

#### 固溶处理对选区激光融化316L不锈钢晶间腐蚀性能行为的影响机制

王保山 商强 满成

Effect of solution treatment on the intergranular corrosion behavior of 316L stainless steel fabricated by selective laser melting

WANG Baoshan, SHANG Qiang, MAN Cheng

引用本文:

王保山, 商强, 满成. 固溶处理对选区激光融化316L不锈钢晶间腐蚀性能行为的影响机制[J]. 工程科学学报, 2024, 46(6): 1077-1088. doi: 10.13374/j.issn2095-9389.2023.08.25.001

WANG Baoshan, SHANG Qiang, MAN Cheng. Effect of solution treatment on the intergranular corrosion behavior of 316L stainless steel fabricated by selective laser melting[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2024, 46(6): 1077–1088. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2023.08.25.001

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2023.08.25.001

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

#### 压水堆一回路主管道316L不锈钢的电化学腐蚀行为

Electrochemical corrosion behaviors of 316L stainless steel used in PWR primary pipes 工程科学学报. 2017, 39(9): 1355 https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2017.09.008

 $SO_4^{2-}$ 对含 $CI^-$ 溶液中316L奥氏体不锈钢钝化行为及点蚀行为的影响

Effect of  $SO_4^{2-}$  on the passive and pitting behavior of 316L austenite stainless steel in a Cl<sup>-</sup>-containing solution

工程科学学报. 2018, 40(3): 366 https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2018.03.013

固溶处理对S32707特超级双相不锈钢析出相、组织及性能影响

Solution treatment effect on precipitates, microstructure, and properties of S32707 hyper-duplex stainless steel 工程科学学报. 2021, 43(10): 1339 https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2021.03.25.002

脉冲激光亦或电子束辐照对SUS316L奥氏体不锈钢中空位扩散的影响

Effect of pulsed-laser and/or electron irradiation on vacancy diffusion in SUS316L austenitic stainless steel 工程科学学报. 2017, 39(6): 903 https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2017.06.013

#### SLM-316L细丝脂润滑摩擦磨损性能

Tribological properties of the SLM-316L filament under the grease lubrication condition 工程科学学报. 2021, 43(6): 835 https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2020.11.12.005

一种铅基快堆用高硅不锈钢的热处理工艺优化及铅铋相容性研究

Heat-treatment optimization and heavy liquid metal compatibility of Si-enriched F/M steel for LFR structure application 工程科学学报. 2020, 42(11): 1488 https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2019.11.19.002

工程科学学报,第46卷,第6期:1077-1088,2024年6月 Chinese Journal of Engineering, Vol. 46, No. 6: 1077-1088, June 2024 https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2023.08.25.001; http://cje.ustb.edu.cn

# 固溶处理对选区激光融化 316L 不锈钢晶间腐蚀性能行为的影响机制

#### 王保山, 商 强, 满 成∞

中国海洋大学材料科学与工程学院,青岛 266100 四通信作者, E-mail: mancheng@ouc.edu.cn

摘 要 选区激光融化 316L 不锈钢(SLM-316L 不锈钢)常采用固溶处理进行组织优化、消减残余应力,以获得优异综合性能. 奥氏体不锈钢的晶间腐蚀行为与其组织结构有较高的依赖性,因此固溶处理会提高 SLM-316L 不锈钢的晶间腐蚀性能. 然而,固溶处理对 SLM-316L 不锈钢晶间腐蚀行为的影响规律和机制目前尚不清晰. 基于此,本文首先对 SLM-316L 不锈钢进行 1150 ℃ 固溶处理,随后采用 SEM、EBSD、TEM 等分析其组织结构特征和纳米氧化物颗粒形貌,最后采用双环电化学再活 化和过硫酸铵电解试验研究其晶间腐蚀行为. 主要结论如下:固溶处理后 SLM-316L 不锈钢发生再结晶,形成规则形状等轴 晶粒及退火挛晶;纳米氧化物颗粒粗化,晶界处最大尺寸能够达到微米级,同时氧化物颗粒的类型也从菱矿石结构的 MnSiO<sub>3</sub>转变为尖晶石结构 CrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>;固溶处理导致 SLM-316L 不锈钢晶间腐蚀性能下降,伴随着敏化时间的延长,晶间腐蚀

关键词 晶间腐蚀;选区激光融化;316L不锈钢;热处理;组织结构

分类号 TG172.9

## Effect of solution treatment on the intergranular corrosion behavior of 316L stainless steel fabricated by selective laser melting

WANG Baoshan, SHANG Qiang, MAN Cheng<sup>™</sup>

School of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China Corresponding author, E-mail: mancheng@ouc.edu.cn

**ABSTRACT** Selective laser melting (SLM) is a powder-bed metal additive manufacturing technology that is extensively employed in the fields of marine engineering, biomedicine, and nuclear power due to its high processing precision and wide range of applicable materials. 316L stainless steel is one of the metal materials that have been researched earlier and has a more mature process in the field of SLM. Although SLM technology processing of 316L stainless steel parts (later referred to as SLM-316L stainless steel) has been conducted for industrial applications, it is rarely utilized for high temperatures, strong corrosion, complex loads, and other demanding conditions. Nonequilibrium solidification in the laser melt pool is an inherent mechanism of the SLM-316L stainless steel forming process, which contributes to the production of a nonuniform organizational structure and a high level of residual stress, which influence the reliability of SLM-316L stainless steel in long-term service. Heat treatment after preparation of SLM-316L stainless steel is the most effective approach to optimizing the organizational structure and reducing residual stress. SLM of 316L stainless steel is often employed for solid solution treatment to optimize the organization and reduce residual stresses to yield remarkable overall performance. The intergranular corrosion behavior of austenitic stainless steel highly depends on its organizational structure; thus, solid solution treatment

