

含 Cu 抗菌不锈钢的工艺与耐蚀性能*

杨柯 董加胜 陈四红 吕曼祺

(中国科学院金属研究所 沈阳 110016)

摘要 与普通 0Cr17 铁素体不锈钢和 0Cr18Ni9 奥氏体不锈钢相比, 含铜铁素体和奥氏体抗菌不锈钢均具有良好的冷热加工性能和焊接性能. 通过提高浇铸温度, 抗菌不锈钢能保持良好的铸造性能. 奥氏体抗菌不锈钢的抗应力腐蚀性能比 0Cr18Ni9 不锈钢有很大的提高, 而铁素体抗菌不锈钢比 0Cr17 有明显的下降. 与相应的普通不锈钢相比, 两种类型抗菌不锈钢的耐点蚀性能均略有下降.

关键词 金属材料, 抗菌不锈钢, 工艺性能, 耐蚀性能

分类号 TG142, TG172

文章编号 1005-3093(2006)05-0523-05

The craftwork performance and resistance to corrosion of the Cu-containing antibacterial stainless steels

YANG Ke** DONG Jiasheng CHEN Sihong LU Manqi

(Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

* Supported by a Shenyang Science & Technology Fund (No.2000-00608)

Manuscript received August 31, 2005; in revised form March 23, 2006.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)23971628, E-mail:kyang@imr.ac.cn

ABSTRACT The Cu-containing ferritic and austenitic antibacterial stainless steels possess good cold/hot working and welding properties compared with the ordinary stainless steels 0Cr17 and 0Cr18Ni9. Their castability can be maintained by properly enhancing the casting temperature. The resistance to stress corrosion for the austenitic antibacterial steel is obviously improved, but evidently deteriorated for the ferritic antibacterial steel. The resistance to pitting corrosion is somewhat decreased for both the antibacterial stainless steels.

KEY WORDS metallic materials, antibacterial stainless steels, craftwork performance, resistance to corrosion

本文作者已经开发出具有抗菌功能的含 Cu 铁素体型和奥氏体型抗菌不锈钢, 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌等有强烈的杀灭作用^[1]. 日本首先报道了抗菌不锈钢的研制^[2~7], 但是没有详细的技术资料披露. 本文作者还报道了抗菌不锈钢中抗菌相的析出与结构演化、抗菌特性和相关机理以及它们在医疗卫生领域的可能应用等^[8~11]. 由于抗菌不锈钢是在普通不锈钢中添加适量的 Cu 并经过特殊的热处理得到的, 工艺性能和耐蚀性能对于其应用极为重要. 因此, 本文研究这两种类型抗菌不锈钢的工艺性能和耐蚀性能.

1 实验方法

采用 25 kg 真空感应炉制备实验用含 Cu 奥氏体和铁素体抗菌不锈钢, 并分别锻造成直径 15 mm 的棒材和轧制成厚度为 0.8 mm 的薄板. 用 0Cr17 和 0Cr18Ni9 分别作为铁素体和奥氏体不锈钢的对照材料. 抗菌不锈钢的化学成分分析结果如表 1 所示. 高温拉伸、高温压缩和冷加工性能测试样品均采用相关国标规定之尺寸.

在 Gleeble1500 热模拟试验机上进行高温拉伸和高温压缩实验, 测定高温抗拉强度和断面收缩率以及最大临界变形度(极限压缩率), 实验温度范围为 1173~1523 K, 温度间隔 50 K. 在高温拉伸实验中, 当试样温度升至 1523 K 时, 保温 10 min, 然后以 10 K/s 冷却速度降至 1173~1473 K 之间不同的拉伸实验温度, 以 0.1 mm/s 的速度加载拉伸, 测定材料

* 沈阳市科学技术基金 2000-00608 资助项目.

2005 年 8 月 31 日收到初稿; 2006 年 3 月 23 日收到修改稿.

