

含铜抗菌马氏体不锈钢的组织与性能

林浩, 尹月, 王小丽, 赵荣达, 张伟强
辽宁工程技术大学材料科学与工程系 (123000)

E-mail: haoqi.2005@163.com

摘要: 通过在1Cr13中加入适量的铜, 并经过特殊的热处理, 可使不锈钢析出 ϵ -Cu相, 并在水中溶出铜离子, 从而具有优良的抗菌特性。实验结果表明, 铜的加入可以使不锈钢晶粒细化, 具有较高的强度和硬度, 但使腐蚀速度略有增加, 并减小了钝化区间。

关键词: 铜离子; 抗菌特性; 热处理; 晶粒细化; 耐蚀性

前言

随着科学的发展和水平的提高, 人们对卫生和健康的要求也越来越高。为抑制及杀灭细菌, 人们已研究出各种抗菌剂和抗菌制品。抗菌不锈钢是指附着与材料上的细菌不繁殖, 或将细菌控制在一定数量状态的材料, 并非瞬时将细菌全部杀死。金属离子的抗菌性排序为 $Hg > Ag > Cd > Cu > Zn > Fe > Ni$, 其安全性排序为 $Ag > Hg > Ni > Al > Zn > Cu = Fe > Mn > Sn > Ba > Mg > Ca$ 。从这两点考虑银离子最好, 铜系和锌系次之^[1-3], 但银加入到不锈钢有一定困难^[4]。综合经济性考虑, 人们常采用向不锈钢中加入铜的方法。

1 实验材料及方法

采用Cu含量分别为0%, 2%, 3%, 4%的1Cr13马氏体不锈钢, 经过锻造, 在950℃退火5小时, 制成10mm×10mm尺寸的试样, 分别进行1050℃10min油淬+600℃4h回火及1100℃15min油淬+600℃5h回火热处理。采用HR150-A型洛氏硬度计测硬度。抗菌实验是通过把不锈钢样品放在1ml大肠杆菌培养液(含菌 10^5 个/ml)的涂布平板上培养24小时(37℃), 取下接触过培养液的部分, 放入10ml液体牛肉膏蛋白胨培养基中测试其杀菌率 η 。

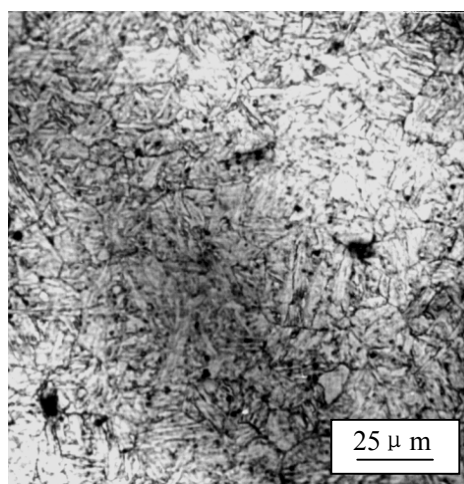
$$\eta (\%) = (\alpha - \beta) / \alpha \times 100\%$$

式中: α —无Cu不锈钢生菌率; β —含Cu不锈钢生菌率。

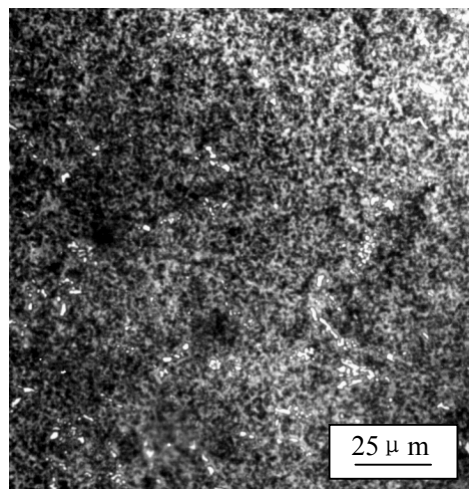
2 结果与分析

2.1 组织

经过1050℃10min油淬+600℃4h回火的不同含Cu量的试样组织如图1所示。



(a)



(b)