收稿日期:2023-08-25

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2021YFE011400);国家自然科学基金资助项目(U2106216)

is bound to enhance the intergranular corrosion performance of SLM-316L stainless steel. However, the law and mechanism of the effect of solid solution treatment on the intergranular corrosion behavior of SLM-316L stainless steel is still vague. Based on the mentioned above, in this work, solid solution treatment of SLM-316L stainless steel is conducted at 1150  $^{\circ}$ C, its organizational and structural characteristics and morphology of nanooxidized particles are examined by Scanning electron microscope (SEM), Electron backscattered diffraction (EBSD), and Transmission electron microscope (TEM), and its intergranular corrosion behavior is investigated by doubleloop electrochemical reactivation and ammonium persulfate electrolysis tests. The following conclusions can be drawn. (1) Recrystallization of SLM-316L stainless steel takes place after solid solution treatment, forming regularly shaped equiaxed grains and annealed twin crystals. (2) The nanooxidized particles are coarsened, and the maximum size at grain boundaries can attain the micrometer level. Meanwhile, the type of oxide particle also transforms from the rhodochrosite structure of MnSiO<sub>3</sub> to the spinel structure of CrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. (3) Solid solution treatment results in a decrease in intergranular corrosion performance of SLM-316L stainless steel, together with a decrease in intergranular corrosion performance, which, in turn, is accompanied by sensitization time extension, and the type of intergranular corrosion changes from step-like to groove-like.

KEY WORDS intergranular corrosion; selective laser melting; 316L stainless steel; heat treatment; microstructure

选区激光熔化(Selective laser melting, SLM)是 一种基于粉末床的金属增材制造技术,其凭借加 工精度高、适用材料种类多等特征被海洋工程、 生物医学、核电等诸多领域广泛关注.316L不锈 钢是 SLM 领域中研究较早、工艺较为成熟的金属 材料之一<sup>[1-5]</sup>.尽管 SLM 技术加工的 316L不锈钢 部件(后文称 SLM-316L 不锈钢)已经开展了部分 工业化应用,但是很少被用于高温、强腐蚀、复杂 载荷等苛刻工况.激光熔池的非平衡凝固是 SLM-316L 不锈钢成型过程的一个固有机制,促使非 均匀组织结构及较高水平的残余应力产生,影响 SLM-316L 不锈钢长期服役的可靠性<sup>[2,6-8]</sup>.

SLM-316L不锈钢成型之后的热处理(即后热 处理)是实现组织结构优化和消减残余应力的最 有效途径[9-10],其中1000~1200℃固溶处理具有 最高的效率,同时也能够避免  $M_{23}C_6$ 、 $\sigma$  相、Laves 相等破坏材料性能的第二相在晶界处析出[11].研 究表明, SLM-316L 不锈钢在 1100 ℃ 固溶处理 5 min 便会发生再结晶,不规则的等轴晶粒转变为规则 晶粒,并且能够产生一定程度的退火孪晶,同时晶 内胞状结构及位错团基本完全消失<sup>[12]</sup>.此外, SLM-316L 不锈钢中普遍存在大量的尺寸为数十纳米的球 形氧化物颗粒,一般认为球形氧化物颗粒是亚稳 态萎矿石结构的 MnSiO3<sup>[10, 13-14]</sup>. Wang 等<sup>[10]</sup>, Vukkum 和 Gupta<sup>[13]</sup> 指出, 原始 SLM-316L 不锈钢中 MnSiO<sub>3</sub> 颗粒经过1100 ℃ 固溶处理 8 h 后原位转变稳定的 尖晶石结构,并且晶界上的氧化物颗粒发生明显 粗化,部分颗粒的尺寸能够超过400 nm. 在我们前 期的研究工作中还发现,经过1150 ℃ 固溶处理的 SLM-316L不锈钢中存在少量的微米级/亚微米级

MnS 夹杂物<sup>[15]</sup>.

晶间腐蚀是 316L 不锈钢常见的一种失效形 式,也是与其组织结构密切相关性质之一[16-18].传 统轧制 316L 不锈钢的晶间腐蚀机制通常可以用 贫 Cr 理论解释, 即在某些特殊服役环境中, M22C6 在晶界处析出,同时由于C在基体中的扩散速率 远大于 Cr, 导致 M23C6/基体界面处产生贫 Cr 区, 导致晶界敏化,进而诱发晶间腐蚀[19-20].已有研究 表明,不同于传统轧制 316L 不锈钢的晶间腐蚀机 制, SLM-316L 不锈钢中晶界及胞状亚晶结构的 Mo、  $Cr 元素富集能够促进 \sigma 相形成, \sigma 相能够在一定$ 程度上抑制 M23C6 的析出,因此 SLM-316L 不锈钢 的抗晶间腐蚀性能优于传统轧制 316L 不锈钢<sup>[21]</sup>. SLM-316L 不锈钢在固溶处理后, 晶内胞状结构和元 素偏析均消失,这势必会改变固溶处理 SLM-316L 不锈钢的晶间腐蚀机制.然而,目前关于固溶处理 对 SLM-316L 不锈钢的作用机制鲜有报道.

