

Ag 的掺入对 MTa_2O_5 多层复合涂层的微观结构、耐蚀性和抗菌性能的影响

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2019.06.005

王 易¹ 丁泽良¹

周 泉¹ 张海波¹

汤迎红¹ 吴发展²

1. 湖南工业大学

机械工程学院

湖南 株洲 412007

2. 株洲丰科林业装备

科技有限责任公司

湖南 株洲 412007

摘 要: 采用磁控溅射技术在 Ti6Al4V 合金表面制备了含 Ag 和不含 Ag 的 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ 多层复合涂层 (分别用 Ag- MTa_2O_5 和 MTa_2O_5 表示), 通过 SEM、XRD、EDS、纳米压痕仪、电化学工作站和平板计数法, 对涂层试样进行表征与检测。研究表明, Ag 的掺杂对 MTa_2O_5 多层涂层的结构和性能有重要影响。与 MTa_2O_5 涂层相比, Ag- MTa_2O_5 涂层表面的晶粒变粗、致密度降低、机械性能和耐腐蚀性能略有下降; 但 Ag- MTa_2O_5 涂层的抗菌率为 100%, 显示出优异的抗菌性能。

关键词: 银; 五氧化二钽; Ti6Al4V 合金; 磁控溅射

中图分类号: TB33

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2019)06-0031-07

引文格式: 王 易, 丁泽良, 周 泉, 等. Ag 的掺入对 MTa_2O_5 多层复合涂层的微观结构、耐蚀性和抗菌性能的影响 [J]. 包装学报, 2019, 11(6): 31-37.

1 研究背景

Ti6Al4V 钛合金具有良好的耐腐蚀性能、机械性能和生物相容性, 是当前牙科、骨科等领域植入材料的研究热点^[1-4]。但是, 服役期间的 Ti6Al4V 钛合金会被体液腐蚀并溶出有毒、副作用的铝, 钒等金属离子^[5], 从而引起宿主产生局部免疫功能障碍、炎症和毒性反应等问题, 严重时还会导致植入失败^[6-7]。另外, 在手术过程中, 细菌会粘附在植入体表面, 繁殖并形成生物膜, 造成术后感染^[8-10]。因此, 提高 Ti6Al4V 钛合金的耐腐蚀性能和抗菌性能, 使其达到临床应用的指标要求, 是 Ti6Al4V 钛合金植入材料急需攻克的难题。

Ta_2O_5 涂层因具备良好的耐腐蚀、耐磨损和生

物相容性等特点, 近年来倍受人们的关注^[3, 11-12]。目前, 制备 Ta_2O_5 涂层的主要方法有磁控溅射^[13]、激光熔覆^[14]、溶胶-凝胶^[15]、电子束蒸发^[16]等。其中采用射频溅射陶瓷靶材制备的 Ta_2O_5 涂层具有纯度高、结构致密、粒径均匀、结合性能好等特点, 被广泛应用于军事、医疗、工业等行业^[17-19]。银是一类抗菌活性强、抗菌谱广的无机金属抗菌剂, 对革兰氏阳性和革兰氏阴性细菌均有强大的杀菌效果, 是治疗术后细菌感染的有效抗菌剂之一^[20]。

为改善医用植入材料 Ti6Al4V 钛合金的耐腐和抗菌性能, 本文采用磁控溅射技术在 Ti6Al4V 基底上沉积了 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ 多层复合涂层和含银的多层复合涂层 Ag- $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$, 分别用 MTa_2O_5 和 Ag- MTa_2O_5 表示。其中 Ti、 TiO_2

收稿日期: 2019-09-12

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (2019JJ60059)

作者简介: 王 易 (1995-), 男, 湖南攸县人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为生物涂层材料,

E-mail: 2990259734@qq.com

通信作者: 丁泽良 (1966-), 男, 湖南攸县人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事表面涂层与特种加工等方面的教学与研究, E-mail: 10176@hut.edu.cn