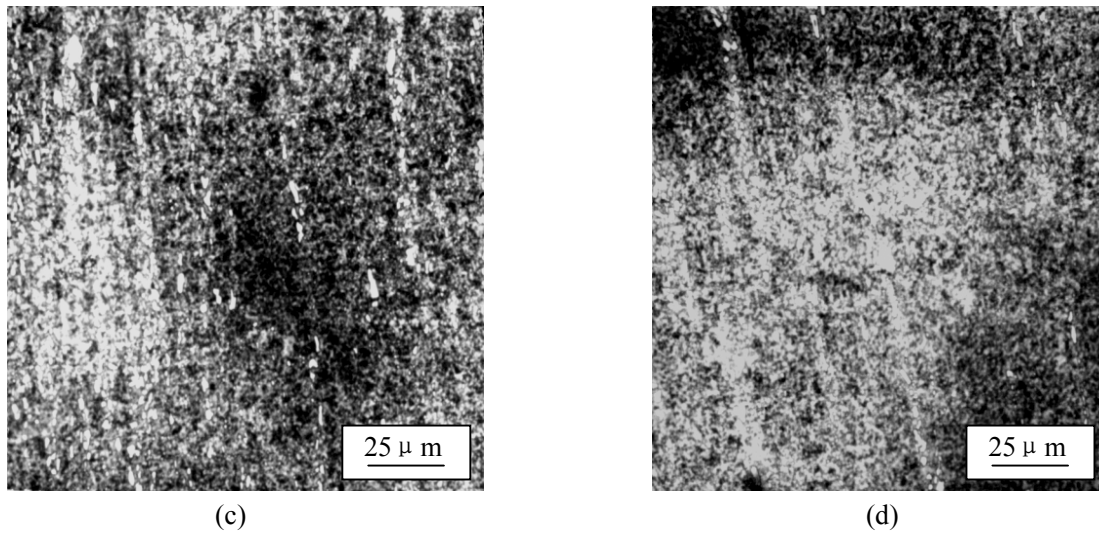
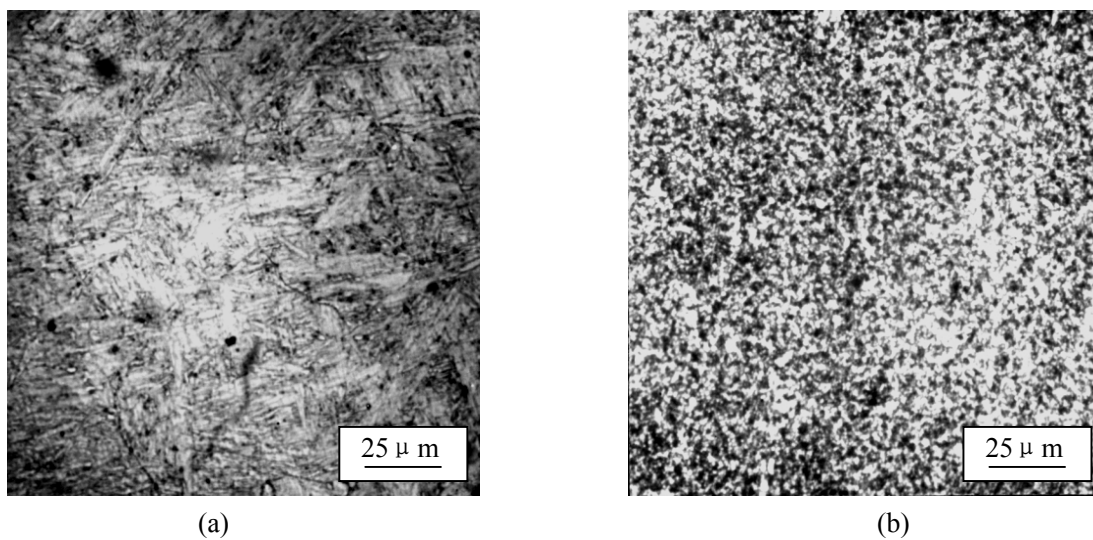


图1 不同含量的1Cr13不锈钢在1050°C10min油淬+600°C4h回火的试样组织
(a) 含Cu量为0%; (b) 含Cu量为2%; (c) 含Cu量为3%; (d) 含Cu量为4%

图a为无Cu不锈钢组织，是板条马氏体；图b、c、d为含Cu不锈钢组织，Cu其表面存在亮白色的Cu新相— ϵ -Cu的索氏体。随着Cu含量的增加，基体组织的颗粒越来越小，白色亮条也越来越多。