本文研究了 1150 ℃ 固溶处理 SLM-316L 不锈 钢晶间腐蚀行为, 探究了固溶处理引起的组织结 构的演变对 SLM-316L 不锈钢抗晶间腐蚀性能的 作用规律.采用电子背向散射衍射技术(EBSD)分析 SLM-316L 组织结构及晶界特征,使用扫描电子显微 镜(SEM)、能谱仪(EDS)和透射电子显微镜(TEM) 对析出相及纳米氧化物颗粒进行表征,利用扫描 开尔文探针力显微镜(SKPFM)研究析出相和氧化 物颗粒的电化学性质,使用双环电化学再活化 (DL-EPR)和过硫酸铵电解试验结合形貌观察和数 学统计去评价晶间腐蚀性能,最后基于实验结果 讨论了固溶处理对 SLM-316L 不锈钢晶间腐蚀行 为的作用机制.

#### 1 实验过程

#### 1.1 材料制备

SLM-316L 不锈钢在 EOS 280 设备上,采用激 光功率 200 W、扫描速度 800 mm·min<sup>-1</sup>和 120 µm 层厚完成加工,使用气雾化 316L 不锈钢粉末原 料,其粒径: 15~45 µm,成分(质量分数,%): 17.5 Cr、 10.4 Ni、2.7 Mo、1.2 Mn、0.4 Si、 $\leq 0.02$  P、 $\leq 0.01$  S、  $\leq 0.02$ C、其余为 Fe. 选用致密度大于 99% 的 SLM-316L 不锈钢试样作为研究对象,首先采用线切割 将试样切成 10 mm × 10 mm × 3 mm 的方块;随后 分别进行固溶处理 1150 °C × 0.5 h、2.0 h、5.0 h+水 冷;最后为了研究晶间腐蚀行为,在 650 °C 敏化处 理 24,48,72 和 96 h.采用 180 目到 5000 目的砂纸 对固溶处理和敏化处理之后的试样进行逐级打 磨,之后用 2.5 µm 金刚石抛光膏进行抛光,分别用 纯水和无水乙醇冲洗后吹干备用.

#### 1.2 显微组织表征

显微组织表征前,对EBSD和SKPFM试样使 用抛光悬浮液进行机械抛光 20 min,将TEM试 样打磨至 50 µm 后进行等离子减薄.EBSD测试在 EDAX Hikari Super上进行,TSL OIM 软件进行数 据处理获得 SLM-316L 不锈钢的晶粒取向、晶粒 尺寸、晶界等组织结构特征.纳米氧化物颗粒分析, 选取 20 个放大 10000 倍的 SEM 视场,使用 Image J 软件统计纳米氧化物颗粒的尺寸,采用 TEM 分析 颗粒物的微观结构,EDS 表征颗粒物的元素组成, SKPFM 研究颗粒物的电化学性质.

#### 1.3 晶间腐蚀性能评价

分别采用双环电化学再活化(DL-EPR)和过硫酸 铵电解试验评价 SLM-316L 不锈钢的耐晶间腐蚀性 能. DL-EPR 电化学测试采用采用三电极体系,其 中试样作为工作电极,饱和甘汞电极(SCE,0.242 V (vs SHE))作为参比电极,饱片(20 mm ×20 mm)作 为对电极在 Bio-Logic SP-300 电化学工作站上进行. 测试用的试样为背部焊接铜线工作面积为 1.0 cm<sup>2</sup> 的试样,电解液为 0.50 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.05 mol·L<sup>-1</sup> KSCN 水溶液. DL-EPR 测试时,首先进行 10 min 开路电位(OCP)测试;随后进行循环动电位极化, 先以 100 mV·min<sup>-1</sup>的速度从-50 mV (vs OCP) 扫描 到 0.2 V (vs Ref),再以相同的扫描速率反向扫描, DL-EPR 测试在室温条件下进行,每组测试重复三 次以上,以保证测试结果的准确性.

过硫酸铵电解试验利用双电极体系在10%质量分数(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>的水溶液中进行,其中密封在

环氧树脂中背部焊接铜线的 SLM-316L 不锈钢试 样作为阳极, 304 不锈钢板作阴极, 电解实验的工 作电流密度为 1 A·cm<sup>-2</sup>. 通过激光共聚焦显微镜 (CLSM, Keyence VK-250)对电解实验后的试样表 面进行三维形貌观察, 统计分析电解过程中晶界 处的溶解体积.

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 组织结构分析

图 1 为 1150 ℃ 固溶处理不同时间 SLM-316L 不锈钢的 EBSD 分析结果, 从图 1(a)~1(d) 所示的 反极图(IPF)中可以看出,原始和固溶处理之后的 试样均可近似看为单相奥氏体组织,但是在经过固 溶处理之后,奥氏体晶粒发生明显变化.如图 1(a) 所示,原始 SLM-316L 不锈钢呈现出不规则形状等 轴晶粒,晶粒的排布与加工路径密切相关,其中加 工路径重合区域(黑色虚线标记位置)的晶粒更为 细小. 经过 1150 ℃ 固溶处理之后, SLM-316L 不锈 钢发生再结晶,晶粒形状逐渐转变为与传统锻造 相似的规则形状等轴晶,晶粒内部出现大量的退 火孪晶.此外,根据我们以前工作可知,晶内胞状结 构、位错团等也会在固溶处理过程中逐渐消失[15]. 随后,基于 EBSD 测试结果,统计分析了原始和固溶 处理 SLM-316L 不锈钢的晶粒尺寸分布, 原始 SLM-316L 不锈钢的平均晶粒尺寸为 20.95 µm, 1150 ℃ 固溶处理 0.5 h 后晶粒尺寸快速增加至 34.03 μm, 保 温时间延长至 2.0 h 后平均晶粒尺寸增加至 48.10 µm, 继续延长保温时间平均晶粒尺寸不在发生明显变 化(图 1(a')~1(d')).

