

抗菌时效处理对含 Cu 双相不锈钢组织和性能的影响 *

II. 耐蚀及抗菌性能

向红亮 范金春 刘东 顾兴
(福州大学机械工程及自动化学院, 福州 350108)

摘要 采用电化学方法分析了经抗菌时效处理后的含 Cu 双相不锈钢耐腐蚀性能, 同时采用覆膜法测试了其广谱抗菌效果. 极化曲线测试结果表明, 材料表面存在的 ϵ -Cu 等富 Cu 相成为钝化膜中的薄弱点, 粗大富 Cu 相的时效析出位置易成为点蚀形核源, 析出粗大富 Cu 相所占比例增加使得材料耐点蚀性能减弱; 阻抗谱测试显示钝化膜中存在的 ϵ -Cu 等富 Cu 相会降低整体电位及钝化膜电阻, 使钝化膜稳定性下降; DL-EPR 测试表明, 在相界及晶间析出的 ϵ -Cu 等富 Cu 相会使晶间呈现阳极性, 导致晶间发生选择性腐蚀, 因富 Cu 相主要在铁素体上析出, 与奥氏体相比, 其耐晶间腐蚀性能下降严重. 抗菌检测表明, 富 Cu 相的相结构和体积分数是影响材料抗菌性能的关键因素, ϵ -Cu 的抗菌效果最好, 亚稳态富 Cu 相次之, 固溶 Cu 最差. ϵ -Cu 相数量越多, 抗菌效果越好.

关键词 抗菌时效处理温度, 含 Cu 双相不锈钢, 腐蚀性能, 抗菌性能, 富 Cu 相

中图分类号 TG172

文献标识码 A

文章编号

0412-1961(2012)09-1089-08

EFFECTS OF ANTIBACTERIAL AGING TREATMENT ON MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF COPPER-CONTAINING DUPLEX STAINLESS STEEL

II. Corrosion Resistance and Antibacterial Properties

XIANG Hongliang, FAN Jinchun, LIU Dong, GU Xing

School of Mechanical Engineering and Automation, Fuzhou University, Fuzhou 350108

Correspondent: XIANG Hongliang, associate professor, Tel: (0591)22866793, E-mail: xhl@fzu.edu.cn

Supported by Program for New Century Excellent Talents in University of Fujian Province (No.JA10014)

Manuscript received 2012-04-06, in revised form 2012-07-10

ABSTRACT Effects of antibacterial aging treatment on the corrosion resistance of copper-bearing duplex stainless steels were investigated by electrochemical methods. The film-cover method was used to test the antibacterial effect of the materials. The polarization curve test results show ϵ -Cu and other copper-rich phases become the weak point of the passive film on the surface of the duplex stainless steel, and the sites where the coarse copper-rich phases are precipitated from the matrix are apt to become pitting nucleation source. The proportion of coarse copper-rich phase increases, which makes pitting resistance of the materials worse. EIS test reveals that the presence of ϵ -Cu and other copper-rich phases in passive film reduces the overall potential and passive film resistance, decreasing the stability of passive film. DL-EPR tests show that ϵ -Cu and other copper-rich phases in grain boundary makes it take on anode characteristic in corrosion process, leading to selectively intergranular corrosion. Compared with austenite, the intergranular corrosion resistance of ferrite decreases seriously because the copper-rich phases are mainly precipitated from

* 福建省高等学校新世纪优秀人才支持计划资助项目 JA10014

收到初稿日期: 2012-04-06, 收到修改稿日期: 2012-07-10

作者简介: 向红亮, 男, 1972 年生, 副教授, 博士

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2012.00178

ferrite matrix. Antibacterial tests show that the microstructure and volume fraction of copper-rich phases are the key factors affecting the antibacterial properties of the materials. ϵ -Cu displays the best antibacterial effect, followed by metastable copper-rich phase, solid solution copper is the worst. The more ϵ -Cu phases are, the more antibacterial effect is.

KEY WORDS antibacterial treatment temperature, copper-containing duplex stainless steel, corrosion resistance, antibacterial property, copper-rich phase

抗菌不锈钢作为一种兼具结构和功能特性的绿色抗菌材料,已成为从事该方面研究科技工作者关注的一个热点.关于这类材料的研究,目前主要集中在含 Cu 抗菌不锈钢上.众多研究^[1-5]表明,要使含 Cu 不锈钢具备优异的抗菌性能,材料中必须含有一定数量的 Cu,并进行适当的抗菌时效处理,促使材料基体上析出足够数量的富 Cu 相,从而确保材料具有良好的抗菌效果.但抗菌时效处理又会对材料的其它性能产生影响.

国内杨柯等^[6]和 Nan 等^[7]较早对含 Cu 抗菌不锈钢的制备工艺、抗菌性能与耐蚀性能进行了研究.结果表明,经不同抗菌时效处理后的含 Cu 铁素体和含 Cu 奥氏体抗菌不锈钢都具有良好的抗菌效果,但与相应的母材相比,它们的耐点蚀性能均略有下降. Hong 和 Koo^[8]则对 Cu 含量及热处理对加 Cu 改良的 SUS 304 不锈钢的抗菌性能和耐蚀性能进行了研究,认为加入适量的 Cu 及合理的热处理,材料会表现出优异的抗菌性能,但材料的点蚀电位随 Cu 含量的增加而降低.但王小丽等^[9]认为,抗菌时效处理不会影响材料的耐蚀性能.显然,抗菌时效处理对含 Cu 不锈钢性能的影响需要进一步证实.由于双相不锈钢经抗菌时效处理后,富 Cu 相只在铁素体及其周边晶界上析出^[10],这与常见的单相含 Cu 不锈钢不同.因此,关于该类材料经时效处理后的抗菌效果、析出的富 Cu 相是否会影响到材料的耐蚀性能及受何种因素的影响等都有待于进一步研究.本工作在前期分析了抗菌时效处理对铸造含 Cu 双相不锈钢显微组织影响^[10]的基础上,采用电化学方法研究了材料的耐腐蚀性能;同时通过覆膜法探讨了其抗菌效果.

