

表面抗菌不锈钢的研究进展

马涛, 李运刚

(华北理工大学 冶金与能源学院, 河北 唐山 063009)

摘要: 抗菌不锈钢是一种新型的抗菌材料, 拥有抗菌性强、耐高温塑性好、自身无菌等良好的特性, 在医疗、食品、公共卫生等领域有很好的应用前景。在实际应用中, 抗菌不锈钢主要应用其表面的抗菌性能, 因此, 表面抗菌不锈钢较之其他产品有更高的研究价值。综述了表面抗菌不锈钢的研究进展, 主要包括表面涂层型抗菌不锈钢和表面改性型抗菌不锈钢的制备工艺, 以及不同类产品的抗菌能力。结果表明, 目前表面抗菌不锈钢在制备及使用过程中所面临的问题主要是对生产设备和技术要求高, 产品耐磨性差, 当前的技术难以达到大量制备表面抗菌不锈钢的要求。结合电沉积法的特点及扩散特性, 以及利用电沉积扩散法在制备抗菌不锈钢方面的应用情况, 指出利用电沉积扩散法在不锈钢基体表面制备抗菌镀层将是未来制备表面抗菌不锈钢的主要发展方向。

关键词: 表面抗菌不锈钢; 表面涂层; 溶胶-凝胶; 表面改性; 电沉积; 扩散

中图分类号: TG142.71 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)06-0134-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.06.020

Research Progress in Surface Antibacterial Stainless Steels

MA Tao, LI Yun-gang

(College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China)

ABSTRACT: The antimicrobial stainless steel is a new type of antibacterial materials. The antimicrobial stainless steel has good antibacterial properties, good plasticity and self sterility, and withstands high temperatures. The antimicrobial stainless steel has good application prospects in medical, food, public health and other fields. Taking the practical application into consideration, the antibacterial properties of the surface of the antimicrobial stainless steel is really working. Therefore, the surface antibacterial stainless steel has higher research value than other products. This paper reviewed the research progress in surface antibacterial stainless steel, mainly including the process of surface coating and surface modification, as well as the antibacterial ability of different products, and analyzed the problems in the preparation process and application of different types of surface antibacterial stainless steel. The result showed that the main problems of surface antimicrobial stainless steel in the process of preparation and application are the high requirements of the equipment and technology and the poor wear resistance of the products, and the gap between the current research methods and the requirements of mass production of surface antibacterial stainless steel. Based on the characteristic of electrodeposition and diffusion, in combination with the applications of electrodeposition diffusion method in the preparation of antimicrobial stainless steel, it was pointed out that the preparation of antibac-

收稿日期: 2016-01-22; 修订日期: 2016-04-07

Received: 2016-01-22; Revised: 2016-04-07

基金项目: 国家自然科学基金(51474088)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(51474088)

作者简介: 马涛(1990—), 男, 硕士研究生, 主要从事冶金物理化学。

Biography: MA Tao(1990—), Male, Master graduate student, Research focus: metallurgical physical chemistry.

通讯作者: 李运刚(1958—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为冶金物理化学。

Corresponding author: LI Yun-gang(1958—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: metallurgical physical chemistry.

terial coatings on the surface of stainless steel substrate by electrodeposition diffusion method will be the main development direction for the preparation of surface antibacterial stainless steel in the future.

KEY WORDS: surface antimicrobial stainless steel; surface coating; sol-gel method, surface modification; electrodeposition; diffusion

近年来, 不锈钢以其光洁美观、耐腐蚀的特性, 被越来越多地应用于生活中的各个领域, 特别是在与人们生活息息相关的食品、医疗以及家庭卫生设备中有着广泛的应用。随着社会发展, 人们的健康意识不断提高, 但细菌与微生物的污染却无处不在^[1], 细菌传播和蔓延对人们的健康产生了较大的威胁^[2], 人们对于日常生活中所使用的不锈钢的抗菌性有了更高的要求。因此, 研发抗菌不锈钢成为当下抗菌功能材料的新热点。

