

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20170424001

304 不锈钢双辉等离子渗铜钨表面合金层组织及抗菌性能

王 健, 唐 焱, 王 岩, 徐晋勇

(桂林电子科技大学 机电工程学院, 广西 桂林 541004)

摘 要: 利用双辉渗金属技术在 304 不锈钢表面进行铜钨共渗, 使用光学显微镜、X 射线衍射仪和扫描电镜研究铜钨共渗合金层的显微组织、相结构、形貌、成分和表面硬度, 采用薄膜密贴法对合金层进行抗菌性能的检测。结果表明: 铜钨共渗合金层由扩散层和沉积层构成, 合金层表面组织致密、分布连续、无明显裂纹和孔隙。铜、钨含量由表至里逐渐减少, 渗铜钨试样中的铬和碳都出现向渗层表面迁移的现象。抗菌检测中, 铜钨合金层表面对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌都具有优良的抗菌性能, 抗菌率均达到 99% 以上。当铜在源极棒中比例达到 80% 和 90% 时, 所得到的渗铜钨试样抗菌率分别为 99.83% 和 99.12%, 当铜比例为 70% 时得到渗后试样的抗菌率仅为 93%。渗后试样表面硬度约为 605 HV_{0.1}, 大于渗铜试样和 304 不锈钢表面硬度。

关键词: 双辉渗金属技术; 铜钨共渗合金层; 微观组织; 抗菌性

中图分类号: TG174.445

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2017)05-0044-08

Microstructure and Antibacterial Properties of Cu-Hf Alloying Layer on 304 Stainless Steel Through Double Glow Plasma Technology

WANG Jian, TANG Yan, WANG Yan, XU Jin-yong

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, Guangxi)

Abstract: Cu-Hf alloying layer was prepared on 304 stainless steel surface through double glow plasma alloying technology. The microstructure, phases, morphologies and microhardness of Cu-Hf alloying layer were investigated by OM, XRD, SEM and micro-hardmeter. The antibacterial properties of the alloy layer were tested by a coating film method. The results show that the Cu-Hf alloying layer is composed of diffusion layer and deposition layer, and the surface of the alloy layer is dense and continuous without obvious cracks and pores. The contents of copper and hafnium decrease gradually from the surface to the inside, and the chromium and carbon of the Cu-Hf alloying layer are migrated to the surface of the carburized layer. In the antibacterial test, the alloy surface exhibits excellent antibacterial properties against both *E. coli* and *Staphylococcus aureus*, and the antibacterial rate is more than 99%. When the proportion of copper in the source rods reaches 80% and 90%, the antibacterial rates of the Cu-Hf alloying layer are 99.83% and 99.12%, respectively. When the proportion of copper in the source rods is 70%, the antibacterial rate of the Cu-Hf alloying layer is only 93%. The surface hardness of the Cu-Hf alloying layer is about 605 HV_{0.1}, which is significantly higher than the surface hardness of the Cu-alloying layer and 304 stainless steel.

Keywords: double glow plasma technology; Cu-Hf alloying layer; microstructure; antibacterial property

收稿日期: 2017-04-24; 修回日期: 2017-08-21

网络出版日期: 2017-09-11 17:07; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20170911.1707.028.html>

通讯作者: 徐晋勇 (1962—), 男 (汉), 教授, 博士; 研究方向: 材料表面改性; **E-mail:** xujinyong62@163.com

基金项目: 国家自然科学基金 (51361008); 广西科学研究与技术开发计划 (1598020-8)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51361008) and Guangxi Science Research and Technology Development Project (1598020-8)

引文格式: 王健, 唐焱, 王岩, 等. 304 不锈钢双辉等离子渗铜钨表面合金层组织及抗菌性能[J]. 中国表面工程, 2017, 30(5): 44-51.

WANG J, TANG Y, WANG Y, et al. Microstructure and antibacterial properties of Cu-Hf alloying layer on 304 stainless steel through double glow plasma technology[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(5): 44-51.

0 引言

抗菌材料是指自身具有杀灭或抑制微生物功能的一类新型功能材料,银、铜、锌、钛等金属是人类最早认识和利用的抗菌材料之一,通过添加这些抗菌性金属制备抗菌金属材料是抗菌金属研究的重要方向之一,而目前具有高度使用价值的抗菌金属材料主要是抗菌不锈钢材料,抗菌不锈钢材料具有明显的抑制微生物的功能^[1-3]。日本是最早研究并开发抗菌不锈钢的国家。上世纪90年代后期,日本一些钢铁企业如新日铁、川崎制钢等企业率先开始研究并开发出含Cu或含Ag等具有应用价值的抗菌不锈钢材料^[4],经过试验证明,其开发出的含Cu或含Ag不锈钢抗菌材料均对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有着较高的抗菌性。

我国自上世纪90年代开始进行无机抗菌剂材料的研究,海尔集团是最早将无机抗菌材料用于生产抗菌家电的大型名牌企业,中国科学院^[5]利用高温固溶、油冷、保温、空冷的热处理方式,在马氏体不锈钢中添加铜,最终可获得含铜的抗菌不锈钢。王世森^[6]等人采用固体渗铜法制备抗菌不锈钢,王岩^[7]等人利用双辉等离子表面冶金技术进行铜钎共渗,同样获得具有良好抗菌性的渗后不锈钢。