1 实验材料及方法

考虑到温度对析出相形貌及结构影响更为显著,选取经 540, 560 及 580 °C 时效 6 h 的试样作为样本进行了相关性能测试,同时选取了只经固溶处理的试样及不含 Cu 的 316L 作为实验对比材料.

电化学实验采用典型的三电极体系,辅助电极为 Pt 电极,参比电极为饱和 KCl 甘汞电极 (SCE). 热处理后的试棒加工成 5 mm×5 mm×10 mm 的试样,用 Cu 导线与试样紧固连接后采用环氧树脂镶嵌封装,留出 5 mm×5 mm 的工作面,然后用砂纸逐级打磨并抛光至镜面,再用丙酮、无水乙醇及去离子水超声波清洗、风干作为工作电极 (WE).

利用 CHI650C 电化学工作站测定了各材料的极化

曲线,以此评价它们的耐点蚀性能. 电化学实验的腐蚀介质为 3.5%NaCl 溶液,用 NaCl(分析纯)加蒸馏水配制,实验温度为室温 (20±1) °C. 实验前将试样放入溶液后保持 10 min,待开路电位稳定后进行极化曲线测量. 初始电位为 -800 mV,以 5 mV/s 的速率向阳极扫描,至 1400 mV 结束. 采用扫描电镜 (SEM) 观察试样腐蚀形貌.

采用双环电化学动电位再活化法 (double-loop electrochemical potentiokinetic reactivation, DL-EPR) 测量试样晶间腐蚀敏感性^[11]. 测试溶液为 2 mol/L H₂SO₄+1 mol/L HCl 的混合溶液,溶液温度为 30 °C. 实验前对试样进行阴极极化以确保其开路电位稳定,然后从开路电位开始,以 1 mV/s 的速率进行阳极极化扫描. 直到电位达到 300 mV 后,再以相同速率逆向扫描,直到开路电位时停止扫描. 利用逆向最大活化电流 I_r 与正向最大活化电流 I_a 的比值 $R_a (R_a = I_r/I_a)$ 来定量评价材料的晶间腐蚀敏感性.

采用法国的 VMP3 多通道电化学工作站测试材料的电化学阻抗谱 (EIS),并通过阻抗谱图法快速评价膜层的耐蚀性. EIS 测试所用介质为 3.5%NaCl 溶液,用恒温水浴装置保持实验体系温度为 (20±1) °C. 试样放入介质中 10 min,待开路电位稳定后开始测量,激励信号为幅值 5 mV 的正弦波,测量频率范围为 200 kHz—10 mHz.

抗菌性能测试采用覆膜法^[12]. 实验用细菌为金黄色葡萄球菌,相比大肠杆菌,该菌种具有细胞壁较厚、较难杀灭的特点,且为常见的致病菌. 杀菌率计算公式: 杀菌率 = [(对照不锈钢生菌数 - 抗菌不锈钢生菌数) / 对照不锈钢生菌数] × 100%. 选择菌落数在 30—300 cfu 之间的平板计数作为菌落总数测定的标准.

2 实验结果与分析

2.1 微观组织

基于前文的研究^[10]可知,含 Cu 双相不锈钢的固溶试样由奥氏体和铁素体组成. 与固溶试样不同,经 540, 560 和 580 °C 抗菌时效处理 6 h 后试样中会出现大量的析出相,该析出相主要为含有 ϵ -Cu 相以及其它结构的富 Cu 相,它们分布在铁素体内及 α/γ 相界上,如图 1 所示. 前文结果还表明,随温度升高,富 Cu 相析出的速度加快,较快地由颗粒状转变为棒状,但体积分数呈现先增后减的变化规律.

2.2 耐点蚀性能

图 2 为试样经不同温度时效处理后在 3.5%NaCl 溶液中的动电位极化曲线. 由图可知, 电压向阳极方向持续扫描的过程中, 达到某一电位时腐蚀电流密度突然急剧上升, 并不断增大, 该电位称为点蚀 (击穿) 电位 E_b , 表明试样发生了稳态点蚀. 由表 1 可知, 试样经抗菌时效处理后, 点蚀电位 E_b 都有一定程度的降低, 说明发生点蚀倾

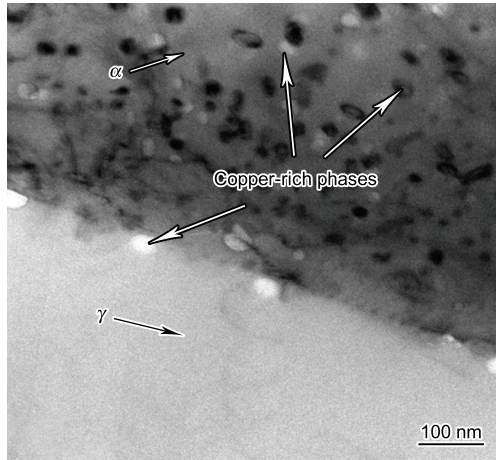


图 1 含 Cu 抗菌双相不锈钢的 TEM 像

Fig.1 TEM image of copper-containing antibacterial duplex stainless steel (solution at 1050 °C and then aged at 580 °C for 6 h)