目前众多抗菌不锈钢种类中, 合金型抗菌不锈钢的研制和开发最广泛^[3]。在不锈钢冶炼过程中加入具有抗菌性的合金元素, 包括铜和银等^[4-5], 之后通过铸造、轧制并加以适当的抗菌热处理, 冶炼过程中所添的加合金便可以在不锈钢内均匀地析出, 从而制备出抗菌性优良的合金型抗菌不锈钢^[6]。随着不锈钢基体中抗菌相的不断析出, 当富含抗菌元素的抗菌相裸露于金相表面时, 抗菌元素便会溶于水, 进而形成水合离子并攻击细菌的蛋白质, 破坏蛋白质结构, 导致蛋白质失去活性, 直至杀灭细菌, 最终实现抗菌目的^[7]。这种方法所制备的产品在抗菌不锈钢内部也同样分布着与表面含量相当的抗菌相^[8], 因此也被称之为整体抗菌不锈钢。

根据使用特性, 抗菌不锈钢表面的抗菌能力决定着其抗菌性能, 分布在其基体内部的抗菌相并不会影响其整体抗菌效果。但目前应用范围最广的合金型抗菌不锈钢, 在其基体内部同样分布着与表面含量相同的抗菌相, 这便在一定程度上造成了抗菌离子的浪费, 增加了生产制备成本。研究表面抗菌不锈钢制备技术, 不仅能够有效地减少抗菌离子的使用, 还能更好地保留原有基体的性质。近年来表面薄膜及表面合金化等表面技术的发展, 为表面抗菌不锈钢的研制生产提供了可靠的技术支持^[9]。目前研究较多的表面抗菌不锈钢的类型主要包含表面涂层型和表面改性型。

1 表面涂层抗菌不锈钢

表面涂层型抗菌不锈钢是通常利用喷涂、复合

镀、溶胶-凝胶等方式, 在普通不锈钢基体表面涂覆具有抗菌性的涂层^[10]。利用这种方法制备抗菌不锈钢具有快速杀菌、生产工艺简单等优势。其中, 抗菌涂层的种类主要有两种: 一种是利用如铜、银、锌等抗菌性较强的金属或其合金作为抗菌涂层; 另一类则利用 Ti 和 Zn 等具有光催化性的氧化物作为抗菌涂层。

利用抗菌性较强的金属元素以及其合金, 在不锈钢基体表面制备抗菌性涂层的方法应用最早也最为广泛。杨维虎等^[11]在常温下将经过 FeCl_3 和 NaOH 溶液处理后的不锈钢浸泡在 AgNO_3 、 ZnSO_4 、 TiO_2 、柠檬酸二钠和 OP 组成的浸泡液中 5~8 h, 制得表面为抗菌离子涂层的抗菌不锈钢。抗菌实验表明, 该种抗菌不锈钢对金黄色葡萄球菌的平均抑菌率为 99.48%, 对大肠杆菌的平均抑菌率为 99.09%。刘永红^[12]利用射频磁控溅射法在不锈钢表面镀银薄膜后, 再用强流脉冲电子束辐照, 使银合金化于不锈钢表面形成抗菌涂层。通过覆膜法检测, 该抗菌不锈钢对变形链球菌抗菌率最高可达 99.3%。

TiO_2 光触媒表面涂层抗菌材料的研制是当下热门的研究内容^[13-14]。 TiO_2 光催化能降解有机污染物和光催化杀菌等性能^[15-16]。其原理是, 当存在光照时, 伴随光照催化作用, 光触媒会产生电子空穴对与其表面所吸附的 O_2 、 OH^- 互相作用生成超氧化物阴离子自由基与羟基自由基, 并直接对细菌的细胞进行攻击, 引起细菌蛋白质变异以及脂类的分解, 破坏细菌结构, 达到抗菌目的^[17]。其抗菌效果会受 TiO_2 沉积相与基体结合方式的影响^[18]。而 TiO_2 光触媒涂层抗菌的前提是, 不仅要有氧气全程参与抗菌过程, 而且需要适当的波段光照进行催化, 这便大大限制了 TiO_2 光触媒涂层在研发抗菌不锈钢中的应用^[19]。

为解决这一问题, 溶胶-凝胶法开始应用于涂层型抗菌不锈钢的制备中。溶胶-凝胶法的反应原料为盐溶液, 通过水解缩聚反应生成溶胶溶液, 之后陈化一定时间变成溶胶后, 将溶胶涂覆在金属表层上, 通过干燥、热处理, 使得涂层固化致密^[20-21]。溶胶-凝胶法工艺简单、膜层均匀可控^[22-23]。在涂