铜作为一种重要的抗菌元素存在,其离子的抗菌性仅次于银离子和汞离子,储存量巨大,价格便宜且毒害副作用小,综上所述,选择它作为抗菌添加金属元素是完全具有可行性的。

所渗的另一种金属元素之所以选择钎,是因为钎及其化合物具有很多优良的性能,如高熔点、优异的耐磨性、耐蚀性,在工业上钎经常被用来作为合金添加剂,金属中添加少量的钎就能明显的提高此金属的度强度、耐热性和耐蚀性,钎的化合物,如 HfO_2 可用于耐火材料、抗放射性涂料。催化剂等等, HfC 是已知单一化合物中熔点最高者,具有高硬度、高弹性系数、小的热膨胀^[8-9]。采用双层辉光等离子渗金属技术在其表面渗铜、钎两种元素。既能提高表面性能,如硬度、耐高温性、耐腐蚀性,又能使之获得杀灭细菌的能力,同时钎在源极中质量分数适量的提高有助于抗菌率的提高,充分利用稀有金属资源。

现有部分研究方法制备的含铜抗菌不锈钢存在渗镀效果差,含铜合金层与基体结合效果不好的缺点^[10-12],且含铜抗菌不锈钢因为本身硬度低

(仅286 HV_{0.05})、强度不高,不耐用^[13]等缺陷,经常导致处理后的不锈钢杀菌效果较差、抗菌性能不持久,这些缺点在实际应用中使抗菌不锈钢的抗菌性和持久性大打折扣。

文中首次提出在不锈钢材料表面利用双辉等离子表面冶金技术^[14]渗镀金属铜、钎,在不锈钢表面获得结合牢固且含铜、钎两种元素的合金层,并对其微观组织、表面形貌、渗层厚度、成分分布硬度以及抗菌性能进行了研究,利用源极辅助阴极筒制备的表面含铜、钎合金层试样,克服了其它表面处理设备复杂、源极材料浪费或有污染等主要问题。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

试验基体材料选取304不锈钢,即06Cr19Ni10号钢,尺寸为45 mm×20 mm×3 mm(长×宽×高),表面经过磨削加工,试样化学成分(质量分数,%)为: C≤0.08, Mn≤2.00, P≤0.045, S≤0.030, Si≤1.00, Cr18.0~20.0, Ni8.0~11.0, 其余为Fe。筒形辅助阴极尺寸为80 mm×120 mm×5 mm(直径×高×壁厚),源极采用 $\phi 4$ mm×50 mm的铜丝和钎丝,纯度为99.9%,源极棒布置在筒状的辅助阴极上,源极、阴极筒结构,如图1所示。该结构可以通过调节棒状源极的数量和分布来调节铜、钎源极溅射量的比例,源极孔之间间距为10 mm。

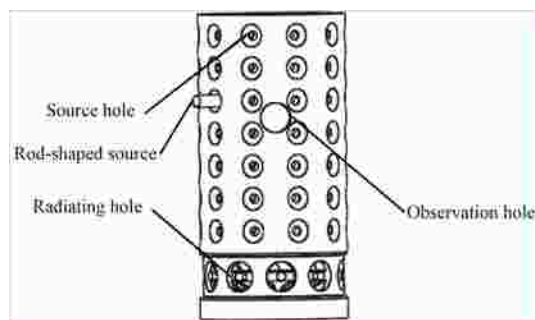


图1 辅助阴极结构的示意图

Fig.1 Schematic diagram of uxiliary cathode structure

1.2 试验方法

1.2.1 铜钎共渗试验

试验前首先将基体材料及源极棒经不同型号水磨砂纸打磨并用抛光机抛光,之后用超声波清洗机清洗干净(清洗溶液为丙酮)并烘干静置。将试样悬挂置于辅助阴极内,用LDMC-1型多功能

真空等离子热处理炉进行双辉等离子渗铜钨试验, 工艺参数为: 氩气工作气压 30~35 Pa, 保温温度为 1 050 ℃, 源极电压 900 V, 阴极试样电压 550 V, 保温时间 4 h。以上试验条件不变, 调节阴极筒上源极铜棒、钨棒的数量改变铜、钨源极溅射量的比例, 使钨在源极中的质量分数比为 20%。采用 Carl Zeiss Axio Scope A1 型光学显微镜观察渗层组织, 日本 JEOL/JSM-5610LV 扫描电镜及能谱仪分析渗层成分, 用 Bruker-axs-D8 型的 X 射线衍射仪检测渗层物相结构, 用 ST200-A 红外测温仪对渗金属温度进行监测, 用 HV1000 型显微硬度仪检测试样硬度。

1.2.2 抗菌试验

将渗后试样制成 40 mm×25 mm 的样品, 对照样品为未经处理的 304 不锈钢, 抗菌性能测试采用的是贴膜法, 试验菌种采用金黄色葡萄球菌和大肠杆菌, 抗菌试验过程如下:

(1) 取对照样品和受检样品, 用 70% 的乙醇溶液擦拭其表面后用无菌蒸馏水冲洗, 然后自然干燥。

(2) 将接种后的菌液用磷酸盐缓冲液稀释至适宜浓度 (约为 10⁵ cfu/mL), 然后吸取 0.2~0.5 mL 该菌液, 再滴加在已放置在灭菌皿的对照样品和受检样品表面, 并用覆盖膜分别盖在样品表面, 使菌液均匀接触样品。每个样品做 3 个平行样。

(3) 将表面涂有菌液的样品和对照不锈钢样品放入温度 (37±1) ℃、相对湿度为 90% 条件下的培养箱内做 24 h 的细菌培养, 培养 24 h 后, 将培养后的菌液反复洗脱, 并分别稀释成 3 个浓度, 再分别从稀释后的菌液中取出一定量倾注在经过灭菌处理的营养琼脂培养基中。

(4) 将上述平板置于 (37±1) ℃ 的恒温培养箱内培养 20 h, 最后对每个灭菌平皿做活菌培养计数统计, 取平均数, 并计算杀菌率, 计算公式为:

$$\text{杀菌率}(\%) = \frac{N_1 - N_2}{N_1} \times 100\%$$

(1)

N₁ 为未经任何处理的对照不锈钢进行细菌培养试验后的平均活菌浓度, N₂ 为抗菌不锈钢进行细菌培养试验后的平均活菌浓度。

2 结果与分析

2.1 铜钨共渗合金层表面形貌及物相分析

图 2 为典型的共渗合金层表面 SEM 形貌。由

图 2(a) 可知铜钨共渗合金层表面组织致密, 分布连续且无明显裂纹和孔隙, 由表 1 可知, 渗铜钨试样表面分布有 Fe、Cu、Hf、Cr、C、O、Ni、Mn, 铜和钨的质量分数分别达到 67.73% 和 14.02%。说明表面有铜和钨的沉积层出现, 氧的含量较高, 其原因可能是抽真空时有少量空气进入, 以及试验炉封口部分有少量水分, 合金层表面可见略有高低不平, 以及小突起, 原因可能是由于被溅射的合金元素钨和铜大量沉积在试样表面。且在一般的多晶体中, 每个晶粒有不同于邻晶的结晶学取向, 而晶体的择优取向和生长方向的不同, 会造成了试样表面不均匀变形^[15]。其次渗金属试验温度太高, 当冷却到室温时, 热胀冷缩效应也会导致试样表面产生微变形。

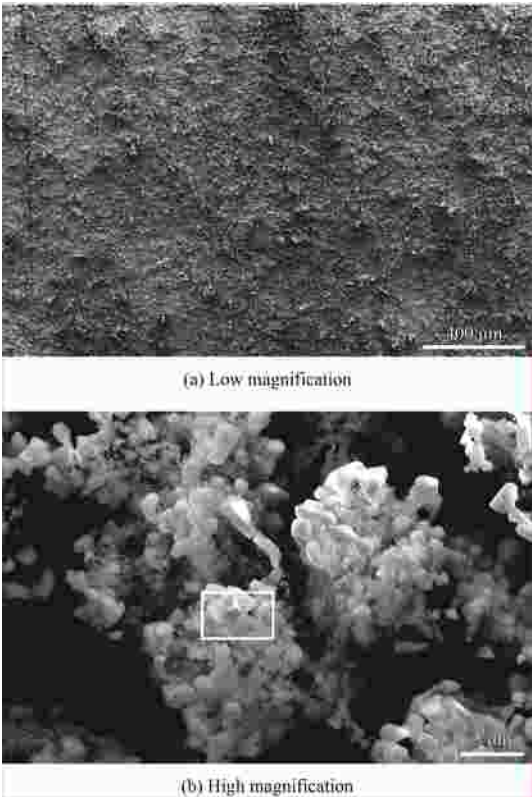


图 2 铜钨共渗合金层表面形貌
Fig.2 Surface morphologies of Cu-Hf alloying layer

表 1 铜钨共渗合金层表面主要成分

Table 1 Main components on the surface of Cu-Hf alloying layer

(w/%)

Element	Fe	Cu	Hf	Cr
Content	7.25	67.73	14.02	3.91
Element	C	O	Ni	Mn
Content	4.13	1.45	0.97	0.54

图 2(b) 为对合金渗层放大 5000 倍的扫描电镜照片, 发现有细小粒状物体, 其中颗粒堆积物大小为 3~7 μm , 对图 2(b) 方框内进行面扫描的能谱分析结果表明 (见表 1), 铜的含量高达 75% 以上, 可见铜钪共渗合金层表面出现富铜相, 且分布较均匀, 呈弥散分布。

图 3 为渗铜钪合金层表面的 XRD 衍射图谱, 合金层表面的物相有 Cu、Fe、Hf、 Fe_7C_3 、 Fe_3C 、 $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ 、 HfO_2 、 HfC 、 Hf_2Fe 、 CuO 、 MnCrO_4 , 结合表 1 可知, 合金层表面含有的大量的铜元素, 铜元素的来源: 一是因为当冷却到室温时, 不锈钢固溶度降低, 大量的铜元素从不锈钢基体表面析出, 二是试样表面有铜的沉积层出现。 CuO 和 HfO_2 的出现是因为合金层表面部分铜和钪被氧化而导致的。 Hf_2Fe 为铁基合金中的 η 相^[16](既 Laves 相) 可提高不锈钢的耐热性。Hf 是强碳化物形成元素, 所以部分 Hf 可以从不锈钢基体中的 Cr 的碳化物中置换出 Cr, 然后与 C 形成高硬质相 HfC 。氧化铜和三氧化二铬作用形成 $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ 。

