

# 二次急冷淬火成形 SAF2507 双相不锈钢螺旋桨在 SRB+IOB 海水中的腐蚀行为

郭幼丹<sup>1</sup>, 程晓农<sup>2</sup>

(1. 集美大学 海洋装备与机械工程学院, 福建 厦门 361021)

(2. 江苏大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

**摘要:** 为了研究 SAF2507 双相不锈钢 (SAF2507 DSS) 螺旋桨叶片在含硫酸盐还原菌 (SRB) 和铁氧化菌 (IOB) 海水中的耐腐蚀性能, 提出一种二次急冷淬火成形技术来成形 SAF2507 DSS 螺旋桨叶片。同时根据螺旋桨叶片在不同二次急冷淬火成形温度下析出相的类型和析出规律, 研究螺旋桨叶片在含 SRB 和 IOB 海水中的耐腐蚀性能。结果表明, 当二次急冷淬火成形温度在 700 °C 时, 螺旋桨叶片表面析出少量的  $\chi$  相; 达到 850 °C 时,  $\chi$  相停止析出并完全转化成  $\sigma$  相, 析出的  $\sigma$  相达到最大值; 超过 850 °C 时, 析出的  $\sigma$  相开始急剧减少, 到 950 °C 时仅有少量的  $\sigma$  相析出。螺旋桨叶片在不同二次急冷淬火成形温度下, 腐蚀电流密度、交流阻抗等电化学性能变化规律与螺旋桨叶片表层  $\chi$  相和  $\sigma$  相的析出规律, 以及  $\chi$  相和  $\sigma$  相自身的耐腐蚀特征相吻合。二次急冷淬火成形温度在 750~1050 °C 之间, 螺旋桨叶片的耐腐蚀性能随热成形温度的升高呈增强-降低-增强规律变化, 850 °C 时螺旋桨叶片的耐腐蚀性能最差。螺旋桨叶片二次急冷淬火成形后富 Fe 的表面特征, 使得在 SRB+IOB 的作用下, 螺旋桨叶片表面钝化膜被破坏, 导致耐腐蚀性能降低。

**关键词:** SAF2507 双相不锈钢; 螺旋桨叶片; 二次急冷淬火成形; 析出相; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG172.8; TG142.71

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)06-2258-09

高强度双相不锈钢具有强度高、韧性好、焊接性能优越等性能, 特别是双相不锈钢超低 C 和高 Cr、Mo 及 N 的成分设计, 使其具有较好的耐腐蚀性能, 在造船、海洋工程等腐蚀环境中得到一定的应用<sup>[1,2]</sup>。高强度双相不锈钢在海洋环境中产生腐蚀, 除了化学和物理因素之外, 微生物引起的腐蚀 (microbiologically influenced corrosion, MIC) 也是材料腐蚀的重要因素, 其中硫酸盐还原菌 (sulfate-reducing bacteria, SRB) 和铁氧化菌 (iron-oxidizing bacteria, IOB) 是微生物腐蚀的主要原因<sup>[3-6]</sup>。目前, 对高强度双相不锈钢由于化学和物理因素产生的腐蚀以及在 SRB 或 IOB 单一菌种作用下的微生物腐蚀行为的研究较多, 对在多种微生物共同作用下的微生物腐蚀行为的研究正在不断的深入中<sup>[7-9]</sup>。

高强度双相不锈钢是一种难成形材料, 采用传统方法成形高强度双相不锈钢, 容易产生成形件的变形、回弹甚至开裂等缺陷, 产品质量得不到保证。因此, 热成形技术在高强度双相不锈钢成形中显示出了巨大的优势, 能较好地解决高强度双相不锈钢成形难、成形质量差等问题<sup>[10-12]</sup>。但高强度双相不锈钢热成形时

表面碳化物及一些金属相的析出<sup>[13-15]</sup>, 使双相不锈钢的力学性能发生变化的同时<sup>[16-18]</sup>, 其耐腐蚀性能也发生变化<sup>[19-23]</sup>。因此, 必须采用特殊的成形技术才能获得力学性能和耐腐蚀性能俱佳效果。

本工作研发出一种二次急冷淬火成形技术, 用来成形 SAF2507 双相不锈钢 (SAF2507 DSS) 螺旋桨叶片。即先对 SAF2507 DSS 进行一次急冷淬火热处理, 然后进行二次急冷淬火成形处理, 通过对二次急冷淬火成形过程中 SAF2507 DSS 析出相的类型和析出规律的控制, 使析出相按预先设定好的路径变化, 获得螺旋桨表面所需的析出相, 使螺旋桨叶片具有超高强度和好的耐腐蚀性能。同时, 对成形后螺旋桨叶片在微生物 (SRB 和 IOB) 作用下的腐蚀行为和规律进行研究。

## 1 实验

实验用 SAF2507 DSS 板材, 厚度 2 mm, 化学成分见表 1。

收稿日期: 2021-06-18

基金项目: 国家自然科学基金 (50772044); 福建省科技计划引导性 (重点) 项目 (2016H0023); 福建省自然科学基金 (2014J01200)

作者简介: 郭幼丹, 男, 1960 年生, 教授, 集美大学海洋装备与机械工程学院, 福建 厦门 361021, 电话: 0592-6183523, E-mail: ydguo@jmu.edu.cn

表 1 SAF2507 DSS 主要化学成分  
Table 1 Chemical composition of SAF2507 DSS ( $\omega/\%$ )

C	P	S	Cr	Ni	N	Mo	Mn	Si	Fe
0.014	0.023	0.001	24.39	7.38	0.32	4.33	1.38	0.39	Bal.

首先, 将经一次急冷淬火热处理后的 SAF2507 DSS 板材送入中频感应加热炉加热至设计的试验温度, 经一定时间的保温, 使其温度均匀化, 然后迅速进行二次急冷淬火成形。SAF2507 DSS 螺旋桨叶片二次急冷淬火成形工艺参数: 模具预热温度为 150 °C; 加热温度: 从 700 °C 起至 1050 °C, 每 50 °C 为一间隔; 保温时间为 3 min; 成形速度 10 mm/s; 冷却速度  $\geq 50.0$  °C/s, 保压时间为 10 s, 成形件取出温度为 180 °C, 二次急冷淬火成形全工序时间为 25~30 s。

采用扫描电镜 (SEM)、EDAX 能谱 (EDS) 仪、XRD-7000S 型 X 射线衍射 (XRD) 仪等分别对二次急冷淬火成形后 SAF2507 DSS 螺旋桨叶片析出相的类型、成分组成及析出规律进行分析。应用 JMatPro 软件模拟出 SAF2507 DSS 螺旋桨叶片在不同二次急冷淬火成形温度条件下的热力学平衡相图, 再与试验结果进行对比和分析。

