za ten efekt [29, 79–81]. Jony te uwalniane są dzięki obecności wydzielen  $\epsilon$ -Cu przy powierzchni [81]. Z badań Rena [82] wynika również, że ze stali austenitycznej z dodatkiem miedzi uwalniają się także większe ilości jonów niklu, niż ze stali bez dodatku miedzi o zbliżonym składzie chemicznym. Należy jednak zwrócić uwagę, że w stalach z dodatkiem miedzi jej stężenie jest znacznie niższe, niż to zalecane przez US EPA (>60%). Stężenie uwolnionych jonów miedzi z powierzchni stali z dodatkiem miedzi jest znacznie mniejsze niż minimalne stężenie hamujące rozmnażanie się bakterii. Wskazuje to, że inny mechanizm niż uwalnianie jonów miedzi jest odpowiedzialny za antybakteryjny efekt takiej stali. W rzeczywistości między bakteriami a powierzchnią istnieją oddziaływania elektrostatyczne, które wpływają na metabolizm i ruchliwość komórek [83]. Poza tym istnieją różnice potencjałów w stali austenitycznej zawierającej Cu ze względu na różnicę potencjałów między wydzieleniami Cu i austenitem, które mogą powodować przeniesienie elektronu, co jest powszechnym zjawiskiem w procesie oddychania komórek bakteryjnych [84]. W badaniach Zhanga i in. [84] stwierdzono, że w stali austenitycznej z dodatkiem miedzi (4,10% mas.) na mikroogniwach między matrycą austenityczną a fazą bogatą w Cu, odbywał się transfer elektronów, co mogło powodować zubożenie w protony u bakterii będących w kontakcie z materiałem. Zjawisko to powoduje hamowanie syntezy adenozynotrójfosforanu

komórek bakteryjnych, będącego podstawowym nośnikiem energii w komórkach. Ponadto zmniejszenie liczby protonów skutkowało generowaniem reaktywnych form tlenu na powierzchni styku bakterii i powierzchni stali, a następnie przekształcenie jonów  $\text{Cu}^{2+}$  w jony  $\text{Cu}^+$ . Oba rodzaje jonów działały na komórki bakteryjne; z jednej strony pomagały w wytwarzaniu wewnątrzkomórkowych reaktywnych form tlenu, powodujących oksydacyjne uszkodzenia komórek, a z drugiej strony niszczyły łańcuch oddechowy komórek bakteryjnych i utrudniały reakcje przeniesienia elektronów w układzie oddechowym, co skutkowało dużą różnicą potencjałów między bakteriami a materiałem, ostatecznie powodując uszkodzenie komórek [84].

Mechanizmy przeciwdrobnoustrojowego działania miedzi jako dodatku do stali austenitycznej, inne niż uwalnianie jonów, stanowią ogromną zaletę tych stali. Uwalnianie dużej ilości jonów miedzi z powierzchni stali mogłoby potencjalnie prowadzić do toksyczności tych wyrobów względem ludzi. Miedź jest podstawowym pierwiastkiem śladowym u zwierząt i ludzi; jednak, jak w przypadku każdej substancji wysokie poziomy spożycia mogą powodować objawy ostrej toksyczności. W związku z tym Wspólny Komitet Ekspertów FAO/WHO ds. Dodatków do Żywności (JECFA) [85] oszacował tymczasową wartość maksymalnego tolerowanego spożycia dla ludzi wynoszącego 0,05–0,5 mg/kg masy ciała/dzień. Wstępne badania sugerują, że stężenie miedzi uwalnianej do pożywki z powierzchni stali austenitycznej z dodatkiem miedzi są niższe od tych wartości, ale konieczne są dalsze eksperymenty. Opierając się na obecnych wynikach, stale nierdzewne z dodatkiem miedzi można uznać za przydatne do wykorzystania jako biomateriały w urządzeniach szpitalnych i kuchennych [85].

W pracach dotyczących antybakteryjnej stali austenitycznej z dodatkiem miedzi zwykle brak jest informacji na temat mechanicznych właściwości tych stali, z wyjątkiem pracy Honga [81], która wskazuje na obniżenie twardości.

Innym dodatkiem do stali austenitycznej, nadającym jej właściwości antybakteryjne, jest **srebro**. W pracy Sreekumari [86] porównywano właściwości stali austenitycznych z dodatkiem 0,039% mas. srebra z właściwościami stali bez tego dodatku. Wykazano, że dodatek srebra skutkuje zmniejszoną adhezją bakterii do powierzchni stali oraz wyższą odpornością na korozję mikrobiologiczną. Nie zostały natomiast zbadane właściwości mechaniczne. W pracy Kuo-Hsinga [87] stal austenityczna z dodatkiem miedzi była domieszkowana srebrem w podobnych ilościach jak miedź (ok. 0,2% mas.). Wykazano, że dodatek miedzi znacząco podnosi działanie antybakteryjne stali, oraz że srebro wykazuje znacznie wyższą aktywność antybakteryjną niż taka sama ilość miedzi. W pracy nie zostały zbadane właściwości mechaniczne ani korozyjne.



W pracy Wen-Chi [88] badano stale AISI316 z dodatkiem 0,031% mas. oraz 0,092% mas. srebra. Wykazywały one odpowiednio 89% oraz 98% redukcji bakterii *E.coli* w ciągu 24h. Dodatek 0,031% mas. spowodował obniżenie zarówno wytrzymałości na rozciąganie, granicy plastyczności, jak i twardości stali austenitycznej, jednak spadek ten nie był aż tak wysoki przy zawartości srebra 0,092% mas., prawdopodobnie ze względu na umocnienie wydzieleniowe stali oraz rozdrobnienie ziarna. Dodatek srebra powodował jednak podwyższenie plastyczności stali, prawdopodobnie ze względu na rozdrobnienie ziarna. Innym potencjalnym uzasadnieniem pozytywnego wpływu srebra na plastyczność stali austenitycznej jest jego działanie jako pierwiastka stabilizującego atomy pierwiastków w pozycjach międzywęzłowych takie jak np. azot. Dodatek srebra obniżał właściwości korozyjne stali, ponieważ jego wydzielenia powodowały brak ciągłości warstwy pasywnej. W pracy Huanga [89] badano stal austenityczną AISI316 z dodatkiem 0,093% mas., 0,186% mas. oraz 0,292% mas. srebra. We wszystkich próbkach zidentyfikowano wydzielenia srebra. Obserwacje dotyczące wpływu dodatku srebra na właściwości mechaniczne stali austenitycznej są podobne jak te w pracy Wen-Chi [88]. Stale z dodatkiem srebra wykazywały wysoką skuteczność antybakteryjną względem bakterii *E.coli* oraz *S.aureus*. W odróżnieniu od tych inkubowanych na powierzchni stali bez dodatku srebra, bakterie po kontakcie z powierzchnią z dodatkiem srebra charakteryzowały się zniszczonymi ścianami i błonami komórkowymi, co spowodowało wyciek ich cytoplazmy oraz apoptozę bakterii. Badanie potwierdza także uwalnianie się jonów srebra z powierzchni stali, co wyjaśnia bardzo dobre właściwości antybakteryjne.

Domieszkowanie stali austenitycznych zarówno miedzią, jak i srebrem skutkuje podwyższeniem właściwości antybakteryjnych tych stali. Ponadto domieszkowanie stali pierwiastkiem o właściwościach antybakteryjnych w całej objętości jest ekonomicznie niewskazane, ponieważ oddziaływanie na bakterie odbywa się jedynie na powierzchni. Wszystkie powyższe kwestie prowadzą naukowców do modyfikacji powierzchni stali dodatkiem miedzi lub srebra w celu poprawy właściwości antybakteryjnych powierzchni stali austenitycznej bez zmiany pożądanych właściwości masowych np. łatwości formowania.

## Podrozdział 2.2.2: Modyfikacja powierzchniowego składu chemicznego stali

Szereg korzystnych właściwości powierzchniowych stali austenitycznych z dodatkiem miedzi, srebra oraz azotu skłonił naukowców do stopowania powierzchni stali austenitycznej tymi pierwiastkami.

Prace opisujące modyfikację powierzchni stali austenitycznej poprzez implantację jonów miedzi wskazują zwykle na poprawę właściwości antybakteryjnych, nie przedstawiają natomiast wyników badań właściwości mechanicznych i korozyjnych [90–92]. W pracy Xionga [93] podkreślono, że obecność faz bogatych w miedź zapewnia właściwości antybakteryjne zmodyfikowanej powierzchni. Praca Wana [94] wskazuje, że implantowanie powierzchni stali austenitycznej miedzią powoduje nieznaczne podwyższenie twardości, natomiast obniża odporność na zużycie tribologiczne, a ze względu na znaczne obniżenie potencjału korozyjnego, metoda ta nie jest użyteczna z aplikacyjnego punktu widzenia. W pracy Dana [95] z kolei wskazuje się na tylko nieznaczne obniżenie potencjału korozyjnego.

W pracy Zhanga i in. [91] za pomocą techniki plazmowego stopowania powierzchni zostały przygotowane antybakteryjne powierzchnie ze stali nierdzewnej wzbogacone o miedź i nikiel. Maksymalne stężenie miedzi na powierzchni stopu, uzyskane przy ciśnieniu gazu 60 Pa, wynosi około 7,1% mas. Uzyskana powierzchnia wykazywała bardzo silne właściwości antybakteryjne, a przez kontakt z powierzchnią stopową osiągnięto skuteczną redukcję 98% *Escherichia coli* w ciągu 1 godziny. Wyniki analizy XPS wykazały uwalnianie jonów miedzi podczas kontaktu z zawiesiną bakterii. W innej pracy Zhanga [90] zastosowano także technikę plazmowego stopowania powierzchni stali miedzią i z powodzeniem wytworzono gradientową warstwę miedzi o grubości 26  $\mu\text{m}$ . Uzyskana warstwa w strefie przypowierzchniowej charakteryzowała się 100% zawartością miedzi. Tak zmodyfikowana powierzchnia powodowała 100% redukcję bakterii *E.coli* i *S.aureus* w ciągu 3 godzin ekspozycji.

Wyniki badań opisane w rozprawie doktorskiej Donga [96] dotyczą jednoczesnego stopowania powierzchni stali austenitycznej miedzią, srebrem i azotem, z dobrymi rezultatami pod względem zarówno właściwości antybakteryjnych, mechanicznych i korozyjnych, co wskazywałoby, że dodatek azotu może kompensować potencjalne pogorszenie właściwości korozyjnych spowodowanych obecnością miedzi i/lub srebra.

### Podrozdział 2.2.3: Twarde powłoki antybakteryjne na stali austenitycznej

Innym sposobem, oprócz stopowania powierzchniowego stali pierwiastkami o właściwościach antybakteryjnych, jest osadzanie powłok z dodatkiem pierwiastków o właściwościach przeciwodrobnoustrojowych. W tym celu wykorzystuje się najczęściej takie metody jak PVD (ang. *Physical Vapour Deposition*) lub CVD (ang. *Chemical*

*Vapour Deposition*). Prowadzone w tym kierunku badania opierają się na domieszkowaniu twardych powłok metalami takimi jak srebro czy miedź. Musil i in. [97, 98] zasugerowali, że w powłokach osadzanych magnetronowo typu Me-Cu-X oraz Me-Ag-X, gdzie X=O,N a Me to metal, do uzyskania aktywności przeciwdrobnoustrojowej przeciwko szczepom Gram-dodatnim, jak i Gram-ujemnym, względna zawartość najbardziej skutecznych metali przeciwbakteryjnych, Ag i Cu, musi wynosić od 10% do 30%. Jednakże taka zawartość tych pierwiastków najczęściej powoduje znaczne obniżenie właściwości mechanicznych. Jest to poważna wada, ponieważ wiele praktycznych zastosowań powłok antybakteryjnych wymaga długiej żywotności, a tym samym twardości i odporności na zużycie [99]. Ponadto, gdy takie powłoki są osadzane na plastycznych podłożach takich jak np. stale austenityczne, to łatwo pękają i ulegają delaminacji [100]. Dlatego wyzwaniem jest nadanie powierzchni stali austenitycznej jednocześnie właściwości antybakteryjnych, wysokiej twardości i bardzo dobrej przyczepności. Jako jedną z proponowanych dróg łącznego uzyskania dwóch pierwszych cech wielu badaczy wskazało osadzanie miedzi w twardych azotkach metali przejściowych. Badania przeprowadzone przez Tiana i in. [101] nad osadzaniem metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego powłok TiN z dodatkiem miedzi wykazały, że charakteryzują się one obniżonym współczynnikiem tarcia oraz zwiększoną aktywnością antybakteryjną w porównaniu z podłożem austenitycznym. Podobne wyniki uzyskali Hsieha i in. [102] dla powłok TaN osadzanych z dodatkiem miedzi i srebra, a następnie poddawanych wygrzewaniu. Powłoki charakteryzowały się aktywnością przeciwdrobnoustrojową przeciwko *S. aureus* oraz *E. coli* oraz niskim współczynnikiem tarcia. Dodatek miedzi do CrN w ilości od 15,1 do 35,8% at. również pozwolił na otrzymanie powłok o działaniu antybakteryjnym przeciwko *Pseudomonas aeruginosa* [103]. Jednakże, żadna z tych prac nie poruszała kwestii przyczepności do podłoża. Próba domieszkowania powłok z fazy S miedzią i/lub srebrem została podjęta w badaniach Formosy i in. [104]. O ile jednak część pracy dotycząca domieszkowania srebrem została bardzo dobrze opracowana od strony mikrostrukturalnej i strukturalnej, o tyle powłoki z miedzią zostały tylko bardzo ogólnie potraktowane. Ponadto nie uwzględniono w badaniach wpływu obu dodatków stopowych na właściwości mechaniczne powłok. Niemniej jednak wykazano, że zarówno dodatek miedzi jak i srebra spowodował nadanie właściwości antybakteryjnych fazie S.

Powłoki z fazy S domieszkowane miedzią wykazują cechy obiecujące z punktu widzenia uzyskania mechanicznie wytrzymałych powłok antybakteryjnych o dobrej przyczepności do stali austenitycznej. Biorąc pod uwagę fakt, że faza S charakteryzuje się także wysoką wiązkością (połączeniem wytrzymałości i ciągliwości), co jest

unikatową cechą w przypadku twardych powłok, dodatek miedzi może skutkować dalszą poprawą tej właściwości. Nadanie takich właściwości powłokom wytworzonym na stali austenitycznej pozwoliłoby zachować blachom możliwość odkształcania plastycznego także po nałożeniu powłoki. Zabiegi takie nie są stosowane w praktyce przemysłowej ze względu na niewystarczającą przyczepność i niską zdolność do odkształceń twardych powłok, co skutkuje ich pękaniem oraz delaminacją. Sposoby poprawy wiązkości powłok poprzez kształtowanie mikrostruktury zostały omówione w kolejnym rozdziale.

## Rozdział 3: Metody poprawy wiązkości powłok

Poprawę wiązkości powłok można uzyskiwać kilkoma metodami, bazującymi przede wszystkim na modyfikacji ich mikrostruktury. Metody podnoszenia wiązkości powłok można podzielić na wewnętrzne (ang. *intrinsic*) i zewnętrzne (ang. *extrinsic*) [105]. W pierwszych z nich steruje się nano- i mikrostrukturą w celu powiększenia strefy odkształcenia plastycznego, co powoduje inicjację pęknięć przy wyższych naprężeniach. Wśród wewnętrznych metod podwyższania wiązkości można wyróżnić zmniejszanie rozmiaru ziarna do rozmiarów nanometrycznych oraz wprowadzanie do struktury resztkowych naprężeń ściskających. Natomiast zewnętrzne metody poprawy wiązkości skupiają się na lokalnym rozładowaniu pęknięć. Wówczas inicjacja pęknięć następuje przy tym samym naprężeniu, jednak lokalne rozładowywanie naprężeń obniża szybkość propagacji pęknięć.

Materiały krystaliczne są zbudowane z ziaren oddzielonych granicami ziaren. Rozmiar ziaren w konwencjonalnych materiałach waha się między 100 nm a kilkaset milimetrów w przypadku materiałów monokrystalicznych. To znaczy, że liczba atomów w ziarnach znacząco przewyższa liczbę atomów w granicach ziaren. Zachowanie takich materiałów jest zdeterminowane przez objętości ziaren, w których dyslokacje są podstawowym mechanizmem odkształcania plastycznego [54].

Można natomiast uzyskać zupełnie nowe właściwości w materiałach nanokrystalicznych o rozmiarze ziarna ok. 10 nm lub mniejszych. Zachowanie tych materiałów jest determinowane przez granice ziaren, ponieważ liczba atomów w granicach ziaren jest porównywalna do tej w ziarnach. W tych warunkach występowanie dyslokacji jak i ich mobilność są ograniczone [106], ponieważ granice ziaren blokują je lub ograniczają ich migracje. Obszary granic ziaren odgrywają kluczową rolę w odkształceniu materiałów nanokrystalicznych. Nowy mechanizm deformacji nazywany ślizganiem po granicach ziaren zastępuje ten oparty o dyslokacje, typowy dla materiałów krystalicznych. Zmiana mechanizmu odkształcania skutkuje nowymi unikalnymi właściwościami materiałów nanokrystalicznych [54].

Pęknięcie najczęściej odbywa się po granicach ziaren, ponieważ są to obszary bardziej kruche niż wewnątrz ziarna. W przypadku rozdrobnienia ziarna do rozmiarów nanometrycznych sieć granic ziaren jest na tyle rozwinięta, że pęknięcie odbywa się po złożonym torze, a więc jego propagacja jest spowolniona. Ponadto rozmiar pęknięcia jest zwykle proporcjonalnie powiązany z rozmiarem ziaren, współczynnik koncentracji naprężeń można zatem znacząco zmniejszyć poprzez zmniejszenie rozmiaru

ziaren. W rezultacie, aby pęknięcie mogło propagować, musi dojść do jego zgięcia lub rozgałęzienia, do czego potrzebna jest wyższa energia, zatem propagacja zachodzi wolniej [107]. Ponadto zmniejszenie rozmiaru ziarna do ok. 10 nm powoduje także wzrost twardości ze względu na obniżenie występowania mechanizmów odkształcania dominujących w materiałach zarówno amorficznych, jak i krystalicznych (**rysunek 3.1**) [108]. Przy takim rozmiarze ziarna wiązkość jest także podwyższona ze względu na umożliwienie pewnego stopnia poślizgu granicy ziaren (zamiast jego hamowania) [109] w celu relaksacji naprężeń wywołanych odkształceniem. Z **rysunku 3.1**. wynika, że istnieje krytyczna wielkość ziarna równa 10 nm, przy której osiągnięta zostaje maksymalna twardość.



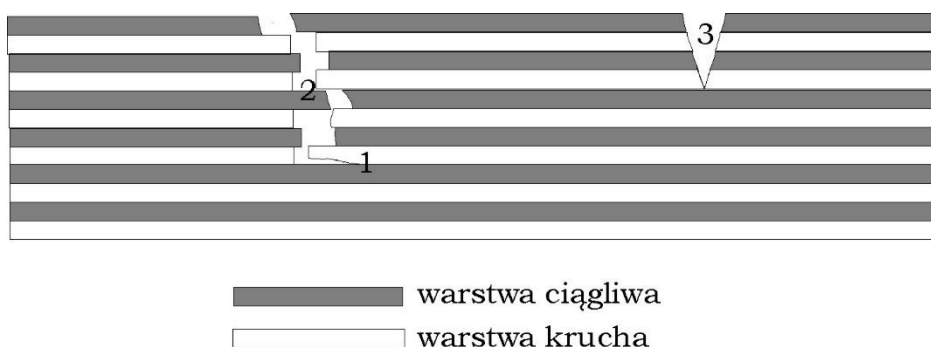
**Rysunek 3.1.** Schematyczna ilustracja zależności twardości powłoki od rozmiaru ziarna (rodzaju mikrostruktury) [108]

W celu zahamowania inicjacji pęknięć i polepszenia wytrzymałości często używa się powłoki o naprężeniach resztkowych ściskających [110]. Jest to powszechna metoda poprawy zarówno twardości, jak i wiązkości cienkich powłok. Ponieważ pęknięcie jest na ogół inicjowane przez naprężenia rozciągające, najpierw należy pokonać naprężenie resztkowe w powłokach. Już niewielkie naprężenia ściskające ( $\sigma \approx -0,1$  GPa) są wystarczające, aby zapobiec tworzeniu się pęknięć w powłoce.

Chociaż pewien poziom naprężeń ściskających zwiększa wytrzymałość powłoki, należy zwrócić uwagę, że duże naprężenia resztkowe mogą powodować delaminację lub pęknięcie powłoki.

W pracy Musila [111] stwierdzono, że układ dwóch warstw – krucha warstwa dolna/sprężysta górna warstwa ochronna – wykazuje większą odporność na pękanie, niż sama krucha warstwa dolna. Dodatkowo wykazano, że układ taki zwiększa odporność na pękanie mierzona metodą zginania, niezależnie od tego czy warstwy są amorficzne czy też krystaliczne. W pracy wykazano, że taka sprężysta górna warstwa ochronna może stanowić skuteczną ochronę przed pękaniem, także gdy powłoki są osadzane na sprężystych podłożach lub poddawane są zginaniu [111].

Projektowanie struktury wielowarstwowej, z wyraźną granicą pomiędzy nimi i jednorodnym składem wewnątrz pojedynczej warstwy, jest kolejnym sposobem poprawy wytrzymałości powłoki. W takich powłokach, w przypadku wystąpienia pęknięcia, jego wyhamowanie następuje poprzez trzy główne mechanizmy: (1) zmiana kierunku pęknięć na granicy między warstwami, (2) ciągliwe mostkowanie na połączeniach międzywarstwowych i (3) zaokrąglenie końca pęknięcia na fazie ciągłej (rysunek 3.2) [107].



**Rysunek 3.2.** Schematyczne przedstawienie mechanizmu podwyższania wiązkości w wielowarstwowym powłokach: (1) zmiana kierunku pęknięcia, (2) mostkowanie pęknięcia oraz (3) zaokrąglenie końcówki pęknięcia z powodu rozładowania koncentracji naprężeń w wyniku odkształcenia plastycznego w warstwie ciągłej [107]

W przypadku powłok wielowarstwowych składających się z naprzemiennie występujących dwóch różnych warstw, przy gradientowym przejściu pomiędzy warstwami można także zauważyć wzrost twardości.

Powłoki wielowarstwowe mogą być otrzymywane poprzez sekwencyjne osadzanie poszczególnych warstw, gdzie pojedyncze warstwy mają grubość nanometryczną. Istnieją trzy obszary przejściowe: (1) przejście od materiału krystalicznego do amorficznego (2) przejście między fazami krystalicznymi dwóch różnych materiałów i (3) przejście między ziarnami tego samego materiału o różnej orientacji krystalicznej.

Każdy z tego typu obszarów przejściowych charakteryzuje się podwyższoną twardością [108].

Na szczególną uwagę zasługują tutaj powłoki zbudowane z naprzemiennych dwóch rodzajów warstw o grubościach 5-10 nm, które są krystalicznie koherentne. Mogą być warstwami metalowymi, azotkowymi, węglkowymi lub tlenkowymi z różnych materiałów lub kombinacją jednej warstwy azotkowej, węglkowej, tlenkowej lub metalowej i drugiej z innego materiału. Odnośnie składu tego typu powłok, można podzielić je na pięć grup: (1) metalowe; (2) azotkowe; (3) węglkowe; (4) tlenkowe i (5) azotkowe, węglkowe lub tlenkowo/metalowe [54].

Badania wskazują, że metalowe wielowarstwy koherentne wykazują względnie niską twardość, w porównaniu do wielowarstwowych koherentnych powłok azotkowych, które są supertwarde o twardości od 45 do 55 GPa. Twardość wielowarstw koherentnych jest wyższa niż warstw pojedynczych. Poprawa twardości jest złożonym zagadnieniem, jednak opracowano już kilka modeli, które wyjaśniają ten mechanizm [112, 113]. Model Shinna [112] wskazuje, że warunkiem uzyskania wzrostu twardości w wielowarstwach krystalicznie koherentnych jest różnica w module Younga, a odkształcenie na granicy krystalicznie koherentnych warstw ma mniejsze znaczenie. Model Chu i Barbnetta [113] bazuje na ograniczonym ruchu dyslokacji wewnątrz warstw oraz między nimi. Takie założenie przewiduje wystąpienie maksimum twardości wówczas, gdy występuje różnica w module ścinania między warstwami i ostre ich rozgraniczenie [54].

Supertwarde powłoki na bazie koherentnych wielowarstw są krokiem milowym w rozwoju supertwardych materiałów i poznawaniu źródeł supertwardości. Maksymalna twardość jest silnie zależna od grubości dwuwarstwy, co może skutkować dużą rozbieżnością twardości powłok w warunkach przemysłowych, ponieważ trudno jest zapewnić stałą grubość warstw, szczególnie na przedmiotach o skomplikowanych kształtach. Zmiany twardości mogą także wynikać ze wzajemnej dyfuzji pierwiastków w sąsiadujących warstwach przy wysokich temperaturach osadzania [54].

Inny przykładem metod podwyższania twardości są powłoki nanokompozytowe, które składają się z co najmniej dwóch oddzielonych faz o mikrostrukturze nanokrystalicznej i/lub amorficznej lub ich kombinacji [108]. Efekt podwyższenia wiązkości powłok nanokompozytowych jest podobny jak w przypadku obniżania rozmiaru ziarna. Polega na zwiększeniu objętości oraz rozwinięcia granic ziaren. Jednym ze sposobów uzyskania powłoki nanokompozytowej jest stosowanie układu trój- lub



czteroskładnikowego z silną tendencją do segregacji na związki dwuskładnikowe, co skutkuje utworzeniem wyraźnych granic ziaren pomiędzy fazami [108].

Poprawę odporności na pękanie powłok można uzyskać także poprzez wprowadzenie do struktury powłoki ciągliwych cząstek. Występują tutaj dwa mechanizmy: (1) relaksacja pola odkształcenia wokół wierzchołka pęknięcia poprzez odkształcenie ciągliwej cząstki lub stępienie pęknięcia, co powoduje większy wydatek energetyczny z powodu odkształcenia plastycznego; (2) mostkowanie pęknięć wokół cząstki fazy ciągliwej, dzięki czemu praca nad odkształceniem plastycznym jest również zwiększona [114].

## PODSUMOWANIE CZĘŚCI LITERATUROWEJ

Ważnym działaniem w ramach ograniczania infekcji jest projektowanie powierzchni przeciwbakteryjnych. Stal austenityczna jest najczęściej stosowanym w szpitalach materiałem metalicznym ze względu na łatwość czyszczenia, trwałość, odporność korozyjną i wygląd. Nie ma natomiast wystarczających właściwości przeciwbakteryjnych do bardziej wymagających zastosowań, co skutkuje koniecznością modyfikacji powierzchni. Ponadto ze względu na relatywnie niską twardość jest podatna na zarysowania, co stanowi dodatkowe utrudnienie w procesie dezynfekcji i sprzyja tworzeniu biofilmu. Istnieje więc potrzeba opracowania skutecznych sposobów uniemożliwienia powstawania biofilmu na powierzchniach ze stali austenitycznej. Domieszkowanie stali austenitycznej skutkuje pogorszeniem jej właściwości mechanicznych, zatem korzystniejszymi technikami nadania stali właściwości antybakteryjnych są modyfikacja powierzchni lub nanoszenie powłok. W przypadku modyfikacji powierzchni stężenie pierwiastka bakteriobójczego jest zazwyczaj za niskie. Z kolei w przypadku nakładania powłok zabieg taki zazwyczaj pozbawia elementy możliwości odkształcenia plastycznego bez zniszczenia powłoki. Zgodnie ze stanem wiedzy nie istnieją takie rozwiązania technologiczne w zakresie twardych powłok o właściwościach antybakteryjnych, które umożliwiłyby odkształcenie plastyczne powłoki i podłoża bez pęknięć. Obiecującym podejściem do rozwiązania tego problemu może być wykorzystanie fazy S domieszkowanej miedzią. Powłoki z fazy S osadzone metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego cechuje wysoka twardość i wiązkość, dobra odporność korozyjna, estetyczny wygląd oraz bardzo dobra przyczepność do stali austenitycznej. Wprowadzenie miedzi do tej fazy z jednej strony nada jej właściwości antybakteryjne, natomiast z drugiej strony wydzielenia wolnej miedzi mogą poprawić jej wiązkość umożliwiając plastyczne odkształcenie powłoki wraz z austenitycznym podłożem.

Zapewnienie tak dobrych właściwości plastycznych umożliwiłoby np. wykorzystanie tego typu powłok na wewnętrzne powierzchnie elementów giętych np. w kanałach wentylacyjnych stanowiących również jeden z systemów przenoszenia zakażeń bakteryjnych.

# **CZEŚĆ**

# **EKSPERYMENTALNA**

## Rozdział 4: Teza, cel i plan pracy

Na podstawie analizy stanu wiedzy oraz wyników prac badawczych prowadzonych w Katedrze Technologii Materiałowych Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie postawiono następującą tezę:

***Na drodze reaktywnego rozpylania magnetronowego tarcz ze stali austenitycznej i miedzi możliwe jest otrzymanie na chromowo-niklowej stali austenitycznej powłok antybakteryjnych o wysokiej twardości i ciągliwości umożliwiającej odkształcenie plastyczne bez pęknięć w warunkach naprężeń ściskających.***

Celem pracy jest opracowanie założeń dla technologii osadzania metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego powłok z fazy S z dodatkiem miedzi na chromowo-niklowej stali austenitycznej, które będą cechowały się twardością znacznie przewyższającą twardość podłoża, plastycznością umożliwiającą ich odkształcenie bez zniszczenia w warunkach naprężeń ściskających oraz właściwościami antybakteryjnymi.

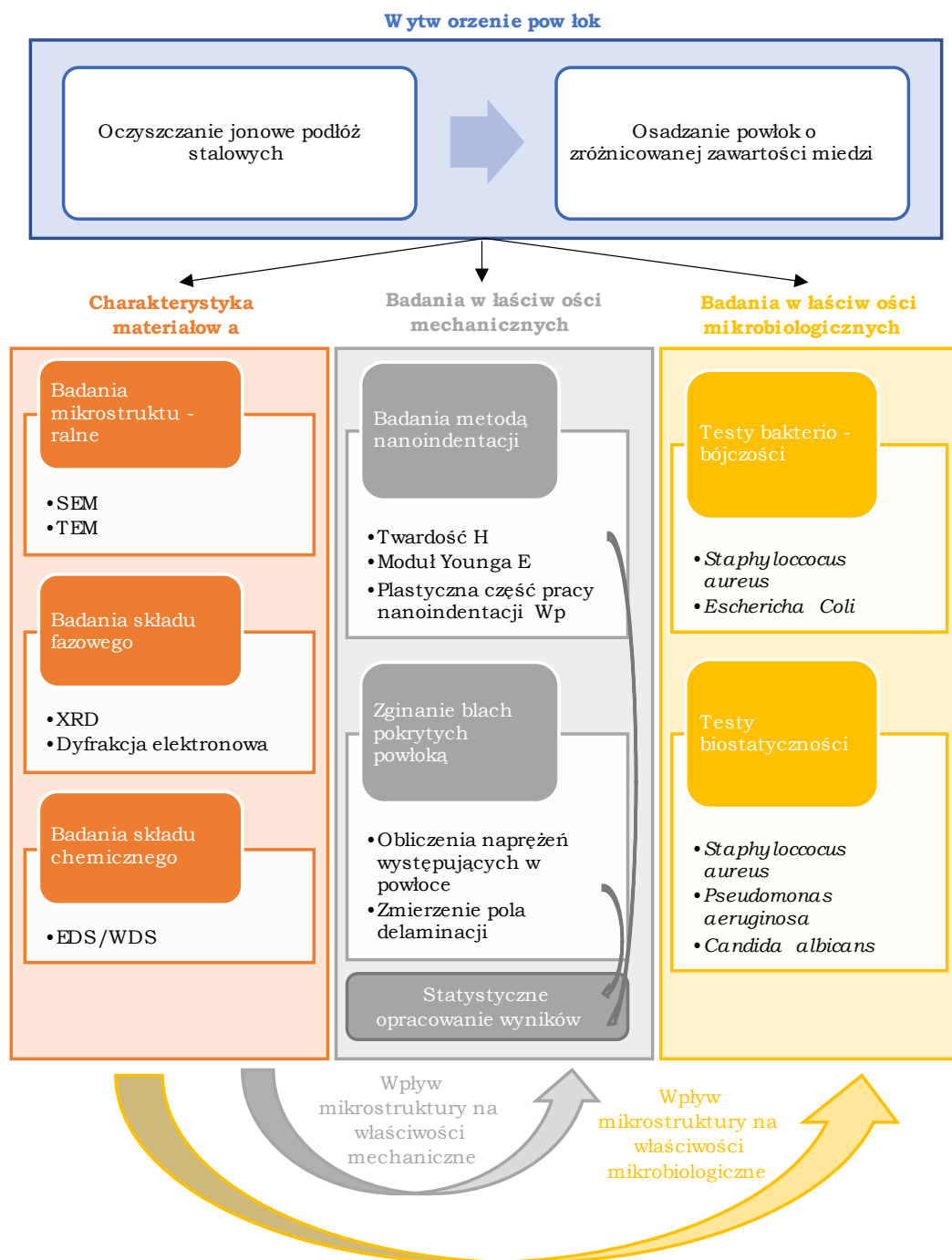
Do realizacji celu głównego zaproponowano następujące cele szczegółowe:

- określenie wpływu zawartości miedzi na mikrostrukturę i budowę fazową powłok z fazy S osadzanych metodą rozpylania magnetronowego,
- ocena wpływu mikrostruktury i budowy fazowej na właściwości mechaniczne wytworzonych powłok,
- ocena wpływu mikrostruktury i budowy fazowej na właściwości mikrobiologiczne wytworzonych powłok.

Do realizacji założonych celów oraz weryfikacji postawionej tezy przygotowano następujący plan prac:

1. Wytworzenie powłok z fazy S o zróżnicowanej zawartości miedzi.
2. Charakterystyka mikrostrukturalna i fazowa powłok z fazy S zwłaszcza ze względu na charakter i rozmieszczenie wydzieleni/warstw miedzi.
3. Badanie właściwości mechanicznych powłok z fazy S z dodatkiem miedzi w skali mikro i makro.
4. Badanie właściwości mikrobiologicznych powłok z fazy S w zależności od zawartości miedzi.
5. Analiza wyników i ocena wpływu mikrostruktury i budowy fazowej na właściwości mechaniczne i mikrobiologiczne otrzymanych powłok.

Plan prac przedstawiono schematycznie na **rysunku 4.1**.

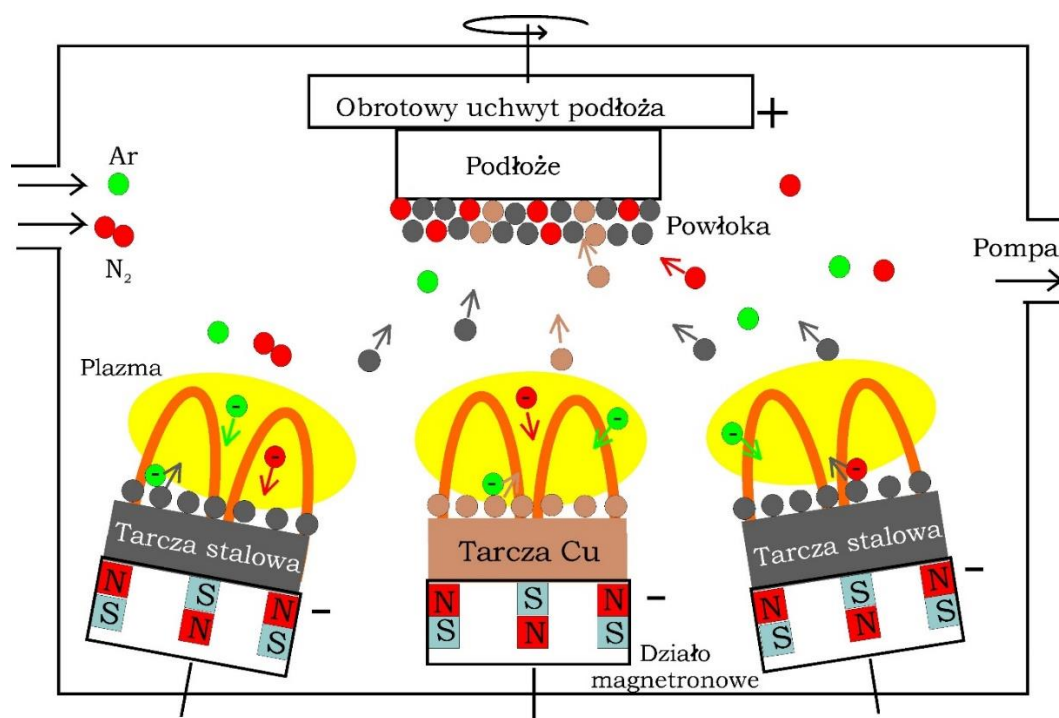


**Rysunek 4.1.** Plan prac rozprawy

## Rozdział 5: Metodyka badań

### Podrozdział 5.1: Wytworzenie powłok

Powłoki zostały wytworzone na komercyjnym stanowisku do reaktywnego rozpylania magnetronowego – Orion 5 HV, AJA International Inc. Schemat stanowiska przedstawia **rysunek 5.1**.



**Rysunek 5.1.** Schemat stanowiska do jednoczesnego rozpylania magnetronowego tarcz ze stali austenitycznej i z miedzi w atmosferze azotu i argonu

Przed procesem osadzania powłok przeprowadzano każdorazowo proces oczyszczania jonowego powierzchni podłoża w atmosferze argonu. Parametry oczyszczania jonowego wskazane są w **tabeli 5.1**.

**Tabela 5.1.** Parametry oczyszczania jonowego podłoża

wielkość:	wartość:
czas t	30 min
temperatura T	350°C
przepływ argonu $Q_{Ar}$	10 sccm
ciśnienie p	20 mTorr
moc polaryzacji podłoża $P_{bias}$	30 W

Powłoki osadzone były na krążkach ze stali austenitycznej AISI 304 (08Cr18Ni10) o wymiarach: średnica – 50 mm i grubość – 2 mm oraz na płytkach z blachy o wymiarach 30mm x 10mm i grubości 1mm do prób zginania. Stanowisko wyposażone jest w 3 działa magnetronowe, dzięki czemu można w nim zastosować 3 tarcze. Zastosowano 2 tarcze ze stali austenitycznej 1.4876 (X10NiCrAlTi32-21) oraz jedną z miedzi technicznej (powyżej 99,5% Cu). Skład tarcz ze stali austenitycznej przedstawiony został w **tabeli 5.2**.

**Tabela 5.2.** Skład chemiczny tarczy ze stali austenitycznej (1.4876, X10NiCrAlTi32-21)

	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Ti</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>
<b>%at.</b>	45,7%	29,3%	23,4%	0,5%	0,6%	0,5%

Powłoki wytwarzane były w atmosferze reaktywnej – mieszaninie argonu i azotu. Stałe parametry procesu osadzania zawarte są w **tabeli 5.3**. Parametry te zostały ustalone na podstawie danych literaturowych oraz wcześniejszych badań prowadzonych w Jednostce.

**Tabela 5.3.** Stałe parametry procesu osadzania powłok

<b>wielkość:</b>	<b>wartość:</b>
czas t	60 min
temperatura T	350°C
moc polaryzacji podłoża $P_{bias}$	2 W
ciśnienie p	4 mTorr
natężenie prądu wyładowania na tarczach stalowych $I_{1.4876}$	500 mA
przepływ gazów $Q_{Ar}/Q_{N2}$	8/7 sccm
prędkość obrotowa stolika $V_{rot}$	0,05 1/s

Zmiennymi parametrami procesu osadzania powłok był prąd wyładowania tarczy miedzianej  $I_{Cu}$ . Wpływa on na intensywność rozpylania miedzi. Dla jasności dyskusji wyników zaproponowano oznaczenia próbek przedstawione w **tabeli 5.4**.

**Tabela 5.4.** Oznaczenia uzyskanych powłok

<b>oznaczenie próbki</b>	S-8/7	SCu60	SCu125	SCu250	SCu500
<b>natężenie prądu wyładowania na tarczy miedzianej <math>I_{Cu}</math> [mA]</b>	0	60	125	250	500

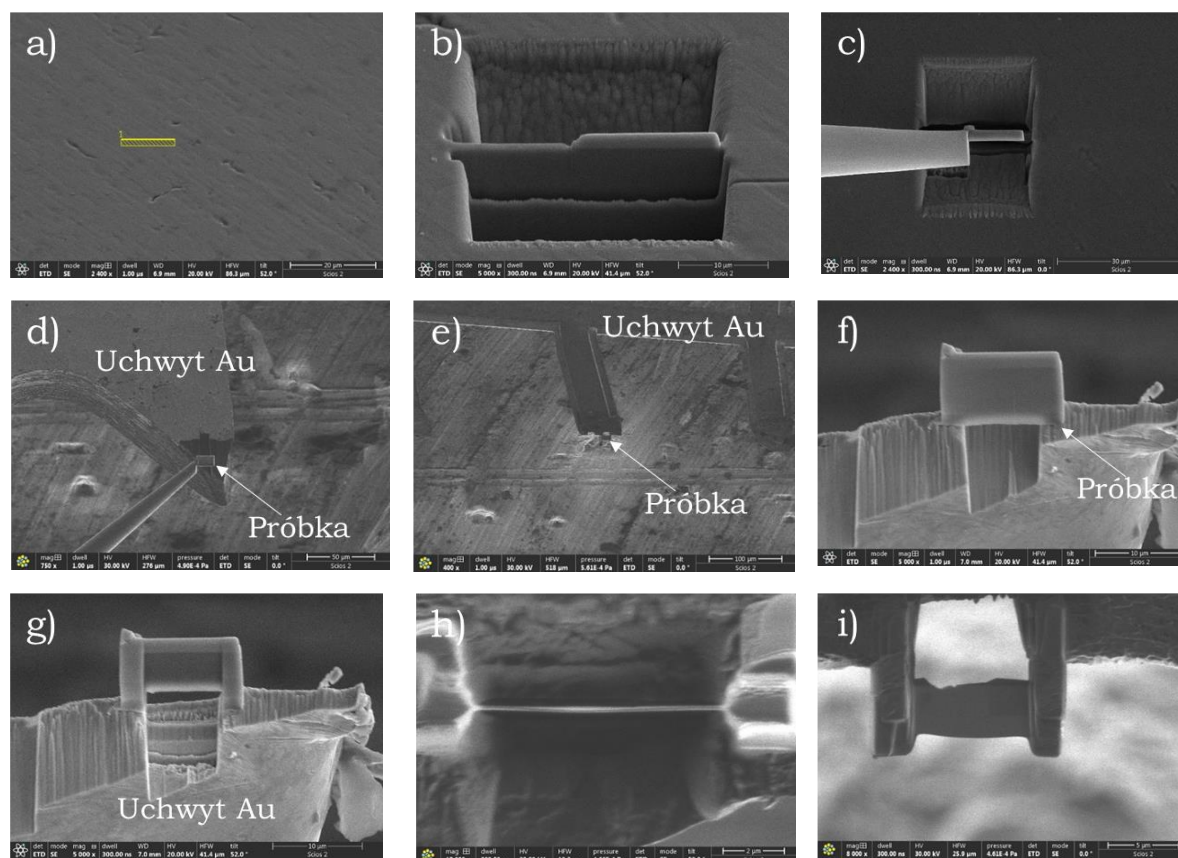
## Podrozdział 5.2: Charakterystyka materiałowa

Mikrostruktura powłok została scharakteryzowana za pomocą **skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM, ang. scanning electron microscope)** z użyciem mikroskopu Hitachi SU-70. **Skład chemiczny** powłok zbadano metodą **WDS (ang. wavelength dispersive spectrometry)** i **EDS (ang. energy dispersive spectrometry)**. Zawartość pierwiastków lekkich (C, N i O) zmierzona została metodą WDS przy napięciu przyspieszającym 10kV oraz natężeniach prądu wiązki 15÷30nA. Jako wzorców użyto: do oznaczania azotu – azotek chromu (CrN), do oznaczania tlenu – tlenek chromu (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) oraz do oznaczenia węgla – węgiel wolframu (WC). Zawartość Fe, Cr, Ni i Mn zmierzono metodą EDS. Na mikrofotografiach SEM dokonano także pomiarów **grubości powłok** – po 3 pomiary w trzech różnych miejscach.

Dodatkowo w celu określenia struktury krystalicznej, morfologii i składu chemicznego składników mikrostruktury powłok, wybrane próbki zostały scharakteryzowanych metodą **transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM, ang. transmission electron microscope)** w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Państwowej Akademii Nauk. Badania wykonano za pomocą wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego Tecnai G2 F20 (200kV) oraz Themis 200 G3 z korektorem Cs i wysokoefektywnym systemem Super-X EDS Detection System do analizy chemicznej. Badania wykonano z wykorzystaniem dyfrakcji elektronów z wybranych obszarów (SADP – ang. *selected area diffraction pattern*) oraz obserwacji mikrostruktury w jasnym (BF - ang. *bright field*) i ciemnym polu (DF - ang. *dark field*). Analizę chemiczną powłok i mapy rozkładu pierwiastków wykonano w trybie skaningowo-transmisyjnym z wykorzystaniem detektora HAADF (STEM-HAADF - ang. *scanning-transmission electron microscope high-angle annular dark-field*). Obserwacje granic rozdziału pomiędzy poszczególnymi warstwami powłok wykonano w skali atomowej z wykorzystaniem trybu wysokorozdzielczego (HREM - ang. *high resolution electron microscopy*). Próbki do badań przygotowano metodą wycinania zogniskowaną wiązką jonów galu (FIB - ang. *focused ion beam*) z wykorzystaniem mikroskopu skaningowego Scios z działem jonowym. **Rysunek 5.2** przedstawia procedurę przygotowania próbki z badanych powłok, pokazującą kolejne zabiegi wykonywane podczas preparatyki. Skład chemiczny wyznaczono metodą EDS. W pomiarach stosowano napięcia przyspieszające rzędu 10kV oraz prądy wiązki o natężeniu 15÷30nA. Istotnym faktem jest, że jako uchwyt do przyklejenia wyciętej lameli wykorzystano siateczkę ze złota, a nie typowy, komercyjny uchwyt do próbek FIB na



ogół wykonywany z miedzi. Pozwoliło to na dokładną analizę miedzi w badanych warstwach, gdyż w ten sposób został wyeliminowany sygnał EDS od uchwytu.



**Rysunek 5.2.** Procedura wycinania lameli metodą FIB z próbki z badanymi powłokami: a) Wybór miejsca do wycięcia lameli i nałożenie warstwy ochronnej platyny; b) wybieranie jonami galu materiału w okolicy wybranego miejsca; c) odcięcie lameli od uchwytu i przymocowanie do igły manipulatora; d,e,) przyklejenie lameli do uchwytu Au; f,g,h,) procedura pocieniania lameli do grubości około 100 nm; i) wygląd próbki gotowej do wykonania obserwacji TEM mikrostruktury

Skład fazowy powłok zbadano metodą **dyfrakcji rentgenowskiej (XRD** ang. *X-ray diffraction*) na dyfraktometrze X'Pert firmy PANalytical z promieniowaniem lampy miedzianej ( $\text{CuK}\alpha$ ) o długości fali  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  przy napięciu równym 40 kV i natężeniu 35 mA. W badaniach stosowano technikę Bragga–Brentana. Zakres kątowy dyfraktogramów  $2\theta$  mieścił się w przedziale od  $30^\circ$  do  $120^\circ$ , z krokiem równym  $0,033^\circ$  i czasem naświetlania 250 s na każdy krok. W pomiarach wykorzystano detektor X'Celebrator, który pozwala na jednoczesne zliczanie sygnału z różnych pozycji kątowych. Identyfikację fazową przeprowadzono z wykorzystaniem oprogramowania X'Pert High Score firmy PANalytical z kartoteką JCPDS. Uzyskane dyfraktogramy poddano dekonwolucji w programie Philips ProFit Version 1.0c.

## Podrozdział 5.3: Badania właściwości mechanicznych

Aby uniknąć kruchego zniszczenia spowodowanego pękaniem, powłoki muszą być zarówno **wysokiej wytrzymałości, jak i ciągliwe**. Ta kombinacja właściwości nazywana jest **wiązkością** [115]. Wiązkość (ang. *toughness*) to zdolność materiału do absorbowania energii podczas odkształcenia aż do pęknięcia. Odporność na pęknięcie (ang. *fracture toughness*) to zdolność materiału do przeciwstawiania się rozwojowi wcześniej istniejącego pęknięcia. Zgodnie z tą definicją, wiązkość obejmuje energię wymaganą zarówno do utworzenia pęknięcia, jego propagacji, aż do przzerwania ciągłości na całym przekroju powłoki, podczas gdy odporność na pęknięcie uwzględnia tylko energię wymaganą do ułatwienia propagacji pęknięcia do przzerwania powłoki na całym przekroju. W praktycznym ujęciu oznacza to, że do pomiarów odporności na pęknięcie konieczny jest karb, stanowiący wierzchołek pęknięcia. Odporność na pęknięcie i wiązkość są zatem różnymi pojęciami, dlatego nie należy używać ich zamiennie [107].

