

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20170310001

# AISI 316 不锈钢表面银氮复合共渗及其磨损和抗菌性能

聂婷婷<sup>1</sup>, 李小英<sup>2</sup>(英), 田林海<sup>1</sup>, 董汉山<sup>2</sup>(英)

(1. 太原理工大学 表面工程研究所, 太原 030024; 2. 英国伯明翰大学 冶金与材料学院, 英国 伯明翰 B15 2TT)

**摘要:** 为提高奥氏体不锈钢的表面硬度和耐磨性并赋予其良好的抗菌性能, 应用改进的活性屏离子渗氮技术(ASPEN)对 AISI 316 不锈钢进行了银氮(Ag-N)共渗处理。用 SEM、EDS、XRD、TEM、辉光放电光谱仪(GDOES)表征复合共渗层的成分和组织结构。对不锈钢基体(SS)和复合共渗层的显微硬度、空气和腐蚀介质中的磨损性能、抗腐蚀性能以及对金黄色葡萄球菌(*S.aureus*)的抗菌性能进行了分析。结果表明, Ag-N 复合共渗处理后形成的复合共渗层连续致密, 主要由 Ag 掺杂 S 相纳米结构沉积层和 S 相扩散层构成。复合共渗层表面硬度较基材提高了约 3~4 倍, 干摩擦条件下的磨损量较基体最高降低了约 84.6%。复合共渗处理后试样在人工模拟体液(SBF)中的耐蚀性较基体不锈钢略有降低, 比磨损率较基体降低了约 35%。抗菌试验表明, 复合共渗层与金黄色葡萄球菌(*S.aureus*)接触 12 h 后, 达到了 100% 的杀菌率。

**关键词:** 不锈钢; 活性屏离子氮化; Ag-N 复合共渗; 耐磨性; 抗菌性

中图分类号: TG174.445

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2017)04-0036-09

## Wear and Antibacterial Properties of Ag-N Co-alloyed AISI 316 Stainless Steel

NIE Ting-ting<sup>1</sup>, LI Xiao-ying, TIAN Lin-hai<sup>1</sup>, DONG Han-shan

(1. Research Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024; 2. School of Metallurgy and Materials, University of Birmingham, Birmingham B15 2TT, UK)

**Abstract:** In order to improve the hardness, wear resistance and antibacterial properties of AISI316 austenite stainless steel (ASS), Ag-N co-alloyed layers were prepared on AISI316 ASS by a modified active screen plasma nitriding (ASPEN) technology. The composition and microstructure of the Ag-N co-alloyed layers were characterized using SEM, EDS, XRD, TEM and glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES). Microhardness, wear performance in dry air and artificial simulation of body fluids (SBF), corrosion resistance in SBF and antibacterial efficiency to *S.aureus* of the untreated and Ag-N co-alloyed ASS were evaluated. Results show that a continuous and compact Ag-N co-alloyed surface case, with a nanostructure Ag doped S-phase deposition layer on an S-phase diffusion layer, is obtained on 316 ASS. Hardness of the ASS is improved by 3 to 4 times after Ag-N co-alloying treatment. Comparing with the ASS substrate, the dry wear loss of the Ag-N co-alloyed samples is reduced by about 84.6%, while the wear rate decreases by about 35% in SBF. The corrosion resistance of Ag-N co-alloyed layer is slightly lower than that of ASS in SBF. Antibacterial tests show that Ag-N co-alloyed layer presents a bactericide rate of 100% after contacting with *S. aureus* for 12 h.

**Keywords:** stainless steel; ASPEN; Ag-N co-alloyed; wear resistance; antibacterial property

收稿日期: 2017-03-10; 修回日期: 2017-05-25

网络出版日期: 2017-06-14 12:04; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20170614.1204.006.html>

通讯作者: 田林海(1969—), 男(汉), 教授, 博士; 研究方向: 材料表面工程; E-mail: [tianlinhai@tyut.edu.cn](mailto:tianlinhai@tyut.edu.cn)

基金项目: 欧盟第七框架构架玛丽居里行动计划项目(PIIF-GA-2012-327750); 山西省回国留学人员科研资助项目(2016-025)

**Fund:** Supported by EC Marie Curie International Incoming Fellowship (PIIF-GA-2012-327750) and Shanxi Scholarship Council of China (2016-025)

引文格式: 聂婷婷, 李小英, 田林海, 等. AISI 316 不锈钢表面银氮复合共渗及其磨损和抗菌性能[J]. 中国表面工程, 2017, 30(4): 36-44.

NIE T T, LI X Y, TIAN L H, et al. Wear and antibacterial properties of Ag-N co-alloyed AISI 316 stainless steel[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(4): 36-44.

## 0 引言

不锈钢具有耐蚀性能优异、力学性能良好及易于成型等特点,作为生物医用材料应用于牙齿矫正、整形外科、人工关节、血管支架等方面<sup>[1]</sup>。但其硬度低,易粘着,耐磨性能差,且基本不具有抗菌性能<sup>[2-4]</sup>。不锈钢的抗菌性,常通过添加 Ag、Cu 等金属抗菌元素来实现<sup>[5-6]</sup>。其中,对不锈钢进行 Ag 或 Cu 的合金化等表面改性处理是提高不锈钢抗菌性能的重要途径之一<sup>[7-9]</sup>,但如何实现改性层兼具良好抗菌性能和高耐磨性能,达到长效抗菌之目的,又能避免如不锈钢耐蚀性能的降低等不利影响,仍是亟需解决的问题<sup>[10-11]</sup>。

离子渗氮技术是一种应用广泛的提高材料表面硬度、抗磨性和抗疲劳等性能的有效表面处理方法,但对于奥氏体不锈钢,由于铬的氮化物沉淀相在扩散区析出导致不锈钢耐蚀性降低,不推荐在常规氮化温度下( $\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ )进行氮化处理<sup>[12-13]</sup>。为此人们开发了针对奥氏体不锈钢的低温氮化技术,将渗氮温度降低至  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下,渗入的氮在奥氏体不锈钢表面形成过饱和固溶体,也称为 S 相(S-phase)<sup>[14]</sup>。S 相具有高硬度( $>1\ 000\text{ HV}$ )、良好的耐磨性和耐蚀性<sup>[15-16]</sup>。