和 Ta_2O_5 - TiO_2 为中间过渡层, 用于提高 Ta_2O_5 涂层与 Ti6Al4V 基体之间的结合强度, Ta_2O_5 和 $\text{Ag-Ta}_2\text{O}_5$ 为功能层, 分别起耐腐和抗菌作用。利用扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM)、X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 和能谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS) 对涂层进行表征, 通过纳米压痕仪、电化学工作站和平板计数法对涂层的力学性能、耐腐和抗菌性能进行检测, 以期对医用 Ti6Al4V 钛合金表面改性涂层的开发提供参考。

2 实验部分

2.1 实验材料与设备

2.1.1 实验材料

Ti6Al4V 钛合金, 厚度 0.8 mm, 宝鸡钛业股份有限公司生产; 无水乙醇, 江苏吴江市仁和化工有限公司生产; 丙酮, 东莞市中联化工有限公司生产; 模拟体液 (simulate body fluid, SBF) 和 NaCl , 国药集团化学试剂有限公司生产; 营养琼脂, 广东环凯微生物科技有限公司生产; 金黄色葡萄球菌 (*staphylococcus aureus*, *S.aureus*), ATCC6538, 广州工业微生物检测中心提供; Ta_2O_5 、 Ti 和 Ag 靶材, 北京中诺新材有限公司生产, 纯度 99.99%, 尺寸 $\Phi 75 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 。

2.1.2 实验设备

1) 涂层制备设备

JCP-450 型高真空磁控溅射镀膜机, 北京泰科诺科技有限公司生产; KQ2200DE 型超声波清洗机, 昆山市超声仪器有限公司生产; ZKT-6050 型真空干燥箱, 上海和呈仪器制造责任有限公司生产。

2) 涂层表征设备

Helios Nanolab G3 UC 型扫描电子显微镜, 美国赛默飞世尔科技公司生产; Team Octane Plus 型能谱仪, 美国阿美特克公司生产; EscaLab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪, 美国赛默飞世尔科技公司生产。

3) 涂层性能检测设备

MFT-4000 型多功能材料表面性能试验仪, 中国科学院兰州化学物理研究所生产; KH-7700 型超景深数字显微镜, 日本 HIROX 公司生产; Micro-Combi 型纳米硬度测试仪, CSM 公司生产; JC20001 型接触角测量仪, 上海中晨数字技术设备有限公司生产; SP-15/20A 型多通道电化学工作站, 法国 Bio-Logic 公司生产; 生物安全柜, 苏州安泰空气技术有

限公司生产; 全温振荡培养箱, 杭州硕联仪器有限公司生产; 电子比浊仪, 美国 bioMerieux 公司生产; 可调速涡旋混匀器, 南京畅翔仪器设备责任有限公司生产; 立式自动压力蒸汽灭菌器, 致微 (厦门) 仪器有限公司生产。

2.2 涂层的制备

在沉积涂层之前, 采用 240 至 2000 目的 SiC 砂纸对 Ti6Al4V 基底进行打磨, 并通过金刚石研磨膏和氧化铝抛光液精抛试样 15 min; 再利用丙酮和无水乙醇分别超声清洗试样 10 min, 真空烘干后装入磁控溅射镀膜机; 然后通过离子溅射 Ti6Al4V 基底和靶材, 去除表面异物。

多层复合涂层中膜层的沉积顺序是: Ti 薄膜 $\rightarrow \text{TiO}_2$ 薄膜 $\rightarrow \text{Ta}_2\text{O}_5$ - TiO_2 薄膜 $\rightarrow \text{Ta}_2\text{O}_5$ 薄膜 $\rightarrow \text{Ag-Ta}_2\text{O}_5$ 薄膜。沉积 $\text{Ag-Ta}_2\text{O}_5$ 复合薄膜时, 设定 Ag 靶的溅射功率为 0 W 和 80 W, 分别对应 MTa_2O_5 试样和 $\text{Ag-MTa}_2\text{O}_5$ 试样。制备涂层时, Ti 和 Ag 采用直流溅射沉积, TiO_2 采用直流反应溅射沉积, Ta_2O_5 采用射频溅射沉积, 其中 Ti 、 TiO_2 和 Ta_2O_5 的溅射功率均为 200 W, 其他制备参数如表 1 所示。

表 1 涂层的制备参数

Table 1 Coating preparation parameters

涂层材料	溅射时间 /min	气体流量 / ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	
		Ar	O_2
Ti	8	20	
TiO_2	8	16	4
Ta_2O_5 - TiO_2	8	20	5
Ta_2O_5	105	20	
$\text{Ag-Ta}_2\text{O}_5$	15	20	

