

Autoreferat w języku polskim

Autoreferat

Przedstawiający dorobek i osiągnięcia naukowe,
określone w art. 16 ust.2 Ustawy

dr inż. Damian Batory

Politechnika Łódzka

Wydział Mechaniczny

Instytut Inżynierii Materiałowej

ul. Stefanowskiego 1/15, 90-924 Łódź

damian.batory@p.lodz.pl

Łódź, Wrzesień 2016

1. Imię i Nazwisko

Damian Michał Batory

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

tytuł doktora nauk technicznych, dyscyplina: Inżynieria Materiałowa	wrzesień 2008
Wydział Mechaniczny, Politechnika Łódzka	

magister inżynier, specjalność: Inżynieria Powierzchni	czerwiec 2004
Wydział Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, Akademia Górniczo – Hutnicza w Krakowie	

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

adiunkt	listopad 2008 - obecnie
---------	-------------------------

**Instytut Inżynierii Materiałowej,
Zakład Inżynierii Biomedycznej i Materiałów Funkcjonalnych,
Politechnika Łódzka**

postdoc	sierpień 2012 – wrzesień 2013
---------	-------------------------------

**Institute for Nanomaterials,
Advanced Technologies and Innovation,
Technical University of Liberec (Republika Czeska)**

postdoc	maj 2013 – wrzesień 2013
---------	--------------------------

**Department of Engineering Physics,
École Polytechnique de Montréal (Kanada)**

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

a) Tytuł osiągnięcia naukowego / artystycznego

Jako osiągnięcie naukowe uzyskane po otrzymaniu stopnia doktora stanowiące znaczący wkład autora w rozwój określonej dyscypliny naukowej wskazuję cykl 12 prac powiązanych tematycznie pod zbiorczym tytułem:

***„Technologie wytwarzania powłok węglowych
domieszkowanych srebrem oraz krzemem dla potrzeb medycyny”***

b) Wykaz cyklu publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe

Wykaz publikacji z listy A Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego

- A1. D. Batory**, M. Czerniak – Reczulska, L. Kolodziejczyk, W. Szymanski, Gradient titanium and silver based carbon coatings deposited on AISI316L, Applied Surface Science, 2013, 275, 303-310, IF₂₀₁₃ – 2.538
- A2. D. Batory**, J. Gorzedowski, B. Rajchel, W. Szymanski, L. Kolodziejczyk, Silver implanted diamond-like carbon coatings, Vacuum, 2014, 110, 78 – 86, IF₂₀₁₄ – 1.858
- A3. D. Batory**, A. Jedrzejczak, W. Kaczorowski, W. Szymanski, L. Kolodziejczyk, M. Clapa, P. Niedzielski, Influence of the process parameters on the characteristics of silicon-incorporated a-C:H:SiO_x coatings, Surface and Coatings Technology, 2015, 271, 112-118, IF₂₀₁₅ – 2.139
- A4. D. Batory**, A. Jedrzejczak, W. Szymanski, P. Niedzielski, M. Fijalkowski, P. Louda, I. Kotela, M. Hromadka, J. Musil, Mechanical characterization of a-C:H:SiO_x coatings synthesized using radio-frequency plasma-assisted chemical vapor deposition method, Thin Solid Films, 2015, 590, 299-305, IF₂₀₁₅ – 1.761
- A5. D. Batory**, A. Jedrzejczak, W. Kaczorowski, L. Kolodziejczyk, B. Burnat, The effect of Si incorporation on the corrosion resistance of a-C:H:SiO_x coatings, Diamond & Related Materials, 2016, 67, 1-7, IF₂₀₁₅ – 2.125¹
- A6. L. Kolodziejczyk**, W. Szymanski, **D. Batory**, A. Jedrzejczak, Nanotribology of silver and silicon moped carbon coatings, Diamond & Related Materials, 2016, 67, 8 – 15, IF₂₀₁₅ – 2.125¹

¹ Z uwagi na rok publikacji artykułów A5 oraz A6 (2016) wartości IF dla tych prac podane zostały dla roku 2015

- B1.** D. Batory, J. Gorzędowski, Ł. Kołodziejczyk, W. Szymański, Modification of Diamond-like carbon coatings by silver ion implantation, Engineering of Biomaterials, 2011, 105, 5 – 12, MNiSW – 9
- B2.** A. Jędrzejczak, D. Batory, M. Cłapa, M. Makówka, P. Niedzielski, Powłoki węglowe domieszkowane krzemem wytwarzane metodą RF PACVD, Inżynieria Materiałowa 2013, 5, 459 – 462, MNiSW – 7
- B3.** D. Batory, W. Kaczorowski, Ł. Kołodziejczyk, M. Makówka, A. Jędrzejczak, Analiza właściwości tribologicznych powłok a-C:H:SiO_x wytwarzanych metodą RF PACVD, Inżynieria Materiałowa 2015, 6 (208), 473-479, MNiSW – 7
- B4.** D. Batory, A. Jędrzejczak, A. Sobczyk-Guzenda, W. Szymanski, P. Niedzielski, Studies of thermal stability of a-C:H:Si coatings produced by radio-frequency plasma assisted chemical vapor deposition (RF-PACVD) method, Inżynieria Materiałowa, 2016 – w druku, MNiSW – 13

c) Wykaz patentów

- C1.** Zgłoszenie patentowe Nr 398452, A. Sobczyk Guzenda, D. Batory, D. Bociąga, H. Szymanowski, J. Grabarczyk, M. Cłapa, P. Niedzielski, U. Borowska, W. Kaczorowski, Sposób wytwarzania warstwy węglowej zawierającej krzem na implantach medycznych, Data zgłoszenia 16.09.2013, Numer prawa wyłącznego No. 398452, DE102012215855-A1
- C2.** Zgłoszenie patentowe Nr P.401955, Sposób wytwarzania nanokompozytowej warstwy węglowej domieszkowanej srebrem na powierzchniach metalicznych, D. Batory, D. Bociąga, M. Cłapa, M. Czerniak-Reczulska, J. Grabarczyk, W. Jakubowski, W. Kaczorowski, Ł. Kołodziejczyk, P. Komorowski, P. Niedzielski, W. Szymański, Data zgłoszenia 10.12.2012

Oświadczenia wszystkich współautorów publikacji, potwierdzające ich indywidualny wkład w powstanie dorobku, zostały umieszczone w Załączniku nr 5.

- d) Omówienie celu naukowego/artystycznego ww. prac/pracy i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

I. Wprowadzenie

Po uzyskaniu stopnia doktora moje zainteresowania pozostały w obszarze technologii syntezy powłok węglowych przy wykorzystaniu plazmy wyładowania częstotliwości radiowej RF PACVD. Uwagę moją skupiły szeroko omawiane w literaturze światowej technologie syntezy domieszkowanych powłok DLC (*diamond-like carbon*), w szczególności jonami srebra i krzemu oraz badania właściwości fizycznych, mechanicznych i tribologicznych uzyskanych powłok w aspekcie możliwych aplikacji medycznych.

Stale rosnąca liczba doniesień związanych z reakcjami alergicznymi pacjentów, u których niezbędne było zastosowanie leczenia wymagającego wszczęcia implantu medycznego, stwarza konieczność opracowywania nowych oraz modernizacji istniejących biomateriałów w tym technologii ich syntezy i modyfikacji. Szczególne zainteresowanie budzą nowe, biokompatybilne materiały o szerokim spektrum właściwości użytkowych, które w sposób kontrolowany pozwalają przyspieszyć procesy gojenia oraz rekonwalescencji. Z uwagi na szeroki wachlarz dostępnych materiałów oraz wymaganych właściwości mechanicznych czy fizykochemicznych, w kontekście konkretnej aplikacji biomedycznej, zasadnymi wydają się prace nad opracowaniem nowych, biokompatybilnych powłok ochronnych oraz metod ich syntezy, w szeroko rozumianym aspekcie poprawy właściwości powierzchniowych stosowanych obecnie biomateriałów. Znakomitym przykładem powłok ochronnych są niewątpliwie powłoki diamentopodobnego węgla DLC (*diamond-like carbon*). Dzięki swej unikalnej kombinacji właściwości biologicznych, fizykochemicznych, mechanicznych czy tribologicznych znajdują coraz to nowe zastosowania w inżynierii biomedycznej. Pomimo, że technologie syntezy powłok węglowych są obecnie znane i szeroko opisane w literaturze specjalistycznej, w dalszym ciągu prowadzone są prace nad optymalizacją ich właściwości użytkowych, w tym nadawaniu im nowych, dotychczas nieosiągalnych cech. Należą do nich m.in. właściwości przyspieszające procesy gojenia i osteointegracji, wysoka hemokompatybilność (objawiająca się brakiem aktywacji płytek krwi mogących tworzyć skrzepy) czy bakteriobójczość i bakteriostatyczność. Kształtowanie oraz optymalizacja nowych parametrów użytkowych realizowana może być poprzez modyfikację składu chemicznego powłok DLC, w szczególności poprzez wprowadzanie pierwiastków znanych np. ze swych właściwości bakteriobójczych, czy pierwiastków wspomagających funkcje organizmu. Pierwiastkami takimi niewątpliwie są srebro oraz krzem. Ich wyjątkowy wpływ na charakterystykę właściwości użytkowych powłok DLC wzbudził moje zainteresowanie.