以二次急冷淬火成形后的 SAF2507 DSS 螺旋桨叶片作为研究电极, 试样分矩形 (20 mm×20 mm×2 mm) 与圆形 ( $\Phi 18$  mm×2 mm) 2 种。矩形试片用于生物膜试验观察, 圆形试片用于电化学试验。试验时将电极的一面焊接上铜导线, 使用环氧树脂将其密封绝缘, 另一面作为试验工作面。将封好的电极工作面依次用 240#、400# 及 600# SiC 水磨砂纸逐级进行打磨后, 然后用灭菌蒸馏水冲洗, 丙酮除油, 无水乙醇脱脂后放置干燥器内备用。

试验用的微生物 (SRB 和 IOB) 菌种来源于福建厦门东渡港区的海水和海泥, 通过富集培养的方式获得。首先使用修正的 Postgates C 培养基对海水和海泥中的 SRB 进行富集培养, 分离出纯种细菌, 然后将富集培养的纯种 SRB 菌液按 5% (体积分数) 比接种到含有修正的 Postgates C 培养基的细胞培养瓶中。使用 Winogradski 混合培养基对海水和海泥中的 IOB 进行富集培养, 经调节 pH 值、灭菌后, 将富集培养的 IOB 菌液以 1% (体积分数) 接种到经灭菌的海水模拟溶液中, 在 30 °C 恒温培养箱中进行富集培养。

分别在模拟海水溶液中添加含量 (体积分数) 为 1% 的 SRB、1% 的 IOB、1% (SRB+IOB), 研究 SAF2507 DSS 螺旋桨叶片在 SRB、IOB、SRB+IOB 中的耐腐蚀

性能。模拟溶液成分:  $\text{Cl}^-$  为 237.3 mg/L,  $\text{SO}_4^{2-}$  为 55.5 mg/L,  $\text{HCO}_3^-$  为 98.9 mg/L。3 组试样对应浸泡时间分别为 120、180、240 d。试样浸泡结束后, 用 4% (体积分数) 的戊二醛溶液 (用无菌水配制) 对试样进行固定, 固定时间为 15 min, 然后再分别采用体积分数为 25%、50%、75%、100% 的乙醇溶液对试样进行逐级脱水, 每级脱水时间为 15 min。

通过 Solotron 1287/1260 电化学工作站进行相关的电化学试验, 测试体系采用三电极体系。其中, 极化曲线的电位范围  $E_{\text{ocp}} = -0.25 \text{ V} \sim +1.25 \text{ V}$ , 扫描速率为 0.5 mV/s, 通过对试验给定的各试样的极化曲线进行拟合, 得到各试样的腐蚀电流密度 ( $i_{\text{corr}}$ )。交流阻抗谱: 在开路电位下测试, 施加振幅为 10 mV 的正弦波交流电压作为激励信号, 扫描频率范围为 10~100 kHz, 通过 ZsimpWin 3.21 软件对测试结果进行分析和拟合。

表面分析试验的试样尺寸为 20 mm×20 mm×2 mm, 表面处理方法与电极的处理方法一致。通过 KYKY-2800B 扫描电子显微镜 (SEM) 对不同热成形温度、不同菌种浸泡的试片进行观察, 获取材料表面腐蚀产物的微观形貌, 进行腐蚀形貌分析, 同时进行能谱 (EDS) 分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 二次急冷淬火成形材料表层微观结构

SAF2507 DSS 螺旋桨叶片二次急冷淬火成形后 (成形温度 850 °C, 保温时间 3 min, 冷却速度 50.0 °C/s) 不仅表层形成厚度 1~3  $\mu\text{m}$  连续致密、厚度不均匀的氧化层 (如图 1 所示), 而且表面氧化层元素的原子分数也发生了变化 (O: 56.16%, Cr: 7.33%, Fe: 36.51%)。从试样表面氧化层进行物相分析的结果可以看出<sup>[13]</sup>, 该氧化层除铁素体外, 还含有二次急冷淬火成形中表层快速氧化形成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  以及  $\text{Fe}(\text{Si}, \text{Cr})_3\text{O}_4$  等物相, 且随着二次急冷淬火成形温度的提高, 表层  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  以及  $\text{Fe}(\text{Si}, \text{Cr})_3\text{O}_4$  等的含量也逐渐增多。同时, 铁素体与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  以及  $\text{Fe}(\text{Si}, \text{Cr})_3\text{O}_4$  等物相之间存在微小的缝隙, 由于二次急冷淬火成形时压力的作用, 氧化层与界面之间呈凹凸不平, 部分物相会嵌入 SAF2507 DSS 基体 (见图 1)。

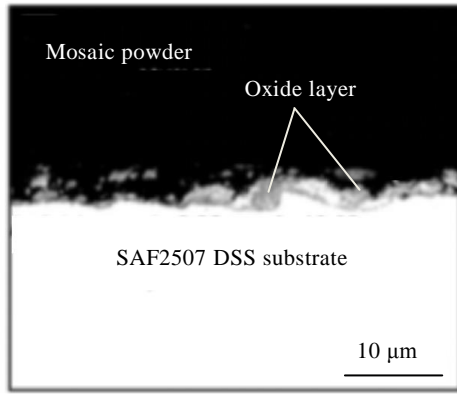


图 1 SAF2507 DSS 螺旋桨叶片二次急冷淬火成形后氧化表层微观结构

Fig.1 Microstructures of oxide layer on SAF2507 DSS propeller blade by secondary quench stamping

2.2 二次急冷淬火成形材料的析出相

从SAF2507 DSS螺旋桨叶片二次急冷淬火成形后

的SEM照片(图2)可以看出,当二次急冷淬火成形温度为700 °C时,螺旋桨叶片中的 $\alpha$ 相与 $\gamma$ 相均没有发生明显变化,析出的金属间相主要是弥散、少量的亚稳态 $\chi$ 相,如图2a所示。当二次急冷淬火成形温度为750 °C时,螺旋桨叶片中析出的主要是 $\sigma$ 相和 $\chi$ 相,其中 $\sigma$ 相在 $\alpha/\gamma$ 相界上形核、相界粗化,少量的 $\sigma$ 相呈岛状分布, $\chi$ 相则呈颗粒状分布,如图2b所示。当二次急冷淬火成形温度为850 °C时,螺旋桨叶片中在 $\alpha$ 、 $\alpha/\alpha$ 或 $\alpha/\gamma$ 晶界均发生形核并析出 $\sigma$ 相,析出的 $\sigma$ 相为细小颗粒或短棒,并与 $\gamma_2$ (二次奥氏体:SAF2507 DSS在高温保温过程中, $\delta$ 铁素体析出富Cr、Mo的 $\sigma$ 相后,由剩下的贫Cr、Mo,高Ni的 $\delta$ 铁素体转变而成)呈共析状态,且数量较多,如图2d所示。当二次急冷淬火成形温度超过850 °C时,螺旋桨叶片中析出的 $\sigma$ 相数量开始减少。当二次急冷淬火成形温度升至950 °C以上时,则仅在 $\alpha/\gamma$ 晶界有少量的 $\sigma$ 相析出,且尺寸变大,呈块状分布在晶界周围<sup>[13]</sup>,如图2f所示。当二次急冷淬火成形温度升至1050 °C以上时,保温很短时间即可完全消除螺旋桨叶片中的 $\sigma$ 相,材料的塑性得到回复,如图2h所示。