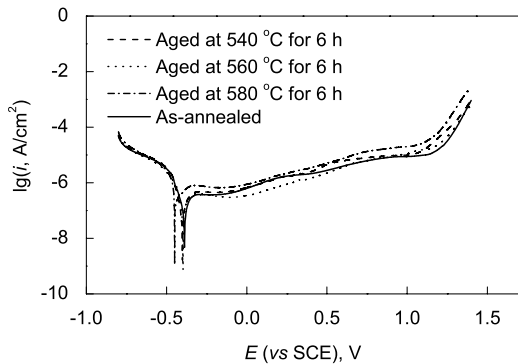


图 2 经不同处理后试样的极化曲线

Fig.2 Potentiodynamic polarization curves of the specimens with different heat treatment

表 1 经不同温度抗菌时效处理后试样的极化曲线参数

Table 1 Test parameters of the potentiodynamic polarization curves

Specimen	E_b (vs SCE), mV	R_{lp} Ω	I_{corr} $10^{-6} A/cm^2$
540 °C, 6 h	1066.5	125278.7	1.219
560 °C, 6 h	1149.2	96905.9	2.355
580 °C, 6 h	1102.3	21480.8	4.280
As-annealed	1167.1	112924.0	1.729

向增大. 与固溶试样的 E_b 值相比, 试样中 E_b 降低最多的是经 540 °C 抗菌时效处理后的试样, 降幅达 100 mV 左右, 其次是经 580 和 560 °C 抗菌时效处理后的试样. E_b 为点蚀发生的可能性和倾向性提供了评价依据, 但不能判定材料在溶液中的实际腐蚀速率. 与之相比, 腐蚀电流密度则能更准确地评价材料的耐腐蚀性能 [13].

从表 1 中的线性极化电阻 R_{lp} 和腐蚀电流密度 I_{corr} 来看, 随着抗菌时效处理温度的提高, 试样的腐蚀电流密度逐渐增大, 线性极化电阻减小, 这表明经抗菌时效处理后的试样, 它们耐点蚀能力随抗菌时效处理温度的提高而逐渐下降. 进一步分析发现, 经 540 °C 抗菌时效处理后的试样其腐蚀电流密度要比未经抗菌时效处理后的试样还要小, 说明 540 °C 抗菌时效处理没有降低材料耐点蚀能力, 560 和 580 °C 温度抗菌时效处理则影响了材料耐腐蚀性能, 后者影响更为严重. 这可能是由于经低温抗菌时效处理后的试样析出的富 Cu 相粒径及体积分数均较小, 对表面钝化膜的形成影响小. 普遍认为, 添加微量或少量的 Cu, 其作用与 Ni 相似, 会提高和改善钢的耐蚀性能. 在发生阴极反应时合金中的 Cu 作为阴极能降低过电位, 从而使合金钢由活化态转变为钝化态 [14]. Sourisseau 等 [15] 研究认为, 在含氯离子的介质中, Cu 的加入能降低钢在含 Cl^- 酸中的溶解速率及点蚀扩展速率; 此外, 还能降低不锈钢在中性 Cl^- 介质中钝化电位并延迟点蚀发生. 据此推测, 在腐蚀过程中某些状态下的富 Cu 相可能具有改善材料耐蚀性能的作用.

电化学动电位极化后试样表面均发生点蚀, 选取经 560 °C 时效 6 h 后的试样点蚀形貌进行分析, 如图 3 所示. 由图可知, 亚稳态点蚀首先发生在铁素体与奥氏体晶界 (图 3a) 以及铁素体内 (图 3c 和 d 中灰白色细小点), 之后在铁素体中增殖生长, 成为点蚀生长的活性中心. 亚稳态腐蚀核心如果无法再钝化而继续扩展, 生长到一定尺寸则变为稳定点蚀孔源 (图 3b), 然后成长为更大孔径的点蚀坑.

图 3c 和 d 为发生点蚀的试样所观察到的两种典型腐蚀坑形貌: 一种为开放型点蚀坑, 由于组织中成分不均匀性, 钝化膜被优先破坏的区域形成蚀核, 并向周围铁素体区拓展, 进一步生长, 将使细小奥氏体颗粒周围逐渐被腐蚀, 最终导致其脱落而形成更大的蚀坑 (图 3c); 另一种为封闭型腐蚀坑, 其形成机理主要是由于侵蚀性 Cl^- 由试样表面钝化膜薄弱的区域侵入到组织内部, 浓度逐渐升高, 使得试样表层下面部分产生腐蚀, 腐蚀达到一定程度表层破裂, 露出内部粗糙的腐蚀物 (图 3d). 同时在图 3c 和 d 中可以看到, 铁素体中表面富 Cu 相析出位置成为腐蚀敏感点, 形成点蚀源, 呈现粗糙的表面形貌; 当亚稳态点蚀源进一步发展与临近的长大点蚀源相互连接, 表面转变成更为粗糙的点蚀坑 (图 3d).

