

含银高氮无镍抗菌不锈钢 HNSAg 的冷作硬化和耐磨蚀性能

袁军平 王昶 陈绍兴 卢焕洵 申柯娅 黄宇亨

(广州番禺职业技术学院珠宝学院, 广州 511483)

摘要 试验研究了超低碳 Cr-Ni-Mo 奥氏体不锈钢 316L (wt% : 0.023C, 0.55Si, 0.86Mn, 17.57Cr, 11.23Ni, 2.03Mo) 和抗菌超低碳 Cr-Mn-Mo-N-Cu-Ag 奥氏体不锈钢 HNSAg (0.024C, 0.48Si, 18.72Mn, 18.05Cr, 1.96Mo, 0.55N, 0.48Cu, 0.13Ag, 0.12Nb) 的冷作硬化和耐磨蚀性能。HNSAg 钢由 10 kg 增压感应炉熔炼, 锻成 15 mm 板, 再经 1 100 °C 1 h 固溶水冷处理。结果表明, 固溶状态的 HNSAg 钢的形变抗力较 316L 钢高, 但仍然保持优良的塑性变形能力。在相同腐蚀磨损条件下, HNSAg 钢耐磨蚀性能比 316L 钢高, 其 32 h 耐磨蚀失重率约为 316L 钢的 1/2。

关键词 高氮含银无镍抗菌不锈钢 HNSAg 316L 不锈钢 冷作硬化 耐磨蚀性

Cold-Work Hardening and Wear-Corrosion Resistance of Silver-Containing High-Nitrogen Nickel-Free Antibacterial Stainless Steel HNSAg

Yuan Junping, Wang Chang, Chen Shaoxing, Lu Huanxun, Shen Keya and Huang Yuheng
(Jewelry Institute, Guangzhou Panyu Polytechnic College, Guangzhou 511483)

Abstract The cold-work hardening performance and wear-corrosion resistance of ultra-low-carbon Cr-Ni-Mo austenite stainless steel 316L (wt% : 0.023C, 0.55Si, 0.86Mn, 17.57Cr, 11.23Ni, 2.03Mo) and antibacterial ultra-low-carbon Cr-Mn-Mo-N-Cu-Ag austenite stainless steel HNSAg (0.024C, 0.48Si, 18.72Mn, 18.05Cr, 1.96Mo, 0.55N, 0.48Cu, 0.13Ag, 0.12Nb) have been tested and studied. The steel HNSAg is melted by a 10 kg pressure induction furnace, forged to 15 mm plate and solid-solution-treated at 1 100 °C for 1 h, water-cooling. Results show that the deformation resistance of solid-solution-treated steel HNSAg is higher than that of steel 316L, but the steel HNSAg still maintains excellent plastic deformability, and at same wear-corrosion conditions the wear-corrosion resistance of steel HNSAg is better than that of steel 316L, its weight loss rate of wear-corrosion for 32 h is 1/2 that of steel 316L.

Material Index Silver-Containing High-Nitrogen Nickel-Free Antibacterial Stainless Steel HNSAg, Stainless Steel 316L, Cold-Work Hardening, Wear-Corrosion Resistance

316L 不锈钢具有很好的耐蚀性和成型性能, 广泛用作饰品材料, 但是它在某些场合存在镍致敏的风险, 而且不具有抗菌性能^[1-3]。国内外研究人员开发了耐腐蚀性能优异的高氮无镍奥氏体不锈钢, 避免了镍致敏风险, 是非常有前景的金属生物材料^[4-5]。但是研究发现维氏硝化杆菌、硝化菌和假单胞菌在高氮钢表面粘附严重, 而且不锈钢成分会影响细菌粘附状况, 当不锈钢含有较多的硫和氮时, 会促进细菌的粘附^[6]。鉴于此, 本项目组研究了银合金化的高氮无镍奥氏体抗菌不锈钢, 获得了优良的抗菌性能^[7]。该材料的冷形变行为及耐磨蚀性能如何, 能否满足饰品的成型及使用要求, 是研究过程中必须关注的问题。