层型抗菌不锈钢的制造过程中,通过溶胶-凝胶法,采用 TiO_2 薄膜作为载体,便消除了光照氧气对 TiO_2 光触媒涂层抗菌作用的限制,进而制备抗菌涂层^[24]。徐存进等^[25]采用溶胶-凝胶法,将含银二氧化钛溶胶用喷枪均匀喷涂在经过处理的不锈钢基体上,经过 550 °C 热处理后,得到了均匀牢固的氧化物薄膜,当膜层中银含量超过 5% 时,不锈钢的抑菌率达到 100%。彭帅等^[26]利用溶胶-凝胶和浸渍提拉法,并用 SiO_2 替代 TiO_2 ,在不锈钢基板上制得含有 Ag 的 SiO_2 薄膜,经过 10 min 氧化处理和 5 次提拉,并经热处理后,抗菌膜与不锈钢结合牢固,亲水性和耐蚀性提高,对金黄色葡萄球菌的抑菌率达到 100%。陈惠波^[27]利用溶胶-凝胶法,以不锈钢为基体,在表面制备了掺杂稀土元素铈的 TiO_2 抗菌薄膜。结果表明铈的掺杂量对溶胶的黏度有一定影响,控制提拉次数能在不锈钢表面制得均匀致密的抗菌膜,在不锈钢表面掺杂铈的 TiO_2 薄膜可以提高不锈钢的防腐性能,当铈的掺杂量为 0.4%,薄膜抗菌性能最佳,杀菌率达到 92.8%。

表面涂层抗菌不锈钢制备面临的难题是抗菌涂层与基体的结合力问题。抗菌不锈钢的抗菌涂层往往会由于阴极反应与金属失去附着力,进而发生脱离基体的阴极剥离现象^[28]。当抗菌层与基体发生阴极剥离,抗菌不锈钢就会丧失抗菌的能力。因此,表面涂层抗菌不锈钢难以维持长久的抗菌性能,较差的耐磨性大大限制了此类产品的应用范畴^[29-30]。

2 表面改性抗菌不锈钢

表面改性抗菌不锈钢主要是以不锈钢为基体,在其表面渗入铜、银、锌等抗菌元素形成抗菌层,这便使普通不锈钢表面得以改性而增强其抗菌性能^[31]。这种方式也称为离子注入式,其制备的抗菌不锈钢具有更长久的抗菌性,而且不存在磨损脱落等现实问题,同时能够保持基体的光洁性^[32]。

制备表面改性型抗菌不锈钢使用较为普遍的方法为渗铜剂法。该方法是将不锈钢作为基体置于渗铜剂与活化剂中,于较高的温度下恒温处理一定时间,渗铜剂中会分解出具有活性的铜离子,并在基体表面不停渗透,实现铜离子注入。在经过特定热处理过程后,不锈钢表面会有抗菌富铜相形成,使其获得优良的抗菌特性^[33]。王世森^[34-35]等选取 CuO 、 CuCl_2 和 NH_4Cl 为渗铜剂,以 0Cr18Ni9 奥

氏体不锈钢为基体,对其表面渗铜处理制备抗菌不锈钢。在进行适当热处理之后,所获得的渗铜层拥有良好的抗菌性,特别是对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌有优良的抗菌效果。李金刚^[36]等利用奥氏体型不锈钢为基体,选择 75%Cu + 18% Al_2O_3 + 7% Na_3AlF_6 为渗铜剂,在 900 °C 温度下进行 8 h 的恒温渗铜处理,之后对不锈钢进行缓冷后检验分析其抗菌性和耐腐蚀性。检验结果表明,该条件下研制的抗菌不锈钢对大肠杆菌的抗菌率接近 100%,然而耐腐性能相比基体有所下降。

表面改性型抗菌不锈钢在制备过程中所面临较大的问题是,当抗菌离子注入后,虽然能较大地提高抗菌性,但同时会影响不锈钢表层微观结构,往往引起基体耐腐蚀性的降低。Y. Z. WANA^[37]等研究了注入 Ag、Cu 后抗菌不锈钢的抗菌性能和耐腐蚀性能。实验中注入 Cu 的材料,其耐腐蚀性能明显下降。注入 Ag 离子的材料能保持较高的耐腐蚀性,并且抗菌性更强。而银离子注入会极大地增加成本,给大量生产造成困难。