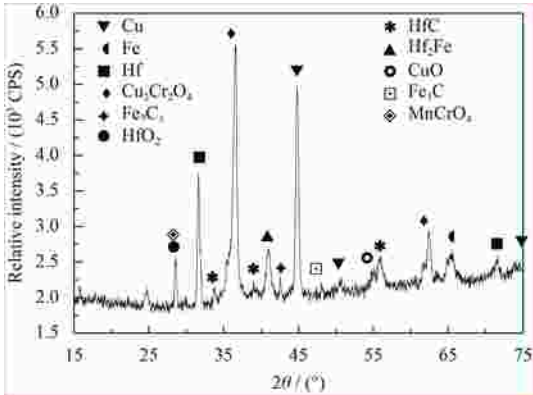


图 3 铜钪共渗合金层 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of Cu-Hf alloying layer

图 4 为渗铜钪试样截面 SEM 形貌, 由图可见合金层厚度为 17~30 μm , 基体与扩散层, 扩散层与沉积层之间有明显的界限, 观察图 4 中的扩散层可见渗层与基体呈良好的冶金结合。渗层与基体之间的扩散线可见参差不齐, 是因为源极装置采用是棒状源极, 数量众多, 与欲渗试样表面距离难以保持一致, 而极间距是影响渗层厚度的一个因素, 所以导致合金元素在试样表面各个点扩散程度不一样。由表 2 可知 Cr 在试样中的含量由表及里逐渐降低, 其中靠近表层的 1、2 点出 Cr 的含量明显大于靠近心部 3 和 4 点处 Cr 的含量,

其原因是铜的加入使不锈钢中 Mn 的溶解加快, 促进锰酸根 MnO_4^{2-} 的形成, 促使不锈钢中的 Cr 由里向外迁移, 进而加速渗层表面 Cr 的富集^[17]。1 点处为沉积层与扩散层之间的过渡分界线, 可见此界限颜色偏深, 由表 2 可知含碳量 (质量分数) 达到 3.7%, 可判断为增碳层, 2、3 点处含量虽较 1 点较低但远大于 C 在 304 不锈钢中的含量 (≤ 0.08), C 含量的剧增, 其原因可能是半径较大的钪原子在渗入过程中会在试样表面引起较大的畸变, 而原子半径较小的碳原子将在畸变区偏聚, 碳浓度达到一定值时, 会有碳化物生成, 当温度升高时, 部分碳化物将渐渐的溶入奥氏体中。试验结束后, 真空炉内温度随炉冷却到室温时, 大量的碳化物从基体中析出, 同时, Hf 是强碳化物形成元素, 可以夺走不锈钢基体中的 C, 导致浓度梯度的产生, 从而使 C 不断的由基体向渗层表面扩散^[18-19]。2 点处含量较 1 点较低其原因是大量碳化物析出导致含量低于 1 点处, 4 点处的含量远小于 C 在 304 不锈钢中的含量, 原因是大量的 C 不断向渗层表面迁移, 导致渗层附近 C 含量不断减少, Hf 在 3、4 点处含量远远小于 Cu 在 3、4 点处的含量, 其原因是: 钪原子在不锈钢中固溶度有限, 扩散较不易。再者, 因为

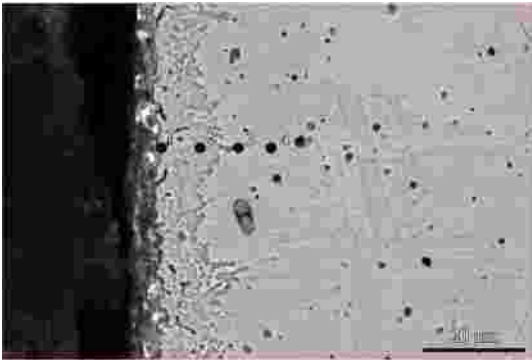


图 4 铜钪共渗合金层截面形貌

Fig.4 Cross section morphology of Cu-Hf alloying layer

表 2 等离子表面合金化后渗层成分分布						
Table 2 Distributions of alloy elements in layer after plasma surface alloying (w%)						
Distance from surface / μm	No.	Cu	Hf	Cr	C	Fe
6	1	43.47	10.14	22.04	3.70	15.40
15	2	3.02	1.56	20.13	0.21	67.30
24	3	1.04	0.26	17.77	0.09	69.40
30	4	0.42	0.06	17.86	0.03	70.96

Hf 是强碳化物, C 对 Hf 元素的进一步扩散具有很强的阻碍作用^[20-21], 而对非碳化物形成元素在基体中的扩散影响不大。

2.2 铜钪共渗合金层的抗菌性能

在最优工艺参数下, 调节阴极筒上源极铜棒、钪棒的数量改变源极铜、钪的溅射量, 使铜在源极中的质量分数比为 80%。图 5 和图 6 分别为渗铜钪试样对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌效果图, 结果表明: 渗铜钪试样展现出良好的抗菌性, 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌均有强烈的杀灭作用, 抗菌效果非常强。