1 试验材料及方法

1.1 试样制备

采用纯铁、微碳铬、氮化铬(含氮 4.85%)、氮化锰(含氮 8.28%)、钼铁、硅铁、电解锰、银铜合金(含银 30%)、铌铁等为原材料, 在 10 kg 增压感应熔炼炉熔炼后浇成铸锭。采用市售 316L 不锈钢作为参照材料。在各试验材料上取样, 采用 Spectro MAX xFV 型直读光谱仪检测总体化学成分, 用 TC-600 氧氮联合测定仪检测氮含量, 用 Thermo ARL QUANT'X 型 X 射线荧光光谱分析仪检测银含量, 检测结果如表 1 所示。

将各铸锭加热到 1 100 °C 热锻成厚度约 15 mm

表 1 试验不锈钢的分析成分 / %
Table 1 Analysis of test stainless steels / %

牌号	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Ag	Nb
316L	0.023	0.55	0.86	0.018	0.012	17.57	11.23	2.03	-	-	-	-
HNSAg	0.024	0.48	18.72	0.011	0.006	18.05	-	1.96	0.55	0.48	0.13	0.12

的板坯,经100℃保温1h后淬水,采用线切割加工Φ15mm的冷形变试样。余料再热轧成厚约2mm的片材,再经固溶处理后分别制作Φ25mm的圆形磨蚀试样。

1.2 试验内容及方法

1.2.1 显微组织分析

试样采用 $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1:2:1$ 体积比的溶液进行浸蚀,采用 Hitachi S3400N 扫描电镜观察显微组织。

1.2.2 冷形变试验

采用 YA34-315 型液压机进行冷轧压试验,并用 HB-3000 型布氏硬度计检测试样的冷作硬化特点。

1.2.3 磨蚀试验

将试样抛光,清洗烘干后称量(初始重量)。然后放入湿式研磨滚筒内进行加速磨蚀试验,采用陶瓷粒和塑胶粒作为研磨介质,以新鲜配制的人工汗液作为腐蚀介质。设定滚筒运转方向每5min自动调换一次,运转8h取出试样检测其失重率,重新更换汗液后再进行下个周期的磨蚀试验。

2 试验结果及分析

2.1 冷形变行为

固溶态 316L 和 HNSAg 的显微组织如图 1 所示,两者均呈现典型的奥氏体组织,但是 HNSAg 的晶粒比 316L 更细一些。其原因可从铌的细化晶粒作用进行分析,铌是强碳化物和氮化物形成元素,在凝固过程中铌优先与碳、氮反应形成高熔点的碳化铌或氮化铌,碳化铌与 $\delta\text{-Fe}$ 的错配度为 8.69%,氮化铌与 $\delta\text{-Fe}$ 的错配度为 6.98%^[8-9]。根据点阵错配度理论,错配度越小,基底与形核相的晶格越匹配,基底与形核相之间的界面能越小,越容易发生非均质形核。因此,氮化铌和碳化铌是非常有效的异质形核剂,可显著增加 HNSAg 不锈钢液的结晶核心数量。

当材料进行冷形变,两种材料的加工硬化曲线如图 2 所示,可以看出两种材料均表现出较明显的加工硬化特性,但是其规律有所区别,在形变的初始阶段,HNSAg 的加工硬化速率更慢一些,而当形变率超过 16% 以后,两者的加工硬化速率基本接近。

