

DOI: 10.11973/jxgccl202210014

# 轧制变形量对含银铜合金组织和抗菌性能的影响

周博维<sup>1</sup>, 吴 标<sup>2</sup>, 赵 伟<sup>2</sup>, 向红亮<sup>2,3</sup>

(1. 福建医科大学附属口腔医院, 福州 350002; 2. 福州大学机械工程及自动化学院, 福州 350108;  
3. 中国福建光电信息科学与技术创新实验室, 福州 350108)

**摘 要:** 在室温下对含质量分数 0.11% 银的铜合金进行轧制, 研究了轧制变形量 (30%, 50%, 70%) 对其组织和抗菌性能的影响。结果表明: 含银铜合金的晶粒尺寸随轧制变形量的增加而减小, 当轧制变形量为 70% 时, 平均晶粒尺寸由未轧制的 143  $\mu\text{m}$  减小至 1.4  $\mu\text{m}$ , 变形孪晶减少至基本消失; 含银铜合金中存在纳米银颗粒, 且偏聚在晶界处位错墙、位错缠结等缺陷密度较大区域, 轧制后纳米银颗粒分布均匀; 轧制有利于提高含银铜合金的抗菌性能, 且变形量越大, 抗菌性能越好, 70% 变形量轧制后含银铜合金与大肠杆菌悬液接触 6 h 时的抗菌率超过 99.9%, 且抗菌效果可持续 12 h 以上, 这与提高轧制变形量可增加合金中的缺陷数量和晶界密度, 促进纳米银颗粒的弥散分布有关。

**关键词:** 含银铜合金; 轧制; 显微组织; 抗菌性能

中图分类号: TG161

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2022)10-0081-06

## Effect of Rolling Deformation Amount on Microstructure and Antibacterial Properties of Silver-Containing Copper Alloy

ZHOU Bowei<sup>1</sup>, WU Biao<sup>2</sup>, ZHAO Wei<sup>2</sup>, XIANG Hongliang<sup>2,3</sup>

(1. School and Hospital of Stomatology, Fujian Medical University, Fuzhou 350002, China;

2. School of Mechanical Engineering and Automation, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

3. Fujian Science & Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information, Fuzhou 350108, China)

**Abstract:** Copper alloy with 0.11wt% silver was rolled at room temperature and the effect of rolling deformation amount (30%, 50%, 70%) on its structure and antimicrobial properties was studied. The results show that the grain size of the silver-containing copper alloy decreased with increasing rolling deformation. With rolling deformation amount of 70%, the average grain size decreased from 143  $\mu\text{m}$  without rolling to 1.4  $\mu\text{m}$ , and the deformation twins were reduced to almost vanishing. The nano-silver particles existed in silver-containing copper alloys and segregated in areas with high defect density such as dislocation wall and dislocation entanglement at grain boundaries, and after rolling nano-silver particles distributed uniformly. Rolling could improve the antimicrobial properties of silver-containing copper alloy, and the larger the deformation amount, the better the antimicrobial properties. The antimicrobial rate of the silver-containing copper alloy after rolling with 70% deformation amount in contact with Escherichia coli suspension for 6 h exceeded 99.9%, and the antimicrobial effect could last more than 12 h, which was related to the fact that increasing the rolling deformation amount could increase the number of defects and the density of grain boundaries in the alloy, and promote the dispersion distribution of nano-silver particles.

**Key words:** silver-containing copper alloy; rolling; microstructure; antibacterial property

收稿日期: 2022-06-28; 修订日期: 2022-09-19

基金项目: 闽都创新实验室自主部署项目 (2021ZZ123); 福建省数字化装备与柔性制造创新中心创新基金资助项目 (CXZX-202001)

作者简介: 周博维 (1992—), 男, 福建福州人, 住院医师, 硕士

通信作者: 向红亮教授

## 0 引 言

铜及其合金因具有高导电导热等特性而广泛应用于电力、交通、冶炼、海洋、电子等领域<sup>[1-4]</sup>。经过时效处理的铜及其合金具有一定的抗菌性能, 但在厨卫、公共卫生等领域应用的铜及其合金因常年受