Powszechnie wiadomo, że kruche powłoki bardzo łatwo pękają podczas zginania, gdy są osadzone na odkształcających się podłożach. Pęknięcie kruchych warstw jest ich poważną wadą, ponieważ pęknięcia powstałe w powłoce powoduje lokalne obniżenie właściwości, a w przypadku powłok o działaniu antybakteryjnym skutkuje to powstaniem dodatkowych miejsc sprzyjających rozwojowi biofilmu. Dlatego niezwykle ważne jest, aby zapobiegać pękaniu powłok [111].

Konwencjonalne metody oceny wiązkości materiałów opierają się na wywołaniu pęknięcia podczas wciskania wgłębnika przy pomiarze metodą nanoindentacji. Pęknięcia w warstwach mogą być promieniowe (radialne) lub okrągłe. Warstwy amorficzne wykazują większą odporność na pęknięcie niż warstwy polikrystaliczne, ponieważ granice ziaren w warstwach polikrystalicznych ułatwiają propagację pęknięć [116]. Zastosowanie metod zakładających wystąpienie pęknięcia jest ograniczone przede wszystkim progiem występowania pęknięć. W przypadku wytrzymałych powłok obciążenie, przy którym występuje pierwsze pęknięcie, może być tak duże, że głębokość odcisku przekracza 1/10 grubości powłoki, co przewyższa umowną granicę zanedbywalności wpływu podłoża na wyniki pomiaru. Próg występowania pęknięcia można obniżyć stosując wgłębnik typu naroże sześcienniej kostki, gdyż przy tej samej głębokości odcisku, co wgłębnik Vickersa czy Berkovicha, uzyskuje się trzykrotnie

dłuższe pęknięcia. Jednak to rozwiązanie często jest niewystarczające do uzyskania pęknięć przy zachowaniu zasady „1/10 grubości powłoki”.

Konwencjonalne oznaczanie odporności na pękanie przez propagację znanego pęknięcia wstępnego nie jest odpowiednie dla cienkich warstw ze względu na ograniczenie grubości. Obserwowane dotychczas pomiary wiązkości cienkich warstw można wykonywać za pomocą testów zginania lub metodą nanoindentacji [107, 117]. W większości tych metod testowania na początku nie ma żadnego zadanego pęknięcia wstępnego. Pomiary w ten sposób nieuchronnie obejmowały inicjację pęknięcia; więc mierzona jest wiązkość, a nie odporność na pękanie [107].

### Podrozdział 5.3.1: Pomiary właściwości mechanicznych powłok metodą nanoindentacji

Ocena twardości  $H$  i modułu Younga  $E$  z krzywych obciążenie-odciążenie mierzonych metodą nanoindentacji z zależności Olivera-Pharra [118] jest standardową metodologią stosowaną do charakteryzowania materiałów powłokowych. Na podstawie wartości twardości  $H$  i modułu Younga  $E$  zmierzonych metodą nanoindentacji można łatwo obliczyć stosunek  $H/E$ , który stosowany jest jako estymator wiązkości [116, 119].

Moduł Younga  $E$  wyraża zależność między naprężeniem  $\sigma$  a odkształceniem  $\varepsilon$  w zakresie odkształceń sprężystych. Twardość  $H$  jest miarą odporności materiału na odkształcenia plastyczne. Oznacza to, że dla materiałów o niskiej twardości odkształcenie plastyczne występuje przy niższych naprężeniach niż dla materiałów o wysokiej twardości. Tym samym można przyjąć, że twardość jest miarą progu występowania odkształcenia plastycznego, a więc granicy plastyczności  $\sigma_y$  [120].

Wynika z tego, że współczynnik  $H/E$  jest proporcjonalny do  $\sigma_y/E$ , a więc także do odkształcenia (w zakresie odkształceń sprężystych). Dlatego bywa on stosowany jako estymator wiązkości powłok. Zamiennie stosowany jest także współczynnik  $H^3/E^2$ . Stosowanie  $H^3/E^2$  jako estymatora wiązkości pochodzi od herziańskiej analizy kontaktu sfera-płaszczyzna. Zaokrąglenie końcówki wglębniaka używanego w metodzie nanoindentacji pozwala na przyjęcie uproszczenia, że kontakt wglębniaka z powierzchnią próbki jest kontaktem sfera-płaszczyzna. Podobnie jak współczynnik  $H/E$  odnosi się on jedynie do zakresu odkształceń sprężystych [120]. Stosowanie  $H/E$  oraz  $H^3/E^2$  jako estymatorów wiązkości obarczone jest więc uproszczeniem, że w powłoce występuje jedynie odkształcenie sprężyste (nie zachodzą mechanizmy odkształcania plastycznego). Część eksperymentów potwierdza zasadność stosowania tych

estymatorów – wskazują one, że wiązkość powłoki jest tym wyższa, im wyższy jest stosunek  $H^3/E^2$  [54, 108, 121]. Badania te dotyczyły jednak materiałów ceramicznych, w których nie występuje odkształcenie plastyczne przed pęknięciem [54]. Jednak w powłokach metalowych odkształcenie plastyczne może stanowić znaczną część odkształcenia całkowitego. Wówczas stosowanie  $H/E$  lub  $H^3/E^2$  jako estymatorów wiązkości przestaje być wystarczające.

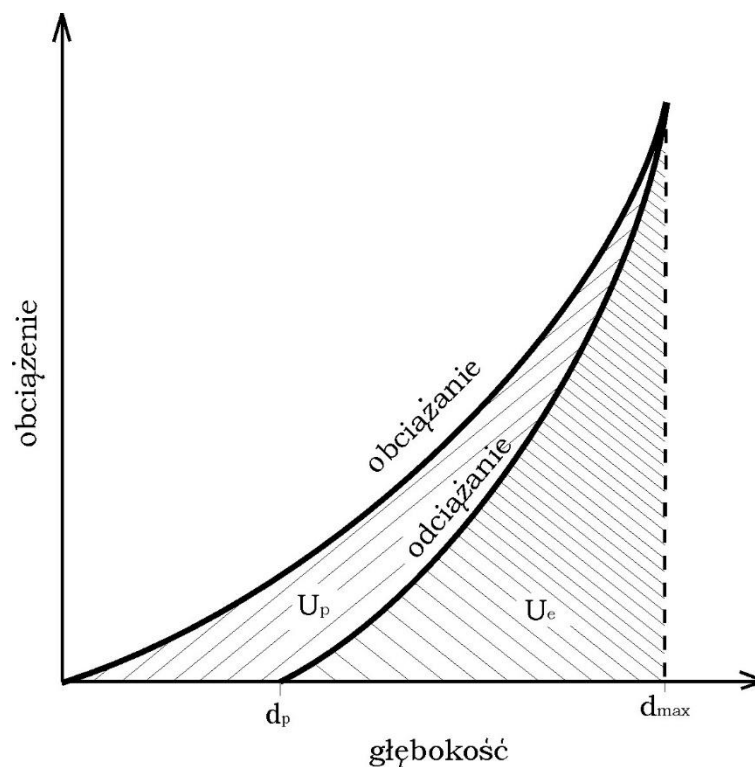
W przypadku powłok, które mają być odkształcane razem z blachą, istotne jest, aby były one zdolne do **wysokich odkształceń zarówno sprężystych jak i plastycznych**. Dlatego pomimo braku korelacji między  $H/E$  czy  $H^3/E^2$  a wiązkością, estymatory te należy maksymalizować, ponieważ mogą posłużyć do oceny możliwości odkształcenia sprężystego powłok. W związku z tym dla uzyskania pożądaných właściwości powłoki, należy maksymalizować twardość i minimalizować moduł Younga, chociaż obniżanie modułu Younga jest sprzeczne z konwencjonalną teorią mechaniki pęknięcia liniowo-sprężystego, która przewiduje wysoki moduł (aby zapobiec wzrostowi pęknięcia) dla „twardych” materiałów [121].

Dla uzupełnienia informacji o odkształceniu do pęknięcia potrzebny jest także estymator odkształcenia plastycznego powłok. W czasie wciskania wgłębnika powłoka ulega odkształceniu zarówno sprężystemu, jak i plastycznemu. W czasie odciążania odkształcenie sprężyste ustępuje, natomiast po całkowitym zdjęciu obciążenia w powłoce pozostaje odkształcenie plastyczne – widoczne jako odcisk. W związku z tym na podstawie krzywych obciążania-odciążania metodą nanoindentacji można porównać zdolność do odkształcenia plastycznego różnych powłok. Obszar między krzywą obciążenia i odciążenia przedstawia energię rozproszoną w powłoce w wyniku odkształcenia plastycznego, a obszar pod krzywą odciążenia przedstawia energię odkształcenia sprężystego [119].

Część plastyczna pracy nanoindentacji  $W_p=U_p/(U_e+U_p)$  (**rysunek 5.3**) wskazuje udział energii odkształcenia plastycznego powłoki. Stanowi tym samym estymator udziału odkształcenia plastycznego.

**Twardość i moduł Younga** otrzymanych powłok zmierzono metodą **nanoindentacji**, stosując Nanoindenter XP wyprodukowany przez Agilent Place. W badaniach użyto wgłębnika typu Berkovich o geometrii wyznaczonej poprzez kalibrację pola powierzchni odcisku w funkcji głębokości odkształcenia na wzorcu z krzemionki spiekanej. Parametry mierzone były w module CSM (ang. *Continuous Stiffness Measurement*), pozwalającym na zmierzenie wartości tych parametrów w zależności od

głębokości. Dla wszystkich powłok porównywano uśrednione wartości uzyskane na głębokości od 100 do 200 nm, co pozwoliło zredukować efekty powierzchniowe, oraz uniknąć wpływu podłoża na wynik pomiaru. Dodatkowo wykonano pomiary w module podstawowym (basic mode), w celu wyznaczenia **części plastycznej pracy nanoindentacji**.



**Rysunek 5.3.** Krzywa obciążania-odciążania przy pomiarze metodą nanoindentacji wraz z oznaczeniem wielkości użytecznych do estymowania plastyczności powłoki ( $U_p$  – praca odkształcenia plastycznego,  $U_e$  – praca odkształcenia sprężystego)

Słupki błędów wartości twardości, modułu Younga oraz plastycznej części pracy nanoindentacji wyrażają przedział ufności na poziomie istotności 95% – według normy PN-ISO 2602.

Powłoki, celem sprawdzenia **powtarzalności ich właściwości mechanicznych**, osadzono w trzech niezależnych procesach. Normalność rozkładów uzyskanych wyników potwierdzono poprzez wykonanie testu Shapiro-Wilka na poziomie istotności  $p = 0,05$ . Jednorodność wariancji w porównywanych grupach potwierdzono za pomocą testu Levene’a na poziomie istotności 0,05. Następnie wykonano analizę wariancji ANOVA, w której także przyjęto poziom istotności  $p = 0,05$ . Testy przeprowadzono w programie Statistica 13.3.

## Podrozdział 5.3.2: Badania zginania blach pokrytych powłoką

W celu zbadania zachowania powłok w warunkach zginania, blachy pokryte powłoką poddano badaniom trójpunktowego zginania, w których powłoka znajdowała się po stronie zewnętrznej (poddawana była rozciąganiu) lub po stronie wewnętrznej (poddawana była ścisaniu). W celu uzyskania zróżnicowanych wielkości odkształceń plastycznych stosowano różne średnice wałków zginających, tj. 10 mm, 15 mm lub 25 mm. Blachy zginane były na kąt  $90^\circ$ .

Względne odkształcenie obwodowe zewnętrzne  $\varepsilon_{r\ zew}$  w zginanych blachach, tj. odkształcenie występujące w powłoce obliczono ze wzoru [122]:

$$\varepsilon_{r\ zew} = \ln\left(\frac{L + e_{zew}}{L}\right) \quad (1)$$

gdzie:

$L$  – długość łuku warstwy obojętnej

$e_{zew}$  – bezwzględna wartość zmiany długości

Długość łuku warstwy obojętnej  $L$  w zadanych warunkach zginania obliczono ze wzoru:

$$L = \frac{\pi}{2} \cdot (r + n'g) \quad (2)$$

gdzie:

$r$  – wewnętrzny promień gięcia (promień użytego wałka)

$n'$  – wartość współczynnika określającego położenie warstwy obojętnej [123]

$g$  – grubość blachy

Bezwzględną wielkość zmiany długości obliczono ze wzoru:

$$e_{zew} = \frac{\pi}{2} \cdot g \cdot (1 - n') \quad (3)$$

Zatem, po podstawieniu (3) do (1), wzór na względne odkształcenie obwodowe zewnętrzne przyjmuje postać:

$$\varepsilon_{r\ zew} = \ln\left(\frac{r + g}{r + n'g}\right) \quad (4)$$

Natomiast wzór na względne odkształcenie obwodowe wewnętrzne ma postać:

$$\varepsilon_{r\ wew} = \ln\left(\frac{r + g(2n' - 1)}{r + n'g}\right) \quad (5)$$

Po przeprowadzeniu testów zginania powierzchnia blach została scharakteryzowana za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. Celem badania było zaobserwowanie pęknięć oraz delaminacji powłok na środku blachy (w miejscu potencjalnych maksymalnych naprężeń) przy różnych powiększeniach (1000x, 500x i 300x). W programie ImageJ przekonwertowano obrazy na czarno-białe oraz zmierzono pola delaminacji stosując próg jasności. Obrazy powierzchni próbek przed i po obróbce zamieszczone zostały w załączniku 4. Wartości przedstawiane na wykresach wyrażają średnie wartości pól delaminacji powłok z trzech pomiarów (wraz z przestrzeniami pomiędzy pęknięciami). Słupki błędów wartości pól delaminacji wyrażają przedział ufności na poziomie istotności 95% według normy PN-ISO 2602.

## Podrozdział 5.4: Badania mikrobiologiczne

Do oceny właściwości mikrobiologicznych wykonano testy bakteriobójczości i biostatyczności przeprowadzonych w Katedrze Mikrobiologii i Biotechnologii w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie według opisanych poniżej procedur.

### **Test bakteriobójczości względem *Staphylococcus aureus* (DSM 1104, ATCC 25923) oraz *Escherichia Coli* (DSM 1103, ATCC 25922):**

Przygotowano hodowlę bakteryjną w podłożu PBS (roztwór soli fizjologicznej) o gęstości 1 w skali McFarlanda. Przed badaniem próbki sterylizowane były w autoklawie w temperaturze 150°C przez 60 minut. Przygotowaną hodowlę rozcieńczono 1:10, a następnie naniesiono 200 µl rozcieńczonej hodowli na sterylną serię próbek. Próbki inkubowano 24 h w temperaturze 37°C w wilgotnych warunkach. Następnie wykonano rozcieńczenia dziesiętne od 10<sup>-1</sup> do 10<sup>-4</sup> hodowli inkubowanej na powierzchni próbek i wysiano na agarze. Wysiane na agarze roztwory inkubowano przez 24h w temperaturze 37°C w wilgotnych warunkach. Następnie zliczono jednostki tworzące kolonie. Na każdej powłoce badanie wykonano w 10 powtórzeniach. Wyniki przedstawiono jako średnią logarytmów dziesiętnych jednostek tworzących kolonie.

Słupki błędów przedstawiają 95 % przedział ufności według normy PN-ISO 2602. W tej metodzie bakterie są inkubowane w zawiesinie bez pożywki na płytce z powłoką, wskazuje ona zatem bakteriobójczość powłoki.

**Test biostatyczności względem *Staphylococcus aureus* (DSM 1104, ATCC 25923), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853) i *Candida albicans* (ATCC 10231):**

Przygotowano hodowle mikroorganizmów w podłożu TSB (trypton bulionowo-sojowy) o gęstości 1 w skali McFarlanda. Hodowle rozcieńczono 1:10, a następnie naniesiono 200 µl rozcieńczonej hodowli na badany materiał, tj. sterylną płytkę metalową. Próbki sterylizowane były w autoklawie w temperaturze 150°C przez 60 minut. Próbki inkubowano przez 24h w temperaturze 37°C w wilgotnych warunkach. Następnie pobrano 50 µl hodowli z płytki do płytki 24-dołkowej, dodano 50 µl TSB oraz 10 µl barwnika MTT (bromek 3-(4,5-dimetylotiazol-2-ylo)-2,5-difenylo-tetrazoliowy). Następnie roztwór inkubowano przez 30 minut w temperaturze 37°C w wilgotnych warunkach. Wykonano pomiar absorbancji próby badanej trzykrotnie z uwzględnieniem kontroli ujemnej (samo podłoże TSB). Ilość barwnego, zredukowanego MTT jest proporcjonalna do aktywności oksydacyjnej mitochondriów komórki, a w ściśle określonych warunkach doświadczalnych do liczby aktywnych metabolicznie (żywych) komórek w populacji. Przedstawione wartości reprezentują średnie wartości absorbancji, a słupki błędów prezentują 95 % przedział ufności według normy PN-ISO 2602.

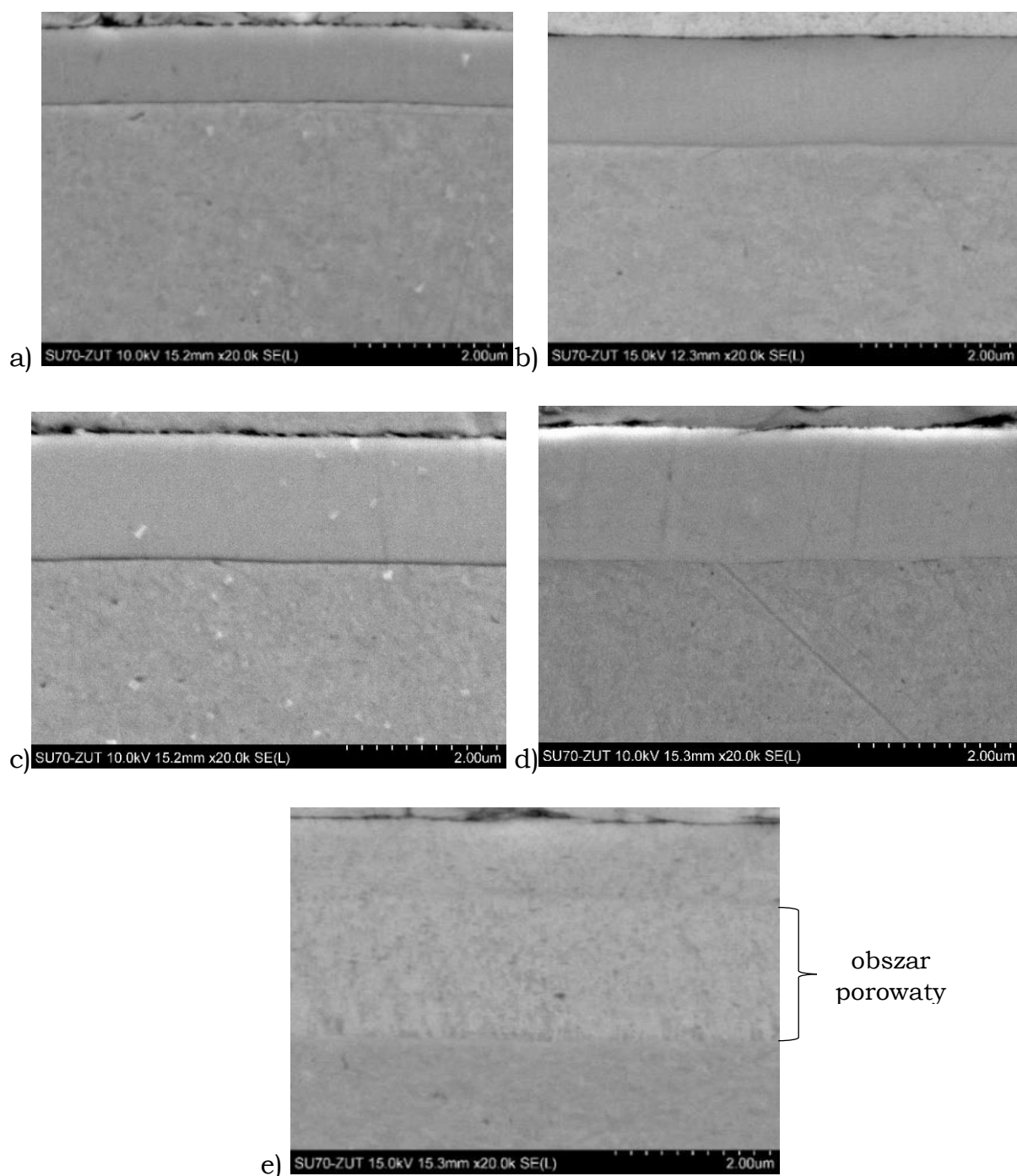
W tej metodzie zastosowano podłoże bogate w składniki odżywcze, co umożliwia bakteriom wzrost i rozmnażanie się. Wyniki badania określają zatem biostatyczność powłok.



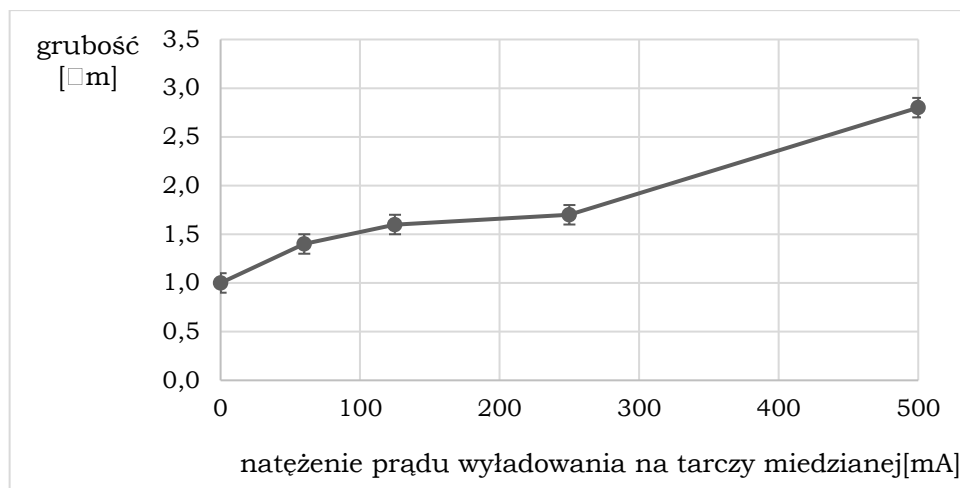
## Rozdział 6: Wpływ zawartości miedzi na mikrostrukturę powłok z fazy S

Wskutek jednoczesnego rozpylania magnetronowego tarcz ze stali austenitycznej i z miedzi technicznej otrzymano powłoki o zwartej jednorodnej mikrostrukturze (**rysunek 6.1**). Wyjątkiem jest powłoka osadzana przy najwyższym natężeniu prądu wyładowania na tarczy miedzianej (**rysunek 6.1e**), która wygląda na dwuwarstwową, a warstwa bliżej podłoża na porowatą. Na innych zdjęciach SEM tej samej powłoki widoczne są obszary porowate i nieporowate, ale niekoniecznie układające się w dwie podwarstwy. Powłoki są gładkie i charakteryzują się metalicznym wyglądem.

Zmierzono grubość powłok (**rysunek 6.2**). Stwierdzono, że zgodnie z przewidywaniami grubość powłoki zwiększa się wraz natężeniem prądu wyładowania na tarczy miedzianej, co jest efektem zwiększającej się podaży miedzi, potwierdzonej także poprzez badanie składu chemicznego metodą EDS/WDS (**tabela 6.1 i rysunek 6.3a**). Proporcje żelaza, chromu, niklu i azotu są zbliżone dla wszystkich powłok (**rysunek 6.3b**). Oznacza to, że pomimo zastosowania stopu (stali austenitycznej) jako tarczy nie jest zauważalny efekt rozpylania selektywnego.



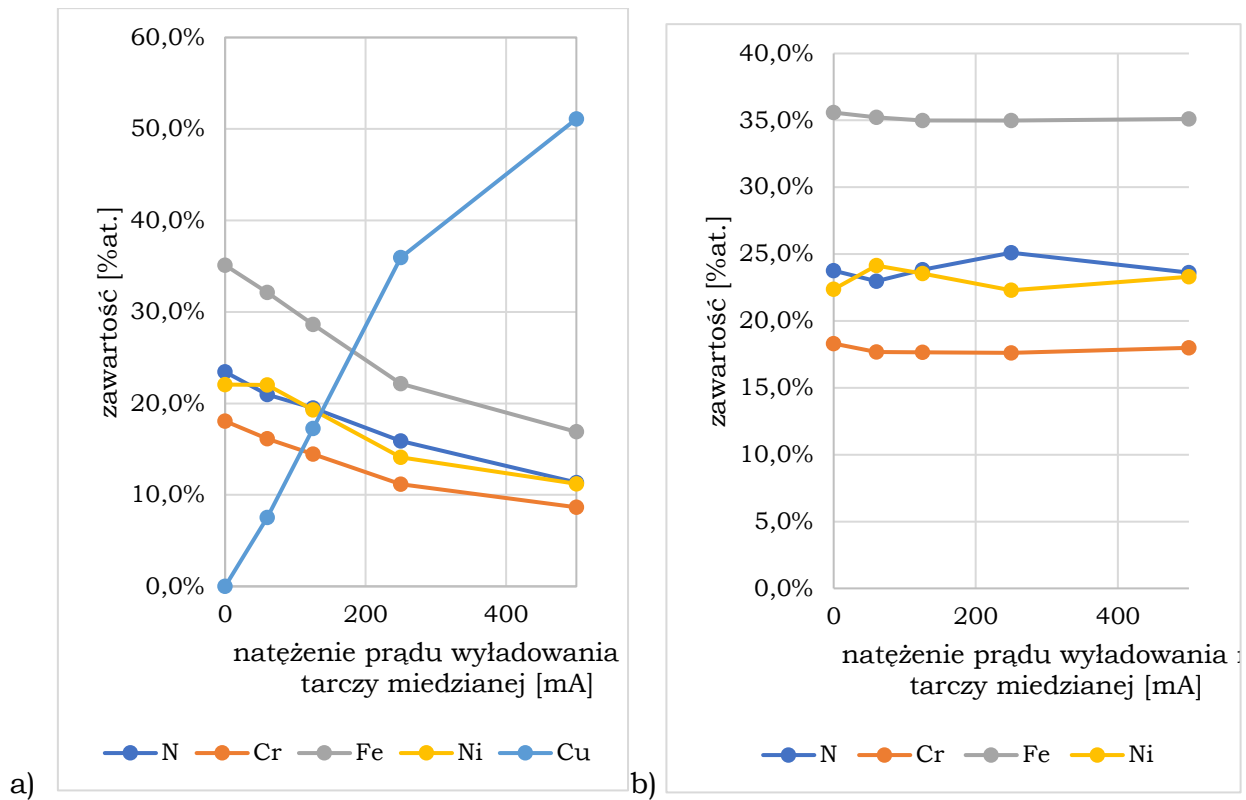
**Rysunek 6.1.** Obrazy SEM przekrojów poprzecznych próbek: a) S-8/7; b) SCu60; c) SCu125; d) SCu250; e) SCu500



**Rysunek 6.2.** Zmiana grubości powłok w zależności od natężenia prądu wyładowania na tarczy miedzianej

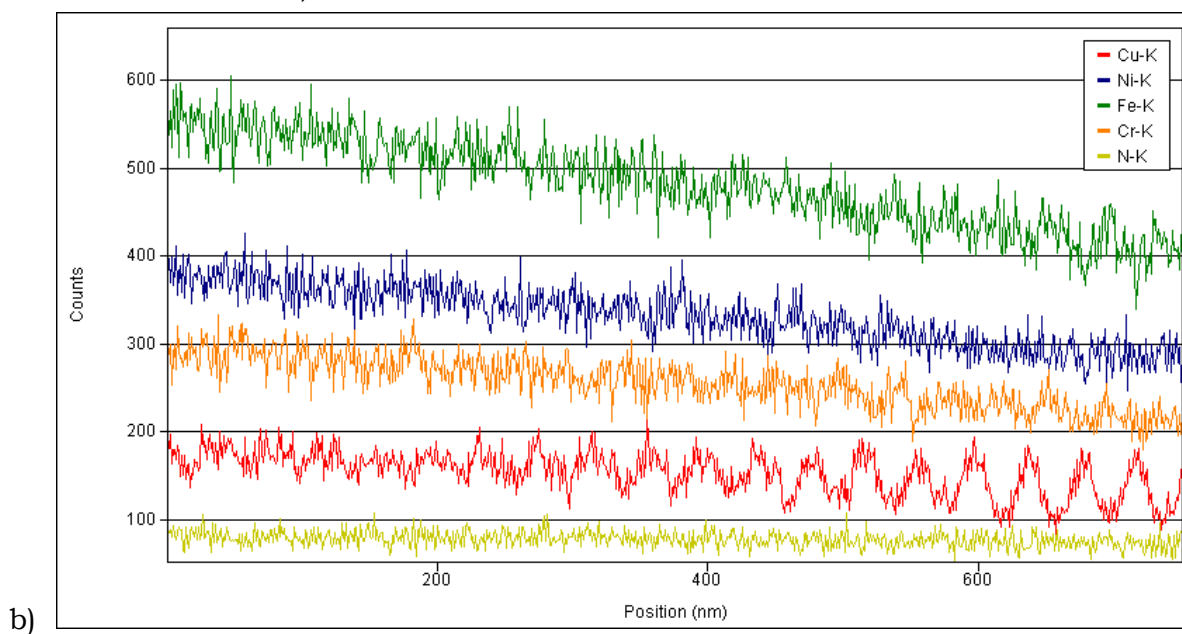
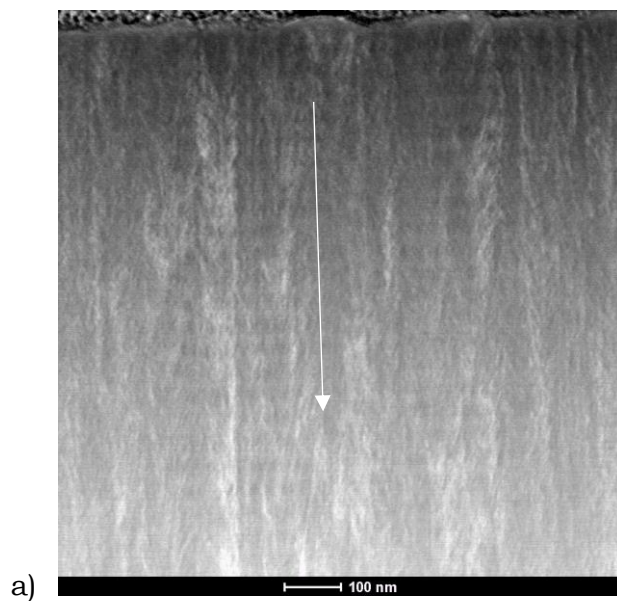
**Tabela 6.1.** Skład chemiczny wytworzonych powłok [% at.] zmierzony metodą EDS/WDS

	<b>S-8/7</b>	<b>SCu60</b>	<b>SCu125</b>	<b>SCu250</b>	<b>SCu500</b>
<b>Al</b>	0,7	0,9	0,5	0,4	0,4
<b>Si</b>	0,6	0,3	0,3	0,4	0,4
<b>N</b>	23,4	21,0	19,5	15,9	11,4
<b>Cr</b>	18,1	16,1	14,4	11,2	8,6
<b>Fe</b>	35,1	32,1	28,6	22,2	16,9
<b>Ni</b>	22,1	22,0	19,3	14,1	11,2
<b>Cu</b>	0,0	7,5	17,3	35,9	51,1

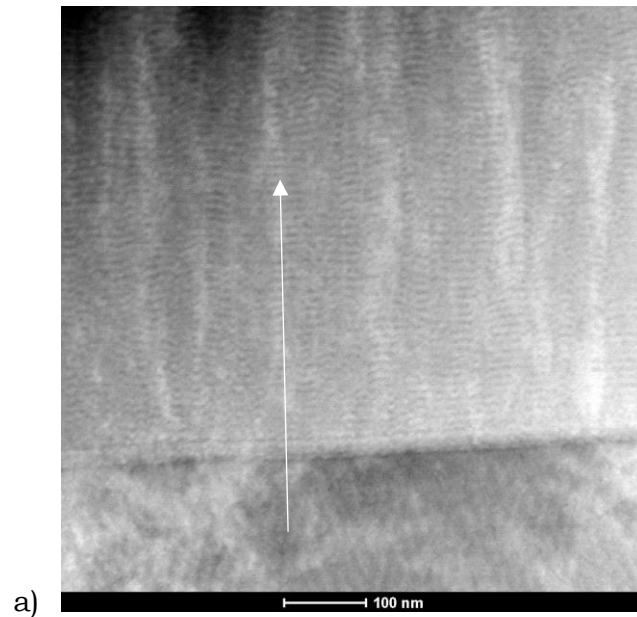


**Rysunek 6.3.** Skład chemiczny: a) zmierzony metodą EDS/WDS otrzymanych powłok; b) obliczony bez udziału miedzi

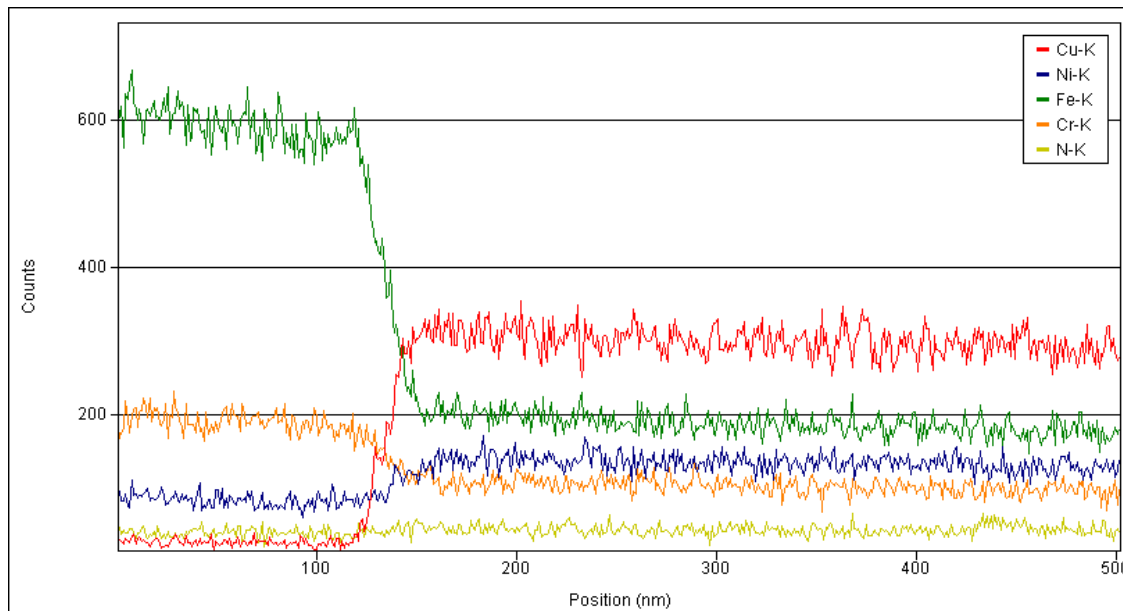
Oprócz badań składu chemicznego oraz obrazów SEM mikrostruktur uzyskanych powłok, wykonano zdjęcia STEM-HAADF oraz wykonano profile rozkładu zawartości pierwiastków (**rysunki 6.4-6.6**).



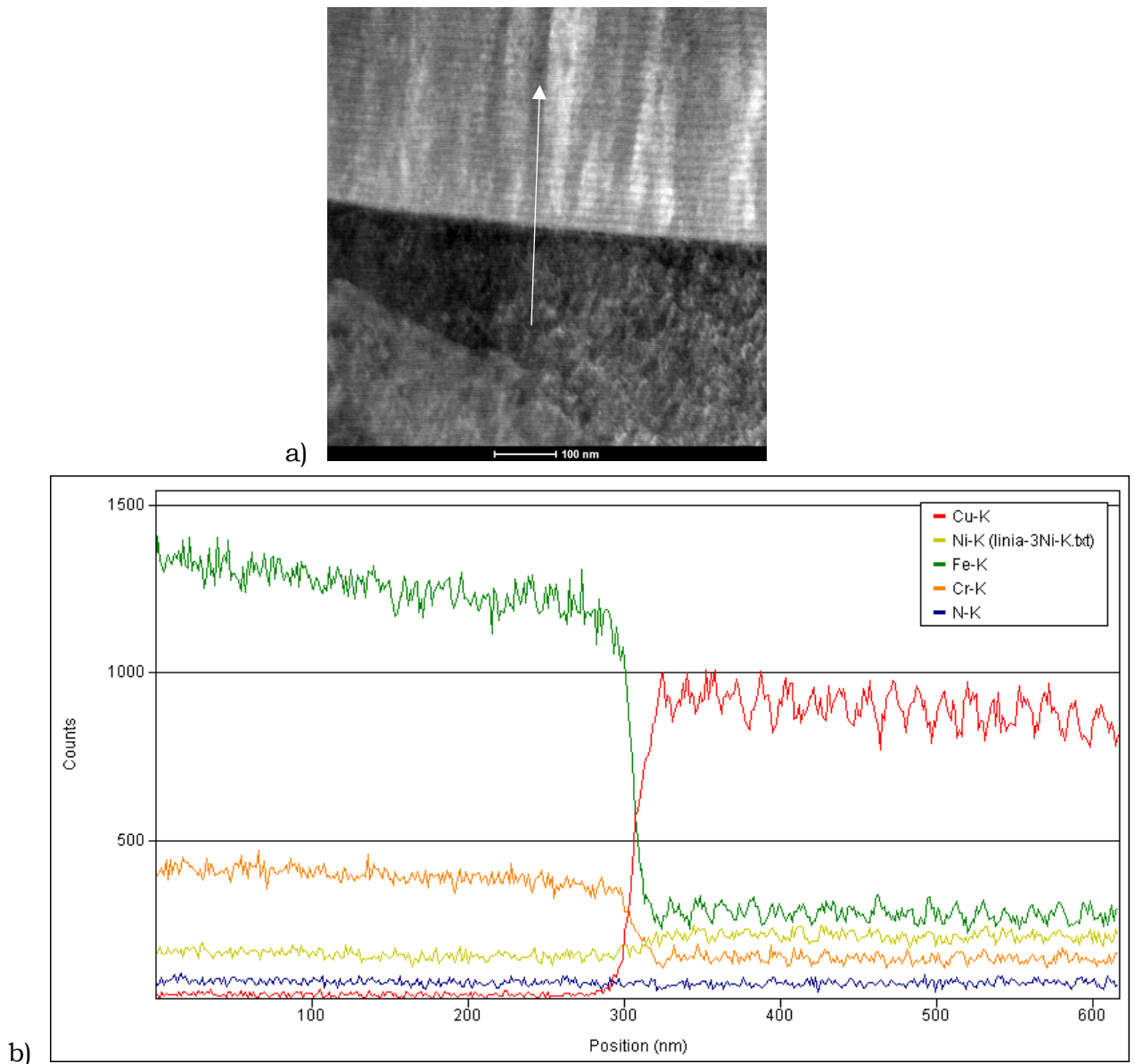
**Rysunek 6.4.** Przekrój poprzeczny powłoki SCo60: a) obraz STEM-HAADF; b) profil rozkładu zawartości pierwiastków wzdłuż zaznaczonej linii (EDS)



b)



**Rysunek 6.5.** Przekrój poprzeczny powłoki SCu250: a) obraz STEM-HAADF; b) profil rozkładu zawartości pierwiastków wzdłuż zaznaczonej linii (EDS)

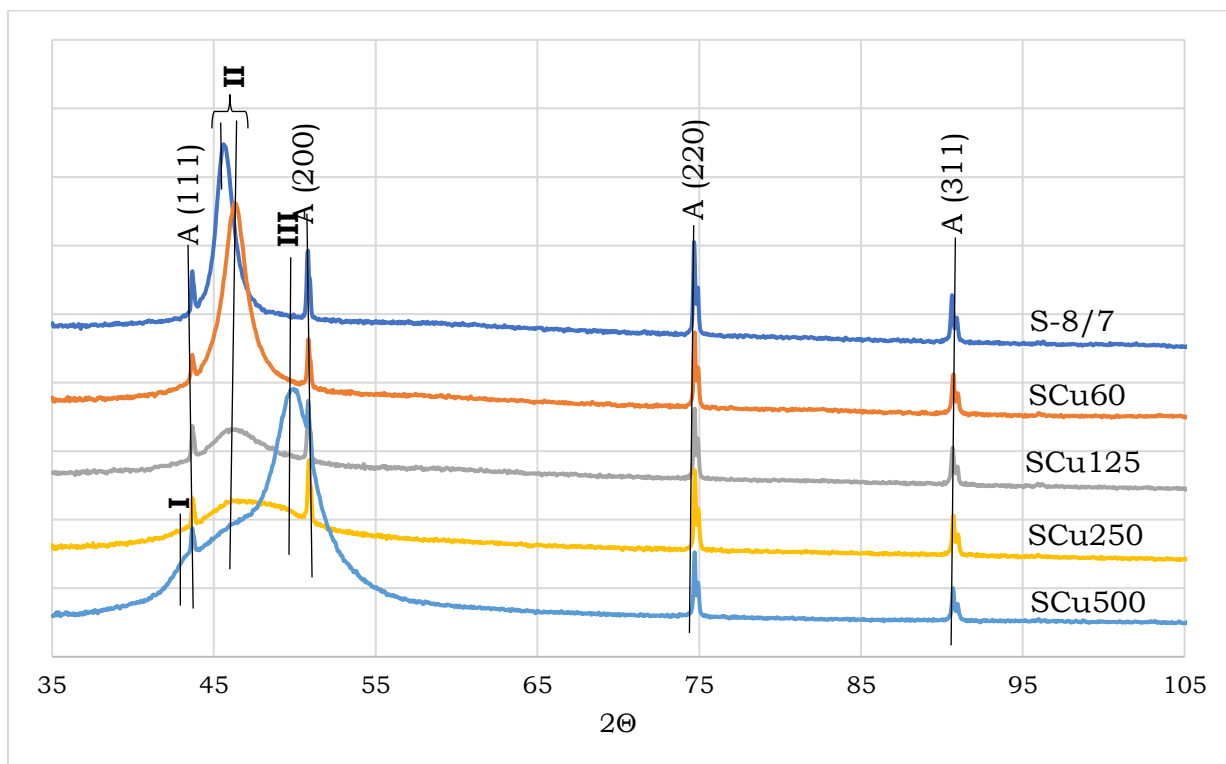


**Rysunek 6.6.** Przekrój poprzeczny powłoki SCo500: a) obraz STEM-HAADF; b) profil rozkładu zawartości pierwiastków wzdłuż zaznaczonej linii (EDS)

Na przekrojach zobrazowanych na **rysunkach 6.4-6.6** zauważalne jest różnicowanie składu chemicznego w obrębie powłok. We wszystkich powłokach zaobserwowano naprzemienne występowanie dwóch rodzajów podwarstw zróżnicowanych przede wszystkim pod względem zawartości miedzi. Jeden rodzaj charakteryzuje się podwyższoną zawartością miedzi i obniżoną zawartością żelaza, niklu i chromu, natomiast drugi – podwyższoną zawartością żelaza, niklu i chromu, natomiast obniżoną zawartością miedzi. Nie zaobserwowano istotnego zróżnicowania zawartości azotu w podwarstwach.

Powstawanie podwarstw o zróżnicowanym składzie chemicznym wynika z obrotów stolika w czasie osadzania powłoki [124, 125]. W czasie procesu rozpylano tarce o różnym składzie chemicznym (stal austenityczna i miedź), co powoduje lokalne różnice w składzie chemicznym wytworzonej plazmy. W czasie osadzania stolik, na którym znajdują się podłoża, wykonuje ruch obrotowy zmieniając cyklicznie pozycję podłoży względem plazmy o różnym składzie chemicznym. W ten sposób w trakcie osadzania powstaje powłoka o budowie wielowarstwowej, w której podwarstwy były zróżnicowane pod względem składu chemicznego. Zachowanie takiej wielowarstwowej budowy po zakończeniu procesu, warunkowane jest ograniczoną wzajemną dyfuzją i/lub rozpuszczalnością pierwiastków tworzących powłokę w temperaturze osadzania. Ten efekt wykorzystany był m.in. w badaniach Formosy i in. [104] do otrzymania powłok wielowarstwowych.

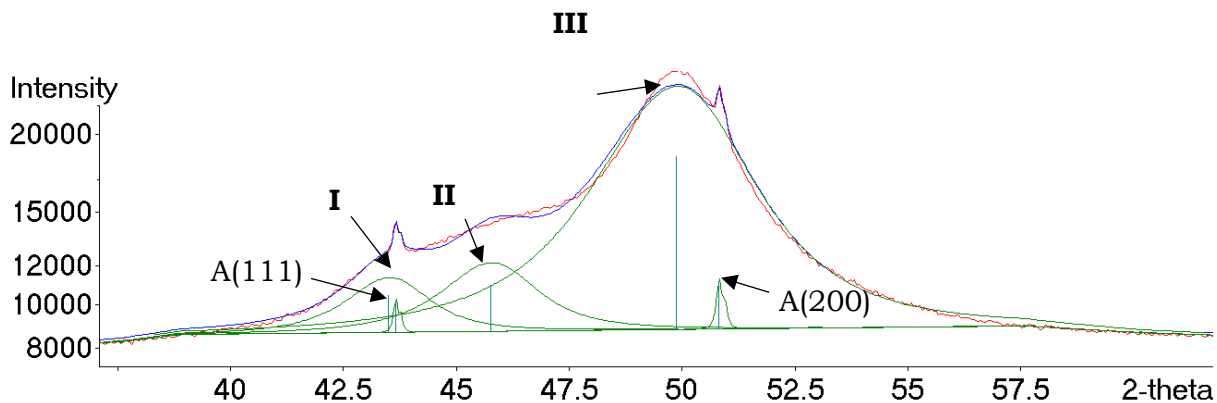
Wykonano dyfrakcje rentgenowskie w geometrii Bragga-Brentano uzyskanych powłok (**rysunek 6.7**). Dekonwolucje tych dyfraktogramów pokazano na **rysunkach 6.8-6.12**, natomiast w **tabeli 6.2** przedstawiono zestawienie zidentyfikowanych refleksów dyfrakcyjnych.



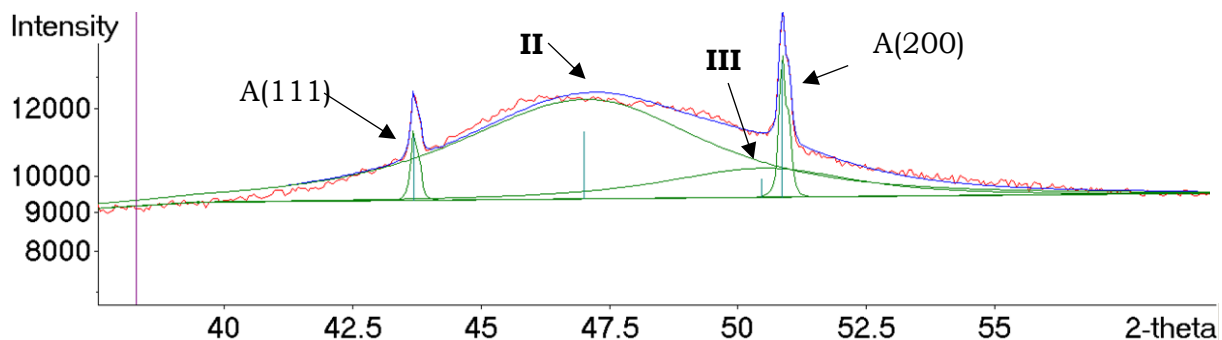
**Rysunek 6.7.** Dyfraktogramy powłok z fazy S z miedzią wytworzonych metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego



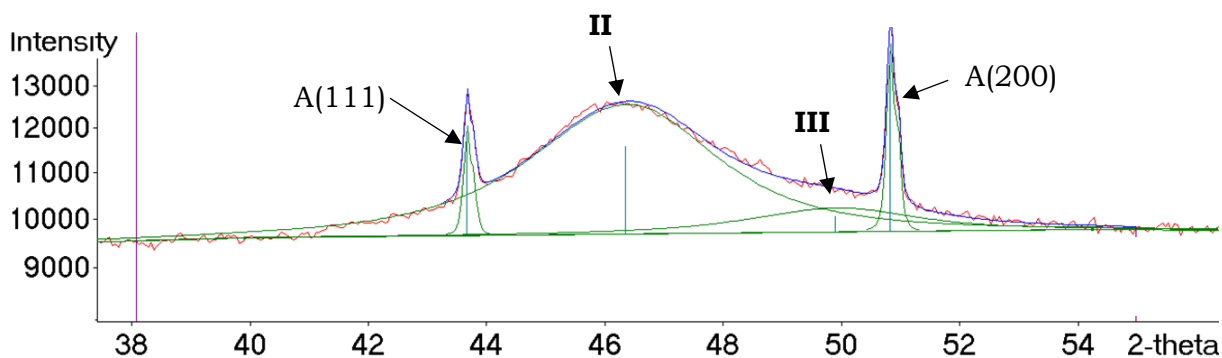
Na dyfraktogramach przedstawionych na **rysunkach 6.7-6.12** w pierwszej kolejności zidentyfikowano refleksy pochodzące od podłoża austenitycznego i oznaczono je literą A. Interpretacja pozostałych refleksów wymaga bardziej wnikliwej analizy, dlatego dla ułatwienia dyskusji oznaczono je jako I, II i III.