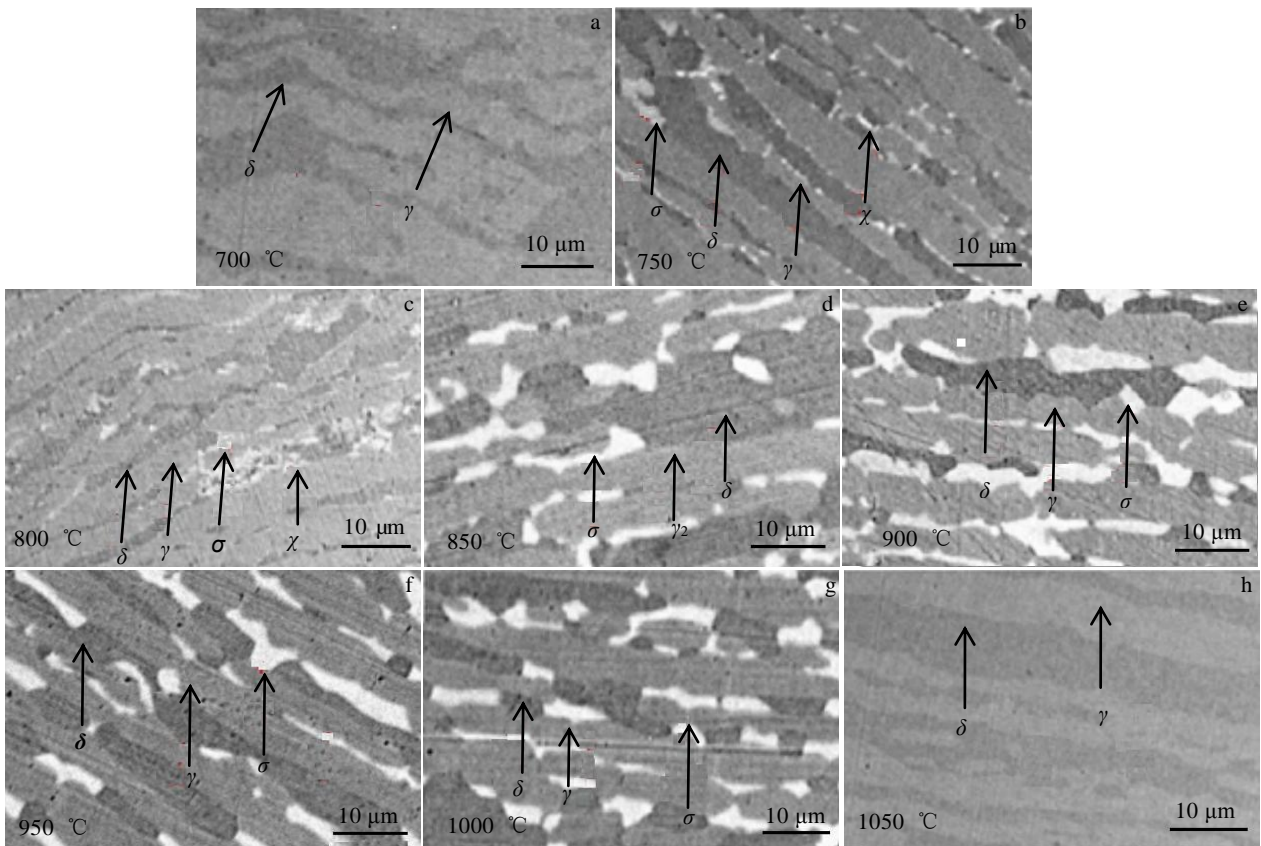


图 2 SAF2507 DSS螺旋桨叶片二次急冷淬火成形后的SEM照片

Fig.2 SEM images of SAF2507 DSS propeller blade at different temperatures by secondary quench stamping ( $\alpha$ -ferrite,  $\gamma$ -austenite,  $\gamma_2$ -second austenite)

从采用JmatPro软件模拟得出的螺旋桨叶片在不同二次急冷淬火成形温度条件下的热力学平衡相图(图3)与SEM照片(图2)对照可以看出,两者的结果基本一致,只是在析出相的含量上有一定的差异。导致这种差异的主要原因有二,一是JmatPro软件所模拟的螺旋桨叶片在不同二次急冷淬火成形温度条件下的相变过程是一个平衡相变过程,而实际试验中螺旋桨叶片在不同二次急冷淬火成形温度下的相变过程是一个非平衡相变过程,相变不完全充分;二是实际实验中螺旋桨叶片的冷却速率要大于JmatPro软件设定的平衡相变状态下的冷却速率。

### 2.3 二次急冷淬火成形材料表层析出相对耐腐蚀性能的影响

#### 2.3.1 螺旋桨叶片在不同溶液中的自腐蚀电位

SRB 大量存在于海水和海泥环境中,在低溶解氧或厌氧条件下,二次急冷淬火成形后 SAF2507 DSS 螺旋桨叶片表面在海水和海泥环境中吸附的有机物会成为 SRB 的碳源,将介质中  $SO_4^{2-}$  还原成  $S^{2-}$  或  $H_2S$ , 同时与金属离子反应形成金属硫化物,从而诱发 SAF2507 DSS 螺旋桨叶片表面腐蚀(主要为点蚀)。IOB 是海水和海泥中最常见的微生物之一,IOB 不仅是好氧微生物,而且腐蚀性很强,是导致二次急冷淬火成形后 SAF2507 DSS 螺旋桨叶片与海水和海泥接触时产生结瘤腐蚀等微生物腐蚀的主要原因之一。通过 IOB 的生长代谢作用,在 SAF2507 DSS 螺旋桨叶片表面形成生物膜,同时腐蚀产物和代谢活动产物会进一步促进 SAF2507 DSS 螺旋桨叶片表面钝化膜的溶解和破坏,从而加速 SAF2507 DSS 螺旋桨叶片表面腐蚀的形成与发展。