为解决注入铜离子会降低基体耐腐蚀性的问题,近年来,高科技等离子表面合金化技术开始应用于抗菌不锈钢的制备当中。等离子合金化技术是指在真空环境下,借助弧光等气体通过放电作用生成低温等离子体,并在电场的作用下对阴极材料进行轰击,溅射出欲渗的金属元素。该处理还能够有效活化阴极表面,促进欲渗金属元素在阴极表面的沉积以及向基体内部的扩散,实现离子注入^[38-39],最终达到金属表面改性的目的。该方法具有渗透快,渗层形成易于控制,渗层与基体结合强度高等特点^[40]。同时,等离子合金化法可以通过调整工艺参数来控制合金层的成分,而且易于操作,反应速度快。蒋立等^[41-42]对 0Cr18Ni9 不锈钢表面进行 Cu-Ni 合金化处理,在 45 Pa 的工作气压下,获得厚度约 6.5 μm 、合金层表面 Cu 质量分数约为 2.5% 的表面抗菌不锈钢。该不锈钢对金黄色葡萄球菌及大肠杆菌的抗菌率分别超过了 99.6% 和 99.9%。他们同时还尝试采用等离子表面渗 Cu 及扩散复合处理制备表面抗菌不锈钢,制得表面 Cu 厚度 2.7 μm 、质量分数约为 5.7% 的表面抗菌不锈钢,对大肠杆菌的杀菌率大于 99.9%。张景春^[43-44]以奥氏体不锈钢作为基体,采取等离子合金化的方法对其表面进行渗铜改性,制备了组织均匀、铜含量呈梯度分布的抗菌渗铜层,经检测,所制备的渗铜层表面含铜量为 3.5%,最

大厚度可达 33 μm 。同时, 等离子渗金属处理过程中, 奥氏体不锈钢中的 Cr 向不锈钢表面迁移扩散, 提高了表面 Cr 含量, 进而保持了未经处理不锈钢相当的耐腐蚀性。抗菌实验表明, 利用等离子合金化法制备的抗菌不锈钢的抗菌率与抗菌作用的时间成正比, 在抗菌时间 36 h 后, 不锈钢抗菌率可达 99.99%。

表面改性抗菌不锈钢能够利用不锈钢为原材料, 在其表面制备抗菌镀层。这一方面减少了抗菌离子的使用; 另一方面, 由于改性作用使抗菌层与不锈钢之间形成冶金结合, 极大地增强了产品耐磨性。但目前的制备方法对技术和设备要求较高, 仍难以满足大量生产的要求。

3 电沉积扩散法制备表面抗菌不锈钢的展望

从目前表面抗菌不锈钢的发展状况来看, 表面涂层抗菌不锈钢的抗菌性能较好, 但耐磨性差, 限制了其使用范围。表面改性抗菌不锈钢则对生产设备和生产技术有着较高的要求, 其成本也难以控制, 甚至高于传统合金型抗菌不锈钢, 大量生产具有一定的困难。因此, 寻找一种对生产技术设备要求简单, 成本较低的制备方法是当下表面抗菌不锈钢的研究重点。

目前在新型材料制备的研究中, 电沉积扩散法有较好的应用前景。电沉积法是一种低温环境下制备新型材料的方法, 可以通过电沉积在导体材料表面制备金属、合金或陶瓷沉积层, 以此来强化固体材料的表面特性^[45-47]。其优点有沉积速度快, 沉积速度可以由改变其他因素而单独控制, 且镀层与基体结合力强等^[48]。电沉积扩散法能够利用不锈钢作为基体材料, 在表面电沉积铜银等抗菌镀层; 同时, 利用退火等热处理方式使抗菌元素与不锈钢基体发生互扩散, 使抗菌元素与基体更好地实现冶金结合, 制备出表面抗菌不锈钢梯度材料。

近年来利用电沉积扩散法制备表面抗菌不锈钢得到相应研究。覃志伟^[49]等利用 AgNO_3 为主盐, 并加入无水乙醇作为稳定剂, 以马氏体不锈钢为基体, 在室温下沉积 20~60 min, 在基体表面获得一层银镀层, 之后在 PCVD 炉中利用 Ar^+ 对银镀层进行轰击, 通过轰击产生的反冲可增强扩散效应。经检验, 银在基体中呈弥散状态分布, 其价态为零价