S 相的形成丰富了不锈钢表面处理理论与应用,引起了广泛的研究兴趣和深入探讨<sup>[17]</sup>。但 Ag 或 Cu 在低温下难于像 N/C 等间隙原子溶于不锈钢并赋予不锈钢抗菌性能。活性屏离子氮化技术(ASPN)是不锈钢表面形成 S 相的方法之一,Zhao C 和 Gallo S C 等提出的“溅射-沉积”理论<sup>[18-19]</sup>有望在 S 相形成的同时掺杂 Ag 等抗菌粒子形成表面抗菌不锈钢。有研究者使用一定比例的 Ag 粉和不锈钢粉热压烧结板制作活性屏顶盖<sup>[20]</sup>或在 316 不锈钢冲孔板顶盖缠绕不同比例的铜丝<sup>[21]</sup>进行活性屏离子氮化以形成含 Ag 或 Cu 抗菌元素的不锈钢表面抗菌层,但与普通 ASPN 技术相类似,试样处于悬浮电位,形成的沉积层较为疏松。本试验采用改进的低温活化屏离子氮化技术,直接将纯 Ag 板作为不锈钢活性屏的顶盖,同时对试样施以负偏压以使沉积层更加致密,在等离子体活化屏氮化过程中引入 Ag 粒子实现 Ag-N 共渗,形成具有良好耐磨和耐蚀性能的 S 相层,同时在表面形成含 Ag 抗菌层,并对其组织结构、显微硬度、摩擦学、腐蚀及抗菌性能进行研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

基材为市售 AISI 316 奥氏体不锈钢热轧态棒材,其主要成分(质量分数)为:  $0.06\% \text{ C}$ ,  $17.20\% \text{ Cr}$ ,  $11.70\% \text{ Ni}$ ,  $2.2\% \text{ Mo}$ ,  $1.3\% \text{ Mn}$ , 余量 Fe。将棒材用线切割加工成  $\Phi 25 \times 5\text{ mm}$  和  $\Phi 14\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$  的圆片试样,经 SiC 水砂纸研磨后抛光至表面粗糙度  $Ra \leq 0.02\ \mu\text{m}$ ,用丙酮超声清洗后吹干。

### 1.2 试验方法

试样制备在  $40\text{ kW}$  的 Klöckner 离子氮化设备中进行,试验时将图 1 所示的 Ag-N 共渗装置置于氮化炉的工作台上(Working table),电源 S2 负极与工作台相连接,用于清洗试样并为试样提供负偏压。活性屏(SS screen)由 316 不锈钢冲孔板制造,板厚为  $0.55\text{ mm}$ ,孔径为  $6.4\text{ mm}$ ,孔呈等边三角形布置,横向孔间距为  $9.2\text{ mm}$ ,纵向间距为  $16\text{ mm}$ ,开孔面积占  $43\%$ 。将不锈钢冲孔板卷成直径  $120\text{ mm}$ ,高度  $100\text{ mm}$  的圆筒状活性屏。尺寸为  $\Phi 125\text{ mm} \times 1\text{ mm}$  的纯银板(Ag cathode)(99.9%)置于圆筒状活化屏顶部,与电源 S1 负极相连,进行 Ag 和不锈钢(SS)的溅射沉积和 Ag-N 共渗。

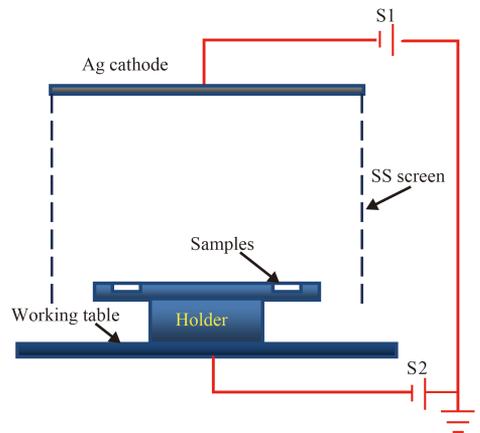


图 1 Ag-N 共渗实验装置示意图

Fig.1 Schematic of Ag-N co-alloying equipment

将清洗好的试样放入样品台中(样品台设计了与试样尺寸一致的圆孔),Ag 板到试样表面距离为  $80\text{ mm}$ 。通入  $\text{H}_2$  分别清洗试样、Ag 板和活性屏各  $15\text{ min}$ 。Ag-N 复合共渗处理过程分两步,先通入  $\text{H}_2$  进行 Ag 和不锈钢(SS)溅射沉积,然后在  $25\% \text{ N}_2 + 75\% \text{ H}_2$  混合气氛中进行 Ag-N 共渗,试

验时工作气压为 400 Pa, 基体偏压为 250 V, 自动调节电源 S1 的电压和电流使试样温度保持在 430 ℃ 左右。具体试样编号和工艺参数见表 1。

表 1 Ag-N 复合共渗工艺参数

Table 1 Process parameters for Ag-N co-alloying

Samples	Ag-SS deposition		Ag-N co-alloying	
	Gas	Time / h	Gas	Time / h
Ag6AgN12	H <sub>2</sub>	6	25% N <sub>2</sub> +75% H <sub>2</sub>	12
Ag9AgN9	H <sub>2</sub>	9	25% N <sub>2</sub> +75% H <sub>2</sub>	9
Ag12AgN6	H <sub>2</sub>	12	25% N <sub>2</sub> +75% H <sub>2</sub>	6

### 1.3 组织结构表征

试验完成后, 在 JEOL-7000 扫描电镜(SEM)及其所附能谱仪(EDS)上观测试样表面形貌和分析表面成分。将试样沿截面制样, 研磨和抛光后用 50% HCl+25% HNO<sub>3</sub>+25% H<sub>2</sub>O 腐蚀剂刻蚀后观测截面组织结构。用 SPECTRUMA GDA650 辉光放电光谱仪(GDOES)分析 Ag-N 共渗层各元素含量沿层深变化。复合共渗层的相结构分析在 X'Pert PhilipsX 射线衍射仪(XRD)上进行, 测试选用 Cu 靶辐照, 扫描范围为 30°~90°, 步长为 0.02°。用双束光 SEM-FIB 设备制备截面透射电镜(TEM)样品, FEI Tecnai F-20 透射电子显微镜(TEM)观察分析共渗层的精细结构。