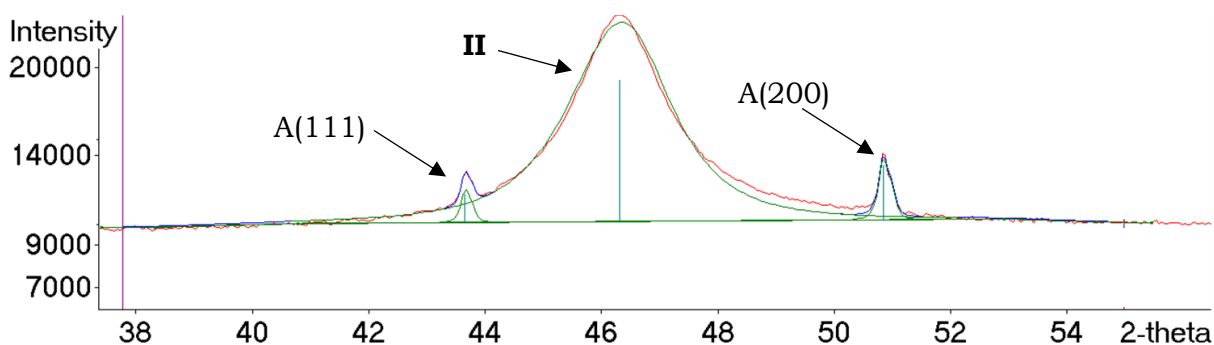
**Rysunek 6.8.** Dekonwolucja dyfraktogramu XRD powłoki SCu500



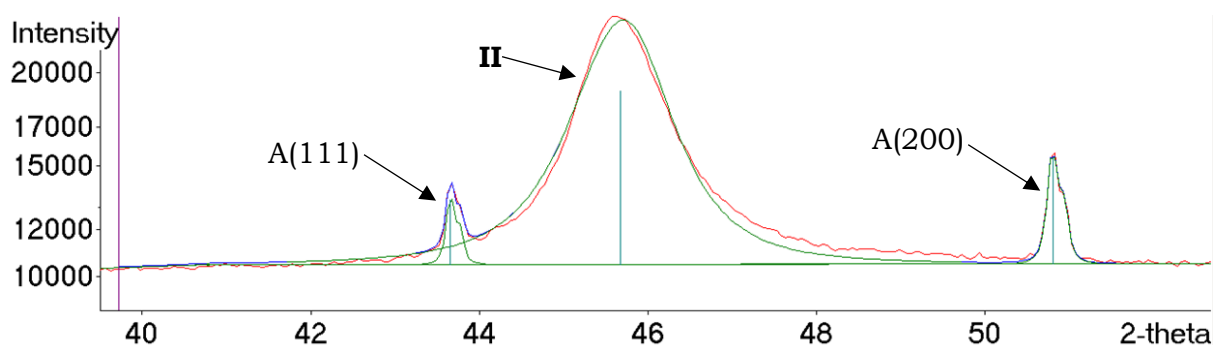
**Rysunek 6.9.** Dekonwolucja dyfraktogramu XRD powłoki SCu250



**Rysunek 6.10.** Dekonwolucja dyfraktogramu XRD powłoki SCu125



**Rysunek 6.11.** Dekonwolucja dyfraktogramu XRD powłoki SCu60



**Rysunek 6.12.** Dekonwolucja dyfraktogramu XRD powłoki S-8/7

**Tabela 6.2.** Wartości kątów  $2\Theta$  [°] refleksów dyfrakcyjnych zidentyfikowanych na dyfraktogramach powłok S-8/7, SCu60, SCu125, SCu250 i SCu500

	S-8/7	SCu60	SCu125	SCu250	SCu500	z bazy danych
<b>I</b>	x	x	x	x	43,50	$2\Theta_{Cu(111)} = 43,47$
<b>A(111)</b>	43,66	43,66	43,66	43,68	43,66	$2\Theta_{A(111)} = 43,58$
<b>II</b>	45,67	46,32	46,35	46,16	45,76	$2\Theta_{S(200)} = \text{zmienny}$
<b>III</b>	x	x	49,89	49,36	49,88	$2\Theta_{Cu(200)} = 50,38$
<b>A(200)</b>	50,80	50,84	50,82	50,86	50,82	$2\Theta_{A(200)} = 50,79$

Pozycje refleksów dyfrakcyjnych fazy S, zwanej także rozszerzonym austenitem, są zawsze przesunięte w kierunku niższych kątów  $2\Theta$  od pozycji refleksów austenitu dla tej samej rodziny płaszczyzn krystalicznych. Wynika to z obecności azotu w pozycji międzywęzłowej, a tym samym z poszerzenia wymiarów komórki elementarnej. Wielkość tego przesunięcia zwykle jest skorelowana z zawartością azotu – im wyższa jest zawartość azotu, tym większe jest poszerzenie komórki elementarnej fazy S, a tym samym niższe położenie katowe refleksu dyfrakcyjnego od fazy S [126]. Refleksy

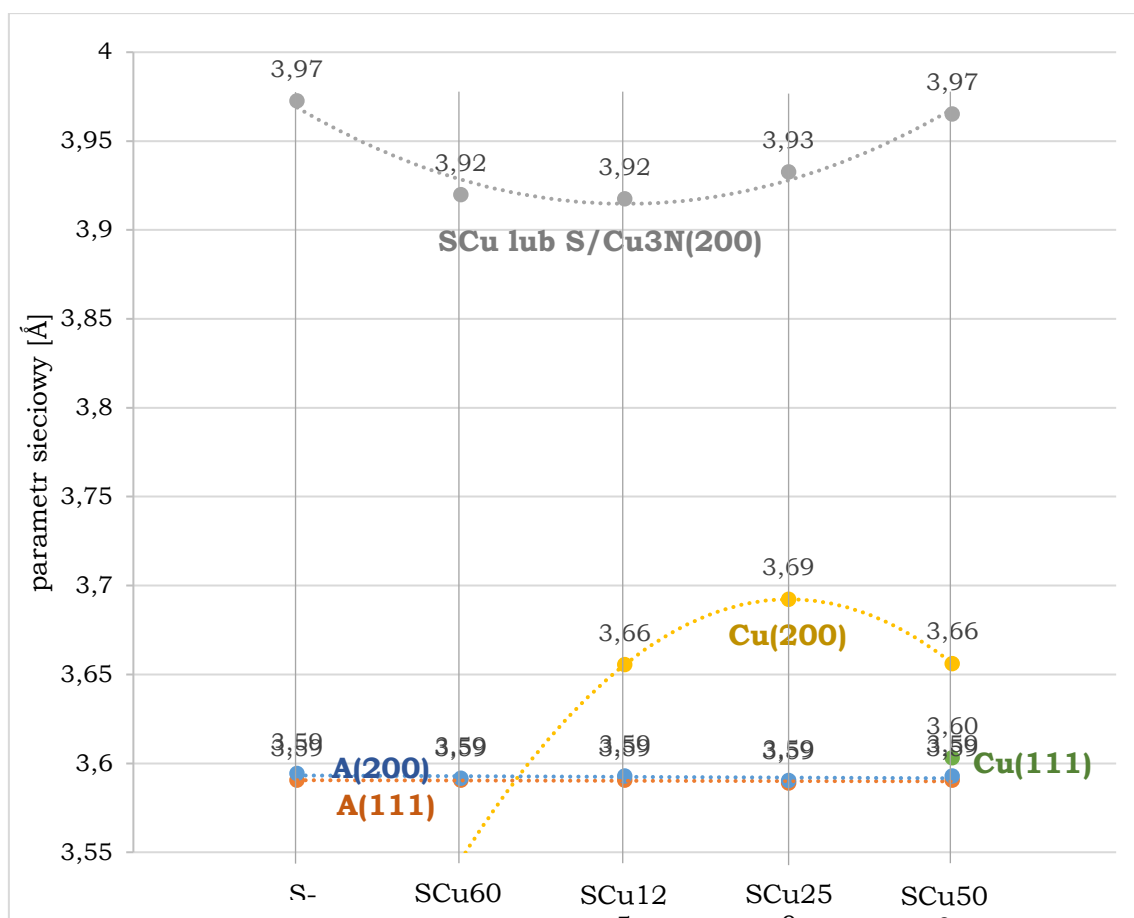
od fazy S charakteryzują się znaczną szerokością połówkową. Charakterystyczny obraz takiego refleksu widoczny jest na dyfraktogramie powłoki S-8/7, który oznaczono jako II (**rysunek 6.12**).

W powłoce SCu60, pomimo stwierdzenia 7,5 % at. Cu w jej składzie chemicznym, nie stwierdzono refleksu dyfrakcyjnego pochodzącego od miedzi. Założono, że w tych warunkach osadzania miedź roztworzyła się w fazie S tworząc fazę zwaną dalej fazą SCu. Faza SCu została zidentyfikowana także w powłokach SCu125, SCu250 i SCu500 i oznaczona na dyfraktogramach również jako II (**rysunki 6.8-6.11**), gdyż jej położenie jest zbliżone do położenia refleksu od fazy S bez miedzi zidentyfikowanej w powłoce S-8/7. Ponieważ we wszystkich powłokach zidentyfikowano tylko jeden refleks od fazy S lub SCu odpowiadający rodzinie płaszczyzn (200), można stwierdzić, że powłoki te charakteryzuje silna tekstura. Dodatkowo stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości miedzi mikrostruktura fazy SCu jest bardziej drobnokrystaliczna, o czym świadczy zwiększenie szerokości połówkowej refleksów od fazy SCu w powłokach, gdzie natężenie prądu wyładowania na tarczy z miedzi wynosiło 125, 250 i 500 mA. W powłoce o najwyższej zawartości miedzi zidentyfikowano także refleksy odpowiadające czystej miedzi (refleks I i III; **rysunki 6.8 i 6.9**). Niewielkie refleksy są także widoczne na dyfraktogramach powłok osadzanych przy natężeniu prądu wyładowania na tarczy miedzianej 125 i 250 mA (refleks III).

Brak widocznego refleksu dyfrakcyjnego od miedzi na dyfraktogramie powłoki SCu60 jest dość zaskakującą obserwacją (**rysunek 6.11**). Wskazuje on na to, że miedź może roztwarzać się w fazie S w znacznych ilościach. W stalach austenitycznych zawierających od 2,5 do 5,5 % mas. Cu widoczne są zazwyczaj wydzielienia miedzi [29, 79–81]. Można się więc było spodziewać, że rozpuszczalność miedzi w fazie S może być na podobnym poziomie. Refleksy dyfrakcyjne od miedzi jednak widoczne są dopiero w powłoce SCu125, a nie są widoczne z powłoce SCu60, co może wskazywać, że rozpuszczalność miedzi w fazie S otrzymanej na drodze rozpylania magnetronowego prawdopodobnie zawiera się w przedziale pomiędzy zawartościami miedzi w tych próbkach, tj. między 7,5% at. a 17,3% at.

W przypadku powłok SCu60, SCu125, SCu250 oraz SCu500, gdzie prawdopodobnie faza S jest wzbogacona w miedź, parametr sieciowy fazy SCu jest mniejszy niż parametr sieciowy fazy S w powłoce S-8/7. Obserwacja ta może wskazywać na to, że obecność roztworzonej miedzi w fazie S skutkuje zmniejszeniem jej parametru sieciowego, choć promień atomowy miedzi jest porównywalny lub większy niż promienie atomowe pozostałych pierwiastków metalicznych. Zmniejszenie parametru sieciowego może być także związane ze zmniejszonym względnym udziałem azotu. Na

**rysunku 6.13** przedstawiono obliczone na podstawie wartości z **tabeli 6.2** parametry sieciowe zidentyfikowanych faz.



**Rysunek 6.13.** Parametry sieciowe dla faz zidentyfikowanych po dekonwolucji dyfraktogramów rentgenowskich powłok (linie ilustrują zmienność tylko w sposób wizualny i nie mają znaczenia statystycznego).

Zróznicowanie składu chemicznego poszczególnych podwarstw, a w szczególności zmienna zawartość miedzi, mogłoby wskazywać także na zróżnicowany skład fazowy. Według pracy Xiao [127] rozpylanie miedzi w atmosferze azotu skutkuje powstaniem azotku  $\text{Cu}_3\text{N}$ . W toku przeprowadzonych badań przeanalizowano więc hipotezę, że zróżnicowanie składu chemicznego jest powiązane ze zróżnicowaniem składu fazowego, a dokładniej naprzemiennego osadzenia podwarstw z fazy S (bez roztworzonej miedzi lub z niewielką jej ilością) i  $\text{Cu}_3\text{N}$ .

Azotek miedzi  $\text{Cu}_3\text{N}$  jest niestabilny termicznie, jednakże temperatura jego rozpadu na miedź i azot jest tematem dyskusyjnym. Z doniesień literaturowych wynika, że może ona się zawierać w przedziale od  $100^\circ\text{C}$  do  $450^\circ\text{C}$  [128]. Stabilność  $\text{Cu}_3\text{N}$ ,

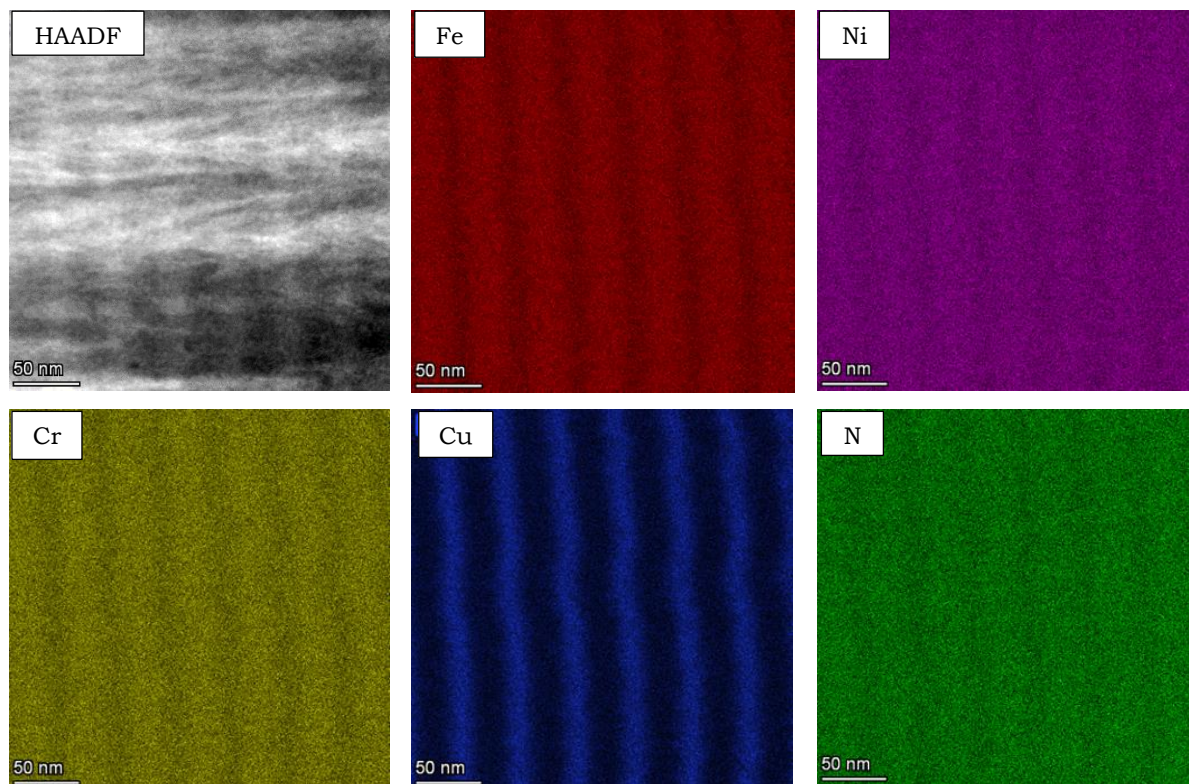
pomimo wysokiej temperatury osadzania (350°C), mogłaby być spowodowana wzrostem epitaksjalnym warstw. Takie podejście odnotowano już w literaturze dla innych wielowarstwowych struktur azotkowych [129], oraz wykazano także tendencję  $\text{Cu}_3\text{N}$  do wzrostu epitaksjalnego [130].

Wzajemny wzrost epitaksjalny fazy S i azotku miedzi uzasadniałby brak widocznego refleksu dyfrakcyjnego charakterystycznego dla azotku  $\text{Cu}_3\text{N}$ . Azotek  $\text{Cu}_3\text{N}$  krystalizuje w układzie regularnym typu anty- $\text{ReO}_3$ , a jego parametr sieciowy wynosi 3,82 Å. Parametr sieciowy fazy SCu zmierzony na podstawie uzyskanych refleksów dyfrakcyjny XRD mieści się w zakresie od 3,92 Å do 3,97 Å, zatem różnica parametrów sieciowych uzyskanych faz SCu oraz azotku  $\text{Cu}_3\text{N}$  mieści się w zakresie między 2,6% a 3,8%. Według kryterium Franka i Van der Merwe maksymalna różnica parametru sieciowego pomiędzy rosnącymi na sobie warstwami, wymagana do umożliwienia wzrostu epitaksjalnego, wynosi 9 % [131], co uprawdopodobniałoby hipotezę o występowaniu fazy SCu i  $\text{Cu}_3\text{N}$ . Zmniejszenie parametru sieciowego fazy SCu w porównaniu do fazy S (**rysunek 6.13**) w powłokach SCu60, SCu125 i SCu250 – gdzie wolna miedź występowała w ograniczonych ilościach, także mogłoby wskazywać na jej prawidłowość. Wzrost epitaksjalny  $\text{Cu}_3\text{N}$  na fazie SCu skutkowałby ustaleniem superpozycji parametrów sieciowych fazy S i  $\text{Cu}_3\text{N}$ . W takim układzie faza S poddana byłaby naprężeniom ściskającym, a  $\text{Cu}_3\text{N}$  – naprężeniom rozciągającym. W efekcie naprzemienny wzrost epitaksjalny obu warstw mógłby spowodować, że refleks oznaczony jako II na dyfraktogramach próbek (**rysunki 6.7–6.12**) jest superpozycją refleksów od faz SCu i  $\text{Cu}_3\text{N}$ .

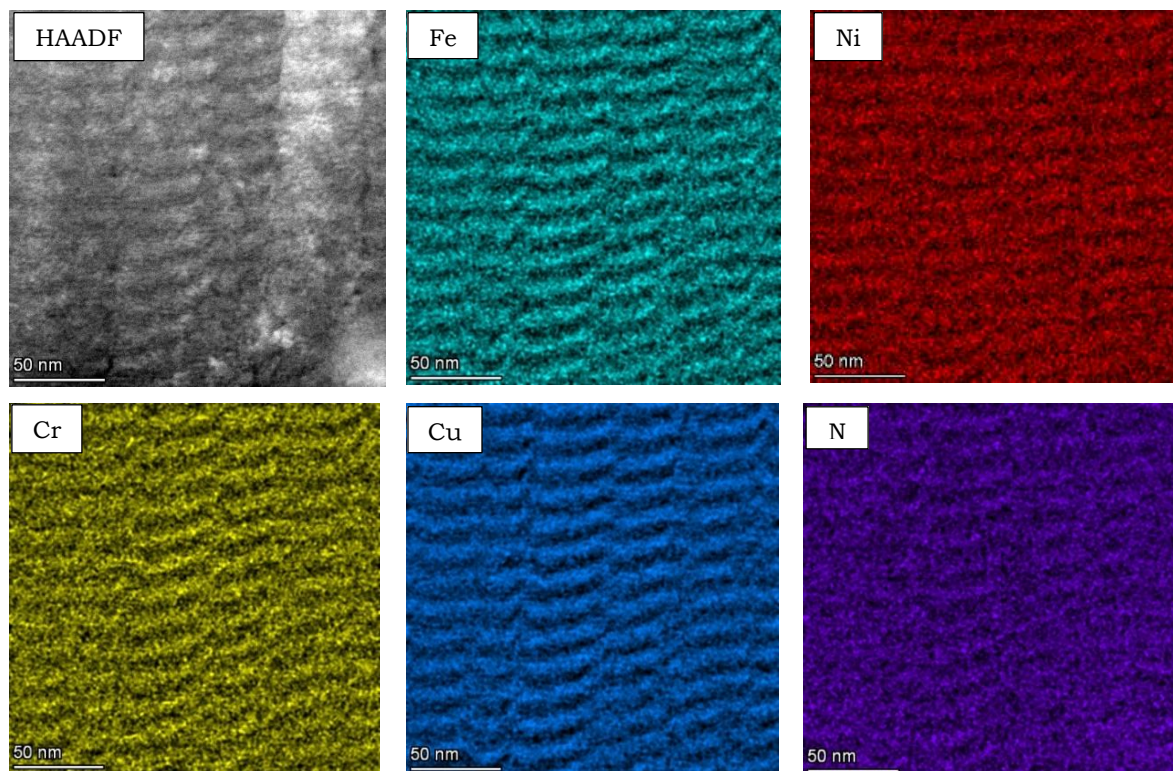
Jednakże, aby powstanie  $\text{Cu}_3\text{N}$  w wytworzonych powłokach było możliwe, konieczne jest uzyskanie odpowiednich proporcji miedzi do azotu. Do wytworzenia  $\text{Cu}_3\text{N}$  wymagane byłoby, aby powłoka w swoim składzie zawierała co najmniej trzykrotnie więcej miedzi niż azotu. Oznacza to, że do całkowitego związania miedzi w powłokach Cu60, Cu125, Cu250 oraz Cu500 (bazując na danych przedstawionych w **tabeli 6.1**), przy założeniu braku rozpuszczalności miedzi w fazie S, potrzeba by odpowiednio 2,5, 5,77, 11,97 i 17,03 %at. azotu. Oczywiście zakładając pewną rozpuszczalność miedzi w fazie S, ta ilość azotu potrzebna do związania nadmiarowej miedzi w azotek byłaby odpowiednio mniejsza. Niemniej jednak odnosząc te wartości do danych dotyczących wyznaczonej zawartości azotu w powłokach (**tabela 6.1**), całkowite związanie miedzi możliwe byłoby tylko w przypadku powłok Cu60, Cu125 i Cu250. Konsekwencją wiązania azotu przez miedź byłoby znaczące obniżanie zawartości azotu w fazie S (SCu) wraz ze wzrostem zawartości miedzi w powłoce. Ponadto w świetle koncepcji

o naprzemiennym epitaksjalnym wzroście fazy SCu i azotku  $\text{Cu}_3\text{N}$ , obecność wolnej miedzi w powłokach byłaby efektem niewystarczającej ilości azotu do jej związania w azotek. Pojawienie się znacznych ilości niezwiązanej miedzi w powłoce SCu500, spowodowałoby zaburzenie wzrostu epitaksjalnego obu faz i w konsekwencji nieustabilizowany azotek rozłożyłby się do wolnej miedzi i azotu, który oddyfundowałby do fazy SCu, efektem czego może być porowata struktura obserwowana w tych powłokach (**rysunek 6.1**). Brak współlistnienia obu faz (SCu i  $\text{Cu}_3\text{N}$ ) i ich koherencji, uzasadniałby przesunięcie pozycji refleksu II do pozycji takiej jak w powłoce S-8/7 (**rysunek 6.13**).

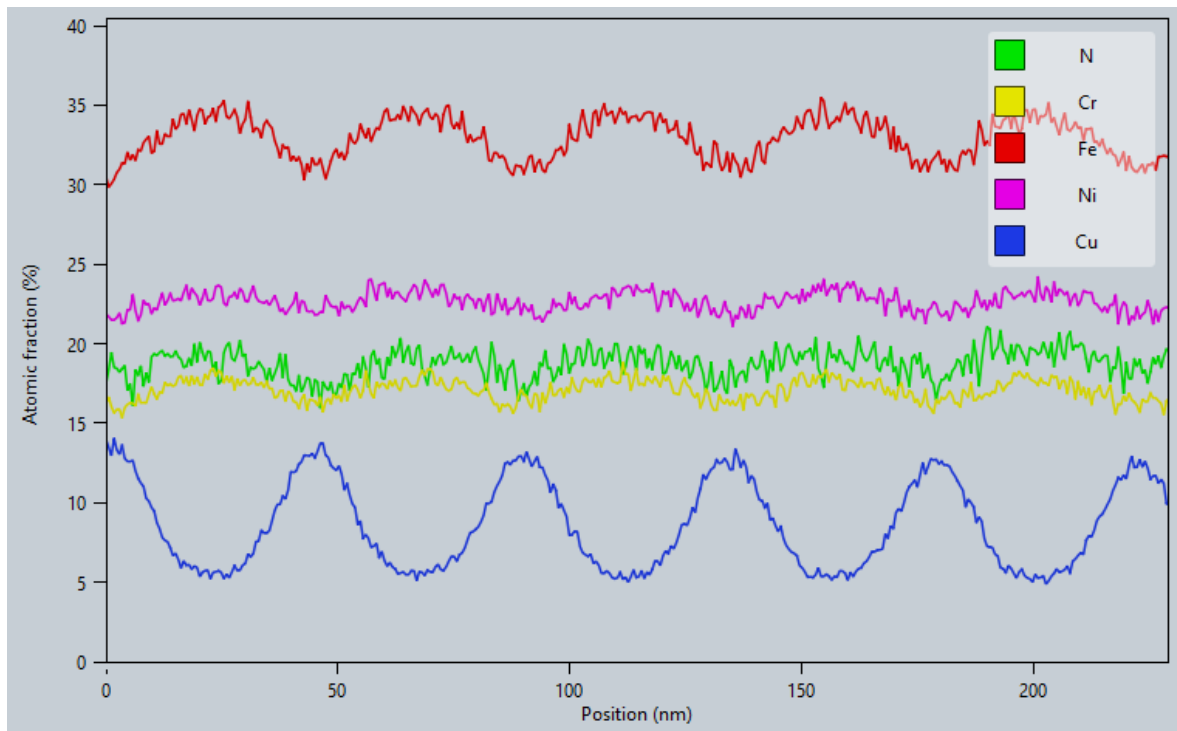
W celu potwierdzenia hipotezy o wzajemnym naprzemiennym wzroście epitaksjalnym warstw z fazy SCu oraz  $\text{Cu}_3\text{N}$ , wykonano badania na mikroskopie wysokorozdzielczym Tecnai G2 FEG. Mapy rozkładu pierwiastków dla wybranych powłok SCu60 i SCu500 (**rysunki 6.14 i 6.15**) potwierdziły wcześniejsze obserwacje o zróżnicowanym składzie chemicznym podwarstw w badanych powłokach. Szczegółowych informacji o rozmieszczeniu pierwiastków dostarczyły natomiast badania profili rozkładu pierwiastków przedstawione na **rysunkach 6.16 i 6.17**. Wykazały one gradientową zmianę zawartości poszczególnych pierwiastków w obrębie podwarstw. Gradientowość taka była również obserwowana w poprzednich badaniach (**rysunki 6.4b, 6.5b i 6.6b**), jednakże założono, że może ona być efektem wielkości plamki oraz sposobu skanowania, w którym wiązka elektronowa skierowana jest pod kątem do badanej powierzchni – charakterystycznym dla badań realizowanym z użyciem mikroskopu Philips CM20. Jednakże badania na mikroskopie wysokorozdzielczym wskazują na roztworowy charakter uzyskanych podwarstw. W przypadku próbki SCu60 podwarstwy te charakteryzuje bardzo duża równomierność składu chemicznego w ich obrębie. Zawartość miedzi zmienia się w przedziale od ok. 5 do ok. 14 %at., co średnio daje nieco zawyżone wartości w odniesieniu do danych przedstawionych w **tabeli 6.1**. Niemniej jednak uzyskane profile rozkładu pierwiastków wskazują, że cyklicznie występują obszary o podwyższonej zawartości miedzi, natomiast zawartość azotu i innych pierwiastków stopowych zmienia się tylko w małym stopniu w obszarze tych podwarstw. Warstwy uwidocznione dla powłoki SCu500 charakteryzuje większa nierównomierność zarówno od strony ich ciągłości (**rysunek 6.15**) jak i składu chemicznego (**rysunek 6.17**). Uzyskane profile składu chemicznego nie potwierdzają koncepcji wzajemnego epitaksjalnego wzrostu warstw z fazy SCu i  $\text{Cu}_3\text{N}$ . Natomiast wskazują na ograniczoną wzajemną dyfuzję pierwiastków pomimo wysokiej temperatury osadzania.



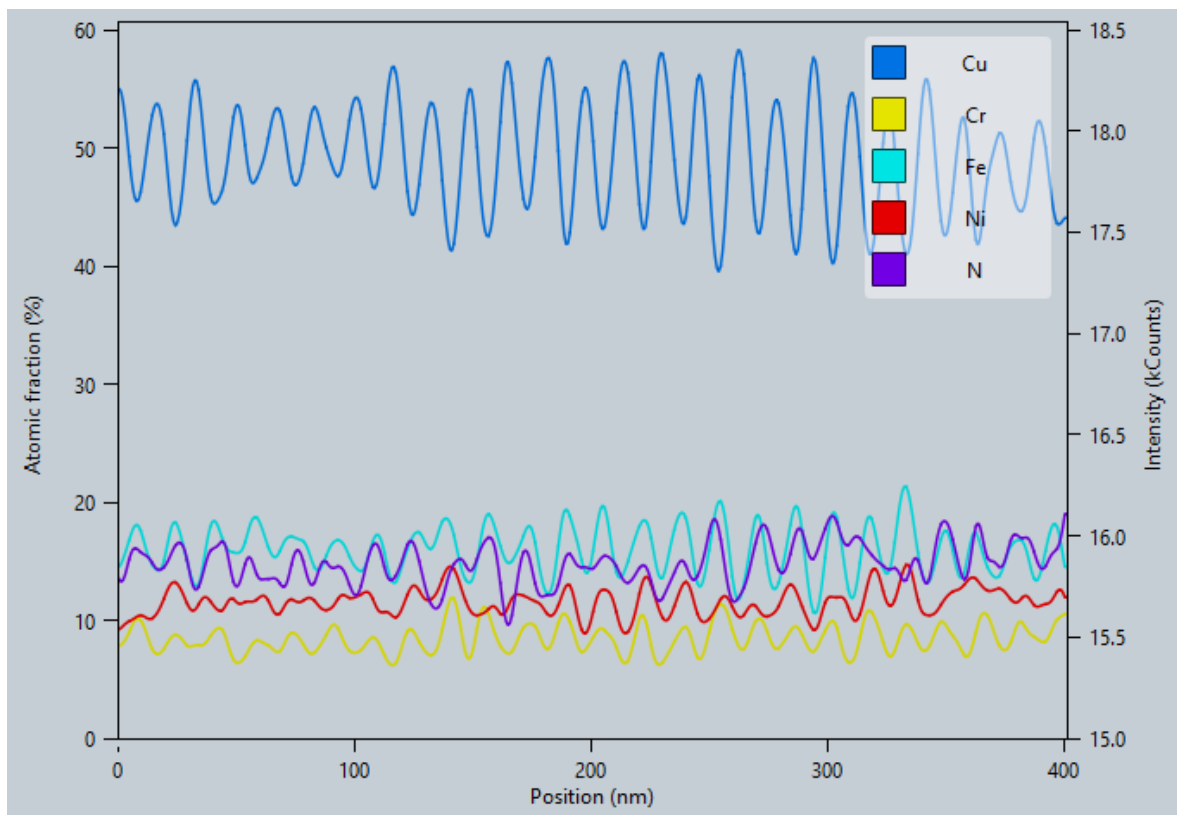
**Rysunek 6.14.** Mapy rozkładu pierwiastków dla przekroju poprzecznego powłoki S<sub>Cu</sub>60 (HREM)



**Rysunek 6.15.** Mapy rozkładu pierwiastków dla przekroju poprzecznego powłoki S<sub>Cu</sub>500 (HREM)



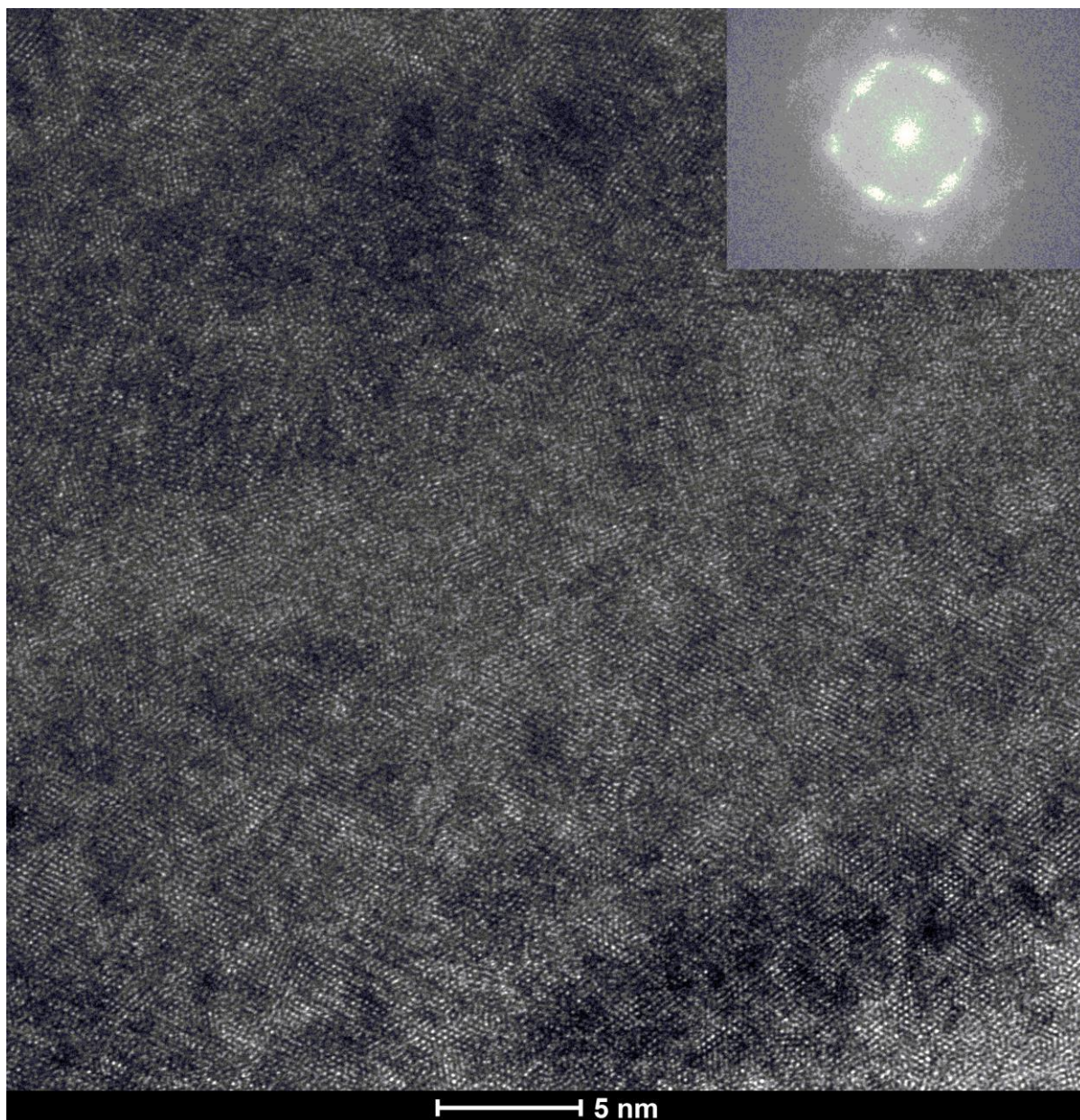
**Rysunek 6.16.** Profil rozkładu pierwiastków powłoki SCu60 (HREM, EDS)



**Rysunek 6.17.** Profil rozkładu pierwiastków powłoki SCu50 (HREM, EDS)



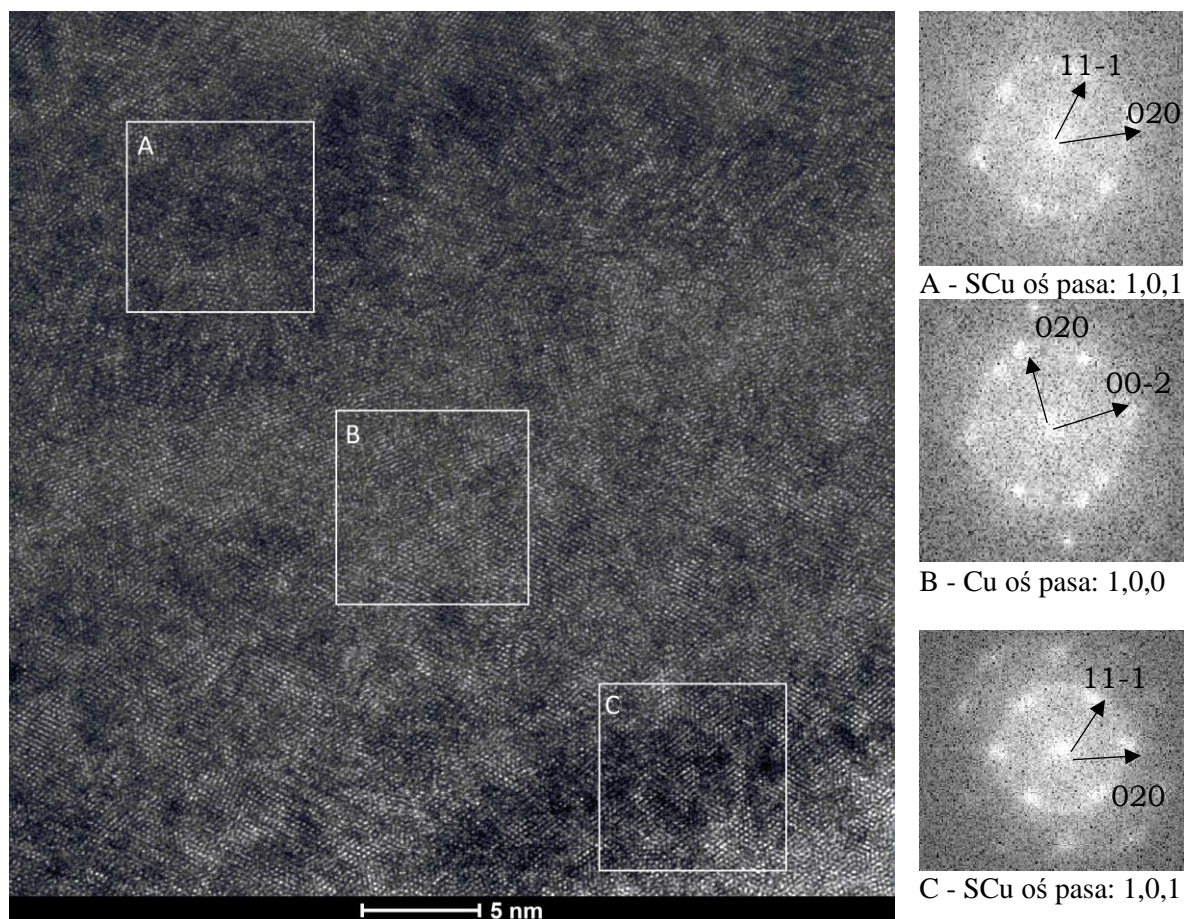
W celu dokładniejszej analizy składu fazowego uzyskanych powłok, wykonano także obraz wysokorozdzielczy przekrojów poprzecznych powłok SCu60 i SCu500 wraz z dyfrakcją elektronową (**rysunki 6.18 – 6.21**).



**Rysunek 6.18.** Obraz wysokorozdzielczy przekroju poprzecznego powłoki SCu60 wraz z dyfrakcją elektronową (HREM)

Dyfrakcja elektronowa powłoki SCu60 (**rysunek 6.18**) jest trudna do interpretacji ze względu na dużą liczbę rozmytych refleksów, wskazującą na strukturę wielofazową o drobnokrystalicznej mikrostrukturze. Ponadto profil rozkładu pierwiastków (**rysunek 6.16**) wskazuje na budowę wielowarstwową z gradientową zmianą składu

chemicznego. Występowanie zróżnicowania składu chemicznego może być powiązane ze zróżnicowaniem składu fazowego. Dlatego ze względu na tę warstwową budowę, interpretacja dyfrakcji elektronowej musiała zostać dokonana także po uwzględnieniu obecności podwarstw. Dyfrakcje elektronowe zostały wykonane zatem na mniejszych obszarach odpowiadających pojedynczym podwarstwom. Zostały one przedstawione na **rysunku 6.19**.

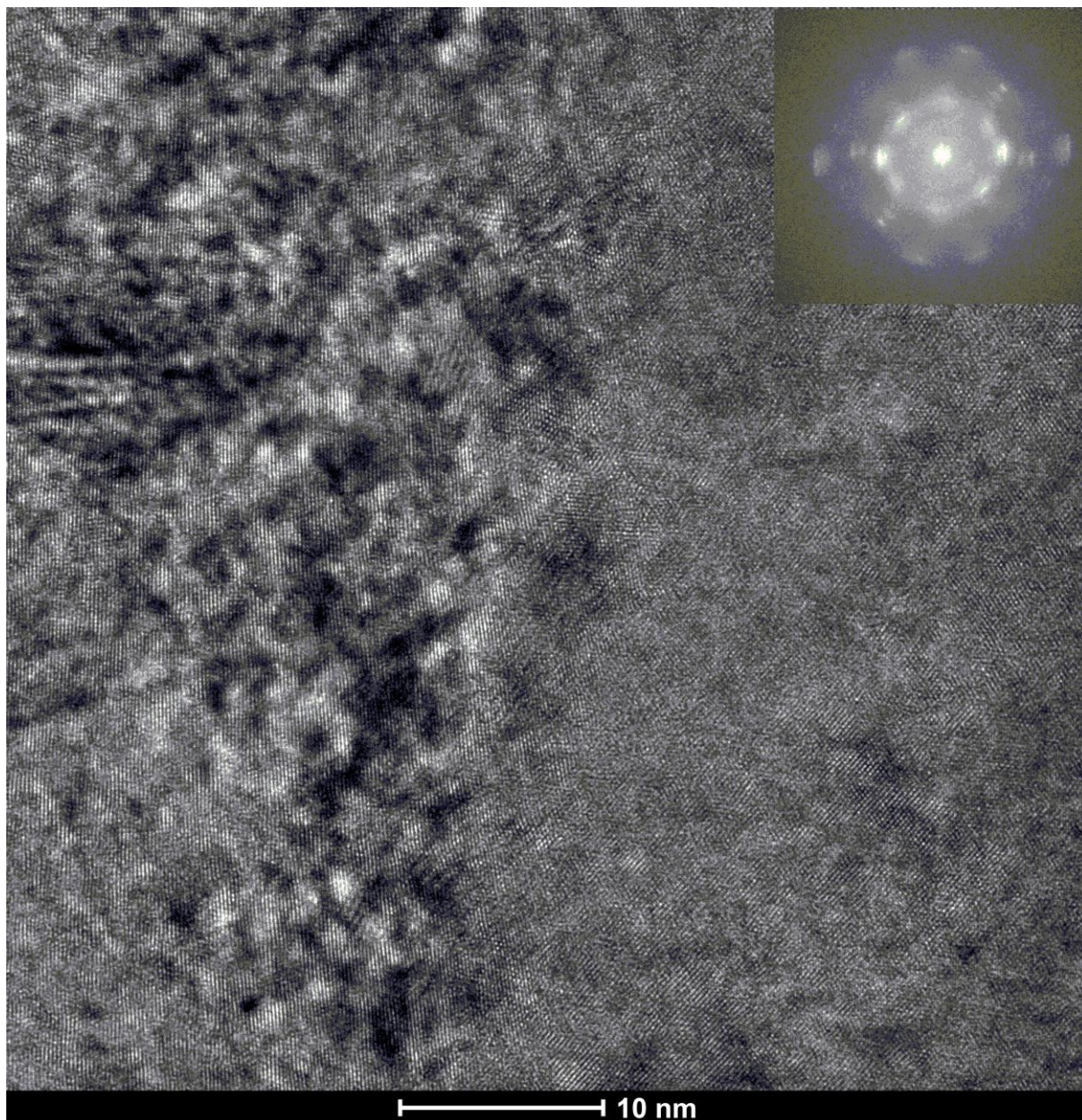


**Rysunek 6.19.** Obraz wysokorozdzielczy (HREM) przekroju poprzecznego powłoki S<sub>Cu</sub>60 wraz z dyfrakcją elektronową poszczególnych warstw: A – faza S<sub>Cu</sub> (parametr sieciowy równy 3,89 Å); B – Cu (parametr sieciowy równy 3,67 Å); C – faza S<sub>Cu</sub> (parametr sieciowy równy 3,89 Å)

W powłoce S<sub>Cu</sub>60 (**rysunek 6.19**) stwierdza się głównie obecność fazy S<sub>Cu</sub> wzbogaconej o miedź – oraz pasma drobnych (ledwo zauważalnych na dyfrakcji elektronowej) wydzieleni miedzi. Wydzielenia miedzi nie są widoczne na dyfrakcji XRD ze względu na bardzo małe rozmiary. Należy również zwrócić uwagę, że kolejne podwarstwy fazy S mają tę samą orientację, jednak są skręcone względem siebie o kąt

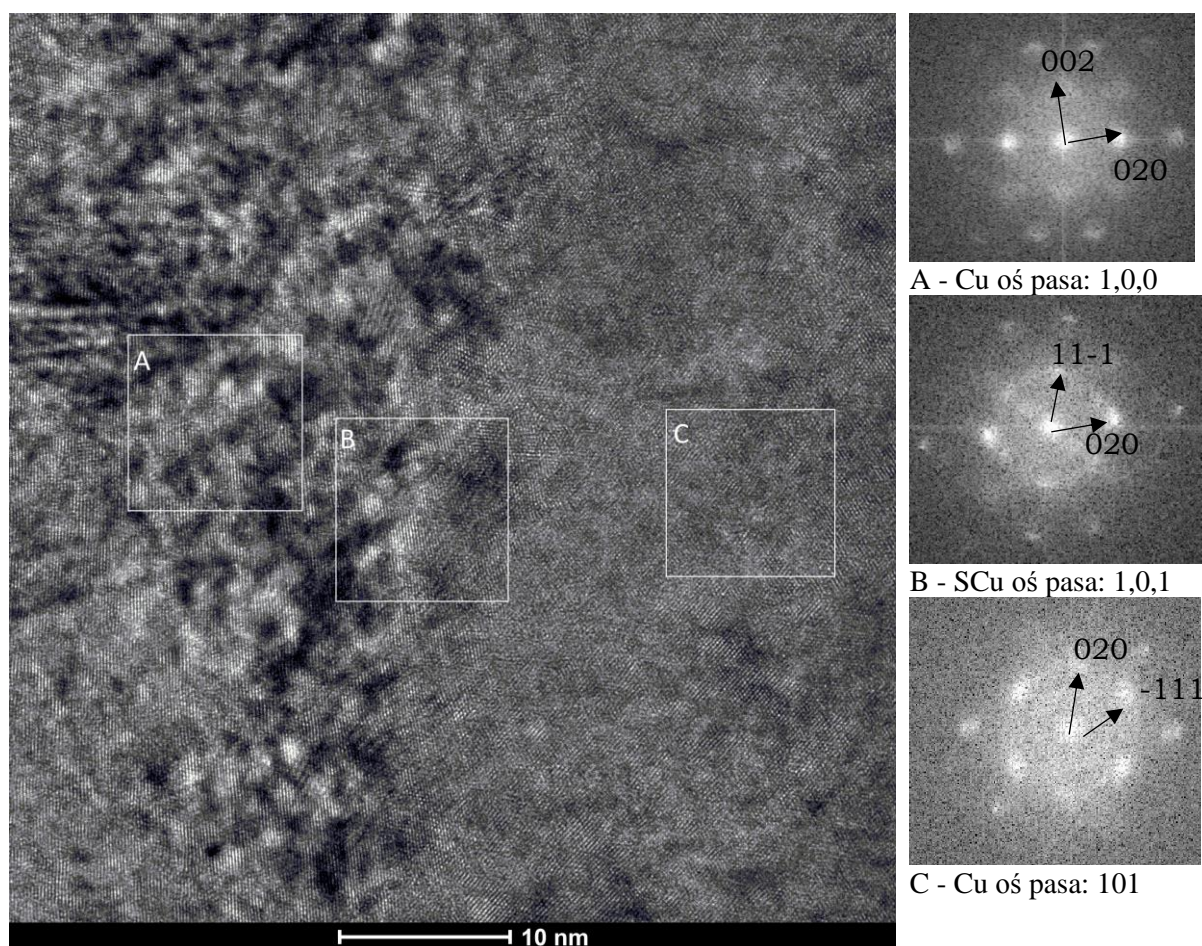
8°. Może to być efektem relaksacji naprężeń wynikających z wykrystalizowania miedzi z fazy SCu przy jej lokalnym przesyconiu.