Analiza literatury w zakresie domieszkowania powłok węglowych krzemem jednoznacznie wskazuje na pozytywny wpływ domieszki na poprawę hemokompatybilności oraz intensyfikację procesów gojenia i osteointegracji. Z kolei głównymi obszarami medycyny

implantacyjnej, które w swych założeniach wymagają wzmożonej aktywności antybakteryjnej implantu są niewątpliwie stomatologia oraz ortopedia. Tym bardziej, że jedną z głównych przyczyn powikłań pooperacyjnych systemów stabilizacji zewnętrznej złamań jest postępujący stan zapalny tkanki okołowszczepowej spowodowany kolonizacją bakterii.

Należy jednak pamiętać, że niezależnie od właściwości biologicznych domieszkowanych powłok węglowych kryterium decydującym o ich możliwej aplikacji medycznej jest odpowiednia charakterystyka podstawowych właściwości fizycznych, chemicznych, mechanicznych i tribologicznych gwarantujących wysoką stabilność oraz niezawodność w całym okresie eksploatacji. Opracowanie technologii syntezy oraz jej optymalizacja w zakresie ww. parametrów stanowi podstawę dla dalszych badań biologicznych, które prowadzone są na wytypowanych w procesie optymalizacji podłożach. Wśród szeregu pierwiastków wykorzystywanych jako materiał domieszki powłok węglowych, krzem zdecydowanie wyróżnia się jako domieszka oferująca najszersze możliwości modyfikacji spektrum właściwości użytkowych powłok DLC. Wyjątkowość tego materiału przejawia się przede wszystkim w tym, że w większości przypadków domieszka krzemu znacząco poprawia właściwości mechaniczne, tribologiczne oraz chemiczne. Wśród nich najważniejsze to: wzrost twardości, obniżenie poziomu naprężeń resztkowych, obniżenie współczynnika tarcia oraz poprawa odporności korozyjnej. Duże wyzwanie dla technologa stwarza srebro przede wszystkim z uwagi na jego niskie powinowactwo chemiczne do węgla. Wprowadzone do amorficznej osnowy powłoki węglowej pozwala m.in. na obniżenie naprężeń resztkowych oraz modyfikację parametrów struktury geometrycznej powierzchni przy nieznacznym obniżeniu twardości powłoki. Zatem charakter oddziaływania materiału domieszki, na inne niż biologiczne właściwości powłoki, może przejawiać się w dwojaki sposób. Mianowicie, określonej odpowiedzi biologicznej powłoki, wynikającej z odpowiedniej zawartości materiału domieszki, może z jednej strony towarzyszyć ogólna poprawa pozostałych parametrów użytkowych, lub mogą one ulec pogorszeniu. Dlatego też, działania w zakresie opracowania technologii syntezy powłok dla zastosowań medycznych powinny uwzględniać przemyślany i uzasadniony dobór parametrów wytwarzania. Przede wszystkim powinny one korespondować zarówno z właściwościami biologicznymi jak i ogółem pozostałych, nie mniej ważnych parametrów użytkowych.

Przedstawione poniżej wyniki stanowią rezultat pracy zespołu naukowego, w którym pełniłem rolę lidera oraz głównego pomysłodawcy. Prowadzone badania skoncentrowano na określeniu podstawowych charakterystyk powłok węglowych domieszkowanych krzemem i srebrem. Obydwa rodzaje powłok wytwarzane były przy wykorzystaniu technologii na bazie wspomaganego plazmą częstotliwości radiowej chemicznego osadzania z fazy gazowej (*ang. Radio Frequency Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition, RF PACVD*) w szerokim zakresie parametrów syntezy oraz zawartości atomów domieszki.

Przedstawione wyniki prac badawczych umożliwiły opracowanie oraz optymalizację technologii syntezy powłok węglowych domieszkowanych krzemem oraz srebrem dla

potencjalnych zastosowań w inżynierii biomedycznej. Prowadzone działania badawcze skoncentrowano na określeniu podstawowej charakterystyki otrzymanych powłok w aspekcie struktury, morfologii, składu chemicznego, właściwości mechanicznych, tribologicznych oraz parametrów korozyjnych. Ustalono także korelację pomiędzy zarejestrowanymi właściwościami, a zastosowanymi parametrami procesów syntezy. Opracowane w ten sposób typoszeregi powłok o określonych zawartościach materiału domieszki stały się bazowym materiałem do dalszych synergicznych badań. Miały one na celu określenie szeroko rozumianej charakterystyki właściwości biologicznych w konkretnych aspektach aplikacyjnych związanych z aktywnością bakteriobójczą czy osteointegracyjną. Ponadto, za najważniejsze osiągnięcie naukowe i aplikacyjne uważam zrealizowanie celu przyświecającego mojej działalności naukowej, a mianowicie wdrożenie jednej z opracowanych technologii do praktyki przemysłowej.

II. Opracowanie i optymalizacja technologii syntezy powłok węglowych domieszkowanych Ag

Badania w zakresie opracowania technologii domieszkowania powłok węglowych srebrem zostały zapoczątkowane w ramach realizacji projektu ERA-NET „*Warstwy Węgiel-Srebro CARSILA*”, 2010 – 2013. Procesy syntezy powłok DLC domieszkowanych srebrem prowadziłem przy wykorzystaniu hybrydowej technologii syntezy, stanowiącej kombinację technik impulsowego rozpylania magnetronowego oraz wspomaganego plazmą częstotliwości radiowej chemicznego osadzania z fazy gazowej (RF PACVD). Technologia ta, której jestem głównym autorem, stanowi przedmiot zgłoszenia patentowego zgłoszonego do Urzędu Patentowego RP dnia 10.12.2012 r. [*Sposób wytwarzania nanokompozytowej warstwy węglowej domieszkowanej srebrem na powierzchniach metalicznych, D. Batory, D. Bociąga, M. Cłapa, M. Czerniak-Reczulska, J. Grabarczyk, W. Jakubowski, W. Kaczorowski, Ł. Kołodziejczyk, P. Komorowski, P. Niedzielski, W. Szymański*]. Opracowana technologia zakłada wykorzystanie procesu rozpylania magnetronowego srebrnej katody, prowadzonego w polu elektrycznym częstotliwości radiowej w atmosferze Ar/CH₄. Rozwiązanie takie, stanowiące połączenie technologii PVD oraz PA CVD, umożliwia nanoszenie powłoki DLC, która dzięki kontroli gęstości mocy wydzielanej na srebrnej katodzie wzbogacana jest w sposób kontrolowany srebrem. Parametry procesów syntezy domieszkowanych srebrem powłok węglowych zoptymalizowane zostały dla uzyskania zaplanowanych koncentracji srebra, które zawierały się w przedziale 4 – 15 % at. dla gęstości mocy odpowiednio 5 – 10 W/cm² przy napięciu autopolaryzacji elektrody w.c.z wynoszącym – 600 V. Wytworzone powłoki scharakteryzowane zostały z punktu widzenia morfologii, struktury geometrycznej powierzchni, składu chemicznego oraz właściwości mechanicznych [*D. Batory, M. Czerniak – Reczulska, L. Kołodziejczyk, W. Szymanski, Gradient titanium and silver based carbon coatings deposited on AISI316L, Applied Surface Science, 2013*]. Następnie przeprowadzono badania struktury chemicznej oraz w oparciu o zarejestrowane zmiany w morfologii oraz topografii powierzchni dokonano analizy ich właściwości tribologicznych [*L. Kołodziejczyk, W. Szymanski, D. Batory, A. Jedrzejczak, Nanotribology of silver and silicon moped carbon*

coatings, Diamond & Related Materials, 2016]. Każdorazowo materiałem podłoża była stal austenityczna AISI316LVM stosowana w medycynie.