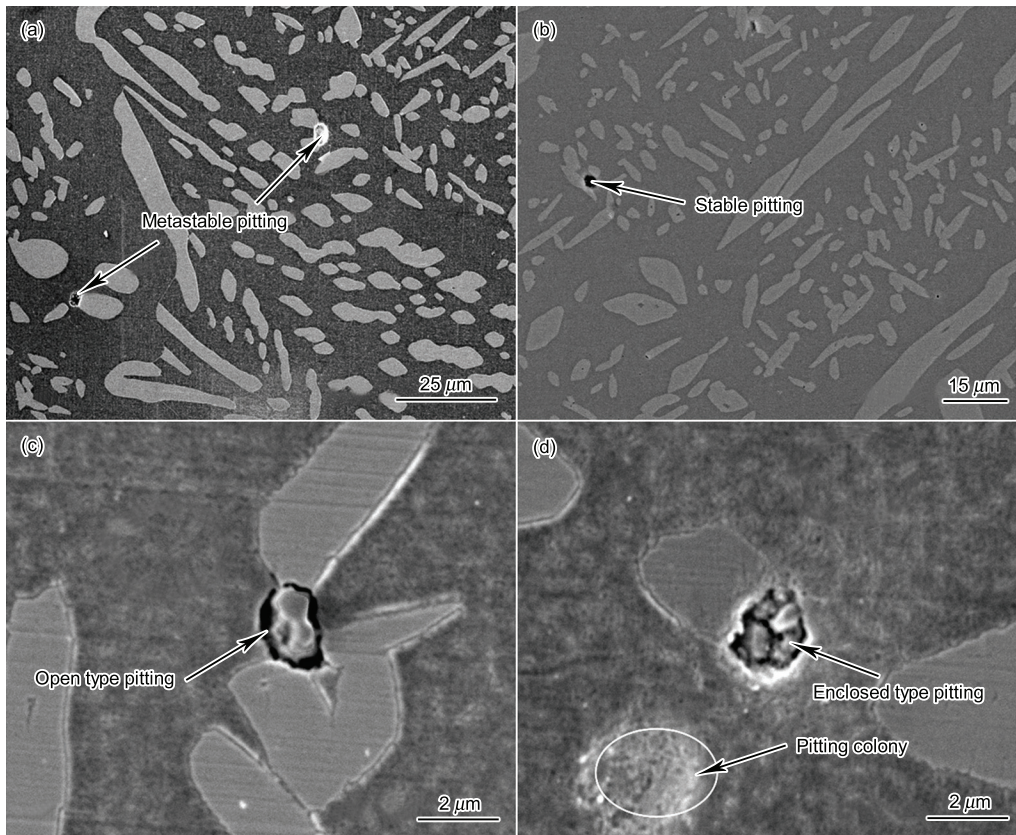


图 3 560 °C 时效 6 h 后试样的点蚀形貌

Fig.3 Pitting morphologies of specimen aged at 560 °C for 6 h

(a) metastable pitting (b) stable pitting (c) open type pitting (d) enclosed type pitting

点蚀形核及生长的发生区域表明,奥氏体具有比铁素体更好的耐点蚀性能.这主要是由于材料在抗菌时效处理过程中,富 Cu 相只在铁素体内及其晶界析出,导致析出相附近形成了典型钝化合金元素(如 Cr 和 Mo 等)的贫化区,点蚀就会在这些区域优先产生. Banas 和 Mazurkiewicz^[16] 研究认为,在含 Cl^- 的腐蚀介质中, $\epsilon\text{-Cu}$ 等富 Cu 相的析出区域将成为对局部腐蚀敏感的“脆弱点”,因而在双相不锈钢中, $\epsilon\text{-Cu}$ 相在铁素体中的析出易致点蚀的发生. 另外,铁素体相比奥氏体相电位较负,对奥氏体起到了电化学牺牲阳极保护作用.

2.3 钝化膜稳定性

图 4 为经不同温度抗菌时效处理后试样在浓度为 3.5%NaCl 溶液中测得的交流 EIS. 由图可知,经抗菌时效处理后的所有试样均呈现单一的容抗弧,表明试样表面均能形成较为完整的钝化膜,但经 540 °C 处理过的试样,其 EIS 与固溶试样较为相似. 随着抗菌时效处理温度的提高,试样的容抗弧半径逐渐减小,表明阻抗值在减小,电化学反应中的极化阻力也在减弱,即钝化膜的稳定性受到影响.

利用 Zsimpwin 软件对实验测得的阻抗谱数据进行拟合. 结果表明,采用如图 5 所示的等效电路拟合结果最

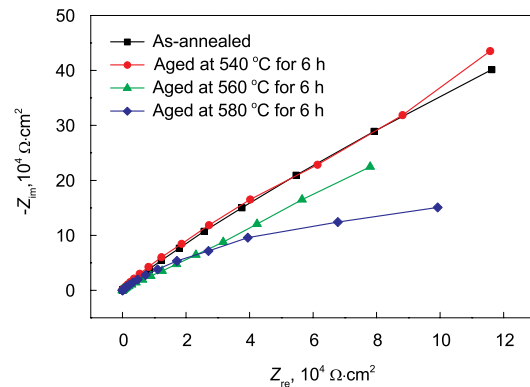


图 4 经不同温度抗菌时效处理试样的 Nyquist 图

Fig.4 Nyquist plots of specimens treated at different antibacterial treatment temperatures