到细菌侵蚀而使其服役寿命短,同时时效处理后的力学性能显著降低。银元素的加入不仅能提高铜的力学性能<sup>[5-6]</sup>,还能赋予其良好的抗菌性能。银原子高温固溶于铜导致晶格畸变是含银铜合金力学性能提高的主要原因<sup>[7]</sup>。前期,作者所在课题组已成功制备出了含银抗菌双相不锈钢,其抗菌机理是银原子溶出于材料表面,并被吸附在微生物的细胞壁上,与膜蛋白质结合,破坏细胞的新陈代谢,使细胞壁/细胞膜发生变形扭曲并引发穿孔破裂<sup>[8-9]</sup>。目前,有关含银铜合金的研究主要集中在显微组织和力学性能方面,而关于抗菌性能的研究鲜见报道;同时含银铜合金需经拉拔或轧制等塑性变形才能使用,因此有必要进一步研究塑性变形对其抗菌性能的影响。基于此,作者对含质量分数 0.11% 银的铜合金进行室温轧制,研究了轧制变形量对其组织和抗菌性能的影响,以期为促进含银铜合金在海洋、厨卫、医疗以及公共卫生等领域的应用提供参考。

## 1 试样制备与试验方法

试验材料为含银铜合金,其化学成分(质量分数)为 99.81% Cu, 0.11% Ag, 0.08% (Pb+Bi+P); 对比材料为纯度 99.95% 的纯铜。采用水刀将试验材料切割成尺寸为 100 mm×20 mm×20 mm 的板条试样,在 YS-B200 型轧机上进行室温轧制,轧制变形量分别为 30%, 50%, 70%, 轧制速度为 50 mm·s<sup>-1</sup>,每一变形量下轧制 4 道,每道次的下压量相等,轧制后试样的平均厚度分别为 14.12, 9.96, 5.89 mm。

采用线切割方法截取金相试样并选取试样横向(TD)面作为后续观察和测试面,具体位置如图 1 所示,图中 RD 为轧制方向,ND 为轧制面的法向。对试样进行打磨、抛光,用 1 g FeCl<sub>3</sub>+3 mL HCl+8 mL H<sub>2</sub>O 组成的溶液腐蚀 5~10 s 后,采用 XJP-300 型光学显微镜观察显微组织。采用电解双喷方法制备透射电镜试样,双喷液为质量分数 20% 硝酸+80% 甲醇的混合溶液,环境温度为-30℃,电流为 10 mA,在 TECNAI G2 F20 型透射电子显微镜(TEM)上观察微观形貌。按照 GB/T 21510-2008 和 JIS Z 2801-2000,采用覆膜法测试抗大肠杆菌性能,即将菌落数约为 5×10<sup>5</sup> cfu·mL<sup>-1</sup> 大肠埃希氏标准菌悬液覆膜接种于相同表面积试样平面上,在培养箱中恒温恒湿培养 6 h 和 12 h 后,将该大肠杆菌悬液按一定比例稀释并继续在琼脂培养基中培养 24 h 得到肉眼可见的菌落,统计各试样的菌落数,计算抗菌率  $R$ ,计算公式为

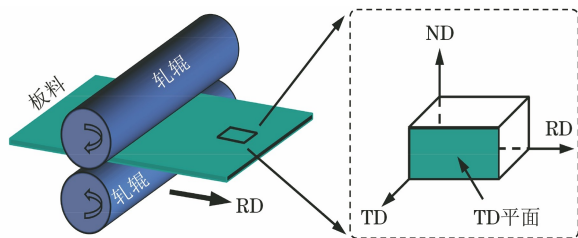


图 1 轧制后试样的测试面位置示意

Fig. 1 Schematic of test surface position of specimen

$$R = (B - C) / B \times 100\% \quad (1)$$

式中: $B$  为对比比例的菌落个数; $C$  为被检测试样的菌落个数。

为探究含银铜合金的抗菌持久性能,对已进行抗菌试验的合金表面分别采用保持原状、蒸馏水冲洗 1 min、320#~1000# 金相砂纸逐级打磨等方式进行处理,而后采用相同的方法(覆膜法)进行第二次和第三次抗菌试验,测试合金的抗菌性能,大肠杆菌悬液接种于合金表面的培养时间为 12 h。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 显微组织