Do najważniejszych wniosków i spostrzeżeń opracowanych przez zespół badawczy, którego pracami w tym zakresie kierowałem zaliczam:

- Srebro wprowadzane do amorficznej osnowy powłok węglowych ma tendencję do tworzenia konglomeratów o liczbie i rozmiarach proporcjonalnych do jego koncentracji. Utworzone konglomeraty wykazują raczej metaliczny charakter i brak w nich innych wiązań świadczących o tworzeniu przez srebro dodatkowych związków chemicznych. Niskie powinowactwo chemiczne srebra do węgla powoduje, że utworzone konglomeraty na powierzchni nie są szczelnie otoczone przez amorficzną osnowę węglową,
- Parametry struktury geometrycznej powierzchni powłok węglowych domieszkowanych srebrem zmieniają się wraz ze zwiększającą się jego koncentracją. Niemniej jednak w każdym przypadku oprócz wspomnianych konglomeratów na powierzchni zaobserwować można regularne struktury o globularnych kształtach o średniej wielkości 10, 14 oraz 12 nm odpowiednio dla gęstości mocy magnetronu 5, 7,5 oraz 10 W/cm². Rozkład wielkości zarejestrowanych nanostruktur określono na podstawie obrazów z SEM oraz AFM, przy czym wyniki otrzymane za pomocą obydwu technik pozostają w zgodzie,
- Badania dyfrakcji promieni rentgena potwierdziły metaliczny charakter srebra tworzącego konglomeraty oraz wchodzącego w skład nanostrukturalnych globularnych wydzielen. Orientacyjny rozmiar nanoklastrów srebra, niezależnie od zastosowanej gęstości mocy, wynosił ok. 12±2 nm. Nadmienić jednak trzeba, że opracowane rozkłady wielkości przeprowadzone zostały przy wykorzystaniu formuły Scherrer'a obarczonej znacznym błędem wynikającym z samej metody pomiaru oraz tego, że uzyskane szerokości połówkowe pików Ag stanowią superpozycję sygnału pochodzącego z konglomeratów, nanowydzielen na bazie węgla i srebra oraz możliwego poszerzenia strukturalnego wynikającego z naprężeń reszkowych powłoki,
- Domieszka srebra powoduje znaczące rozwinięcie powierzchni powłok DLC co może pozytywnie wpływać na ich aktywność antybakteryjną manifestowaną wzmożonymi procesami uwalniania jonów,
- Domieszkowanie powłok a-C:H srebrem w procesie rozpylania magnetronowego (do zawartości srebra ok 16 % at.) liniowo obniża ich twardość oraz adhezję, niemniej jednak w dalszym ciągu wartości tych parametrów pozostają na odpowiednio wysokim poziomie,
- Wyniki badań tribologicznych powłok węglowych domieszkowanych srebrem jednoznacznie wskazują na wyraźny wzrost współczynnika tarcia oraz spadek odporności na zużycie przez tarcie postępujące ze zwiększającą się koncentracją srebra.

Głównym problemem w procesach domieszkowania powłok węglowych srebrem jest wysoka mobilność jonów srebra, które zaadsorbowane na powierzchni mają tendencję do tworzenia konglomeratów. Ponadto, z uwagi na niskie powinowactwo chemiczne srebra do węgla, konglomeraty te nie są ściśle związane z amorficzną osnową węglową [D. Batory, M. Czerniak – Reczulską, L. Kolodziejczyk, W. Szymanski, *Gradient titanium and silver based carbon coatings deposited on AISI316L, Applied Surface Science, 2013*]. Dlatego też jako kolejną technikę domieszkowania powłok węglowych srebrem zaproponowałem proces implantacji jonów Ag do uprzednio wytworzonej powłoki DLC. Zastosowane dawki jonów srebra wynosiły odpowiednio 4×10^{16} , 7×10^{16} oraz 10×10^{16} Ag^+/cm^2 . Domieszkowanie uwodornionych powłok węglowych srebrem w znakomitej większości prowadzi do obniżenia ich właściwości mechanicznych, głównie z powodu wodoru, który terminując wolne wiązania węglowe (*ang. dangling bonds*) znacząco ogranicza możliwości tworzenia heterogenicznych nanostruktur na bazie srebra. Struktury te losowo rozmieszczone w amorficznej osnowie węglowej ograniczając jej plastyczne płynięcie mogą, przy określonych warunkach, powodować wzrost twardości [D. Batory, J. Gorzędowski, B. Rajchel, W. Szymanski, L. Kolodziejczyk, *Silver implanted diamond-like carbon coatings, Vacuum, 2014*]. Parametry procesów implantacji srebra dobrane zostały tak, aby nie powodować pogorszenia właściwości mechanicznych amorficznej osnowy węglowej, spowodowanego samą obecnością srebra oraz destrukcyjnym działaniem jego wysokoenergetycznej wiązki jonów. Energia implantowanych jonów srebra wynosiła 15 keV, co przełożyło się na głębokość penetracji ok. 14 nm. Wytworzone powłoki badano przy wykorzystaniu takich technik jak skaningowa mikroskopia elektronowa, spektroskopia elektronów Augera, mikroskopia sił atomowych, spektroskopia Ramana oraz nanoindentacja [D. Batory, J. Gorzędowski, B. Rajchel, W. Szymanski, L. Kolodziejczyk, *Silver implanted diamond-like carbon coatings, Vacuum, 2014*, D. Batory, J. Gorzędowski, Ł. Kołodziejczyk, W. Szymański, *Modification of diamond-like carbon coatings by silver ion implantation, Engineering of Biomaterials, 2011*]. Materiałem podłoża była stal austenityczna AISI316LVM stosowana w medycynie.

Do najważniejszych wniosków i spostrzeżeń opracowanych przez zespół badawczy, którego pracami w tym zakresie kierowałem zaliczam:

- Implantacja jonów srebra o energii 15 keV do amorficznej osnowy węglowej dla dawek 7 oraz 10^{16} Ag^+/cm^2 pozwala uzyskać powierzchniowe koncentracje srebra w zakresie 2 – 4 % at. przy podobnej głębokości penetracji oraz rozkładzie głębokości implantacji,
- Generalnie, zmiany właściwości powłok węglowych domieszkowanych srebrem metodą implantacji jonów powodowane są przez dwa niezależne zjawiska, mianowicie poprzez powierzchniową zmianę składu chemicznego oraz oddziaływanie wysokoenergetycznej wiązki srebra z modyfikowaną powierzchnią,
- Procesy implantacji srebra powodują nieznaczny spadek twardości powłok węglowych, jednak nie zanotowano wyraźnych różnic w twardości pomiędzy powłokami implantowanymi dawką 7 oraz 10^{16} Ag^+/cm^2 ,

- Procesy implantacji srebra obniżają wartości parametrów struktury geometrycznej powierzchni powłok DLC, przy czym parametry te nie są zależne od implantowanej dawki (przynajmniej w zakresie $7 - 10^{16} \text{ Ag}^+/\text{cm}^2$),
- Zaproponowałem opis zmian widm Ramana powłok węglowych implantowanych srebrem,
- Technologia domieszkowania powłok węglowych srebrem przy wykorzystaniu techniki implantacji jonów, pomimo iż kosztowna i skomplikowana, stwarza szerokie możliwości selektywnej modyfikacji powierzchni materiałów węglowych ze szczególnym uwzględnieniem aplikacji medycznych wymagających wzmożonej aktywności antybakteryjnej.

W opisanym wyżej osiągnięciu naukowym swój udział szacuję na 70 %

III. Opracowanie i optymalizacja technologii syntezy powłok węglowych domieszkowanych krzemem

Badania w zakresie opracowania technologii domieszkowania powłok węglowych krzemem zostały zapoczątkowane w ramach projektu INNOTECH „*Nowe biokompatybilne warstwy Si-DLC na implanty kostne – SiMED*” realizowanego w latach 2012 – 2014 we współpracy z firmą MEDGAL Sp. z o.o. z siedzibą w Białymstoku.