图 2 展示了 SLM-316L 不锈钢的晶界类型及 取向角分布. 从图中可以看出, 伴随着再结晶过程 及退火孪晶的产生, SLM-316L 不锈钢的晶界类型 也发生明显改变. 如图 2(a) 所示, 原始 SLM-316L 不锈钢的晶界多为随机晶界(Random grain boundary, RGB), 1150 ℃ 固溶处理后大角度的 RGB 晶界比 例减少, ∑3 孪晶界的比例增加, 这与 IPF 图中出现 退火孪晶结果一致. 研究表明, RGB 晶界具有较高的 晶间腐蚀敏感性, 而共格∑3 晶界上 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 等析出 相的形成能较高, 表现出优异的耐晶间腐蚀性能<sup>[22]</sup>.

#### 2.2 纳米氧化物颗粒表征

纳米氧化物颗粒是 SLM-316L 不锈钢区别传 统锻造 316L 不锈钢的重要特征. 我们在前期的研 究工作中发现,由于熔池的快速冷凝,在原始 SLM-316L 不锈钢中均匀分布着尺寸为几十纳米的球形 氧化物颗粒,并且对基体能够起到一定的强化作



**图 1** SLM-316L 不锈钢反极图(IPF)和晶粒尺寸分布图. (a, a')未热处理; (b, b')固溶处理, 1150 ℃ × 0.5 h; (c, c')固溶处理, 1150 ℃ × 2 h; (d, d')固溶处理, 1150 ℃ × 5 h

**Fig.1** IPF image and grain size distribution of SLM-316L after solution treatment at 1150 °C at different times: (a, a')no heat treatment; (b, b') solution treatment 1150 °C × 0.5 h; (c, c') solution treatment 1150 °C × 2 h; (d, d') solution treatment 1150 °C × 5 h

用<sup>[12, 23]</sup>. 然而, 经过 1150 ℃ 固溶处理 0.5 ~ 5.0 h, SLM-316L 不锈钢中氧化物颗粒发生明显粗化, 如 图 3(a) ~ 3(c) 所示. 进一步对试样中氧化物颗粒尺 寸进行统计分析(图 3(a') ~ 3(c')), 1150 ℃ 固溶处 理 0.5、2.0 和 5.0 h 后, SLM-316L 不锈钢中氧化物 颗粒平均等效直径分别为 0.61、0.69 和 0.87 μm. 纳 米氧化物粗化遵循 Ostwald 熟化机制<sup>[24]</sup>, 促使氧化 物颗粒粗化的动力源自于再结晶过程中晶界迁移



**图 2** SLM-316L 中晶界类型、占比及取向角分布.(a)未热处理;(b)固溶处理,1150 ℃×0.5 h;(c)固溶处理,1150 ℃×2 h;(d)固溶处理, 1150 ℃×5 h

**Fig.2** Crystal boundary type analysis, percentage and orientation angle distribution in SLM-316: (a) no heat treatment; (b) solution treatment 1150  $^{\circ}$ C × 0.5 h; (c) solution treatment 1150  $^{\circ}$ C × 2 h; (d) solution treatment 1150  $^{\circ}$ C × 5 h

的拖拽作用.

图 4 为 SLM-316L 不锈钢纳米氧化物颗粒的 TEM 分析结果.图 4(a) 为 1150 ℃ 固溶处理 5.0 h 后 SLM-316L 不锈钢中纳米氧化物的 TEM 图,其 中黑色颗粒物内部能够明显观察到多面体晶体结 构,这表明固溶处理时纳米物颗粒的类型发生原 位转变.通过电子衍射分析可知,原始 SLM-316L 不锈钢中纳米氧化物为 MnSiO<sub>3</sub>,对应 PDF#26-1249 (图 4(c)),固溶处理 5.0 h试样中出现大尺寸的 CrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>颗粒物,对应 PDF#45-0504(图 4(d)).Wang 等<sup>[10]</sup>,Voisin等<sup>[25]</sup>通过 EDS 分析结果也表明了固 溶处理过程中纳米氧化物颗粒类型的转变.Yan等<sup>[14]</sup> 结合热力学计算解释了纳米氧化物颗粒的转变机 制,SLM加工过程中激光熔池的快速冷凝促使非 平衡菱矿石结构 MnSiO<sub>3</sub>的形成,固溶处理时伴随 着 Cr 元素的扩散,氧化物颗粒转变为稳定的尖晶



**图 3** 1150 ℃ 固溶处理 5.0 h 后 SLM-316L 不锈钢纳米氧化物形貌及尺寸. (a, a')固溶处理, 1150 ℃ × 0.5 h; (b, b')固溶处理, 1150 ℃ × 2 h; (c, c')固溶处理, 1150 ℃ × 5 h

**Fig.3** Morphologies and sizes of oxides in SLM-316L stainless steel at different solution treatment times: (a, a') solution treatment 1150  $^{\circ}C \times 0.5$  h; (b, b') solution treatment 1150  $^{\circ}C \times 2$  h; (c, c') solution treatment 1150  $^{\circ}C \times 5$  h



图 4 SLM-316L 不锈钢纳米氧化物颗粒的 TEM 分析结果. (a)1150 ℃ 固溶处理 5.0 h 后 SLM-316L 不锈钢中氧化物颗粒形貌; (b)1150 ℃ 固溶 处理 5.0 h 后 SLM-316L 不锈钢中氧化物颗粒的元素分布; (c)原始 SLM-316L 不锈钢中纳米氧化物颗粒的电子衍射分析; (d)1150 ℃ 固溶处理 5.0 h 后 SLM-316L 不锈钢中纳米氧化物颗粒的电子衍射分析