本文联系人: 杨柯, 研究员

表 1 实验用抗菌不锈钢的化学成分 (wt%)

Table 1 Composition of antibacterial stainless steels, %

| Steels | C | Si | Mn | S | P | Ni | Cr | Cu |
|------------|-------|------|------|-------|-------|------|-------|------|
| Ferritic | 0.030 | 0.60 | 0.60 | 0.008 | 0.007 | — | 17.00 | 1.70 |
| Austenitic | 0.025 | 0.62 | 1.21 | 0.009 | 0.004 | 9.62 | 18.55 | 3.71 |

的抗拉强度 σ_b 和断面收缩率 ψ 。高温压缩实验的升温规程与拉伸实验相同, 以 0.5 mm/s 的变形速度进行单道次压缩, 采用逼近法得到实验数据, 绘制出热塑性图, 得到极限收缩率。温度控制误差为 ± 1 K, 整个实验由计算机自动控制完成。

冷加工性能测定在 INSTRON 高精度电子万能机械试验机上进行。金属薄板拉伸应变硬化指数 (n 值)、塑性应变比 (r 值) 和杯突深度 (IE 值) 的测定分别按照国家标准 GB5028-85、GB5207-85 和 GB4156-84 进行。夹头移动速度为 8 mm/min, 拉伸应变速率为 0.126/min。

采用本体焊接, 然后通过焊缝热裂倾向评价焊接性能, 通过铸件的机械性能评价其铸造性能。耐点蚀实验样品为 10 mm \times 10 mm \times 10 mm 的正立方体块, 在 20 倍显微镜下观察有无表面缺陷。然后将样品洗净、去脂, 再用环氧树脂涂封表面。测试前用金相预磨机逐级研磨, 并进行抛光。腐蚀溶液为 3.5% 的 NaCl 溶液, 温度为 308 K。实验前溶液经高纯氮气脱气处理 (10 min), 实验样品未经钝化处理。应力腐蚀实验按国家标准 GB/T17898-1999 进行, 即在沸腾氯化镁溶液中进行应力腐蚀测试。试样尺寸为 75 mm \times 10 mm \times 2 mm, 按照国标要求弯曲成 U 形, 并保证试样弯曲后无缺陷。氯化镁溶液沸点保持在 416 ± 1 K, 实验时的溶液量保证每个试样在 250 ml 以上。

2 结果与讨论

2.1 抗菌不锈钢的热加工性能

图 1 给出了抗拉强度 (σ_b)、断面收缩率 (ψ) (表 2) 和高温压缩极限压缩率 (表 3) 随着温度的变化趋势。

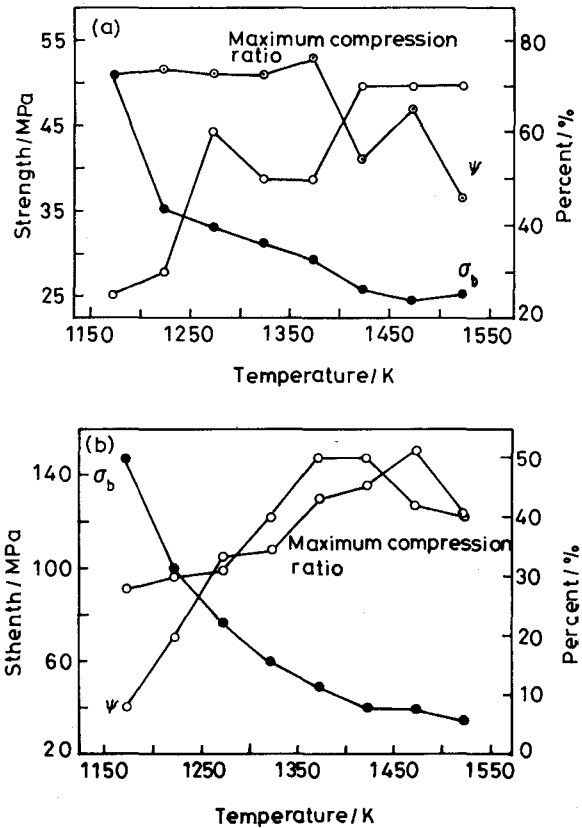


图 1 铁素体抗菌不锈钢和奥氏体抗菌不锈钢的 σ_b , ψ 和极限压缩率与试验温度的关系

Fig.1 σ_b , ψ and maximum compression ratio vs T of ferritic antibacterial stainless steel (a) and austenitic antibacterial stainless steel (b)