Procesy domieszkowania powłok węglowych krzemem znane są z literatury światowej i prowadzone przy wykorzystaniu szeregu technologii m.in. rozpylania magnetronowego oraz PACVD przy wykorzystaniu mieszaniny metanu (CH_4) oraz silanu (SiH_4) lub tetrametylosilanu ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$). Znakomite właściwości mechaniczne powłok węglowych domieszkowanych krzemem związane są głównie z czterowartościową strukturą krzemu, zdolnego do tworzenia wiązań kowalencyjnych o hybrydyzacji elektronów osp^3 charakterystycznych dla węgla krzemu czy diamentu. Obserwowany wzrost twardości powłok węglowych domieszkowanych krzemem utożsamiany jest głównie ze wzrostem zawartości wiązań o hybrydyzacji osp^3 , redukcją rozmiarów klastrów struktur węglowych o hybrydyzacji osp^2 oraz występowaniem nanokrystalicznych wydzieliń SiC losowo rozmieszczonych w amorficznej osnowie węglowej. Te ostatnie, szczególnie z uwagi na małe rozmiary nanowydzieliń w zakresie poniżej 10 nm czynią je nową generacją materiałów, charakteryzujących się unikalnymi właściwościami użytkowymi, nierzadko kompletnie nowymi w stosunku do konwencjonalnych materiałów powłokowych. Znaczący wzrost twardości powłoki (dochodzący nawet do dwukrotnej twardości twardszego składnika nanokompozytu) powodowany jest przez wzajemne interakcje przygranicznych obszarów osnowy z pojedynczymi ziarnami, które je otaczają oraz bezpośrednie oddziaływania pomiędzy poszczególnymi ziarnami (o różnej orientacji krystalograficznej), przy czym są one tym silniejsze im mniejsza jest wielkość wydzieliń i najbardziej wyraźne dla wielkości poniżej 10 nm. W takim układzie ilość atomów tworzących poszczególne ziarna jest porównywalna

lub nawet mniejsza niż w otaczających je obszarach przygranicznych osnowy. Struktura taka przede wszystkim hamuje tworzenie oraz ruch dyslokacji, dzięki wzmocnieniu granic ziarn oraz blokowaniu ich wzajemnego przemieszczania, zapobiega propagacji pęknięć. Wysoki poziom naprężeń resztkowych powłok węglowych sprawia, że ich możliwości aplikacyjne są wyraźnie ograniczone oraz zmusza technologów do stosowania dodatkowych zabiegów modyfikacji wstępnej podłoży przed właściwym procesem syntezy. Kolejną zaletą domieszkowania powłok węglowych krzemem jest niewątpliwie możliwość obniżenia ich poziomu naprężeń resztkowych. Jako główny mechanizm oddziaływania krzemu na ten parametr uważa się przyłączanie do niego atomów niezwiązanego chemicznie z powłoką wodoru zajmującego miejsca w jej wolnych przestrzeniach. Niezwykle interesujące, z punktu widzenia właściwości tribologicznych, korozyjnych oraz biologicznych powłok węglowych domieszkowanych krzemem, są zgodne doniesienia literaturowe dotyczące pozytywnego wpływu na te parametry nie samego krzemu ale struktur SiO_x tworzących się na powierzchni powłoki w wyniku jej kontaminacji tlenem atmosferycznym. Struktury te z jednej strony pozwalają na obniżenie oraz stabilizację współczynnika tarcia suchego, z drugiej zaś, tworząc szczelną powłokę na powierzchni, podnoszą znacząco parametry antykorozyjne powłok a tym samym ich właściwości biologiczne.

Dlatego też, jako technologię syntezy powłok węglowych domieszkowanych krzemem zaproponowałem technikę RF PACVD oraz wykorzystanie jako źródło atomów domieszki zawierającego tlen prekursora krzemooorganicznego heksametylodysiloksanu – HMDSO ($(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$). Opracowana technologia zakłada wprowadzanie do komory roboczej reaktora mieszaniny metanu oraz oparów heksametylodysiloksanu za pośrednictwem masowych regulatorów przepływu, natomiast proces syntezy prowadzony jest w polu elektrycznym częstotliwości radiowej (13,56 MHz). Zaletą tego rozwiązania jest możliwość dostarczania tlenu już na etapie procesu syntezy powłoki, który przy określonych parametrach, wbudowuje się wraz z krzemem w amorficzną osnowę węglową na całym jej przekroju poprzecznym. W świetle oczekiwanego, pozytywnego wpływu struktur SiO_x na całokształt właściwości użytkowych wytwarzanych powłok z punktu widzenia ich aplikacji medycznych, wybór ten wydaje się być trafny i uzasadniony. Na technologię tą, której jestem głównym autorem, Urząd Patentowy RP udzielił patentu dn. 3 listopada 2015 r. [*Sposób wytwarzania warstwy węglowej zawierającej krzem na implantach medycznych, A. Sobczyk Guzenda, D. Batory, D. Bociągga, H. Szymanowski, J. Grabarczyk, M. Cłapa, P. Niedzielski, U. Borowska, W. Kaczorowski*].

Procesy chemicznego osadzania z fazy gazowej wspomaganego plazmą stanowią grupę technologii wykorzystujących reakcje chemiczne wprowadzanych do komory roboczej prekursorów stanowiących źródło substratów dla osadzanej powłoki. Nierzadko zdarza się, że pozyskanie „czystego” składnika powłoki jest nieosiągalne, a dostępny prekursor chemiczny zawiera w swoim składzie chemicznym inne pierwiastki. Jak okazuje się na przykładzie niniejszej pracy pierwiastki te niekoniecznie muszą stanowić element niepożądany. Wręcz przeciwnie przy optymalnie dobranych parametrach syntezy otrzymane

powłoki mogą charakteryzować się właściwościami nieosiągalnymi dla innych tego samego typu i o podobnym składzie chemicznym, pozbawionych jednak kluczowego elementu będącego na pierwszy rzut oka niepożądanym. Powłoki węglowe domieszkowane krzemem wytwarzane metodą RF PACVD przy wykorzystaniu mieszaniny CH_4/HMDSO stanowią tutaj znakomity przykład. Oprócz węgla i krzemu będących głównymi składnikami powłoki stosowane w procesie syntezy prekursorów chemiczne zawierają dodatkowo wodór oraz tlen. Niewątpliwie ogół finalnych właściwości użytkowych wytworzonych powłok stanowić powinien superpozycję wpływu poszczególnych składników lub ich kombinacji, pośród których najważniejsze to: zawartość procentowa krzemu i tlenu, struktura chemiczna grup funkcyjnych tworzonych przez krzem, a także stopień dysocjacji krzemoorganicznego prekursora. Spotykane często w literaturze światowej ogólne stwierdzenia w zakresie wpływu krzemu na szereg właściwości powłok węglowych domieszkowanych Si są często ogólne a wręcz daleko idące. Nie obejmują one w swej analizie szerokiego spektrum aspektów technologicznych mających niebagatelny wpływ na sam proces syntezy powłok, a jednocześnie konstytuujących ich finalne właściwości, zgoła inne od zakładanych.

W ramach prowadzonych badań opracowałem oraz przeprowadziłem szereg procesów syntezy powłok węglowych domieszkowanych krzemem w szerokim zakresie ujemnego potencjału autopolarizacji ($U_p = 200 - 800 \text{ V}$) oraz składu chemicznego atmosfery roboczej ($\text{CH}_4/\text{HMDSO} = 18/3 - 14/21 \text{ sccm}$). Podstawową charakterystykę składu chemicznego, struktury chemicznej, struktury geometrycznej powierzchni oraz właściwości mechanicznych w tym twardości, modułu Young'a, współczynników H/E oraz H^3/E^2 , a także naprężeń resztkowych przeprowadzono na powłokach $a\text{-C:H:SiO}_x$ wytworzonych na podłożach krzemowych [D. Batory, A. Jedrzejczak, W. Kaczorowski, W. Szymanski, L. Kolodziejczyk, M. Clapa, P. Niedzielski, *Influence of the process parameters on the characteristics of silicon-incorporated $a\text{-C:H:SiO}_x$ coatings*, *Surface and Coatings Technology*, 2015, D. Batory, A. Jedrzejczak, W. Szymanski, P. Niedzielski, M. Fijalkowski, P. Louda, I. Kotela, M. Hromadka, J. Musil, *Mechanical characterization of $a\text{-C:H:SiO}_x$ coatings synthesized using radio-frequency plasma-assisted chemical vapor deposition method*, *Thin Solid Films*, 2015]. Zarejestrowane charakterystyki jednoznacznie potwierdziły zróżnicowany wpływ ujemnego potencjału autopolarizacji na zawartość atomów domieszki w składzie chemicznym powłok, jak również na spektrum właściwości użytkowych, jednocześnie pośrednio wynikających zarówno ze składu chemicznego jak i parametrów procesu. Stanowiły one jednocześnie kryterium wyjściowe dla dalszych badań, jak choćby właściwości korozyjnych czy tribologicznych. Do badań tych wytypowano niektóre zakresy parametrów syntezy skutkujące uzyskaniem określonych właściwości, które w świetle literatury światowej mogą istotnie wpływać na ewolucję parametrów elektrochemicznych, współczynnika tarcia czy odporności na zużycie powłok węglowych domieszkowanych krzemem. Do najważniejszych z nich niewątpliwie należą: morfologia powierzchni, stosunek H/E i H^3/E^2 , struktura chemiczna (stosunek intensywności I_D/I_G), poziom naprężeń resztkowych oraz zawartość krzemu i tlenu. Badania właściwości tribologicznych prowadziłem na utlenionym stopie tytanu Ti6Al7Nb , głównie w celu zapewnienia solidnego fundamentu o podwyższonych właściwościach