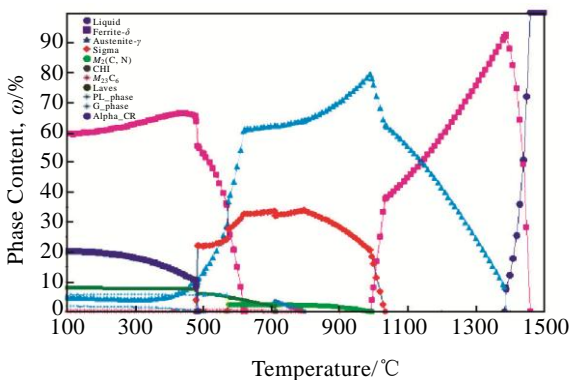


图 3 螺旋桨叶片二次急冷淬火成形 SAF2507 DSS 热力学平衡相图

Fig.3 Thermodynamic equilibrium phase diagrams of SAF2507 DSS propeller blade by secondary quench stamping

图 4 为二次急冷淬火成形温度为 950 °C 时 SAF2507 DSS 螺旋桨叶片在 30 °C 的无菌介质和含有 SRB、IOB 和 SRB+IOB 菌液中的  $E_{corr}$ - $t$  曲线。从图 4 中可以看出, SAF2507 DSS 螺旋桨叶片电极在无菌溶液中的  $E_{corr}$  值在 -0.25 V 上下,基本保持在一个比较稳定的值。SAF2507 DSS 叶片电极在 IOB 菌液中的  $E_{corr}$  值,呈现快速负移(0~10 h)-正移(10~50 h)-负移(50~100 h)-正移(100~150 h)-负移(150~250 h)-趋于平稳( $\geq 250$  h)的规律变化,250 h 后  $E_{corr}$  值降至 -0.32 V,并保持在一个比较稳定的值。SAF2507 DSS 螺旋桨叶片电极在 SRB 菌液中的  $E_{corr}$  值,呈现快速负移(0~50 h)-正移(50~100 h)-缓慢负移(100~250 h)-趋于平稳( $\geq 250$  h)的规律变化,250 h 后  $E_{corr}$  值降至 -0.36 V,并保持在一个比较稳定的值。SAF2507 DSS 螺旋桨叶片电极在 SRB+IOB 菌液中的  $E_{corr}$  值,呈现快速负移(0~50 h)-正移(50~100 h)-负移(100~200 h)-缓慢正移(200~250 h)-趋于平稳( $\geq 250$  h)的规律变化,250 h 后  $E_{corr}$  值降至 -0.42 V,并保持一个比较稳定的值。总体来说,二次急冷淬火成形后的 SAF2507 DSS 螺旋桨叶片在 IOB 菌液中的腐蚀速率比在无菌溶液中快,在 SRB 菌液中的腐蚀速率比在无菌溶液和 IOB 菌液中更快,在 SRB+IOB 菌液中的腐蚀速率最快,即在 SRB+IOB 协同作用下,  $E_{corr}$  值比仅有 IOB 或 SRB 单独存在时负移得更快。产生  $E_{corr}$  值负移的主要原因是接种后的 IOB 和 SRB 由潜伏期迅速进入了一个快速生长期,由于 IOB 的代谢作用,在 SAF2507 DSS 螺旋桨叶片表面产生了富铁的腐蚀产物瘤,SRB 的代谢作用产生了具强腐蚀性的含  $S^{2-}$  的产物,SRB 和 IOB 的快速新陈代谢作用增加了溶液的腐蚀性,加速了二次急冷淬火成形

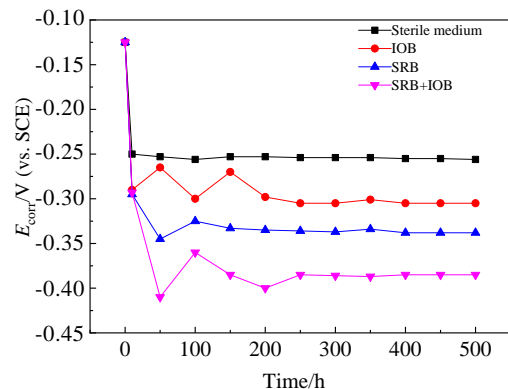


图 4 二次急冷淬火成形温度为950 °C时SAF2507 DSS在无菌介质和含有SRB、IOB和SRB+IOB溶液中的 $E_{corr}$ - $t$ 曲线

Fig.4 Curves of free corrosion potential ( $E_{corr}$ ) vs time ( $t$ ) for SAF2507 DSS at hot stamping temperature of 950 °C in SRB, IOB and SRB+IOB solutions

后的SAF2507 DSS螺旋桨叶片在SRB+IOB溶液中的腐蚀进程。

二次急冷淬火成形后的 SAF2507 DSS 螺旋桨叶片在 SRB+IOB 共同作用下自腐蚀电位产生波动的原因主要是：在 50~100 h 之间，在 SRB+IOB 协同作用下，SAF2507 DSS 螺旋桨叶片电极表面吸附 2 种细菌及其代谢产物形成生物膜，随着时间的推移，电极表面的生物膜逐渐由疏松变为致密，这种致密的生物膜对电极起较好的隔离和保护，使得  $E_{corr}$  正移；在 100~200 h 之间，随着腐蚀的继续，SAF2507 DSS 螺旋桨叶片电极表面的生物膜脱落，对电极表面的隔离和保护作用逐渐减弱，导致  $E_{corr}$  负移；大于 200 h 时，处于活性状态的 SRB 在 IOB 所产生的富铁的腐蚀产物瘤，在其下面的局部厌氧环境下快速繁殖，菌液浓度迅速增加，极大地影响了 SAF2507 DSS 螺旋桨叶片表面的电化学状态，进一步促进腐蚀进程，从而导致腐蚀电位再次负移，腐蚀速率进一步加快，出现自腐蚀电位的波动，即 SAF2507 DSS 螺旋桨叶片电极表面生物膜的动态变化过程使得自腐蚀电位产生波动。

### 2.3.2 不同二次急冷淬火成形温度下材料的极化曲线

由于 SAF2507 DSS 螺旋桨叶片二次急冷淬火成形时析出的  $\chi$  相和  $\sigma$  相均为富 Cr 和富 Mo 的金属间相（图 5），容易在铁素体基体的周边产生 Cr 和 Mo 的匮乏，这些区域中富 Cr、Ni 区域容易形成腐蚀原电池的阴极，而周围贫 Cr、Ni 区域容易形成腐蚀原电池的阳极<sup>[24]</sup>，极易诱发腐蚀的形成<sup>[25,26]</sup>，因此，不论是  $\chi$  相还是  $\sigma$  相，都会使二次急冷淬火成形后螺旋桨叶片的耐腐蚀性能下降，但二者对耐腐蚀性能的影响还是有区别的。由于  $\chi$  相比  $\sigma$  相更富 Mo、Cr， $\chi$  相比  $\sigma$  相富集了更多的 Mo，更多量  $\chi$  相的存在可以提高螺旋桨叶片的耐腐蚀性能。但在 850 °C 时，随着  $\chi$  相转化为  $\sigma$  相， $\chi$  相对螺旋桨叶片耐腐蚀性的协同作用被削