拉伸强度随温度的升高而迅速降低, 这与普通不锈钢的变化趋势一致 (图 1a)。在 1173~1323 K 的温

表 2 不同温度下的高温拉伸性能

Table 2 Tensile properties of antibacterial steels at elevated temperatures

| Steels | | Temperature/K | | | | | | | |
|------------|-----------------|---------------|-------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1173 | 1223 | 1273 | 1323 | 1373 | 1423 | 1473 | 1523 |
| Ferritic | σ_b /MPa | 50.9 | 35.3 | 33.1 | 31.2 | 29.4 | 25.9 | 24.7 | 25.4 |
| | ψ /% | 72.5 | 73.7 | 72.7 | 72.4 | 76.2 | 54.4 | 65.0 | 46.0 |
| Austenitic | σ_b /MPa | 147.0 | 100.0 | 76.6 | 60.3 | 49.2 | 39.9 | 39.6 | 34.3 |
| | ψ /% | 7.9 | 19.8 | 33.4 | 34.4 | 43 | 45.2 | 51.2 | 40.8 |

表 3 不同温度下的极限压缩率 (%)
Table 3 Maximum compression ratio of antibacterial steels, %

| Steels | Temperature/K | | | | | | | |
|------------|---------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1173 | 1223 | 1273 | 1323 | 1373 | 1423 | 1473 | 1523 |
| Ferritic | 25 | 30 | >60 | 50 | 50 | >70 | >70 | >70 |
| Austenitic | 28 | 30 | 31 | 40 | 50 | 50 | 42 | 40 |

度区间, 含铜铁素体抗菌不锈钢的断面收缩率 (ψ) 基本在 73% 上下浮动, 表现出良好的塑性. 当温度达到 1373 K 时, 断面收缩率达到峰值 76.2%. 随着温度的进一步升高, 断面收缩率随之而降低, 当温度为 1523 K 时, 其值只有 46%. 在 1173~1273 K 的温度区间极限压缩率随着温度的升高急剧增大, 其值由 25% 上升到 60% 以上. 随着温度的进一步提高, 极限压缩率开始降低, 在出现一个平台后又急剧上升, 在 1423 K 时达到 70% 以上. 这些结果表明, 1223~1373 K 是铁素体抗菌不锈钢的高温塑性区. 虽然在 1173 K 不锈钢的断面收缩率仍达到 72.5%, 但此时极限压缩率很低, 单道次压下量仅为 25% 即产生裂纹. 在 1273~1373 K 之间, 虽然极限压缩率呈下降趋势, 但其值仍能保持在 50% 左右.

奥氏体抗菌不锈钢的抗拉强度与普通不锈钢一样随着温度的升高呈明显的下降趋势, 断面收缩率和极限压缩率则随着温度的升高逐渐增加 (图 1b). 但是即使到 1273 K, 断面收缩率也只有 30% 左右. 实际上, 具有这种热塑性的钢很难热轧或锻造成型. 当温度继续升高到 1323~1473 K 之间时, 断面收缩率达到 40% 以上, 具有较高的塑性, 即使在压缩实验中单道次压下量达到 45% 以上也不产生裂纹. 因此, 可将奥氏体抗菌不锈钢的热塑性曲线分为两个区域, 高温塑性区在 1323~1473 K 之间, 高温脆性区在 1323 K 以下.