**Fig.4** TEM results of the oxides in SLM-316L stainless steel: (a) morphology of oxides in the sample after solution treatment at 1150  $^{\circ}$ C for 5.0 h; (b) elemental distribution of oxides in the sample after solution treatment at 1150  $^{\circ}$ C for 5.0 h; (c) electron diffraction analysis of an oxide in the sample after solution treatment at 1150  $^{\circ}$ C for 5.0 h; (c) electron diffraction analysis of an oxide in the sample after solution treatment at 1150  $^{\circ}$ C for 5.0 h

 $\cdot$  1083  $\cdot$ 

石结构. 从图 4(b) 中元素分布中可以看出, 在氧化物颗粒周边存在 S 元素富集, 结合我们前期的研究工作可知, S 元素富集是由于 MnS 以氧化物为核析出.

图 5 为纳米氧化物颗粒的 SKPFM 分析结果. 结合图 5(c) 中的 EDS 分析,可以判定图 5(a) 中高 出基体的位置(浅色区域)为氧化物颗粒.图 5(b) 和 5(d) 分别是 Volta 点位分布图及标记处的剖面 图,由图可知,纳米氧化物颗粒的 Volta 电势高出 约 30 mV. 另外,还可以发现部分氧化物颗粒周边 存在小面积电势较低的区域(黑色位置),结合上 述 TEM 结果及我们前期的研究,低电势区域对应 的物质为 MnS. MnS 通常具有较高的活性,在腐蚀 性介质中成分敏感位置<sup>[26]</sup>会优先发生溶解.

#### 2.3 晶间腐蚀测试

图 6 为 SLM-316L 不锈钢 DL-EPR 测试结果, 横坐标表示电压(*E*), 纵坐标表示电流密度(*i*). 如 图 6(a) ~ 6(c) 所示, 1150 ℃ × (0.5 h/2.0 h/5.0 h) + 650 ℃ × 96 h 试样均表现出明显的再活化电流峰,表明具有较高的晶间腐蚀敏感性. DL-EPR 试验中, DOS 值常用来定量分析不锈钢的晶间腐蚀敏感性:

$$DOS = \frac{I_r}{I_a}$$
(1)

其中,  $I_a$ 和  $I_r$ 分别是活化和再活化电流峰. 随着 1150 °C 固溶处理 0.5, 2.0 和 5.0 h 后 SLM-316L 不 锈钢的 DOS 值分别是 1.32%、1.42% 和 2.03%, 表 明随着固溶处理时间增加, SLM-316L 不锈钢的晶 间腐蚀敏感性增加(如图 6(d) 所示).

图 7 为 SLM-316L 不锈钢电解试验后的 SEM 图, 图中热处理(Heat treatment)缩写为 HT,敏化处理 (Sensitization treatment)缩写为 ST.由图 7(a)和7(a') 可以看出,原始 SLM-316L 不锈钢表现出较好的晶 间腐蚀性能.而1150 ℃ 固溶处理后 SLM-316L 不 锈钢耐晶间腐蚀性能明显下降,如图 7(b)~7(d) 所



图 5 1150 ℃ 固溶处理 5.0 h 后 SLM-316L 不锈钢的 SKPFM 结果. (a)高度图; (b)Volta 电位分布图; (c)EDS 线扫描; (d)表面电势线扫描结果图 Fig.5 SKPFM results of SLM-316L stainless steel after solution treatment at 1150 ℃ for 5.0 h: (a) height; (b) voltage potential; (c) EDS line scan results; (d) surface potential line scan result



**图 6** SLM-316L 不锈钢的 DL-EPR 测试结果.(a)固溶处理 1150 ℃ × 0.5 h + 敏化处理 650 ℃ × 96 h; (b)固溶处理 1150 ℃ × 2 h + 敏化处理 650 ℃ × 96 h; (c)固溶处理 1150 ℃ × 5 h + 敏化处理 650 ℃ × 96 h; (d)DOS

**Fig.6** DL-EPR results of SLM-316L stainless steel: (a) solution treatment 1150  $^{\circ}$ C × 0.5 h + sensitization treatment 650  $^{\circ}$ C × 96 h; (b) solution treatment 1150  $^{\circ}$ C × 2 h + sensitization treatment 650  $^{\circ}$ C × 96 h; (d) DOS values

示,未经敏化处理的试样呈现出阶梯状组织;而敏 化处理 96 h 的试样主要发生沟状沟状组织,即在 晶界处形成腐蚀沟,产生明显的腐蚀痕迹(图 7(b')~ 7(d')).另外,对比固溶处理不同时间试样(图 7(d)、 7(e)和 7(f))可以发现,随着固溶处理时间延长, SLM-316L不锈钢晶间腐蚀敏感性增加;通过比较 未敏化处理和敏化处理试样(图 7(a)和 7(a')、图 7(b) 和 7(b')、图 7(c)和 7(c')、图 7(d)和 7(d'))可知,固 溶处理过程中粗化的氧化物颗粒及形成的 MnS 夹 杂物诱发晶间腐蚀的能力相对较弱,而固溶处理 后 SLM-316L不锈钢耐晶间腐蚀性能的下降主要 归结于固溶处理对晶界敏化过程的促进(下文进 行讨论).这通过腐蚀沟中残留的氧化物颗粒也能 够得到进一步证实(图 7(e)、7(f)).