经过1100°C15min油淬+600°C5h回火的不同含Cu量试样组织如图2所示。



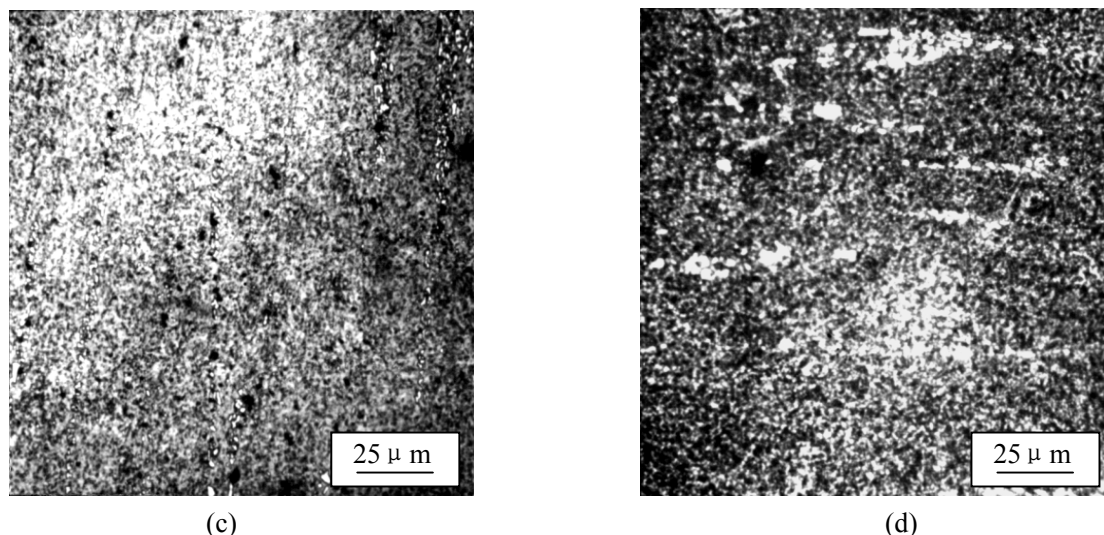


图2 不同Cu含量的1Cr13不锈钢在1100°C15min油淬+600°C5h回火的试样组织
(a) 含Cu量为0%; (b) 含Cu量为2%; (c) 含Cu量为3%; (d) 含Cu量为4%

由上图可以看出：经过热处理后的无Cu不锈钢组织仍是马氏体(如图2a)，而含Cu不锈钢组织是 ϵ -Cu相的索氏体（如图2b、c、d）；并且随含Cu量的增加， ϵ -Cu相也增加。

通过上述两图可以看出：Cu的加入可以细化晶粒，而且随着Cu含量的增加，析出的 ϵ -Cu相也增加。

2.2 硬度

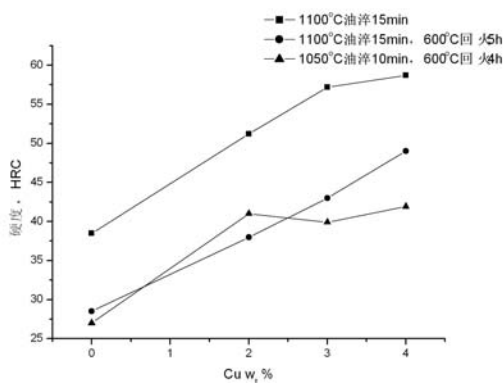


图3 不同热处理工艺的试样硬度变化曲线

由图3看出：试样的硬度不仅与含Cu量有关，还和热处理工艺有关。随着Cu含量的提高，硬度也随之增大。这是因为：铜的加入可以细化晶粒，提高硬度，当铜含量高于1%时，具有显著的析出强化作用。经过淬火后的硬度较高，但获得马氏体组织，不能直接使用，因为淬火后会产生热应力和组织应力，使不锈钢变硬变脆，需要回火，以降低脆性，增加塑性，在获得强韧性的配合后才能实际应用。采用600°C的高温回火，获得回火索氏体组织，具有较高强度、良好的韧性及耐蚀性^[6]。

2.3 耐蚀性

采用5%硫酸溶液作介质，通过ZF-3恒电位仪进行极化实验测试耐蚀性。

表2 不同Cu含量的1Cr13在1050oC10min淬火,600oC4h回火的腐蚀参数

Cu wt%	维钝电流密度为 $i_p(\text{mA}/\text{cm}^2)$	致钝电流密度为 $i_{cp}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	致钝电压为 $E_{cp}(\text{mV})$	钝化区间 (mV)
0	-1.30	1.16	-0.02	0.30
2	-2.16	0.63	-0.42	0.12
3	-1.85	0.71	-0.36	0.15
4	-1.75	0.74	-0.40	0.12

表3 不同Cu含量的1Cr13在1100oC15min淬火,600oC5h回火的腐蚀参数

Cu wt%	维钝电流密度为 $i_p(\text{mA}/\text{cm}^2)$	致钝电流密度为 $i_{cp}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	致钝电压为 $E_{cp}(\text{mV})$	钝化区间 (mV)
0	-0.70	1.14	-0.22	0.48
2	-1.71	0.48	-0.44	0.20
3	-1.58	0.47	-0.46	0.10
4	-1.45	0.32	-0.48	0.07

由以上两表可以看出：随着含Cu量的增大，钝化区间不断缩小。使腐蚀速度增加，耐蚀性变差，而总的看来，1100℃15min淬火，600℃5h回火的试样，除维钝电流密度 i_p 外，其它参数显示的腐蚀速率都小于1050℃10min淬火，600℃4h回火试样。所以当维钝电流密度 i_p 无限小时，选择表3的工艺耐蚀性更好。