两种材料冷变形后的形变组织如图 3 所示,它

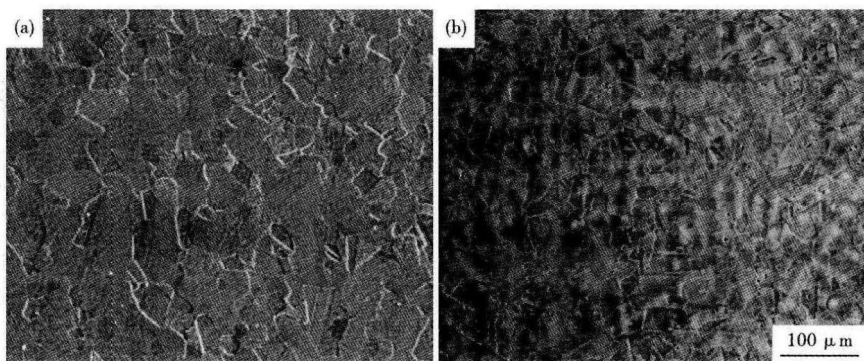


图 1 固溶状态 316L 钢(a)和 HNSAg 钢(b)的组织形貌
Fig.1 Morphology of Structure of solid-solution-treated steel 316L (a) and steel HNSAg (b)

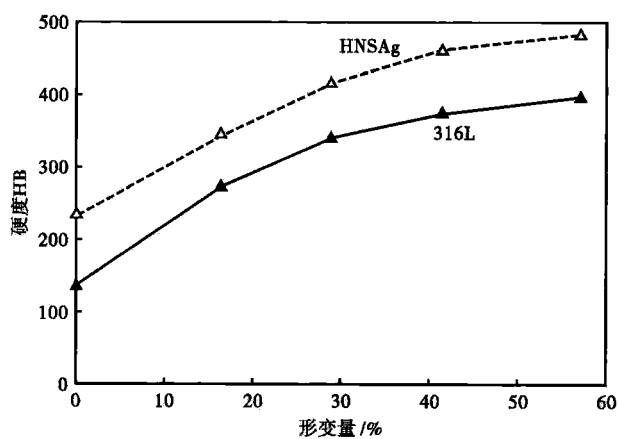


图 2 316L 钢和 HNSAg 钢的冷作硬化曲线
Fig.2 Curves of cold-work hardening of steel 316L and steel HNSAg

们的晶粒都沿轧压方向伸展成扁平状,晶界产生了明显的扭曲。

由图 3(a,b)可见,在形变率为 30% 时,316L 中可见孪晶弯曲变形(R 和 G 箭头),说明孪晶界的共格关系被破坏了,同时在晶内可见大量滑移线(B 箭头)。由于孪晶界阻碍变形,从而提高了形变抗力,使得 316L 在初始形变时加工硬化速率较快,在晶内可见大量滑移线(B 箭头);在 HNSAg 中,由于其奥氏体内存在大量的位错、层错等缺陷,在切应力作用下,位错开始滑动,在晶内形成了相互平行(B 箭头)或交叉滑移线(R 箭头)组成的滑移带,有些孪晶已变形,有些仍保持固溶态的形状(G 箭头),说明这个阶段孪晶变形与滑移变形同时存在。

由图 3(c,d)可见,当形变量为 57% 时,316L 的各个晶粒均已发生了明显的滑移变形,有明显的滑移带,滑移线产生了明显的弯曲(R 箭头),孪晶已全部被滑移分割,只能以孪晶间的滑移方式进行变形;在 HNSAg 中,参与滑移变形的晶粒数明显增多,

有些滑移线方向相同(G 箭头),有些滑移线则出现了明显的弯曲变形(R 箭头),说明不同晶粒间变形程度不一样;同时组织内出现了大量的孪晶,说明材料的形变抗力较大。

HNSAg 的冷形变行为与氮的作用是密切相关的。氮扩大奥氏体区、稳定奥氏体的作用非常强,当其含量使镍当量超过临界值时,不锈钢便可获得全奥氏体组织。奥氏体为面心立方结构,滑移系多,塑性好,是 HNSAg 获得良好韧塑性的基础。固溶在不锈钢中的氮是以间隙溶质原子形式出现的,它占据在八面体间隙位置,引起晶格点阵畸变;氮原子与位错交互作用,起到了更大的位错钉扎作用,对奥氏体晶界也能起到很大的强化作用;氮增加了滑移平面和形变孪晶,有效地阻止了位错运动和孪晶扩展,从而增大了不锈钢的形变硬化率^[10-11]。