随着开展原位电解试验进一步探究 SLM-316L 不锈钢的晶间腐蚀机制及动力学. 图 8 展示了 1150 ℃ 固溶处理 5.0 h 后 SLM-316L 不锈钢电解 10 s、1.0 min、2.0 min 和 5.0 min 的形貌. 未经敏化 处理试样在电解初期晶界和晶内均出现由氧化物 颗粒诱发的小尺寸点蚀坑(图 8(a)),随后出现台阶 状晶间腐蚀(图 8(b)),并且随着电解时间延长台阶 状晶间腐蚀及点蚀坑均生长,其中晶界处点蚀坑 生长速度大于晶内的点蚀坑(图 8(c) 和 8(d)). 电解 初期,点蚀坑和腐蚀沟出现在敏化处理 96 h 试样 分别出现在晶内和晶界处(图 8(e)),随着电解时间 的延长,点蚀坑及腐蚀沟均向纵向和横向发展,其 中腐蚀沟的深度更大,形成典型的沟状晶间腐蚀 (图 8(f)~8(h)).对比未敏化处理和敏化处理试样, 可以发现后者具有更大尺寸的晶内点蚀坑,表明 敏化处理也能够在一定程度增加氧化物颗粒诱发 点蚀的能力.这一现象可以从以下两个方面进行 解释:一方面,650 ℃敏化处理进一步增加氧化物 表面 MnS 的比例; 另一方面, 氧化物颗粒中 Si 元 素含量较高, Si 与 Cr 元素之间表现为相互吸引作 用(相互作用系数 α'<sub>Si-Cr</sub> < 0)<sup>[27-28]</sup>, 650 ℃ 敏化处理 提高了Cr元素的扩散速度,促使Cr元素和Si元 素在氧化物颗粒处反应,形成贫 Cr 区. MnS 和贫 Cr 区均具有较高的活性能够促进点蚀的萌生与扩展.

随后,对电解 2.0 min 试样晶界处腐蚀沟的深 度进行统计分析(每个试样选取 120 个位置),并



**图 7** 1150 ℃ 固溶处理 SLM-316L 不锈钢经过敏化处理不同时间后的晶间腐蚀形貌.(a)原始试样(b)固溶处理 1150 ℃ × 0.5 h; (c)固溶处理 1150 ℃ × 2.0 h; (d)固溶处理 1150 ℃ × 5.0 h; (a')原始试样+ 敏化处理 650 ℃ × 96 h; (b') 1150 ℃ × 0.5 h + 敏化处理 650 ℃ × 96 h; (c')固溶处理 1150 ℃ × 2 h + 敏化处理 650 ℃ × 96 h; (d')固溶处理 1150 ℃ × 5 h + 敏化处理 650 ℃ × 96 h; (e)(c') 中红色区域放大图; (f)(d') 中红色区域放大图 **Fig.7** Intergranular corrosion morphology of SLM-316L stainless steel after sensitization treatment (ST) with different heat treatments(HT) at 1150 ℃: (a) as-received; (b) solution treatment 1150 ℃ × 0.5 h; (c) solution treatment 1150 ℃ × 2.0 h; (d) solution treatment 1150 ℃ × 0.5 h; (c) solution treatment 1150 ℃ × 0.5 h + sensitization treatment 650 ℃ × 96 h; (c') solution treatment 1150 ℃ × 0.5 h + sensitization treatment 650 ℃ × 96 h; (c') solution treatment 1150 ℃ × 5.0 h + sensitization treatment 650 ℃ × 96 h; (e) enlarged view of the marked region in (c'); (f) enlarged view of the marked region in (d')

利用 origin 软件进行了正态分布拟合.如图 9(a)~ 9(c) 所示,随着敏化处理时间延长至 96 h, 1150 ℃ 固溶处理 SLM-316L 不锈钢晶界处腐蚀沟的深度 逐渐增加,深度能够达到 0.8 µm.图 9(d) 对比了 1150 ℃ 固溶处理不同时间 SLM-316L 不锈钢的晶 界腐蚀沟的深度,表明随着固溶处理时间从 0.5 h 增加到 5.0 h, SLM-316L 不锈钢耐晶间腐蚀性能下 降.综上可知, 1150 ℃ 固溶处理导致 SLM-316L 不 锈钢晶间腐蚀性能下降,固溶处理时间越长,晶间 腐蚀性能下降幅度越大.

### 2.4 固溶处理对 SLM-316L 不锈钢晶间腐蚀行为 的影响机制

根据上述实验结果,1150 ℃ 固溶处理能够降低 SLM-316L 不锈钢的耐晶间腐蚀性能,其作用机制主要体现在以下两个方面:

一方面, SLM-316L 不锈钢组织结构演变促进 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 及贫 Cr 区的形成. 传统锻造 316L 不锈钢的 晶间腐蚀行为符合贫 Cr 理论, 即敏化处理过程中 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 及贫 Cr 区在晶界处产生, 成为晶间腐蚀的 敏感位置. 晶内胞状结构是 SLM-316L 不锈钢的一 个重要特征,并且 Cr、Mo等元素在胞状结构处富 集<sup>[29]</sup>. Cr、Mo元素的富集将降低σ相的形成能,使 得 SLM-316L 不锈钢在敏化处理过程中σ相取代 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>析出,σ相尺寸小且分布均匀,使得晶间腐 蚀能力变弱<sup>[30]</sup>.然而固溶处理时,SLM-316L 不锈 钢发生再结晶,导致晶内胞状结构和元素富集消 失<sup>[23,25]</sup>,因此,尽管固溶处理后 SLM-316L 不锈钢 中部分大角度晶界被小角度晶界和Σ3 孪晶界取 代,其耐晶间腐蚀性能仍然下降.