W powłoce SCu500 także stwierdzono pasmową segregację pierwiastków (**rysunki 6.5 i 6.17**). Warstwy są jednak cieńsze i nie tak regularne jak w powłoce SCu60. Podobnie jak w przypadku powłoki SCu60, w powłoce SCu500 dyfrakcja elektronowa jest trudna do interpretacji (**rysunek 6.20**), dlatego rozwiązano ją z podziałem na poszczególne podwarstwy (**rysunek 6.21**).



**Rysunek 6.20.** Obraz wysokorozdzielczy przekroju poprzecznego powłoki SCu500 wraz z dyfrakcją elektronową (HREM)

Analizując dyfrakcję elektronową TEM powłoki SCu500, ze względu na znacznie wyższą ilość miedzi w powłoce, stwierdza się głównie ziarna miedzi ułożone w różnych orientacjach krystalograficznych (**rysunek 6.21**), co potwierdza także dyfraktoqram XRD (**rysunek 6.7 i 6.8**). Pomiedzy dwiema podwarstwami/pasmami wydzielen miedzi o różnych orientacjach stwierdzono także refleksy pochodzące od fazy S wzbogaconej w miedź. Natomiast nie można wykluczyć, że w obszarze zdominowanym przez miedź nie ma również fazy SCu, gdyż pozycja plamek dyfrakcyjnych jest zbliżona i są one bardzo rozmyte. Zarówno z badań dyfrakcji elektronowej jak i profili rozkładu pierwiastków w powłoce SCu500, wynika, że miedź metaliczna nie występuje w postaci ciągłych warstewek, są to raczej pasma wydzielen miedzi w obecności fazy SCu.



**Rysunek 6.21.** Obraz wysokorozdzielczy (HREM) przekroju poprzecznego powłoki SCu500 wraz z dyfrakcją elektronową poszczególnych warstw: a – Cu (parametr sieciowy równy 3,67 Å); B – faza SCu (parametr sieciowy równy 3,92 Å); C – Cu (parametr sieciowy równy 3,65 Å)

Przeprowadzone badania wskazują, że powłoki składają się z fazy S wzbogaconej w miedź oraz pasm metalicznej miedzi. Ilość metalicznej miedzi zależy od podaży miedzi w procesie osadzania powłok. Faza S charakteryzuje się ograniczoną rozpuszczalnością miedzi, na co wskazuje obecność refleksów pochodzących od metalicznej miedzi na dyfraktogramach rentgenowskich powłok SCu125, SCu250 oraz SCu500 (**rysunki 6.8 - 6.10**) oraz badania przeprowadzone metodą dyfrakcji elektronowej dla powłoki SCu60 (**rysunek 6.19**). Ponadto faza S wzbogacona o miedź w pozycjach węzłowych charakteryzuje się niższym parametrem sieciowym niż bez dodatku miedzi – w granicach od 3,89 do 3,92 nm - co potwierdzają, zarówno badania dyfrakcji rentgenowskiej jak i elektronowej (**rysunki 6.13, 6.19 i 6.21**). Natomiast należy zauważyć, że fazę SCu cechuje szeroki zakres stężeń pierwiastków składowych (zwłaszcza Cu). Rozpuszczalność miedzi w fazie SCu jest znacznie wyższa niż w samej stali austenicznej, gdzie przy zawartości miedzi 2,5 do 5,5 % mas. Cu (tj. od ~3,3 do ~6,9% at.), widoczne są zazwyczaj jej wydzielenia [29, 79–81]. Mogłoby to sugerować, że obecność azotu w austenicie skutkuje zwiększeniem rozpuszczalności miedzi w takim układzie. Ponadto fazę tę cechuje niska wzajemna dyfuzja jej pierwiastków metalicznych (Fe, Ni, Cr, Cu) w temperaturze osadzania powłok, tj. 350°C, co spowodowało, że pasmowe zróżnicowanie składu chemicznego wywołane obrotami stolika i nierównomiernym składem plazmy w komorze nie uległo wyrównaniu na drodze dyfuzji.

Ponieważ nie znaleziono w literaturze badań, które mogłyby wyjaśnić to zjawisko, podjęto działania w kierunku obliczeń termodynamicznych dla analizowanych roztworów. Biorąc pod uwagę, że uzyskany roztwór jest układem pięcioskładnikowym, o znaczącym udziale Fe, Cr, Ni, Cu i N, przyjęto założenie, że taki roztwór może spełniać kryteria parametrów termodynamicznych dla fazy wysokoentropowej [132]. W fazach tych zwiększająca się liczba pierwiastków w roztworze skutkuje ustabilizowaniem go poprzez podwyższenie entropii. Na korzyść koncepcji potraktowania fazy SCu jako stopu wysokoentropowego przemawia także trudność interpretacyjna dyfrakcji elektronowych uzyskanych powłok, będąca nie tylko wynikiem występowania wielu warstw, ale także licznych defektów, będących charakterystyczną cechą stopów wysokoentropowych. Także poszerzenia refleksów dyfrakcyjnych na dyfrakcji XRD mogą świadczyć o zniekształceniu powstałej sieci, które jest charakterystyczne dla stopów wysokoentropowych [133]. Ponadto natura samej fazy S nie jest do końca jasna. Faza S została odkryta długo przed wyróżnieniem stopów wysokoentropowych. Pierwsze wzmianki o nich, także tych zawierających azot, pojawiły się w roku 2004 [134, 135]. Dlatego też, pomimo że tworzenie się roztworu o zawartości azotu znacznie

przekraczającej jego rozpuszczalność w austenicie było trudne do wyjaśnienia, faza S nie miała szansy zostać zakwalifikowana do tej grupy.

Definicja stopów wysokoentropowych nie jest jednoznacznie określona. Definicja oparta na składzie chemicznym zakłada, że w stopie musi znajdować się co najmniej 5 pierwiastków o zawartościach najlepiej równoatomowych lub, rozszerzając tę definicję, o zawartościach od 5% do 35%at. [132]. Kryterium to nie zakłada jednak konieczności występowania jednofazowego roztworu. Kolejna definicja zakłada określone wartości entropii dla stopów wysokoentropowych ( $\Delta S > 1,61R$ ) i średnioentropowych ( $0,69R < \Delta S < 1,61R$ ), gdzie R to stała gazowa ( $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ). Kryteria te odnoszą się bezpośrednio do entropii stopów równoatomowych zawierających 5 pierwiastków i 2 pierwiastki [133].

Definicje te, mimo że początkowo stanowiły dla naukowców inspirację zachęcającą do tworzenia nowych stopów, które wymykają się ze schematycznego metaloznawstwa opierającego się na modyfikacjach układów dwu- i trójskładnikowych, są dość umowne i nie są wystarczające dla sklasyfikowania nowej generacji stopów. Rozsądną definicją stopów wysokoentropowych wydaje się wieloskładnikowy roztwór stały, w którym wysoka entropia i niska entalpia mieszania stabilizują roztwór i zapobiegają tworzeniu związków lub faz międzymetalicznych, prowadząc do nowych, często zaskakujących właściwości stopu.

**Tabela 6.3.** Zakresy wartości parametrów empirycznych i wytycznych projektowych dla formowania roztworów stałych wysokoentropowych

parametr	zakres wartości	odnośnik
entropia $\Delta S_{\text{mix}}$	maksymalizowany	[124]
entalpia mieszania $\Delta H_{\text{mix}}$	$-10\text{kJ/mol} < \Delta H_{\text{mix}} < 5\text{kJ/mol}$	[136]
parameter $\Omega$	$\geq 1,1$	[124]
parametr reprezentujący różnicę pomiędzy promieniami atomowymi w roztworze stałym $\delta$	$\leq 6,6\%$ (niektóre stopy o $4\% < \delta \leq 6,6\%$ tworzą fazy międzymetaliczne)	[137]
średnia koncentracja elektronów walencyjnych $\text{VEC}$	$< 6,87$ dla RPC $\geq 8$ dla RSC $6,87 < \text{VEC} \leq 8$ dla mieszaniny RPC i RSC	[138]
różnica największego i najmniejszego promienia atomowego pierwiastków tworzących roztwór $\Delta r_{\text{max}}$	$< 12\%$	[139]

Pomimo nazwy tej grupy stopów, do utworzenia wieloskładnikowego roztworu stałego, kryterium wysokiej entropii jest niewystarczające. Aby wieloskładnikowy roztwór stały był stabilny oraz, aby pozycje atomów były losowe (co jest kryterium odróżniającym roztwór stały od fazy międzymetalicznej), konieczna jest także niska entalpia mieszania. Wysoka entropia i niska entalpia mieszania prowadzą do niskiej energii Gibbsa, co determinuje stabilność takiego roztworu. Termodynamiczne parametry empiryczne dla tworzenia faz wysokoentropowych przedstawiono w **tabeli 6.3**.

**Tabela 6.4.** Entalpie mieszania [kJ/mol] par pierwiastków N, Al, Si, Cr, Ni, Fe i Cu [140]

	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Fe</b>	<b>Cr</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>N</b>
<b>N</b>	0	0	0	0	0	0	x
<b>Si</b>	-37	-40	-35	-37	-19	x	
<b>Al</b>	-1	-22	-11	-10	x		
<b>Cr</b>	12	-7	-1	x			
<b>Fe</b>	13	-2	x				
<b>Ni</b>	4	x					
<b>Cu</b>	x						

**Tabela 6.5.** Temperatry topnienia [141], promienie atomowe [142] oraz liczby elektronów walencyjnych N, Al, Si, Cr, Ni, Fe i Cu

	<b>temperatura topnienia <math>T_m</math> [K]</b>	<b>promień atomowy [pm]</b>	<b>liczba elektronów walencyjnych</b>
<b>N</b>	63,14	75	5
<b>Si</b>	1683	115,3	3
<b>Al</b>	933,25	143,17	4
<b>Cr</b>	2130	124,91	6
<b>Fe</b>	1808	124,12	8
<b>Ni</b>	1726	124,59	10
<b>Cu</b>	1357,6	127,8	11

Na podstawie składu chemicznego uzyskanych powłok zmierzonego metodą EDS/WDS (**tabela 6.1**) oraz danych z **tabel 6.4 i 6.5** obliczono parametry termodynamiczne dla formowania roztworów stałych wysokoentropowych takie jak: entropia formowania roztworu stałego międzywęzłowego z azotem jako pierwiastkiem międzywęzłowym  $\Delta S$ , entalpię mieszania  $\Delta H_{mix}$ , parametr  $\Omega$ , średnią koncentrację elektronów walencyjnych VEC oraz parametr  $\delta$ . Faza S jest roztworem międzywęzłowym azotu w strukturze austenitu. W literaturze brak jest opracowania metodyki obliczeń parametrów termodynamicznych dla tego typu roztworów, dlatego zaproponowano

metodykę obliczeń, a wyprowadzenie zastosowanych wzorów przedstawiono w załączniku 2. Wyniki obliczeń zamieszczono w **tabeli 6.6**.

Wartości parametrów termodynamicznych uzyskanych powłok, a w szczególności entalpii mieszania wskazują, że w powłokach SCu60 i SCu125 można postulować powstanie fazy spełniającej kryteria fazy średnioentropowej, natomiast w powłokach SCu250 oraz SCu500 entalpia roztworu o zmierzonym składzie chemicznym wskazuje na niestabilność takiego układu. Ta obserwacja może stanowić wyjaśnienie dla pojawienia się wydzieleni czystej miedzi, co zaobserwowano na dyfraktogramach rentgenowskich w powłokach SCu250 i SCu500 (**rysunki 6.7-6.9**).

**Tabela 6.6.** Wyniki obliczeń parametrów determinujących występowanie fazy wysokoentropowej

	<b>S-8/7</b>	<b>SCu60</b>	<b>SCu125</b>	<b>SCu250</b>	<b>SCu500</b>
<b><math>\Delta S</math> [J/(K·mol)]</b>	8,5	10,3	11,0	11,0	10,3
<b><math>\Delta S/R</math></b>	1,03	1,24	1,32	1,33	1,24
<b><math>\Delta H</math> [kJ/mol]</b>	-3,0	-0,4	2,3	5,5	6,4
<b><math>\Omega</math></b>	4,2	36,4	6,7	2,8	2,2
<b>VEC</b>	8,0	8,4	8,7	9,39	9,7
<b><math>\delta_A</math></b>	1,6%	1,9%	1,8%	1,8%	1,8%
<b>współczynnik Hägga <math>r_N/r_M</math></b>	0,60	0,60	0,60	0,60	0,59

Ciemnoszarym tłem zaznaczono wartości niespełniające kryteriów stopów wysokoentropowych, a jasnoszarym – wartości spełniające kryterium stopu średnioentropowego

Krytyczna entalpia mieszania równa 5 kJ/mol, przy której roztwór przestaje być stabilny, odpowiada zawartości 32% at. Cu dla badanego składu powłok. Ponadto warto zwrócić uwagę na fakt, że miedź ma wyższe entalpie mieszania z żelazem niklem i chromem niż te pierwiastki między sobą (**tabela 6.4**), dlatego to właśnie miedź wykryształizowuje z tej fazy po przekroczeniu krytycznej entalpii mieszania. Widoczne na dyfrakcji elektronowej powłoki SCu60 nanometryczne wydzielenia miedzi wynikają prawdopodobnie z lokalnego przekroczenia krytycznego stężenia miedzi. Być może rzeczywisty próg rozpuszczalności miedzi w powstałej fazie jest niższy niż obliczony lub lokalne stężenie miedzi (na tyle małe, że niezauważalne na profilach składu chemicznego) zostało przekroczone. Parametr  $\Omega$  wszystkich wytworzonych powłok także spełnia kryterium stopu wysokoentropowego.

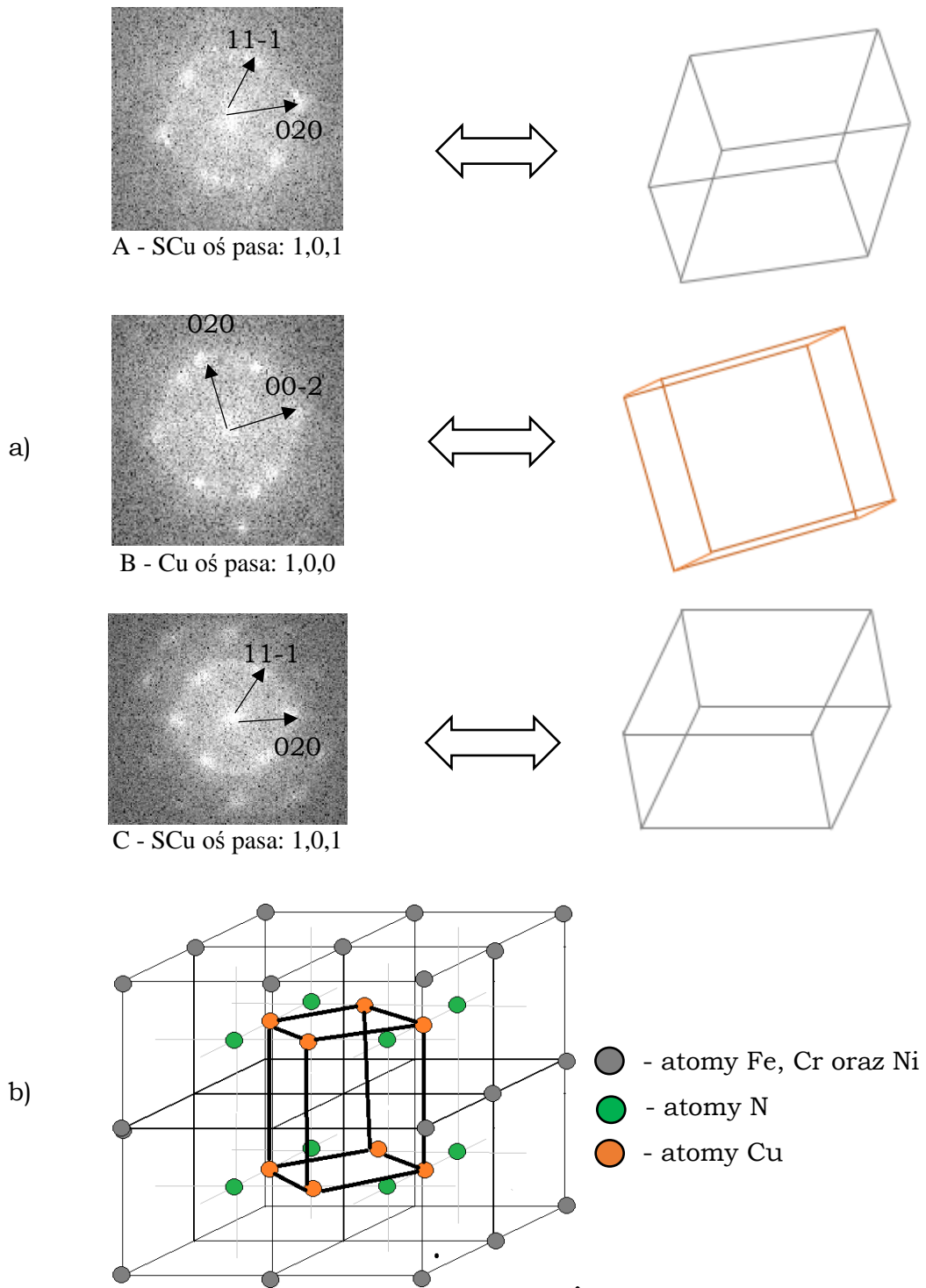


Obliczony dla wytworzonych próbek współczynnik Hägga nieznacznie przekracza wartość 0,59, która jest wartością maksymalną, aby możliwe było międzywęzłowe osadzenie się atomu. Możliwość roztworzenia azotu, pomimo nieznacznego przekroczenia maksymalnego współczynnika Hägga, może być powodowana zniekształceniem komórki charakterystycznym dla faz wysoko- i średnioentropowych.

Zgodnie z wynikami obliczeń zawartymi w **tabeli 6.6** wszystkie fazy tworzące wytworzone powłoki powinny posiadać strukturę RSC, co jest zgodne z wynikami dyfrakcji rentgenowskich – zarówno faza S, jak i faza S wzbogacona w Cu posiadają strukturę RSC. Dodatkowo sama miedź także posiada strukturę RSC.

Dyfrakcja elektronowa powłoki SCu60 (**rysunek 6.19**) wskazuje, że orientacja wydzieleni miedzi jest inna niż fazy S. Wynika to z faktu, że dyfrakcja rentgenowska przeprowadzana była od powierzchni próbki, a dyfrakcja elektronowa na przekroju poprzecznym. Płaszczyzny atomowe warstw miedzi i fazy SCu ułożone były równoległe do siebie, dlatego na dyfrakcji rentgenowskiej zinterpretowane zostały jako ta sama orientacja krystalograficzna. Jednak warstwy miedzi skrócone były względem warstw z fazy SCu o ok. 45°, co było zauważalne dopiero przy obserwacji powłoki na przekroju. Dlatego interpretacja dyfrakcji elektronowej, wykonywanej na przekroju powłoki, wykazała różne orientacje krystalograficzne. Dla łatwiejszego zrozumienia tego, w jaki sposób miedź wykryszalizowuje z fazy S, zaprezentowano rysunek poglądowy (**rysunek 6.22**).

Zgodnie z **rysunkiem 6.22** można zauważyć, że część atomów miedzi znajduje się w pozycjach węzłowych fazy S. Taki mechanizm krystalizowania miedzi z fazy S mógłby także uzasadnić podwyższony parametr sieci miedzi w powłoce SCu60 w porównaniu do modelowego parametru (3,61Å) o ok. 1,4% oraz skrócenie komórki fazy S pomiędzy kolejnymi warstwami miedzi. W takim układzie nawet niewielkie, lokalne przekroczenie rozpuszczalności miedzi w strukturze fazy S może skutkować powstaniem małych wydzieleni. Wyniki dyfrakcji elektronowej próbki SCu60 wskazują na bardzo drobne wydzielenia miedzi, co mogłoby być efektem lokalnego zwiększonego stężenia Cu, które przekraczało próg rozpuszczalności miedzi w fazie S.



**Rysunek 6.22.** Rysunek poglądowy krystalizowania miedzi z fazy SCu

Na podstawie otrzymanych wyników badań i obliczeń można wywnioskować, że faza, której refleks na dyfrakcjach rentgenowskich powłok z miedzią został pierwotnie oznaczony jako II stanowi roztwór stały średnioentropowy żelaza, chromu,

niklu, azotu i miedzi. W roztworach tych w przypadku wystąpienia lokalnego przekroczenia rozpuszczalności miedzi, determinowanego entalpią mieszania, miedź wykrywalizowuje z roztworu. Ze względu na cykliczną zmienność zawartości miedzi na przekroju poprzecznym powłoki (ze względu na występowanie podwarstw), takie przekroczenie może wystąpić. Powstałe wydzielenia w powłoce SCu60 są jednak na tyle małe, że są niewidoczne na dyfrakcji XRD. Struktura i skład fazowy wytworzonych powłok okazały się być na tyle zawiłe, że dopiero wnikliwa analiza dyfrakcji elektronowych poparta obliczeniami termodynamicznymi i profilami składu chemicznego pozwoliły z dużym prawdopodobieństwem wyjaśnić skład fazowy oraz mikrostrukturę wytworzonych powłok.

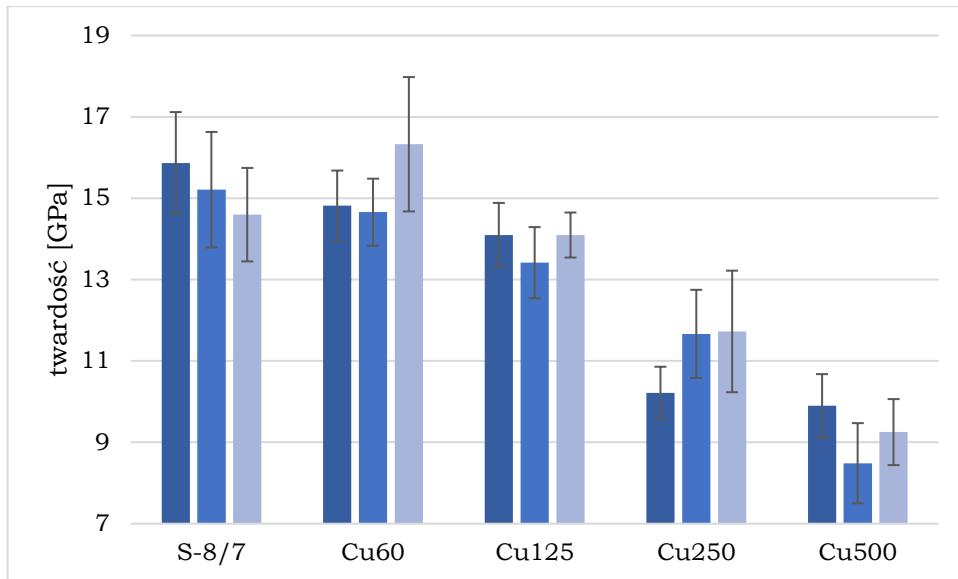
## Rozdział 7: Badanie właściwości mechanicznych powłok

W rozdziale zostaną omówione właściwości powłok w odniesieniu do ich mikrostruktury, a także w porównaniu z wartościami właściwości podłoża austenitycznego. Następnie omówiony zostanie wpływ właściwości mechanicznych zmierzonych metodą nanoindentacji na rzeczywiste zachowanie powłoki w warunkach trójpunktowego zginania. Powłoki zostały wytworzone trzykrotnie w trzech niezależnych procesach, celem zweryfikowania powtarzalności uzyskanych wartości twardości  $H$ , modułu Younga  $E$  oraz plastycznej części pracy nanoindentacji  $W_p$ . Wyniki testów statystycznych potwierdzających powtarzalność procesów zawarte są w załączniku 3. Dla celów porównawczych zmierzono metodą nanoindentacji twardość, moduł Younga oraz plastyczną część pracy nanoindentacji austenitu i powłoki miedzianej wytworzonej metodą rozpylania magnetronowego. Wyniki tych pomiarów przedstawiono w załączniku 1.

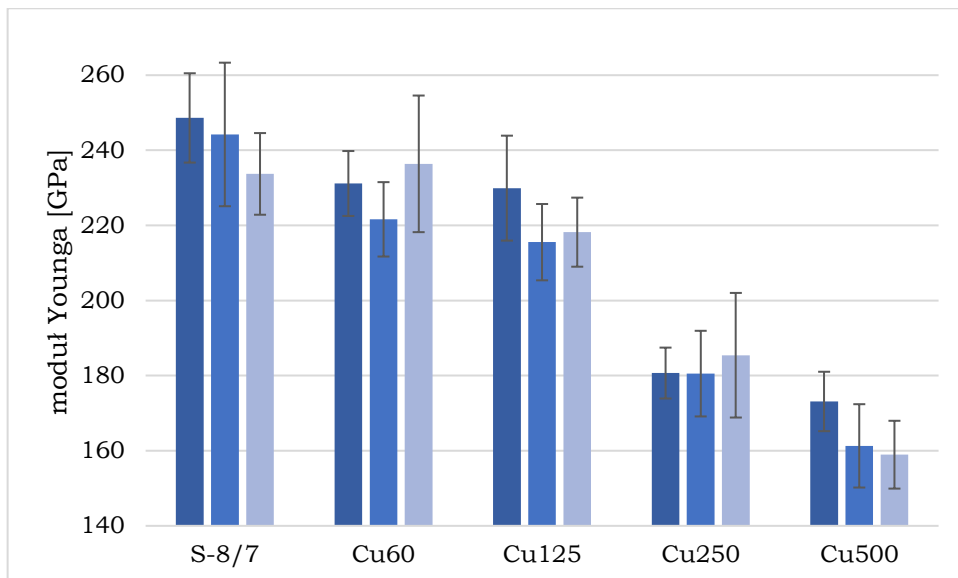
**Rysunki 7.1, 7.2 i 7.3** przedstawiają średnie wartości odpowiednio: twardości, modułu Younga i plastycznej części pracy nanoindentacji, osobno dla każdego z trzech niezależnych procesów. Wykresy pokazują, że wartości twardości, modułu Younga oraz plastycznej części pracy nanoindentacji powłok wytwarzanych w niezależnych procesach mieszczą się w odchyłkach przedziału ufności.

Zgodnie z przewidywaniami twardość oraz moduł Younga maleją wraz ze zwiększającą się zawartością miedzi w powłoce (**rysunki 7.1 i 7.2**). Należy jednak zauważyć, że różnice pomiędzy pomiarami twardości powłok S-8/7, SCu60 i SCu125 nie są istotne statystycznie. Wyraźnie niższe wartości obu parametrów uzyskano dla powłok Cu250 i Cu500. Może to być spowodowane obecnością znacznych ilości metalicznej miedzi w tych powłokach.

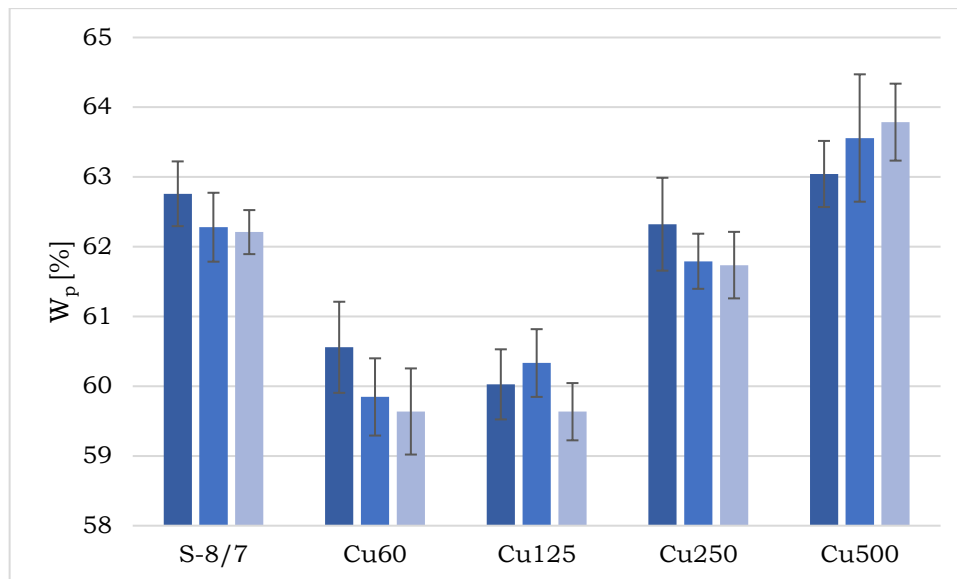
Powłoki SCu60 i SCu125 charakteryzują się niższym udziałem pracy plastycznej od powłoki S-8/7. Powłoki te zbudowane są z fazy SCu bez znaczącej obecności metalicznej miedzi, co może wskazywać, że roztwarzanie miedzi w fazie S skutkuje niższą podatnością powłok na odkształcenie plastyczne. Natomiast obecność metalicznej, plastycznej miedzi w składzie powłok SCu250 i SCu500 powoduje podwyższenie plastyczności całej powłoki.



**Rysunek 7.1.** Wyniki pomiarów twardości powłok metodą nanoindentacji



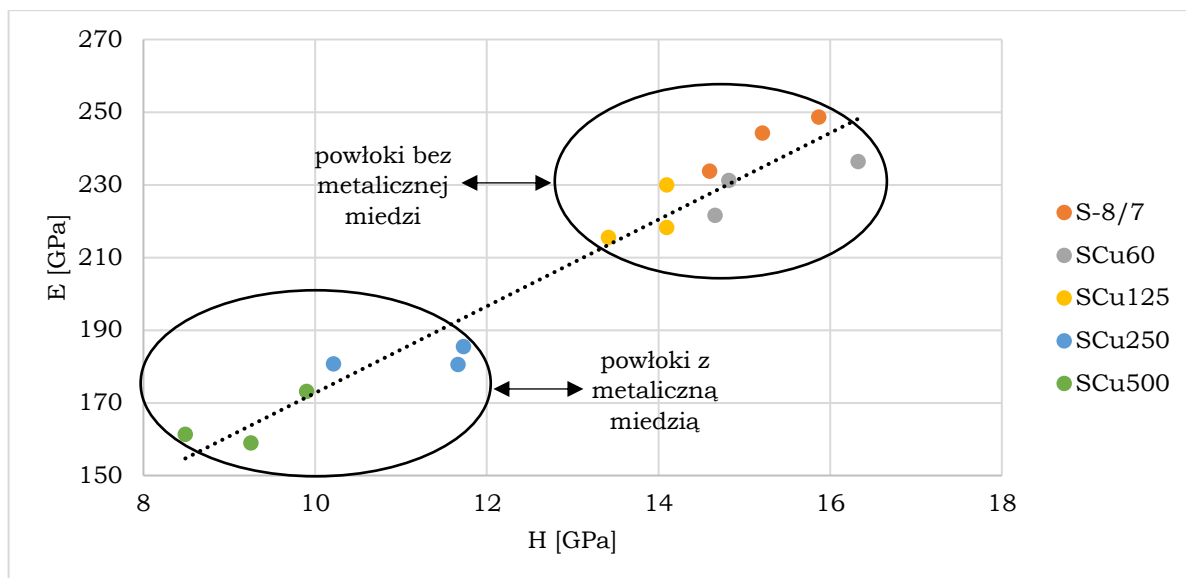
**Rysunek 7.2.** Wyniki pomiarów modułu Younga powłok metodą nanoindentacji



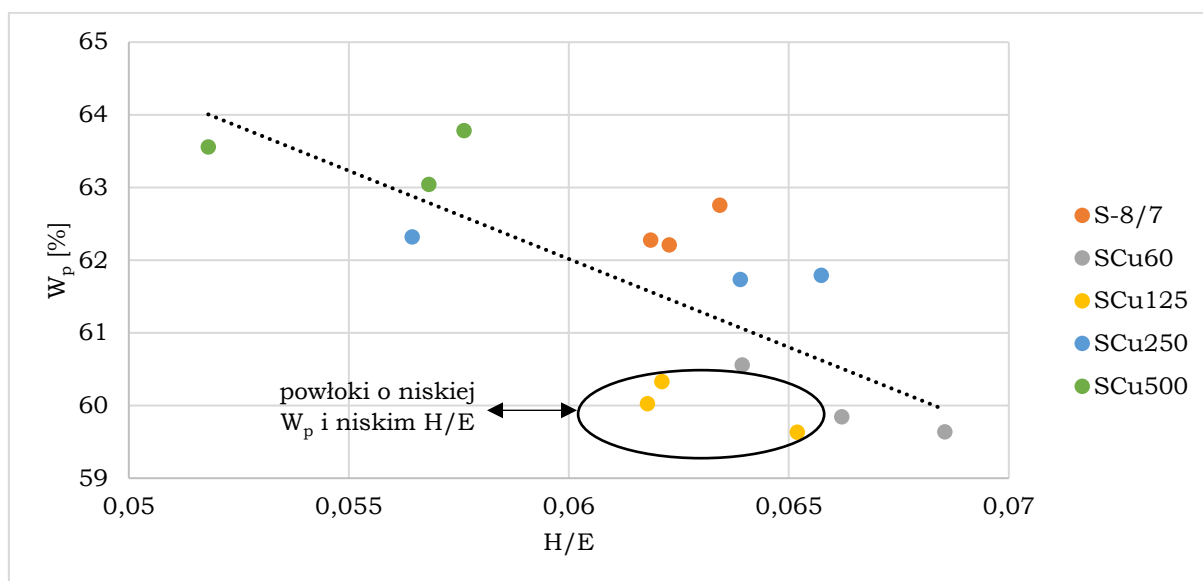
**Rysunek 7.3.** Wyniki pomiarów plastycznej części pracy nanoindentacji powłok

Na **rysunku 7.4** przedstawiającym zależność modułu Younga od twardości zauważyć można, że punkty przedstawione na wykresie charakteryzuje zależność liniowa. Im większa twardość tym większy moduł Younga powłok. Jednocześnie można zauważyć, że punkty układają się w dwie grupy – jedną, w której znajdują się powłoki składające się z fazy S lub fazy SCu o wyższej twardości i wyższym module Younga oraz druga, w której znajdują się powłoki wielowarstwowe zawierające metaliczną miedź (SCu250 oraz SCu500) o niższej twardości i niższym module Younga. Ponadto zauważalny jest trend, że zwiększający się udział miedzi w powłoce, niezależnie od tego, czy jest roztworzona w fazie S czy nie, powoduje obniżenie twardości oraz modułu Younga (**rysunek 7.1** i **7.2**). Jednakże czasami różnice pomiędzy powłokami o różnej zawartości miedzi nie są istotne statystycznie (np. **rysunek 7.1** – powłoka S-8/7 i powłoka SCu60 oraz **rysunek 7.2** – powłoka SCu60 i powłoka SCu125).

Zależności przedstawione na **rysunku 7.5** są mniej jednoznaczne. Nie jest zauważalny żaden trend związany z udziałem miedzi w powłoce, mimo że punkty układają się w charakterystyczną zależność liniową. Można jednak zauważyć, że powłoki, które składają się głównie z fazy SCu (powłoka SCu60 i SCu125), charakteryzują się niższym udziałem części plastycznej pracy nanoindentacji oraz wyższym stosunkiem H/E, co mogłoby wskazywać na bardziej sprężysty niż plastyczny mechanizm odkształcania się powłok podczas pomiarów metodą nanoindentacji.



**Rysunek 7.4.** Zależność modułu Younga  $E$  od twardości  $H$  powłok S-8/7, SCu60, SCu125, SCu250 i SCu500 (prosta ilustruje zmienność jedynie w sposób wizualny i nie ma znaczenia statystycznego)



**Rysunek 7.5.** Zależność części plastycznej pracy nanoindentacji  $W_p$  od współczynnika  $H/E$  powłok S-8/7, SCu60, SCu125, SCu250 i SCu500 (prosta ilustruje zmienność jedynie w sposób wizualny i nie ma znaczenia statystycznego)

Wykonano testy zginania trójpunktowego blach pokrytych powłoką. Próbie zginania poddawano blachy z powłoką po wewnętrznej stronie gięcia, uzyskując w powłoce stan naprężeń ściskających, lub po zewnętrznej stronie gięcia – uzyskując w powłoce stan naprężeń rozciągających. Jako wielkość odkształcenia powłoki przyjęto

odkształcenie obwodowe obliczone za pomocą wzorów (4) i (5) przedstawionych w rozdziale 5.3. Wartości odkształceń uzyskiwanych podczas prób zginania z użyciem różnej średnicy wałka zginającego przedstawia **tabela 7.1**.

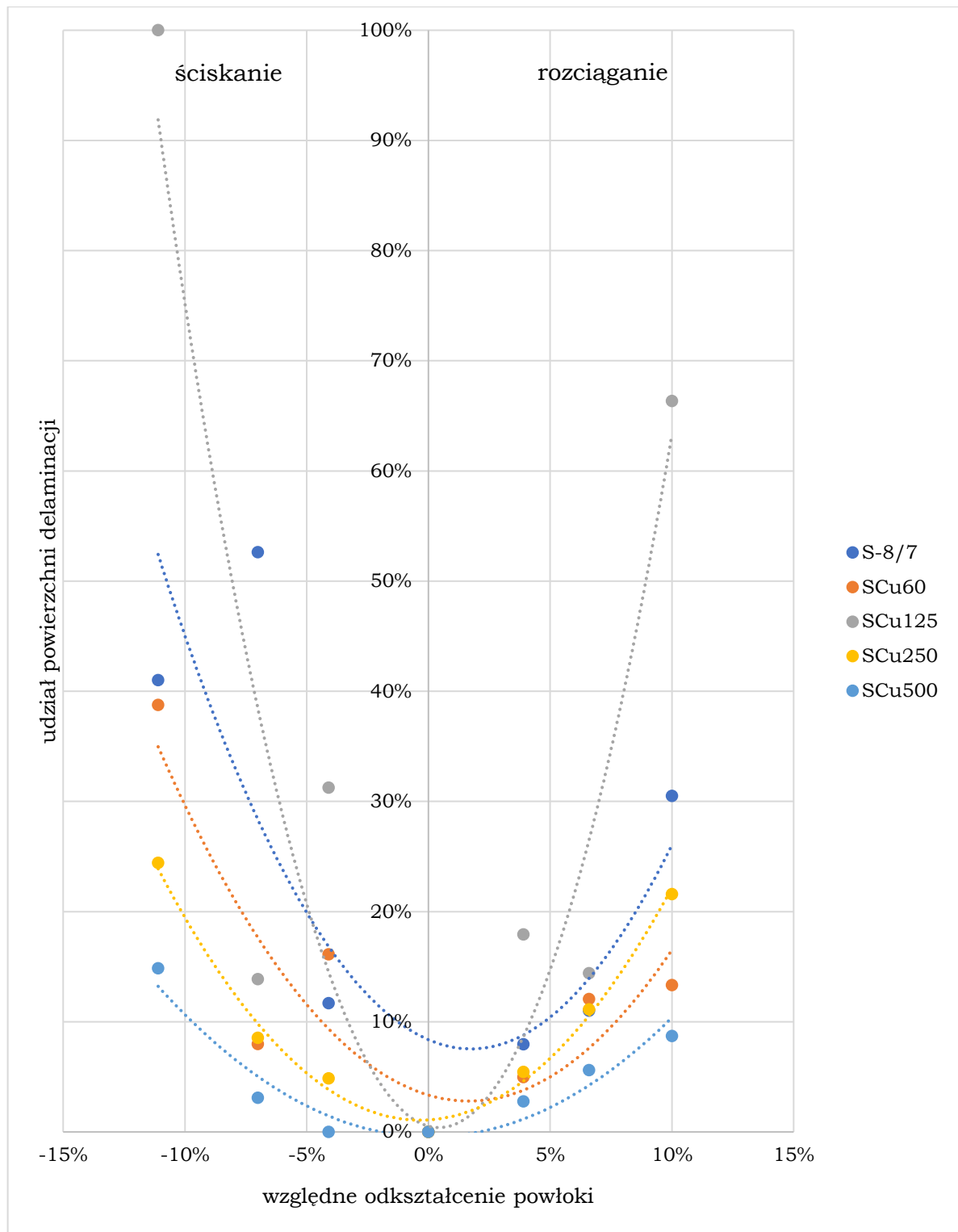
**Tabela 7.1.** Wielkość odkształcenia względnego powłoki podczas prób zginania w zależności od średnicy wałka zginającego oraz strony gięcia, po której znajduje się powłoka

<b>strona gięcia/ /rodzaj naprężeń</b>	<b>średnica wałka zginającego [mm]</b>	<b>odkształcenie względne [%]</b>
wewnętrzna/ /ściskające	25	-11,1
	15	-7,0
	10	-4,1
zewnątrzna/ /rozciągające	10	3,9
	15	6,6
	25	10,0

Zdjęcia powierzchni próbek SEM po trójpunktowym zginaniu przedstawiono w załączniku 4 na **rysunkach Z4.1, Z4.3, Z4.5, Z4.7, Z4.8, Z4.9, Z4.11, Z4.13, Z4.15 i Z4.17**.

Zdjęcia powłok po testach zginania zostały obrobione w taki sposób, że białym kolorem zaznaczone było pole delaminacji (łącznie z przestrzeniami pomiędzy pęknięciami). Tak obrobione obrazy są przedstawione w załączniku 4 na **rysunkach Z4.2, Z4.4, Z4.6, Z4.8, Z4.10, Z4.12, Z4.14, Z4.16 i Z4.18**. Następnie zliczono udział powierzchni delaminacji jako procent całej powierzchni obrazu. Wartości udziałów powierzchni delaminacji w zależności od względnego odkształcenia powierzchni powłok są przedstawione na **rysunkach 7.6 i 7.7**.





**Rysunek 7.6.** Wykres zależności powierzchni delaminacji powłok od względnego odkształcenia powłok po próbach zginania (linie ilustrują zmienność jedynie w sposób wizualny i nie mają znaczenia statystycznego)

	ściskanie	rozciganie																
S-8/7	<p>Bar chart showing the percentage of surface delamination for S-8/7 under compression. The y-axis represents the percentage of surface delamination (0% to 100%). The x-axis shows three relative shell deformations: -11,1%, -7,0%, and -4,1%. The delamination percentages are 41,0%, 52,6%, and 11,7% respectively.</p> <table border="1"> <tr> <th>względne odkształcenie powłoki</th> <th>udział powierzchni delaminacji</th> </tr> <tr> <td>-11,1%</td> <td>41,0%</td> </tr> <tr> <td>-7,0%</td> <td>52,6%</td> </tr> <tr> <td>-4,1%</td> <td>11,7%</td> </tr> </table>	względne odkształcenie powłoki	udział powierzchni delaminacji	-11,1%	41,0%	-7,0%	52,6%	-4,1%	11,7%	<p>Bar chart showing the percentage of surface delamination for S-8/7 under tension. The y-axis represents the percentage of surface delamination (0% to 100%). The x-axis shows three relative shell deformations: 3,9%, 6,6%, and 10,0%. The delamination percentages are 8,0%, 11,0%, and 30,5% respectively.</p> <table border="1"> <tr> <th>względne odkształcenie powłoki</th> <th>udział powierzchni delaminacji</th> </tr> <tr> <td>3,9%</td> <td>8,0%</td> </tr> <tr> <td>6,6%</td> <td>11,0%</td> </tr> <tr> <td>10,0%</td> <td>30,5%</td> </tr> </table>	względne odkształcenie powłoki	udział powierzchni delaminacji	3,9%	8,0%	6,6%	11,0%	10,0%	30,5%
względne odkształcenie powłoki	udział powierzchni delaminacji																	
-11,1%	41,0%																	
-7,0%	52,6%																	
-4,1%	11,7%																	
względne odkształcenie powłoki	udział powierzchni delaminacji																	
3,9%	8,0%																	
6,6%	11,0%																	
10,0%	30,5%																	
SCu60	<p>Bar chart showing the percentage of surface delamination for SCu60 under compression. The y-axis represents the percentage of surface delamination (0% to 100%). The x-axis shows three relative shell deformations: -11,1%, -7,0%, and -4,1%. The delamination percentages are 38,8%, 8,0%, and 16,1% respectively.</p> <table border="1"> <tr> <th>względne odkształcenie powłoki</th> <th>udział powierzchni delaminacji</th> </tr> <tr> <td>-11,1%</td> <td>38,8%</td> </tr> <tr> <td>-7,0%</td> <td>8,0%</td> </tr> <tr> <td>-4,1%</td> <td>16,1%</td> </tr> </table>	względne odkształcenie powłoki	udział powierzchni delaminacji	-11,1%	38,8%	-7,0%	8,0%	-4,1%	16,1%	<p>Bar chart showing the percentage of surface delamination for SCu60 under tension. The y-axis represents the percentage of surface delamination (0% to 100%). The x-axis shows three relative shell deformations: 3,9%, 6,6%, and 10,0%. The delamination percentages are 5,0%, 12,1%, and 13,3% respectively.</p> <table border="1"> <tr> <th>względne odkształcenie powłoki</th> <th>udział powierzchni delaminacji</th> </tr> <tr> <td>3,9%</td> <td>5,0%</td> </tr> <tr> <td>6,6%</td> <td>12,1%</td> </tr> <tr> <td>10,0%</td> <td>13,3%</td> </tr> </table>	względne odkształcenie powłoki	udział powierzchni delaminacji	3,9%	5,0%	6,6%	12,1%	10,0%	13,3%
względne odkształcenie powłoki	udział powierzchni delaminacji																	
-11,1%	38,8%																	
-7,0%	8,0%																	
-4,1%	16,1%																	
względne odkształcenie powłoki	udział powierzchni delaminacji																	
3,9%	5,0%																	
6,6%	12,1%																	
10,0%	13,3%																	
SCu125	<p>Bar chart showing the percentage of surface delamination for SCu125 under compression. The y-axis represents the percentage of surface delamination (0% to 100%). The x-axis shows three relative shell deformations: -11,1%, -7,0%, and -4,1%. The delamination percentages are 100,0%, 13,9%, and 31,3% respectively.</p> <table border="1"> <tr> <th>względne odkształcenie powłoki</th> <th>udział powierzchni delaminacji</th> </tr> <tr> <td>-11,1%</td> <td>100,0%</td> </tr> <tr> <td>-7,0%</td> <td>13,9%</td> </tr> <tr> <td>-4,1%</td> <td>31,3%</td> </tr> </table>	względne odkształcenie powłoki	udział powierzchni delaminacji	-11,1%	100,0%	-7,0%	13,9%	-4,1%	31,3%	<p>Bar chart showing the percentage of surface delamination for SCu125 under tension. The y-axis represents the percentage of surface delamination (0% to 100%). The x-axis shows three relative shell deformations: 3,9%, 6,6%, and 10,0%. The delamination percentages are 17,9%, 14,4%, and 66,3% respectively.</p> <table border="1"> <tr> <th>względne odkształcenie powłoki</th> <th>udział powierzchni delaminacji</th> </tr> <tr> <td>3,9%</td> <td>17,9%</td> </tr> <tr> <td>6,6%</td> <td>14,4%</td> </tr> <tr> <td>10,0%</td> <td>66,3%</td> </tr> </table>	względne odkształcenie powłoki	udział powierzchni delaminacji	3,9%	17,9%	6,6%	14,4%	10,0%	66,3%
względne odkształcenie powłoki	udział powierzchni delaminacji																	
-11,1%	100,0%																	
-7,0%	13,9%																	
-4,1%	31,3%																	
względne odkształcenie powłoki	udział powierzchni delaminacji																	
3,9%	17,9%																	
6,6%	14,4%																	
10,0%	66,3%																	
SCu250	<p>Bar chart showing the percentage of surface delamination for SCu250 under compression. The y-axis represents the percentage of surface delamination (0% to 100%). The x-axis shows three relative shell deformations: -11,1%, -7,0%, and -4,1%. The delamination percentages are 24,4%, 8,5%, and 4,9% respectively.</p> <table border="1"> <tr> <th>względne odkształcenie...</th> <th>udział powierzchni delaminacji</th> </tr> <tr> <td>-11,1%</td> <td>24,4%</td> </tr> <tr> <td>-7,0%</td> <td>8,5%</td> </tr> <tr> <td>-4,1%</td> <td>4,9%</td> </tr> </table>	względne odkształcenie...	udział powierzchni delaminacji	-11,1%	24,4%	-7,0%	8,5%	-4,1%	4,9%	<p>Bar chart showing the percentage of surface delamination for SCu250 under tension. The y-axis represents the percentage of surface delamination (0% to 100%). The x-axis shows three relative shell deformations: 3,9%, 6,6%, and 10,0%. The delamination percentages are 5,5%, 11,1%, and 21,6% respectively.</p> <table border="1"> <tr> <th>względne odkształcenie powłoki</th> <th>udział powierzchni delaminacji</th> </tr> <tr> <td>3,9%</td> <td>5,5%</td> </tr> <tr> <td>6,6%</td> <td>11,1%</td> </tr> <tr> <td>10,0%</td> <td>21,6%</td> </tr> </table>	względne odkształcenie powłoki	udział powierzchni delaminacji	3,9%	5,5%	6,6%	11,1%	10,0%	21,6%
względne odkształcenie...	udział powierzchni delaminacji																	
-11,1%	24,4%																	
-7,0%	8,5%																	
-4,1%	4,9%																	
względne odkształcenie powłoki	udział powierzchni delaminacji																	
3,9%	5,5%																	
6,6%	11,1%																	
10,0%	21,6%																	
SCu500	<p>Bar chart showing the percentage of surface delamination for SCu500 under compression. The y-axis represents the percentage of surface delamination (0% to 100%). The x-axis shows three relative shell deformations: -11,1%, -7,0%, and -4,1%. The delamination percentages are 14,9%, 3,1%, and 0,0% respectively.</p> <table border="1"> <tr> <th>względne odkształcenie powłoki</th> <th>udział powierzchni delaminacji</th> </tr> <tr> <td>-11,1%</td> <td>14,9%</td> </tr> <tr> <td>-7,0%</td> <td>3,1%</td> </tr> <tr> <td>-4,1%</td> <td>0,0%</td> </tr> </table>	względne odkształcenie powłoki	udział powierzchni delaminacji	-11,1%	14,9%	-7,0%	3,1%	-4,1%	0,0%	<p>Bar chart showing the percentage of surface delamination for SCu500 under tension. The y-axis represents the percentage of surface delamination (0% to 100%). The x-axis shows three relative shell deformations: 3,9%, 6,6%, and 10,0%. The delamination percentages are 2,8%, 5,6%, and 8,7% respectively.</p> <table border="1"> <tr> <th>względne odkształcenie powłoki</th> <th>udział powierzchni delaminacji</th> </tr> <tr> <td>3,9%</td> <td>2,8%</td> </tr> <tr> <td>6,6%</td> <td>5,6%</td> </tr> <tr> <td>10,0%</td> <td>8,7%</td> </tr> </table>	względne odkształcenie powłoki	udział powierzchni delaminacji	3,9%	2,8%	6,6%	5,6%	10,0%	8,7%
względne odkształcenie powłoki	udział powierzchni delaminacji																	
-11,1%	14,9%																	
-7,0%	3,1%																	
-4,1%	0,0%																	
względne odkształcenie powłoki	udział powierzchni delaminacji																	
3,9%	2,8%																	
6,6%	5,6%																	
10,0%	8,7%																	

**Rysunek 7.7.** Wartości udziałów powierzchni delaminacji powłok po próbach zginania w warunkach naprężeń ściskających i rozciągających

W większości powłok wraz ze wzrostem względnego odkształcenia powłoki wzrasta także powierzchnia delaminacji. Wartości udziałów powierzchni delaminacji różnią się od siebie pomiędzy ściskaniem a rozciąganiem. Porównując wartości dla maksymalnych naprężeń, można zauważyć, że powierzchnie delaminacji przy ściskaniu są większe od powierzchni delaminacji przy rozciąganiu. Wynika to najprawdopodobniej z faktu, że w warunkach rozciągania relaksacja naprężeń następuje głównie w efekcie pękania powłok. Natomiast w przypadku ściskania, popękana powłoka w efekcie występowania dodatkowych sił ścinających spowodowanych wzajemnym napieraniem przez nieodkształcone fragmenty powłoki ulega przyspieszonej delaminacji.