### 1.4 性能检测

在 Leco M-400-H1 型显微硬度计上用 Vickers 压头测试不锈钢基体及 Ag-N 共渗处理后试样表面硬度, 载荷为 50 g, 保载时间 15 s, 每个硬度值至少测量 3 次, 取平均值。

用 MFT-R4000 型往复磨损试验机, 在干摩擦和人工模拟体液(9 g/mL NaCl, 0.42 g/mL KCl, 0.48 g/mL CaCl<sub>2</sub>, 0.2 g/mL NaHCO<sub>3</sub>)中测试不锈钢基体和 Ag-N 复合共渗层的摩擦磨损性能。摩擦副为  $\Phi$  4.0 mm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷球, 载荷 5 N, 频率 2 Hz, 往复距离 5 mm, 摩擦时间为 10 min。用 WIVS 白光干涉三维测量仪测量磨痕轮廓。通过所测磨痕的宽度和深度值利用如下公式计算比磨损率。

$$K = Lh/6PSb \times (3h^2 + 4b^2) \quad (1)$$

式中:  $K$  为比磨损率;  $L$ 、 $h$ 、 $b$  分别为磨痕的长度、深度、宽度, m;  $P$  为法向载荷, N;  $S$  为滑动距离, L。

Ag-N 共渗层和不锈钢基体的耐蚀性能测试在 CS-350 型电化学工作站进行。测试采用标准的三电极体系, 其中试样为工作电极, 铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极。试验选用的腐蚀溶液为人工模拟体液, 试样的有效工作面积为 1 cm<sup>2</sup>。采用动电位扫描, 扫描速度为 1 mV/s, 扫描区间为 -600 mV 到 1 500 mV, 扫描开始前静置 5 min 以测量开路电位(OCP)。

抗菌性能的测试采用平板计数法进行抗菌性能测试。所用试样为未处理的 316 不锈钢试样和 Ag-N 共渗处理的直径为  $\Phi$ 14 mm 的圆形样品, 菌种为金黄色葡萄球菌(*S.aureus*), 菌液与试样接触时间为 12 h。抗菌率由公式(2)进行计算<sup>[8]</sup>。

$$\text{Antibacterial rate (\%)} = 100\% \times [(\lambda_0 - \lambda_t) / \lambda_0] \quad (2)$$

其中,  $\lambda_0$  为抗菌试验后对照试样(未处理 316 不锈钢)表面的菌落数,  $\lambda_t$  为抗菌试验后 Ag-N 共渗处理后试样表面的菌落数。

## 2 试验结果

### 2.1 复合共渗层的组织形貌、成分及结构

图 2 为不同时间 Ag 和不锈钢溅射沉积以及 Ag-N 共渗处理后试样的表面 SEM 微观形貌。由图可见, Ag-N 复合共渗处理后在不锈钢基体表面形成了由许多小颗粒覆盖的致密的渗镀层, 图 2(d) 的 A 区放大图中, 这些小颗粒是由更小的颗粒聚集而成。随第二步 Ag-N 共渗时间的减少, 表面颗粒尺寸逐渐降低。为分析溅射沉积到试样表面的颗粒成分以及 Ag 在表面的分布情况, 对图 2 中的不同微区进行了 EDS 成分分析, 结果如表 2 所示。可以看出, 不锈钢制做的活性屏表面的 Fe、Cr、Ni 等元素和 Ag 元素都溅射沉积到了试样表面, Ag 基本均匀地分布在沉积的表面颗粒中。Ag6AgN12、Ag9AgN9 和 Ag12AgN6 的平均 Ag 的质量分数分别为 23.1%、26.5% 和 21.5%。

用 SEM 对 Ag-N 复合共渗处理后的试样进行了截面形貌观察, 并对共渗层中各元素含量沿层深分布进行了 GDOES 剥层分析, 图 3(a) 为试样 Ag6AgN12 截面形貌, 图 3(b) 为其 GDOES 成分分布曲线(图中插入小图为层深 0~1.6  $\mu$ m 的成分分布局部放大图), 其余两个试样与此相类似。复合共渗层由表层的含 Ag 沉积层和次表层的扩散层组