由图 2 可知,轧制前含银铜合金中存在孪晶,且孪晶沿晶界生长逐渐穿过晶粒内部而形成穿晶型孪晶(图中圆圈位置所示),其形成机制主要是晶界生长过程中出现的层错和不全位错的运动<sup>[10]</sup>。采用截线法计算得到轧制前含银铜合金的平均晶粒尺寸为 143 μm。经过 30% 变形量轧制后,晶粒内分布着大量宽度在 1~5 μm 范围的变形孪晶,这是由于铜为面心立方晶体结构,层错能低,当晶界在变形过程中滑移受阻且切应力积累到足够大时,在位错聚集处将以极快的速率形成薄片状孪晶;此时平均晶粒尺寸为 32 μm。增加轧制变形量后,含银铜合金中的晶粒沿轧制方向明显拉长,孪晶数量降低,平均晶粒尺寸减小。当轧制变形量增加到 70% 时,晶粒变形加剧,晶界密度增加,平均晶粒尺寸仅为 1.4 μm,此时变形孪晶几乎消失,这是因为相邻亚晶以凸出机制逐渐吞并变形孪晶,致使孪晶减少直到消失<sup>[11]</sup>。

### 2.2 微观形貌

由图 3 可以看出,未轧制含银铜合金组织中存在条带状结构,该结构为胞带<sup>[12]</sup>,胞带间互相平行且分布较均匀,胞带边界有较多位错以及位错运动增殖形成的位错胞,同时组织中还存在由位错缠结形成的位错墙。材料冷却收缩时,在内应力作用下组织内部位错发生滑移、增殖,位错密度增大且相互缠结,此时一些异号位错相互抵消,剩下的位错发生

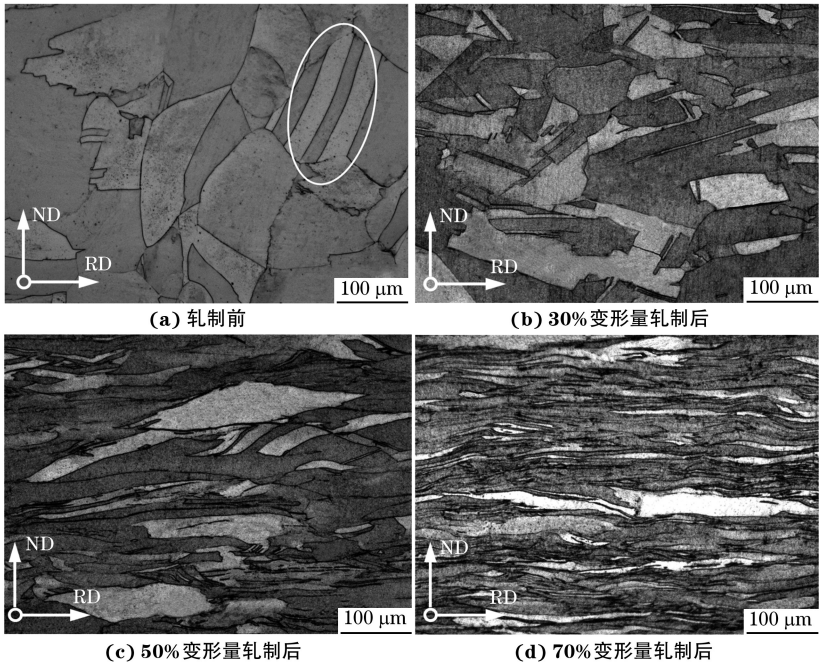


图 2 不同变形量轧制前后含银铜合金的显微组织

Fig. 2 Microstructures of silver-containing copper alloy before (a) and after rolling with different deformation (b–d)