作为人体装饰品,首饰通常对其表面质量要求很高。在生产过程中,首饰的成型方法对表面质量影响较大,应用最广的成型方法有精密铸造成型和机械成型。由于不锈钢材料的熔点很高,采用精密铸造成型时往往有一定难度,特别对于高氮无镍抗菌不锈钢而言,其熔铸过程更是需要特殊的工艺设备,难度很大,一般厂家是不具备这种条件的。因此,只能考虑利用市售型材进行机械成型的方法,主要包括机械冲压成型和机械加工成型两大类。HNSAg 的硬化能力比 316L 强,使其加工过程中增加了一定难度,但是由于它的韧塑性良好,在较高形变量下仍可保持较好的塑性变形能力,因此采用市售固溶态型材的方式更容易满足企业的生产要求和控制水平^[12]。

2.2 耐磨蚀性能

首饰与皮肤接触部位常有汗液和微尘,接近腐蚀磨损的工况。为此,对比试验了固溶态 316L 与 HNSAg 试样的耐磨蚀性能,图 4 是两种材料的磨蚀失重对比,图 5 是两种材料经腐蚀磨损 32 h 后的表面形貌。

由图 4 可以看出,在同等条件下,HNSAg 的腐

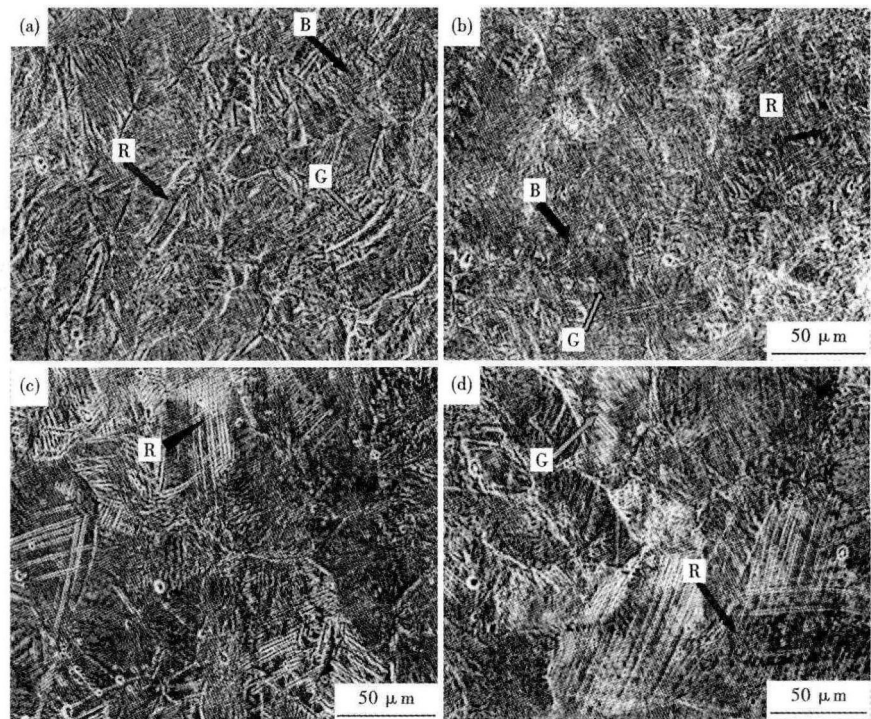


图3 316L 钢(a)(c)和 HNSAg 钢(b)(d)的冷形变组织形貌,变形量:(a)(b)30%; (c)(d)57%

Fig.3 Morphology of structure of cold-deformed steel 316L (a) (c) and steel HNSAg (b) (d), deformation: (a) (b) 30% and (c) (d) 57%