态, 所制备抗菌不锈钢的抗菌性超过 99%。李东^[50]等利用 CuSO_4 为主盐在奥氏体和马氏体不锈钢表面沉积制备抗菌渗铜层, 并利用真空炉和 PCVD 炉对基体进行扩散处理。结果表明, 在不锈钢表面会形成 $\varepsilon\text{-Cu}$ 相的抗菌渗铜层, 抗菌率均超过 99%, 并且马氏体抗菌不锈钢抗菌性能更佳。

然而, 我国目前利用电沉积扩散法制备表面抗菌不锈钢的研究依然较少, 电沉积试剂的选取以及沉积条件的确定仍亟待研究, 且选取的扩散工艺仍较复杂。因此, 找到恰当的镀液体系、电沉积条件以及适当的热处理扩散方法, 就有可能实现利用水溶液将 Cu、Ag 等抗菌元素沉积在不锈钢基体表面形成抗菌层。电沉积法制备的表面抗菌层与基体间具有更好的结合性能, 镀层致密。同时, 对沉积后的试样进行退火等热处理可以进一步促进抗菌元素在不锈钢基体中的扩散作用, 实现抗菌镀层与基体不锈钢的冶金结合, 进一步增强表面不锈钢的耐磨性。电沉积扩散法不仅对生产设备和技术要求较低, 还能够针对不同的抗菌需求在基体表面渗入不同抗菌元素, 进行有针对性的开发, 而非一味追求达到对各种细菌都具有抗菌作用。

4 结语

抗菌不锈钢在我国刚刚起步, 而随着我国经济增长和人们生活水平的提高, 对抗菌不锈钢的需求量必然大大增加, 因此抗菌不锈钢的研发将大有前途。鉴于抗菌不锈钢具有良好的抗菌性, 并且具有高强度和塑性、耐高温、本身无毒、加工性能好的特性, 是其他抗菌材料所难以代替的。结合其使用特点, 表面抗菌不锈钢不仅能起到抗菌不锈钢抗菌的作用, 而且可以根据不同抗菌要求进行针对性开发, 有着极佳的应用前景和研究价值。而综合目前表面抗菌不锈钢的研究现状, 相比于表面涂层型和表面改性型抗菌不锈钢存在生产技术设备要求高、产品耐磨性较差等问题, 电沉积扩散法制备表面抗菌不锈钢有着制备成本低、产品耐磨性好等优点, 将会是未来抗菌不锈钢研究的主要和重点方向。

参考文献

- [1] YUAN Shao-jun, YIN Jia, JIANG Wei, et al. Enhancing Antibacterial Activity of Surface-grafted Chitosan with Immobilized Lysozyme on Bioinspired Stainless Steel Sub-