2.3 涂层的表征与检测

1) 采用双束电子显微镜、能谱仪和 X 射线光电子能谱分别检测涂层表面的微观形貌、元素含量和元素化学态。

2) 利用纳米压痕仪测试涂层的硬度和弹性模量。测试时, 选用玻氏 (Berkovich) 金刚石压头, 载荷范围为 0~10 mN, 加载速率为 10 mN/s。

3) 采用 SP-15/20A 型电化学工作站, 检测试样在 SBF 中的腐蚀性能。该工作站具有标准的三电极系统, 实验时将饱和 Ag/AgCl 作为参比电极, Pt 片作为辅助电极, 试样作为工作电极。试验参数为: 电位范围 -2.0~1.0 V, 扫描速率 1 mV/s, 测试时间 120 min。

4) 采用平板计数法评估涂层对金黄色葡萄球菌的抗菌性能。实验时, 先将试样放入 15 mL 无菌玻璃管中, 再向其中注入 10^7 CFU/mL 的细菌悬浮液 4 mL, 密封后在 37 °C 环境下培育, 24 h 后取出试样, 震荡玻璃管 30 s 以混匀细菌液。之后, 从玻璃管中取出 100 μL 的细菌液, 均匀涂在琼脂平板上, 放入 37 °C 震荡培养箱内孵育 24 h。最后, 采用自动菌落成像分析系统对琼脂平板进行拍照并统计活细菌数量。

3 结果与讨论

3.1 涂层的物相及化学成分

图 1 为 Ti6Al4V 钛合金和涂层试样的 XRD 谱图。由图可知, MTa_2O_5 和 $\text{Ag-MTa}_2\text{O}_5$ 涂层试样的 XRD 图谱中均没有出现 Ta_2O_5 的特征峰, 表明涂层中的 Ta_2O_5 属于非晶结构^[21]。非晶结构的出现与低沉积温度和小溅射功率等因素有关^[22-23]。T. J. Bright 等^[24]研究发现, 在退火温度为 700 °C 时, 室温下沉积的 Ta_2O_5 薄膜开始结晶。 $\text{Ag-MTa}_2\text{O}_5$ 涂层的 XRD 谱图在 38.10° 和 44.36° 位置存在 2 个较弱的衍射峰, 根据 87-0719 PDF 卡片查得, 它们分别属于 $\text{Ag}(111)$ 和 $\text{Ag}(200)$ 晶面。另外, Ti 的衍射峰出现在涂层的 XRD 谱图中, 这可能是由于涂层的多孔结构和涂层的厚度较薄, Ti 从中间层和基底扩散到涂层表面。

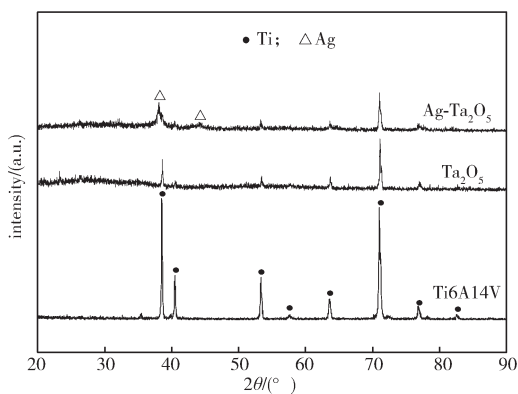
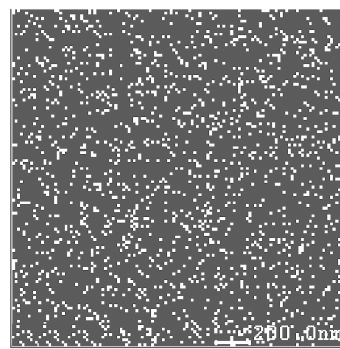


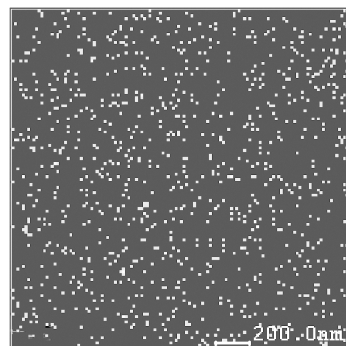
图 1 未涂层和涂层 Ti6Al4V 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of uncoated and coated Ti6Al4V