对于含 Cu 不锈钢, 高温塑性区和脆性区的形成与不锈钢中相的形成有密切的关系. 首先, 含 Cu 不锈钢在高温下长时间保温后, 在氧化气氛中在钢的表面氧化层中富集 Cu 的化合物. 该化合物层约在 1373 K 时熔化并侵蚀钢表面层晶界, 导致热加工变形时开裂. 另外, Cu 的析出相也是影响塑性的因素之一. 在高

温, Cu 以游离状态分布在不锈钢中, 而随着冷却过程的进行, 当温度降低到 Cu 的熔点以下时开始结晶, 并与钢中杂质化合形成金属或非金属化合物析出. 同时, Cu 中 0.1%~0.5% 的铅、铋、硫、磷等有害杂质元素在不锈钢中与 Cu 形成熔点很低的低熔点共晶体, 例如杂质元素硫和氧与 Cu 形成 Cu_2S 和 Cu_2O , 它们均为脆性化合物. 在热加工时, 这些低熔点共晶体首先熔化, 破坏了晶间的结合力, 造成脆性断裂. 因此, 含 Cu 不锈钢在热加工时易产生裂纹, 导致塑性下降.

不锈钢中碳化物的析出也影响其塑性. 碳在铁素体中的溶解度很低, 含 26% 铬的铁素体不锈钢在 1366 K 时, 碳的溶解度为 0.04%, 而在 1200 K 时仅为 0.004%^[12]. 因此含碳 0.03% 的铁素体不锈钢在温度低于 1273 K 时, 碳化物的析出导致塑性下降, 而温度的升高使碳化物逐渐固溶在基体中, 从而提高不锈钢的塑性. 虽然碳在奥氏体不锈钢中的溶解度较高, 但过低的温度同样使碳化物在晶界的析出而降低不锈钢的塑性.

2.2 抗菌不锈钢的冷加工性能

表 4 和表 5 分别给出奥氏体和铁素体抗菌不锈钢的冷加工性能. 为了对比, 也对普通不锈钢进行了对应的测定.

从表 4 可见, 奥氏体不锈钢中的 Cu 作为合金元素显著降低了铬镍奥氏体不锈钢的冷作硬化倾向, 提高了冷加工成形性能, 特别是对影响铬镍奥氏体不锈钢冷成形性能的几个重要参数, 如加工硬化指数 (n)、塑性应变比 (r) 和杯突深度 (IE) 有显著作用. 与 0Cr18Ni9 奥氏体不锈钢相比, 奥氏体抗菌不锈钢的加工硬化指数 n 值从 0.48 下降到了 0.36, 塑性应变比 r 值也从 0.87 上升到了 1.01, 而杯突值 IE 基本保持在 13.0 左右. 这说明, 与普通奥氏体不锈钢相比

表 4 奥氏体抗菌不锈钢与 0Cr18Ni9 不锈钢的冷加工性能
Table 4 Cold workability of 0Cr18Ni9 and austenitic antibacterial stainless steel

| Steels | Thickness /mm | σ_s /MPa | σ_b /MPa | δ /% | Plastic strain ratio r /% | Work hardning n /% | Cup drawing deepness IE/mm |
|---------------------|------------------|--------------------|--------------------|----------------|--------------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| | | | | | | | |
| 0Cr18Ni9 | 0.8 | 311 | 663 | 57 | 0.87 | 0.48 | 13.0 |
| Antibacterial steel | 0.8 | 362 | 615 | 42 | 1.01 | 0.36 | 12.8 |

表 5 铁素体抗菌不锈钢与 0Cr17 不锈钢的冷加工性能

Table 5 Cold workability of 0Cr17 and ferritic antibacterial stainless steel

| Steels | Thickness /mm | σ_s /MPa | σ_b /MPa | δ /% | Plastic strain ratio r/% |
|---------------------|---------------|-----------------|-----------------|-------------|--------------------------|
| 0Cr17 | 0.8 | 325 | 470 | 27 | 1.15 |
| Antibacterial steel | 0.8 | 352 | 479 | 32 | 1.48 |