弱，更容易出现多区域同时腐蚀现象,使得钝化区的宽度变窄，钝化膜的修复能力变弱<sup>[27]</sup>，螺旋桨叶片的耐腐蚀性能相对降低。但在不同的成形温度下螺旋桨叶片析出的  $\chi$  相和  $\sigma$  相的数量有着明显不同，因此，螺旋桨叶片的耐腐蚀性能还是要根据实际情况进行判断。

从二次急冷淬火成形螺旋桨叶片试样的极化曲线(图 6)可以看出：当二次急冷淬火成形温度从 700 °C 逐渐上升为 850 °C 时，材料的腐蚀电流密度逐渐增大；当二次急冷淬火成形温度为 850 °C 时，材料的腐蚀电流密度最大，点蚀击穿电位最低，钝化能力最弱，如图 6a 所示。当二次急冷淬火成形温度大于 850 °C 时，材料的腐蚀电流密度逐渐减小，如图 6b 所示。

这是由于螺旋桨叶片二次急冷淬火成形温度从 700 °C 逐渐上升到 850 °C 时，随着温度的提高，不仅析出的  $\chi$  相逐渐减少，而且析出的  $\chi$  相还会逐渐转化成为  $\sigma$  相， $\chi$  相对材料的耐腐蚀性能的影响逐渐减弱，但析出的  $\sigma$  相开始逐渐增加。当二次急冷淬火成形温度为 850 °C 时， $\chi$  相停止析出、已析出的  $\chi$  相也已完全转化成  $\sigma$  相，此时析出的  $\sigma$  相不仅达到最大值，且远远大于 700~850 °C 时析出的  $\chi$  相，析出的  $\sigma$  相成为影响螺旋桨叶片耐腐蚀性能的主导因素。当二次急冷淬火成形温度超过 850 °C 时，析出的  $\sigma$  相急剧减少，到 950 °C 时仅有少量的  $\sigma$  相析出。综合以上  $\chi$  相和  $\sigma$  相的影响，可见在 850 °C 时材料发生腐蚀的倾向性最大，腐蚀的速率最快，耐腐蚀性能最差，钝化能力也最弱。

### 2.3.3 SRB+IOB 溶液中析出相对腐蚀电流的影响

通过对不同二次急冷淬火成形温度下 SAF2507 DSS 螺旋桨叶片在 SRB+IOB 溶液中的极化曲线进行拟合，得出的腐蚀电流密度( $i_{corr}$ )，如图 7 所示。从图中可以看出，当二次急冷淬火成形温度在 700 °C 时，螺旋桨叶片的腐蚀电流密度达到一个峰值，但峰值并不高，这主要是此时析出的弥散分布在铁素体晶界和

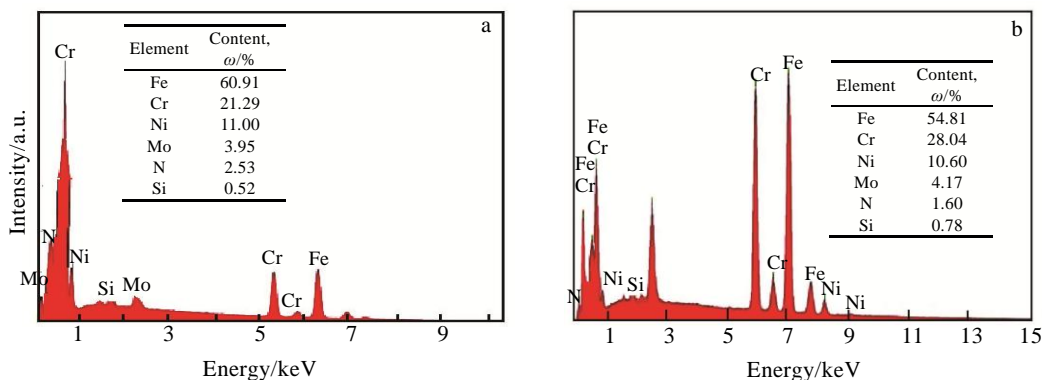


图5 SAF2507 DSS螺旋桨叶片在850 °C二次急冷淬火成形时析出相的EDS能谱

Fig.5 EDS spectra of precipitates of SAF2507 DSS propeller blade by secondary quench stamping at 850 °C: (a)  $\sigma$  phase and (b)  $\chi$  phase

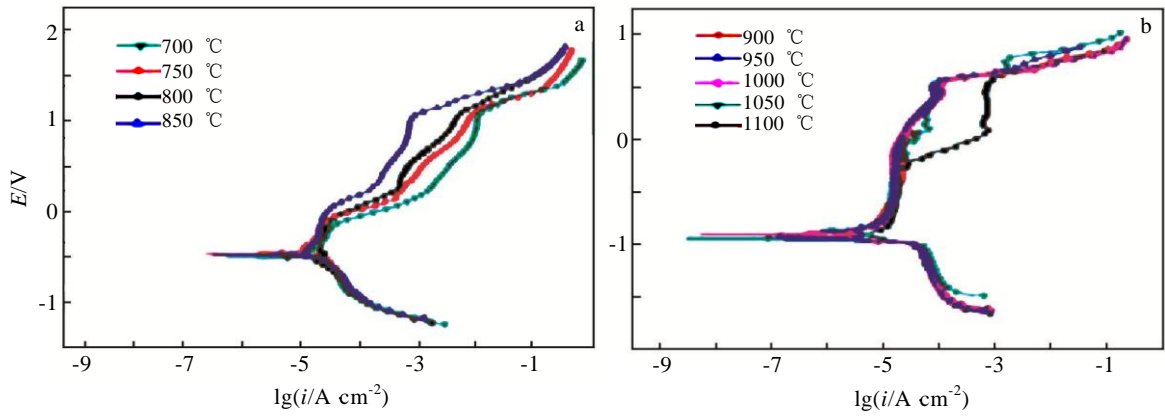


图 6 不同二次急冷淬火成形温度下SAF2507 DSS螺旋桨叶片在SRB+IOB中的极化曲线

Fig.6 Polarization curves of SAF2507 DSS propeller blade by secondary quench stamping at different temperatures in SRB+IOB solution: (a) 700~850 °C and (b) 900~1100 °C