- strates[J]. Colloids and Surfaces B, Biointerfaces, 2013, 106(3):11—21.
- [2] BAENA M I, MÁRQUEZ M C, MATRES V, et al. Bactericidal Activity of Copper and Niobium-alloyed Austenitic Stainless Steel[J]. Current Microbiology, 2006, 53(6):491—501.
- [3] BOSETTI M, MASSE A, TOBIN E. Silver Coated Materials for External Fixation Devices: In Vitro Biocompatibility and Genotoxicity[J]. Biomaterials, 2002, 23(4):887—892.
- [4] LI Nan, WEI Chao, YANG Yong-qian, et al. Antibacterial Mechanism of Copper-bearing Antibacterial Stainless Steel Against[J]. E Coli, 2008, 24(2):197—201.
- [5] LI Nan, YANG Ke. Cu Ions Dissolution from Cu-bearing Antibacterial Stainless Steel[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2010, 26(10):941—944.
- [6] 季君晖, 史维明. 抗菌材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003:198—199.
- JI Jun-hui, SHI Wei-ming. Antibacterial Material[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003:198—199.
- [7] YANG Ke. Antibacterial Properties of Austenitic Antibacterial Stainless Steel and Its Security for Human Body[J]. Mater Sci Technol, 2007(3):333.
- [8] FENG Shi, LI Xiao-wu, HU Yu-tong, et al. Institute of Materials Physics and Chemistry, College of Sciences, Northeastern University; Optimization of Grain Boundary Character Distribution in Fe-18Cr-18Mn-0.63N High-nitrogen Austenitic Stainless Steel[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2013(5): 497—502.
- [9] 徐晋勇, 张健全, 高清. 现代先进表面技术的发展及应用[J]. 电子工艺技术, 2006, 27(3):129—134.
- XU Jin-yong, ZHANG Jian-quan, GAO Qing. Development and Application of Advanced Surface Technology[J]. Electronics Process Technology, 2006, 27(3):129—134.
- [10] HYUNG J J, YSUNG C, SEONG G O. Preparation and Antibacterial Effects of Ag-SiO₂ Thin Films by Sol-Gel Method[J]. Biomaterials, 2003, 24: 4921—4928.
- [11] 杨维虎, 李玉宝, 吴兰, 等. 常温制备抗菌不锈钢的研究[J]. 功能材料, 2006, 37(3):408—410.
- YANG Wei-hu, LI Yu-bao, WU Lan, et al. Study on Antibacterial Stainless Steel Preparation at Normal Temperature[J]. Journal of Functional Materials, 2001, 22(3):191—195.
- [12] 刘永红, 李海清, 李德超, 等. 不锈钢镀 Ag 涂层的制备及对变形链球菌的抗菌性研究[J]. 口腔医学研究, 2014, 30(9): 834—836.
- LIU Yong-hong, LI Hai-qing, LI De-chao, et al. Surface Modification of Stainless Steel with Ag Coating and the Antibacterial Effect Against Streptococcus Mutans in Vitro[J]. Journal of Oral Science Research, 2014, 30(9): 834—836.
- [13] WANG He-feng, TANG Bin, LI Xiu-yan, et al. Antibacterial Properties and Corrosion Resistance of Nitrogen-doped TiO₂ Coatings on Stainless Steel[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2011, 27(4):309—316.
- [14] 王华, 梁成浩. 抗菌金属材料的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(2):96—100.
- WANG Hua, LIANG Cheng-hao. Research Development of Antibacterial Metallic Materials[J]. Corrosion Science and Technology Protection, 2004, 16(2):96—100.