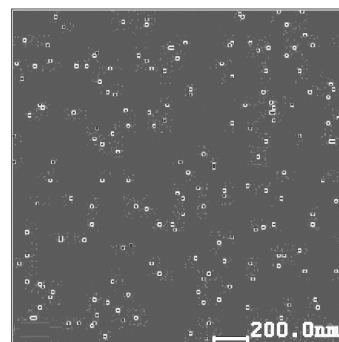
图 2 为 $\text{Ag-MTa}_2\text{O}_5$ 多层涂层表面的 EDS 分析结果。由图可知, Ta、Ag 和 O 均匀地分布在涂层中, 表明银元素已经被掺入 Ta_2O_5 膜层。 $\text{Ag-MTa}_2\text{O}_5$ 膜层中 O, Ta 和 Ag 的质量分数分别为 2.21%、28.64% 和 69.15% (图 2d)。涂层中元素的含量主要与溅射功率、氧气流速和氧气与氩气的比例等制备参数有关。



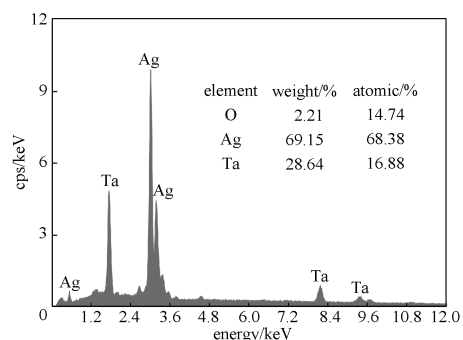
a) Ag 元素映射图



b) Ta 元素映射图



c) O 元素映射图



d) 元素含量

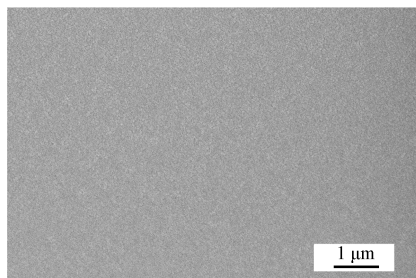
图 2 $\text{Ag-MTa}_2\text{O}_5$ 涂层表面 EDS 检测结果

Fig. 2 EDS detection results of the $\text{Ag-MTa}_2\text{O}_5$ coating surface

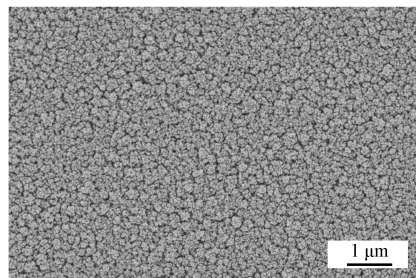
3.2 涂层表面的微观形貌

图 3 为涂层试样表面的 SEM 照片。 MTa_2O_5 涂层

的表面平整,晶粒较小,大小均匀(图 3a)。相比之下,Ag-MTa₂O₅ 涂层表面的晶粒(图 3b)较粗且大小不一(10~100 nm),晶界缝隙较大,致密度不如 Ta₂O₅ 涂层。通常涂层中掺杂元素的含量较小时,可以增加涂层的致密性并降低表面粗糙度,但是高的掺杂量会降低致密度并增加表面粗糙度^[25]。由图 2d 可以看出,Ag-MTa₂O₅ 涂层中 Ag 的含量较高,其质量分数为 69.15%,因此,相对于 MTa₂O₅ 涂层,Ag-MTa₂O₅ 涂层的粗糙度增加、致密性下降。



a) MTa₂O₅



b) Ag-MTa₂O₅

图 3 涂层试样表面的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of the surface of coated samples

3.3 涂层的机械性能

通过纳米压痕仪可以获得试样的载荷-位移曲线,再利用 Oliver-Pharr 法从曲线上获得试样的表面硬度、弹性模量等参数,如表 2 所示。

表 2 涂层试样的机械性能

Table 2 Mechanical properties of coated samples

涂层试样	最大压痕深度 /nm	弹性模量 E/GPa	硬度 H/GPa	(H ³ /E ²) / GPa
MTa ₂ O ₅	268.4	118.3	1.56	2.7 × 10 ⁻⁴
Ag-MTa ₂ O ₅	278.4	102.1	1.13	1.4 × 10 ⁻⁴