奥氏体抗菌不锈钢的冷加工性能得到了改善. 冷加工性能得到改善的另一个原因是, 在抗菌不锈钢的制备过程中, C、N、S 和 P 等杂质含量受到了严格的控制. 经过抗菌处理后, 含 3.8%Cu 的奥氏体不锈钢中弥散析出直径只有 2~3 nm 的 Cu 析出相. 这使得不锈钢的析出强化作用异常明显, 虽然高达 700 °C 的时效温度以及长达 6 h 的时效时间使不锈钢晶粒度有所增大, 弱化了 Cu 析出相的强化作用, 但仍保持良好的室温力学性能.

对于铁素体不锈钢, 因为 Cu 是非常弱的奥氏体形成元素, 少量 Cu 的加入不会对其组织结构产生明显的影响. 相反, 适量的 Cu 有利于 0Cr17 铁素体不锈钢的冷加工成型性, 特别是深冲性. 在铁素体不锈钢中, 对其冷加工性能影响最大的是间隙元素碳和氮的含量. 铁素体不锈钢的几乎所有缺点, 如脆性转变温度高、缺口敏感性大、焊接后耐蚀性能下降等都与钢中的碳、氮有关. 随着碳、氮量的增加, 铁素体不锈钢的冲击韧性下降, 脆性转变温度明显上移. 特别是当铬含量高于 15%~18% 时, 这种现象更为明显. 此外, 钢的缺口敏感性等性能也随着钢中的碳氮含量的增加而显著恶化. 因此, 只要控制好铁素体抗菌不锈钢中的碳氮含量 (如小于 0.03%), 加入 Cu 元素后还会提高其加工性能 (表 5).

表 4 和表 5 表明, 抗菌不锈钢的冷加工性能都与相应的普通不锈钢相当或有所改善. 两种抗菌不锈钢管材的加工性能良好 [13].

2.3 抗菌不锈钢的焊接性能和铸造性能

采用本体材料氩弧焊接方法对两种抗菌不锈钢进行焊接, 其焊缝表明均无热裂倾向. 普通奥氏体不锈钢 0Cr18Ni9 的焊接性能良好, 其主要问题是焊缝的热裂倾向. 其原因除了奥氏体不锈钢固有的导热系数小、膨胀系数大、焊接时变形和应力比较大外, 在奥氏体相中溶解度较小的 Si、S、P 等元素易偏析, 在柱状晶、树枝晶之间生成低熔点化合物及共晶膜, 降低了脆性温度区间并使其范围扩大. 在奥氏体抗菌不锈钢中降低了 S、P 等杂质元素含量使焊接性能提高, 热裂倾向减小甚至消失. 由此可见, 适量 Cu 的加入并未使奥氏体不锈钢的焊接性能恶化.

虽然普通铁素体不锈钢中 C、N 的含量较高,

表 6 铸造抗菌不锈钢的机械性能

Table 6 Mechanical properties of casted antibacterial stainless steels

| Steels | σ_s /MPa | σ_b /MPa | δ /% | ψ /% |
|------------|-----------------|-----------------|-------------|-----------|
| Austenitic | 220 | 480 | 69 | 75 |
| Ferritic | 320 | 415 | 30 | 70 |

随着温度的降低 C、N 的溶解度也降低, 在高温溶解的过饱和 C、N 在晶界析出, 形成 $Cr_{23}C_6$ 和 Cr_2N 等化合物. 焊缝和近焊缝区晶粒长大十分明显, $Cr_{23}C_6$ 和 Cr_2N 等化合物在晶界上浓缩使焊缝和热影响区的塑性大幅降低. 因此, 降低 C、N 在铁素体不锈钢中的含量会提高铁素体不锈钢的焊接性能. 由于铁素体抗菌不锈钢采用真空冶炼并且严格控制 C、N 含量, 铁素体抗菌不锈钢也具有好的焊接性能 [13].