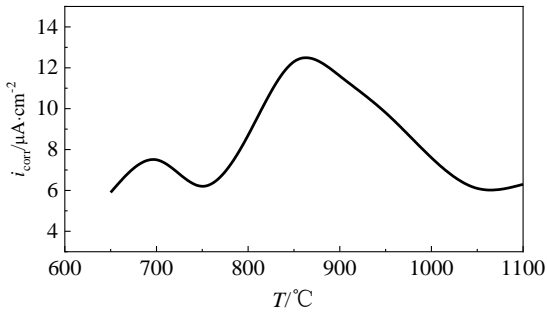


图 7 二次急冷淬火成形温度对腐蚀电流密度的影响

Fig.7 Effect of secondary quench stamping temperature on corrosion current density ( $i_{corr}$ )

晶内中呈亚稳态的 $\chi$ 相数量有限,故腐蚀电流密度的峰值并不高。当二次急冷淬火成形温度在700~750 °C时,螺旋桨叶片的腐蚀电流密度下降,主要是在此温度范围内随着二次急冷淬热成形温度的升高,析出的 $\chi$ 相开始逐渐减少,此时虽有 $\sigma$ 相开始析出但数量很少,故螺旋桨叶片的耐腐蚀性能降低。当二次急冷淬火成形温度在750~850 °C,  $\chi$ 相逐渐停止析出、已析出的 $\chi$ 相逐渐转化为 $\sigma$ 相,析出的 $\sigma$ 相随热成形温度的升高迅速增多,使得腐蚀电流密度较快上升,耐腐蚀性能下降。当二次急冷淬火成形温度为850 °C时,  $\chi$ 相析出完全停止,已析出的 $\chi$ 相完全转化为 $\sigma$ 相,析出的 $\sigma$ 相达到峰值,使得腐蚀电流密度达到一个新的更大的峰值,并远大于700 °C时的腐蚀电流密度,此时钝化区的宽度更窄,钝化膜的修复能力更弱,  $\sigma$ 相周围贫Cr区的影响,使腐蚀向纵深方向发展,螺旋桨叶片的耐腐蚀性能变的更差,容易形成蚁穴状腐蚀<sup>[13]</sup>。当二次急冷淬火成形温

度在850~1050 °C时,螺旋桨叶片中析出的 $\sigma$ 相开始减少,直至1050 °C析出的 $\sigma$ 相完全消除,故试样的腐蚀电流密度又呈下降变化,螺旋桨叶片的耐腐蚀性能得到一定的增强。

由此可见,试样的腐蚀电流密度变化规律和耐腐蚀性能与不同二次急冷淬火成形温度下试样中 $\chi$ 相和 $\sigma$ 相的析出规律是相吻合的,与 $\chi$ 相和 $\sigma$ 相自身的腐蚀特征也是相吻合的。

### 2.3.4 SRB+IOB溶液中析出相对交流阻抗的影响

从SAF2507 DSS螺旋桨叶片在不同二次急冷淬火成形温度下的电化学阻抗谱图 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) (图8)可以看出,螺旋桨叶片二次急冷淬火成形后其表面均能形成相对完整的钝化膜。当二次急冷淬火成形温度为700~750 °C时,容抗弧增大,腐蚀速率减小。当二次急冷淬火成形温度为750~850 °C时,容抗弧减小,腐蚀速率增大。当二次急冷淬火成形温度为850 °C时,容抗弧最小,腐蚀速率最大。当二次急冷淬火成形温度为850~1050 °C时,容抗弧增大,腐蚀速率减小,这与螺旋桨叶片在SRB+IOB溶液中的极化曲线变化规律和腐蚀电流变化规律是一致的。此外,由于析出的 $\sigma$ 相不仅使 $\sigma$ 相附近区域成为钝化薄弱区,而且加速了钝化膜表面电荷的传递,使得钝化膜稳定性下降,故当螺旋桨叶片在二次急冷淬火成形温度为850 °C时,析出的 $\sigma$ 相数量最多,钝化膜的稳定性也最差,这与螺旋桨叶片二次急冷淬火成形后析出相的相变规律也是一致的。

### 2.3.5 SRB+IOB溶液中材料表面特征对腐蚀表面的影响

SRB大量存在于海水和海泥环境中,在低溶解氧

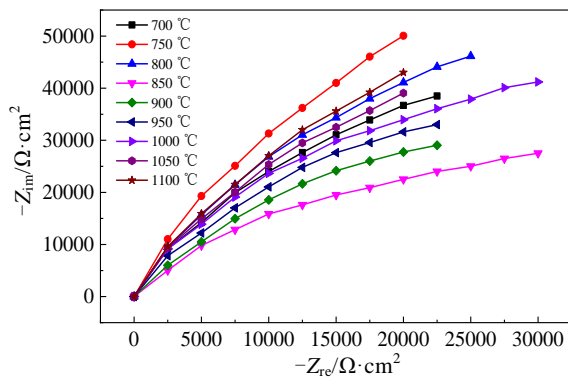


图 8 不同二次急冷淬火成形温度下SAF2507 DSS螺旋桨叶片在SRB+IOB溶液中浸泡120 d后的EIS图

Fig.8 EIS curves of SAF2507 DSS propeller blade by secondary quench stamping at different temperatures immersed in SRB+IOB solution for 120 d

或厌氧条件下，SAF2507 DSS 螺旋桨叶片表面吸附的有机物会成为 SRB 的碳源，并将介质中的  $SO_4^{2-}$  还原成  $S^{2-}$  或  $H_2S$ ，同时与金属离子反应形成金属硫化物，从而诱发螺旋桨叶片表面腐蚀（主要为点蚀）。IOB 也是海水和水泥中最常见的微生物之一，IOB 不仅是好氧微生物，而且腐蚀性很强，它是产生结瘤腐蚀等微生物腐蚀的主要因素之一。通过 IOB 的生长代谢作用，不仅会在螺旋桨叶片表面形成生物膜，而且腐蚀产物和代谢活动产物会进一步促进螺旋桨叶片表面钝化膜的溶解和破坏，从而加速螺旋桨叶片表面腐蚀的形成与发展。

当螺旋桨叶片（二次急冷淬火成形温度为 850 °C 时）在 SRB+IOB 菌液中浸泡达到 120 d 时，螺旋桨叶片表面被 SRB+IOB 形成的混合生物膜所覆盖，如图 9a 箭头所示，叶片表面上的生物膜以团簇的形式出现，生物膜的发展达到平衡状态，生物膜呈不均匀、疏松、多孔状态，且生物膜的厚度也不均。当螺旋桨叶片在 SRB+IOB 菌液中浸泡达到 240 d 时，叶片表面出现大量的腐蚀产物（SRB+IOB 形成的混合生物膜），如图 9b 箭头所示。这不仅是由于螺旋桨叶片在二次急冷淬火成形温度为 850 °C 时析出的  $\sigma$  相数量最多，材料的耐腐蚀性能最差，而且螺旋桨叶片在二次急冷淬火成形中由于氧化、脱碳的作用，叶片表面形成含  $Fe_3O_4$  等物相的富 Fe 氧化层，且随着浸泡时间的推移，表层  $Fe_3O_4$  等物相的含量会逐渐增多。同时 IOB 极易将螺旋桨叶片表面的  $Fe^{2+}$  氧化成  $Fe^{3+}$ [28]。因此，螺旋桨叶片长时间在 SRB+IOB 的作用下，表面极易生成腐蚀产物。