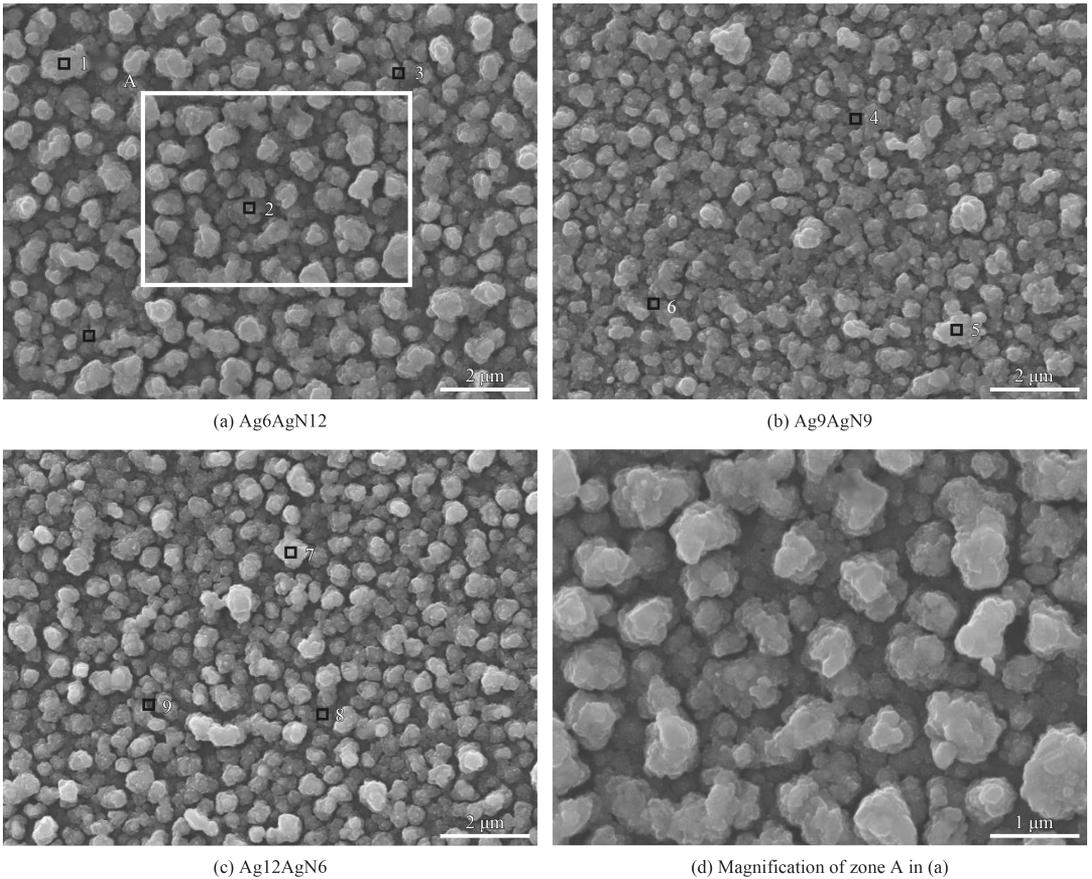


图2 Ag-N 复合共渗层的表面 SEM 微观形貌

Fig.2 SEM images of Ag-N co-alloyed samples

表 2 对应图 2 中不同微区表面元素的 EDS 分布

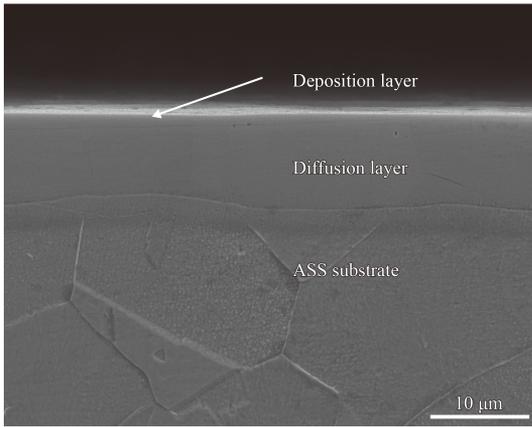
Table 2 Surface elements distribution by EDS corresponding to different micro-area in Fig. 2

(w%)

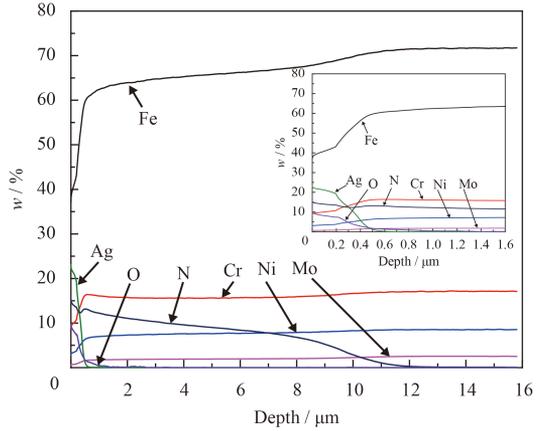
Samples	Zone	N	Cr	Fe	Ni	Mo	Ag
Ag6AgN12	1	3.31	11.73	53.13	6.53	0.91	24.39
	2	2.98	11.22	46.71	5.90	1.52	31.66
	3	2.08	13.69	58.29	7.15	1.21	17.57
Ag9AgN9	4	2.59	12.11	51.58	7.20	1.41	25.11
	5	2.39	10.68	41.38	5.21	0.94	39.41
	6	2.32	15.09	57.40	8.75	1.47	14.97
Ag12AgN6	7	2.38	13.91	55.98	7.40	1.59	18.74
	8	4.29	12.74	49.93	6.45	1.43	25.16
	9	1.63	13.80	55.08	7.68	1.10	20.71

成, 复合共渗层组织沿截面分布均匀连续、致密。试样 Ag6AgN12、Ag9AgN9 和 Ag12AgN6 的复合共渗层的总厚度分别约为 12、11 和 9 μm, 与 Ag-N 共渗时间成正比关系。其中位于次表层的扩散层的组织特征与文献报导的 S 相特征相类似<sup>[15-17]</sup>, 应为 S 相, 表层沉积层则形成了含 Ag 的 S 相, 将在后面的讨论中进一步证实。GDOES 测

得的层深与截面图基本一致, 表层氮的质量分数达均到了约 14%, 随后逐渐下降, 随第二步渗氮时间的增长, 氮的扩散深度增加。从插入的小图可以看出对应 Ag6AgN12、Ag9AgN9 和 Ag12AgN6 试样含 Ag 沉积层厚度分别约为 550、370 和 300 nm, 并未随第一步的 Ag 和不锈钢的溅射时间增加而变厚, 与第二步的 Ag-N 共渗时间成正比。



(a) Cross-sectional image



(b) Elements depth profile

图3 试样 Ag6AgN12 表面 Ag-N 复合共渗层截面形貌及其对应成分分布曲线

Fig.3 Cross-sectional image and elements depth profile of Ag-N co-alloyed layers in sample Ag6AgN12

图4为Ag-N复合共渗处理后试样X射线衍射(XRD)图谱。对照奥氏体( $\gamma$ -Fe)的衍射峰位置(图4中虚线表示),衍射峰向低角度方向发生了偏移,说明形成了N在 $\gamma$ 相中的过饱和固溶体,即S相,未见有CrN衍射峰出现。除此之外,有一些小的Ag衍射峰出现,说明所制备的Ag-N复合共渗层主要有Ag和S相组成。3种试样中,由于Ag12AgN6通入氮氢混合气时间最短,S相衍