mechanicznych dla o wiele twardszej powłoki [A. Jędrzejczak, **D. Batory**, M. Cłapa, M. Makówka, P. Niedzielski, *Powłoki węglowe domieszkowane krzemem wytwarzane metodą RF PACVD*, *Inżynieria Materiałowa* 2013, **D. Batory**, W. Kaczorowski, Ł. Kołodziejczyk, M. Makówka, A. Jędrzejczak, *Analiza właściwości tribologicznych powłok a-C:H:SiO_x wytwarzanych metodą RF PACVD*, *Inżynieria Materiałowa* 2015, **D. Batory**, Ł. Kołodziejczyk, A. Jędrzejczak, W. Szymański, *Tribology of SiO_x incorporated DLC in friction nodes with AISI316LVM and ZrO₂ - praca w przygotowaniu*]. Badania właściwości korozyjnych z kolei prowadzone były na podłożach stalowych wykonanych ze stali austenitycznej AISI316LVM stosowanej w medycynie [**D. Batory**, A. Jędrzejczak, W. Kaczorowski, L. Kołodziejczyk, B. Burnat, *The effect of Si incorporation on the corrosion resistance of a-C:H:SiO_x coatings*, *Diamond & Related Materials*, 2016].

Jak wcześniej wspomniano i wykazano właściwości powłok węglowych domieszkowanych krzemem ściśle zależą od zastosowanego prekursora krzemu oraz parametrów prądowo napięciowych procesu syntezy. Z tego względu uwagę swoją skupiłem na znanym i często stosowanym prekursorze krzemoorganicznym tetrametylosilanie (TMS). Celem prowadzonych badań było określenie wpływu domieszki krzemu na zmianę właściwości mechanicznych, strukturę chemiczną oraz stabilność temperaturową badanych powłok [**D. Batory**, A. Jędrzejczak, A. Sobczyk-Guzenda, W. Szymanski, P. Niedzielski, *Studies of thermal stability of a-C:H:Si coatings produced by radio-frequency plasma assisted chemical vapor deposition (RF-PACVD) method*, *Inżynieria Materiałowa*, 2016 – w druku].

Do najważniejszych wniosków i spostrzeżeń opracowanych przez zespół badawczy, którego pracami w tym zakresie kierowałem zaliczam:

- Zawartość atomów domieszki dla tych samych składów chemicznych atmosfer roboczych jest odwrotnie proporcjonalna do ujemnego potencjału autopolarizacji procesu osadzania,
- Wartość ujemnego potencjału autopolarizacji stanowi kluczowy parametr pozwalający wpływać na skład i strukturę chemiczną, parametry struktury geometrycznej czy właściwości mechaniczne powłok a-C:H:SiO_x,
- Domieszkowanie krzemem powłok węglowych przy wykorzystaniu zawierającego tlen krzemoorganicznego prekursora prowadzi do tworzenia losowo rozmieszczonych struktur SiO_x, których obecność warunkowana jest zastosowanymi parametrami procesu, przy czym za wartość graniczną ujemnego potencjału autopolarizacji przy której struktury SiO_x nie były obserwowane na powierzchni powłok uznano 800 V,
- Parametry struktury geometrycznej powierzchni powłok a-C:H:SiO_x rosną wraz ze zwiększającą się zawartością atomów domieszki, przy czym wzrost ten jest najbardziej zauważalny dla niskich wartości ujemnego potencjału autopolarizacji procesu syntezy,
- Niezależnie od zastosowanego potencjału autopolarizacji domieszkowanie powłok węglowych krzemem powoduje w widmach Ramana obniżenie wartości stosunku

intensywności I_D/I_G oraz przesunięcie piku G w kierunku niższych liczb falowych. Dla wysokich wartości ujemnego potencjału autopolaryzacji dodatkowo zaobserwowano wyraźne poszerzenie szerokości połówkowej piku G, które świadczy o rosnącym nieuporządkowaniu powłoki oraz może wynikać z agresywnego oddziaływania plazmy tlenowej na struktury węglowe o hybrydyzacji elektronów sp^2 ,

- Zastosowany ujemny potencjał autopolaryzacji ma podstawowy wpływ na zmiany twardości powłok węglowych domieszkowanych krzemem. Dla niskich jego wartości zaobserwowano wyraźny spadek twardości powłok wraz ze zwiększającą się koncentracją krzemu i tlenu w powłoce. Dla ujemnych potencjałów autopolaryzacji równych bądź wyższych od 600 V zaobserwowano nieznaczne zmiany w wartości tego parametru niezależnie od zawartości krzemu i tlenu w powłoce,
- Pozytywny wpływ na obniżenie poziomu naprężeń resztkowych powłok węglowych domieszkowanych krzemem najwyraźniej objawia się dla niskich wartości ujemnego potencjału autopolaryzacji oraz postępuje wraz ze zwiększającą się zawartością krzemu i tlenu w powłoce. Najwyższe różnice w wartości tego parametru zarejestrowano dla powłok wytwarzanych przy ujemnym potencjale autopolaryzacji 400 V i wynosiły one 2,3 GPa dla powłoki DLC oraz 0,7 GPa dla powłoki domieszkowanej krzemem o zawartości krzemu 18 % at. Dla wysokich wartości ujemnego potencjału autopolaryzacji nie zaobserwowano wyraźnych różnic w ewolucji wartości naprężeń resztkowych, przy czym ogólny ich poziom nie przekraczał ok. 0,9 GPa,
- Zarejestrowałem wyraźnie pozytywny wpływ domieszki SiO_x na stabilizację oraz obniżenie wartości współczynnika tarcia. W zależności od zastosowanego ujemnego potencjału autopolaryzacji wpływ domieszki na wartość współczynnika tarcia jest zróżnicowany (pomimo praktycznie tej samej zawartości krzemu i tlenu w powłoce). Domieszkowanie krzemem już w zakresie poniżej 0,5 % at. umożliwia znaczne obniżenie współczynnika tarcia modyfikowanych powłok. Wzrost koncentracji krzemu i tlenu w powłokach wytwarzanych przy ujemnym potencjale autopolaryzacji 600V skutkuje natychmiastowym wytarciem powłoki, najprawdopodobniej spowodowanym występowaniem w jej strukturze wydzieleni typu SiO_x . Z kolei powłoki wytwarzane przy ujemnym potencjale autopolaryzacji 800 V pomimo wyraźnie niższych wartości współczynnika tarcia dla dużych zawartości krzemu i tlenu nie zapewniają dostatecznie wysokiej ochrony przed zużyciem współpracujących elementów. Ponadto, domieszkowanie krzemem powłok węglowych (niezależnie od zastosowanego potencjału autopolaryzacji) ogranicza procesy grafityzacji będącej wynikiem tribochemicznej transformacji materiału powłoki indukowanej w styku ciernym,
- Domieszkowanie powłok węglowych krzemem i tlenem wpływa na ich parametry korozyjne przy czym wpływ ten zależny jest od zastosowanego ujemnego napięcia autopolaryzacji i raczej nie zależy od wartości naprężeń resztkowych powłok. Generalnie, parametry antykorozyjne powłok wytwarzanych przy ujemnym potencjale autopolaryzacji 800 V są systematyczne i przewidywalne oraz rosną wraz z rosnącą zawartością krzemu i tlenu w powłoce. W przeciwieństwie do nich powłoki wytwarzane

przy ujemnym potencjale autopolaryzacji 400 V wykazują skokowe zmiany parametrów antykorozyjnych wraz z rosnącą koncentracją krzemu i tlenu. Niemniej jednak najwyższe właściwości antykorozyjne (najniższa wartość szybkości korozji oraz najwyższa wartość oporu polaryzacyjnego) zarejestrowałem dla powłok wytwarzanych przy ujemnym potencjale 400 V,

- W przypadku domieszkowanych krzemem powłok węglowych wytwarzanych przy wykorzystaniu niezawierającego tlenu prekursora krzemooorganicznego TMS zaobserwowałem wzrost twardości powłok o najwyższych koncentracjach krzemu (10 oraz 14 % at.) wygrzewanych w temperaturze 400°C,
- Wykazałem również, że koncentracja krzemu równa lub wyższa 10 % at. podnosi stabilność termiczną powłok w temperaturze 400°C.