优. 其中, R_s 为溶液电阻; Q 为常相位元件,其包含金属基体/膜界面双电层电容 C 及弥散系数 n ; R_p 为电荷转移电阻. 拟合结果如表 2 所示. 由表可知,对于各抗菌时效处理后的试样,随着抗菌时效处理温度的提高,试样的 C 逐渐增大,而电荷转移电阻 R_p 逐渐减小,这表明经过抗菌时效处理的试样,其表面钝化膜的稳定性减弱,且抗菌时效处理温度越高,稳定性降低越多. 分析还发现,540 °C 时,试样电荷转移电阻 R_p 及 C 与固溶试样相比变化

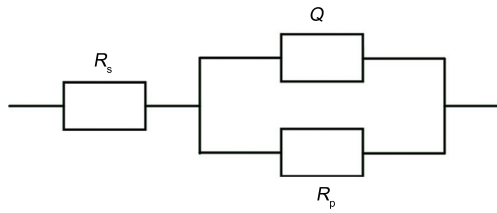


图 5 ($R_s(QR_p)$) 等效电路

Fig.5 Electrical equivalent circuits model of Nyquist plot in Fig.4

表 2 经不同温度抗菌时效处理试样 EIS 的 ($R_s(QR_p)$) 等效电路拟合结果

Table 2 Values of fit parameters of EIS in ($R_s(QR_p)$) equivalent circuits

Specimen	R_s $\Omega \cdot \text{cm}^2$	C $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$	R_p $\Omega \cdot \text{cm}^2$	n
540 °C, 6 h	4.077	2.401×10^{-5}	2.262×10^6	0.9142
560 °C, 6 h	4.157	3.805×10^{-5}	1.705×10^6	0.8325
580 °C, 6 h	4.678	5.087×10^{-5}	0.463×10^6	0.8784
As-annealed	4.322	2.171×10^{-5}	2.557×10^6	0.8538

不大。

含 Cu 双相不锈钢在抗菌时效处理过程中析出了 ϵ -Cu 等富 Cu 相，它们会影响表面钝化膜的形成。文献 [17] 指出，在含 Cl^- 的溶液中，处于钝化膜中的富 Cu 相具有更低的腐蚀电位。因此，它们会降低材料的整体电位和钝化膜电阻。此外，电荷转移电阻 R_p 随着抗菌时效处理温度的升高而持续减小，表明析出的富 Cu 相加速了钝化膜表面电荷传递过程。时效温度的升高，使得析出相长大加快，且不锈钢表面粒径较大的棒状析出相也增加，导致钝化膜的稳定性降低严重，表现出 R_p 的数值不断减小，电荷传递加速，腐蚀加快发生。显然 ϵ -Cu 等富 Cu 相成为表面钝化膜中的薄弱点，这与文献 [18] 结论一致。另外，随着时效温度的提高，材料表面析出的富 Cu 相粒径尺寸增大，钝化膜更容易遭受到 Cl^- 的侵蚀，导致表面的薄弱点在腐蚀破坏后难以再钝化，从而进一步降低其保护作用。540 °C 时析出的富 Cu 相较为细小，对钝化膜稳定性影响较小。

2.4 晶间腐蚀敏感性

采用双环电化学电位再活化法 (DL-EPR) 测量试样晶间腐蚀敏感性。图 6 为测得的经不同温度抗菌时效处理试样 DL-EPR 曲线。由图 6 可知，在 2 mol/L H_2SO_4 +1 mol/L HCl 溶液介质中进行 DL-EPR 检测，正向扫描与逆向扫描时，双相不锈钢在活化 - 钝化电位区均出现 2 个明显的阳极电流峰，且第 1 个电流峰峰值较大。这主要是由于双相不锈钢组织由铁素体与奥氏体两相组成，二者成分、结构上的差异导致其在介质中存在着不同的腐蚀电位。此时，铁素体的腐蚀发生在较负的

阳极峰电位，而奥氏体则在较正的阳极电位峰发生选择性腐蚀 [19]。

晶间腐蚀敏感性可以由再活率 R_a 来表示， R_a 值随时效温度变化如图 7 所示。由图 7 可知，随抗菌时效处理温度的升高， R_a 值逐渐增大，表明材料的晶间腐蚀敏感性加剧。抗菌时效处理温度为 540 °C 时，其 R_a 值与固溶试样相比变化不大，而当抗菌时效处理温度提高到 560 和 580 °C 时， R_a 值是固溶试样的 2 倍甚至更多，耐晶间腐蚀性能明显降低。关于不锈钢晶间腐蚀的机理，目前普遍认为是在腐蚀过程中晶界区存在阳极而发生了选择性腐蚀。而不锈钢晶间阳极区主要来源于晶间存在的沉淀相，由于不同合金中沉淀相的性质各不相同，导致产生了不同的阳极区来源，因而形成了不同的晶间腐蚀理论 [20]，其中以贫 Cr 论广受关注。通过前文的研究 [10] 可知，含 Cu 双相不锈钢在 540—580 °C 抗菌时效处理过程中，在 α/γ 相界以及 α/α 晶界析出亚稳态和稳态的 ϵ -Cu 等富 Cu 相，但 EDS 检测表明在相界及晶间不存在明显的贫 Cr 区，因此该材料的晶间腐蚀不是由于贫 Cr 因素所导致。分析认为，导致材料发生严重晶间腐蚀的原