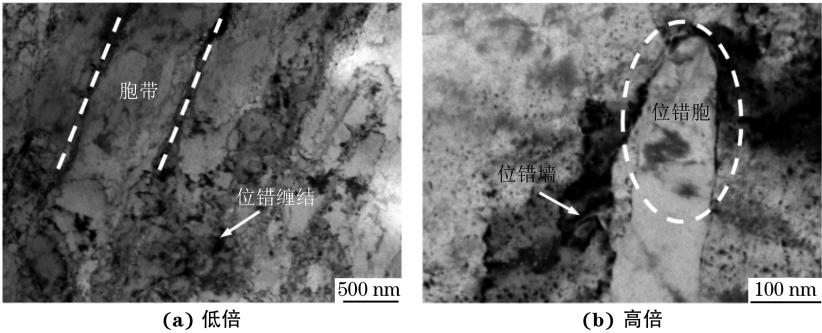


图 3 未轧制含银铜合金胞带处的 TEM 形貌

Fig. 3 TEM morphology at cell bands of unrolled silver-containing copper alloy: (a) at low magnification and (b) at high magnification

聚集而形成位错墙,当位错墙围成一个个独立、无位错的区域时,便形成位错胞,位错胞有规律地排列便形成胞带<sup>[13]</sup>。由图 4 可以看到,未轧制含银铜合金中存在许多均匀分布的纳米尺度颗粒(明场像中呈黑色,暗场像中呈亮白色),推测这些微小颗粒为微

量元素偏聚形成。相比位错胞内部的无位错区域,位错墙周边分布着较密集的黑色颗粒,但仅通过明暗场像无法判断这些黑色颗粒的结构和成分,因此对试样进一步做 TEM 衍射花样标定。

由图5可以看出:未轧制含银铜合金基体为具

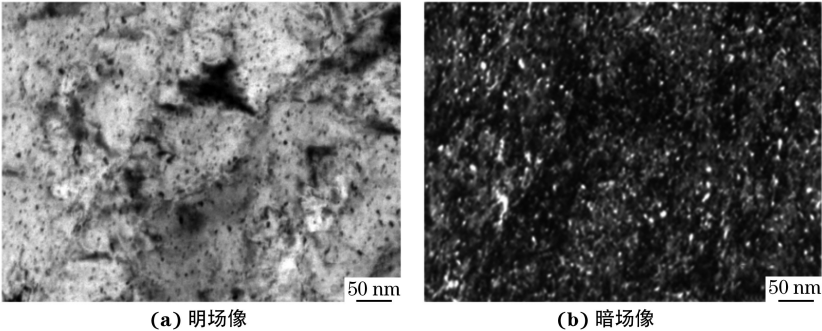


图 4 未轧制含银铜合金的 TEM 明场像和暗场像

Fig. 4 TEM bright field image (a) and dark field image (b) of unrolled silver-containing copper alloy