图 5 金黄色葡萄球菌的抗菌效果

Fig.5 Antibacterial effect of Staphylococcus aureus



图 6 大肠杆菌的抗菌效果

Fig.6 Antibacterial effect of Escherichia coli

金属离子的抗菌机理是一个很复杂的过程, 铜钪共渗合金层对上述两种菌种的强杀菌作用, 其原因分析为: 带有正电的 Cu^{2+} 会与带有负电荷的细菌互相吸引, 异性电荷相吸会导致细菌的活动受到约束, 使细菌的生存微环境紊乱失调, 抑制其呼吸, 最终导致细菌发生“接触死亡”。其次, 当菌液与合金层表面接触时, 合金层表面富铜相中 Cu^{2+} 会部分溶出并与细菌作用, 破坏细菌胞内的酶系统, 影响细菌正常的新陈代谢, 造成微生物死亡^[22]。同时也可能是游离出的 Cu^{2+} 会破坏细菌的细胞膜, 并与菌体内巯基 ($-\text{SH}$) 反应, 使蛋白质凝固, 破坏细胞合成酶的活性使细胞丧失分裂增殖能力, 同时细菌细胞膜的破坏也会导

致外部其他大量金属离子的进入, 如 Cr、Fe、Hf、Ni 等离子, 它们的存在会破坏微生物内部正常生命系统的运转, 加速微生物的死亡^[23-24]。

表 3 为渗铜钪试样的抗菌试验结果, 由表 3 可见渗铜钪试样表面合金层对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率分别为 99.8% 和 99.9%, 其抗菌效果等于甚至强于含银抗菌不锈钢对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率^[25]。渗后不锈钢对大肠杆菌的抗菌性能要稍微优于金黄色葡萄球菌, 其原因可能是金黄色葡萄球菌细胞壁较坚韧。一般为 20~80 nm, 而大肠杆菌属于革兰氏阴性菌, 其细胞壁较疏松, 且厚度远远小于革兰氏阳性菌, 因此从上述分析的杀菌机理上可看出, 金黄色葡萄球菌较大肠杆菌更难杀灭。

表 3 渗铜钪表面合金层的抗菌试验结果

Table 3 Antimicrobial test results of Cu-Hf alloying layer	
Test strain	Antibacterial rate / %
Staphylococcus aureus	99.8
Escherichia coli	99.9

2.3 源极铜钪比例对合金渗层抗菌率的影响

表 4 为源极两种元素在不同比例下的渗金属试验后, 渗铜钪试样对金黄色葡萄球菌的抗菌率, 图 7 为渗铜钪试样和未处理不锈钢基材试样在稀释相同程度后的杀菌效果图, 铜在源极中的质量分数分别为 90%、80%、70% (即钪在源极中占的质量分数为 10%、20%、30%)。由表 4 可知当铜在源极中的质量分数达到 90%、80% 时, 渗铜钪试样表面合金层对金黄色葡萄球菌的抗菌率均达到 99% 以上, 其中当铜所占质量分数为 90% 时, 抗菌率为 99.12%, 80% 时, 抗菌率为 99.83%。当铜所占质量分数为 70% 时, 渗铜钪试样的抗菌率为 93%。

表 4 不同铜钪比例下渗铜钪表面合金层对金黄色葡萄球菌的抗菌试验结果

Table 4 Antimicrobial test results of different ratio of copper and hafnium effect of Cu-Hf alloying layer on Staphylococcus aureus			
Mass fraction of Cu / %	90	80	70
Antibacterial rates / %	99.12	99.83	93

当源极棒中铜比例分别为 90%、80% 时, 渗金属试验后的两个试样, 铜比例为 80% 时其抗菌率大于铜比例为 90% 的抗菌率, 其抗菌性的差距其原因可能是: Hf 和 Fe 原子半径尺寸差别比较