W opisanym wyżej osiągnięciu naukowym swój udział szacuję na 60 %

IV. Opis wykorzystania osiągniętych wyników

Wyniki uzyskane w ramach dotychczas prowadzonych przeze mnie badań stały się podstawą do kontynuacji prac prowadzących do wdrożenia technologii syntezy powłok węglowych domieszkowanych krzemem w celu modyfikacji powierzchni implantów medycznych stosowanych w ortopedii.

Opracowana technologia domieszkowania powłok węglowych krzemem, po uprzedniej dogłębnej analizie wpływu poszczególnych parametrów procesu syntezy, przede wszystkim składu chemicznego atmosfery roboczej oraz ujemnego potencjału autopolaryzacji elektrody w.cz., na szerokie spektrum właściwości fizycznych, mechanicznych, tribologicznych i korozyjnych została zoptymalizowana dla potrzeb projektu INNOTECH „*Nowe biokompatybilne warstwy Si-DLC na implanty kostne – SiMED*”. Efektem finalnym projektu było wdrożenie w siedzibie firmy „MEDGAL Implanty i Instrumentaria Ortopedyczne” technologii syntezy powłok węglowych domieszkowanych krzemem na wyrobach medycznych stosowanych w ortopedii. Na podstawie wyników badań uzyskanych podczas prac nad opracowaniem technologii syntezy powłok węglowych domieszkowanych krzemem określone zostały zakresy optymalnych parametrów wytwarzania, przy których otrzymywane powłoki charakteryzowały się wysoką jednorodnością pod względem struktury, morfologii oraz składu chemicznego, a także odpowiednim spektrum właściwości mechanicznych, niezbędnych dla zapewnienia długoterminowej stabilności parametrów użytkowych modyfikowanego implantu. Wytypowany typoszereg parametrów procesów syntezy zaimplementowany został do zaprojektowanego automatycznego systemu kontroli procesu nanoszenia w celu uzyskania wysokiej powtarzalności wytwarzanych powłok. Na podstawie wstępnych badań właściwości biologicznych prowadzonych w ramach realizacji projektu wytypowano finalny skład chemiczny powłok (zawartość krzemu oraz tlenu)

charakteryzujących się właściwościami biologicznymi adekwatnymi do przewidzianej aplikacji medycznej.

Bardzo istotnym elementem w przypadku transferu technologii ze skali laboratoryjnej do skali przemysłowej była odpowiednia konstrukcja reaktora plazmo-chemicznego umożliwiająca zapewnienie wysokiej wydajności procesów modyfikacji. Szeroki багаż doświadczeń zdobyty w ramach prowadzenia prac nad procesami syntezy oraz optymalizacji technologii wytwarzania powłok węglowych $a-C:H:SiO_x$ stanowił dla mnie punkt wyjściowy do opracowania koncepcji oraz wytycznych konstrukcyjnych urządzenia w zakresie:

- konstrukcji komory roboczej systemu RF PACVD
- zestawu wymiennych elektrod w zależności od modyfikowanego asortymentu
- konstrukcji systemu zasilania energią częstotliwości radiowej
- konstrukcji systemu dozowania ciekłego prekursora krzemoorganicznego
- opracowania wytycznych w zakresie innych urządzeń peryferyjnych, niezbędnych do prawidłowego i powtarzalnego prowadzenia procesów syntezy powłok

Synergiczna współpraca zespołu badawczego z technologami oraz konstruktorami z firmy MEDGAL zaowocowała zaprojektowaniem komory roboczej reaktora, umożliwiającej szeroko pojętą optymalizację technologii w zakresie ilości oraz rozmieszczenia modyfikowanych detali przy zachowaniu optymalnych parametrów pracy zasilacza RF oraz innych urządzeń peryferyjnych. Konstrukcja oraz wykonanie komory zlecone zostały firmie zewnętrznej mającej szerokie doświadczenie w produkcji armatury oraz urządzeń próżniowych. Wykonane urządzenie dostarczone zostało do Instytutu Inżynierii Materiałowej Politechniki Łódzkiej w celu dokonania dalszych, autorskich modyfikacji oraz przeprowadzenia procedur testowych. Efektem finalnym tej części prac był gotowy reaktor plazmo-chemiczny przystosowany do syntezy powłok węglowych domieszkowanych krzemem na gotowych wyrobach medycznych przedstawiony na rysunku 1. Dodatkowo mój autorski wkład stanowi instrukcja obsługi urządzenia obejmująca m.in.:

- ogólny opis urządzenia
- dane techniczne
- specyfikację aparatury
- instrukcję instalacji oraz bezpiecznego użytkowania
- instrukcję obsługi urządzenia obejmującą procedury uruchomienia i wyłączenia stanowiska, wymianę elektrody oraz prace konserwacyjne

Urządzenie następnie przetransportowane zostało do siedziby firmy w Białymstoku, gdzie pod moim kierownictwem zostało zainstalowane, uruchomione oraz powtórnie przetestowane.



Rys. 1 Obraz reaktora plazmo-chemicznego do syntezy powłok węglowych domieszkowanych krzemem w siedzibie firmy MEDGAL w Białymstoku

Dostarczona wraz z urządzeniem instrukcja technologiczna pozwoliła na wytworzenie powłok węglowych domieszkowanych krzemem na gotowych wyrobach medycznych w celu przeprowadzenia badań właściwości fizycznych, mechanicznych, chemicznych oraz biologicznych (*in vitro* oraz *in vivo*, włączając cykl badań klinicznych), niezbędnych do wdrożenia przemysłowego opracowanej technologii.

W chwili obecnej firma MEDGAL na wdrożoną technologię syntezy powłok węglowych domieszkowanych krzemem uzyskała znak CE HD 60101841 0001.

Podsumowując, do najważniejszych moich osiągnięć naukowych stanowiących znaczący wkład w rozwój technologii i inżynierii materiałowej należy zaliczyć:

- Opracowanie oraz opatentowanie technologii syntezy powłok węglowych domieszkowanych srebrem bazującej na impulsowym rozpylaniu magnetronowym srebrnej katody prowadzonym w polu elektrycznym częstotliwości radiowej w atmosferze Ar/CH₄. Dzięki temu uzyskano pierwszą notowaną w literaturze światowej modyfikację powłok węglowych srebrem przy wykorzystaniu hybrydowej metody RF PCVD/MS (ang. *Radio Frequency Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition / Magnetron Sputtering*),
- Opracowanie selektywnej metody modyfikacji składu chemicznego oraz właściwości fizykochemicznych powłok węglowych. Dzięki temu uzyskano pierwszą notowaną w literaturze światowej modyfikację powierzchni powłok węglowych srebrem przy wykorzystaniu techniki implantacji jonów,