抗菌不锈钢中的碳含量大幅度降低使其钢液的流动性能下降, 给其铸造质量带来不利影响. 但是, 适当提高浇注温度和浇注速度保证了产品的铸造质量, 经抗菌热处理后的机械性能 (表 6) 与锻造后经抗菌热处理后的抗菌不锈钢相当.

2.4 抗菌不锈钢的耐蚀性能

从图 2 可见, 两种抗菌不锈钢相比普通的 0Cr17 和 0Cr18Ni9 不锈钢的钝化电位均有所升高, 点蚀性能略有下降. 其原因是, 在不锈钢中加入铜元素并经过时效处理后, 在不锈钢基体中形成了以 ϵ -Cu 形式存在的富铜相. ϵ -Cu 相的存在, 因与基体的电势不同而形成微小的电池结构, 产生阳极极化, 从而促进点蚀的发生, 使得抗菌不锈钢耐点蚀性能比之不含铜的 0Cr17 和 0Cr18Ni9 均略有下降.

应力腐蚀的实验结果 (表 7) 表明, 铁素体抗菌不锈钢的宏观裂纹发生时间比 0Cr17 不锈钢短得多. 铁素体不锈钢在 773~1073 K 温度范围内长时间停留, 会析出富 Cr 的 σ 相影响其塑性和韧性, 而且 σ 相的析出造成其周围贫 Cr 使其耐蚀性降低 [4]. 铁素体抗菌不锈钢的抗菌热处理恰好在这一温度区间, σ 相和在晶界及晶体内部大量析出的条状 ϵ -Cu [8] 使其抗应力腐蚀性能下降. 对于奥氏体抗菌不锈钢, 虽然在添

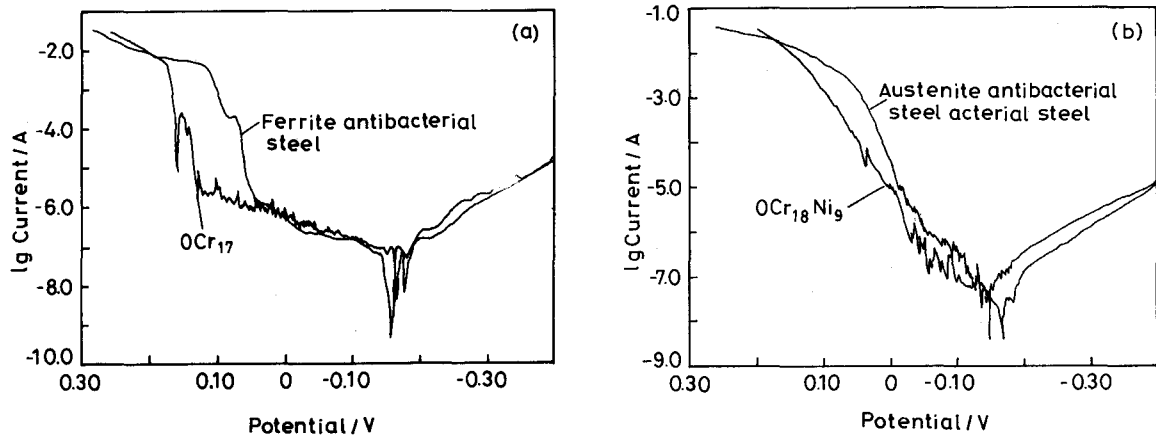


图 2 铁素体抗菌不锈钢和奥氏体抗菌不锈钢与 0Cr17 和 0Cr18Ni9 不锈钢的极化曲线的比较

Fig.2 Compare of polarization curves of ferritic antibacterial stainless steel with 0Cr17 (a) and austenitic antibacterial stainless steel with 0Cr18Ni9 (b)