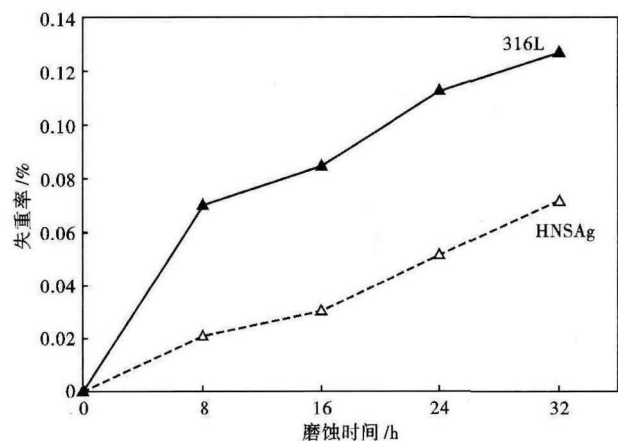


图4 316L 钢和 HNSAg 钢的磨蚀失重曲线

Fig.4 Curves of wear-corrosion weight loss of steel 316L and steel HNSAg

蚀磨损失重率明显低于 316L,尤其是在开始的 8 h 内更为明显,只有后者的 1/4 左右。超过 8 h 后,其腐蚀磨损失重率约为 316L 钢的 1/2。

观察两者的腐蚀磨损形貌也有较大差异(图 5)。在 316L 表面出现了较严重的晶界腐蚀,在某些有利于诱发和加速腐蚀的部位形成了较明显的腐蚀坑与磨损沟槽,这说明 316L 在此种磨蚀条件下具有晶间腐蚀倾向。相比之下,在 HNSAg 表面虽然

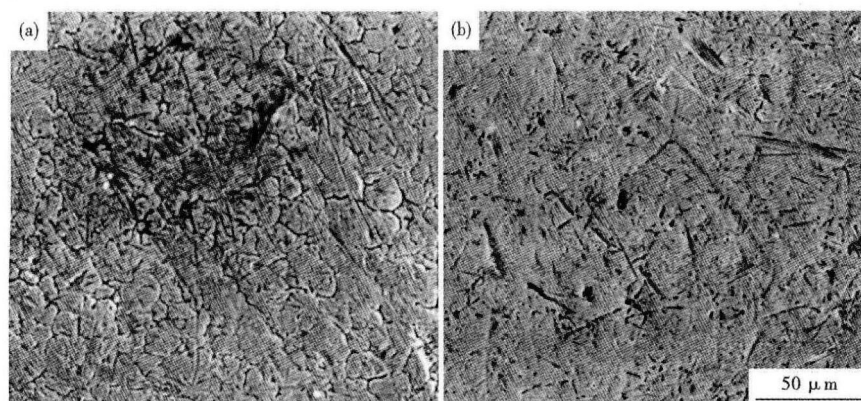


图 5 316L 钢(a)和 HNSAg 钢(b)的腐蚀磨损形貌

Fig. 5 Morphology of wear-corrosion of steel 316L (a) and steel HNSAg (b)

也出现了腐蚀磨损沟槽和腐蚀坑,但其宽度和深度都比 316L 小,特别是没有出现类似 316L 中的晶界腐蚀现象。

造成这种差异的原因主要有以下方面,一是 HNSAg 中的高氮含量可以显著提高材料的点蚀当量,使其抗点蚀性能优于 316L^[13];二是 HNSAg 中含有稳定碳化物形成元素 Nb,可以减少晶间贫铬的机会,而氮的加入可降低晶间腐蚀敏感性,与钼配合后效果更明显,使 HNSAg 的抗晶间腐蚀性能比 316L