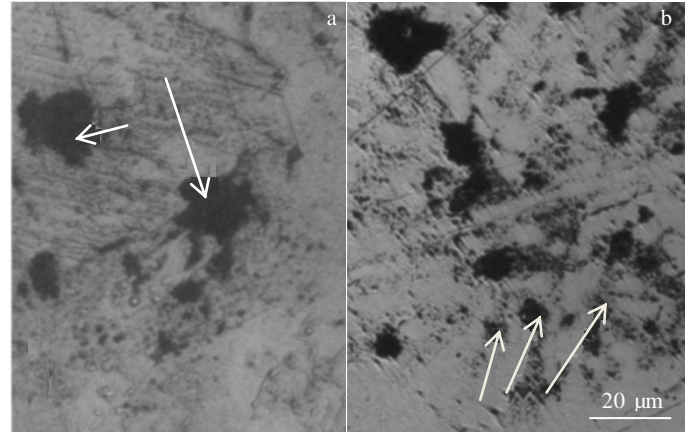


图 9 二次急冷淬火成形温度为850 °C时SAF2507 DSS螺旋桨叶片在SRB+IOB菌液中浸泡不同时间后的SEM照片

Fig.9 SEM images of SAF2507 DSS propeller blade by secondary quench stamping at 850 °C immersed in SRB+IOB solution for different time: (a) 120 d and (b) 240 d

此外，IOB 中的长蛋白鞘极易使高价铁化合物沉积下来与菌体形成结瘤，阻隔氧扩散到螺旋桨叶片表面，而 IOB 又是一种好氧微生物，其代谢活动会消耗掉大量的氧，致使螺旋桨叶片表面局部区域出现贫氧区，贫氧区与周围富氧环境形成氧浓差电池，加速螺旋桨叶片表面的腐蚀。同时，螺旋桨叶片表面高价铁化合物与菌体形成结瘤底部的缺氧环境，又会为 SRB 的生长繁殖提供优良的厌氧环境，使得 SRB 大量繁殖，产生代谢产物，这些代谢产物的富集，改变了生物膜下螺旋桨叶片表面的微环境。可见，在 IOB 和 SRB 的共同作用下，螺旋桨叶片表面钝化膜被破坏，导致其耐腐蚀性能不断减弱。

在腐蚀形貌中可以看到大量以 Fe 和 O 为主要成分的、并呈红棕色沉淀物的腐蚀物，这是二次急冷淬火成形后的螺旋桨叶片在 SRB+IOB 菌液中生成了氢氧化铁类的沉淀物。氢氧化铁类的沉淀物使 SRB+IOB 菌液中具有较强腐蚀性的  $Cl^-$  迁移到螺旋桨叶片表面，阻碍了金属离子离开螺旋桨叶片表面，从而形成高浓度的局部化学环境，使得腐蚀进一步增长。

从螺旋桨叶片表面含氧量的变化也可以看出，腐蚀前其表面含氧量较低，如图10a所示。当螺旋桨叶片在SRB+IOB菌液中浸泡120 d时（30 °C），叶片表面成分中含氧量明显升高，如图10b所示。从图9中还可以看出，螺旋桨叶片表面含有较大量铁的氧化物和硫化物，这些也会加速螺旋桨叶片的腐蚀。

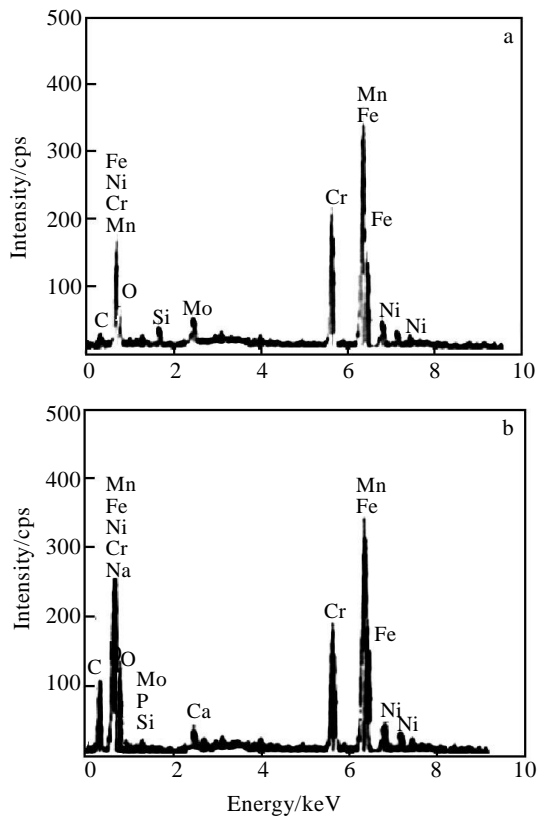


图 10 二次急冷淬火成形温度为 850 °C 时 SAF2507 DSS 螺旋桨叶片在 SRB+IOB 菌液中腐蚀前后  $\sigma$  相的 EDS 能谱

Fig.10 EDS spectra of  $\sigma$  phase of SAF2507 DSS at the hot stamping temperature of 850 °C before (a) and after (b) corrosion in SRB+IOB bacteria solution for 120 d

### 3 结论

1) SAF2507 DSS 螺旋桨叶片二次急冷淬火成形温度在 700 °C 时, 开始析出  $\chi$  相; 在 750~850 °C 时, 析出的  $\chi$  相逐渐减少, 已析出的  $\chi$  相逐渐转化成为  $\sigma$  相, 析出的  $\sigma$  相逐渐增多; 在 850 °C 时,  $\chi$  相停止析出并完全转化成  $\sigma$  相, 析出的  $\sigma$  相达到最大值; 超过 850 °C 时, 析出的  $\sigma$  相开始急剧减少, 到 950 °C 时仅有少量的  $\sigma$  相析出。

2) SAF2507 DSS 螺旋桨叶片在不同二次急冷淬火成形温度下, 腐蚀电流密度、交流阻抗等电化学性能变化规律与螺旋桨叶片表层  $\chi$  相和  $\sigma$  相的析出规律、以及  $\chi$  相和  $\sigma$  相自身的耐腐蚀特征相吻合。二次急冷淬火成形温度在 750~1050 °C 之间, 螺旋桨叶片的耐腐蚀性能随热成形温度的升高呈增强-降低-增强规律变化, 850 °C 时螺旋桨叶片的耐腐蚀性能最差。