表 7 抗菌不锈钢的应力腐蚀实验结果

Table 7 Stress corrosion resistance of antibacterial stainless steels

| Steels | Macrocrack appearing time/h | Crack penetrating time/h |
|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| 0Cr17 | >468 | — |
| Ferritic antibacterial | 50 | 96 |
| 0Cr18Ni9 | 16 | 24 |
| Austenitic antibacterial | 56 | 140 |

加铜元素后基体内均匀弥散分布着抗菌析出相, 但由于球状析出相的尺寸比铁素体抗菌不锈钢中的析出相小的多^[1], 抗菌析出相的存在不但未降低其抗应力腐蚀性能, 而且宏观裂纹发生时间和裂纹贯穿时间都显著延长。

3 结 论

1. 含 Cu 铁素体和奥氏体抗菌不锈钢均具有良好的冷热加工性能和焊接性能, 其热加工温度区间分别为 1223~1373 K 和 1323~1473 K; 通过提高浇铸温度和浇铸速度, 抗菌不锈钢能够保持良好的铸造性能。

2. 与 0Cr18Ni9 和 0Cr17 不锈钢比较, 奥氏体抗菌不锈钢的抗应力腐蚀性能有很大提高, 铁素体抗菌不锈钢的抗应力腐蚀性能明显下降, 铁素体抗菌不锈钢和奥氏体抗菌不锈钢的耐点蚀性能都略有下降。

参 考 文 献

- 1 CHEN Sihong, LU Manqi, ZHANG Jingdang, DONG Jiasheng, YANG Ke, Acta Metallurgica Sinica, **40**(3), 314(2004)
(陈四红, 吕曼祺, 张敬党, 董加胜, 杨 柯, 金属学报, **40**(3), 314(2004))
- 2 M.Yamamoto, Special Steels(in Japanese), **48**(6), 24(1999)
- 3 S.Nakamura, N.Ookubo, K.Miyakusu, M.Hasegawa, Nisshin Steel(in Japanese), **76**, 48(1997)
- 4 N.Ookubo, S.Nakamura, M.Yamamoto, K.Miyakusu, M.Hasegawa, Nisshin Steel(in Japanese), **77**, 69(1998)
- 5 N.Yokoto, M.Toshihara, K.Takao, Kawasaki. Steel(in Japanese), **30**, 121(1998)
- 6 C.Toyokihara, S.Nakamura, K.Miyakusu. CAMP-ISIJ, **12**, 1179(1999)
- 7 S.Susuki, S.Nakamura, N.Ookubo, M.Hasagawa, K.Miyakusu, CAMP-ISIJ, **12**, 518(1999)
- 8 LU Manqi, CHEN Sihong, DONG Jiasheng, YANG Ke, Chinese J. Mater. Res., **19**(6), 581(2005)
(吕曼祺, 陈四红, 董加胜, 杨柯, 材料研究学报, **19**(6), 581(2005))
- 9 YANG Ke, CHEN Sihong, DONG Jiasheng, LU Manqi, Metallic Function Materials, **12**(6), 6(2005)
(杨 柯, 陈四红, 董加胜, 吕曼祺, 金属功能材料, **12**(6), 6(2005))
- 10 LU Manqi, CHEN Sihong, DONG Jiasheng, YANG Ke, Metallic Function Materials, **12**(6), 10(2005)
(吕曼祺, 陈四红, 董加胜, 杨 柯, 金属功能材料, **12**(6), 10(2005))
- 11 YANG Ke, CHEN Sihong, DONG Jiasheng, LU Manqi, Chinese J. Public Health, **21**(supplement), 95(2005)
(杨 柯, 陈四红, 董加胜, 吕曼祺, 中国公共卫生杂志, **21**(增刊), 95(2005))
- 12 LU Shiyong, Stainless Steels, Aominc Energy Publisher, Beijing, 1995) p.397
(陆世英, 不锈钢 (原子能出版社, 北京, 1995) p.397)