- [15] 任坤, 黄晶, 贺小燕, 等. 热喷涂制备 TiO₂ 光催化涂层研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(4):66—83.
- REN Kun, HUANG Jing, HE Xiao-yan, et al. Research Progress in Thermal Spray Fabrication of Titania Photo Catalytic Coatings[J]. Surface Technology, 2015, 44(4):66—83.
- [16] SNAPKAUSKIENE V, VALINCIUS V, GRIGAITIENE V. Preparation and Characterization of TiO₂-based Plasmasprayed Coatings for Nox Abatement[J]. Catalysis Today, 2012, 191(1): 154—158.
- [17] TIAN X B, WANG Z M, YANG S Q, et al. Antibacterial Copper-containing Titanium nitride Films Produced by Dual Magnetron Sputtering[J]. Surf Coat Technology, 2007, 201(19/20):8606—8612.
- [18] CHUNG C J, LIN H I, HE J L. Antimicrobial Efficacy of Photocatalytic TiO₂ Coatings Prepared by Arc Ion Plating[J]. Surf Coat Technol, 2007(202):1302.
- [19] 肖汉宁, 李玉平. 纳米二氧化钛的光催化特性及其应用[J]. 陶瓷学报, 2001, 22(3):191—195.
- XIAO Han-ning, LI Yu-ping. Photocatalytic Properties and Their Applications of Nanometer Titanium Dioxide[J]. Journal of Ceramics, 2001, 22(3):191—195.
- [20] CHEN Yuan-chun, AI Xing, HUANG Chuan-zhen, et al. Preparation of Alumina Carbide Tools by the Sol-Gel Process[J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 288(1): 19—25.
- [21] 张健泓, 陈优生. 溶胶-凝胶法的应用研究[J]. 广东化工, 2008, 35(3):47—49.
- ZHANG Jian-hong, CHEN You-sheng. Studies on Application of Sol-Gel Method[J]. Guangdong Chemical Industry, 2008, 35(3):47—49.
- [22] 聂志云, 刘继华, 张有为, 等. 金属表面溶胶-凝胶防腐涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(6):75—81.
- NIE Zhi-yun, LIU Ji-hua, ZHANG You-wei, et al. Progress of Sol-Gel Anti-corrosion Coatings on Metals [J]. Surface Technology, 2015, 44(6):75—81.
- [23] ASGARI H, TOROGHINEJAD M R, GOLOZAR M A. On Texture Corrosion Resistance and Morphology of Hot-dip Galvanized Zinc Coatings[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(16):6769—6777.
- [24] CAO Shuai, LIU Bo, FAN Ling-ying, et al. Highly Antibacterial Activity of N-doped TiO₂ Thin Films Coated on Stainless Steel Brackets under Visible Light Irradiation [J]. Applied Surface Science, 2014, 309(22):119—127.
- [25] 徐存进, 周文君. 表面涂层不锈钢抗菌性能的研究[J]. 杭州师范学院学报(自然科学版), 2004, 3(1):30—32.
- XU Cun-jin, ZHOU Wen-jun. The Research into the Antibacterial Prosperities of Coated Stainless Steel [J]. Journal of Hangzhou Teachers College (Natural Science Edition), 2004, 3(1):30—32.
- [26] 彭帅, 郑裕东, 韩东霏, 等. 溶胶-凝胶法制备不锈钢基 Ag-SiO₂ 抗菌膜及其结构性能表征[J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(5):575—580.
- PENG Shuai, ZHENG Yu-dong, HAN Dong-fei, et al. Preparation and Characterization of Antibacterial Ag-SiO₂ Films on Stainless Steel by Sol-Gel Method [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2011, 33(5): 575—580.
- [27] 陈惠波, 叶丽芳, 林俊铭, 等. 稀土掺杂 TiO₂ 抗菌薄膜在不锈钢表面上的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(9):156—158.

