

Zusammenfassung

Antibakterielle Eigenschaften von Kupferlegierungen und deren Modifikation durch Oberflächenbearbeitung

Aisha Saddiqa Ahmed^{a,b},

^a *Chair of Functional Materials, Department of Material Science and Engineering, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany*

^b *Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000 Nancy, France*

Die zunehmende Verbreitung multiresistenter (MDR) Mikroorganismen stellt eine ernste Herausforderung für die moderne Gesellschaft dar. Da herkömmliche Desinfektionsmethoden nur begrenzt wirksam sind, rückt die Entwicklung antimikrobieller Oberflächen in den Fokus. Kupfer gilt aufgrund der Freisetzung von Cu^{+} - und Cu^{2+} -Ionen, die bakterielle Zellmembranen und Proteine schädigen, als besonders wirksames Material. Allerdings sind die mechanischen Eigenschaften von reinem Kupfer eingeschränkt. Durch Legierungen mit Zink, Zinn oder Nickel lassen sich diese Eigenschaften je nach der Anwendung optimieren, wobei sich jedoch die chemische Zusammensetzung und damit die antibakterielle Wirkung verändern.

Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss von Legierungselementen, Oberflächentopografie und chemischem Zustand auf die antibakterielle Aktivität von Kupferlegierungen zu untersuchen. Hierzu wurde die ultrakurz-gepulste direkte Laserinterferenzstrukturierung (USP-DLIP) eingesetzt, mit den periodischen Strukturen im Mikrometerbereich präzise erzeugt werden können. Untersucht wurden die Systeme Messing (mit 15 und 37 Gew.-% Zn), Bronze- (mit 6 Gew.-% Sn) und Kupfer-Nickel-Legierungen (mit 10 und 30 Gew.-% Ni).

Bei Messing führte die Laserstrukturierung zu Zn-reichen Oxiden (ZnO) mit zusätzlich Cu_2O , CuO , und einer verringerten Kupferkonzentration an der Oberfläche, was die antibakterielle Wirksamkeit reduzierte. Durch Zitronensäure-Ätzung konnten ZnO und CuO teilweise entfernt und Cu-reiche Bereiche wiederhergestellt werden, was insbesondere bei CuZn_{15} die bakterizide Wirkung verbesserte. Damit zeigte sich, dass Zinkgehalt und Oxidstabilität entscheidend für die Wirksamkeit sind.

Für Bronze wurden $3\ \mu\text{m}$ -Linienstrukturen erzeugt, deren Geometrie der Zellgröße von *E. coli* entspricht. Nach Entfernung der Oxidschichten zeigten die Oberflächen eine bis zu 2,5-fach größere effektive Kontaktfläche und Abtötungsraten, die mit reinem Kupfer vergleichbar waren. Die Kompatibilität zwischen Strukturperiodizität und Bakteriengröße erwies sich als Schlüsselfaktor für die Kontaktabtötung.

Bei gemeinsam gesputterten Cu-Ni-Dünnschichten zeigte sich, dass Oxidation je nach Zusammensetzung gegensätzliche Effekte hat: Sie verringerte die Aktivität Cu-reicher, erhöhte jedoch die von Ni-reichen Schichten. Daraus ergab sich, dass gezielte Oxidation als Werkzeug zur Einstellung der antibakteriellen Eigenschaften dienen kann. In laserstrukturierten Cu-Ni-Legierungen (CuNi10, CuNi30) dominierten Cu₂O- bzw. NiO-Phasen. Nach dem Ätzen blieben CuNi10-Oberflächen kupferreich und hochaktiv, während CuNi30 aufgrund des geringeren Kupferanteils eine deutlich reduzierte Aktivität zeigte. Linienstrukturen erwiesen sich insgesamt als effizienter als wabenförmige Designs.

Über alle Systeme hinweg konnte ein direkter Zusammenhang zwischen Legierungszusammensetzung, Oxidchemie und antibakterieller Wirksamkeit gezeigt werden. Zink und Nickel fördern die Bildung stabiler, passivierender Oxide, während Zinn ein kontrolliertes Oxidwachstum ermöglicht. Oberflächenbehandlungen wie Ätzen oder kontrollierte Oxidation stellen aktive Kupferbereiche wieder her. Mechanistische Analysen bestätigten, dass die bakterizide Wirkung überwiegend auf kontaktbasierter Abtötung durch ionenvermittelte und mechanische Schädigung beruht.

Die Arbeit liefert damit einen umfassenden Rahmen zur gezielten Gestaltung antibakterieller Kupferlegierungen: USP-DLIP ermöglicht eine präzise Kontrolle von Topografie und Chemie, wodurch langlebige und selbstdesinfizierende Oberflächen für Anwendungen im Gesundheitswesen, im öffentlichen Raum und unter Weltraumbedingungen realisiert werden können.

Link zur vollständigen Dissertation:

Veröffentlichungen im Rahmen der Dissertation:

- Ahmed, A. S.; Müller, D. W.; Bruyere, S.; Holtsch, A.; Müller, F.; Barrirero, J.; Brix, K.; Migot, S.; Kautenburger, R.; Jacobs, K.; Pierson, J.-F.; Mücklich, F. Surface Modification of Brass via Ultrashort Pulsed Direct Laser Interference Patterning and Its Effect on Bacteria-Substrate Interaction. *ACS Appl Mater Interfaces* **2023**, *15* (30), 36908–36921. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c04801>.
- Ahmed, A. S.; Müller, D. W.; Bruyère, S.; Holtsch, A.; Müller, F.; Brix, K.; Migot, S.; Kautenburger, R.; Jacobs, K.; Pierson, J. F.; Mücklich, F. Antibacterial Property Alterations Induced by Low Zinc Content in Laser-Structured Brass. *Appl Surf Sci* **2024**, *665*, 160338. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2024.160338>.
- Ahmed, A. S.; Sancio, D.; Müller, D. W.; Pierson, J. F.; Mücklich, F. Femtosecond-DLIP on Tin-Alloyed Bronze: Effect of Pulse Fluence on Surface Topography for Antibacterial Application. *Mater Today Adv* **2025**, *27*. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2025.100596>.
- Luo, J.; Ahmed, A.; Pierson, J. F.; Mücklich, F. Tailor the Antibacterial Efficiency of Copper Alloys by Oxidation: When to and When Not To. *J Mater Sci* **2022**, *57* (5), 3807–3821. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-06879-5>.
- A.S. Ahmed, S. Wältermann, P.M. Delfino, D.W. Müller, J. Audinot, J.-F. Pierson, F. Mücklich, 3D periodic microscale structures on binary copper-nickel alloys via fs-DLIP: impact on E. coli-substrate interaction. *Mater Des* *258*, 114545 **2025**. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2025.114545>.