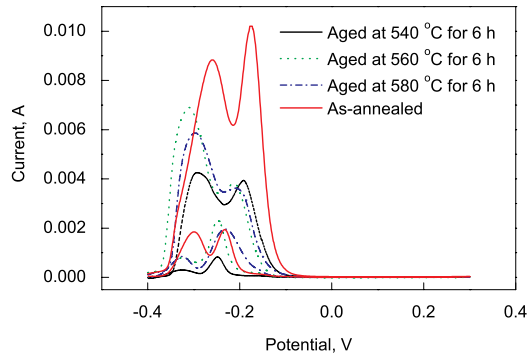


图 6 经不同温度抗菌时效处理试样的 DL-EPR 测试曲线

Fig.6 Typical DL-EPR curves obtained in 2 mol/L H_2SO_4 +1 mol/L HCl test solution for copper-containing duplex stainless steel specimens aged at different temperature for 6 h

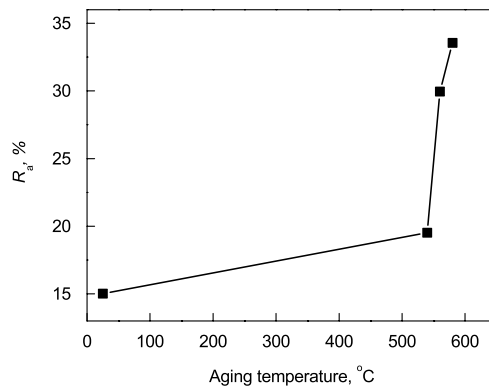


图 7 抗菌时效处理温度对 R_a 的影响

Fig.7 Influences of aging temperature on R_a

因为: 时效析出相富含 Cu, 与钝化膜相比具有较低的腐蚀电位, 在腐蚀过程中表现出显著的阳极性, 使得抗菌时效处理后的材料晶间发生选择性腐蚀. 同时晶间富 Cu 沉淀相本身的形貌、所导致的应力以及附近一定的元素贫化区都有可能对晶间腐蚀产生影响. 因此, 实验材料的晶间腐蚀应该是由多种作用机理共同作用所导致, 但在相界和 α/α 晶界析出的 ϵ -Cu 等富 Cu 相可能起到了主导作用. DL-EPR 测试的结果表明, 经不同温度抗菌时效处理, 由于材料中析出的富 Cu 相存在着结构、大小、分布的不同, 从而使得材料呈现较大差异的晶间腐蚀敏感性.

2.5 抗菌性能

采用覆膜法对经不同抗菌时效处理后的材料抗菌性能进行了测试, 结果如表 3 所示. 由实验结果可知, 含 Cu 双相不锈钢经过抗菌时效处理后, 都表现出一定的抗菌性能, 560 °C 时抗菌率为 99.6%, 抗菌效果最佳; 同时发现只经固溶处理后的材料也具有杀菌效果, 而不含 Cu 的 316L 材料则基本没有杀菌作用.

图 8 为不同试样抗菌效果图. 实验条件是浓度为 10^5 cfu/mL 菌液与经抗菌时效处理后的试样接触 24 h 后的洗脱培养. 对比表 3 实验结果可知, 含 Cu 双相不锈

钢必须经过抗菌时效处理才能表现出较好的抗菌性能, 抗菌时效处理过程中 ϵ -Cu 等富 Cu 相的析出是决定材料抗菌效果好坏的关键因素之一.

关于含 Cu 抗菌不锈钢的抗菌机理, 目前普遍认为是材料表层富 Cu 相与菌液接触后 Cu 溶于水后形成 Cu^{2+} , 它与细菌带阴极电荷活性酶的 $-\text{SH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 通过 Coulomb 力强烈吸附, 使蛋白质变性从而起到杀死细菌的效果^[7,21]. 不同的抗菌时效处理条件下, 试样中析出的富 Cu 相呈现不同的结构、体积分数、形貌及分布, 因而表现出不同的抗菌效果. 基于前文的研究^[10]可知, 在 540—580 °C 时效过程中, 析出物既有 bcc 及 fcc 富 Cu

表 3 含 Cu 抗菌双相不锈钢抗菌性能

Table 3 Antibacterial properties of copper-containing duplex stainless steels

Specimen	Antibacterial rate, %
Aging at 540 °C for 6 h	82.9
Aging at 560 °C for 6 h	99.6
Aging at 580 °C for 6 h	95.4
Solution treatment	57.7
Contrast steel 316L	0.0