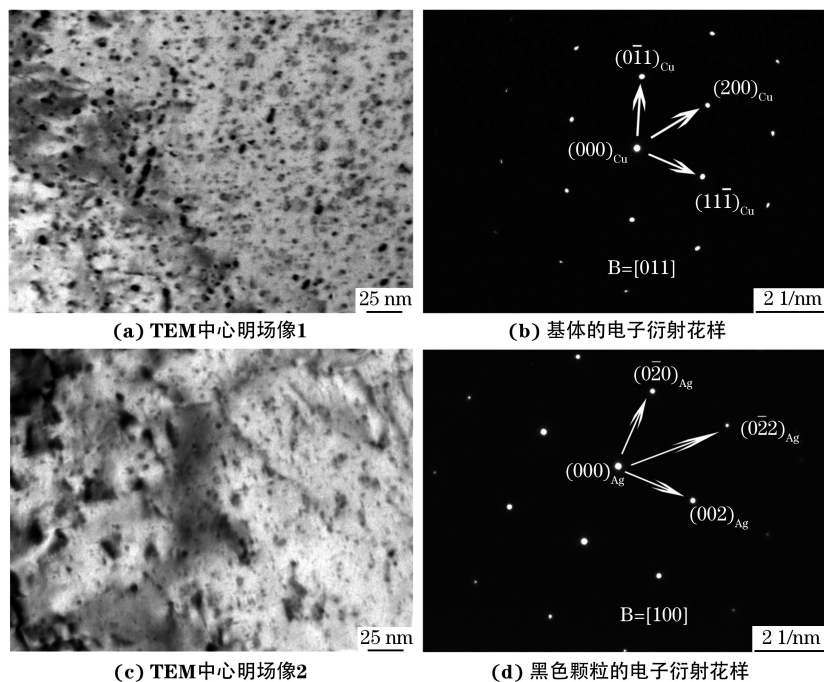


图5 未轧制含银铜合金不同区域的TEM明场像及对应的选区电子衍射花样

Fig.5 Bright field images (a, c) and corresponding selected area electron diffraction patterns (b, d) of unrolled silver-containing copper alloy: (b) substrate and (d) black particles

有面心立方晶体结构的铜,晶带轴为 $[011]$ ,黑色颗粒为具有面心立方晶体结构的银,晶带轴为 $[100]$ 。结合图4可以判断出,含银铜合金中的颗粒为纳米银颗粒,且纳米银在缺陷密度较大的晶界处偏聚。常温下银在铜中的固溶度极低,极易析出导致基体中出现银颗粒;同时银原子溶入晶格内导致晶格点阵畸变,产生应力场,而在缺陷密度大的区域(位错墙、位错缠结等)会形成较强应力场并与位错周围的弹性应力场交互作用,导致纳米银颗粒在缺陷附近偏聚<sup>[4]</sup>。ZHU等<sup>[7]</sup>和ZUO等<sup>[14]</sup>均发现,塑性变形会细化含银铜合金晶粒,促使纳米银颗粒弥散分布。轧制变形后,合金中晶界密度增大,结合银原子易富集在缺陷处的分布规律,可以推断纳米银颗粒仍会偏聚于缺陷密度较大的晶界处,且其分布更加均匀。增加变形量会继续提升晶界密度,从而进一步促使纳米银颗粒均匀分布。

### 2.3 抗菌性能

图6中白色点状物即为大肠杆菌。由图6可以看出:与未轧制纯铜表面作用6h后的菌悬液经培养后所得菌落大量繁殖,而与未轧制含银铜合金及轧制后含银铜合金表面接触6h后,菌落数量明显减少,说明大肠杆菌的生长增殖受到了抑制;随着轧制变形量的增加,菌落数量减少,与70%变形量轧制后含银铜合金接触并培养的菌悬液中几乎没有繁

殖菌落。

由表2可以看出:与未轧制纯铜表面接触6,12h后的菌悬液经培养后所得菌落数分别为 $8.36 \times 10^5$ ,  $7.62 \times 10^5$  cfu·mL<sup>-1</sup>,均大于原菌悬液菌落数,说明在与纯铜接触过程中,大肠杆菌处于生长繁殖的状态,此时抗菌率可以认为是0;与菌悬液接触6h后,不同变形量轧制前后含银铜合金的抗菌率均大于90%,且轧制后含银铜合金的抗菌率均大于99%,与菌悬液接触12h后,含银铜合金的抗菌率均有所提高,且轧制后含银铜合金的抗菌率高达99.9%以上。按照SN/T 2399-2010,抗菌率符合I级(抗菌率不低于99%)的抗菌金属材料可以认为有强抗菌作用,可知轧制可以提高含银铜合金的抗菌效果。含银铜合金在轧制过程中受到三向应力(二向压应力和一向拉应力)的强烈作用,晶粒被压扁拉长而得到细化,晶界密度显著增加,组织中形成大量位错缠结、位错墙、位错胞等缺陷,这些均促进了纳米银颗粒均匀分布,使纳米银颗粒直接与细菌接触的面积更大,破坏菌体结构、紊乱新陈代谢的程度更高,从而表现出更强的抗菌效果<sup>[7-8]</sup>。提高轧制变形量会进一步增加合金中的缺陷数量和晶界密度,进一步促进纳米银颗粒的弥散分布,增强合金的抗菌效果。此外,含银铜合金的抗菌率随与菌悬液接触时间的延长而增大,这是由于纳米银颗粒对细菌的