另一方面,纳米氧化物颗粒类型的转变和粗 化导致晶界稳定性下降.纳米氧化物颗粒分析结 果表明,原始 SLM-316L 不锈钢中氧化物颗粒尺寸 在数十纳米,而经过 1150 ℃ 固溶处理后,氧化物 颗粒的平均尺寸增加了十几甚至到几十倍,最大 能够达到微米级.另外,1150 ℃ 固溶处理中,伴随 着菱矿石结构 MnSiO<sub>3</sub>转变成尖晶石结构 CrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (如图 4(c)和 4(d) 所示), Cr 元素向氧化物颗粒转 移,同时也有活性较高的 MnS 在氧化物颗粒表面 形成(如图 4(b) 所示).大尺寸的氧化物颗粒、Cr 元素的减少以及 MnS 的形成不仅能够作为晶间腐





**图 8** 1150 ℃ 固溶处理 5.0 h 后 SLM-316L 不锈钢原位电解 10 s (a, e)、1.0 min (b, f)、2.0 min (c, g)和 5.0 min (d, h)后的形貌. (a ~ d)未敏化处理; (e ~ h)650 ℃ 敏化处理 96 h

**Fig.8** In-situ observation of the morphology of SLM-316L stainless steel treated at 1150  $^{\circ}$ C for 5.0 h after electrolytic etching for 10 s (a, e), 1.0 min (b, f), 2.0 min (c, g), and 5.0 min (d, h): (a–d) without sensitizing treatment; (e–h) sensitized at 650  $^{\circ}$ C for 96 h

蚀的起始位置(如图 7(b)、7(c)和 7(d)所示)<sup>[1]</sup>,同时也能够降低 SLM-316L 不锈钢的晶界稳定性,加速晶间腐蚀的扩展(如图 7(b')、7(c')和 7(d')所示).

进一步,通过对比图 7(a) 和 7(a')、7(b) 和 7(b')、 7(c) 和 7(c')、7(d) 和 7(d')可知,亚晶结构及元素偏 析的消失是导致固溶处理后 SLM-316L 不锈钢晶 间腐蚀性能下降的主要原因.

#### 3 结论

本文研究了1150 ℃ 固溶处理时 SLM-316L 不 锈钢组织结构及纳米氧化物颗粒的演变规律, 探 究了 SLM-316L 不锈钢的晶间腐蚀行为, 讨论了 1150 ℃ 固溶处理对 SLM-316L 不锈钢晶间腐蚀行 为的影响机制, 主要得到如下结论:

(1) 1150 ℃ 固溶处理后 SLM-316L 不锈钢发生 再结晶,转变为规则形状的等轴晶粒,产生退火孪 晶,并且随着固溶处理时间延长, SLM-316L 不锈钢 晶粒尺寸、退火孪晶以及∑3 孪晶界的比例增加;

(2) 原始 SLM-316L 不锈钢中纳米氧化物颗粒 尺寸增加十几倍甚至几十倍,最大尺寸的氧化物 颗粒能够达到微米级,同时纳米氧化物颗粒的 类型从菱矿石结构的 MnSiO<sub>3</sub>转变为尖晶石结构



**图 9** 电解试验 5.0 min 后 SLM-316L 不锈钢晶界深度统计分析结果. (a)固溶处理, 1150 ℃ × 0.5 h; (b)固溶处理, 1150 ℃ × 2.0 h; (c)固溶处理, 1150 ℃ × 5.0 h; (d)晶界腐蚀沟深度随敏化时间变化图

**Fig.9** Grain boundary depth distribution of SLM-316L stainless steel after electrolytic etching for 5.0 min: (a) solution treatment 1150  $^{\circ}$ C × 0.5 h; (b) solution treatment 1150  $^{\circ}$ C × 2.0 h; (c) solution treatment 1150  $^{\circ}$ C × 5.0 h; (d) evolution of average grain boundary depth with sensitization time

CrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,并且在氧化物颗粒表面形成 MnS;

(3) 固溶处理导致 SLM-316L 不锈钢的耐晶间 腐蚀性能下降, 随着固溶处理时间延长耐晶间腐 蚀性能下降幅度增加, 未敏化处理的 SLM-316L 不 锈钢晶间腐蚀类型为台阶状晶间腐蚀, 敏化处理 后晶间腐蚀类型转变为沟状晶间腐蚀.

#### 参考文献

- [1] Zhang H W, Man C, Dong C F, et al. The corrosion behavior of Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V fabricated by selective laser melting in the artificial saliva with different fluoride concentrations and pH values. *Corros Sci*, 2021, 179: 109097
- [2] Duan Z W, Man C, Dong C F, et al. Pitting behavior of SLM 316L stainless steel exposed to chloride environments with different aggressiveness: Pitting mechanism induced by gas pores. *Corros Sci*, 2020, 167: 108520
- [3] Liu Y, Sun J P, Fu Y T, et al. Tuning strength-ductility combination on selective laser melted 316L stainless steel through gradient heterogeneous structure. *Addit Manuf*, 2021, 48: 102373
- [4] Ma J W, Zhang B C, Fu Y, et al. Effect of cold deformation on corrosion behavior of selective laser melted 316L stainless steel bipolar plates in a simulated environment for proton exchange