Największym udziałem powierzchni delaminacji w większości warunków zginania charakteryzują się powłoki SCu125 i S-8/7, natomiast najmniejszym – powłoka SCu500. Korzystne zachowanie powłoki SCu500 można powiązać z dużym udziałem pracy plastycznej nanoindentacji. Powłoka zdolna do dużych odkształceń plastycznych nie ulega pęknięciom. Na szczególną uwagę z punktu widzenia celu pracy zasługuje zachowanie tych powłok przy zginaniu na wałku o średnicy 25 mm, gdzie nie zaobserwowano żadnych pęknięć.

Zaskoczeniem natomiast może być tak niska odporność na delaminację powłoki SCu125, która w pomiarach metodą nanoindentacji nie wykazała skrajnych wartości żadnej z właściwości. Powierzchnia delaminacji w tej powłoce odbiega od trendu związanego z zawartością miedzi, który można wyznaczyć dla pozostałych powłok. Na **rysunku 7.5** można zauważyć, że powłoka SCu125 charakteryzuje się niskim współczynnikiem H/E oraz niskim udziałem części plastycznej pracy nanoindentacji. Niskie wartości tych parametrów wskazują, że powłoka charakteryzuje się zarówno niską podatnością na odkształcenie sprężyste (niski współczynnik H/E), jak i niską podatnością na odkształcenie plastyczne (niski udział części plastycznej pracy nanoindentacji). W związku z niską podatnością na oba rodzaje odkształceń, powłoka poddana naprężeniu ulega pęknięciom, a w konsekwencji delaminacji. Niestety na bazie przeprowadzonych badań nie udało się wyjaśnić takich właściwości mechanicznych tego materiału powłokowego.

Niemniej jednak, można by stwierdzić, że wyniki pomiarów właściwości mechanicznych metodą nanoindentacji mogą w sposób pośredni wskazywać na zachowanie się powłoki podczas poddawaniu jej naprężeniom. Same wyniki pomiarów twardości, modułu Younga oraz udziału plastycznej części pracy nanoindentacji nie są wystarczające do oceny wiązkości powłok w warunkach trójpunktowego zginania.

Natomiast zauważalne jest powiązanie niskiej podatności na odkształcenie sprężyste i plastyczne powłoki SCu125 z intensywnym pękaniem powłoki w warunkach trójpunktowego zginania.

Powiązanie pomiarów metodą nanoindentacji z krzywą rozciągania powłok jest zagadnieniem intensywnie eksplorowanym przez zespoły zajmujące się nanoindentacją [143]. Choć do tej pory nie udało się ustalić jednoznacznej metodyki wyznaczania krzywej rozciągania powłok na podstawie badań metodą nanoindentacji, to obserwacje poczynione w ramach niniejszej pracy wskazują, że próby te nie są bezpodstawne.

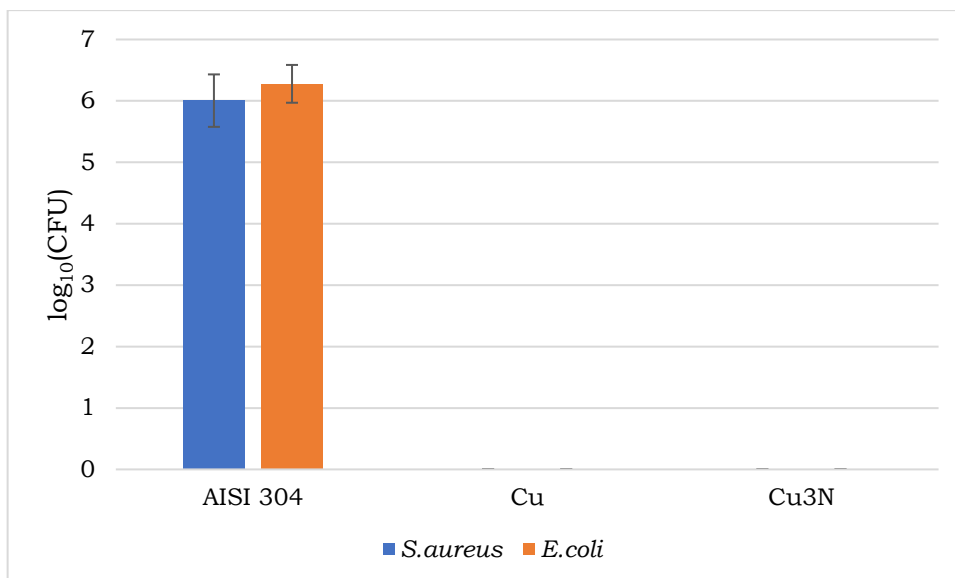
W efekcie przeprowadzonych badań potwierdzono, że struktura wielowarstwowa składająca się naprzemiennie z fazy kruchej i fazy plastycznej stanowi efektywną metodę poprawy odporności na pęknięcie powłok zarówno w warunkach ściskania jak i rozciągania. Efekt ten został widocznie osiągnięty w przypadku powłok SCu250 oraz SCu500. Powłoka SCu500 charakteryzuje się potencjałem jako powłoka do stosowania na blachach, które następnie poddawane będą zginaniu, szczególnie w przypadku, gdy powłoka miałaby się znaleźć po wewnętrznej stronie gięcia.

## Rozdział 8: Ocena właściwości mikrobiologicznych powłok

Właściwości mikrobiologiczne powłok mogą być badane przy użyciu różnych metod wskazujących na różne właściwości, tj. biobójczość lub biostatyczność. Różnica pomiędzy tymi właściwościami jest zasadnicza. W badaniach biobójczości mikroorganizmy są inkubowane na powierzchni próbki bez składników odżywczych, co uniemożliwia ich rozmnażanie, jeżeli badany materiał nie stanowi źródła potrzebnych pierwiastków, jak np. C, czy N [144]. W tym badaniu mikroorganizmy nie rozmnażają się, więc liczba żywych komórek może tylko maleć. Liczba jednostek tworzących kolonie zazwyczaj koreluje z liczbą żywych komórek w zawieszynie po inkubacji na powierzchni próbki. Logarytm dziesiętny liczby jednostek tworzących kolonie jest miarą biobójczości powłoki. Im mniejsza liczba jednostek tworzących kolonie tym wyższa zdolność do biobójczości powłok.

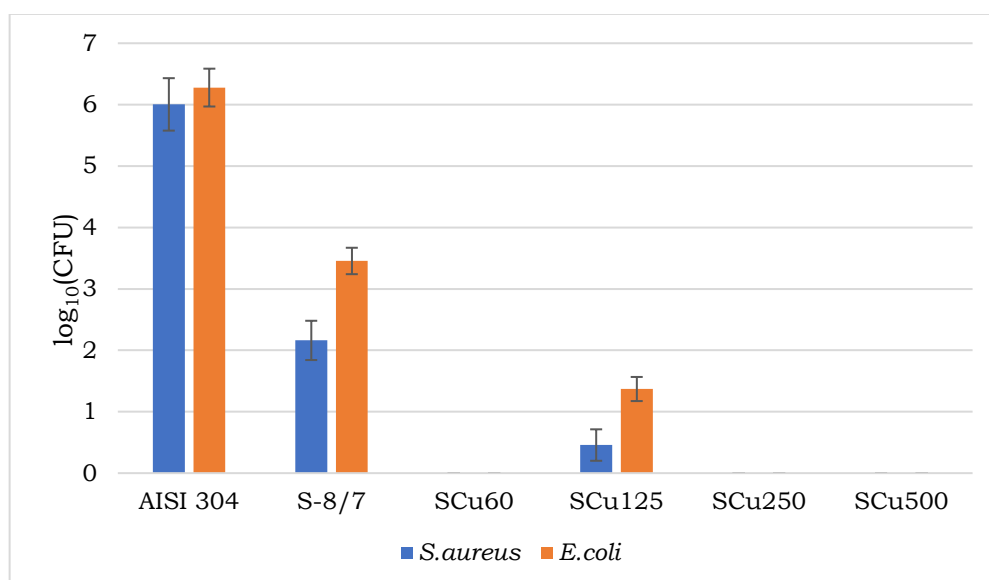
W badaniach bakteriobójczości użyto dwóch gatunków bakterii – Gram-dodatniej *Staphylococcus aureus* i oraz Gram-ujemnej *Escherichia Coli*. Bakterie te często są stosowane jako referencyjne w badaniach bakteriobójczości materiałów ze względu na ich powszechność w naturalnym środowisku. *S. aureus* jest mikroorganizmem powodującym najwięcej zakażeń szpitalnych [145]. Z kolei pałeczki *E. coli* mogą powodować schorzenia układu pokarmowego i moczowego [146]. Wspólną ich cechą jest możliwość tworzenia biofilmu, który stanowi warstwę ochronną przed czynnikami zewnętrznymi i środowisko sprzyjające mutacjom, w konsekwencji stanowiąc duże zagrożenie mikrobiologiczne.

**Rysunek 8.1** przedstawia wyniki badania bakteriobójczości podłoża stalowego, powłoki miedzianej i powłoki  $\text{Cu}_3\text{N}$ . Wyniki badań podłoża stalowego, jako materiału referencyjnego, zostały pokazane także na pozostałych wykresach. Przeżywalność obu gatunków bakterii na podłożu stalowym jest na podobnym poziomie. Natomiast bakteriobójczość powłoki miedzianej oraz powłoki  $\text{Cu}_3\text{N}$  przy zastosowanej metodyce wynoszą 100%, na co wskazuje brak jednostek tworzących kolonie (0 CFU).



**Rysunek 8.1** Wyniki badań bakteriobójczości podłoża stalowego, powłoki miedzianej i powłoki Cu<sub>3</sub>N wyrażone jako logarytm dziesiętny jednostek tworzących kolonie po inkubacji na powierzchni próbek

**Rysunek 8.2** przedstawia wyniki badań bakteriobójczości powłok zróżnicowanych pod względem zawartości miedzi w powłoce. Wszystkie powłoki zawierające w swoim składzie miedź charakteryzują się bakteriobójczością wyższą niż powłoka bez miedzi oraz znacznie wyższą niż podłoże stalowe.



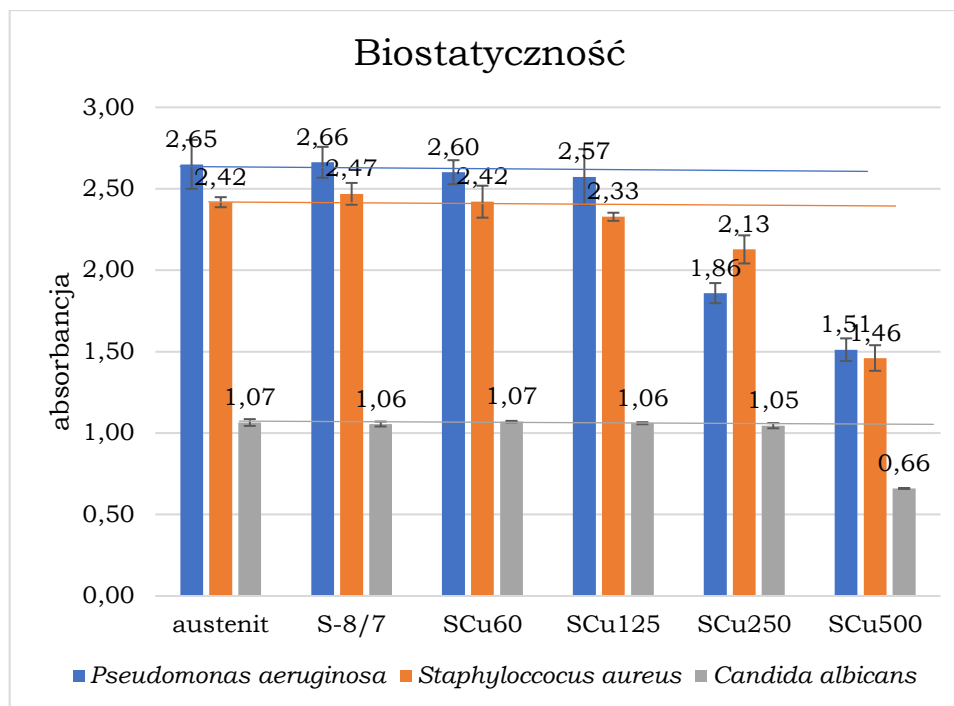
**Rysunek 8.2.** Wyniki badań bakteriobójczości powłok wyrażone jako logarytm dziesiętny jednostek tworzących kolonie po inkubacji na powierzchni próbek S-8/7, SCu60, SCu125, SCu250 i SCu500

Wpływ podaży miedzi na bakteriobójczość wytworzonych powłok nie jest jednoznaczny, jednak dla wszystkich powłok z tej serii zauważono znaczący wzrost bakteriobójczości w porównaniu z podłożem stalowym względem zarówno *S. aureus* jak i *E. coli*. W zawiesinach inkubowanych na powierzchniach próbek SCu60, SCu250 i SCu500 nie stwierdzono żadnych jednostek tworzących kolonie, a więc wykazano stuprocentową bakteriobójczość. Wskazuje to zatem na efekt bakteriobójczy metalicznej miedzi. Co ważne, wyższa bakteriobójczość powłoki S-8/7 niż podłoża stalowego wskazuje, że azot zawarty w powłoce nie stanowi pożywki dla bakterii.

Warto zauważyć, że wszystkie powłoki, łącznie z materiałem referencyjnym, wykazały wyższą bakteriobójczość względem bakterii *S. aureus* niż *E. coli* (mniej CFU). Może to być spowodowane tym, że bakterie Gram-ujemne (jak np. *E. coli*) posiadają dwuwarstwową błonę komórkową, co może utrudniać przedostawanie się do ich wnętrza jonów miedzi, a w przypadku powłoki S-8/7 oraz materiału referencyjnego także innych jonów. W badaniu bakteriobójczości przeciwko *S. aureus* oraz *E. coli* wszystkie badane powłoki wykazały redukcję liczby jednostek tworzących kolonie względem podłoża austenitycznego niepokrytego powłoką.

W badaniu biostatyczności, podobnie jak w badaniu bakteriobójczości, zastosowano Gram-dodatnią bakterię *S. aureus*, natomiast jako bakterię Gram-ujemną, zamiast *E. coli*, zastosowano pałeczkę ropy błękitnej *Pseudomonas aeruginosa*, która zazwyczaj wykazuje wyższą odporność na działanie miedzi [147]. Dodatkowo zbadano biostatyczność powłok względem grzyba z gatunku drożdżaków *Candida albicans*, powodującego drożdżycę [148]. W badaniu mierzona jest absorbancja zredukowanego barwnego odczynnika, którego ilość skorelowana jest z liczbą żywych komórek w zawiesinie. Im wyższa zmierzona absorbancja, tym większa liczba żywych komórek w zawiesinie po inkubacji na powierzchni próbki, czyli słabszy efekt biostatyczny.

W wykonanych badaniach biostatyczności mikroorganizmy inkubowane były w podłożu bogatym w składniki odżywcze, co sprzyjało ich rozmnażaniu. W związku z tym na ich liczbę po inkubacji na powierzchni badanej powłoki ma wpływ zarówno tempo redukcji przez biobójczą powłokę, jak i tempo ich rozmnażania. W związku z tym wynik pomiaru absorbancji wskazuje na liczbę żywych bakterii w zawiesinie po inkubacji w warunkach sprzyjających rozmnażaniu.



**Rysunek 8.3.** Wyniki badań biostatyczności powłok wyrażone jako średnia z absorbancji po inkubacji na powierzchni próbki z pożywką

Wyniki obu badań przedstawiają zupełnie różne właściwości. W badaniach biostatyczności wyraźnie zauważalny jest trend związany ze zwiększaniem biostatyczności dla wszystkich badanych mikroorganizmów wraz ze zwiększającym się udziałem miedzi (**rysunek 8.3**). Efekt ten jest zauważalny dla wszystkich badanych mikroorganizmów – *S. aureus*, *Candida albicans* oraz *Pseudomonas aeruginosa*. Różnice pomiędzy biostatycznością podłoża stalowego a powłoką bez miedzi (S-8/7) względem wszystkich badanych mikroorganizmów nie jest istotna statystycznie. Średnie wartości absorbancji zawiesin inkubowanych na próbkach ze związaną miedzią (SCu60 i SCu125) zmniejszają się wraz ze zwiększającą się zawartością miedzi – są one także niższe niż średnia zmierzona absorbancja zawiesiny inkubowanej na powłoce bez miedzi. Różnice te są jednak nieistotne statystycznie, dlatego na podstawie zmierzonych wartości nie można potwierdzić efektu biostatycznego powłok S-8/7, SCu60 i SCu125 w porównaniu do podłoża austenitycznego. Natomiast w próbkach zawierających zwiększone ilości metalicznej miedzi (SCu250 i SCu500) efekt biostatyczny wobec wszystkich badanych mikroorganizmów jest większy niż w powłokach bez miedzi lub z miedzią głównie w formie roztworu. Może to wskazywać, że roztwarzanie miedzi w fazie S nie skutkuje podwyższaniem jej biostatyczności na poziomie istotnym statystycznie. Dopiero obecność wydzielen miedzi nadaje powłoce zwiększoną biostatyczność w porównaniu do podłoża austenitycznego. Podobną obserwację



poczyniono w odniesieniu do stali austenitycznych z dodatkiem miedzi. W pracach Nana [29] oraz Honga [81] wskazano, że w stalach austenitycznych z dodatkiem miedzi, w których obecne były wydzielenia metalicznej miedzi, uzyskano wyższy efekt antybakteryjny w związku z uwalnianiem się jonów miedzi, które uszkodzają ściany i błony komórkowe bakterii.

W badaniach bakteriobójczości większość próbek zawierających miedź (z wyjątkiem SCu125), niezależnie od tego, czy była ona roztworzona w fazie SCu, czy była w formie metalicznej, wykazywała 100% redukcji względem *S. aureus* i *E.coli*. W badaniu biostatyczności zauważalny jest trend związany z zawartością metalicznej miedzi. Im wyższy jej udział w powłoce, tym wyższa biostatyczność względem *P. aeruginosa*, *S. aureus* oraz *C. albicans*.

## WNIOSKI

Wyniki przeprowadzonych badań pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

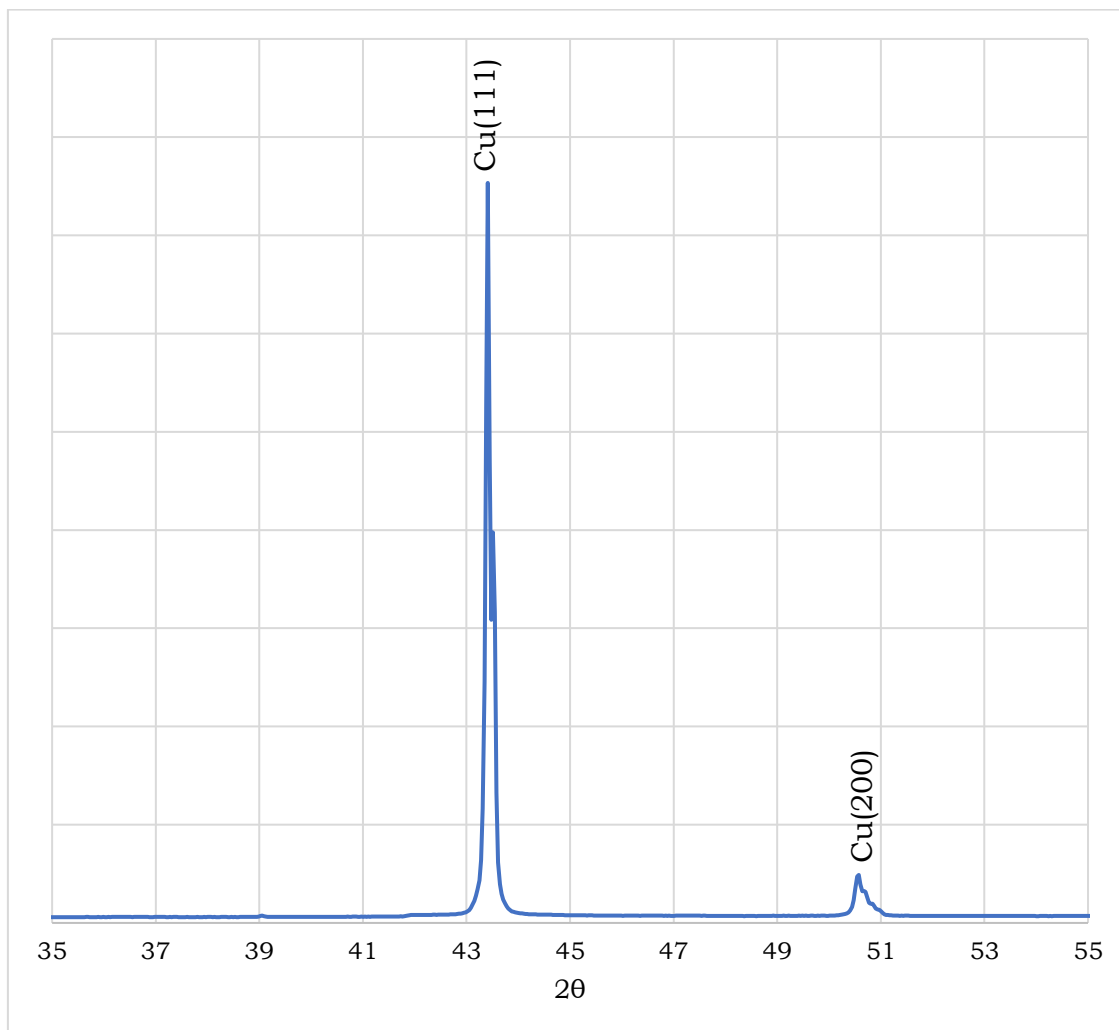
1. Jednoczesne reaktywne rozpylanie magnetronowe stali austenitycznej oraz miedzi technicznej skutkuje powstaniem powłok z fazy S wzbogaconej w miedź. Otrzymano powłoki o zawartości miedzi od 7,5% at. do 51,1% at. w zależności od natężenia prądu wyładowania na tarczy miedzianej. Przeprowadzone badania strukturalne i mikrostrukturalne otrzymanych powłok pozwoliły na następujące obserwacje:
  - a) Powłoki charakteryzują się mikrostrukturą wielowarstwową o cyklicznie zróżnicowanym składzie chemicznym. Skład chemiczny podwarstw zmieniał się gradientowo, a największe zróżnicowanie zawartości obserwowano dla miedzi. Występowanie budowy wielowarstwowej jest efektem obrotów stolika, plazmy o zróżnicowanym składzie chemicznym oraz ograniczonej wzajemnej dyfuzji pierwiastków w temperaturze osadzania.
  - b) Faza S charakteryzuje się ograniczoną rozpuszczalnością miedzi, ale na bazie uzyskanych wyników badań nie można określić jednoznacznie progu rozpuszczalności miedzi. Po jego przekroczeniu w fazie S powstają pasma wydzielenia miedzi metalicznej.
2. Zaproponowano metodykę obliczeń kryteriów termodynamicznych dla stopów wysoko- i średnioentropowych będących roztworami międzywęzłowymi i wykonano obliczenia dla uzyskanych powłok. Przeprowadzone obliczenia pozwoliły na następujące spostrzeżenia:
  - a) Wyniki obliczeń odzwierciedlają uzyskane składy fazowe powłok – powyżej krytycznej zawartości miedzi, determinowanej entalpią mieszania, zauważalne są znaczne refleksy dyfrakcyjne od metalicznej miedzi.
  - b) W świetle przeprowadzonych badań i obliczeń postawiono hipotezę, że faza S wzbogacona w miedź jest stopem średnioentropowym.
3. Otrzymane powłoki charakteryzują się twardością znacznie przewyższającą twardość stali austenitycznej (w zakresie od około 1,6 do 2,7 razy wyższą):
  - a) Zwiększenie zawartości miedzi wpływa na obniżenie twardości powłok w stosunku do twardości powłok z fazy S bez miedzi.

- b) Obserwuje się obniżenie twardości i modułu Younga powłok wraz ze wzrostem zawartości miedzi, niezależnie od formy występowania miedzi (w roztworze czy w postaci wydzieleni metalicznych).
  - c) Obecność wydzieleni miedzi metalicznej zwiększa udział części pracy plastycznej wyznaczonej metodą nanoindentacji, co najprawdopodobniej wynika z bardzo wysokiej plastyczności miedzi (mierzonej tą samą metodą).
  - d) Uzyskane wartości parametrów opisujących właściwości mechanicznych powłok, tj. twardości, modułu Younga, udziału pracy plastycznej nanoindentacji oraz stosunku H/E, spełniają charakterystyczne zależności liniowe dla wszystkich powłok tj. zależność liniową H(E) oraz  $W_p(H/E)$ .
4. Badania trójpunktowego zginania blach ze stali austenitycznej pokrytej powłoką wykazały różny mechanizm odkształcenia powłok w zależności od charakteru naprężeń i obecności metalicznej miedzi:
- a) W warunkach wzrastających naprężeń podczas zginania ich relaksacja w przypadku ściskania następuje głównie poprzez delaminację, a w przypadku rozciągania – głównie przez zwiększanie udziału pęknięć.
  - b) Obecność metalicznej miedzi w powłoce zmniejsza podatność na delaminację i pękanie w warunkach zginania. Potwierdzono, że struktura wielowarstwowa składająca się naprzemiennie z fazy kruchej i fazy plastycznej stanowi efektywną metodę poprawy wiązkości powłok zarówno w warunkach ściskania jak i rozciągania. Efekt ten został wyraźnie osiągnięty w przypadku powłok SCu250 oraz SCu500, w których zauważalne były znaczne wydzielenia metalicznej miedzi układające się w pasma równoległe do powierzchni powłoki.
5. Nie stwierdzono jednoznacznego powiązania odporności powłok na pękanie przy ściskaniu i rozciąganiu w warunkach zginania na zadany promień z wynikami pomiarów właściwości mechanicznych metodą nanoindentacji. Powiązanie tej metodyki z krzywą rozciągania powłok wciąż stanowi wyzwanie. Niemniej jednak zauważalne jest powiązanie niskiego współczynnika H/E oraz niskiego  $W_p$  powłoki SCu125 z intensywnym pękaniem powłoki w warunkach trójpunktowego zginania. W związku z tym próby wyznaczania krzywych rozciągania na podstawie badań metodą nanoindentacji nie są pozbawione podstaw.

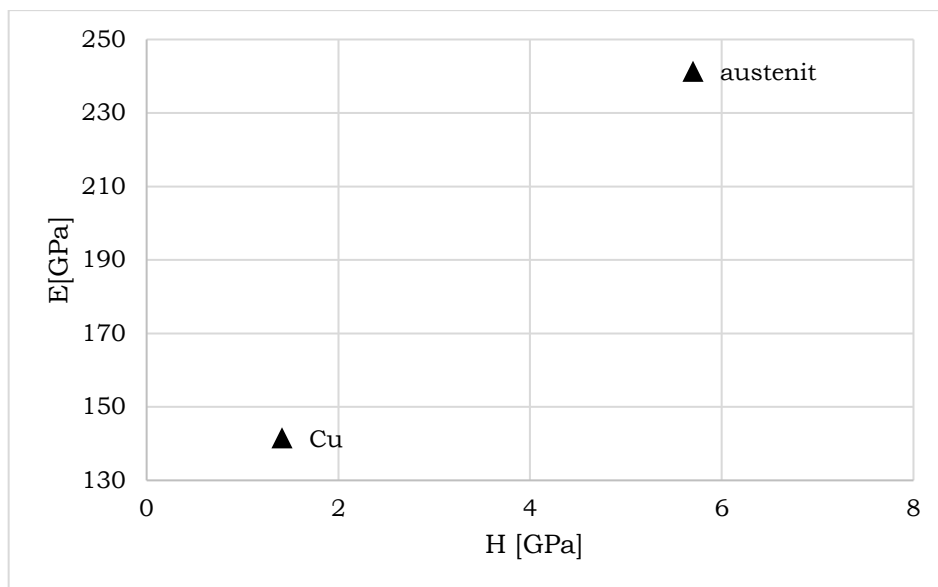
6. Stwierdzono pozytywny wpływ zawartości miedzi w powłokach na ich właściwości antybakteryjne:
  - a) W badaniach bakteriobójczości większość próbek zawierających miedź, niezależnie od tego, czy była ona roztworzona w fazie SCu, czy była w formie metalicznej, wykazywały 100% redukcji względem *S. aureus* i *E. coli*.
  - b) W badaniu biostatyczności zauważalny jest trend związany z zawartością miedzi. Im wyższy jej udział w powłoce, tym wyższa biostatyczność względem *P. aeruginosa*, *S. aureus* oraz *C. albicans*.
7. Wykazano, że możliwe jest otrzymanie powłok antybakteryjnych na bazie fazy S z miedzią o twardości przewyższającej twardość stali austenitycznej, które mogą odkształcać się plastycznie bez zniszczenia w warunkach naprężeń ścisających w warunkach użytecznych z praktycznego punktu widzenia (zginanie blachy na 90°). Tym samym potwierdzono osiągnięcie celu pracy oraz udowodnienie postawionej tezy. Istotnym czynnikiem determinującym uzyskanie łącznego spełnienia tych wymagań jest obecność miedzi w postaci metalicznych wydzieleni. Dalsze prace nad tym zagadnieniem powinny skupiać się więc na określeniu wpływu ilości wydzieleni miedzi oraz formy ich rozkładu w powłokach (ilości i grubości pasm) na zachowanie powłok w warunkach zginania. Z tego punktu widzenia, optymalizacja procesu osadzania powłok metodą rozpylania magnetronowego powinna uwzględniać natężenie prądu wyładowania na tarczach oraz prędkość obrotu stolika.

## Załącznik 1: Skład fazowy oraz właściwości mechaniczne powłoki miedzianej i podłoża austenitycznego

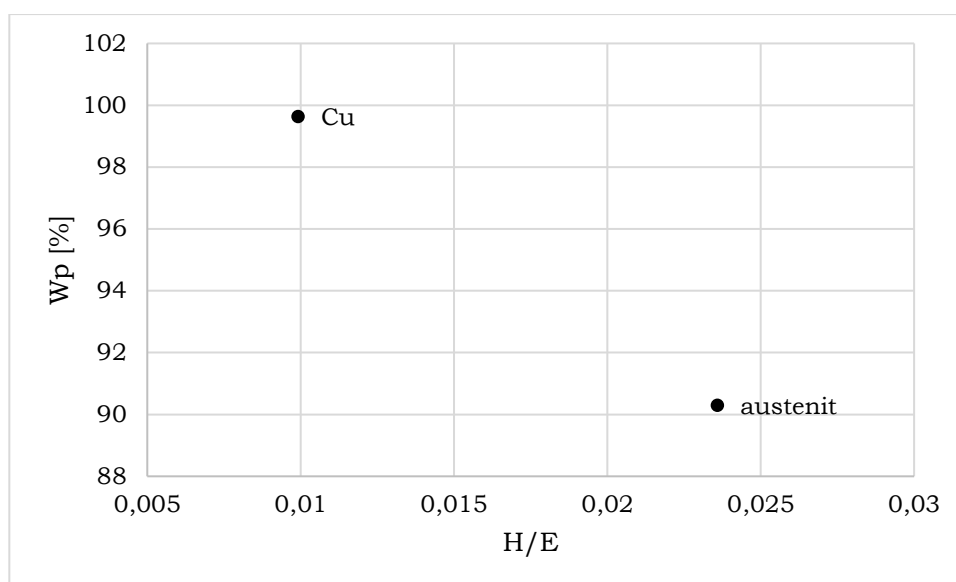
W ramach tego załącznika przedstawiono wyniki badań powłok, które nie są częścią rozprawy, ale zostały wytworzone w celach porównawczych.



**Rysunek Z1.1.** Dyfraktogram XRD powłoki z miedzi ( $t=60$  min;  $T=350^{\circ}\text{C}$ ;  $P_{\text{bias}}=2$  W;  $p=4$  mTorr;  $I_{\text{Cu}}=500$  mA,  $V_{\text{rot}}=0,05$  1/s; oczyszczanie jonowe zostało przeprowadzone przy parametrach podanych w tabeli 5.1)



**Rysunek Z1.2.** Wykres zależności Modułu Younga E od twardości H powłoki miedzianej oraz podłoża ze stali austenitycznej



**Rysunek Z1.3.** Wykres zależności części plastycznej pracy nanoindentacji  $W_p$  od stosunku  $H/E$  powłoki miedzianej oraz podłoża ze stali austenitycznej

## Załącznik 2: Krytyczna analiza oraz wyprowadzenie wzorów na parametry termodynamiczne roztworu międzywęzłowego

### Załącznik 2.1: Entropia

Entropia jako miara nieuporządkowania osiąga wysokie wartości w przypadku roztworów wieloskładnikowych. Zazwyczaj stosowany wzór  $\Delta S = -R \sum x_i \ln x_i$  [149] odnosi się do roztworów substytucyjnych i zastosowanie go do obliczenia entropii roztworów międzywęzłowych byłoby nadmiernym uproszczeniem. Dlatego wyprowadzono wzór dla roztworów międzywęzłowych i zamieszczono go w załączniku 3. Wartości entropii tworzenia roztworów dla wszystkich wytworzonych próbek są wysokie i spełniają kryterium stopów średnioentropowych.

Faza S z dodatkiem miedzi jest roztworem stałym międzywęzłowym azotu w austenicie wzbogaconym o miedź o liczbie atomów  $n$  w układzie, w tym  $n_{Fe}$  atomów Fe,  $n_{Cr}$  atomów Cr,  $n_{Ni}$  atomów Ni,  $n_{Cu}$  atomów Cu,  $n_{Al}$  atomów Al,  $n_{Si}$  atomów Si i  $n_N$  atomów N.

$$n_{Fe} + n_{Cr} + n_{Ni} + n_{Cu} + n_{Al} + n_{Si} + n_N = n \quad (6)$$

$$n_{Fe} + n_{Cr} + n_{Ni} + n_{Cu} + n_{Al} + n_{Si} = n_A \quad (7)$$

$$n_A + n_N = n \quad (8)$$

gdzie:

$n_A$  – liczba atomów austenitu

Zawartość danego pierwiastka  $x_i$  wyrażona w %at. to:

$$x_i = \frac{n_i}{n} \quad (9)$$

Zatem po obustronnym podzieleniu wzorów (6) i (7) przez  $n$  uzyskujemy skład chemiczny (% at.)  $x_{Fe}$ ,  $x_{Cr}$ ,  $x_{Ni}$ ,  $x_{Cu}$ ,  $x_{Al}$ ,  $x_{Si}$  i  $x_N$

$$x_{Fe} + x_{Cr} + x_{Ni} + x_{Cu} + x_{Al} + x_{Si} + x_N = 1 \quad (10)$$

$$x_{Fe} + x_{Cr} + x_{Ni} + x_{Cu} + x_{Al} + x_{Si} = x_A \quad (11)$$

$$x_A + x_N = 1 \quad (12)$$

W przypadku rozważanego układu mamy do czynienia z dwoma „rodzajami roztworu” w jednym układzie:

- a) austenit – roztwór substytucyjny RSC,
- b) roztwór międzywęzłowy azotu w austenicie.

W przypadku takiego roztworu na komórkę elementarną przypadają 4 atomy w pozycjach węzłowych (zakładając, że wszystkie są obsadzone) oraz 4 „pozycje międzywęzłowe”. Można przyjąć, że w układzie występują dwie podsieci – podsieć austenitu i druga podsieć, w której lokuje się azot. W związku z tym przyjęto uproszczenie, że te dwie podsieci są niezależne od siebie (wiemy, że azot ma powinowactwo do chromu, ale przy zawartości chromu powyżej 16,7%at chrom powinien występować w każdym „oktaedrze” sieci, dlatego przyjęto takie uproszczenie).

Wiadomo, że entropia danego układu to:

$$\Delta S = k \ln W \quad (13)$$

gdzie:

$k$  – stała Boltzmana,

$W$  – prawdopodobieństwo termodynamiczne występującego układu.

Ponieważ w naszym układzie rozpatrujemy dwie niezależne od siebie podsieci, charakteryzujące się niezależnymi od siebie prawdopodobieństwami termodynamicznymi, oznaczmy je:

$W_A$  – prawdopodobieństwo termodynamiczne występującego układu podsieci sieci austenitu,

$W_N$  – prawdopodobieństwo termodynamiczne występującego układu podsieci sieci azotu.

Ponieważ układy są od siebie niezależne to prawdopodobieństwo termodynamiczne rozpatrywanego układu  $W_S$  wynosi:



$$W_S = W_A \cdot W_N \quad (14)$$

Zatem entropia takiego układu wynosi:

$$\Delta S_S = k(\ln W_A + \ln W_N) \quad (15)$$

Wyznaczono  $\ln W_A$ . Dla austenitu, będącego roztworem wieloskładnikowym, liczba możliwych konfiguracji wynosi

$$W_A = \frac{n_A!}{n_{Fe}! \cdot n_{Cr}! \cdot n_{Ni}! \cdot n_{Cu}! \cdot n_{Al}! \cdot n_{Si}!} \quad (16)$$

Zatem:

$$\ln W_A = \ln \left( \frac{n_A!}{n_{Fe}! \cdot n_{Cr}! \cdot n_{Ni}! \cdot n_{Cu}! \cdot n_{Al}! \cdot n_{Si}!} \right) \quad (17)$$

$$\ln W_A = \ln n_A! - \ln n_{Fe}! - \ln n_{Cr}! - \ln n_{Ni}! - \ln n_{Cu}! - \ln n_{Al}! - \ln n_{Si}! \quad (18)$$

Ponieważ:

$$\ln n! = n \ln n - n \quad (19)$$

To:

$$\begin{aligned} \ln W_A = & n_A \ln n_A - n_A - n_{Fe} \ln n_{Fe} + n_{Fe} - n_{Cr} \ln n_{Cr} + n_{Cr} - n_{Ni} \ln n_{Ni} + n_{Ni} \\ & - n_{Cu} \ln n_{Cu} + n_{Cu} - n_{Al} \ln n_{Al} + n_{Al} - n_{Si} \ln n_{Si} + n_{Si} \end{aligned} \quad (20)$$

Po podstawieniu  $n_A$  ze wzoru (7):

$$\begin{aligned} \ln W_A = & (n_{Fe} + n_{Cr} + n_{Ni} + n_{Cu} + n_{Al} \\ & + n_{Si}) \ln(n_{Fe} + n_{Cr} + n_{Ni} + n_{Cu} + n_{Al} + n_{Si}) - n_{Fe} \ln n_{Fe} \\ & - n_{Cr} \ln n_{Cr} - n_{Ni} \ln n_{Ni} - n_{Cu} \ln n_{Cu} - n_{Al} \ln n_{Al} - n_{Si} \ln n_{Si} \end{aligned} \quad (21)$$

Po zsumowaniu wyrazów podobnych:

$$\begin{aligned}
\ln W_A = & n_{Fe} \ln \left( \frac{n_{Fe} + n_{Cr} + n_{Ni} + n_{Cu} + n_{Al} + n_{Si}}{n_{Fe}} \right) \\
& + n_{Cr} \ln \left( \frac{n_{Fe} + n_{Cr} + n_{Ni} + n_{Cu} + n_{Al} + n_{Si}}{n_{Cr}} \right) \\
& + n_{Ni} \ln \left( \frac{n_{Fe} + n_{Cr} + n_{Ni} + n_{Cu} + n_{Al} + n_{Si}}{n_{Ni}} \right) \\
& + n_{Cu} \ln \left( \frac{n_{Fe} + n_{Cr} + n_{Ni} + n_{Cu} + n_{Al} + n_{Si}}{n_{Cu}} \right) \\
& + n_{Al} \ln \left( \frac{n_{Fe} + n_{Cr} + n_{Ni} + n_{Cu} + n_{Al} + n_{Si}}{n_{Al}} \right) \\
& + n_{Si} \ln \left( \frac{n_{Fe} + n_{Cr} + n_{Ni} + n_{Cu} + n_{Al} + n_{Si}}{n_{Si}} \right)
\end{aligned} \tag{22}$$

Po przemnożeniu prawej strony przez  $\frac{n}{n}$  i przemnożeniu logarytmowanych ilorazów przez  $\frac{1}{\frac{n}{1}}$  otrzymujemy:

$$\begin{aligned}
\ln W_A = & n \left[ x_{Fe} \ln \left( \frac{x_{Fe} + x_{Cr} + x_{Ni} + x_{Cu} + x_{Al} + x_{Si}}{x_{Fe}} \right) \right. \\
& + x_{Cr} \ln \left( \frac{x_{Fe} + x_{Cr} + x_{Ni} + x_{Cu} + x_{Al} + x_{Si}}{x_{Cr}} \right) \\
& + x_{Ni} \ln \left( \frac{x_{Fe} + x_{Cr} + x_{Ni} + x_{Cu} + x_{Al} + x_{Si}}{x_{Ni}} \right) \\
& + x_{Cu} \ln \left( \frac{x_{Fe} + x_{Cr} + x_{Ni} + x_{Cu} + x_{Al} + x_{Si}}{x_{Cu}} \right) \\
& + x_{Al} \ln \left( \frac{x_{Fe} + x_{Cr} + x_{Ni} + x_{Cu} + x_{Al} + x_{Si}}{x_{Al}} \right) \\
& \left. + x_{Si} \ln \left( \frac{x_{Fe} + x_{Cr} + x_{Ni} + x_{Cu} + x_{Al} + x_{Si}}{x_{Si}} \right) \right]
\end{aligned} \tag{23}$$

To po podstawieniu wzoru (11) można zapisać także w postaci:

$$\begin{aligned}
\ln W_A = & n \left[ x_{Fe} \ln \left( \frac{x_A}{x_{Fe}} \right) + x_{Cr} \ln \left( \frac{x_A}{x_{Cr}} \right) + x_{Ni} \ln \left( \frac{x_A}{x_{Ni}} \right) + x_{Cu} \ln \left( \frac{x_A}{x_{Cu}} \right) \right. \\
& \left. + x_{Al} \ln \left( \frac{x_A}{x_{Al}} \right) + x_{Si} \ln \left( \frac{x_A}{x_{Si}} \right) \right]
\end{aligned} \tag{24}$$

lub po podstawieniu wzoru (12) można zapisać w postaci:

$$\ln W_A = n \left[ x_{Fe} \ln \left( \frac{1-x_N}{x_{Fe}} \right) + x_{Cr} \ln \left( \frac{1-x_N}{x_{Cr}} \right) + x_{Ni} \ln \left( \frac{1-x_N}{x_{Ni}} \right) + x_{Cu} \ln \left( \frac{1-x_N}{x_{Cu}} \right) + x_{Al} \ln \left( \frac{1-x_N}{x_{Al}} \right) + x_{Si} \ln \left( \frac{1-x_N}{x_{Si}} \right) \right] \quad (25)$$

Wyznaczono  $W_N$ . W podsieci pozycji międzywęzłowych austenitu pewna liczba  $n_N$  tych pozycji jest obsadzonych przez azot, a część pozostaje nieobsadzona  $n_p$ .