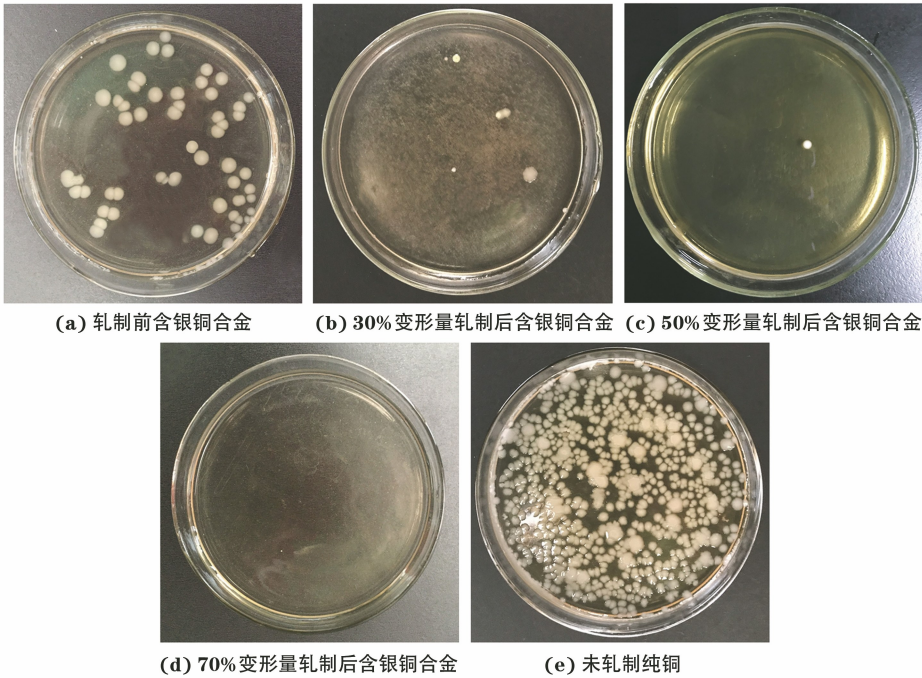


图 6 不同变形量轧制前后含银铜合金和未轧制纯铜与菌悬液接触 6 h 后的抗菌效果

Fig. 6 Sterilization effect of silver-containing copper alloy (a—d) before (a) and after rolling with different deformation (b—d) and unrolled pure copper (e) after contact with bacterial suspension for 6 h

表 1 不同变形量轧制前后含银铜合金和未轧制纯铜与菌悬液接触不同时间的菌落数和抗菌率

Table 1 Number of bacteria and antibacterial rate of silver-containing copper alloy before and after rolling with different deformation and unrolled pure copper after contact with bacterial suspension for different times

| 试样             | 菌落数/(cfu·mL <sup>-1</sup> ) |                      | 抗菌率/% |       |
|----------------|-----------------------------|----------------------|-------|-------|
|                | 6 h                         | 12 h                 | 6 h   | 12 h  |
| 轧制前含银铜合金       | 5.41×10 <sup>4</sup>        | 1.62×10 <sup>4</sup> | 93.5  | 97.8  |
| 30%变形量轧制后含银铜合金 | 5.00×10 <sup>3</sup>        | <10                  | 99.4  | >99.9 |
| 50%变形量轧制后含银铜合金 | 1.00×10 <sup>3</sup>        | <10                  | 99.8  | >99.9 |
| 70%变形量轧制后含银铜合金 | <10                         | <10                  | >99.9 | >99.9 |
| 未轧制纯铜          | 8.36×10 <sup>5</sup>        | 7.62×10 <sup>5</sup> | 0     | 0     |