更优^[14];三是 HNSAg 本身的硬度比 316L 高,又具有较好的韧塑性,使其耐磨蚀磨损的能力更强,研磨介质在其表面形成犁削沟槽的数量更少,深度更小,相应地腐蚀诱发源的数量也减少了。因此,无论是以腐蚀为主的磨损,还是以磨损为主的腐蚀,上述方面的协同作用都会使 HNSAg 在腐蚀磨损条件下比 316L 表现出更优良的耐磨蚀性能。

3 结论

(1) HNSAg 的形变抗力比 316L 高,但在较高冷变形量时仍可保持良好的塑变能力。

(2) HNSAg 在相同腐蚀磨损条件下比 316L 表现出更好的耐磨蚀性能,其 32 h 耐磨蚀失重率约为 316L 钢的 1/2。

广东高校珠宝首饰工程技术开发中心建设项目资助
(粤教科函[2012]131 号)

参考文献

- [1] Yuan Junping, Li Wei, Wang Chang, et al. Nickel Release Rate of Several Nickel-Containing Stainless Steels for Jewelleries[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2015, 22(1): 72-77.
- [2] Yuan Junping, Li Wei. Antibacterial 316L Stainless Steel Containing Silver and Niobium[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(10): 2004-2008.
- [3] Yuan Junping, Li Wei, Wang Chang, et al. Effect of the La Alloying Addition on the Antibacterial Capability of 316L Stainless Steel[J]. Materials Science and Engineering C, 2013, 33(1): 446-452.
- [4] Ren Yibin, Yang Ke, Zhang Bingchun, et al. Nickel-Free Stainless Steel for Medical Applications[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2004, 20(5): 571-573.
- [5] Sumita M, Hanawa T, Teoh SH. Development of Nitrogen-Containing Nickel-Free Austenitic Stainless Steels for Metallic Biomaterials-Review[J]. Materials Science and Engineering C, 2004, 24(6-8): 753-760.
- [6] Sreekumari KR, Takao K, Ujiro T. High Nitrogen Stainless Steel as a Preferred Substratum for Bacteria and Other Microfouling Organisms[J]. ISIJ International, 2004, 44(5): 858-864.
- [7] 袁军平, 李卫, 王国智, 等. 高氮无镍奥氏体抗菌不锈钢(HNSAg)及其制备方法: 中国, 专利号: 201210585578. 9, [P]. 公开日: 2013-04-17.
- [8] Bramfitt B. The Effect of Carbide and Nitride Additions on the Heterogeneous Nucleation Behavior of Liquid Iron[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1970, 1(7): 1987-1995.
- [9] 潘宁, 宋波, 翟启杰, 等. 钢液非均质形核触媒效用的点阵错配度理论[J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(2): 179-182, 190.
- [10] 王松涛, 杨柯, 单以银, 等. 高氮奥氏体不锈钢与 316L 不锈钢的冷变形行为研究[J]. 金属学报, 2007, 43(2): 171-176.
- [11] 刘文昌, 张静武, 郑炆曾. 氮强化高锰奥氏体不锈钢的应变硬化行为[J]. 金属热处理学报, 1995, 16(3): 33-38.
- [12] 袁军平. 首饰用不锈钢等的镍释放及抗菌改性[D]. 广州: 暨南大学博士学位论文, 2012.
- [13] Fu Yao, Wu Xinqiang, Han En-Hou, et al. Effects of Nitrogen on the Passivation of Nickel-Free High Nitrogen and Manganese Stainless Steels in Acidic Chloride Solutions[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(16): 4005-4014.
- [14] 廖洪军, 温继勇, 姚长贵, 等. Cr-Mn-N 奥氏体不锈钢的晶间腐蚀性能研究[J]. 世界钢铁, 2012(2): 46-49.

袁军平(1969-),男,博士(2009年暨南大学),教授级高级工程师,1992年北京科技大学(本科)毕业,金属材料成型工艺研究。E-mail: yuanjp@gzygyp.edu.cn

收稿日期: 2015-06-23