W sieci austenitu, która jest siecią RSC, na komórkę elementarną przypadają 4 atomy metali tworzących austenit oraz 4 pozycje międzywęzłowe. Wynika z tego, że:

$$n_N + n_p = n_A \quad (26)$$

Po podstawieniu (8) i przekształceniu:

$$n_p = n - 2n_N \quad (27)$$

prawdopodobieństwo termodynamiczne podsieci austenitu wynosi:

$$W_N = \frac{n_A!}{n_N! \cdot n_p!} \quad (28)$$

Zatem:

$$\ln W_N = \ln \left( \frac{n_A!}{n_N! \cdot n_p!} \right) \quad (29)$$

$$\ln W_N = \ln n_A! - \ln n_N! - \ln n_p! \quad (30)$$

Stosując wzór (19), uzyskujemy:

$$\ln W_N = n_A \ln n_A - n_A - n_N \ln n_N + n_N - n_p \ln n_p + n_p \quad (31)$$

Po podstawieniu (26) i uproszczeniu:

$$\ln W_N = (n_N + n_p) \ln(n_N + n_p) - n_N \ln n_N - n_p \ln n_p \quad (32)$$

Po zsumowaniu wyrazów podobnych:

$$\ln W_N = n_N \ln \left( \frac{n_N + n_p}{n_N} \right) + n_p \ln \left( \frac{n_N + n_p}{n_p} \right) \quad (33)$$

Podstawiając (27):

$$\ln W_N = n_N \ln \left( \frac{n - n_N}{n_N} \right) + (n - 2n_N) \ln \left( \frac{n - n_N}{n - 2n_N} \right) \quad (34)$$

Po przemnożeniu prawej strony przez  $\frac{n}{n}$  i przemnożeniu logarytmowanych ilorazów przez  $\frac{\frac{1}{n}}{\frac{1}{n}}$  otrzymujemy:

$$\ln W_N = n \left[ x_N \ln \left( \frac{1 - x_N}{x_N} \right) + (1 - 2x_N) \ln \left( \frac{1 - x_N}{1 - 2x_N} \right) \right] \quad (35)$$

Po zsumowaniu wyrazów podobnych:

$$\ln W_N = n \left[ x_N \ln \left( \frac{1 - x_N}{x_N} \cdot \frac{(1 - 2x_N)^2}{(1 - x_N)^2} \right) + \ln \left( \frac{1 - x_N}{1 - 2x_N} \right) \right] \quad (36)$$

a po uproszczeniu:

$$\ln W_N = n \left[ x_N \ln \left( \frac{(1 - 2x_N)^2}{x_N(1 - x_N)} \right) + \ln \left( \frac{1 - x_N}{1 - 2x_N} \right) \right] \quad (37)$$

Podstawiając (25) i (37) do (15), uzyskujemy wzór na entropię fazy S:

$$\begin{aligned} \Delta S_S = kn & \left( x_{Fe} \ln \left( \frac{1 - x_N}{x_{Fe}} \right) + x_{Cr} \ln \left( \frac{1 - x_N}{x_{Cr}} \right) + x_{Ni} \ln \left( \frac{1 - x_N}{x_{Ni}} \right) + x_{Cu} \ln \left( \frac{1 - x_N}{x_{Cu}} \right) \right. \\ & + x_{Al} \ln \left( \frac{1 - x_N}{x_{Al}} \right) + x_{Si} \ln \left( \frac{1 - x_N}{x_{Si}} \right) + x_N \ln \left( \frac{(1 - 2x_N)^2}{x_N(1 - x_N)} \right) \\ & \left. + \ln \left( \frac{1 - x_N}{1 - 2x_N} \right) \right) \quad (38) \end{aligned}$$

Po podzieleniu obustronnym przez liczbę moli w układzie równą  $n/N$ , gdzie

$N$  – liczba Avogadro, otrzymujemy wzór na molową entropię układu:

$$\begin{aligned} \Delta S_{S\ mol} = R \left( x_{Fe} \ln \left( \frac{1-x_N}{x_{Fe}} \right) + x_{Cr} \ln \left( \frac{1-x_N}{x_{Cr}} \right) \right. \\ \left. + x_{Ni} \ln \left( \frac{1-x_N}{x_{Ni}} \right) + x_{Cu} \ln \left( \frac{1-x_N}{x_{Cu}} \right) + x_{Al} \ln \left( \frac{1-x_N}{x_{Al}} \right) \right. \\ \left. + x_{Si} \ln \left( \frac{1-x_N}{x_{Si}} \right) + x_N \ln \left( \frac{(1-2x_N)^2}{x_n(1-x_N)} \right) + \ln \left( \frac{1-x_N}{1-2x_N} \right) \right) \end{aligned} \quad (39)$$

## Załącznik 2.2: Entalpia mieszania i parametr $\Omega$

Entalpia mieszania  $\Delta H_{mix}$  [124] jest parametrem niezwiązanym z mikrostrukturą, dlatego niezależnie od rodzaju roztworu można ją obliczyć ze wzoru:

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=0, i \neq j}^n 4\Delta H_{AB}^{mix} x_i x_j \quad (40)$$

gdzie:

$\Delta H_{AB}^{mix}$  – entalpia mieszania składników A i B (wartości znane z [140]).

Parametr  $\Omega$  oblicza się z użyciem wartości entropii oraz entalpii mieszania i ma on postać:

$$\Omega = \frac{\overline{T_m} \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad (41)$$

gdzie:

$\overline{T_m}$  – średnia ważona temperatur topnienia wszystkich pierwiastków stopu.

## Załącznik 2.3: Parametr $\delta$

Parametr  $\delta$  [124] reprezentujący różnicę w promieniu atomowym oblicza się ze wzoru:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=0}^n x_i \left(1 - \frac{r_i}{\overline{r}}\right)^2} \quad (42)$$

gdzie:

$r_i$  – promień atomowy  $i$ -tego pierwiastka,

$\bar{r}$  – średnia promieni atomowych.

Z założenia w stopach wysokoentropowych promienie atomowe występujących pierwiastków powinny być zbliżone. Parametr ten jest istotny dla faz wysokoentropowych ze względu na możliwość przypadkowego ułożenia atomów w strukturze oraz stabilność takiego układu. Azot, jako pierwiastek o promieniu atomowym znacznie mniejszym niż pierwiastki metaliczne, powoduje podwyższenie parametru  $\delta$ , co skutkuje niespełnieniem tego kryterium. Azot jednak, ze względu na swój znacznie mniejszy promień atomowy, nie ma przypadkowego położenia, lecz jest obsadzony w pozycji międzywęzłowej komórki austenitu. Nie determinuje to jednak losowego ułożenia pozostałych pierwiastków ani losowego obsadzenia przez azot miejsc międzywęzłowych.

Azot w fazie S (prawdopodobnie także tej z dodatkiem miedzi) osadza się w pozycjach międzywęzłowych komórki RSC. Dlatego też parametr  $\delta$  nie wydaje się odpowiednim dla klasyfikowania roztworów międzywęzłowych jako fazy wysokoentropowe, a co więcej oczywistym jest, że wielkość atomu w pozycji międzywęzłowej nie może przekraczać wielkości luki. W tradycyjnym metaloznawstwie wielkość atomu w pozycji międzywęzłowej determinowana jest współczynnikiem Hägga  $r_N/r_M \leq 0,59$ , gdzie:

$r_N$  – to promień azotu jako pierwiastka umieszczonego w pozycji międzywęzłowej,

$r_M$  – to promień atomów pierwiastka w węzłach.

Rozsądnym zatem wydaje się zastosowanie parametru  $\delta$  dla samego austenitu, a dla azotu współczynnik Hägga, gdzie, za  $r_M$  podstawiona zostanie średnia ważona promieni pierwiastków austenitu. Wyniki takich obliczeń zawarte są w **tabeli 6.6**.

## Załącznik 2.4: Parametr VEC

Pierwiastki tworzące stopy można podzielić na dwie grupy: pierwszą – składającą się z atomów o wyższej liczbie elektronów walencyjnych, mających tendencję do tworzenia struktur RSC (wyższe oddziaływanie między atomami skutkuje powstaniem struktury o wyższej gęstości ułożenia) oraz drugą – o niższej liczbie elektronów walencyjnych, mających tendencję do tworzenia struktur RPC (mniejsze oddziaływania

między atomami skutkują powstawaniem struktur o niższej gęstości ułożenia). W przypadku stopów składających się z pierwiastków obu grup, rodzaj powstałej struktury można przewidzieć za pomocą parametru VEC. Parametr VEC oblicza się ze wzoru:

$$VEC = \sum_{i=0}^n x_i VEC_i \quad (43)$$

gdzie:

$VEC_i$  – liczba elektronów walencyjnych pierwiastka  $i$ .

Cr, Ni i Fe przy wyższej zawartości chromu niż niklu tworzą austenit czyli RSC ( $VEC > 8$ ). Azot, jako pierwiastek o 5 elektronach walencyjnych, ma tendencję do tworzenia faz RPC. Ze względu na znacznie niższy promień atomowy niż w metalach, osadza się on w pozycji międzywęzłowej (wewnątrz komórki elementarnej poszerzając ją), tworząc fazę, której nie można zakwalifikować jako RPC, ani RSC. W rzeczywistości jest to struktura Pm3m (221), zwana także strukturą anty-perovskitową.

Dlatego, podobnie jak w przypadku parametru  $\delta$ , obliczono parametr VEC z wyłączeniem azotu, a wyniki obliczeń zawarto w **tabeli 6.6**.

### **Załącznik 3: Powtarzalność wyników badań właściwości mechanicznych mierzonych metodą nanoindentacji**

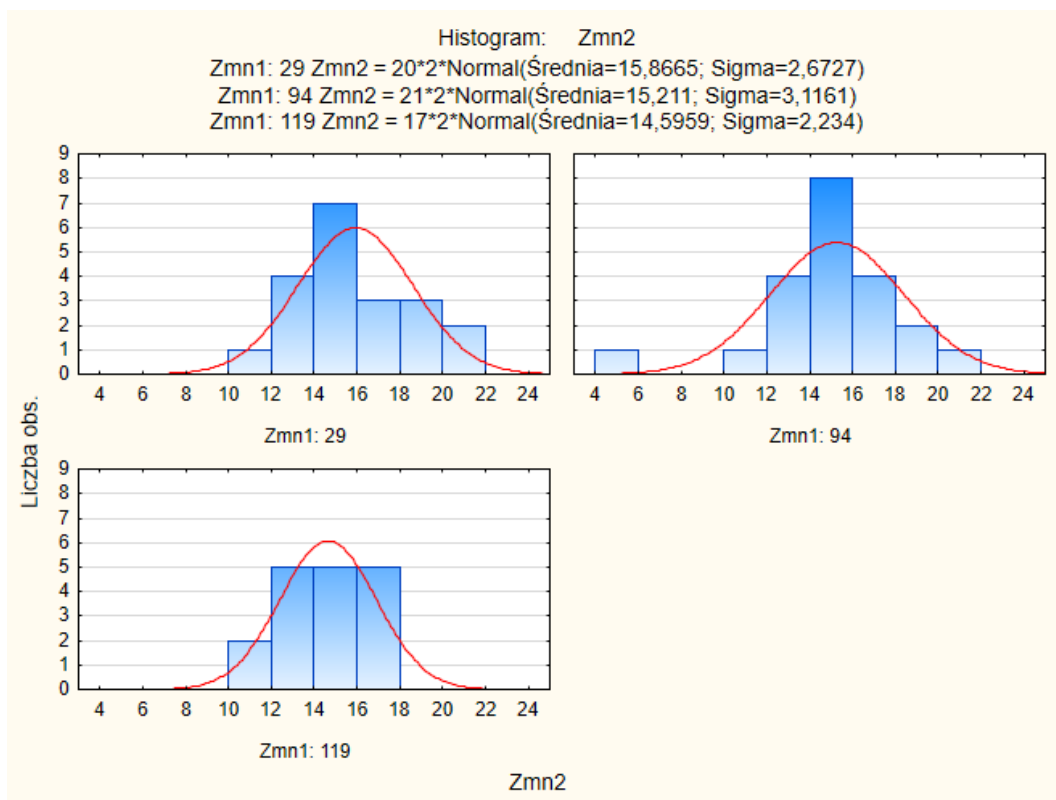
W ramach załącznika przedstawiono wyniki testów statystycznych, tj. testu Shapiro-Wilka, testu Levene'a oraz analizy ANOVA, potwierdzających normalność rozkładów uzyskanych wyników, jednorodność wariancji w porównywanych grupach oraz brak statystycznie istotnych różnic pomiędzy porównywanymi średnimi. Wyniki dla pomiarów twardości, modułu Younga i plastycznej części pracy nanoindentacji powłok S-8.7, SCu60, SCu125, SCu250 i SCu500 przedstawiono odpowiednio w załączniku 3.1, 3.2 i 3.3.



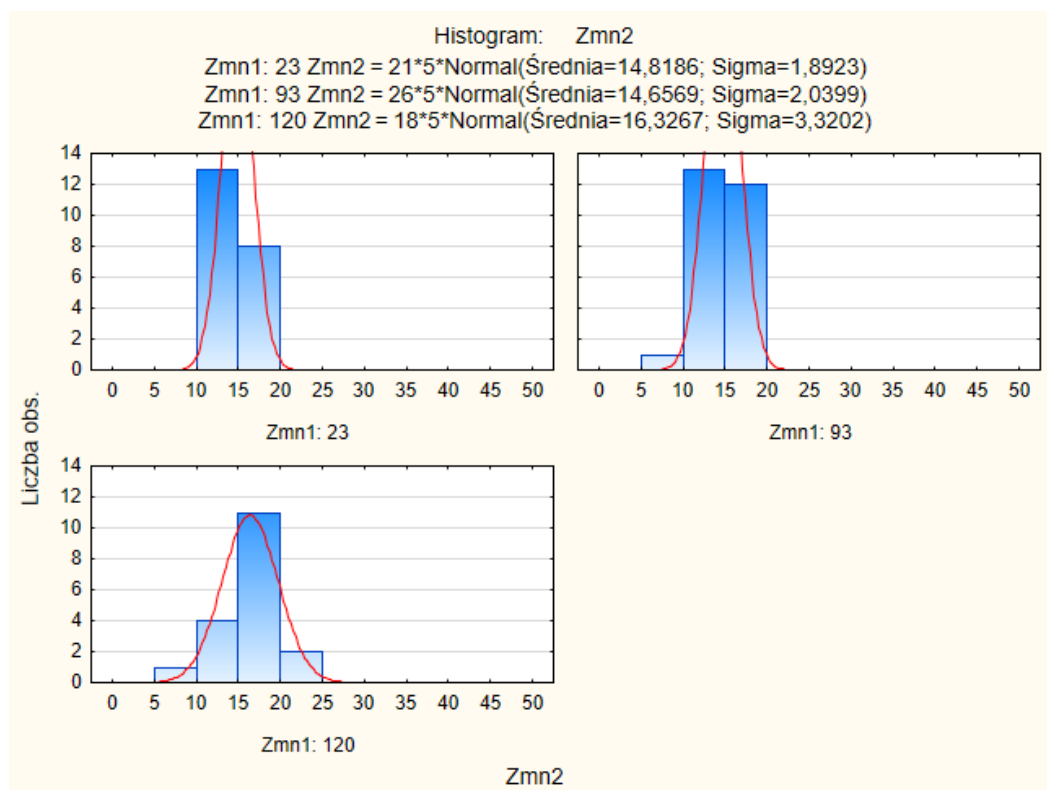
## Załącznik 3.1: Twardość

**Tabela Z3.1. Wyniki analizy wariancji ANOVA dla pomiarów twardości powłok S-8/7, SCu60, SCu125, SCu250 i SCu500**

	nr próbki	średnia	odchylenie standardowe próbki	liczebność	test Shapiro-Wilka		Test Levene'a		analiza wariancji ANOVA	
					wartość statystyki testowej	poziom istotności	wartość statystyki testowej	poziom istotności	wartość statystyki testowej	poziom istotności
<b>S-8/7</b>	29	15,87	2,67	20	0,9628	0,6016	0,112357	0,893930	1,000236	0,374383
	94	15,21	3,12	21	0,9222	0,0959				
	119	14,59	2,23	17	0,9436	0,3635				
<b>SCu60</b>	23	14,82	1,89	21	0,9268	0,1187	2,578888	0,083976	2,862114	0,064726
	93	14,66	2,04	26	0,9636	0,4669				
	120	16,33	3,32	18	0,9481	0,3957				
<b>SCu125</b>	26	14,10	1,59	18	0,9668	0,7116	1,747574	0,182534	1,239830	0,296398
	96	13,41	2,02	23	0,9747	0,7998				
	122	14,09	1,33	25	0,9537	0,3027				
<b>SCu250</b>	80	10,21	1,38	20	0,9548	0,4455	3,085042	0,053305	2,66315	0,0781
	97	11,67	2,63	25	0,9518	0,2753				
	121	11,73	2,80	16	0,9414	0,3659				
<b>SCu500</b>	76	9,90	1,65	20	0,9568	0,4829	1,563129	0,217494	2,623194	0,080485
	92	8,49	2,22	22	0,9431	0,2288				
	118	9,06	2,05	24	0,9662	0,5745				

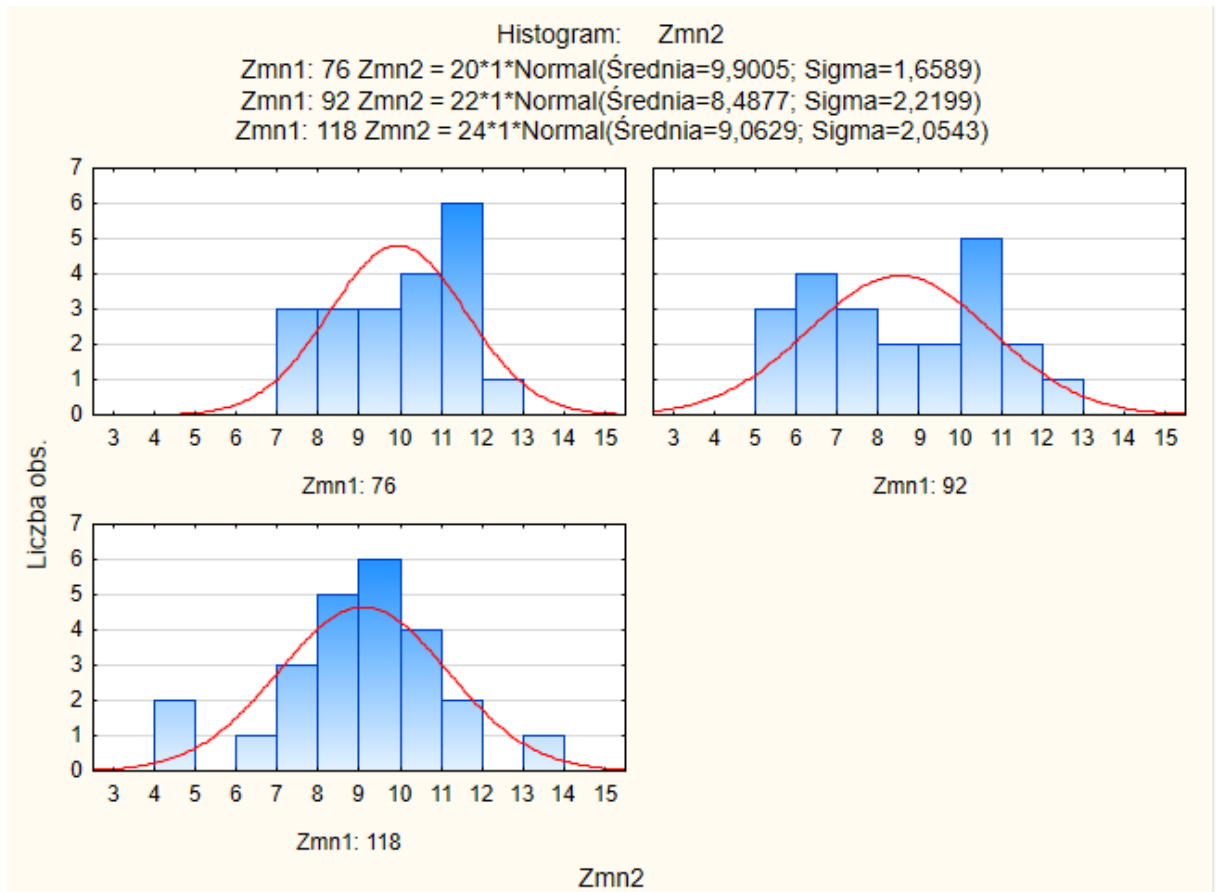


**Rysunek Z3.1.** Histogramy skategoryzowane dla pomiarów twardości powłok z grupy S-8/7



**Rysunek Z3.2.** Histogramy skategoryzowane dla pomiarów twardości powłok z grupy SCu60



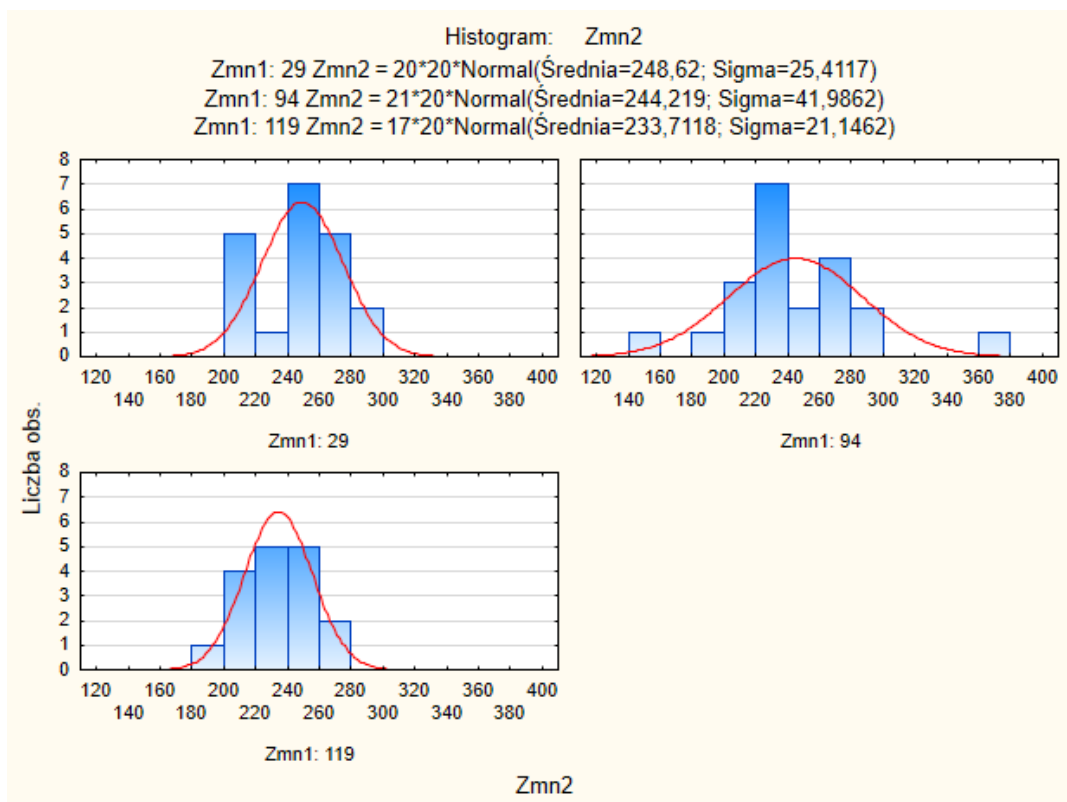


**Rysunek Z3.5.** Histogramy skategoryzowane dla pomiarów twardości powłok z grupy Cu500

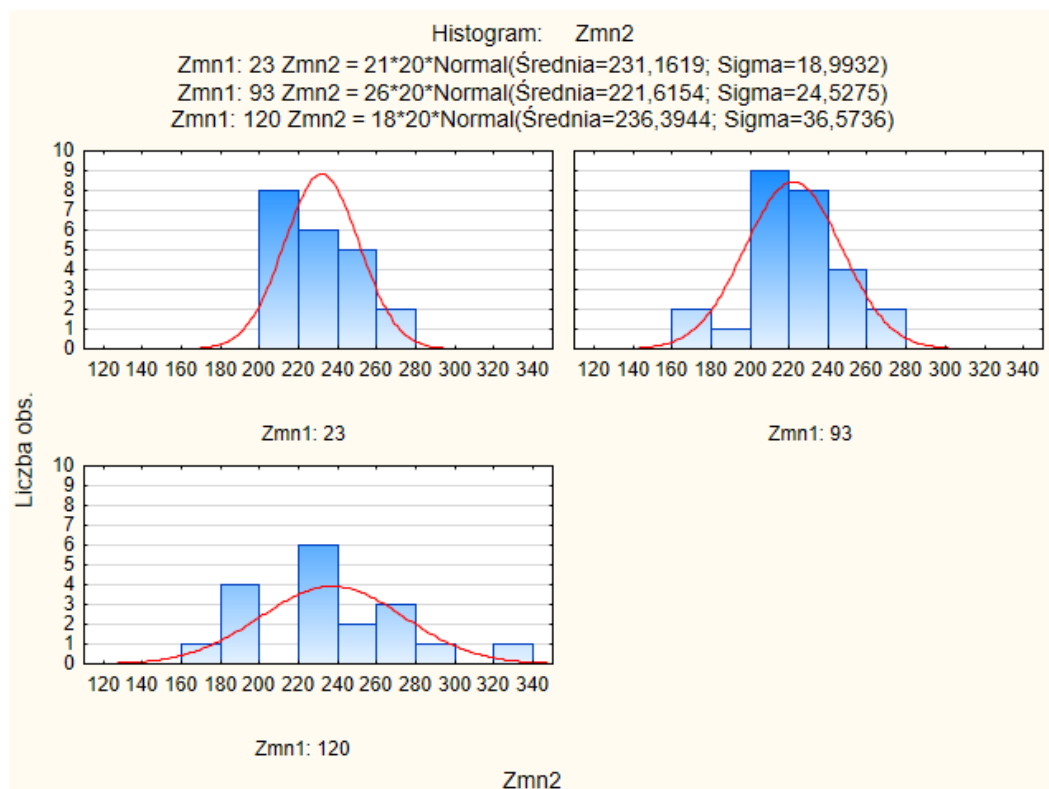
## Załącznik 3.2: Moduł Younga

**Tabela Z3.2. Wyniki analizy wariancji ANOVA dla pomiarów modułu Younga powłok S-8/7, SCu60, SCu125, SCu250 i SCu500**

	nr próbki	średnia	odchylenie standardowe próbki	liczebność	test Shapiro-Wilka		test Levene'a		analiza wariancji ANOVA	
					wartość statystyki testowej	poziom istotności	wartość statystyki testowej	poziom istotności	wartość statystyki testowej	poziom istotności
<b>S-8/7</b>	29	248,62	25,41	20	0,9459	0,3093	1,846316	0,167465	1,067534	0,350872
	94	244,219	41,99	21	0,9198	0,0860				
	119	233,71	21,15	17	0,9790	0,9479				
<b>SCu60</b>	23	231,16	18,99	21	0,9582	0,4801	2,611582	0,081488	1,159086	0,320478
	93	221,62	24,53	26	0,9717	0,6690				
	120	236,39	36,57	18	0,9691	0,7809				
<b>SCu125</b>	26	229,92	28,10	18	0,9651	0,7013	0,976410	0,382287	1,929375	0,153724
	96	215,54	23,50	23	0,9614	0,4929				
	122	218,2	22,28	25	0,9399	0,1471				
<b>SCu250</b>	80	180,69	14,48	20	0,9596	0,5356	2,639127	0,079990	0,217136	0,805471
	97	180,53	27,62	25	0,9497	0,2278				
	121	185,43	31,13	16	0,9682	0,7862				
<b>SCu500</b>	76	173,12	16,90	20	0,9556	0,4597	1,933284	0,1532	3,109950	0,0517
	92	161,30	25,02	22	0,9547	0,3898				
	118	156,79	22,99	24	0,9442	0,2020				

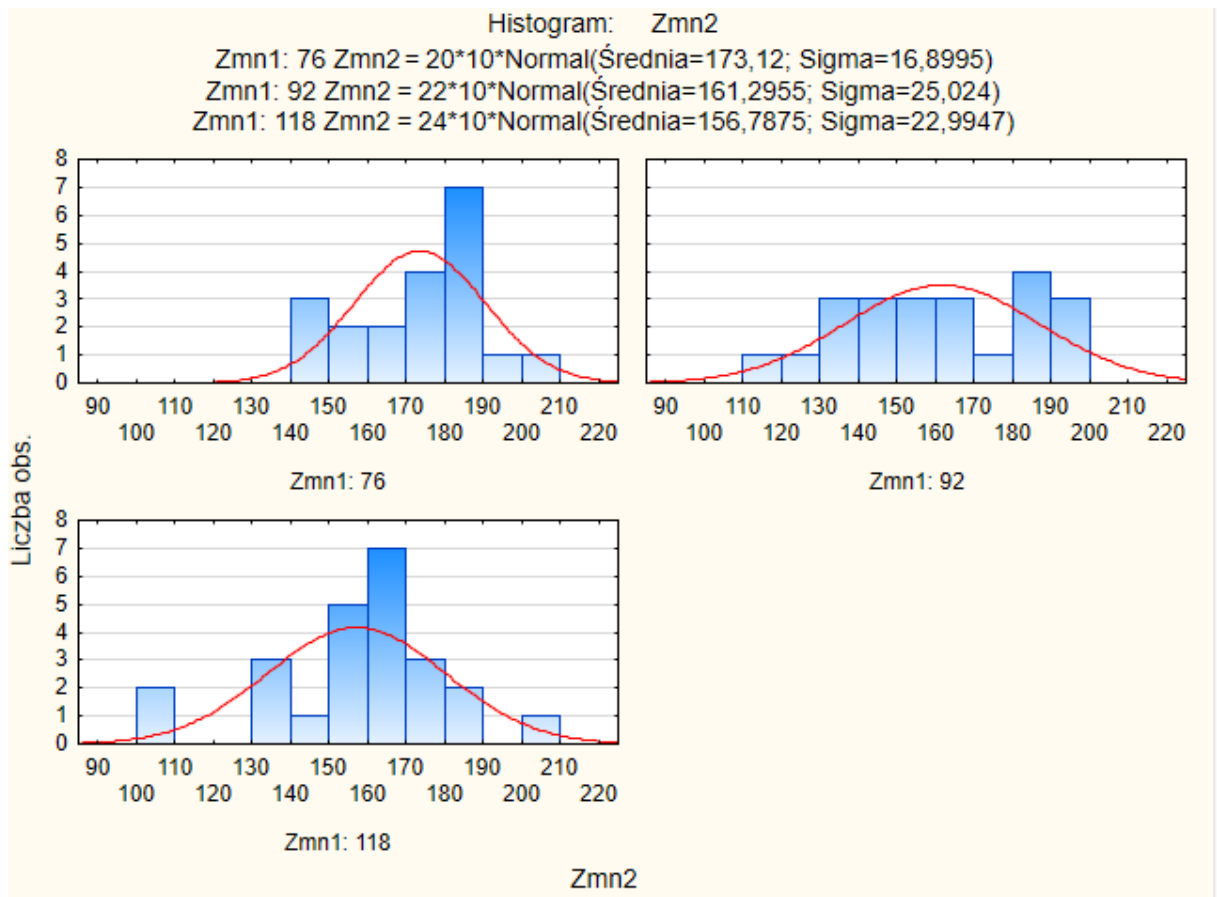


**Rysunek Z3.6.** Histogramy skategoryzowane dla pomiarów modułu Younga powłok z grupy S-8/7



**Rysunek Z3.7.** Histogramy skategoryzowane dla pomiarów modułu Younga powłok z grupy SCu60





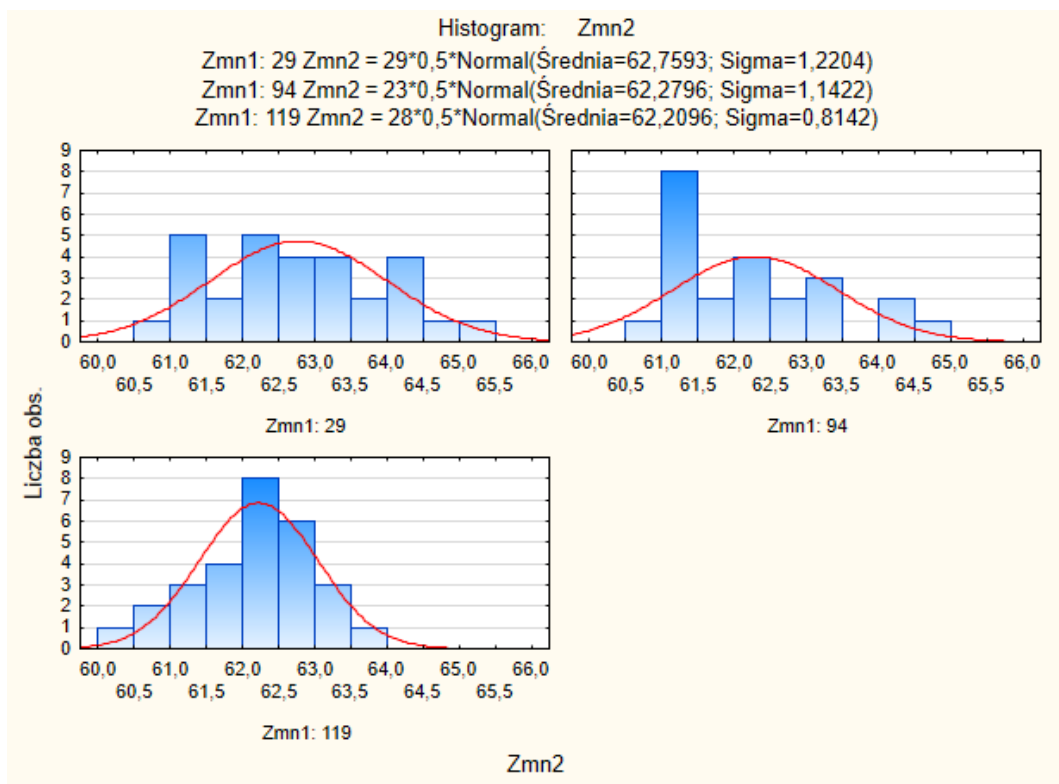
**Rysunek Z3.10.** Histogramy skategoryzowane dla pomiarów modułu Younga powłok z grupy SCu500



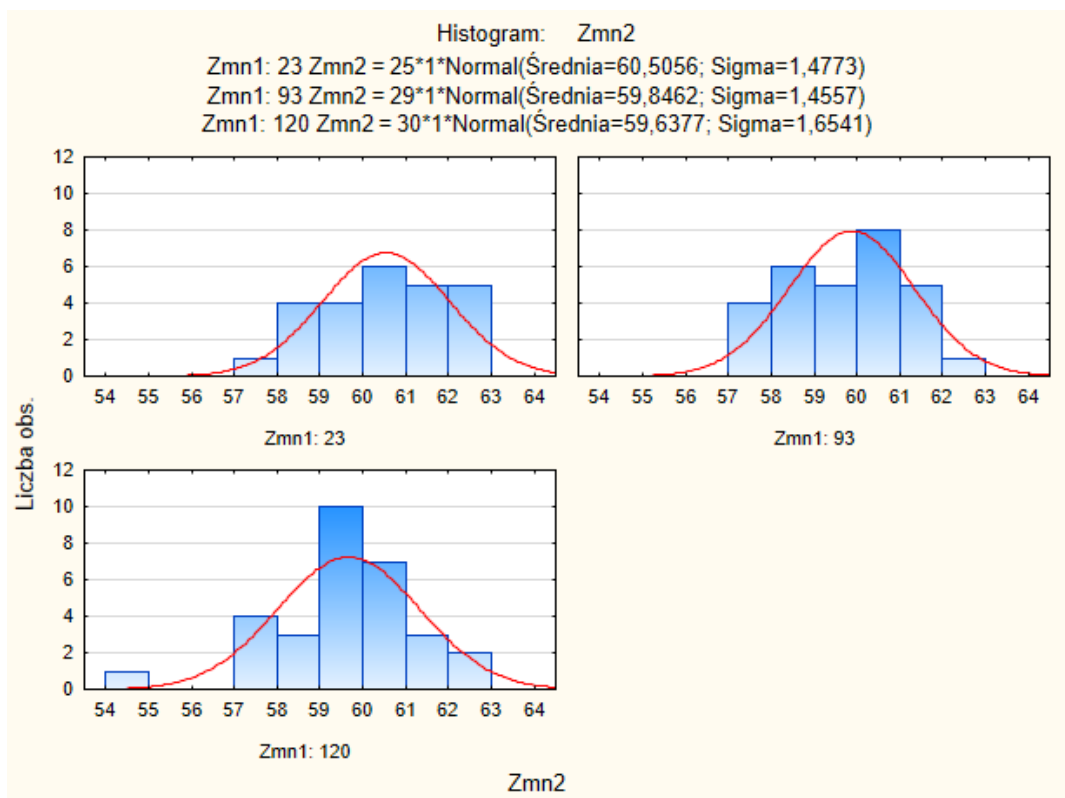
### Załącznik 3.3: Plastyczna część pracy nanoindentacji

**Tabela Z3.3. Wyniki analizy wariancji ANOVA dla pomiarów pracy plastycznej nanoindentacji powłok S-8/7, SCu60, SCu125, SCu250 i SCu500**

	nr próbki	średnia	odchylenie standardowe próbki	liczebność	Test Shapiro-Wilka		Test Levene'a		Analiza wariancji ANOVA	
					Wartość statystyki testowej	Poziom istotności	Wartość statystyki testowej	Poziom istotności	Wartość statystyki testowej	Poziom istotności
<b>S-8/7</b>	29	62,76	1,22	29	0,9536	0,2262	2,840565	0,064528	2,190963	0,118732
	94	62,28	1,14	23	0,9195	0,0651				
	119	62,21	0,81	28	0,9622	0,3927				
<b>SCu60</b>	23	60,51	1,48	25	0,9597	0,4087	0,006415	0,993607	2,316747	0,105093
	93	59,85	1,46	29	0,9658	0,4521				
	120	59,64	1,65	30	0,965	0,4123				
<b>SCu125</b>	26	60,03	1,22	25	0,9447	0,1897	0,308189	0,735678	2,489388	0,089616
	96	60,33	1,20	26	0,9647	0,4913				
	122	59,63	1,08	29	0,9407	0,1044				
<b>SCu250</b>	80	62,32	1,50	22	0,9422	0,2200	1,993012	0,143533	1,615138	0,205794
	97	61,79	1,02	28	0,9655	0,4662				
	121	61,74	1,21	27	0,9805	0,8742				
<b>SCu500</b>	76	63,04	1,07	22	0,9699	0,7092	1,772536	0,177442	2,649519	0,077768
	92	63,79	1,34	25	0,941	0,1563				
	118	63,56	0,93	26	0,9415	0,1456				

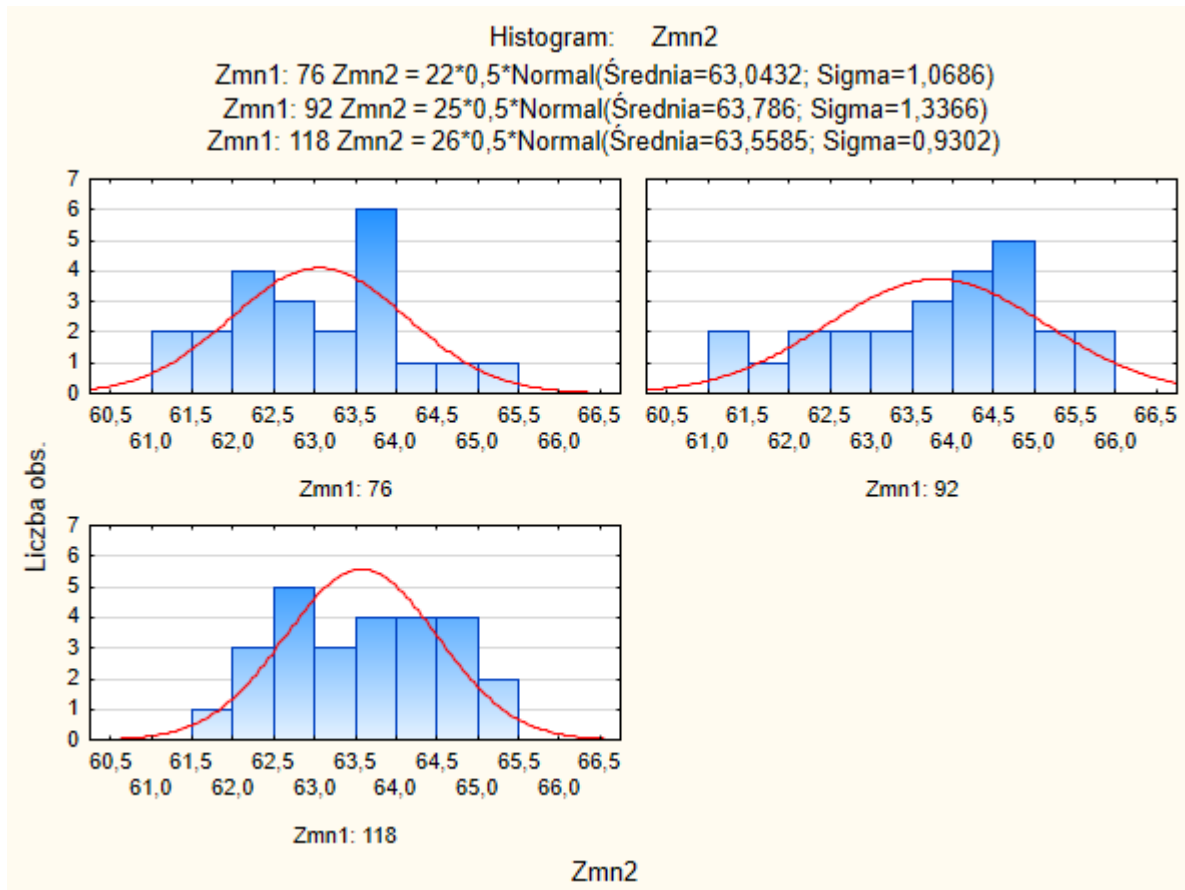


**Rysunek Z3.11.** Histogramy skategoryzowane dla pomiarów części plastycznej pracy nanoindentacji powłok z grupy S-8/7



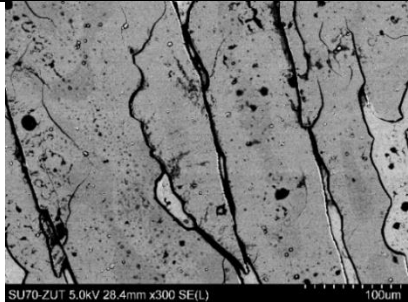
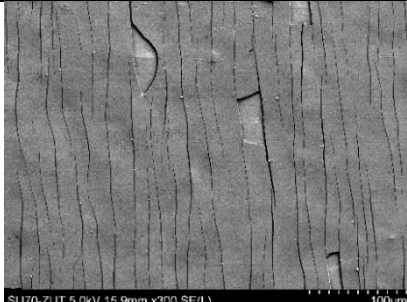
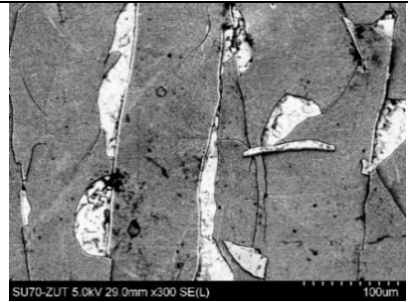
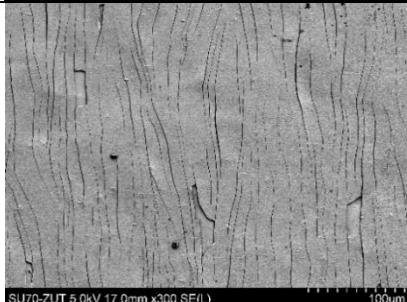
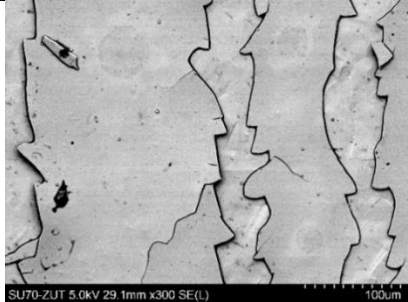
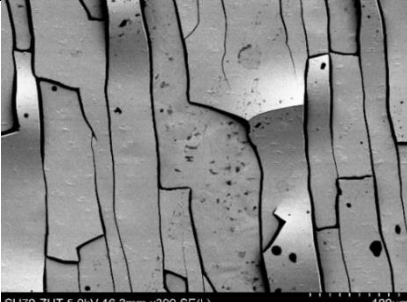
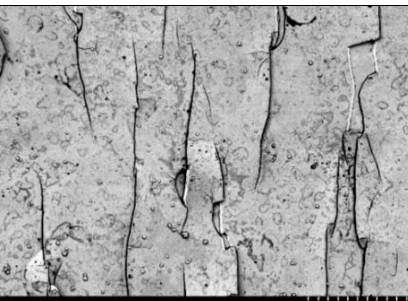
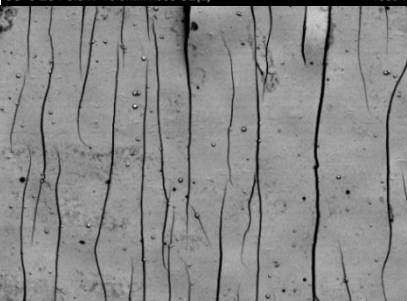

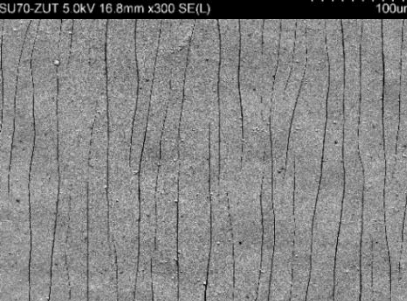
**Rysunek Z3.12.** Histogramy skategoryzowane dla pomiarów części plastycznej pracy nanoindentacji powłok z grupy SCu60



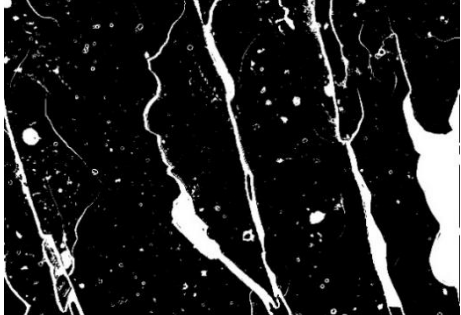






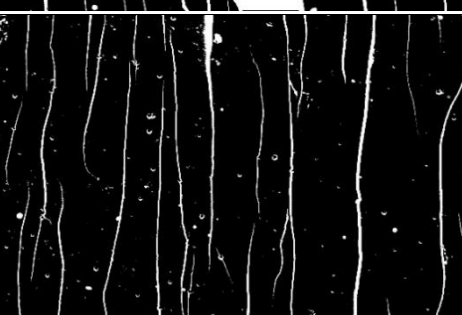



**Rysunek Z3.15.** Histogramy skategoryzowane dla pomiarów części plastycznej pracy nanoindentacji powłok z grupy SCu500

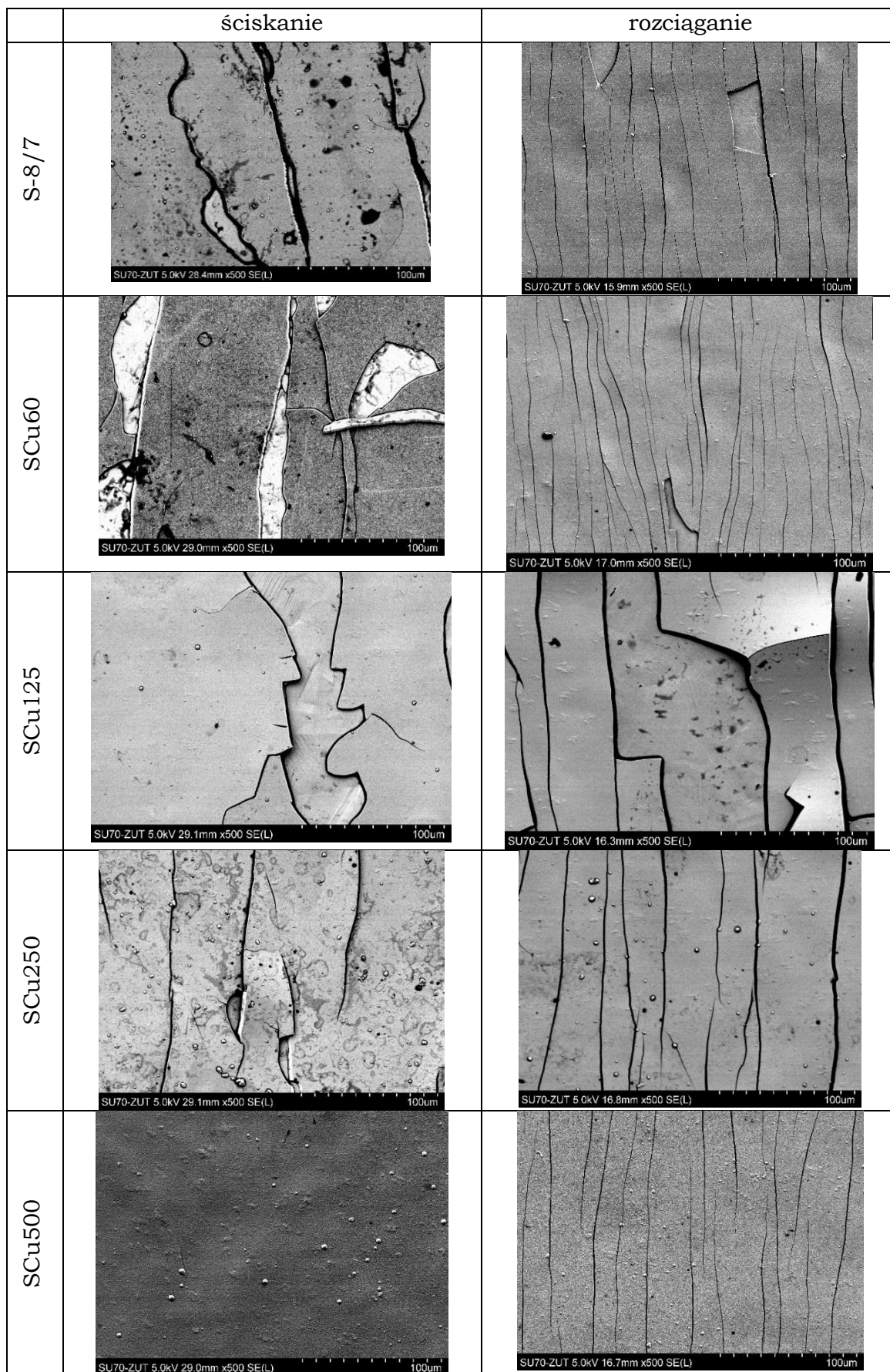
## Załącznik 4: Obrazy pól delaminacji po przeprowadzeniu testów zginania na zadany promień