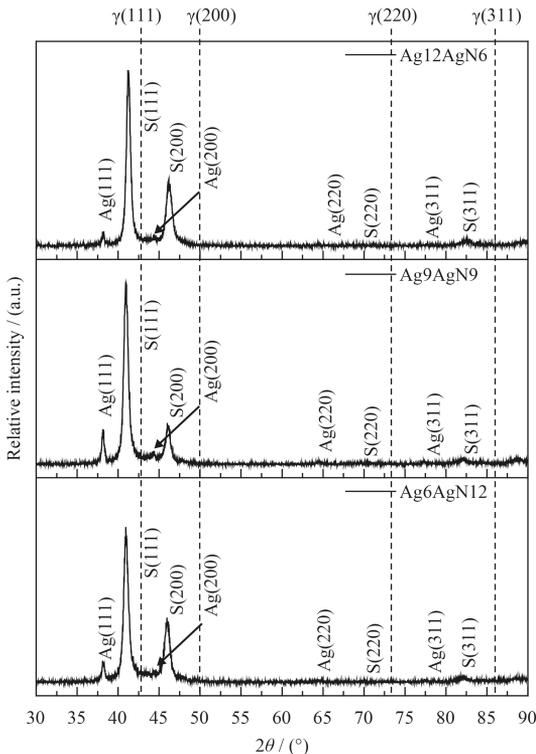


图4 Ag-N复合共渗层X射线衍射图谱

Fig.4 XRD patterns of the Ag-N co-alloyed layers

射峰强度略低于前两种试样。Ag的衍射峰强度与表层Ag含量相关,从图3(b)的插入图中可看出,Ag6AgN12试样表层Ag含量略低于后两者,所以Ag的衍射谱峰强度较低。

## 2.2 复合共渗层的显微硬度及摩擦磨损性能

图5为不锈钢基体(SS)和Ag-N复合共渗层的表面硬度对比,可以明显地看出,经处理后的试样硬度较基体显著提高,其中Ag6AgN12的硬度提高最为明显,约为基体的4倍。

图6为通过用白光干涉仪测量磨痕后计算得到的干摩擦和人工模拟体液(SBF)中磨损后的比磨损率。在干摩擦条件下,基材的比磨损率为 $9.42 \times 10^{-13} \text{ m}^3/\text{Nm}$ ,Ag-N共渗处理后的试样的比磨损率较基体明显降低,其中Ag9AgN9的比磨损率较基体降低了约84.6%。在SBF中磨损试验

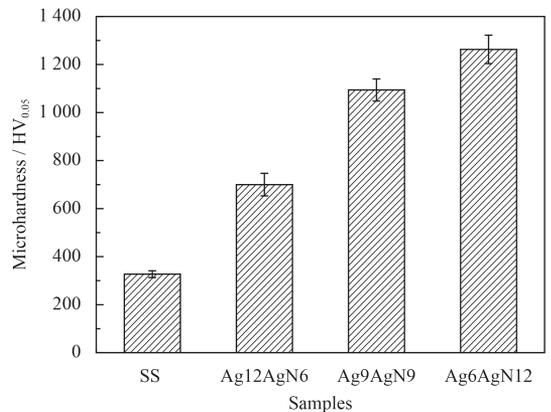


图5 不锈钢基体(SS)与Ag-N复合共渗层的表面显微硬度

Fig.5 Surface microhardness of SS substrate and Ag-N co-alloyed layers

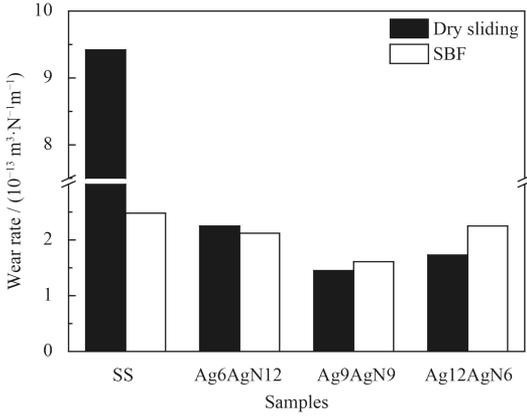


图6 不锈钢基材(SS)和 Ag-N 复合共渗层在干摩擦和人工模拟体液中磨损的比磨损率

Fig.6 Wear rates of SS substrate and Ag-N co-alloyed samples after sliding wear in the dry condition and SBF

后, Ag-N 共渗处理后的试样的比磨损率较基体不像干摩擦条件下降低明显, 其中耐磨性最好的 Ag9AgN9 试样的比磨损率较基体降低了约 35%。总的说来, 干摩擦和人工模拟体液中, Ag-N 共渗处理后耐磨性均有提高, 其中试样 Ag9AgN9 的耐磨性为最好。

### 2.3 复合共渗层的抗腐蚀性能

图7为316不锈钢基材(SS)与Ag-N复合共渗层在人工模拟体液中的电化学腐蚀极化曲线, 表3为对应曲线拟合后得到电化学腐蚀测试结果。

由图7可以看出, 不锈钢基材在腐蚀过程中随腐蚀电位升高, 电流密度逐渐减小, 属于阴极反应过程。当电位上升到其自腐蚀电位-250 mV后进入阳极极化。对于Ag-N共渗处理的不锈钢

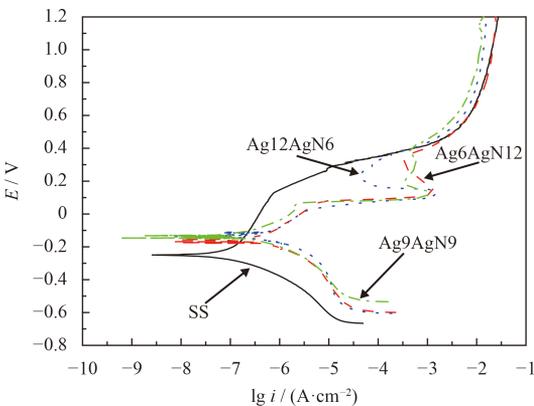


图7 不锈钢基体(SS)与 Ag-N 复合共渗层在人工模拟体液中的电化学腐蚀极化曲线

Fig.7 Potentiodynamic polarization curves of SS and Ag-N co-alloyed samples in SBF

表3 不锈钢基材(SS)和 Ag-N 共渗处理后的电化学腐蚀测试结果

Table 3 Electrochemical corrosion test results for SS substrate and Ag-N co-alloyed samples