合金成分不仅可以影响阴极极化行为，还影响腐蚀产物膜的保护性质，从而影响腐蚀速率。加入Cu的不锈钢钝化区间变小，这是因为第二相Cu的存在破坏了钝化膜的连续性，使钢基体的微小区域暴露在介质中，形成腐蚀微电池，使此处优先被腐蚀，减小了钝化区间。

2.4 抗菌性

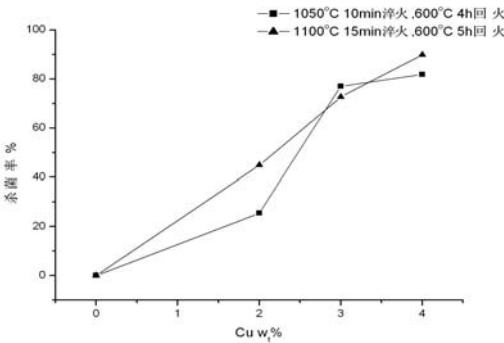


图4 杀菌率变化曲线

由图4可以看出，抗菌性与硬度一样，与含Cu量的多少、热处理工艺有关。杀菌率随含Cu量的增加而增加。当含Cu量小于3%时，1100℃15min淬火+600℃5h回火试样的杀菌率明显高于1050℃10min淬火+600℃4h回火试样；当含Cu量大于3%时，它们的杀菌率相近，但随含Cu量增加，采用1100℃15min淬火+600℃5h回火工艺要好。所以，采用1100℃15min淬火+600℃5h回火工艺比用1050℃10min淬火+600℃4h回火工艺得到的试样抗菌性好。

抗菌性是以微量的铜离子从钢中析出杀死细菌而实现的。在不锈钢系列中，含铜的不锈

钢有很多,但表面形成钝化膜不能析出铜原子的几乎没有抗菌性;抗菌性不锈钢,不仅要加入铜,其制造过程也要进行特殊处理,以铜为主要成分的析出物(ϵ -Cu相)在不锈钢基体及表面普遍而均匀地析出,而且在表面上所暴露出的 ϵ -Cu相不会形成钝态膜,易在表面附着的水中溶出 Cu^{2+} 离子,然后与细菌呼吸酶结合使蛋白质变性,起到杀菌作用,即使再加以研磨也不影响抗菌性^[7-8]。

3 结论

(1) Cu的加入可以细化晶粒,强化基体,提高硬度。随着Cu含量的增加,基体组织的颗粒越来越细,硬度也越来越高。

(2) 加入Cu的不锈钢更易钝化,在钝态下腐蚀速率减小。但随Cu含量的增加,钝化区间变小,使不锈钢形成的钝化膜不稳定,导致耐蚀性下降。

(3) Cu加入1Cr13后形成新的 ϵ -Cu相易在水中溶出 Cu^{2+} 离子,并从钢体表面析出,与细菌蛋白质结合,使蛋白质变性,起到杀菌的作用。析出的 ϵ -Cu相随着Cu含量的增加而增加,杀菌率也随之增加。

参考文献

- [1] 杨志勇等,抗菌不锈钢材料的开发.金属功能材料,2000,7(4):1
- [2] 高丽宽纪,セラミックス,1996,31:575
- [3] Ellis G P, luscombe D K. Progress in Medicable Chemistry, 1994, 81: 351
- [4] 敬和民,陈四红,董加胜等,抗菌不锈钢材料及其发展现状,2003,36(10):9~12
- [5] 徐天祥,樊新民.热处理工实用技术手册.第二版.江苏:江苏科学技术出版社.2001
- [6] 张文钰,张羽天,载银抗菌材料的研究与开发.金属世界,1999(3):40
- [7] 李宁,文玉华,张伟.高铜马氏体不锈钢的抗菌性能.特殊钢,2003,24(4):2~10

STRUCTURE AND PROPERTIES OF Cu-CONTAINED ANTIBACTERIAL MARTENSITIC STAINLESS STEEL

Lin Hao, Yin Yue, Wang Xiaoli, Zhao Rongda, Zhang Weiqiang

Department of Materials Science and Engineering of LiaoNing Technical University (123000)

Abstract

By adding some copper into the steel and special heat treatment, the stainless steel 1Cr13 will be made to possess excellent antibacterial properties due to the precipitation of ϵ -Cu in the steel and appearance of the copper ion in the solution. The result shows that copper not only makes the grain of the stainless steel become fine, but also makes the steel have higher strength and hardness. However, the corrosion rate of the steel is a little higher than before and the passive region shortens.

Keywords: copper ion; antibacterial property; heat treatment; grain refinement; corrosion resistance