抑制/杀灭作用需要一定时间。

由表 2 可知,第二次抗菌试验及经过无菌蒸馏水冲洗再进行抗菌试验的经 70%变形量轧制的含银铜合金的抗菌率较前一次试验低,而经砂纸打磨后,含银铜合金的抗菌率仍超过 99.9%。合金表面状态对其抗菌性能有较大影响,第一次抗菌试验结束后,未对表面进行处理,细菌残骸、代谢产物等会残留在合金表面,阻碍表面纳米银颗粒与大肠杆菌作用,降低合金的抗菌性能<sup>[15]</sup>。经过第二次无菌蒸馏水冲洗后含银铜合金第三次抗菌试验后的抗菌率低于第一次无菌蒸馏水冲洗+第二次抗菌试验后,这可能是因为含银铜合金与大肠杆菌接触后,表面会形成生物膜,且随着接触时间以及接触次数的增加,生物膜密度增大,影响纳米银颗粒与大肠杆菌作用概率,降低合金的抗菌性能<sup>[16-17]</sup>。砂纸打磨后合

金表面的生物膜等残留物被清除干净,表面恢复到试验前的状态,因此抗菌率仍大于 99.9%。

表 2 不同方法处理后经 70%变形量轧制的含银铜合金的抗菌率

Table 2 Antimicrobial rates of silver-containing copper alloy with 70% deformation rolling after different process treatment

| 方法                                | 抗菌率/% |
|-----------------------------------|-------|
| 第二次抗菌试验                           | 96.9  |
| 第一次蒸馏水冲洗+第二次抗菌试验                  | 98.2  |
| 第一次蒸馏水冲洗+第二次抗菌试验+第二次蒸馏水冲洗+第三次抗菌试验 | 96.3  |
| 第一次打磨+第二次抗菌试验                     | >99.9 |
| 第一次打磨+第二次抗菌试验+第二次打磨+第三次抗菌试验       | >99.9 |

### 3 结 论

(1) 轧制后含银铜合金的晶粒尺寸随轧制变形量的增加而减小,轧制变形量为 70% 时平均晶粒尺寸由未轧制的 143  $\mu\text{m}$  减小至 1.4  $\mu\text{m}$ ,变形孪晶减少至基本消失;含银铜合金中存在纳米银颗粒,且在晶界处位错墙、位错缠结等缺陷密度较大区域偏聚,轧制后分布更加均匀。

(2) 轧制有利于提高含银铜合金的抗菌性能,且变形量越大,抗菌性能越好,70% 变形量轧制后含银铜合金与大肠杆菌悬液接触 6 h 时的抗菌率超过 99.9%,抗菌效果优异,这与提高轧制变形量可增加合金中的缺陷数量和晶界密度,促进了纳米银颗粒的弥散分布有关。含银铜合金表面状态对抗菌性能有较大影响,抗菌试验后表面未经处理或仅用无菌蒸馏水冲洗时,含银铜合金的抗菌效果降低,而经表面打磨后抗菌率仍在 99.9% 以上。