Samples	$E_{corr} / \text{mV}$	$I_{corr} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
SS	-244	0.128
Ag6AgN12	-157	0.447
Ag9AgN9	-127	0.224
Ag12AgN6	-134	0.501

试样, 在阳极极化开始阶段, 随着电位的升高, 电流快速增大。当电位增加到约 130 mV 时, 3 种试样的腐蚀电流密度有一段明显的回折, 随腐蚀继续进行, 电流密度又重新增大, 与不锈钢基体的腐蚀电流密度变化趋于一致。

从表3自腐蚀电位的对比可以看出 Ag-N 复合共渗层自腐蚀电位均高于不锈钢基材。Ag-N 复合共渗处理后试样的腐蚀电流密度均较基材有所增加, 但仍保持同一数量级。3 种 Ag-N 复合共渗处理试样中, Ag9AgN9 试样的自腐蚀电位最高, 腐蚀电流密度为最低, 耐蚀性最好。

### 2.4 复合共渗层的抗菌性能

对不锈钢基材和 Ag-N 共渗处理后的试样与培养的金黄色葡萄球菌接触 12 h 进行涂板后得到的抗菌效果如图8所示。其中316不锈钢基材表

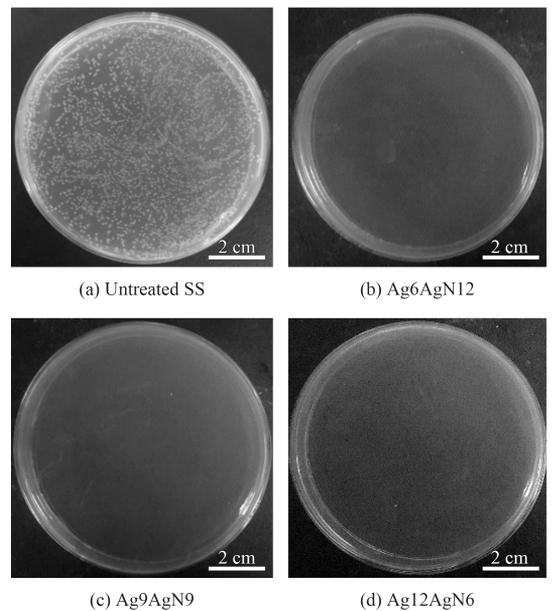


图8 不锈钢(SS)试样和 Ag-N 共渗处理后试样抗菌效果  
Fig.8 Antibacterial effects of untreated SS and Ag-N co-alloyed SS samples

面几乎被菌落覆盖满,说明其抗菌效果差,基本没有抗菌性能。Ag-N 共渗处理后,平板表面只有很少的菌落,达到了大约 100%的杀菌效果,证明了表面 Ag-N 复合共渗不锈钢的抗菌效果很明显。

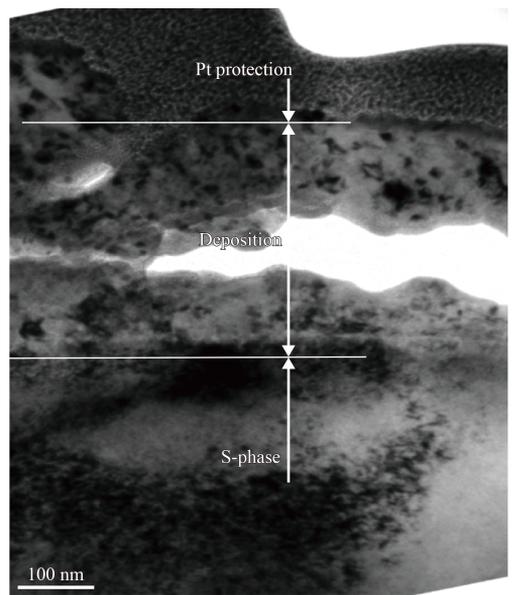
### 3 分析与讨论

#### 3.1 316 不锈钢表面 Ag-N 复合共渗层的形成

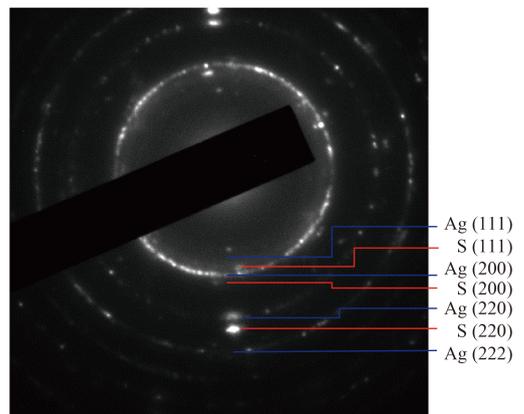
活性屏离子氮化一般用碳钢或不锈钢制做活性屏,顶盖也用相同材料制造,试样置于悬浮或阳极电位,氮化过程中活性屏表面生成的含氮颗粒或化合物溅射沉积到试样表面后释放出活性氮原子,在试样表面形成渗氮层<sup>[18-19,22]</sup>,与直流离子氮化不同,活性屏离子氮化会由于溅射沉积在试样表面形成一层氮的化合物沉积层。试验中基于活性屏离子氮化的“溅射-沉积”机理<sup>[18-19]</sup>,希望氮化的同时在沉积层中引入抗菌元素 Ag,在不锈钢表面形成兼具耐磨和抗菌的改性层。Li C X 等<sup>[23]</sup>的研究表明,采用 Cu 作为活性屏顶盖不会在试样表面形成氮化层,达到硬化效果。但我们通过试验发现,将试样到顶盖的距离加大到一定值后(试验中为 80 mm),在等离子体的作用下,不锈钢制造的筒状活性屏的元素 Fe、Cr、Ni 等在 Ag 板作为顶盖时也会溅射沉积到试样表面,同时对试样施加一定的负偏压可以使沉积层更加致密。

图 2 和图 3 的试验结果证明,Ag 和不锈钢活性屏的元素在离子轰击的作用下,溅射沉积到了试样表面,形成了含 Ag 的沉积层,同时活性氮原子向内扩散,最后形成了由 S 相扩散层和含 Ag 沉积层组成的 Ag-N 复合共渗层。从图 2 的 EDS 结果可以看出 Ag 基本上平均分布于试样表面有利于得到良好的抗菌效果。含 Ag 沉积层厚度主要取决于第二步  $N_2$  和  $H_2$  混合气的通入时间,主要是由于氢原子质量太轻,不如氮原子的溅射作用明显。