membrane fuel cells. Corros Sci, 2022, 201: 110257

- [5] Racot A, Aubert I, Touzet M, et al. Statistical analysis of the pitting corrosion induced by potentiostatic pulse tests of wrought and SLM 316L stainless steels. *Corros Sci*, 2022, 197: 110036
- [6] Man C, Duan Z W, Cui Z Y, et al. The effect of sub-grain structure on intergranular corrosion of 316L stainless steel fabricated via selective laser melting. *Mater Lett*, 2019, 243: 157
- [7] Kong D C, Ni X Q, Dong C F, et al. Heat treatment effect on the microstructure and corrosion behavior of 316L stainless steel fabricated by selective laser melting for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochim Acta*, 2018, 276: 293
- [8] Sander G, Babu A P, Gao X, et al. On the effect of build orientation and residual stress on the corrosion of 316L stainless steel prepared by selective laser melting. *Corros Sci*, 2021, 179: 109149
- [9] Dong P, Vecchiato F, Yang Z, et al. The effect of build direction and heat treatment on atmospheric stress corrosion cracking of laser powder bed fusion 316L austenitic stainless steel. Addit Manuf, 2021, 40: 101902
- [10] Wang K, Chao Q, Annasamy M, et al. On the pitting behaviour of laser powder bed fusion prepared 316L stainless steel upon postprocessing heat treatments. *Corros Sci*, 2022, 197: 110060
- [11] Chao Q, Thomas S, Birbilis N, et al. The effect of post-processing

heat treatment on the microstructure, residual stress and mechanical properties of selective laser melted 316L stainless steel. *Mater Sci Eng A*, 2021, 821: 141611

- [12] Duan Z W, Man C, Cui Z Y, et al. Effect of heat treatment on the microstructure and passive behavior of 316L stainless steel fabricated by selective laser melting. *Chin J Eng*, 2023, 45(4): 560 (段智为, 满成, 崔中雨, 等. 热处理对 SLM-316L 不锈钢组织结 构及钝化行为的影响机制. 工程科学学报, 2023, 45(4): 560)
- [13] Vukkum V B, Gupta R K. Review on corrosion performance of laser powder-bed fusion printed 316L stainless steel: Effect of processing parameters, manufacturing defects, post-processing, feedstock, and microstructure. *Mater Des*, 2022, 221: 110874
- [14] Yan F Y, Xiong W, Faierson E, et al. Characterization of nanoscale oxides in austenitic stainless steel processed by powder bed fusion. *Scr Mater*, 2018, 155: 104
- [15] Duan Z W, Man C, Cui H Z, et al. Formation mechanism of MnS inclusion during heat treatments and its influence on the pitting behavior of 316L stainless steel fabricated by laser powder bed fusion. *Corros Commun*, 2022, 7: 12
- [16] Macatangay D A, Thomas S, Birbilis N, et al. Unexpected interface corrosion and sensitization susceptibility in additively manufactured austenitic stainless steel. *Corrosion*, 2018, 74(2): 153
- [17] Kaneko K, Fukunaga T, Yamada K, et al. Formation of  $M_{23}C_6$ type precipitates and chromium-depleted zones in austenite stainless steel. *Scr Mater*, 2011, 65(6): 509
- [18] Stawstrom C, Hillert M. An improved depleted-zone theory of intergranular corrosion of 18-8 stainless steel. J Iron Steel Res, 1969: 77
- [19] Sun L, Chen S, Qiu J, et al. Research on the mechanism and detection method of intergranular corrosion of AISI 304 stainless steel by electrochemical techniques in heat exchanger equipment. J Mater Eng Perform, 2023, 32(2): 534
- [20] Zhou C S, Wang J, Hu S Y, et al. Enhanced corrosion resistance of additively manufactured 316L stainless steel after heat treatment. J

Electrochem Soc, 2020, 167(14): 141504

- [21] Yin H S, Song M, Deng P, et al. Thermal stability and microstructural evolution of additively manufactured 316L stainless steel by laser powder bed fusion at 500–800 °C. Addit Manuf, 2021, 41: 101981
- [22] Trillo E A, Murr L E. Effects of carbon content, deformation, and interfacial energetics on carbide precipitation and corrosion sensitization in 304 stainless steel. *Acta Mater*, 1998, 47(1): 235
- [23] Bedmar J, García-Rodríguez S, Roldán M, et al. Effects of the heat treatment on the microstructure and corrosion behavior of 316 L stainless steel manufactured by Laser Powder Bed Fusion. *Corros Sci*, 2022, 209: 110777
- [24] Deng P, Song M, Yang J F, et al. On the thermal coarsening and transformation of nanoscale oxide inclusions in 316L stainless steel manufactured by laser powder bed fusion and its influence on impact toughness. *Mater Sci Eng A*, 2022, 835: 142690
- [25] Voisin T, Shi R, Zhu Y, et al. Pitting corrosion in 316L stainless steel fabricated by laser powder bed fusion additive manufacturing: A review and perspective. *JOM*, 2022, 74(4) : 1668
- [26] Man C, Dong C F, Xiao K, et al. The combined effect of chemical and structural factors on pitting corrosion induced by MnS-(Cr, Mn, Al)O duplex inclusions. *Corrosion*, 2018, 74(3): 312
- [27] Lejček P. Models of Equilibrium Grain Boundary Segregation. Berlin: Springer, 2010
- [28] Guttmann M. Interfacial Segregation in Multicomponent Systems. Boston: Springer, 1983
- [29] Wang Y M, Voisin T, McKeown J T, et al. Additively manufactured hierarchical stainless steels with high strength and ductility. *Nat Mater*, 2018, 17(1): 63
- [30] Laleh M, Hughes A E, Xu W, et al. On the unusual intergranular corrosion resistance of 316L stainless steel additively manufactured by selective laser melting. *Corros Sci*, 2019, 161: 108189