- CHEN Hui-bo, YE Li-fang, LIN Jun-ming, et al. Preparation and Characteristics of Re-doped TiO_2 Antibacterial Film on the Stainless Steel [J]. New Chemical Materials, 2015, 43(9): 156—158.
- [28] ROY D, SIMON G P, FORSYTH M, et al. Modification of Thermoplastic Coatings for Improved Cathodic Disbondment Performance on a Steel Substrate: A Study on Failure Mechanisms[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2002, 22(5): 395—403.
- [29] DONG Y, LI X, TIAN L, et al. Towards Long-lasting Antibacterial Stainless Steel Surfaces by Combining Double Glow Plasma Silvering with Active Screen Plasma Nitriding[J]. Acta Biomaterialia, 2010, 7(1): 447—457.
- [30] ZHANG Xiao-meng, WEI Lian-qi, LIU Peng, et al. Influence of Protective Coating at High Temperature on Surface Quality of Stainless Steel [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2014, 21(2): 202—207.
- [31] DAN Z G, NI H W. Microstructure and Antibacterial Properties of AISI 420 Stainless Steel Implanted by Copper Ions[J]. Thin Solid Films, 2005(492): 93.
- [32] LI Xin, SHU Jun, CHEN Li-qing, et al. Effect of Cerium on High Temperature Oxidation Resistance of 0Cr17NbTi Ferritic Stainless Steel[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2014, 27(3): 501—507.
- [33] ZHANG Xiang-yu, HUANG Xiao-bo, JIANG Li-ma, et al. Antibacterial Property of Cu Modified Stainless Steel by Plasma Surface Alloying[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2012, 19(4): 75—79.
- [34] 王世森, 许伯藩, 倪卫红, 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—51.
WANG Shi-sen, XU Bo-fan, NI Wei-hong, et al. Copperizing Process for Anti-microbial Stainless Steels[J]. Heat Treatment of Metals, 2003, 28(2): 49—51.
- [35] 武汉科技大学. 表面含铜抗菌不锈钢及其制造工艺: 中国, CN1410587[P]. 2003-4-16.
Wuhan University of Science and Technology. Antibacterial Stainless Steel with Copper Surfaces and Its Manufacturing Process: China, CN1410587[P]. 2003-04-16.
- [36] 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 Jin-gang, WANG Zhen-fu, SHI Hai-fang, et al. Corrosion Resistance and Antimicrobial Properties of Copperized Stainless Steel[J]. Corrosion & Protection, 2008, 29(5): 253—256.
- [37] WANA Y Z, RANANB S. Surface Modifications of Medical Metals by Ion Implantation of Silver and Copper [J]. Vacuum, 2007(81): 1114.
- [38] 高原, 徐晋勇, 高清, 等. 双层辉光离子渗金属技术特点[J]. 中国工程科学, 2008, 10(2): 26—29.
GAO Yuan, XU Jin-yong, GAO Qing, et al. Research on Characteristic of Double Glow Discharge Plasma Surface Alloying Process[J]. Engineering Sciences, 2008, 10(2): 26—29.
- [39] 徐重. 等离子表面冶金技术的现状与发展[J]. 中国工程科学, 2002, 4(2): 36—41.
XU Zhong. Development of Plasma Surface Metallurgy Technology[J]. Engineering Science, 2002, 4(2): 36—41.
- [40] XU Jin-yong, GAO Yuan, LIU Yan-ping et al. Plasma Surface Alloying W-Mo Low-alloy HSS[J]. Materials Science Forum, 2004, 12: 3955—3958.
- [41] 蒋立. 等离子合金化法制备表面抗菌不锈钢[D]. 太原: 太原理工大学, 2012.
JIANG Li. Preparation of Surface Antibacterial Stainless Steel by Plasma[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2012.
- [42] 蒋立, 张翔宇, 黄晓波, 等. 等离子表面合金化制备抗菌不锈钢及其组织与性能[J]. 机械工程材料, 2012, 36(11): 54—58.
JIANG Li, ZHANG Xiang-yu, HUANG Xiao-bo, et al. Preparation of Antibacterial Stainless Steel by Plasma Surface Alloying and Its Microstructure and Property[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2012, 36(11): 54—58.
- [43] 桂林电子科技大学. 表面含铜铈的抗菌不锈钢及其应用与制备工艺: 中国, CN102181822A[P]. 2011-09-14.
Guilin University of Electronic Technology. Antibacterial Stainless Steel with Copper and Cerium Surface and the Application and Preparation Process: China, CN102181822A [P]. 2011-09-14.
- [44] 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.
ZHANG Jing-chun. Study on Process and Properties of Antibacterial Stainless Steel by Plasma Permeating Technique[D]. Guilin: Guilin University of Electronic Technology, 2011.
- [45] 王立平, 高燕, 胡丽天, 等. 电沉积功能梯度材料的研究现状及展望[J]. 表面技术, 2006, 35(2): 1—3.
WANG Li-ping, GAO Yan, HU Li-tian, et al. Research Status and Prospect of Electrodeposition Functional Gradient Materials[J]. Surface Technology, 2006, 35(2): 1—3.
- [46] 柳亚斌, 李运刚, 张快, 等. 难熔金属氧化物直接制备难熔金属的研究现状[J]. 电镀与精饰, 2012, 34(10): 14—19.
LIU Ya-bin, LI Yun-gang, ZHANG Kuai, et al. Research Status of Refractory Metal Directly Prepared by Refractory Metal Oxide[J]. Plating & Finishing, 2012, 34(10): 14—19.
- [47] 鲁雄刚, 邹星礼. 熔盐电解制备难熔金属及合金的回顾与展望[J]. 自然杂志, 2013, 35(2): 97—104.
LU Xiong-gang, ZOU Xing-li. Prospect and Retrospect of Molten Salt Electrolysis Process for Producing Refractory Metals and Alloys[J]. Chinese Journal of Nature, 2013, 35(2): 97—104.
- [48] CHEN G Z, GORDO E, FRAY D J. Direct Electrolytic Preparation of Chromium Powder[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2004, 35B: 223—233.
- [49] 覃志伟, 王蕾, 许伯藩, 等. 沉积扩散法制备含银抗菌不锈钢工艺研究[J]. 材料保护, 2006, 39(8): 32—34.
QIN Zhi-wei, WANG Lei, XU Bo-fan, et al. Corrosion Resistance and Microstructure of Ag-based Antibacterial Coating on Stainless Steel Substrate Prepared by Deposition-Diffusion[J]. Materials Protection, 2006, 39(8): 32—34.
- [50] 李东, 许伯藩, 倪卫红, 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 Dong, XU Bo-fan, NI Hong-wei, et al. Antibacterial Copperized Layer on Stainless Steel Surface Prepared by Deposition-Diffusion Method[J]. Heat Treatment of Metals, 2005, 30(2): 8—11.