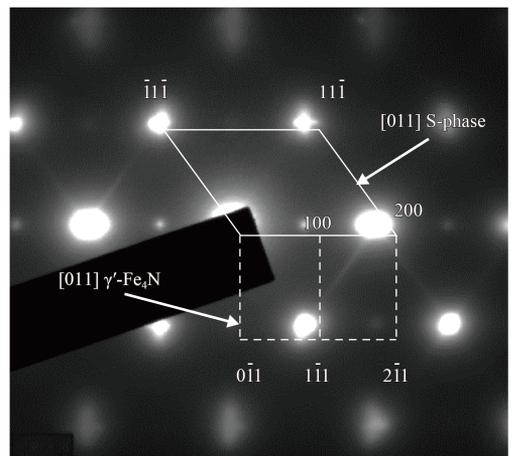
XRD 测试结果表明 Ag-N 共渗层主要由 S 相和 Ag 两相组成,其中 S 相对应于 S 相扩散层,Ag 主要来自于沉积层。由于沉积层较薄,沉积层是否也生成了 S 相或者其它铁或铬的氮化物,难以从 XRD 结果加以判断,为此用 TEM 对试样 Ag6AgN12 试样的复合共渗层进行了更为细致的结构表征。图 9 为其 TEM 明场像及其对应区域的选区电子衍射花样(SAD)。从图 9(a)的 TEM 图像看出靠近 S 相一侧的沉积层的组织结构与 S 相接



(a) TEM bright field



(b) SAD of deposition layer



(c) SAD of S-phase layer

图 9 Ag6AgN12 试样复合共渗层 TEM 明场像及其对应选区电子衍射花样(SAD)

Fig.9 TEM bright field image and SAD patterns for the deposition layer and S-phase layer of the Ag-N co-alloyed layer from sample Ag6AgN12

近,说明在沉积层和 S 相之间形成了连续的过渡。沉积层中纳米尺寸的 Ag 颗粒均匀分布于基体上。图 9(b)的选区电子衍射花样标定结果显示沉积层结构为 S 相和 Ag,表明了沉积层形成了纳米 Ag 颗粒掺杂在 S 相基体中的纳米复合结构。从图 9(c)的 S 相层的衍射斑点计算得到的晶格常数为  $a=0.363\text{ nm}$ ,明显高于  $\gamma\text{-Fe}$  的晶格常数 ( $a=0.360\text{ nm}$ ),说明形成了氮在奥氏体中的过饱和固溶体即 S 相。除 S 相外,在 S 相层中有  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  形成,可能由于含量少,未在 XRD 衍射图谱中出现。未见有 Cr 析出形成 CrN 相。由此说明应用改进的 ASPN 技术,经过 Ag-N 共渗处理后可在 316 不锈钢表面形成由 Ag 掺杂 S 相纳米复合结构沉积层和 S 相扩散层组成的复合共渗层。

### 3.2 复合共渗层的性能分析

不锈钢作为生物医用材料应用于医疗器械、植入材料等领域,摩擦磨损不可避免,如何在保持不锈钢原有耐蚀性能的同时赋予不锈钢表面兼具良好抗磨和抗菌性能是达到不锈钢长效抗菌目的之关键。

进行 Ag-N 共渗处理形成了由含 Ag 的 S 相纳米结构沉积层和 S 相扩散层组成的共渗层, S 相扩散层具有良好的耐蚀性,试样的耐蚀性主要取决于表层 Ag 掺杂 S 相沉积层。图 7 及表 3 耐蚀性能试验结果表明沉积层中 Ag 的介入使得 Ag-N 复合共渗后试样的腐蚀电流密度略高于 316 不锈钢基材,但共渗层的自腐蚀电位都向正方向移动,说明 Ag-N 共渗处理后的试样的耐蚀性并未因表面掺杂 Ag 而下降太多。

与以往 ASPN 试样处于悬浮电位不同,本试验中在基体上施加了 250 V 的负偏压,负偏压导致的离子辅助轰击作用可有效提高沉积层的致密性和硬度<sup>[24]</sup>。从图 3 的截面形貌和图 9 的 TEM 形貌可看出,在 S 相扩散层和 Ag 掺杂 S 相沉积层之间实现了良好的过渡,有利于复合共渗层整体耐磨性的提高。

Ag-N 复合共渗层的硬度和干摩擦条件下的耐磨性与共渗层总厚度和氮含量有关,其中 Ag6AgN12 试样共渗层厚,表面氮含量高,硬度高,磨损量较小;后两者表面氮含量接近,但 Ag9AgN9 共渗层厚度高于 Ag12AgN6,硬度也达到了  $1\ 100\text{ HV}_{0.05}$  左右,具有最好的耐磨性。

在 SBF 溶液中不锈钢基体的耐磨性较干摩擦条件下提高明显,而 Ag-N 复合共渗处理后试样与干摩擦时相比接近或略有降低,这是由两种情况下不同的磨损机制决定的。干摩擦条件下的磨损机制主要为磨粒磨损和粘着磨损,其中磨粒磨损与材料表面硬度和复合共渗层的承载能力相关。腐蚀介质中的磨损为腐蚀和磨损交互作用,一般腐蚀会加剧磨损,但在耐腐蚀性能足够的前提下,腐蚀介质会改变摩擦副之间的接触状态,减少粘着和磨损,试验中的不锈钢基体即是如此,同样 Ag6AgN12 试样的磨损量也比干摩擦时略有减小。对于后两个试样腐蚀介质加速了磨损,使磨损量稍有增加,

Ag 有很强的抗菌性,对细胞壁相对较厚、较难杀灭的金黄色葡萄球菌(*S.aureus*)在试验条件下达到了 100% 的杀菌效果。良好的抗菌效果以及耐磨性表明应用改进的 ASPN 技术在 316 奥氏体不锈钢表面形成的 Ag 掺杂 S 相纳米结构沉积层和 S 相扩散层组成的 Ag-N 复合共渗层可达到长效抗菌之目的。