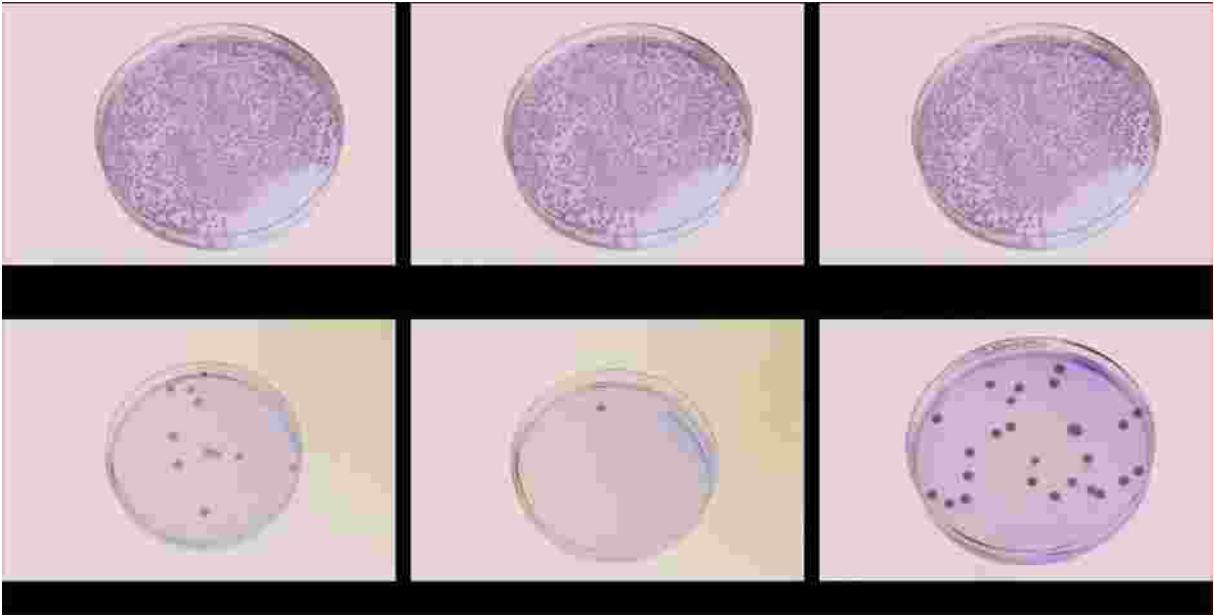


图 7 不同铜钪比例对金黄色葡萄球菌抗菌率的影响
Fig.7 Effects of different ratio of copper and hafnium on antibacterial rate of Staphylococcus aureus

大, 首先固溶于不锈钢中的 Hf 原子使周围原子晶格产生畸变, 有利于 Cu 原子向基体的扩散。导致试样表面将会析出更多的富铜相, 提高其抗菌离子在溶液汇总释放量^[26-27]。再者, Cu 与不锈钢表面 C 等其他杂质不会发生反应, 当不锈钢表面杂质元素太多时, 将会阻止 Cu 的进一步渗入和富铜相的析出。Hf 在高温下将于试样表面杂质气体反应生成氧化物和氮化物。所以, 当 Hf 元素吸附于钢表面时, 能一定程度上净化试样表面, 从而有利 Cu 原子的吸附。两种原因都能间接的提高合金层表面富铜相析出的浓度, 从而使菌液接触得到的 Cu^{2+} 也随之增加, 提高其抗菌率。所以钪在源极中质量分数适量的提高有助于抗菌率的提高。而当钪所占质量分数为 30% 时, 渗铜钪试样抗菌率的降低的原因是: Fe 原子和 Hf 原子半径之差大约为 14.4%, 根据金属学原理, 钪在不锈钢中的溶解度将变得非常有限, 当 Hf 元素在源极中的质量分数比例越来越大时, 源极中溅射出的 Hf 元素的量也不断增多。Hf 元素供给量太大, 而 Hf 的溶解度又极为有限。此时合金元素 Hf 的供给量远远大于合金元素向试样内部扩散的速度, 大部分 Hf 在试样表面停留形成大量的沉积层, 削弱了试样表面合金元素的活性^[28], 同时 Hf 元素在试样表面大量的沉积, 同样降低了表面 Cu 元素的活性度以及浓度, 导致菌液接触到的 Cu^{2+} 大大减少, 从而导致抗菌率的减小。

所以渗铜钪试验中, 钪在源极中的比例不应该超过 20%, 否则会导致抗菌率的降低。

2.4 铜钪共渗合金层的硬度

使钪在源极中的质量分数比为 20%, 进行铜钪共渗试验, 检测了渗铜钪试样、渗铜试样、不锈钢基材表面显微硬度, 渗铜钪试样表面硬度约为 605 $\text{HV}_{0.1}$, 渗铜试样表面硬度约为 284 $\text{HV}_{0.1}$, 304 不锈钢基材硬度约为 223 $\text{HV}_{0.1}$, 可见渗铜钪合金层表面硬度>渗铜合金层表面硬度>304 不锈钢基材硬度。检测了渗铜钪试样、渗铜试样和 304 不锈钢基材截面由表及里的显微硬度, 分布曲线如图 8 所示, 可见铜钪共渗合金层表面硬度最高, 沿朝着基体内部方向检测, 硬度值逐渐降

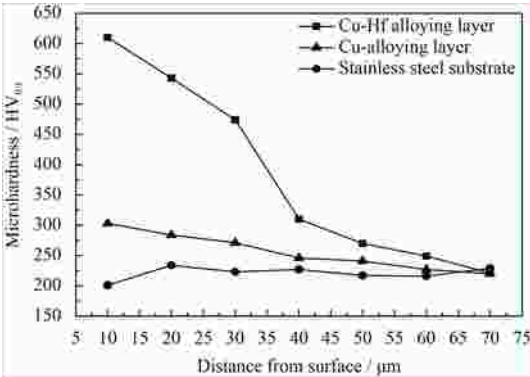


图 8 渗铜钪合金层、渗铜合金层和不锈钢基体的截面硬度
Fig.8 Cross section microhardness of Cu-Hf-alloying layer, Cu-alloying layer and stainless steel substrate

低,呈梯度分布,这可能是铜和钎的含量在不锈钢基材内部存在着浓度梯度,而铜、钎含量的不同,其改变不锈钢组织性能的能力也存在差异,含量越少其性能越接近未渗不锈钢基材,因而试样由表层向内部,硬度呈梯度降低趋势。