	ściskanie	rozciąganie
S-8/7	 SU70-ZUT 5.0kV 28.4mm x300 SE(L) 100um	 SU70-ZUT 5.0kV 15.9mm x300 SE(L) 100um
SCu60	 SU70-ZUT 5.0kV 29.0mm x300 SE(L) 100um	 SU70-ZUT 5.0kV 17.0mm x300 SE(L) 100um
SCu125	 SU70-ZUT 5.0kV 29.1mm x300 SE(L) 100um	 SU70-ZUT 5.0kV 16.3mm x300 SE(L) 100um
SCu250	 SU70-ZUT 5.0kV 29.1mm x300 SE(L) 100um	 SU70-ZUT 5.0kV 16.8mm x300 SE(L) 100um
SCu500	 SU70-ZUT 5.0kV 29.0mm x300 SE(L) 100um	 SU70-ZUT 5.0kV 16.7mm x300 SE(L) 100um

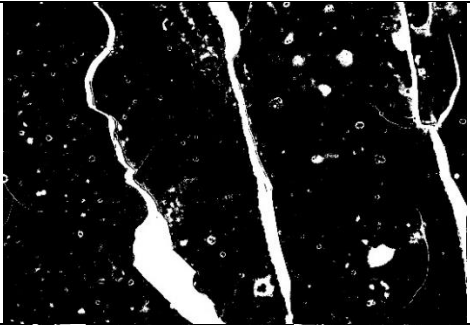
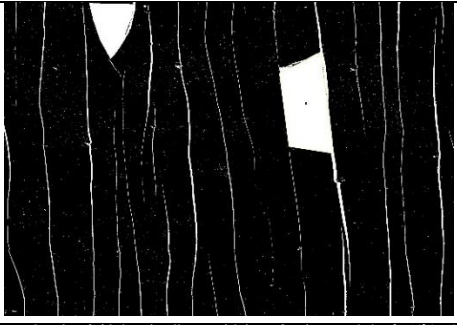

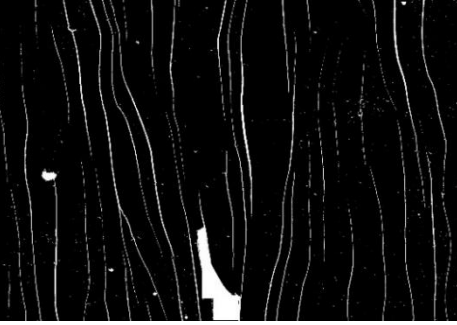





**Rysunek Z4.1.** Zdjęcia powłok po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 25mm (powiększenie 300x)

	ściskanie	rozciąganie
S-8/7		
)SCu60		
SCu125		
SCu250		
SCu500	brak pęknięć i delaminacji	
		

**Rysunek Z4.2.** Obrazy pola delaminacji po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 25 mm (pola delaminacji zaznaczone białym kolorem, powiększenie 300x)

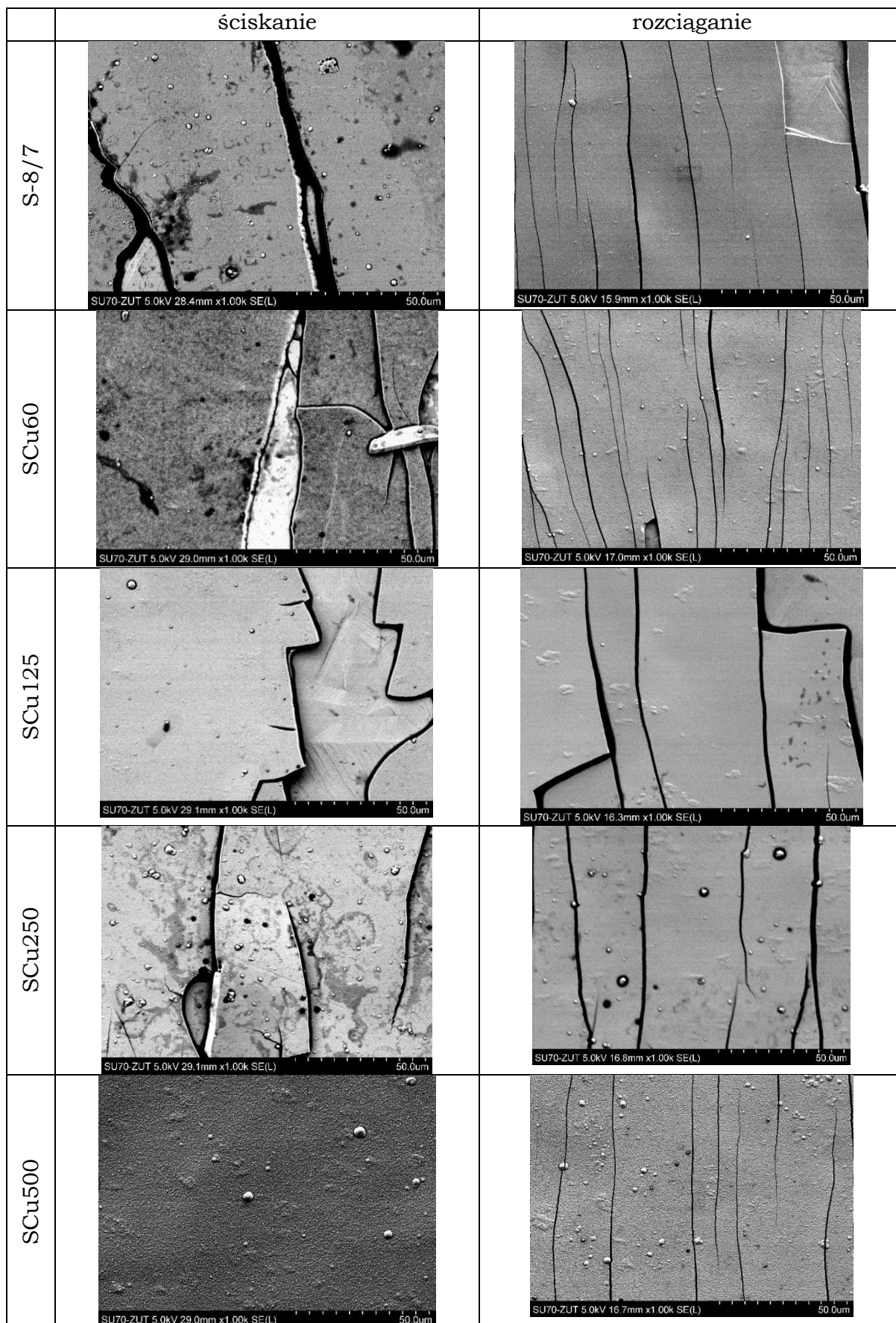


**Rysunek Z4.3.** Zdjęcia powłok po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 25mm (powiększenie 500x)

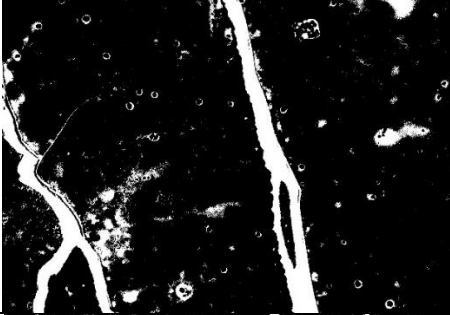
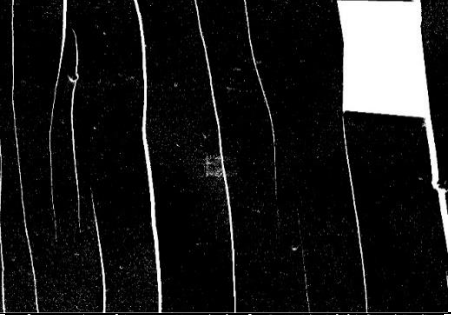

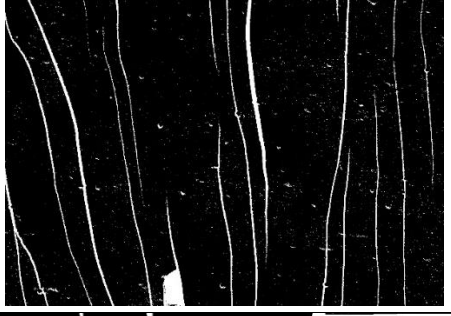


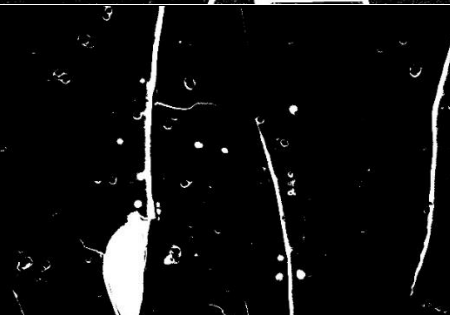

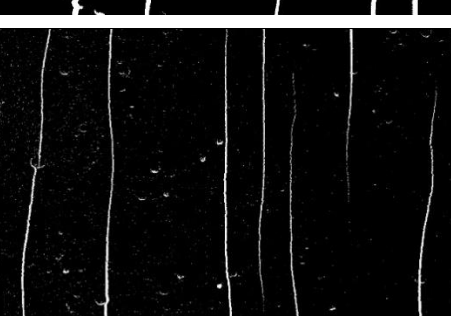
	ściskanie	rozciąganie
S-8/7		
SCu60		
SCu125		
SCu250		
SCu500	brak pęknięć i delaminacji	
		

**Rysunek Z4.4.** Obrazy pola delaminacji po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 25mm (pola delaminacji zaznaczone białym kolorem, powiększenie 500x)

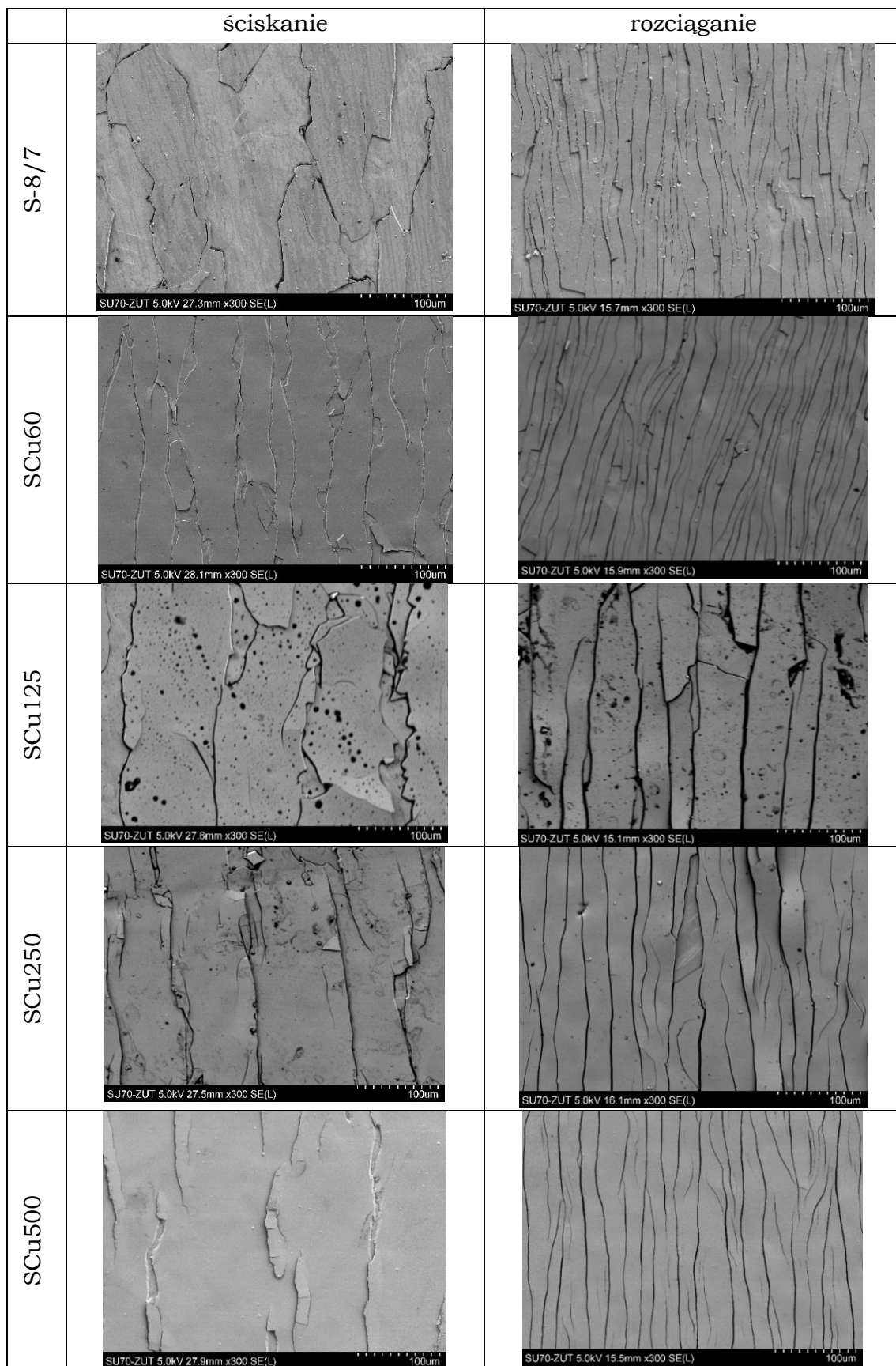




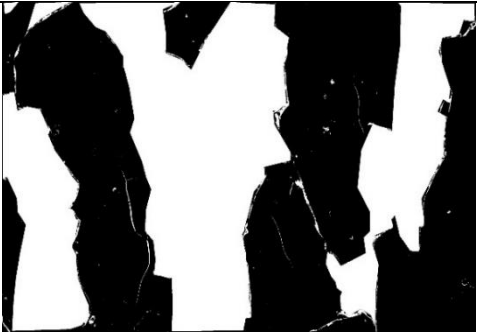
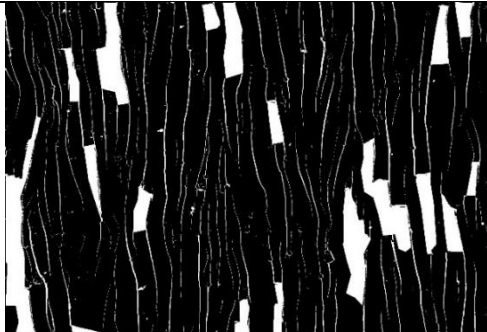

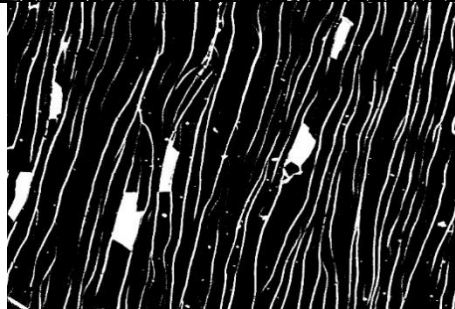



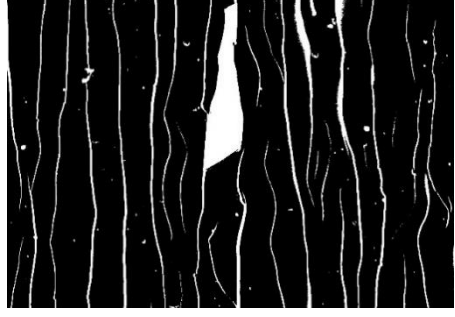


**Rysunek Z4.5.** Zdjęcia powłok po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 25mm (powiększenie 1000x)

	ściskanie	rozciąganie
S-8/7		
SCu60		
SCu125		
SCu250		
SCu500	brak pęknięć i delaminacji	
		

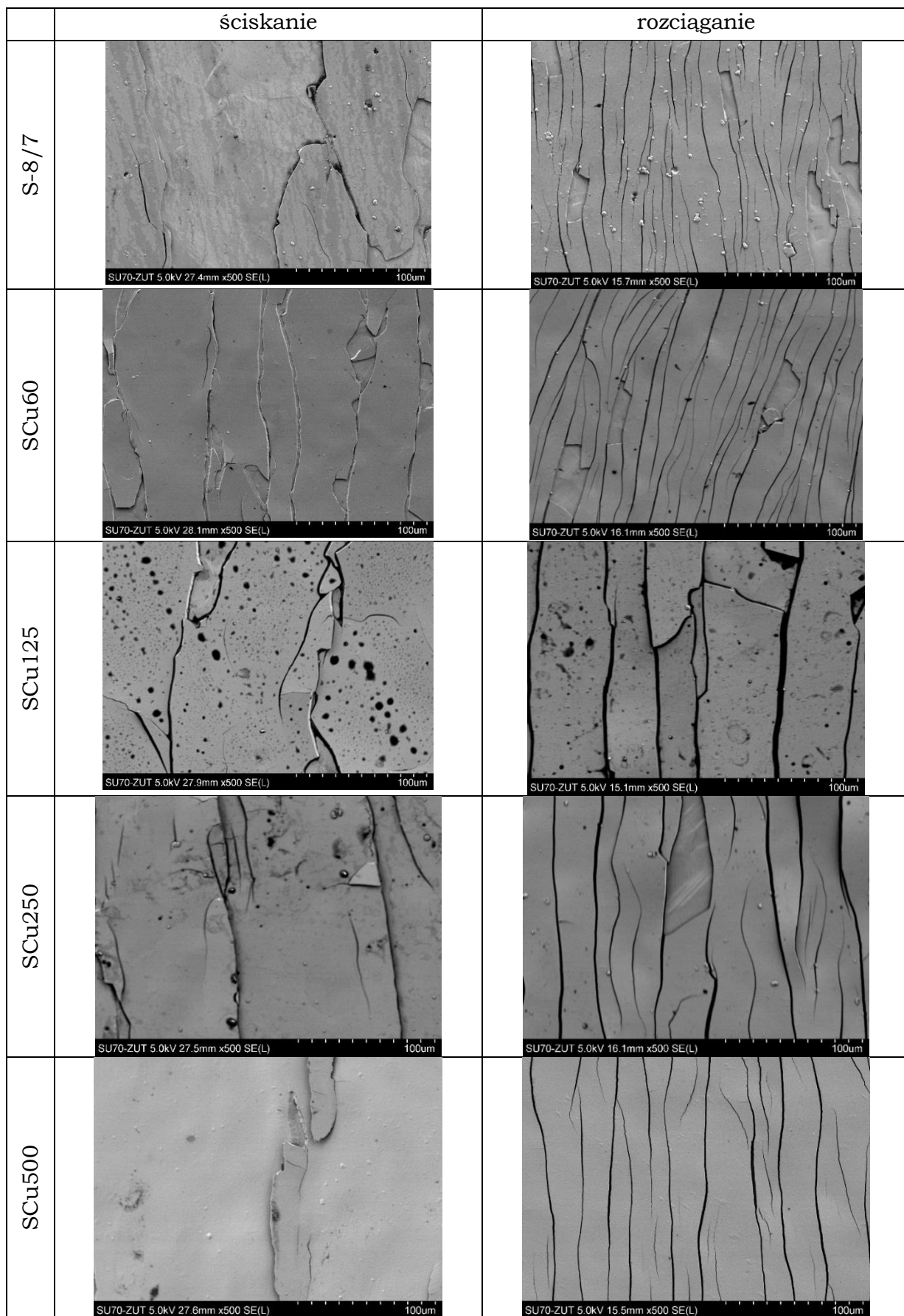
**Rysunek Z4.6.** Obrazy pola delaminacji po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 25mm (pola delaminacji zaznaczone białym kolorem, powiększenie 1000x)



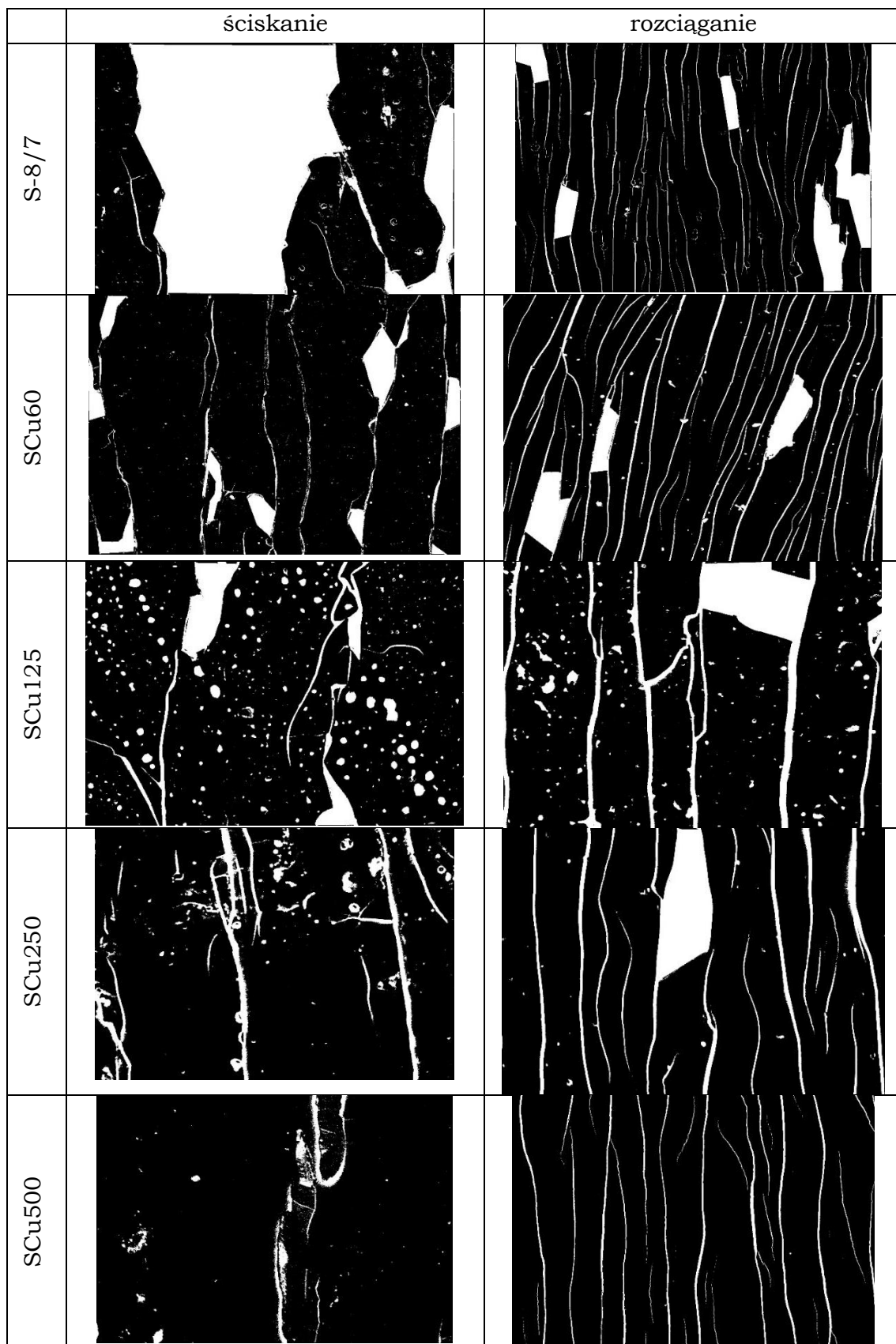
**Rysunek Z4.7.** Zdjęcia powłok po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 15mm (powiększenie 300x)

	ściskanie	rozciąganie
S-8/7		
SCu60		
SCu125		
SCu250		
SCu500		

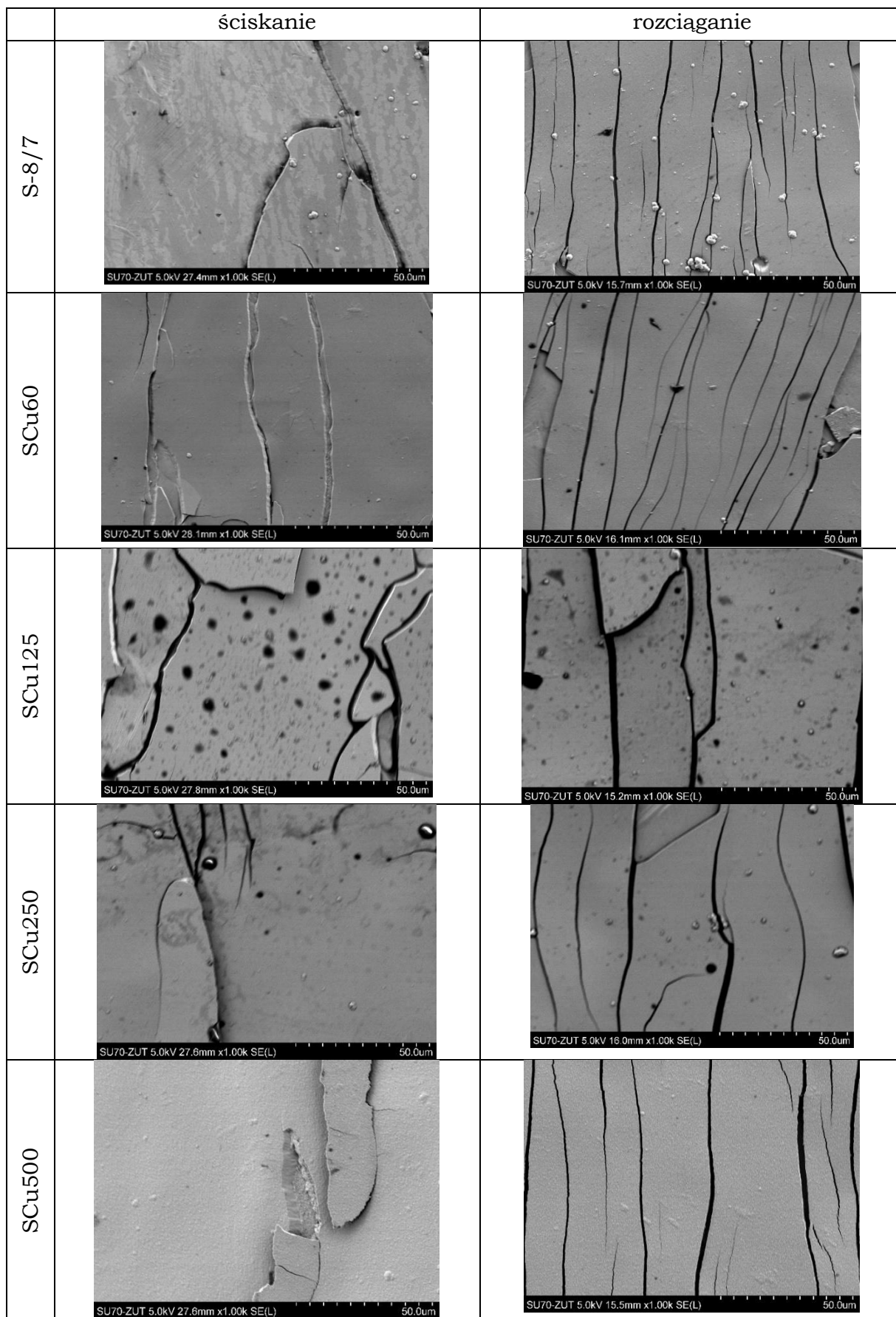
**Rysunek Z4.8.** Obrazy pola delaminacji po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 15 mm (pola delaminacji zaznaczone białym kolorem, powiększenie 300x)



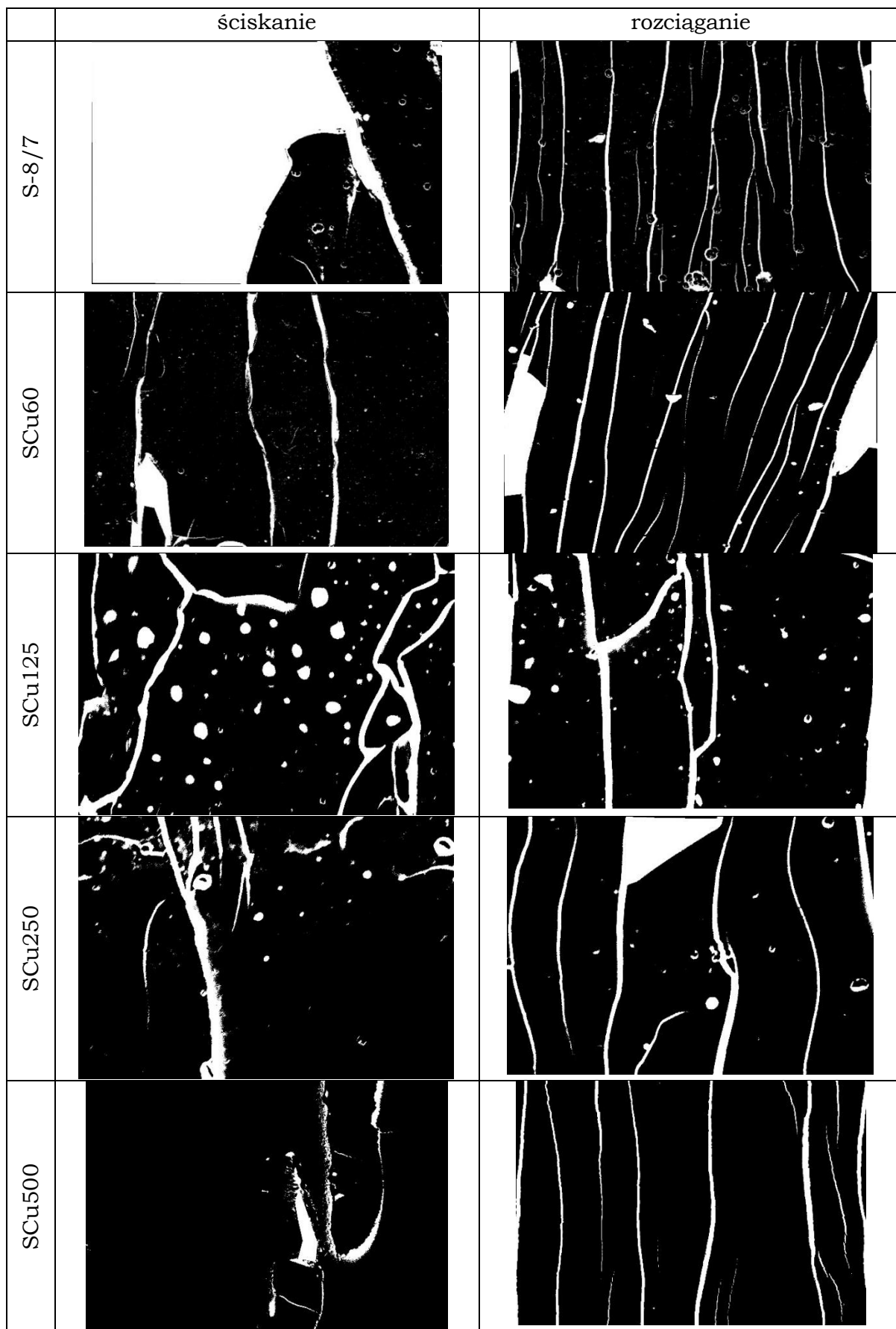
**Rysunek Z4.9.** Zdjęcia powłok po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 15mm (powiększenie 500x)



**Rysunek Z4.10.** Obrazy pola delaminacji po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 15 mm (pola delaminacji zaznaczone białym kolorem, powiększenie 500x)

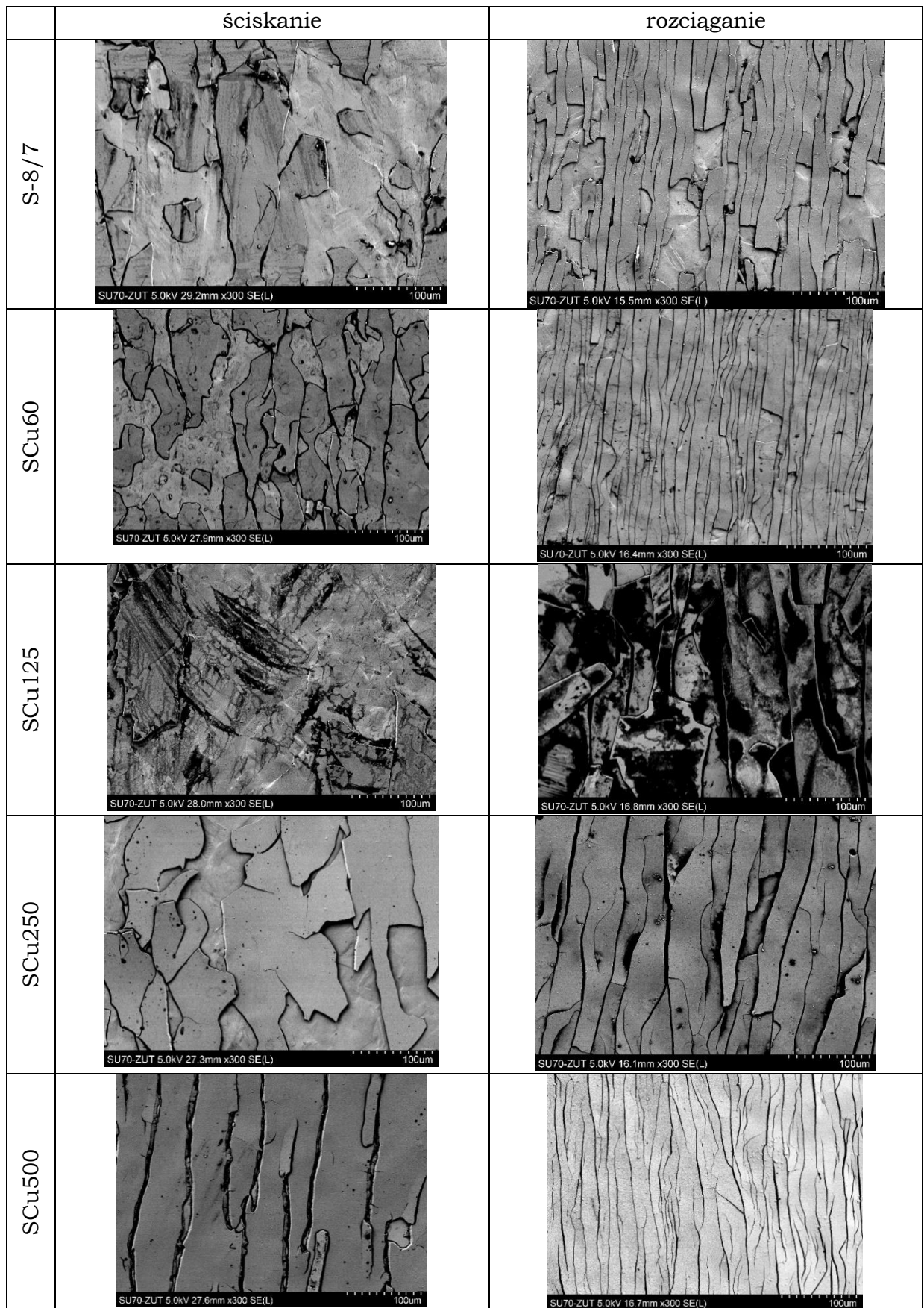


**Rysunek Z4.11.** Zdjęcia powłok po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 15mm (powiększenie 1000x)







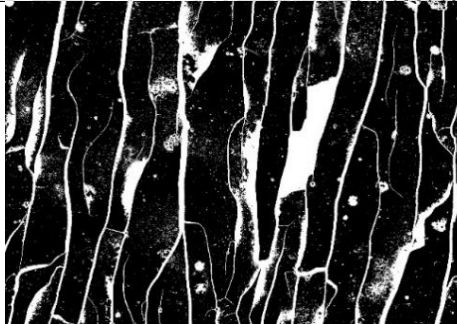




**Rysunek Z4.12.** Zdjęcia próbek po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 15mm (powiększenie 1000x)

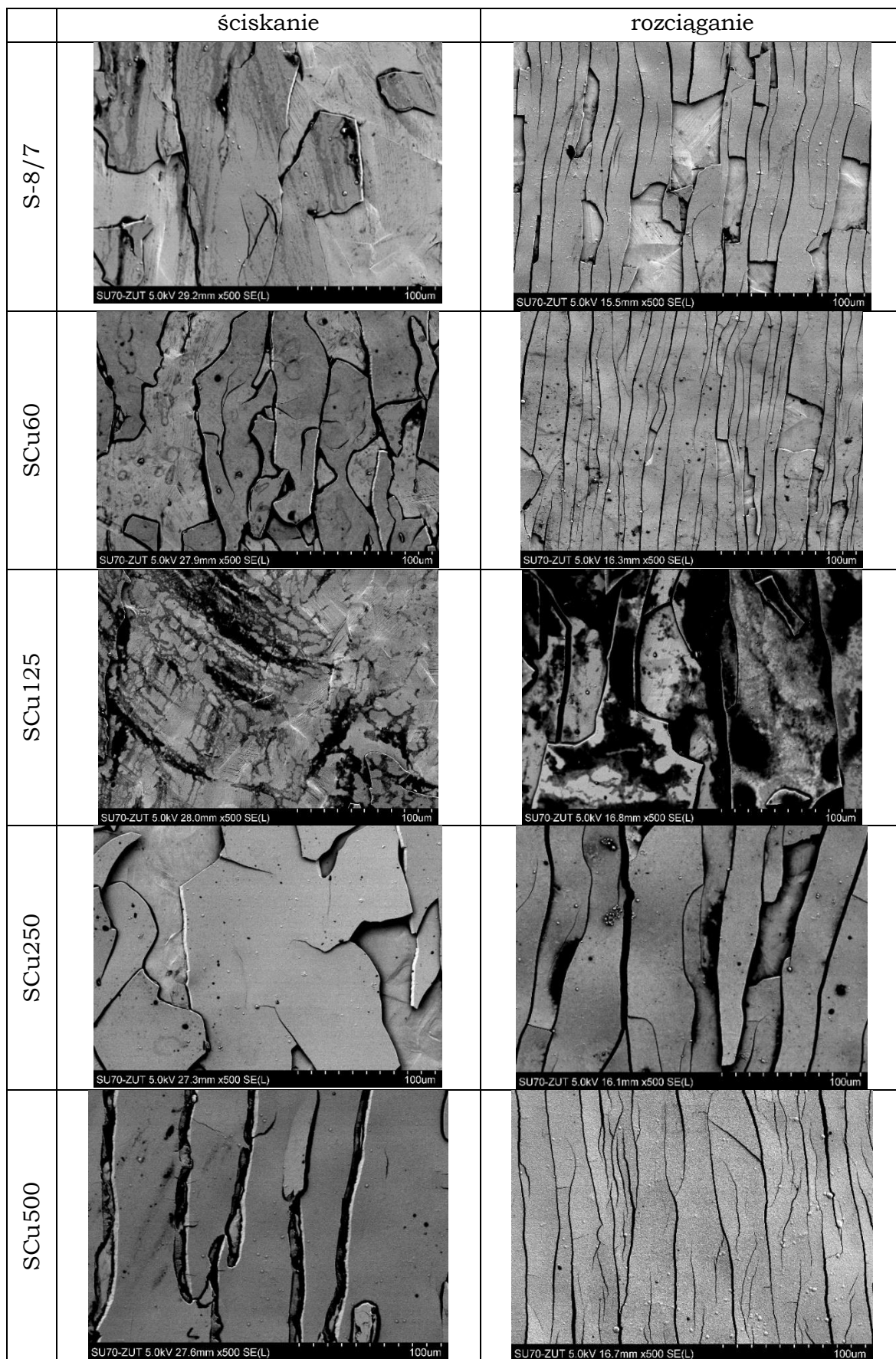











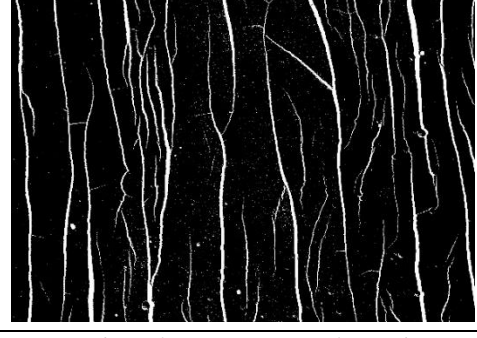
**Rysunek Z4.13.** Zdjęcia powłok po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 10mm (powiększenie 300x)

	ściskanie	rozciąganie
S-8/7		
SCu60		
SCu125	całkowita delaminacja	
SCu250		
SCu500		

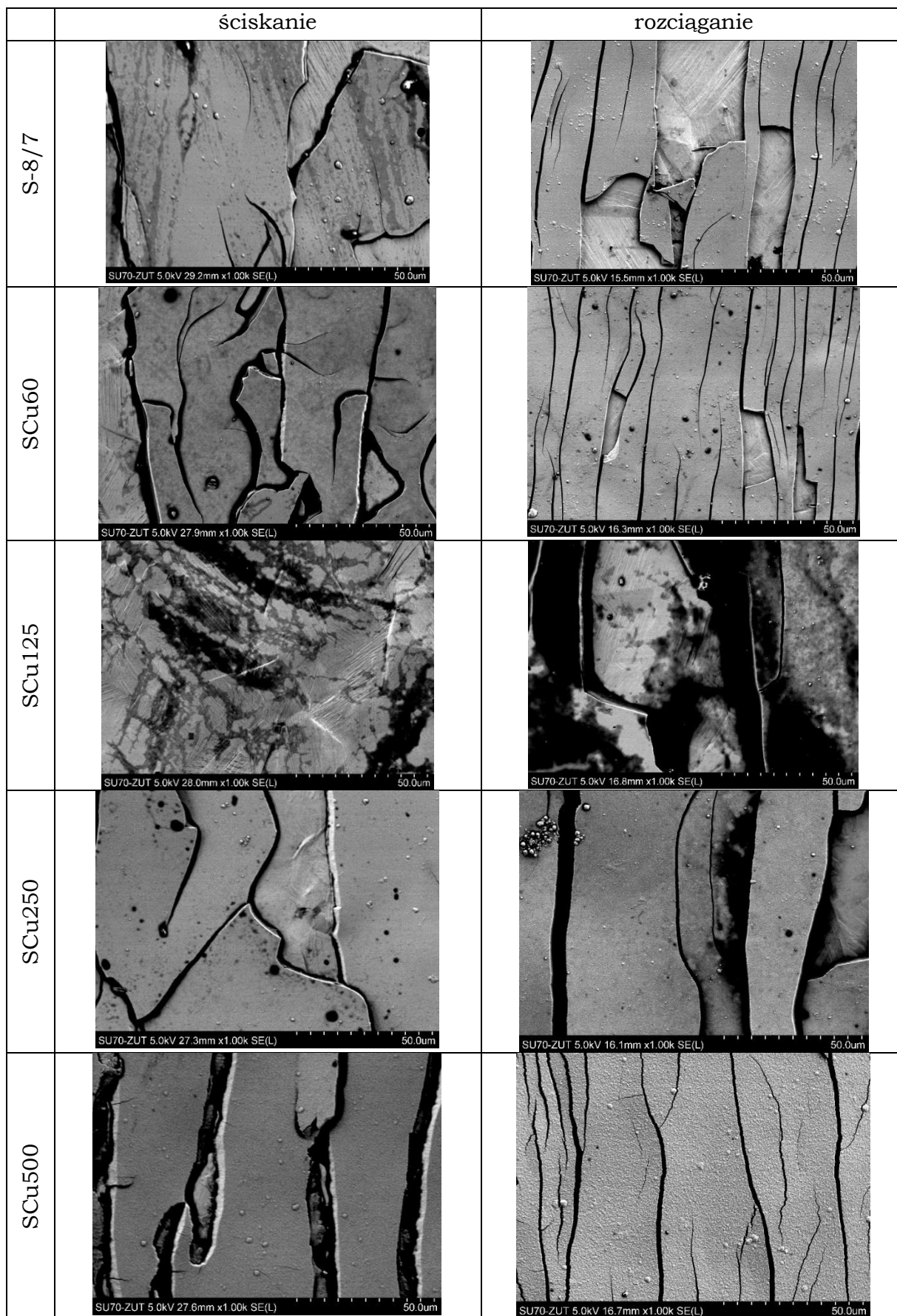
**Rysunek Z4.14.** Obrazy pola delaminacji po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 10 mm (pola delaminacji zaznaczone białym kolorem, powiększenie 300x)







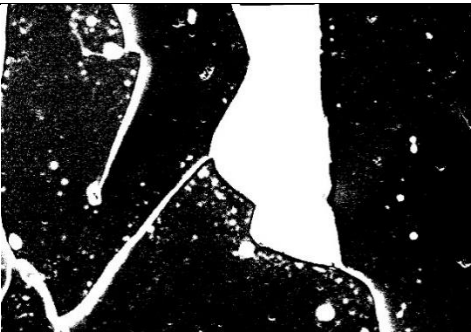

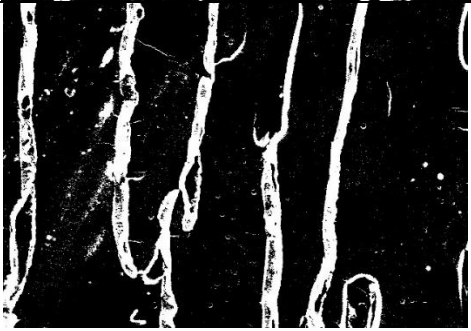

**Rysunek Z4.15.** Zdjęcia powłok po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 10mm (powiększenie 500x)

	ściskanie	rozciąganie
S-8/7		
SCu60		
SCu125	całkowita delaminacja	
SCu250		
SCu500		

**Rysunek Z4.16.** Obrazy pola delaminacji po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 10 mm (pola delaminacji zaznaczone białym kolorem, powiększenie 500x)



**Rysunek Z4.17.** Zdjęcia powłok po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 10mm (powiększenie 1000x)

	ściskanie	rozciąganie
S-8/7		
SCu60		
SCu125	całkowita delaminacja	
SCu250		
SCu500		

**Rysunek Z4.18.** Obrazy pola delaminacji po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 10 mm (pola delaminacji zaznaczone białym kolorem, powiększenie 1000x)