- Przeprowadzenie badań morfologii, struktury chemicznej, topografii powierzchni, właściwości mechanicznych i tribologicznych powłok węglowych domieszkowanych srebrem,
- Opracowanie korelacji pomiędzy zarejestrowaną charakterystyką właściwości powłok węglowych domieszkowanych srebrem a koncentracją domieszki w powłoce,
- Opracowanie optymalnych parametrów syntezy oraz wytworzenie powłok węglowych domieszkowanych srebrem przeznaczonych do badań właściwości biologicznych w tym aktywności bakteriobójczej i cytotoksyczności (wyniki badań opublikowano w pracach wyszczególnionych w punkcie 5 niniejszego autoreferatu „Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych”),
- Opracowanie oraz opatentowanie technologii syntezy metodą RF PACVD powłok węglowych domieszkowanych krzemem przy wykorzystaniu mieszaniny metanu oraz oparów zawierającego tlen prekursora krzemoorganicznego heksametylodisiloksanu,
- Przeprowadzenie badań morfologii, struktury chemicznej, topografii powierzchni, właściwości mechanicznych, tribologicznych oraz elektrochemicznych powłok węglowych domieszkowanych krzemem wytwarzanych w szerokim zakresie parametrów prądowo napięciowych procesu oraz charakteryzujących się różnymi zawartościami domieszki tlenu i krzemu,
- Opracowanie korelacji pomiędzy zarejestrowaną charakterystyką właściwości powłok węglowych domieszkowanych krzemem, a koncentracją domieszki w powłoce,
- Udowodniłem, że oprócz składu chemicznego powłok istotną rolę na ewolucję ich właściwości użytkowych mają parametry procesów nanoszenia, w szczególności potencjał autopolaryzacji elektrody w.cz.,
- Zaproponowałem mechanizmy wpływu parametrów procesu syntezy na zmiany widm Ramana oraz wartości naprężeń reszkowych powłok $a\text{-C:H:SiO}_x$ wytwarzanych w szerokim zakresie składu chemicznego oraz napięcia autopolaryzacji elektrody w.cz.,
- Udowodniłem, że naprężenia powłok węglowych domieszkowanych krzemem nie wpływają na ich parametry korozyjne o ile oczywiście nie prowadzą do samoistnej delaminacji fragmentów powłoki,
- Opracowanie koncepcji konstrukcji reaktora plazmo-chemicznego RF PACVD, przystosowanego do modyfikacji gotowych elementów w postaci gwoździ śródszpikowych, wkrętów oraz płytek kostnych
- Nadzór autorski nad pracami wykonawczymi dostawcy komory roboczej reaktora plazmo-chemicznego oraz późniejszymi modyfikacjami prowadzonymi we własnym zakresie w ramach optymalizacji konstrukcji oraz poszczególnych rozwiązań urządzeń peryferyjnych,
- Instalacja systemu oraz wdrożenie technologii syntezy powłok węglowych domieszkowanych krzemem w siedzibie firmy MEDGAL.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Szczegółowy wykaz cytowanych poniżej osiągnięć naukowo-badawczych zawarty został w Załączniku nr 6 „Wykaz opublikowanych prac naukowych lub twórczych prac zawodowych oraz informacja o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy z instytucjami naukowymi i działalności popularyzującej naukę”.

W roku 2008 otrzymałem tytuł doktora nauk technicznych w dziedzinie Inżynieria Materiałowa. Moja rozprawa doktorska dotycząca technologii syntezy gradientowych powłok węglowych wytwarzanych przy wykorzystaniu hybrydowej technologii RF PACVD/MS (*Radio Frequency Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition/Magnetron Sputtering*) została zgłoszona do wyróżnienia przez obydwu recenzentów. Opracowana przeze mnie technologia zgłoszona została do Urzędu Patentowego RP dnia 11.03.2010 r.

Po zakończeniu rozprawy doktorskiej zostałem zatrudniony na stanowisku adiunkta w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Łódzkiej w Zakładzie Inżynierii Biomedycznej. W owym czasie uczestniczyłem w realizacji międzynarodowego projektu „*Nanostrukturalne materiały węglowe wytwarzane z wykorzystaniem metod CVD – światowa sieć w dziedzinie nauki o materiałach*” [2J3] w ramach którego odbyłem 3 miesięczne stypendium na Wydziale Fizyki Uniwersytetu w Alabamie w Birmingham (USA). Zajmowałem się tam zagadnieniami z zakresu badań właściwości mechanicznych i tribologicznych gradientowych powłok węglowych [2E4,2E7], syntezy powłok nanokrystalicznego oraz ultrananokrystalicznego diamentu metodą MW PACVD oraz badań właściwości biologicznych proszków węglowych wytwarzanych metodą detonacyjną oraz PACVD [2A1].

Po powrocie ze stypendium kontynuowałem pracę w Instytucie Inżynierii Materiałowej PŁ uczestnicząc w realizacji 2 projektów naukowych związanych z wytwarzaniem oraz badaniami właściwości nanokompozytowych powłok na bazie węgla i tytanu [2J1,2J2]. Uwagę moją skupiłem głównie na technologiach modyfikacji powierzchni materiałów stosowanych na narzędzia do obróbki drewna [2A3,2E1,2E8], zaworów ssących silników oraz lekkich stopów aluminium stosowanych w przemyśle motoryzacyjnym, a także regenerowanych części maszyn [2A4,2A5,2E9] i noży do cięcia papieru [2E5]. Bardzo ważnym elementem mojej działalności badawczej była szeroko pojęta modyfikacja powierzchni biomateriałów metalicznych oraz polimerowych [2E2,2E3,2E6].

W latach 2008 – 2012 byłem zaangażowany w realizację 4 projektów naukowych związanych z wytwarzaniem biokompatybilnych powłok na bazie węgla [2J4,2J5,2J6,2J8]. Zajmowałem się głównie badaniami właściwości nanokompozytowych powłok węglowo – hydroksyapatytowych wytwarzanych na podłożach metalicznych [2A2], opracowaniem technologii syntezy oraz badaniami właściwości nanokompozytowych oraz gradientowych

powłok na bazie węgla i tytanu do modyfikacji poliuretanu oraz mechanicznych zastawek stosowanych w konstrukcji pediatrycznych komór wspomagania serca [2E10].

Zakres mojej aktywności w obszarze komercjalizacji wyników badań naukowych obejmuje pracę w charakterze wykonawcy w projektach: a) „Sprzedaż, uruchomienie i wdrożenie w siedzibie kupującego, aparatury do modyfikacji warstwy powierzchniowej obejmującej wytwarzanie struktury austenitu azotowego w warstwie wierzchniej wyrobów i zewnętrznej powłoki węgla o budowie nanokrystalicznej” [2B1] oraz b) „Wykonanie, sprzedaż i uruchomienie w siedzibie kupującego urządzenia do modyfikacji powierzchni nanowarstwami” [2B2]. Ponadto jestem współautorem patentu „Sposób polepszania właściwości mechanicznych stopów aluminium” [2C1] oraz międzynarodowego wzoru użytkowego na wykorzystanie niskotarciowych powłok na bazie węgla na powierzchni elementów silnika spalinowego, w szczególności na pierścienie oraz sworznie tłokowe [2D1]. Byłem również członkiem grupy sterującej projektem *„Wsparcie przedsiębiorczości akademickiej dla rozwoju firm spin-off lub spin-out z wykorzystaniem dobrych praktyk innych krajów UE”* realizowanego we współpracy międzynarodowej w ramach programu operacyjnego Kapitał Ludzki [3A2].

Starałem się również doskonalić swoje umiejętności z zakresu komputerowej analizy naprężeń i odkształceń, dlatego też byłem członkiem pierwszej grupy docelowej projektu *„Podwyższanie kompetencji kadry akademickiej i umiejętności absolwentów w aspekcie nowoczesnych metod analizy, symulacji i optymalizacji w procesie projektowania i eksploatacji”* [3A3]. W ramach realizacji projektu odbyłem cztery szkolenia z zakresu wykorzystania oprogramowania MSC PATRAN/NASTRAN w metodzie elementów skończonych, analiz dynamicznych oraz konstrukcji kompozytowych. Zdobytą wiedzę dzieliłem się jako wykładowca przedmiotu *Komputerowa analiza naprężeń i odkształceń* na studiach podyplomowych realizowanych w ramach tego samego projektu na Politechnice Łódzkiej.

W roku 2012 przyznano mi stypendium postdoc w Centrum Nanomateriałów, Zaawansowanych Technologii i Innowacji na Uniwersytecie Technicznym w Libercu (Republika Czeska), gdzie pracowałem przez 14 miesięcy w zespole prof. Petra Loudy. Zajmowałem się tam głównie hybrydowymi technologiami syntezy PVD/CVD oraz badaniami struktury, morfologii, składu chemicznego oraz właściwości mechanicznych i tribologicznych powłok na bazie węgla oraz tlenku tytanu. Pełniłem również funkcję ko-promotora dwóch prac inżynierskich z zakresu wytwarzania i charakterystyki powłok DLC oraz TiO₂ [3J2,3J3].