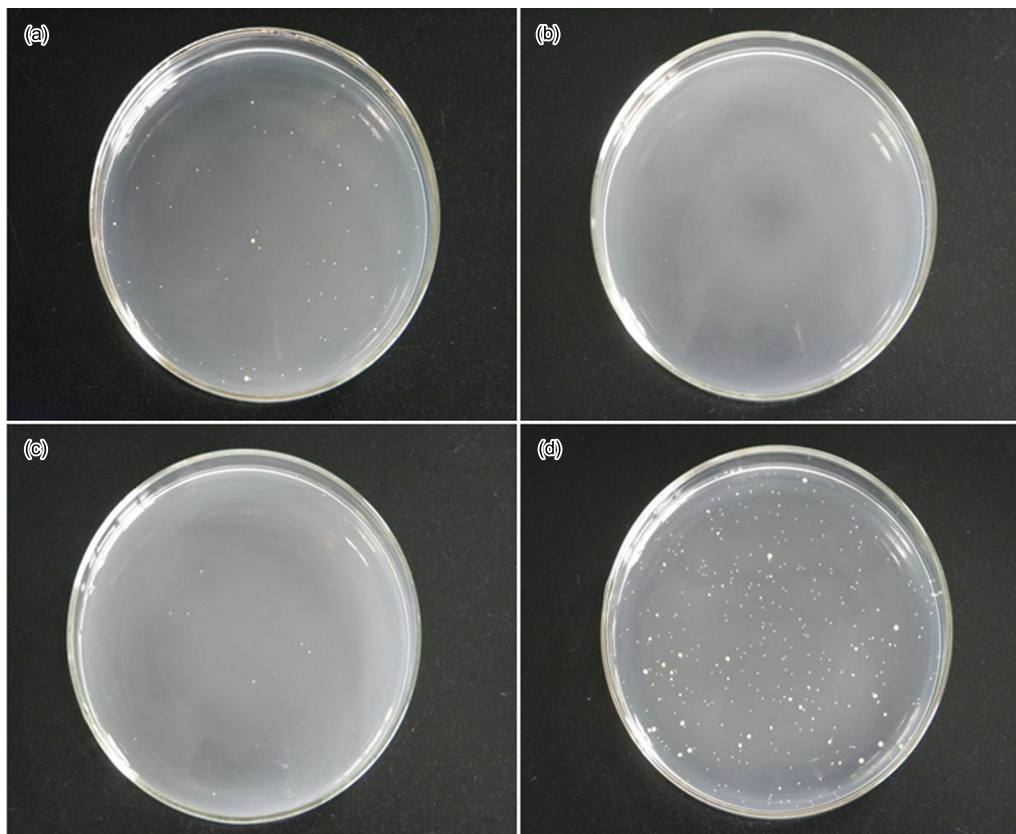


图 8 经不同时效处理的抗菌双相不锈钢及 316L 不锈钢抗菌效果

Fig. 8 Antibacterial effects of copper-containing duplex stainless steels aged at 540 °C (a), 560 °C (b), 580 °C (c) for 6 h and 316L stainless steel (d)

相, 也有 ϵ -Cu 相, 是多种富 Cu 结构物质及区域的混合, 但随着温度的提高以及时间的延长, 其它富 Cu 相会朝着成分接近纯 Cu 的 ϵ -Cu 相转变. 这其中, Cu 原子在时效脱溶时, 会导致晶格畸变以及晶格歪转加剧, 从而使得基体产生一定的畸变应力, 同时会引起析出接壤区域的位错及层错增多^[22], 因此, 可以推测富 Cu 相在由亚稳态过渡相向 fcc 结构的稳态 ϵ -Cu 转变的过程中, 富 Cu 相析出区域的畸变应力呈逐渐增加趋势.

众所周知, 金属材料中存在的应力往往会导致其在腐蚀介质中的耐蚀性下降, 表现为应力较大区域的金属溶解加快, 较快析出金属离子. 540 °C 时, 析出物质大部分为亚稳态的细小颗粒状 bcc 结构富 Cu 相 (Cu 原子富集区), 主要由 Fe-Cu 原子有序排列的有序畴和 Cu 颗粒在有序畴上的富集物组成^[23]. 与接近纯 Cu 结构的 ϵ -Cu 相比, 因其含 Fe 量较高, 含 Cu 量又低, 并且与基体保持一定的共格关系, 使得基体产生的畸变应力较小, 同时体积分数又小, 所以其在与菌液接触的过程中, 析出的 Cu^{2+} 含量较少, 表现出较弱的抗菌效果. 温度升高至 560 °C, 大量富 Cu 相较快析出, 长大到一定尺寸后转变为成分接近纯 Cu 的 fcc 结构的 ϵ -Cu 相, 与基体的共格关系破坏, 引起基体中该相析出区域的晶格应力增大, 而且该温度下 ϵ -Cu 相分布密度较高, 大小适中, 因此, 560 °C 抗菌时效试样在与菌液反应过程中, ϵ -Cu 相的高含量以及在较大畸变应力的共同影响下使得富 Cu 相更容易析出 Cu^{2+} , 导致溶解 Cu^{2+} 量显著增加, 从而与细菌接触面更大, 更容易杀灭细菌, 最终表现出优良的抗菌性能. 而在 580 °C 时, 一方面相变驱动力减小, 形核率降低, 使其体积分数有所下降, 溶出 Cu^{2+} 量相对减少; 另一方面此时的富 Cu 相已聚集长大生成稳定的 ϵ -Cu 相, 产生大的晶格应力, 又会促使 Cu^{2+} 量的溶出, 两者起相反作用, 但此时的富 Cu 相含量会略占主导, 使得材料抗菌效果有所下降, 但又高于 540 °C 杀菌效果. 由实验结果还可知, 含 Cu 双相不锈钢不经抗菌时效处理也具有一定的抗菌效果, 这说明固溶于基体中的 Cu 也具有杀菌功效. 因此, 可以推断 ϵ -Cu 的抗菌效果最好, 亚稳定态富 Cu 相次之, 固溶 Cu 最差; ϵ -Cu 相越多, 抗菌效果越好.