## Bibliografia

1. KIERZKOWSKA, A. Właściwości i zastosowanie miedzi przeciwdrobnoustrojowej w zapobieganiu zakażeniom szpitalnym w placówkach medycznych. *Medycyna doświadczalna i mikrobiologia*. 2018, nr 70, s. 83–90.
2. OJEIL, M, JERMANN, C, HOLAH, J, DENYER, S P & MAILLARD, J.-Y. Evaluation of new in vitro efficacy test for antimicrobial surface activity reflecting UK hospital conditions. *Journal of Hospital Infection* [online]. 2013, T. 85, nr 4, s. 274–281.
3. RESNIK, M., BENČINA, M., LEVIČNIK, E., RAWAT, N., IGLIČ, A. & JUNKAR, I. Strategies for improving antimicrobial properties of stainless steel. *Materials*. 2020, T. 13, nr 13, s. 1–22.
4. MONTEIL, H & HARF-MONTEIL, C. Aerobic gram-negative bacilli: newer nosocomial pathogens. *International journal of antimicrobial agents* [online]. 1997, T. 8, nr 4, s. 217–231.
5. VINCENT, M., HARTEMANN, P. & ENGELS-DEUTSCH, M. Antimicrobial applications of copper. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* [online]. 2016, T. 219, nr 7, s. 585–591.
6. CALBI, M., LANGIULLI, N., FERRONI, F., MONTALTI, M., KOLESNIKOV, A., GALLESE, V. & UMILTÀ, M. The consequences of COVID-19 on social interactions: an online study on face covering. *Scientific Reports* [online]. 2021, T. 11, nr 1, s. 2601. DOI 10.1038/s41598-021-81780-w.
7. O'TOOLE, G., KAPLAN, H. & KOLTER, R. Biofilm Formation as Microbial Development. *Annual Review of Microbiology* [online]. 2000, T. 54, nr 1, s. 49–79.
8. MIQUEL, S., LAGRAFEUILLE, R., SOUWEINE, B. & FORESTIER, C. Anti-biofilm Activity as a Health Issue. *Frontiers in Microbiology* [online]. 2016, T. 7, s. 592.
9. RYU, J. & BEUCHAT, L. Biofilm Formation and Sporulation by *Bacillus cereus* on a Stainless Steel Surface and Subsequent Resistance of Vegetative Cells and Spores to Chlorine, Chlorine Dioxide, and a Peroxyacetic Acid-Based Sanitizer. *Journal of Food Protection* [online]. 2005, T. 68, nr 12, s. 2614–2622.
10. MYSZKA, K., BIAŁAS, W. & CZACZYK, K. Kinetyka tworzenia biofilmów bakteryjnych na materiałach technicznych w zależności od dostępności składników odżywczych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*. 2005, T. 3, nr 44, s. 127–137.
11. SUBHADRA, B. Special Issue: Biofilm Composition and Applications. *Coatings*. 2022, T. 12, nr 7, s. 10–13.
12. ADLHART, C, VERRAN, J, AZEVEDO, N F, OLMEZ, H, KEINÄNEN-TOIVOLA, M M, GOUVEIA, I, MELO, L F & CRIJNS, F. Surface modifications for antimicrobial effects in the healthcare setting: a critical overview. *Journal of Hospital Infection* [online]. 2018, T. 99, nr 3, s. 239–249.
13. KIM, P., KREDER, M., ALVARENGA, J. & AIZENBERG, J. Hierarchical or Not? Effect of the Length Scale and Hierarchy of the Surface Roughness on Omniphobicity of Lubricant-Infused Substrates. *Nano Letters*. 2013, T. 13, nr 4, s. 1793–1799.
14. WHITEHEAD, K., ROGERS, D., COLLIGON, J., WRIGHT, C. & VERRAN, J. Use of the atomic force microscope to determine the effect of substratum surface topography on the ease of bacterial removal. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* [online]. 2006, T. 51, nr 1, s. 44–53.
15. BENČINA, M., MAVRIČ, T., JUNKAR, I., BAJT, A., KRAJNOVIĆ, A., LAKOTA, K., ŽIGON, P., SODIN-ŠEMRL, S., KRALJ-IGLIČ, V. & IGLIČ, A. Chapter Four - The Importance of Antibacterial Surfaces in Biomedical Applications. W: Red. A. Iglič, M. Rappolt & A.J.B.T.-A. in B. and L.S.-A. García-Sáez. S.l.: Academic Press, 2018. s. 115–165.
16. ROCA, I, AKOVA, M, BAQUERO, F, CARLET, J, CAVALERI, M, COENEN, S, COHEN, J, FINDLAY, D, GYSSENS, I, HEURE, O E, KAHLMETER, G, KRUSE, H, LAXMINARAYAN, R, LIÉBANA, E, LÓPEZ-CERERO, L, MACGOWAN, A, MARTINS, M, RODRÍGUEZ-BAÑO, J, ROLAIN, J.-M., SEGOVIA, C, SIGAUQUE, B, TACCONELLI, E, WELLINGTON, E & VILA, J. The global threat of antimicrobial resistance: science for intervention. *New Microbes and New Infections* [online]. 2015, T. 6, s. 22–29.
17. BOYCE, J. Modern technologies for improving cleaning and disinfection of environmental surfaces in hospitals. *Antimicrobial Resistance and Infection Control* [online]. 2016, T. 5, nr 1, s. 1–10.
18. DOLL, M., MORGAN, D., ANDERSON, D. & BEARMAN, G. Touchless Technologies for Decontamination in the Hospital: a Review of Hydrogen Peroxide and UV Devices. *Current Infectious Disease Reports* [online]. 2015, T. 17, nr 9, s. 44.
19. TU, L., OANH, L., TRUNG, N., CUONG, L., OANH, D., DIEU, T. & NGHI, N. Study of ozone disinfection in the hospital environment. *Vietnam Journal of Chemistry* [online]. 1 sierpień 2020, T. 58, nr 4, s. 565–568.
20. STEINHAUER, K., MEYER, S., PFANNEBECKER, J., TECKEMEYER, K., OCKENFELD, K., WEBER, K. & BECKER, B. Antimicrobial efficacy and compatibility of solid copper alloys with chemical disinfectants. *PLoS ONE*. 2018, T. 13, nr 8, s. 1–14.
21. KONIECZNY, J. & RDZAWSKI, Z. Antibacterial properties of copper and its alloys. *Archives of*

- Materials Science and Engineering*. 2012, T. 56, nr May 2014, s. 53–60.
22. ROSENBERG, M., VIJA, H., KAHRU, A., KEEVIL, C. & IVASK, A. Rapid in situ assessment of Cu-ion mediated effects and antibacterial efficacy of copper surfaces. *Scientific Reports* [online]. 2018, T. 8, nr 1, s. 1–12.
  23. GOULD, S., FIELDER, M., KELLY, A., MORGAN, M., KENNY, J. & NAUGHTON, D. The antimicrobial properties of copper surfaces against a range of important nosocomial pathogens. *Annals of Microbiology*. 2009, T. 59, nr 1, s. 151–156.
  24. WARNES, S. L. & KEEVIL, C. W. Mechanism of copper surface toxicity in vancomycin-resistant enterococci following wet or dry surface contact. *Applied and Environmental Microbiology*. 2011, T. 77, nr 17, s. 6049–6059.
  25. QUARANTA, D., KRANS, T., SANTO, C., ELOWSKY, C., DOMAILLE, D., CHANG, C. & GRASS, G. Mechanisms of contact-mediated killing of yeast cells on dry metallic copper surfaces. *Applied and Environmental Microbiology*. 2011, T. 77, nr 2, s. 416–426.
  26. MEHTAR, S., WIID, I. & TODOROV, S. D. The antimicrobial activity of copper and copper alloys against nosocomial pathogens and Mycobacterium tuberculosis isolated from healthcare facilities in the Western Cape: an in-vitro study. *Journal of Hospital Infection*. 2008, T. 68, nr 1, s. 45–51.
  27. ZERBIB, S., VALLET, L., MUGGEO, A., DE CHAMPS, C., LEFEBVRE, A., JOLLY, D. & KANAGARATNAM, L. Copper for the Prevention of Outbreaks of Health Care–Associated Infections in a Long-term Care Facility for Older Adults. *Journal of the American Medical Directors Association* [online]. 2020, T. 21, nr 1, s. 68–71.e1.
  28. NOYCE, J. O., MICHELS, H. & KEEVIL, C. W. Inactivation of influenza A virus on copper versus stainless steel surfaces. *Applied and Environmental Microbiology*. 2007, T. 73, nr 8, s. 2748–2750.
  29. NAN, Li & YANG, Ke. Cu Ions Dissolution from Cu-bearing Antibacterial Stainless Steel. *Journal of Materials Science and Technology* [online]. 2010, T. 26, nr 10, s. 941–944.
  30. LEMIRE, J., HARRISON, J. & TURNER, R. Antimicrobial activity of metals: Mechanisms, molecular targets and applications. *Nature Reviews Microbiology*. 2013, T. 11, nr 6, s. 371–384.
  31. AIREY, P. & VERRAN, J. Potential use of copper as a hygienic surface; problems associated with cumulative soiling and cleaning. *Journal of Hospital Infection*. 2007, T. 67, nr 3, s. 271–277.
  32. INGLE, A., DURAN, N. & RAI, M. Bioactivity, mechanism of action, and cytotoxicity of copper-based nanoparticles: A review. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2014, T. 98, nr 3, s. 1001–1009.
  33. GRASS, G., RENSING, C. & SOLIOZ, M. Metallic copper as an antimicrobial surface. *Applied and Environmental Microbiology*. 2011, T. 77, nr 5, s. 1541–1547.
  34. BORKOW, G. & GABBAY, J. Copper, An Ancient Remedy Returning to Fight Microbial, Fungal and Viral Infections. *Current Chemical Biology*. 2009, nr 3, s. 272–278.
  35. SCHMIDT, M., ATTAWAY, H., SHARPE, P., JOHN, J., SEPKOWITZ, K., MORGAN, A., FAIREY, S., SINGH, S., STEED, L., CANTEY, J., FREEMAN, K., MICHELS, H. & SALGADO, C. Sustained Reduction of Microbial Burden on Common Hospital Surfaces through Introduction of Copper. *Journal of Clinical Microbiology*. 2012, T. 50, nr 7, s. 2217–2223.
  36. CASEY, A L, ADAMS, D, KARPANEN, T J, LAMBERT, P A, COOKSON, B D, NIGHTINGALE, P, MIRUSZENKO, L, SHILLAM, R, CHRISTIAN, P & ELLIOTT, T S J. Role of copper in reducing hospital environment contamination. *Journal of Hospital Infection* [online]. 2010, T. 74, nr 1, s. 72–77.
  37. MIKOLAY, A., HUGGETT, S., TIKANA, L., GRASS, G., BRAUN, J. & NIES, D. Survival of bacteria on metallic copper surfaces in a hospital trial. *Applied Microbiology and Biotechnology* [online]. 2010, T. 87, nr 5, s. 1875–1879.
  38. SALGADO, C., SEPKOWITZ, K., JOHN, J., CANTEY, J., ATTAWAY, H., FREEMAN, K., SHARPE, P., MICHELS, H. & SCHMIDT, M. Copper Surfaces Reduce the Rate of Healthcare-Acquired Infections in the Intensive Care Unit. *Infection Control and Hospital Epidemiology* [online]. 2013, T. 34, nr 5, s. 479–486.
  39. MITRA, D., KANG, E. & NEOH, K. Antimicrobial Copper-Based Materials and Coatings: Potential Multifaceted Biomedical Applications. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2020, T. 12, nr 19, s. 21159–21182.
  40. [www.microban.com](http://www.microban.com) z dnia 09.05.2022 r.
  41. <https://www.steritouch.com/antimicrobial-efficacy/> z dnia 10.05.2023 r.
  42. <https://www.bioshield.io/> z dnia 12.05.2022 r.
  43. <https://www.hexishealth.com/> z dnia 08.05.2022 r.
  44. ARENSEN, L, THAKAR, R & SULTAN, A. The use of copper as an antimicrobial agent in health care, including obstetrics and gynecology. *Clinical Microbiology Reviews*. 2019, T. 32, nr 4, s. 1–28.
  45. BARANOWSKA, J & ARNOLD, B. Corrosion resistance of nitrided layers on austenitic steel. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2006, T. 200, nr 22–23, s. 6623–6628.
  46. BARANOWSKA, J. The Importance of Surface Activation for Nitrided Layer Formation on Austenitic Stainless Steel.pdf. *Surface Modification Technologies*. 2013, T. XXI, s. 293–298.



47. TIAN, X. B., CHU, Paul K., FU, Ricky & YANG, S. Q. Hybrid processes based on plasma immersion ion implantation: A brief review. *Surface and Coatings Technology*. 2004, T. 186, nr 1-2 SPEC. ISS., s. 190–195.
48. DONG, H. S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys. *International Materials Reviews*. 2010, T. 55, nr 2, s. 65–98.
49. CHOU, W., YU, G. & HUANG, J. Mechanical properties of TiN thin film coatings on 304 stainless steel substrates. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2002, T. 149, nr 1, s. 7–13.
50. MUSIL, J. & VICEK, J. Magnetron Sputtering of Alloy-based Films. *Czechoslovak Journal of Physics*. 1998, T. 48, nr 10, s. 1209–1224.
51. LEPICKA, M., GRADZKA-DAHLKE, M., PIENIAK, D., PASIERBIEWICZ, K., KRYŃSKA, K. & NIEWCZAS, A. Tribological performance of titanium nitride coatings: A comparative study on TiN-coated stainless steel and titanium alloy. *Wear* [online]. 2019, T. 422–423, s. 68–80.
52. TENG, Y., GUO, Y., ZHANG, M., YANG, Y., HUANG, Z., ZHOU, Y., WU, F. & LIANG, Y. Effect of Cr/CrNx transition layer on mechanical properties of CrN coatings deposited on plasma nitrided austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2019, T. 367, s. 100–107.
53. FRYSKA, S., SŁOWIK, J. & BARANOWSKA, J. Structure and mechanical properties of chromium nitride/S-phase composite coatings deposited on 304 stainless steel. *Thin Solid Films* [online]. 2019, T. 676, s. 144–150.
54. MUSIL, J. Hard and superhard nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2000, T. 125, nr 1–3, s. 322–330.
55. ČEKADA, M., PANJAN, P., MAČEK, M. & ŠMÍD, P. Comparison of structural and chemical properties of Cr-based hard coatings. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2002, T. 151–152, s. 31–35.
56. HOORNAERT, T., HUA, Z. K. & ZHANG, J. H. Hard Wear-Resistant Coatings: A Review. *Advanced Tribology*. 2009, s. 774–779.
57. DAHM, K & DEARNLEY, P. S-phase coatings produced by unbalanced magnetron sputtering. *Surface Engineering*. 1996, T. 12, nr 1, s. 61–67.
58. DEARNLEY, P. A. Corrosion wear response of S phase coated 316L. *Surface Engineering*. 2003, T. 18, nr 6, s. 429–432.
59. BARANOWSKA, J., FRYSKA, S., PRZEKOP, J. & SUSZKO, T. The properties of hard coating composed of S-phase obtained by PVD method. *Advances in Manufacturing Science and Technology*. 2009, T. 33, nr 4, s. 59–69.
60. ALLEN, C., LI, C. X., BELL, T. & SUN, Y. The effect of fretting on the fatigue behaviour of plasma nitrided stainless steels. *Wear*. 2003, T. 254, nr 11, s. 1106–1112.
61. FRYSKA, S. *Powłoki typu (Fe,Cr,Ni)<sub>x</sub>N otrzymywane metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego - rozprawa doktorska*. S.l.: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, 2013.
62. FRYSKA, S. & BARANOWSKA, J. Characterization of mechanical properties of S-phase coatings. *Inżynieria Materiałowa*. 2017, T. 1, nr 4, s. 29–34.
63. FRYSKA, S. & BARANOWSKA, J. Microstructure of reactive magnetron sputtered S-phase coatings with a diffusion sub-layer. *Vacuum*. 2017, T. 142, s. 72–80.
64. SŁOWIK, J., FRYSKA, S. & BARANOWSKA, J. Słowik, Justyna, Sebastian Fryska, and Jolanta Baranowska. "The influence of total gas pressure and atmosphere composition during ion cleaning step on S-phase coating formation. *Inżynieria Materiałowa*. 2019, nr 40(1).
65. DAHM, K L & DEARNLEY, P A. On the nature, properties and wear response of S-phase coatings on AISI 316L. *Proc. Instn. Mech. Eng.* 2000, T. 214, nr Part L, s. 181–198.
66. BORGIOLO, F. From austenitic stainless steel to expanded austenite-s phase: Formation, characteristics and properties of an elusive metastable phase. *Metals*. 2020, T. 10, nr 2.
67. SIMMONS, J W. Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels. *Materials Science and Engineering A*. 1996, T. 207, s. 159–169.
68. SPEIDEL, M. O. Nitrogen containing austenitic stainless steels. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 2006, T. 37, nr 10, s. 875–880.
69. GHALI, S. Low carbon high nitrogen low nickel stainless steel. *Steel Research International*. 2013, T. 84, nr 5, s. 450–456.
70. TALHA, M., BEHERA, C. K. & SINHA, O. P. A review on nickel-free nitrogen containing austenitic stainless steels for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C* [online]. 2013, T. 33, nr 7, s. 3563–3575. T
71. RAWERS, J. & GRUJICIC, M. Effects of metal composition and temperature on the yield strength of nitrogen strengthened stainless steels. *Materials Science and Engineering A*. 1996, T. 207, nr 2, s. 188–194.
72. AZUMA, S., MIYUKI, H. & KUDO, T. Effect of alloying nitrogen on crevice corrosion of austenitic stainless steels. *ISIJ International*. 1996, T. 36, nr 7, s. 793–798.
73. BABA, H & KATADA, Y. Effect of nitrogen on crevice corrosion in austenitic stainless steel. *Corrosion Science* [online]. 2006, T. 48, nr 9, s. 2510–2524.
74. BABA, H., KODAMA, T. & KATADA, Y. Role of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steels. *Corrosion Science*. 2002, T. 44, nr 10, s. 2393–2407.

75. LO, K. H., SHEK, C. H. & LAI, J. K.L. Recent developments in stainless steels. *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2009, T. 65, nr 4–6, s. 39–104.
76. KAMACHI MUDALI, U., SHANKAR, P., NINGSHEN, S., DAYAL, R. K., KHATAK, H. S. & RAJ, Baldev. On the pitting corrosion resistance of nitrogen alloyed cold worked austenitic stainless steels. *Corrosion Science*. 2002, T. 44, nr 10, s. 2183–2198.
77. OLEFJORD, I. & WEGRELIUS, L. The Influence of Nitrogen on the Passivation of Stainless Steel. *Corrosion Science*. 1996, T. 38, nr 7, s. 1203–1220.
78. NINGSHEN, S, KAMACHI MUDALI, U, MITTAL, V K & KHATAK, H S. Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels. *Corrosion Science* [online]. 2007, T. 49, nr 2, s. 481–496.
79. NAN, L., LIU, Y., LÜ, M. & YANG, K. Study on antibacterial mechanism of copper-bearing austenitic antibacterial stainless steel by atomic force microscopy. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2008, T. 19, nr 9, s. 3057–3062.
80. NAN, L., YANG, W., LIU, Y., XU, H., LI, Y., LU, M. & YANG, K. Antibacterial mechanism of copper-bearing antibacterial stainless steel against E.coli. *Journal of Materials Science and Technology*. 2008, T. 24, nr 2, s. 197–201.
81. HONG, I. T. & KOO, C. H. Antibacterial properties, corrosion resistance and mechanical properties of Cu-modified SUS 304 stainless steel. *Materials Science and Engineering A*. 2005, T. 393, nr 1–2, s. 213–222.
82. REN, L., CHONG, J., LOYA, A., KANG, Q., STAIR, J. L., NAN, L. & REN, G. Determination of Cu<sup>2+</sup> ions release rate from antimicrobial copper bearing stainless steel by joint analysis using ICP-OES and XPS. *Materials Technology*. 2015, T. 30, nr B2, s. B86–B89.
83. CANALE, C., PETRELLI, A., SALERNO, M., DIASPRO, A. & DANTE, S. A new quantitative experimental approach to investigate single cell adhesion on multifunctional substrates. *Biosensors and Bioelectronics* [online]. 2013, T. 48, s. 172–179.
84. ZHANG, X., YANG, C. & YANG, K. Contact Killing of Cu-Bearing Stainless Steel Based on Charge Transfer Caused by the Microdomain Potential Difference. *ACS Applied Materials & Interfaces & Interfaces* [online]. 2020, T. 12, nr 1, s. 361–372.
85. BAENA, M. I., MÁRQUEZ, M. C., MATRES, V., BOTELLA, J. & VENTOSA, A. Bactericidal activity of copper and niobium-alloyed austenitic stainless steel. *Current Microbiology*. 2006, T. 53, nr 6, s. 491–495.
86. SREEKUMARI, K., NANDAKUMAR, K., TAKAO, K. & KIKUCHI, Y. Silver containing stainless steel as a new outlook to abate bacterial adhesion and microbiologically influenced corrosion. *ISIJ International*. 2003, T. 43, nr 11, s. 1799–1806.
87. LIAO, K., OU, K., CHENG, H., LIN, C. & PENG, P. Effect of silver on antibacterial properties of stainless steel. *Applied Surface Science* [online]. 2010, T. 256, nr 11, s. 3642–3646.
88. CHIANG, W., TSENG, I., MØLLER, P., HILBERT, L., TOLKER-NIELSEN, T. & WU, J. Influence of silver additions to type 316 stainless steels on bacterial inhibition, mechanical properties, and corrosion resistance. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2010, T. 119, nr 1, s. 123–130.
89. HUANG, C., CHIANG, H., LAN, W., CHOU, H., OU, K. & YU, C. Development of silver-containing austenite antibacterial stainless steels for biomedical applications Part I: microstructure characteristics, mechanical properties and antibacterial mechanisms. *Biofouling* [online]. 23 maj 2011, T. 27, nr 5, s. 449–457.
90. ZHANG, X., HUANG, X., JIANG, L., MA, Y., FAN, A. & TANG, B. Antibacterial Property of Cu Modified Stainless Steel by Plasma Surface Alloying. *Journal of Iron and Steel Research International*. 2012, T. 19, nr 4, s. 75–79.
91. ZHANG, Xiangyu, HUANG, Xiaobo, JIANG, Li, MA, Yong, FAN, Ailan & TANG, Bin. Surface microstructures and antimicrobial properties of copper plasma alloyed stainless steel. *Applied Surface Science* [online]. 2011, T. 258, nr 4, s. 1399–1404.
92. ZHANG, X., HUANG, X., MA, Y., LIN, N., FAN, A. & TANG, B. Bactericidal behavior of Cu-containing stainless steel surfaces. *Applied Surface Science* [online]. 2012, T. 258, nr 24, s. 10058–10063.
93. XIONG, J., XU, B. F., NI, H. W., XIONG, P. Y. & DAN, Z. G. Effect of copper implantation on antibacterial activity of austenitic stainless steel. *Acta Metallurgica Sinica*. 2004, T. 17, nr 6, s. 870–875.
94. WAN, Y. Z., XIONG, G. Y., LIANG, H., RAMAN, S., HE, F. & HUANG, Y. Modification of medical metals by ion implantation of copper. *Applied Surface Science*. 2007, T. 253, nr 24, s. 9426–9429.
95. DAN, Z. G., NI, H. W., XU, B. F., XIONG, J. & XIONG, P. Y. Microstructure and antibacterial properties of AISI 420 stainless steel implanted by copper ions. *Thin Solid Films*. 2005, T. 492, nr 1–2, s. 93–100.
96. DONG, Yangchun. *Towards multi-functional stainless steel surface: plasma surface alloying with N, Ag and Cu - rozprawa doktorska*. S.l.: The University of Birmingham, 2011.
97. MUSIL, J. Flexible antibacterial coatings. *Molecules*. 2017, T. 22, nr 5. egzamin z angielskiego
98. MUSIL, J., BLAŽEK, J., FAJFRLÍK, K., ČERSTVÝ, R. & PROKŠOVÁ, Š. Antibacterial Cr-Cu-O films prepared by reactive magnetron sputtering. *Applied Surface Science*. 2013, T. 276, s. 660–

- 666.
99. CHU, J., LEE, J., CHANG, C., CHAN, Y., LIOU, M., LEE, J., JANG, J. & DUH, J. Antimicrobial characteristics in Cu-containing Zr-based thin film metallic glass. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2014, T. 259, s. 87–93. The 9th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering
  100. BENETTI, G., CAVALIERE, E., BANFI, F. & GAVIOLI, L. Antimicrobial nanostructured coatings: A gas phase deposition and magnetron sputtering perspective. *Materials*. 2020, T. 13, nr 3.
  101. TIAN, X. B., WANG, Z. M., YANG, S. Q., LUO, Z. J., FU, Ricky K.Y. Y & CHU, Paul K. Antibacterial copper-containing titanium nitride films produced by dual magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2007, T. 201, nr 19-20 SPEC. ISS., s. 8606–8609.
  102. HSIEH, J H, YEH, T H, LI, C, CHIU, C H & HUANG, C T. Antibacterial properties of TaN-(Ag,Cu) nanocomposite thin films. *Vacuum* [online]. 2013, T. 87, s. 160–163.
  103. ELANGOVAN, T, GEORGE, Rani P, KUPPUSAMI, P, MANGALARAJ, D, BERA, Santanu, MOHANDAS, E & KIM, Dae-Eun. Development of a CrN/Cu nanocomposite coating on titanium-modified stainless steel for antibacterial activity against *Pseudomonas aeruginosa*. *Biofouling* [online]. 2012, T. 28, nr 8, s. 779–787.
  104. FORMOSA, D., LI, X., SAMMONS, R. & DONG, H. Development and characterisation of novel anti-bacterial S-phase based coatings. *Thin Solid Films* [online]. 2017, T. 644, nr November, s. 71–81.
  105. RITCHIE, R. The conflicts between strength and toughness. *Nature Materials*. 2011, T. 10, nr 11, s. 817–822.
  106. VEPREK, S. & REIPRICH, S. A concept for the design of novel superhard coatings. *Thin Solid Films*. 1995, T. 268, nr 1–2, s. 64–71.
  107. ZHANG, S., SUN, D., FU, Y. & DU, H. Toughening of hard nanostructural thin films: A critical review. *Surface and Coatings Technology*. 2005, T. 198, nr 1-3 SPEC. ISS., s. 2–8.
  108. MUSIL, J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness. *Surface and Coatings Technology*. 2012, T. 207, s. 50–65.
  109. SCHIÖTZ, J., DI TOLLA, F. & JACOBSEN, K. Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes. *Nature*. 1998, T. 391, nr 6667, s. 561–563.
  110. CHU, J., JANG, J. S.C., HUANG, J. C., CHOU, H. S., YANG, Y., YE, J. C., WANG, Y. C., LEE, J. W., LIU, F. X., LIAW, P. K., CHEN, Y. C., LEE, C. M., LI, C. L. & RULLYANI, Cut. Thin film metallic glasses: Unique properties and potential applications. *Thin Solid Films*. 2012, T. 520, nr 16, s. 5097–5122.
  111. MUSIL, J., SKLENKA, J. & ČERSTVÝ, R. Protection of brittle film against cracking. *Applied Surface Science*. 2016, T. 370, s. 306–311.
  112. SHINN, M, HULTMAN, L & BARNETT, S A. Growth, structure, and microhardness of epitaxial TiN/NbN superlattices. *Journal of Materials Research* [online]. 1992, T. 7, nr 4, s. 901–911.
  113. CHU, X. & BARNETT, S. Model of superlattice yield stress and hardness enhancements. *Journal of Applied Physics* [online]. 1995, T. 77, nr 9, s. 4403–4411.
  114. MUSIL, J., ZEMAN, P., HRUBÝ, H. & MAYRHOFER, P. H. ZrN/Cu nanocomposite film - A novel superhard material. *Surface and Coatings Technology*. 1999, T. 120–121, s. 179–183.
  115. KINDLUND, H., SANGIOVANNI, D. G., PETROV, I., GREENE, J. E. & HULTMAN, L. A review of the intrinsic ductility and toughness of hard transition-metal nitride alloy thin films. *Thin Solid Films*. 2019, T. 688, nr May, s. 1–11.
  116. MUSIL, J. & JIROUT, M. Toughness of hard nanostructured ceramic thin films. *Surface and Coatings Technology*. 2007, T. 201, nr 9-11 SPEC. ISS., s. 5148–5152.
  117. ZHANG, S. & ZHANG, X. Toughness evaluation of hard coatings and thin films. *Thin Solid Films*. 2012, T. 520, nr 7, s. 2375–2389. DOI 10.1016/j.tsf.2011.09.036.
  118. OLIVER, W & PHARR, G. *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. 1992. S.l.: J. Mater. Res.
  119. TSUI, T. Y., PHARR, G. M., OLIVER, W. C., BHATIA, C. S., WHITE, R. L., ANDERS, S., ANDERS, A. & BROWN, I. G. Nanoindentation and nanoscratching of hard carbon coatings for magnetic disks. *Materials Research Society Symposium - Proceedings*. 1995, T. 383, s. 447–452.
  120. CHEN, X., DU, Y. & CHUNG, Y. Commentary on using H/E and H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup> as proxies for fracture toughness of hard coatings. *Thin Solid Films*. 2019, T. 688, nr April, s. 137265.
  121. MUSIL, J., KUNC, F., ZEMAN, H. & POLÁKOVÁ, H. Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2002, T. 154, nr 2–3, s. 304–313.
  122. WILSON, Frank W. Rozdział 6. Gięcie metali. W: *Konstrukcja tłoczników - praca zbiorowa*. S.l.: s.n., 1960. s. 198–202.
  123. BOSIACKI K, MARCINIAK Z, Seyna F. Gięcie. W: *Zarys tłocznictwa*. S.l.: s.n., 1958. s. 67–73.
  124. ZHANG, Y., ZUO, T., TANG, Z., GAO, M., DAHMEN, K., LIAW, P. & LU, Z. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science* [online]. 2014, T. 61, nr October 2013, s. 1–93.
  125. YEH, J., CHEN, S., LIN, S., GAN, J., CHIN, T., SHUN, T., TSAU, C. & CHANG, S. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes.

- Advanced Engineering Materials*. 2004, T. 6, nr 5, s. 299–303.
126. TSCHIPTSCHIN, A., NISHIKAWA, A., VARELA, L. & PINEDO, C. Thermal stability of expanded austenite formed on a DC plasma nitrided 316L austenitic stainless steel. *Thin Solid Films* [online]. 2017, T. 644, nr May, s. 156–165.
  127. XIAO, J., LI, Y. & JIANG, A. Structure, Optical Property and Thermal Stability of Copper Nitride Films Prepared by Reactive Radio Frequency Magnetron Sputtering. *Journal of Materials Science and Technology* [online]. 2011, T. 27, nr 5, s. 403–407.
  128. GONZALEZ-ARRABAL, R., GORDILLO, N., MARTIN-GONZALEZ, M. S., RUIZ-BUSTOS, R. & AGULLÓ-LÓPEZ, F. Thermal stability of copper nitride thin films: The role of nitrogen migration. *Journal of Applied Physics*. 2010, T. 107, nr 10, s. 1–7.
  129. XU, Y., CHEN, L., LIU, Z., PEI, F. & DU, Y. Improving thermal stability of TiSiN nanocomposite coatings by multilayered epitaxial growth. *Surface and Coatings Technology*. 2017, T. 321, s. 180–185.
  130. TERADA, S., TANAKA, H. & KUBOTA, K. Heteroepitaxial growth of Cu<sub>3</sub>N thin films. *Journal of Crystal Growth*. 1989, T. 94, nr 2, s. 567–568.
  131. FRANK, F., VAN DER MERWE, J. & MOTT, N. One-dimensional dislocations. II. Misfitting monolayers and oriented overgrowth. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* [online]. 1949, T. 198, nr 1053, s. 216–225.
  132. YE, J., CHEN, S., LIN, S., GAN, J., CHIN, T., SHUN, T., TSAU, C. & CHANG, S. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials* [online]. 2004, T. 6, nr 5, s. 299–303.
  133. YE, J. Recent Progress in High-entropy Alloys. *Annales De Chimie – Science des Materiaux*. 2006, T. 31, s. 633–648.
  134. CANTOR, B., CHANG, I T H, KNIGHT, P & VINCENT, A J B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2004, T. 375–377, s. 213–218.
  135. CHEN, T K, SHUN, T T, YE, J W & WONG, M S. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2004, T. 188–189, s. 193–200.
  136. TAKEUCHI, A. & INOUE, A. Calculations of Mixing Enthalpy and Mismatch Entropy for Ternary Amorphous Alloys. *Materials Transactions, JIM*. 2000, T. 41, nr 11, s. 1372–1378.
  137. ZHANG, Y., ZHOU, Y., LIN, J., CHEN, G. & LIANG, P. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Advanced Engineering Materials*. 2008, T. 10, nr 6, s. 534–538.
  138. GUO, S., NG, C., LU, J. & LIU, C. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. *Journal of Applied Physics* [online]. 2011, T. 109, nr 10, s. 103505.
  139. LI, A. & ZHANG, X. Thermodynamic analysis of the simple microstructure of AlCrFeNiCu high-entropy alloy with multi-principal elements. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* [online]. 2009, T. 22, nr 3, s. 219–224.
  140. TAKEUCHI, A. Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element. *Materials Transactions*,. 2005, T. 46, nr 12, s. 2817–2829.
  141. <https://www.angstromsciences.com/melting-points-of-elements-reference> z dnia 30.06.2022 r.
  142. MIRACLE, D. B. & SENKOV, O. N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia* [online]. 2017, T. 122, s. 448–511.
  143. PATEL, D. & KALIDINDI, S. Correlation of spherical nanoindentation stress-strain curves to simple compression stress-strain curves for elastic-plastic isotropic materials using finite element models. *Acta Materialia* [online]. 2016, T. 112, s. 295–302. DOI <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.04.034>.
  144. WOLFE-SIMON, F., BLUM, J., KULP, T., GORDON, G., HOEFT, S., PETT-RIDGE, J., STOLZ, J., WEBB, S., WEBER, P., DAVIES, P., ANBAR, A. & OREMLAND, R. A Bacterium That Can Grow by Using Arsenic Instead of Phosphorus. *Science* [online]. 2011, T. 332, nr 6034, s. 1163–1166. DOI 10.1126/science.1197258.
  145. SAMIA, N., ROBICSEK, A., HEESTERBEEK, H. & PETERSON, L. Methicillin-resistant staphylococcus aureus nosocomial infection has a distinct epidemiological position and acts as a marker for overall hospital-acquired infection trends. *Scientific Reports*. 2022, T. 12, nr 1, s. 17007.
  146. CROXEN, M. & FINLAY, B. Molecular mechanisms of Escherichia coli pathogenicity. *Nature Reviews Microbiology*. 2010, T. 8, nr 1, s. 26–38.
  147. MURPHY, T. Pseudomonas aeruginosa in adults with chronic obstructive pulmonary disease. *Current Opinion in Pulmonary Medicine* [online]. 2009, T. 15, nr 2.
  148. NOBILE, C. & JOHNSON, A. Candida albicans Biofilms and Human Disease. *Annual Review of Microbiology*. 2015, T. 69, nr 1, s. 71–92.
  149. GEORGE, Easo P, RAABE, Dierk & RITCHIE, Robert O. High-entropy alloys. *Nature Reviews Materials*. 2019, T. 4.8, s. 515–534.

## Spis rysunków

<b>Rysunek 1.1.</b> Schemat potencjalnych mechanizmów zabijania kontaktowego: a) miedź rozpuszcza się z powierzchni i powoduje uszkodzenie komórek; b) błona komórkowa pęka z powodu miedzi, co prowadzi do utraty potencjału błony i zawartości cytoplazmatycznej; c) jony miedzi indukują wytwarzanie reaktywnych form tlenu, które powodują dalsze uszkodzenia komórek; d) genomowy i plazmidowy DNA ulega degradacji .....	16
<b>Rysunek 3.1.</b> Schematyczna ilustracja zależności twardości powłoki od rozmiaru ziarna .....	30
<b>Rysunek 3.3.</b> Schematyczne przedstawienie mechanizmu podwyższania wiązkości w wielowarstwowych powłokach: (1) ugięcie pęknięcia, (2) mostkowanie pęknięcia oraz (3) stępienie końcówki pęknięcia z powodu rozładowania koncentracji naprężeń w wyniku odkształcenia plastycznego w warstwie ciągłej [78] .....	31
<b>Rysunek 5.1.</b> Plan prac rozprawy .....	37
<b>Rysunek 5.2.</b> Schemat stanowiska do jednoczesnego rozpylania magnetronowego tarcz ze stali austenitycznej i z miedzi w atmosferze azotu i argonu.....	38
<b>Rysunek 5.3.</b> Krzywa obciążania-odciążania przy pomiarze metodą nanoindentacji wraz z oznaczeniem wielkości użytecznych do estymowania plastyczności powłoki.....	45
<b>Rysunek 6.1.</b> Obrazy SEM przekrojów poprzecznych próbek: a) S-8/7; b) SCu60; c) SCu125; d) SCu250; e) SCu500.....	50
<b>Rysunek 6.2.</b> Zależność grubości powłok od prądu wyładowania na tarczy miedzianej.....	51
<b>Rysunek 6.3.</b> Skład chemiczny: a) zmierzony metodą EDS/WDS otrzymanych powłok; b) obliczony bez udziału miedzi.....	52
<b>Rysunek 6.4.</b> Przekrój poprzeczny powłoki SCu60: a) obraz STEM-HAADF, b) profil rozkładu zawartości pierwiastków na zaznaczonej linii (EDS) .....	53
<b>Rysunek 6.5.</b> Przekrój poprzeczny powłoki SCu250: a) obraz STEM-HAADF, b) profil rozkładu zawartości pierwiastków na zaznaczonej linii (EDS) .....	54
<b>Rysunek 6.6.</b> Przekrój poprzeczny powłoki SCu500: a) obraz STEM-HAADF; b) profil rozkładu zawartości pierwiastków na zaznaczonej linii (EDS) .....	55
<b>Rysunek 6.7.</b> Dyfraktogramy powłok z fazy S z miedzią wytworzonych metodą reaktywnego rozpylania .....	56
<b>Rysunek 6.8.</b> Dekonwolucja dyfraktogramu XRD powłoki SCu500 .....	57
<b>Rysunek 6.9.</b> Dekonwolucja dyfraktogramu XRD powłoki SCu250 .....	57
<b>Rysunek 6.10.</b> Dekonwolucja dyfraktogramu XRD powłoki SCu125 .....	57
<b>Rysunek 6.11.</b> Dekonwolucja dyfraktogramu XRD powłoki SCu60 .....	58
<b>Rysunek 6.12.</b> Dekonwolucja dyfraktogramu XRD powłoki S-8/7.....	58
<b>Rysunek 6.13.</b> Parametry sieciowe dla faz zidentyfikowanych po dekonwolucji dyfraktogramów rentgenowskich.....	60
<b>Rysunek 6.14.</b> Mapy rozkładu pierwiastków dla przekroju poprzecznego powłoki SCu60 (HREM) .....	63
<b>Rysunek 6.15.</b> Mapy rozkładu pierwiastków dla przekroju poprzecznego powłoki SCu500 (HREM) .....	63
<b>Rysunek 6.16.</b> Profil rozkładu pierwiastków powłoki SCu60 (HREM, EDS) .....	64
<b>Rysunek 6.17.</b> Profil rozkładu pierwiastków powłoki SCu500 (HREM, EDS).....	64
<b>Rysunek 6.18.</b> Obraz wysokorozdzielczy przekroju poprzecznego powłoki SCu60 wraz z dyfrakcją elektronową (HREM).....	65
<b>Rysunek 6.19.</b> Obraz wysokorozdzielczy (HREM) przekroju poprzecznego powłoki Cu60 wraz z dyfrakcją elektronową poszczególnych warstw: a – faza SCu (parametr sieciowy równy 3,89 Å); B – Cu (parametr sieciowy równy 3,67 Å); C – faza SCu (parametr sieciowy równy 3,89 Å) .....	66
<b>Rysunek 6.20.</b> Obraz wysokorozdzielczy przekroju poprzecznego powłoki SCu500 wraz z dyfrakcją elektronową (HREM).....	67
<b>Rysunek 6.21.</b> Obraz wysokorozdzielczy (HREM) przekroju poprzecznego powłoki SCu500 wraz z dyfrakcją elektronową poszczególnych warstw: a – Cu (parametr sieciowy równy 3,67 Å); B – faza SCu (parametr sieciowy równy 3,92 Å); C – Cu (parametr sieciowy równy 3,65 Å).....	68
<b>Rysunek 6.22.</b> Rysunek poglądowy krystalizowania miedzi z fazy S .....	74
<b>Rysunek 7.1.</b> Wyniki pomiarów twardości powłok metodą nanoindentacji.....	77
<b>Rysunek 7.2.</b> Wyniki pomiarów modułu Younga powłok metodą nanoindentacji .....	77
<b>Rysunek 7.3.</b> Wyniki pomiarów plastycznej części pracy nanoindentacji powłok .....	78
<b>Rysunek 7.4.</b> Zależność modułu Younga E od twardości H powłok S-8/7, SCu60, SCu125, SCu250 i SCu500.....	79
<b>Rysunek 7.5.</b> Zależność części plastycznej pracy nanoindentacji $W_p$ od współczynnika H/E powłok S-8/7, SCu60, SCu125, SCu250 i SCu500 .....	79

<b>Rysunek 7.6.</b> Wykres zależności pola delaminacji powłok od względnego odkształcenia powłok po testach zginania (linie ilustrują zmienność jedynie w sposób wizualny i nie mają znaczenia statystycznego).....	81
<b>Rysunek 7.7.</b> Wartości pól delaminacji powłok po testach zginania.....	82
<b>Rysunek 8.1</b> Wyniki badań bakteriobójczości podłoża stalowego, powłoki miedzianej i powłoki Cu <sub>3</sub> N wyrażone jako logarytm dziesiętny jednostek tworzących kolonie po inkubacji na powierzchni próbek .....	86
<b>Rysunek 8.2.</b> Wyniki badań bakteriobójczości powłok wyrażone jako logarytm dziesiętny jednostek tworzących kolonie po inkubacji na powierzchni próbek S-8/7, SCu60, SCu125, SCu250 i SCu500..	86
<b>Rysunek 8.3.</b> Wyniki badań biostatyczności powłok wyrażone jako średnia z absorbancji po inkubacji na powierzchni próbki z pożywką .....	88
<b>Rysunek Z1.1.</b> Dyfraktogram XRD powłoki z miedzi (t=60 min; T=350°C; P <sub>bias</sub> =2 W; p=4 mTorr; I <sub>Cu</sub> =500 mA , V <sub>rot</sub> =0,05 1/s; oczyszczanie jonowe zostało przeprowadzone przy parametrach podanych w tabeli 5.1) .....	93
<b>Rysunek Z1.2.</b> Wykres zależności Modułu Younga E od twardości H powłoki miedzianej oraz podłoża austenitycznego .....	94
<b>Rysunek Z1.3.</b> Wykres zależności stosunku H/E od części plastycznej pracy nanoindentacji W <sub>p</sub> powłoki miedzianej oraz podłoża austenitycznego .....	94
<b>Rysunek Z3.1.</b> Histogramy skategoryzowane dla pomiarów twardości powłok z grupy S-8/7.....	106
<b>Rysunek Z3.2.</b> Histogramy skategoryzowane dla pomiarów twardości powłok z grupy SCu60 .....	106
<b>Rysunek Z3.3.</b> Histogramy skategoryzowane dla pomiarów twardości powłok z grupy SCu125 .....	107
<b>Rysunek Z3.4.</b> Histogramy skategoryzowane dla pomiarów twardości powłok z grupy SCu250 .....	107
<b>Rysunek Z3.5.</b> Histogramy skategoryzowane dla pomiarów twardości powłok z grupy Cu500.....	108
<b>Rysunek Z3.6.</b> Histogramy skategoryzowane dla pomiarów modułu Younga powłok z grupy S-8/7..	110
<b>Rysunek Z3.7.</b> Histogramy skategoryzowane dla pomiarów modułu Younga powłok z grupy SCu60	110
<b>Rysunek Z3.8.</b> Histogramy skategoryzowane dla pomiarów modułu Younga powłok z grupy SCu125 .....	111
<b>Rysunek Z3.9.</b> Histogramy skategoryzowane dla pomiarów modułu Younga powłok z grupy SCu250 .....	111
<b>Rysunek Z3.10.</b> Histogramy skategoryzowane dla pomiarów modułu Younga powłok z grupy SCu500 .....	112
<b>Rysunek Z3.11.</b> Histogramy skategoryzowane dla pomiarów części plastycznej pracy nanoindentacji powłok z grupy S-8/7.....	114
<b>Rysunek Z3.12.</b> Histogramy skategoryzowane dla pomiarów części plastycznej pracy nanoindentacji powłok z grupy SCu60 .....	114
<b>Rysunek Z3.13.</b> Histogramy skategoryzowane dla pomiarów części plastycznej pracy nanoindentacji powłok z grupy SCu125.....	115
<b>Rysunek Z3.14.</b> Histogramy skategoryzowane dla pomiarów części plastycznej pracy nanoindentacji powłok z grupy SCu250.....	115
<b>Rysunek Z3.15.</b> Histogramy skategoryzowane dla pomiarów części plastycznej pracy nanoindentacji powłok z grupy SCu500.....	116
<b>Rysunek Z4.1.</b> Zdjęcia powłok po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 25mm (powiększenie 300x) .....	117
<b>Rysunek Z4.2.</b> Obrazy pola delaminacji po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 25 mm (pola delaminacji zaznaczone białym kolorem, powiększenie 300x) .....	118
<b>Rysunek Z4.3.</b> Zdjęcia powłok po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 25mm (powiększenie 500x) .....	119
<b>Rysunek Z4.4.</b> Obrazy pola delaminacji po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 25mm (pola delaminacji zaznaczone białym kolorem, powiększenie 500x) .....	120
<b>Rysunek Z4.5.</b> Zdjęcia powłok po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 25mm (powiększenie 1000x) .....	121
<b>Rysunek Z4.6.</b> Obrazy pola delaminacji po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 25mm (pola delaminacji zaznaczone białym kolorem, powiększenie 1000x) .....	122
<b>Rysunek Z4.7.</b> Zdjęcia powłok po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 15mm (powiększenie 300x) .....	123
<b>Rysunek Z4.8.</b> Obrazy pola delaminacji po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 15 mm (pola delaminacji zaznaczone białym kolorem, powiększenie 300x) .....	124

<b>Rysunek Z4.9.</b> Zdjęcia powłok po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 15mm (powiększenie 500x) .....	125
<b>Rysunek Z4.10.</b> Obrazy pola delaminacji po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 15 mm (pola delaminacji zaznaczone białym kolorem, powiększenie 500x) .....	126
<b>Rysunek Z4.11.</b> Zdjęcia powłok po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 15mm (powiększenie 1000x) .....	127
<b>Rysunek Z4.12.</b> Zdjęcia próbek po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 15mm (powiększenie 1000x) .....	128
<b>Rysunek Z4.13.</b> Zdjęcia powłok po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 10mm (powiększenie 300x) .....	129
<b>Rysunek Z4.14.</b> Obrazy pola delaminacji po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 10 mm (pola delaminacji zaznaczone białym kolorem, powiększenie 300x) .....	130
<b>Rysunek Z4.15.</b> Zdjęcia powłok po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 10mm (powiększenie 500x) .....	131
<b>Rysunek Z4.16.</b> Obrazy pola delaminacji po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 10 mm (pola delaminacji zaznaczone białym kolorem, powiększenie 500x) .....	132
<b>Rysunek Z4.17.</b> Zdjęcia powłok po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 10mm (powiększenie 1000x) .....	133
<b>Rysunek Z4.18.</b> Obrazy pola delaminacji po przeprowadzeniu testów trójpunktowego zginania z użyciem wałka o średnicy 10 mm (pola delaminacji zaznaczone białym kolorem, powiększenie 1000x) .....	134

## Spis tabel

<b>Tabela 5.1.</b> Parametry oczyszczania jonowego podłoży .....	38
<b>Tabela 5.2.</b> Skład chemiczny tarczy ze stali austenitycznej (1.4876, X10NiCrAlTi32-21) .....	39
<b>Tabela 5.3.</b> Stałe parametry procesu osadzania powłok .....	39
<b>Tabela 5.4.</b> Oznaczenia uzyskanych powłok .....	39
<b>Tabela 6.1.</b> Skład chemiczny wytworzonych powłok [% at.] zmierzony metodą EDS/WDS .....	51
<b>Tabela 6.2.</b> Wartości kątów $2\theta$ refleksów dyfrakcyjnych zidentyfikowanych na dyfraktogramach powłok S-8/7, SCu60, SCu125, SCu250 i SCu500 .....	58
<b>Tabela 6.3.</b> Zakresy wartości parametrów empirycznych i wytycznych projektowych dla formowania roztworów stałych wysokoentropowych .....	70
<b>Tabela 6.4.</b> Entalpie mieszania [kJ/mol] par pierwiastków N, Al, Si, Cr, Ni, Fe i Cu .....	71
<b>Tabela 6.5.</b> Temperatury topnienia (141), promienie atomowe (142) oraz liczby elektronów walencyjnych N, Al, Si, Cr, Ni, Fe i Cu .....	71
<b>Tabela 6.6.</b> Wyniki obliczeń parametrów determinujących występowanie fazy wysokoentropowej .....	72
<b>Tabela 7.1.</b> Wielkość odkształcenia względnego powłoki podczas prób zginania w zależności od średnicy wałka zginającego oraz strony gięcia, po której znajduje się powłoka .....	80
<b>Tabela Z3.1.</b> Wyniki analizy wariancji ANOVA dla pomiarów twardości powłok S-8/7, SCu60, SCu125, SCu250 i SCu500 .....	105
<b>Tabela Z3.2.</b> Wyniki analizy wariancji ANOVA dla pomiarów modułu Younga powłok S-8/7, SCu60, SCu125, SCu250 i SCu500 .....	109
<b>Tabela Z3.3.</b> Wyniki analizy wariancji ANOVA dla pomiarów pracy plastycznej nanoindentacji powłok S-8/7, SCu60, SCu125, SCu250 i SCu500 .....	113