由 2 表可知,与 MTa₂O₅ 试样相比,掺入 Ag 的 Ag-MTa₂O₅ 试样压入深度由 268.4 nm 增大到 278.4 nm,但表面硬度和弹性模量有所下降,这是由于软银团簇造成的^[26]。H³/E² 代表涂层抵抗钝性和刚性接触的局部塑性变形能力,常用于预测材料的磨损性能^[3]。Ag-MTa₂O₅ 的 H³/E² 数值为 1.4 × 10⁻⁴,较 MTa₂O₅

涂层减小 1.3 × 10⁻⁴,降幅为 48%。上述结果说明,MTa₂O₅ 涂层中掺入 Ag 之后,会降低涂层的机械性能。

3.4 涂层的耐腐蚀性能

图 4 为试样在模拟体液中的电化学动态极化曲线,表 3 为利用塔菲尔外推法由图 4 得到的腐蚀电位(E_{corr})和腐蚀电流密度(I_{corr})。

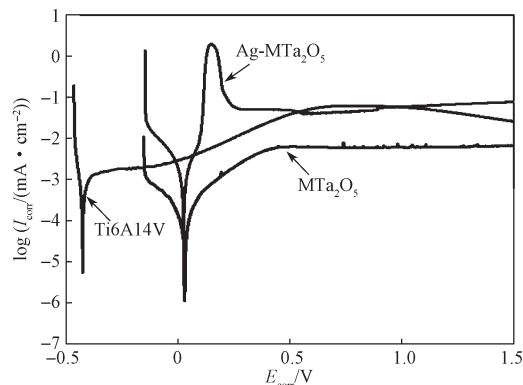


图 4 试样在模拟体液中的动态极化曲线图

Fig. 4 Potentiodynamic polarization curves of coated specimens and Ti6Al4V

表 3 试样的腐蚀参数

Table 3 Corrosion parameters of samples

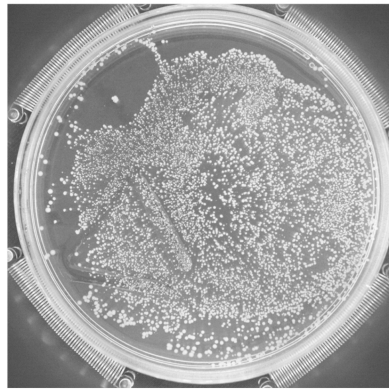
试样	E _{corr} /V (vs. Ag/AgCl)	I _{corr} / (μA·cm ⁻²)
Ti6Al4V	-0.420	1.07
MTa ₂ O ₅	0.030	0.30
Ag-MTa ₂ O ₅	0.026	2.98

由表 3 可知,Ti6Al4V 合金的 E_{corr} 为 -0.420 V,涂层试样的 E_{corr} 向正向偏移,MTa₂O₅ 和 Ag-MTa₂O₅ 试样的 E_{corr} 分别为 0.030 V 和 0.026 V。Ti6Al4V 合金的 I_{corr} 为 1.07 μA/cm²,MTa₂O₅ 涂层试样的 I_{corr} 则降为 0.30 μA/cm²,但 Ag-MTa₂O₅ 涂层试样的 I_{corr} 增大为 2.98 μA/cm²。腐蚀电位越高、腐蚀电流密度越小,材料的耐腐蚀性能越强^[3]。以上结果说明,MTa₂O₅ 涂层对 Ti6Al4V 合金具有良好的抗腐蚀保护作用,而 Ag 的掺入则会降低 Ta₂O₅ 涂层的抗腐蚀性能。MTa₂O₅ 试样耐腐蚀性能的增加源于 MTa₂O₅ 涂层的高稳定化学性质,而 Ag-MTa₂O₅ 试样耐腐蚀性能的下降,是因为涂层中的 Ag 容易被氧化并向溶液中释放 Ag⁺ 所致。由于 Ag-MTa₂O₅ 涂层试样中掺入 Ag 的膜层(最外层)厚度很小,Ag⁺ 的释放对试样的抗腐蚀性能的影响非常有限。