渗铜钎合金层表面硬度提高可能有以下几个原因:①由于钎是强碳化物形成元素,钎渗入不锈钢基材中后,与不锈钢中的碳结合生成稳定的高硬质相碳化钎,且从固溶体中沉淀析出,弥散地分布在组织中,从而显著提高了渗层的硬度。②渗入不锈钢试样中的钎原子和铜原子在起到了固溶强化和弥散强化的作用,提高了渗铜钎合金层的硬度。

3 结 论

(1) 铜钎共渗合金层厚度为 17~30 μm ,合金层表面组织致密、分布连续、有富铜相的析出,表面主要物相有铜、钎及其化合物。

(2) 铜钎共渗合金层由扩散层和沉积层构成,因为源极采用棒状溅射形式,所以渗层与基体之间扩散线参差不齐,渗后试样中的铬和碳都向渗层表面迁移,且有大量的碳化物从试样中析出。

(3) 渗铜钎试样表面合金层对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌均有强抗菌性,抗菌率均达到 99% 以上。其抗菌率等于甚至强于含银抗菌不锈钢对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率,钎在源极中质量分数适量的提高有助于抗菌率和硬度的提高,但是其质量分数比超过 20% 时,将会导致表面合金层抗菌率大幅度下降。所以源极中钎所占比例在宜在 20% 之内,这样在提高硬度的同时又保持强抗菌效果。

(4) 现有主流抗菌金属材料大部分使用银、铜制材料,或者在物体表面渗镀金属元素银、铜以及其化合物来达到抗菌作用。铜、钎元素渗入在使不锈钢表面获得强抗菌性的同时,还显著的提高了不锈钢表面硬度。渗铜钎合金层的硬度由表及里逐渐降低,呈梯度分布。

参考文献

[1] 邱庆忠,张中秋,宋景颜. 抗菌不锈钢的研究与发展现状[J]. 材料研究与应用, 2011, 5(4): 239-242.
 QIU Q Z, ZHANG Z Q, SONG J Y. Research and development status of anti-bacterium stainless steels[J]. Materials

Research and Application, 2011, 5(4): 239-242 (in Chinese).
 [2] 杨晓龙,袁守谦,吴镇宇. 抗菌不锈钢的研究进展[J]. 钢铁研究学报, 2012, 24(6): 1-5.
 YANG X L, YUAN S Q, WU Z Y. Research progress in antibacterial stainless steel[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2012, 24(6): 1-5 (in Chinese).
 [3] 杨柯,董加胜,陈四红,等. 含 Cu 抗菌不锈钢的工艺与耐腐蚀性能[J]. 材料研究学报, 2006, 20(5): 523-527.
 YANG K, DONG J S, CHEN S H, et al. The craftwork performance and resistance to corrosion of the Cu-containing antibacterial stainless steels[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2006, 20(5): 523-527 (in Chinese).
 [4] 横田毅,枳原美佐子,佐藤进,等. 具有抗菌性能的不锈钢及其制造方法: CN1272889A[P]. 2000-06-14.
 YOKOTA T, MISAKO Y, SATOKO S, et al. Stainless steel with antibacterial properties and its manufacturing method: CN1272889A[P]. 2000-06-14 (in Chinese).
 [5] 南黎,杨柯. 一种新型马氏体抗菌不锈钢及其热处理方法和应用: CN102978535A[P]. 2013-03-20.
 NAN L, YANG K. A new martensitic antibacterial stainless steel and its heat treatment method and application: CN102978535A[P]. 2013-03-20 (in Chinese).
 [6] 王世森,许伯藩,倪红卫,等. 渗铜法制备抗菌不锈钢渗层工艺的研究[J]. 金属热处理, 2003, 28(2): 49.
 WANG S S, XU B F, NI H W, et al. Copperizing process for anti-microbial stainless steels[J]. Heat Treatment of Metals, 2003, 28(2): 49 (in Chinese).
 [7] 王岩,徐晋勇,高成,等. 304 不锈钢双辉渗铜钎渗层结构分析及其抗菌性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(6): 1254-1257.
 WANG Y, XU J Y, GAO C, et al. Microstructure and antibacterial property of 304 stainless steel after infiltration of cerium and copper by the double glow technique[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(6): 1254-1257 (in Chinese).
 [8] 熊炳昆. 神奇的稀有金属--钎[J]. 金属世界, 2005(5): 41-42.
 XIONG B K. Magical rare metal -- hafnium[J]. Metal World, 2005(5): 41-42 (in Chinese).
 [9] 柳旭,王力军,陈松,等. 金属钎的制备方法研究进展[J]. 稀有金属, 2013, 37(2): 312-315.
 LIU X, WANG L J, CHEN S, et al. Research progress in preparation of hafnium metal[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2013, 37(2): 312-315 (in Chinese).
 [10] 沙晓娟. 表面改性在提高硅胶基体与抗菌涂层结合力中的应用[D]. 太原: 太原理工大学, 2014: 45-66.
 SHA X J. Effect of surface modification on adhesion improvement between the silicon rubber substrate and antibacterial composite coatings[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2014, 45-66 (in Chinese).