W roku 2013 zaproszony zostałem na 5 miesięczne stypendium postdoc na Wydziale Fizyki *École Polytechnique de Montréal* (Kanada) i pracowałem w zespole prof. Ludvika Martinu oraz prof. Jolanty Klemberg-Sapiechy. Do moich podstawowych zadań należały: prowadzenie i analiza procesów plazmowego azotowania (RF, DC oraz o modulowanej częstotliwości i wypełnieniu impulsu) oraz charakteryzacja stopów tytanu, a także badania nad

wytwarzaniem i charakteryzacją nanokompozytowych powłok ochronnych na bazie TiN wytwarzanych metodami rozpylania magnetronowego (DC oraz HiPIMS). Dodatkowo w ramach współpracy z University of Concordia przy realizacji projektu badawczego [2J10] zajmowałem się badaniami erozji wodnej modyfikowanych plazmowo stopów tytanu [2A16].

Po powrocie ze stażu naukowego ponownie podjąłem pracę w Instytucie Inżynierii Materiałowej PŁ w Zakładzie Inżynierii Biomedycznej i Materiałów Funkcjonalnych i kontynuowałem badania w zakresie syntezy i charakteryzacji powłok na bazie węgla. Dzięki zdobytemu doświadczeniu dołączyłem do zespołu, który uzyskał finansowanie w ramach projektu „*Wysokoobciążone węzły tribologiczne do zastosowań biomedycznych*” – *TriboMed* (główny wykonawca) [2J11] oraz zostałem zaproszony do współpracy z Uniwersytetem Łódzkim, która zaowocowała uzyskaniem finansowania w ramach projektu „*Określenie zależności między zawartością domieszek krzemu i tytanu a efektywnością modyfikacji związkami samoorganizującymi powłok węglowych w aspekcie właściwości tribologicznych*” [2J12]. Pełniłem funkcję promotora pomocniczego w dwóch przewodach doktorskich z zakresu wytwarzania nanokompozytowych struktur węglowo-hydroksyapatytowych oraz powłok węglowych domieszkowanych krzemem [3K1,3K2]. Byłem również promotorem 15 prac magisterskich i inżynierskich z czego połowa realizowana była w języku angielskim na International Faculty of Engineering Lodz University of Technology.

Poza głównymi tematami badawczymi, będącymi tematem autoreferatu, moje zainteresowania naukowe obejmują: badania właściwości biologicznych powłok węglowych – niemodyfikowanych oraz domieszkowanych krzemem, srebrem i tytanem [2A9,2A12,2A15]. Uczestniczyłem w realizacji szerokiego cyklu badawczego w zakresie wytwarzania oraz badań właściwości fizycznych, chemicznych, mechanicznych i tribologicznych powłok węglowych wytwarzanych przy wykorzystaniu plazmy dwuczęstotliwościowej MW/RF na powierzchni biomateriałów polimerowych (PEEK, PDMS, PU) [2A6,2A7,2A8,2A11]. Ważną część mojej aktywności badawczej stanowią badania dyfrakcji (XRD) oraz reflektometrii (XRR) promieni rentgena w analizie fazowej oraz ilościowej analizie grubości, topografii powierzchni i gęstości powłok TiO₂ [2A10,2A13,2A14]. W ostatnim czasie uwagę moją skupiły badania właściwości tribologicznych niskotarciowych powłok na bazie węgla, srebra i krzemu w symulowanych środowiskach organizmu ludzkiego [2L10].

Wyniki moich prac zostały zaprezentowane na ponad 30 konferencjach naukowych krajowych oraz międzynarodowych z zakresu inżynierii materiałowej w tym inżynierii powierzchni oraz inżynierii biomedycznej. W przypadku większości wymienionych komunikatów ustnych [2L1 – 2L10], w dziewięciu z nich byłem pierwszym i prezentującym autorem. Aktywnie uczestniczyłem w komitetach organizacyjnych międzynarodowych konferencji naukowych [3C1 – 3C4]. Byłem m.in. przewodniczącym komitetu organizacyjnego międzynarodowej konferencji *VACUUM AND PLASMA SURFACE ENGINEERING – VaPSE 2009*, jointly with *The International Workshop on Science and*

Applications of Nanoscale Diamond Materials, Hejnice, Republika Czeska, 22 – 26 Październik 2009 oraz sekretarzem konferencji *Smart Engineering of New Materials SENM*, 22 – 25 Czerwiec, Łódź, Polska 2015. W ramach tej samej konferencji byłem osobą prowadzącą dwa workshopy dla młodych naukowców dotyczące technologii próżniowych oraz technik badań materiałów. Jestem również przewodniczącym komitetu organizacyjnego konferencji *Smart Engineering of New Materials SENM* 2017, która odbędzie się w Łodzi.

Efektom prowadzonych przeze mnie prac badawczych było trzykrotnie uhonorowanie mnie nagrodą J.M. Rektora Politechniki Łódzkiej za wybitne osiągnięcia naukowe [2K1-2K3].

Od roku 2013 pełnię funkcję kierownika pracowni Dyfraktometrii i Mikroskopii w Instytucie Inżynierii Materiałowej. Jestem członkiem komisji do spraw nowo utworzonego na Politechnice Łódzkiej kierunku „Inżynieria Kosmiczna” oraz jednocześnie pełnię obowiązki opiekuna pierwszego roku. Przez kilka lat pełniłem również obowiązki opiekuna pierwszego roku kierunku „Inżynieria Materiałowa”. Oprócz prowadzenia zajęć dydaktycznych dzielę się swoją wiedzą oraz doświadczeniem ze studentami w ramach działalności koła naukowego „Inżynierii Materiałowej” którego jestem opiekunem [3J1]. Jestem recenzentem artykułów w międzynarodowych czasopismach, również tych indeksowanych w JCR [3P1 – 3P5]. Byłem również recenzentem projektów naukowych złożonych w ramach konkursu PRELUDIUM (NCN). Na zamówienie wydawnictwa „Galaktyka” sporządziłem konspekt podręcznika „Materials engineering, science, processing and design” (wyd. II z 2010 r., pod red. Michael Ashby, Hugh Shercliff, David Cebon), a także na podstawie tego podręcznika dokonałem przekładu na język polski dwóch rozdziałów zatytułowanych: „Generalna klasyfikacja materiałów i procesów ich przetwarzania” oraz „Strategia doboru materiału”, które ukazały się w polskojęzycznej wersji tego podręcznika zatytułowanej „Inżynieria Materiałowa” pod redakcją naukową prof. dr hab. Małgorzaty Lewandowskiej, prof. dr hab. Krzysztofa Kurzydłowskiego oraz prof. dr hab. Zbigniewa Pakiety [3I1].

Bardzo ważnym aspektem mojej działalności naukowej jest współpraca z przemysłem oraz innymi ośrodkami naukowymi [2F1, 2F2, 3M1 – 3M9]. Wykonałem szereg ekspertyz oraz badań z zakresu:

- wpływu naturalnego starzenia – czasu życia wyrobów niesterylnych – na warstwę węglową DLC oraz węglowo-krzemową Si-DLC
- wpływu starzenia naturalnego – czasu życia wyrobów sterylnych – na warstwę węglową DLC oraz węglowo-krzemową Si-DLC
- skaningowej mikroskopii elektronowej przełomów zmęczeniowych wyrobów medycznych
- walidacji implantów medycznych wykonanych ze stali AISI 316LVM oraz stopu tytanu Ti6Al4V modyfikowanych warstwami węglowymi
- walidacji implantów medycznych wykonanych ze stali AISI 316LVM oraz stopu tytanu Ti6Al4V modyfikowanych warstwami węglowymi domieszkowanymi krzemem

- skaningowej mikroskopii elektronowej płytek kostnych poddanych procesowi zginania
- dyfrakcji promieni rentgena i analizy wyników próbek nanocząstek metali szlachetnych Au, Ag, Pt
- badań właściwości mechanicznych materiałów obrabianych w procesach azotowania jarzeniowego
- badań metalograficznych materiałów po procesach azotowania jarzeniowego
- badań odporności na zużycie przez tarcie materiałów po procesach azotowania jarzeniowego
- badań pomiaru grubości powłoki antypiskowej na elementach tapicerki samochodowej

Jestem aktywnym działaczem w zakresie popularyzacji nauki. Kilkakrotnie byłem gościem audycji radiowych promujących Instytut Inżynierii Materiałowej oraz Wydział Mechaniczny Politechniki Łódzkiej. Ponadto brałem aktywny udział w organizacji oraz przeprowadzeniu warsztatów „Studia DEMO” na Politechnice Łódzkiej organizowanych dla przyszłych absolwentów szkół średnich [312].

Damian Batory
✓