#### 参考文献:

- [1] 胡号旗,许赅,杨丽景,等. 高强高导铜铬锆合金的最新研究进展[J]. 材料导报,2018,32(3):453-460.  
HU H Q, XU C, YANG L J, et al. Recent advances in the research of high-strength and high-conductivity CuCrZr alloy [J]. Materials Review, 2018, 32(3): 453-460.
- [2] 宋克兴,周延军,米绪军,等. 铜基丝线材制备和组织性能研究进展[J]. 中国有色金属学报,2020,30(12):2845-2874.  
SONG K X, ZHOU Y J, MI X J, et al. Preparation, microstructure and properties of copper based wire [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(12): 2845-2874.
- [3] 代雪琴,贾淑果,范俊玲,等. 高强高导铜合金的强化机理与研究热点[J]. 材料热处理学报,2021,42(10):18-26.  
DAI X Q, JIA S G, FAN J L, et al. Strengthening mechanism and research focus of high strength and high conductivity copper alloy [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2021, 42(10): 18-26.
- [4] 文姗,常丽丽,尚兴军,等. 铜银合金导线的显微组织与性能[J]. 中国有色金属学报,2015,25(6):1655-1661.  
WEN S, CHANG L L, SHANG X J, et al. Microstructure and properties of Cu-Ag alloy wire [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(6): 1655-1661.
- [5] 李晓瑜,陈昭,刘志林,等. 含银 H70 铸态黄铜合金组织及性能[J]. 有色金属科学与工程,2019,10(6):55-60.  
LI X Y, CHEN Z, LIU Z L, et al. Structure and properties of H70 silver-containing cast brass alloy [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2019, 10(6): 55-60.
- [6] SAKAI Y, SCHNEIDER-MUNTAU H J. Ultra-high strength, high conductivity Cu-Ag alloy wires [J]. Acta Materialia, 1997, 45(3): 1017-1023.
- [7] ZHU X F, XIAO Z, AN J H, et al. Microstructure and properties of Cu-Ag alloy prepared by continuously directional solidification [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 883: 160769.
- [8] 向红亮,郭培培,刘东. 含 Ag 抗菌双相不锈钢组织及抗菌性能研究[J]. 金属学报,2014,50(10):1210-1216.  
XIANG H L, GUO P P, LIU D. Microstructure and antibacterial properties of Ag-bearing duplex stainless steel [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2014, 50(10): 1210-1216.
- [9] 陈学情,蒋家璇,任志鸿,等. 纳米银的抗菌特性及对多重耐药菌株的抗菌作用[J]. 微生物学报,2017,57(4):539-549.  
CHEN X Q, JIANG J X, REN Z H, et al. Antibacterial activity of silver nanoparticles against multiple drug resistant strains [J]. Acta Microbiologica Sinica, 2017, 57(4): 539-549.
- [10] 师瑛,张莹莹,刘峰,等. 面心立方金属晶界工程技术的研究进展[J]. 热加工工艺,2020,49(16):32-36.  
SHI Y, ZHANG Y Y, LIU F, et al. Research progress of grain boundary engineering technology for face-centered cubic metals [J]. Hot Working Technology, 2020, 49(16): 32-36.
- [11] 杨钢,孙利军,张丽娜,等. 变形孪晶的消失与退火孪晶的形成机制[J]. 钢铁研究学报,2009,21(2):39-43.  
YANG G, SUN L J, ZHANG L N, et al. Annihilation of deformation twins and formation of annealing twins [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2009, 21(2): 39-43.
- [12] LIU Q, HANSEN N. Deformation microstructure and orientation of f. c. c. crystals [J]. Physica Status Solidi, 1995, 149(1): 187-199.
- [13] 于庆波,孙莹,杨根喜,等. 冷变形铝合金再结晶热效应及其机理[J]. 材料热处理学报,2013,34(9):42-46.  
YU Q B, SUN Y, YANG G X, et al. Thermal effect on recrystallization of cold-deformed aluminium alloy and its mechanisms [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2013, 34(9): 42-46.
- [14] ZUO X W, ZHAO C C, ZHANG L, et al. Microstructure and properties of Cu-6wt% Ag composite thermomechanical-processed after directionally solidifying with magnetic field [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 676: 46-53.
- [15] LEE D, COHEN R E, RUBNER M F. Antibacterial properties of Ag nanoparticle loaded multilayers and formation of magnetically directed antibacterial microparticles [J]. Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2005, 21(21): 9651-9659.
- [16] ARAÚJO E A, ANDRADE N J, DA SILVA L H M, et al. Antimicrobial effects of silver nanoparticles against bacterial cells adhered to stainless steel surfaces [J]. Journal of Food Protection, 2012, 75(4): 701-705.
- [17] CHEN R S, NI H W, ZHANG H S, et al. A preliminary study on antibacterial mechanisms of silver ions implanted stainless steel [J]. Vacuum, 2013, 89: 249-253.