- [11] 王章明, 孙伟, 田修波, 等. 抗菌表面处理技术研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2006, 24(5): 787-791.
WANG Z M, SUN W, TIAN X B, et al. Progress in antibacterial field by surface modification[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2006, 24(5): 787-791 (in Chinese).
- [12] 刘福春, 石玉敏, 韩恩厚. 不锈钢表面处理方法的进展[J]. 沈阳工业大学学报, 2001, 23(1): 7-9.
LIU F C, SHI Y M, HAN E H. Development of surface treatment methods of stainless steel[J]. Journal of Shenyang University of Technology, 2001, 23(1): 7-9 (in Chinese).
- [13] 张景春. 等离子渗金属技术制备表面渗铜层抗菌不锈钢及性能研究[D]. 桂林: 桂林电子科技大学, 2011: 32-35.
ZHANG J C. Study on process and properties of antibacterial stainless steel by plasma permeating technique[D]. Guilin: Guilin University of Electronic Technology, 2011: 32-35 (in Chinese).
- [14] XU Z. Method and apparatus for introducing normally solid materials into substrate surface: US4520268[P]. 1985-03-28.
- [15] 温爱玲. 表面纳米化对钛及其合金疲劳性能的影响[D]. 大连: 大连交通大学, 2011: 12-15.
WEN A L. Effect of surface nanocrystallization on fatigue property of commercially pure titanium and titanium alloys[D]. Dalian: Dalian Jiaotong University, 2011: 12-15 (in Chinese).
- [16] 蔡航伟, 高原, 马志康, 等. 0Cr18Ni9Ti 不锈钢表面等离子渗钎合金层的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2013, 33(11): 1136-1138.
CAI H W, GAO Y, MA Z K, et al. Surface modification of 0Cr18Ni9Ti stainless steel by Zr-alloying[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2013, 33(11): 1136-1138 (in Chinese).
- [17] 陆世英, 等. 超级不锈钢和高镍耐蚀合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 93-94.
LU S Y, et al. Super stainless steel and high nickel corrosion resistant alloy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 93-94 (in Chinese).
- [18] 肖纪美. 合金相与相变[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 183-185.
XIAO J M. Alloy phase and phase change[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1987: 183-185 (in Chinese).
- [19] ZHU F Y, CAI C H, MENG Q C, et al. Observation and analysis of the microstructure in carburized surface layer of steel 20Cr2Ni4A treated with conventional and rare earth carburizing processes[J]. Journal of Rare Earths, 1996, 14(2): 154-156 (in Chinese).
- [20] 韦文竹, 高原, 陆小会, 等. 等离子钨钼合金层的强化工艺及抗回火性能[J]. 稀土, 2016, 37(2): 96-99.
WEI W Z, GAO Y, LU X H, et al. Strengthened heat treatment and temper resistance of plasma W-Mo-Dy alloying layer[J]. Chinese Rare Earths, 2016, 37(2): 96-99 (in Chinese).
- [21] 李忠厚, 张艳梅, 张平则, 等. 基材碳含量对离子渗 W、Mo、Co 的影响[J]. 材料热处理学报, 2004, 25(6): 91-95.
LI Z H, ZHANG Y M, ZHANG P Z, et al. Effects of carbon content of substrate on plasma surface alloying with W, Mo and Co[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2004, 25(6): 91-95 (in Chinese).
- [22] 李金刚, 汪振福, 时海芳, 等. 渗铜法制备抗菌不锈钢的抗菌性和耐蚀性[J]. 腐蚀与防护, 2008, 29(5): 253-256.
LI J G, WANG Z F, SHI H F, et al. Corrosion resistance and antimicrobial properties of copperized stainless steel[J]. Corrosion and Protection, 2008, 29(5): 253-256 (in Chinese).
- [23] RUPARELIA J P, CHATTERJEE A K, DUTTAGUPTA S P, et al. Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles[J]. Acta Biomaterialia, 2008, 4(3): 707-716.
- [24] HASHIMOTO K, TODA Y. Evakuation. method of antibacterial activity of ceramics materials with antimicrobial characteristics and its application to phosphate compounds[J]. Inorganic Materials, 1996, 3(9): 452-459.
- [25] 墙蔷. 银离子注入不锈钢制备抗菌功能材料的研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2007: 26-28.
QIANG W. Study on antibacterial functional materials prepared by silver ion implantation of stainless steel[D]. Wuhan University of Science and Technology, 2007: 26-28 (in Chinese).
- [26] 刘宁, 童伟, 张裕恒. $\text{La}_{0.7-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 中的相分离和输运行为[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(5): 512-516.
LIU N, TONG W, ZHANG Y H. Phase separation and abnormal transport behaviours in $\text{La}_{0.7-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ system[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2003, 21(5): 512-516 (in Chinese).
- [27] 阎秀梅, 朱荆璞. 钒-硼-稀土共渗组织与性能的研究[J]. 沈阳工业大学学报, 1992, 14(1): 102-105.
YAN X M, ZHU J P. Study on the structure and the properties of the re-vanadium-boronizing layer[J]. Journal of Shenyang University of Technology, 1992, 14(1): 102-105 (in Chinese).
- [28] 胡庚祥, 钱苗根, 金属学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1980: 33.
HU G X, QIAN M G, Metallography[M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 1980: 33 (in Chinese).