## 4 结论

(1) 应用改进 ASPN 技术在 AISI316 奥氏体不锈钢表面形成了连续致密的由 Ag 掺杂 S 相纳米结构沉积层和 S 相扩散层组成的 Ag-N 复合共渗层,共渗层的厚度可达  $12\ \mu\text{m}$ 。

(2) 316 奥氏体不锈钢经 Ag-N 共渗处理后耐蚀性略有降低,表面硬度提高 3~4 倍,比磨损率在干摩擦条件下最高降低了 86.4%,在 SBF 中降低了 35%,耐磨性得到显著提高。

(3) Ag-N 复合共渗层对金黄色葡萄球菌的抗菌率达到 100%,表现出优异的抗菌性能,可达到长效抗菌之目的。

## 参考文献

- [1] CHEN Q Z, THOUAS G A. Metallic implant biomaterials[J]. *Materials Science & Engineering: R: Reports*, 2015, 87: 1-57.
- [2] 杨化娟,杨柯,张炳春. 医用不锈钢的发展及展望[J]. *材料导报*, 2005, 19(6): 56-59.  
YANG H J, YANG K, ZHANG B C. Development and prospect of biomedical stainless steels[J]. *Materials Review*, 2005, 19(6): 56-59 (in Chinese).
- [3] LI C X, BELL T. Sliding wear properties of active screen

- plasma nitrided 316 austenitic stainless steel[J]. *Wear*, 2004, 256(11-12): 1144-1152.
- [4] XI T, SHAHZAD M B, Xu D, et al. Effect of copper addition on mechanical properties, corrosion resistance and antibacterial property of 316L stainless steel[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2017, 71: 1079.
- [5] 陈四红, 吕曼祺, 张敬党, 等. 含Cu抗菌不锈钢的微观组织及其抗菌性能[J]. *金属学报*, 2004, 40(3): 314-318.  
CHEN S H, LU M Q, ZHANG J D, et al. Microstructure and antibacterial properties of cu-contained antibacterial stainless steel[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2004, 40(3): 314-318 (in Chinese).
- [6] LIAO K H, OU K L, CHENG H C, et al. Effect of silver on antibacterial properties of stainless steel[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(11): 3642-3646.
- [7] HONG I T, KOO C H. Antibacterial properties, corrosion resistance and mechanical properties of Cu-modified SUS 304 stainless steel[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2005, 393(1-2): 213-222.
- [8] ZHANG X Y, HUANG X B, MA Y, et al. Bactericidal behavior of Cu-containing stainless steel surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(24): 10058-10063.
- [9] 李东, 许伯藩, 倪红卫, 等. 沉积扩散法制备不锈钢抗菌渗铜层的研究[J]. *金属热处理*, 2005, 30(2): 8-11.  
LI D, XU B F, NI H W, et al. Antibacterial copperized layer on stainless steel surface prepared by deposition-diffusion method[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2005, 30(2): 8-11 (in Chinese).
- [10] 刘超锋. 简述表面抗菌不锈钢材料的制备方法[J]. *特钢技术*, 2007, 13(4): 4-5.  
LIU C F. Introductions of methods for antibacterial stainless steel material making[J]. *Special Steel Technology*, 2007, 13(4): 4-5 (in Chinese).
- [11] 马涛, 李运刚. 抗菌不锈钢的发展研究现状及展望[J]. *材料导报*, 2015, 29(7): 98-101.  
MA T, LI Y G. Development situation and application prospect of antibacterial stainless steels[J]. *Materials Review*, 2015, 29(7): 98-101 (in Chinese).
- [12] CZERWIEC T, RENEVIER N, MICHEL H. Low-temperature plasma-assisted nitriding[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2000, 131(1): 267-277.
- [13] 李小英, 田林海, 窦文博, 等. 经济型双相不锈钢的离子氮化及其组织结构和腐蚀磨损性能[J]. *中国表面工程*, 2015, 28(3): 1-9.
- LI X Y, TIAN L H, DOU W B, et al. Microstructure and corrosion wear resistance of plasma nitrided LDX2101 lean duplex stainless steel[J]. *China Surface Engineering*, 2015, 28(3): 1-9 (in Chinese).
- [14] ZHANG Z L, BELL T. Structure and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steel[J]. *Surface Engineering*, 1984, 1(2): 131-136.
- [15] GONTIJO L C, MACHADO R, MIOLA E J. Study of the S phase formed on plasma-nitrided AISI 316L stainless steel[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2006, 431(1-2): 315-321.
- [16] BARANOWSKA J. Characteristic of the nitride layers on the stainless steel at low temperature[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2004, 180(03): 145-149.
- [17] DONG H. S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys[J]. *International Materials Reviews*, 2010, 55(2): 65-98.
- [18] ZHAO C, LI C X, DONG H, et al. Study on the active screen plasma nitriding and its nitriding mechanism[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 201(6): 2320-2325.
- [19] GALLO S C, DONG H. On the fundamental mechanisms of active screen plasma nitriding[J]. *Vacuum*, 2009, 84(2): 321-325.
- [20] DONG Y C, LI X Y, SAMMONS R, et al. The generation of wear-resistant antimicrobial stainless steel surfaces by active screen plasma alloying with N and nanocrystalline Ag[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2010, 93(1): 185-193.
- [21] DONG Y, Li X, BELL T, et al. Surface microstructure and antibacterial property of an active-screen plasma alloyed austenitic stainless steel surface with Cu and N[J]. *Biomedical Materials*, 2010, 5(5): 054105.
- [22] NISHIMOTO A, NAGATSUKA K, NARITA R, et al. Effect of the distance between screen and sample on active screen plasma nitriding properties[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205(7): S365-S368.
- [23] LI C X, BELL T, DONG H. A study of active screen plasma nitriding[J]. *Surface Engineering*, 2002, 18(3): 174-181.
- [24] TIAN L H, ZHU X D, TANG B, et al. Microstructure and mechanical properties of Cr-N coatings by ion-beam-assisted magnetron sputtering[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2008, 483-484: 751-754.