以往研究的含 Cu 铁素体系、马氏体系和奥氏体系等抗菌不锈钢都属于单相类不锈钢, 材料经抗菌时效处理后基体上都弥散分布着抗菌富 Cu 相, 这对提高材料抗菌效果有利. 与此不同, 经抗菌时效处理后含 Cu 双相不锈钢基体中尽管只在铁素体内及其晶界上有弥散分布的抗菌富 Cu 相存在, 但材料仍然表现出与单相抗菌不锈钢一样优良的抗菌性能. 这说明, 富 Cu 相分布的均匀性对材料抗菌效果并没起到决定性作用, 只要基体中存在的富 Cu 相数量能确保材料在与细菌作用的过程中溶解出足够量的 Cu^{2+} , 就能起到优异的杀菌效果. 这进一步说明, 富

Cu 相含量对材料抗菌效果的重要性.

3 结论

(1) 材料经抗菌时效处理, 表面存在的 ϵ -Cu 等富 Cu 相成为钝化膜中的薄弱点, 粗大富 Cu 相析出位置易成为点蚀形核源, 导致其耐点蚀性能降低. 540 °C 时因析出相十分细小, 表面仍能形成稳定的钝化膜, 对腐蚀性能影响不大. EIS 测试表明, ϵ -Cu 相的析出会降低材料整体腐蚀电位及钝化膜电阻, 使钝化膜稳定性下降.

(2) ϵ -Cu 等富 Cu 相在晶间析出, 使晶间呈阳极性, 导致晶间发生选择性腐蚀, 与奥氏体相比, 铁素体耐晶间腐蚀性能下降严重.

(3) 影响抗菌效果最为关键因素是 Cu 的相结构, 其中 ϵ -Cu 的抗菌效果最好, 亚稳定态富 Cu 相次之, 固溶 Cu 最差; ϵ -Cu 相数量越多, 抗菌效果越好.

参考文献

- [1] Suzuki S, Nakamura S, Ookubo N, Hasegawa M, Miyakuso K. *CAMP-ISIJ*, 1999; 12: 518
- [2] Chen S H, Lü M Q, Zhang J D, Dong J S, Yang K. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 314
(陈四红, 吕曼祺, 张敬党, 董加胜, 杨柯. 金属学报, 2004; 40: 314)
- [3] Nan L, Liu Y Q, Yang W C, Xu H, Li Y, Lü M Q, Yang K. *Acta Metall Sin*, 2007; 43: 1065
(南黎, 刘永前, 杨伟超, 徐慧, 李瑛, 吕曼祺, 杨柯. 金属学报, 2007; 43: 1065)
- [4] Zhang Z X, Lin G, Xu Z. *J Mater Process Technol*, 2008; 205: 419
- [5] Nan L, Yang K. *J Mater Sci Technol*, 2010; 26: 941
- [6] Yang K, Dong J S, Chen S H, Lü M Q. *Chin J Mater Res*, 2006; 20: 523
(杨柯, 董加胜, 陈四红, 吕曼祺. 材料研究学报, 2006; 20: 523)
- [7] Nan L, Yang W C, Liu Y Q, Xu H, Li Y, Lü M Q, Yang K. *J Mater Sci Technol*, 2008; 24: 197
- [8] Hong I T, Koo C H. *Mater Sci Eng*, 2005; A393: 213
- [9] Wang X L, Zhao R D, Zhang W Q, Zhu H F. *Spec Steel*, 2006; 27(5): 35
(王小丽, 赵荣达, 张伟强, 朱宏飞. 特殊钢, 2006; 27(5): 35)
- [10] Xiang H L, Fan J C, Liu D, Guo P P. *Acta Metall Sin*, 2012; 48: 1081
(向红亮, 范金春, 刘东, 郭培培. 金属学报, 2012; 48: 1081)
- [11] Gong J, Jiang Y M, Deng B, Xu J L, Hu J P, Li J. *Electrochim Acta*, 2010; 55: 5077
- [12] Yang K, Lü M Q. *J Mater Sci Technol*, 2007; 23: 333
- [13] Fu Y, Lin C J, Cai W D. *Acta Metall Sin*, 2005; 41: 302
(付燕, 林昌健, 蔡文达. 金属学报, 2005; 41: 302)
- [14] Jinil S, Sangshik K, Jehyun L, Byunghak C. *Metall Mater Trans*, 2003; 34A: 1617
- [15] Sourisseau T, Chauveau E, Baroux B. *Corros Sci*, 2005; 47: 1097
- [16] Banas J, Mazurkiewicz A. *Mater Sci Eng*, 2000; A277: 183

- [17] Wei B M. *The Theory of Metal Corrosion and Application*. Beijing: Chemical Industry Press, 1984: 37
(魏宝明. 金属腐蚀理论及应用. 北京: 化学工业出版社, 1984: 37)
- [18] Trethewey K R, Paton M. *Mater Lett*, 2004; 58: 3381
- [19] Lo I H, Fu Y, Lin C J, Tsai W T. *Corros Sci*, 2006; 48: 696
- [20] Xiao J M. *The Metallurgical Problems of Stainless Steels*. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2006: 164
(肖纪美. 不锈钢的金属学问题. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 164)
- [21] Zhang Z X, Lin G, Jiang L Z, Xu Z. *Mater Chem Phys*, 2008; 111: 238
- [22] Ren H P, Liu Z C, An Z G, Wang H Y. *Trans Mater Heat Treat*, 2006; 27(4): 49
(任慧平, 刘宗昌, 安治国, 王海燕. 材料热处理学报, 2006; 27(4): 49)
- [23] Ren H, Mao W. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2002; 9(3): 185

(责任编辑: 毕淑娟)