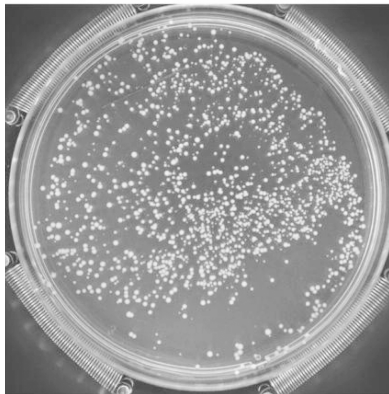
3.5 涂层的抗菌性能

将试样与金黄色葡萄球菌菌液共同培养 24 h,再在琼脂平板表面、37 °C 环境下培养 24 h,然后观察

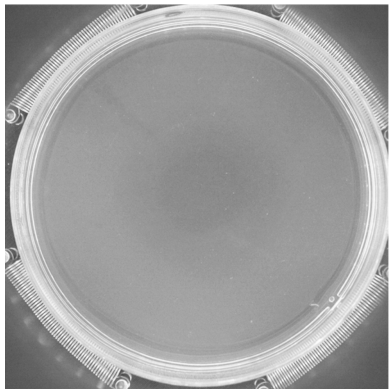
菌落形貌并检测活细菌数量。图 5 为不同试样的金黄色葡萄球菌菌落形貌。



a) Ti6Al4V



b) MTa_2O_5



c) Ag- MTa_2O_5

图 5 不同试样的细菌菌落照片

Fig. 5 Colonies images of different samples

由图 5 可以看出, 菌落数量最多的是抛光 Ti6Al4V 钛合金 (见图 5a), 其次是 MTa_2O_5 试样, 而经 Ag- MTa_2O_5 试样培植后的细菌菌落为 0。所得结果表明, 与 Ti6Al4V 合金相比, MTa_2O_5 试样具有一定的杀菌能力, Ag- MTa_2O_5 试样的抗菌率达到 100%, 显示出极佳的抗菌性能。

含 Ag 涂层的抗菌活性与涂层表面释放的银离子有关^[27]。当涂层暴露于细菌溶液时, 银离子从涂层表面溶解并扩散到细菌溶液中^[28]。这些银离子会吸附在细菌的细胞壁上, 破坏细菌细胞壁结构, 导致其死亡^[29]。其次, 银离子还会与细菌内部的 DNA 结合而抑制细菌增殖^[29]。另外, 银离子产生的活性氧会抑制细菌氧化酶的生成, 并通过线粒体诱导细胞凋亡^[30]。 Ta_2O_5 试样的抗菌活性与其非晶结构^[31]和 Ta^{5+} 离子的释放有关^[32]。目前, 关于 Ta_2O_5 抗菌机理的报道较少, 需要进一步开展详细研究。

4 结语

本文采用磁控溅射技术在 Ti6Al4V 合金表面制备了含 Ag 和不含 Ag 的 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ 多层复合涂层, 研究了 Ag 的掺入对涂层的微观形貌、物相成分、耐蚀性能和抗菌活性的影响。结果表明, Ag- MTa_2O_5 涂层中的 Ta_2O_5 呈非晶结构, Ag 有微量结晶; Ag 的掺入增大了 MTa_2O_5 涂层的表面粗糙度, 具有优异的抗菌性能, 但同时也造成涂层的耐腐蚀性能略有下降。本研究结果可为医用植入材料 Ti6Al4V 合金表面多功能涂层的开发提供参考, 但材料制备参数的优化和生物相容性等研究工作有待进一步开展。

参考文献:

- [1] RAHMATI B, ZALNEZHAD E, SARHAN A A D, et al. Enhancing the Adhesion Strength of Tantalum Oxide Ceramic Thin Film Coating on Biomedical Ti-6Al-4V Alloy by Thermal Surface Treatment[J]. Ceramics International, 2015, 41(10): 13055-13063.
- [2] MARKHOFF J, KROGULL M, SCHULZE C, et al. Biocompatibility and Inflammatory Potential of Titanium Alloys Cultivated with Human Osteoblasts, Fibroblasts and Macrophages[J]. Materials, 2017, 10(1): 52.
- [3] HU W, XU J, LU X L, et al. Corrosion and Wear Behaviours of a Reactive-Sputter-Deposited Ta_2O_5 Nanoceramic Coating[J]. Applied Surface Science, 2016, 368: 177-190.
- [4] DING Z Y, HE Q G, DING Z L, et al. Fabrication and Performance of ZnO Doped Tantalum Oxide Multilayer Composite Coatings on Ti6Al4V for Orthopedic Application[J]. Nanomaterials, 2019, 9(5): 685.
- [5] RAJ V, MUMJITHA M S. Fabrication of Biopolymers

- Reinforced TNT/HA Coatings on Ti: Evaluation of Its Corrosion Resistance and Biocompatibility[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 153: 1–11.
- [6] HE Q G, LIU J, LIANG J, et al. Towards Improvements for Penetrating the Blood-Brain Barrier: Recent Progress from a Material and Pharmaceutical Perspective[J]. *Cells*, 2018, 7(4): 24.
- [7] AU A, HA J, HERNANDEZ M, et al. Nickel and Vanadium Metal Ions Induce Apoptosis of T-Lymphocyte Jurkat Cells[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2006, 79(3): 512–521.
- [8] CAO H L, LIU X Y, MENG F H, et al. Biological Actions of Silver Nanoparticles Embedded in Titanium Controlled by Micro-Galvanic Effects[J]. *Biomaterials*, 2011, 32(3): 693–705.
- [9] COSTERTON J W, STEWART P S, GREENBERG E P. Bacterial Biofilms: A Common Cause of Persistent Infections[J]. *Science*, 1999, 284(5418): 1318–1322.
- [10] GHOSH R, SWART O, WESTGATE S, et al. Antibacterial Copper-Hydroxyapatite Composite Coatings Via Electrochemical Synthesis[J]. *Langmuir*, 2019, 35(17): 5957–5966.
- [11] XU J, HU W, XIE Z H, et al. Reactive-Sputter-Deposited β -Ta₂O₅ and TaON Nanoceramic Coatings on Ti-6Al-4V Alloy Against Wear and Corrosion Damage[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 296: 171–184.
- [12] XU J, BAO X K, FU T, et al. In Vitro Biocompatibility of a Nanocrystalline β -Ta₂O₅ Coating for Orthopaedic Implants[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(5): 4660–4675.
- [13] ALIAS R, MAHMOODIAN R, RIZWAN M, et al. Study the Effect of Thermal Annealing on Adhesion Strength of Silver-Tantalum Oxide Thin Film Deposited by Reactive Magnetron Sputtering[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2019, 33(15): 1626–1643.
- [14] ZHU H B, LIN X C, HAO M M, et al. Design and Optimization of the Combination Film in 10 kW Diode Laser Cladding Source[J]. *Proceedings of SPIE-the International Society for Optical Engineering*, 2015, 9621: 962110K-1/10.
- [15] SARKER J C, VASAN R, MAKABLEH Y F, et al. Enhanced Performance of Surface Modified InAs Quantum Dots Solar Cell by a Sol-Gel Grown Tantalum Pentoxide Antireflection Coating[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 127: 58–62.
- [16] DONKOV N, MATEEV E, SAFONOV V, et al. Comparative Analysis of Electrophysical Properties of Ceramic Tantalum Pentoxide Coatings, Deposited by Electron Beam Evaporation and Magnetron Sputtering Methods[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2014, 558: 012036.
- [17] SHI J Z, CHEN C Z, YU H J, et al. Application of Magnetron Sputtering for Producing Bioactive Ceramic Coatings on Implant Materials[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2008, 31(6): 877–884.
- [18] KAMIYA T, MIYAZAKI Y, AKAO Y. Single-Crystal Thin-Film Growth of LiNbO₃ for Electrooptic Modulator by RF Sputtering Method and Its Properties[J]. *Electrical Engineering in Japan*, 1979, 99(6): 1–9.
- [19] TAN S Y, ZHANG X H, WU X J, et al. Comparison of Chromium Nitride Coatings Deposited by DC and RF Magnetron Sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(7): 2116–2120.
- [20] MAKAROVSKY D, FADEEV L, SALAM B B, et al. Silver Nanoparticles Complexed with Bovine Submaxillary Mucin Possess Strong Antibacterial Activity and Protect Against Seedling Infection[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2017, 84(4). doi:10.1128/aem.02212–17.
- [21] WU S J J, HOUNG B, HUANG B S. Effect of Growth and Annealing Temperatures on Crystallization of Tantalum Pentoxide Thin Film Prepared by RF Magnetron Sputtering Method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 475(1/2): 488–493.
- [22] MAIDUL HAQUE S, SAGDEO P R, SHINDE D D, et al. Extended X-Ray Absorption Fine Structure Measurements on Asymmetric Bipolar Pulse Direct Current Magnetron Sputtered Ta₂O₅ Thin Films[J]. *Applied Optics*, 2015, 54(22): 6744–6751.
- [23] CHEN H X, DING J J, SHI F, et al. Optical Properties of Ti-Doped ZnO Films Synthesized Via Magnetron Sputtering[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 534: 59–63.
- [24] BRIGHT T J, WATJEN J I, ZHANG Z M, et al. Infrared Optical Properties of Amorphous and Nanocrystalline Ta₂O₅ Thin Films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(8): 083515.
- [25] CHENG Y L, CAO L, HE G, et al. Preparation, Micro-structure and Photoelectrical Properties of Tantalum-Doped Zinc Oxide Transparent Conducting Films[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 608: 85–89.
- [26] MANNINEN N K, RIBEIRO F, ESCUDEIRO A, et al. Influence of Ag Content on Mechanical and Tribological Behavior of DLC Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 232: 440–446.