3) SAF2507 DSS 螺旋桨叶片二次急冷淬火成形后富 Fe 的表面特征, 使得螺旋桨叶片在 SRB+IOB 的作用下, 其表面钝化膜被破坏, 导致耐腐蚀性能降低。

### 参考文献 References

- [1] Feng Han(丰 涵), Zhou Xiaoyu(周晓玉), Liu Hu(刘 虎) *et al.* *Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 2015, 27(4): 1
- [2] Verma J, Taiwade R V, Khatirkar R K. *Transactions of the Indian Institute of Metals*[J], 2017, 70: 225
- [3] Antony P J, Chongdar S, Kumar P *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2007, 52(12): 3985
- [4] Duan J Z, Hou B R, Yu Z G. *Materials Science and Engineering C*[J], 2006, 26(4): 624
- [5] Tatnall R E. *Microbiologically Influenced Corrosion*[R]. Houston: NACE International, 1993
- [6] Xu Chongmin(胥聪敏), Zhang Yaoheng(张耀亨), Cheng Guangxu(程光旭) *et al.* *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2006(9): 36
- [7] Hu Zhibing(胡志兵), Li Ming(李 明), Yang Gang(杨 刚). *Corrosion Science and Protection Technology*(材料腐蚀与防护技术)[J], 2013, 25(3): 262
- [8] Chamritski I G, Burns G R, Webster B J. *Corrosion*[J], 2004, 60(7): 658
- [9] Romero M F D, Duque Z, Rincon O T D. *Microbiological Corrosion*[J], 2002, 58(5): 429
- [10] Guo Youdan(郭幼丹). *Hot Working Technology*(热加工技术)[J], 2011, 40(7): 177
- [11] Jiang Haitao(江海涛), Tang Di(唐 荻), Mi Zhenli(米振莉) *et al.* *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2010 (2): 69
- [12] Han Yu(韩 豫), Chen Xuedong(陈学东), Liu Quankun(刘全坤) *et al.* *Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2012, 48(2): 87
- [13] Guo Youdan(郭幼丹), Cheng Xiaonong(程晓农), Lan Jianfeng(蓝剑锋) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2017, 38(10): 60
- [14] Huang C S, Shih C C. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 402: 66
- [15] Wang Gang(王 刚). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Xiamen: Jimei University, 2015
- [16] Guo Y D. *Key Engineering Materials*[J], 2016, 693: 800
- [17] Ma Ning(马 宁), Zhang Zonghua(张宗华), Hu Ping(胡 平) *et al.* *Journal of Materials Engineering*(机械工程学报)[J], 2011(5): 88
- [18] Guo Youdan(郭幼丹), Wang Dazhen(王大镇), Wu Huafeng(吴华峰) *et al.* *Ship Engineering*(船舶工程)[J], 2017, 41(11): 105



- [19] Li Hui(李 惠), Song Zhigang(宋志刚), Feng Han(丰 涵) *et al. Special Steel*(特种钢)[J], 2015, 36(3): 57
- [20] Yin Hongxiang(尹鸿祥), Wu Yi(吴 毅), Zhang Guanzhen(张关震) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(2): 659
- [21] Lu Chengxu(陆成旭), Yi Haoyu(易昊钰), Liang Tian(梁 田) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 187
- [22] Sun Q, Wang J, Li H B. *Journal of Iron and Steel Research International*[J], 2016, 23: 1071
- [23] He L, Wu X Y, Hang Z Y. *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2016, 11: 8046
- [24] Russell S W, Lundin C D. *The Development of Qualification Standards for Cast Duplex Stainless Steel*[D]. Knoxville: University of Tennessee, 2005
- [25] Chen Yulai(陈雨来), Luo Zhaoyin(罗照银), Li Jingyuan(李静媛). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2015, 51(9): 1085
- [26] Maehara Y, Masao K, Fujino N. *Transaction ISIJ*[J], 1983, 23(3): 240
- [27] Xiang Hongliang(向红亮), Liu Dongruan(刘东阮), Fang Ru(方 如) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2010, 46(8): 941
- [28] Zhang Meng(张 萌), Zheng Ping(郑 平). *Bulletin of Science and Technology*(科学通报)[J], 2012, 28(11): 72

## Corrosion Behaviors of SAF2507 DSS Propeller Blade by Secondary Quench Stamping in SRB+IOB Seawater

Guo Youdan<sup>1</sup>, Cheng Xiaonong<sup>2</sup>

(1. School of Marine Equipment and Mechanical Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China)

(2. School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** In order to study the corrosion resistance of the SAF2507 duplex stainless steel (SAF2507 DSS) propeller blades in seawater containing sulfate-reducing bacteria (SRB) and iron oxidizing bacteria (IOB), a secondary quench stamping technology was proposed to stamping SAF2507 DSS propeller blades. The corrosion behavior of propeller blades in seawater containing SRB and IOB was studied according to the precipitated phases types and precipitation laws of the propeller blades at different secondary quench stamping temperatures. The results show that when the secondary quench stamping temperature is 700 °C, a small amount of  $\chi$  phases are precipitated on the surface of the propeller blades; and when it reaches 850 °C, the  $\chi$  phases is completely converted to the  $\sigma$  phases, and the precipitation of  $\sigma$  phases reaches the peak value, and at 950 °C only a small number of  $\sigma$  phases are precipitated. The variation laws of the corrosion current density, Ac impedance and other electrochemical properties of propeller blades at different secondary quench stamping temperatures are consistent with precipitation law of  $\chi$  phases and  $\sigma$  phases in the surface layer of propeller blades and the corrosion resistance characteristics of  $\chi$  phases and  $\sigma$  phases. When the secondary quench stamping temperature is between 750 °C and 1050 °C, the corrosion resistance of propeller blades changes in the rule of “enhancement-reduction-enhancement” with the increase of the secondary quench stamping temperature, and the corrosion resistance of propeller blades is the worst at 850 °C in seawater containing SRB and IOB. For the surface characteristics of the rich Fe on the surface layer of propeller blade after secondary quench stamping, the surface passivation film of propeller blade is damaged in seawater containing SRB and IOB, which leads to the decrease of corrosion resistance.

**Key words:** SAF2507 duplex stainless steel; propeller blade; secondary quench stamping; precipitated phase; corrosion resistance

Corresponding author: Guo Youdan, Professor, School of Marine Equipment and Mechanical Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, P. R. China, Tel: 0086-592-6183523, E-mail: ydguo@jmu.edu.cn