- [27] QUIRÓS J, BORGES J P, BOLTES K, et al. Antimicrobial Electrospun Silver-, Copper- and Zinc-Doped Polyvinylpyrrolidone Nanofibers[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 299: 298–305.
- [28] HUANG H L, CHANG Y Y, CHEN H, et al. Antibacterial Properties and Cytocompatibility of Tantalum Oxide Coatings with Different Silver Content[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2014, 32(2): 02B117.
- [29] GOH Y, ALSHEMARY A Z, AKRAM M, et al. Bioactive Glass: An In-Vitro Comparative Study of Doping with Nanoscale Copper and Silver Particles[J]. *International Journal of Applied Glass Science*, 2014, 5(3): 255–266.
- [30] ROGUSKA A, BELCARZ A, ZALEWSKA J, et al. Metal TiO_2 Nanotube Layers for the Treatment of Dental Implant Infections[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(20): 17089–17099.
- [31] CHANG Y Y, HUANG H L, CHEN H J, et al. Antibacterial Properties and Cytocompatibility of Tantalum Oxide Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 259: 193–198.
- [32] ALIREZA M, AZADEH J. Synthesis and Characterization of High Purity Ta_2O_5 Nanoparticles by Laser Ablation and Its Antibacterial Properties[J]. *Optics & Laser Technology*, 2019, 111: 89–94.

(责任编辑: 邓光辉)

Effects of Ag Incorporation on Microstructure, Corrosion Resistance and Antibacterial Property of MTa_2O_5 Multilayer Composite Coatings

WANG Yi¹, DING Zeliang¹, ZHOU Quan¹, ZHANG Haibo¹, TANG Yinghong¹, WU Fazhan²

(1. College of Mechanical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. Zhuzhou Fengke Forestry Equipment & Technology Co., Ltd., Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ multilayer composite coating doped or undoped with Ag was developed on the surface of Ti6Al4V alloy by magnetron sputtering (denoted as Ag- MTa_2O_5 and MTa_2O_5). The coating samples were characterized and detected by SEM, XRD, EDS, nano-indentation instrument, electrochemical workstation and plate counting method. The results showed that the doping of Ag played an important role in the structure and properties of the MTa_2O_5 multilayer coating. Compared with the MTa_2O_5 coating, Ag- MTa_2O_5 coating exhibited larger grain, lower density, slightly lower mechanical properties and corrosion resistance, while showing excellent antibacterial property with an antibacterial rate of 100%.

Keywords: Ag; Ta_2O_5 ; Ti6Al4V alloy; magnetron sputtering