

## 增材制造 316L 不锈钢组织各向异性对耐蚀性能的影响

郑志军\*, 毛凌燕, 董智豪

华南理工大学机械与汽车工程学院, 广东 广州 510641

**摘要** 以激光选区熔化(SLM)技术制备的 316L 不锈钢为研究对象,重点研究了打印件组织的各向异性对耐蚀性能的影响。致密测试结果表明,打印件的体致密度为 99.38%,接近锻压件(99.70%)。微观组织检测发现,打印件的微观组织在不同方向上存在明显的各向异性,XOY 面中(101)取向的晶粒较多,而 YOZ 面中(111)取向的晶粒更多,这很好地解释了打印件中 XOY 面的耐蚀性能优于 YOZ 面的原因;打印件的平均晶粒尺寸(7.35  $\mu\text{m}$ )比锻压件(50~100  $\mu\text{m}$ )小一个数量级,这解释了打印件两个面的耐蚀性能均优于锻压件的原因。腐蚀后夹杂物形貌及能谱仪分析结果表明:打印件 XOY 面的夹杂物尺寸最小,YOZ 面的稍大,夹杂物周边基体没有明显腐蚀;而锻压件中的夹杂物尺寸大,夹杂物周边基体严重腐蚀,夹杂物与基体间出现明显的腐蚀孔洞。

**关键词** 激光技术; 激光增材制造; 316L 不锈钢; 腐蚀性能; 微观组织

中图分类号 TG172.5

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL220629

## 1 引言

激光选区熔化(SLM)技术是目前常用的金属增材制造技术之一<sup>[1]</sup>,它使用高能激光束逐层熔化金属粉末,最终制造出理想的金属构件,因此又被称为激光粉床熔融(LPBF)技术<sup>[2]</sup>。由于 SLM 技术的分层成型工作原理,不同方向上的熔池会有不同的冷却速率和温度梯度,这将影响晶粒的类型和取向<sup>[3]</sup>。研究表明,晶粒生长主要受到温度梯度( $G$ )和生长速率( $R$ )的影响, $G/R$  的值决定了晶粒类型<sup>[4]</sup>。在 SLM 制备过程中,顶面(垂直打印方向)和侧面(平行打印方向)的晶粒具有不同的受热历史和不同的  $G/R$  值,因此,两种平面上的微观组织明显不同<sup>[5]</sup>。在侧面,尺寸较大的柱状晶所占比例较高,而在顶面,等轴晶所占比例更高<sup>[6]</sup>。由于金属增材制造技术的这种成型原理,晶粒取向也表现出各向异性。如在 SLM 制备的奥氏体不锈钢中,晶粒取向会发生一定的偏移,顶面具有较多(101)取向的晶粒,而侧面有较多(111)取向的晶粒<sup>[4]</sup>。

这种组织上的各向异性势必带来性能上的各向异性。目前,关于组织各向异性对力学性能的影响研究相对较多。较统一的结论是,与平行于打印方向相比,3D 打印样品在垂直于打印方向上的力学性能更强<sup>[6-10]</sup>。如对于 SLM 制备的 IN718 合金,垂直于打印方向加载时比平行于打印方向加载时具有更高的抗拉强度<sup>[7]</sup>。另外,在激光熔覆(LAM)技术制备的 TC4<sup>[8]</sup>、电弧熔丝增材制造(WAAM)技术制备的 2219 铝合

金<sup>[9]</sup>、SLM 制备的 316L 不锈钢<sup>[5,10]</sup>的力学性能研究中,均得到类似的结论。一般认为出现上述现象的原因是,增材制造分层成型特点使材料在垂直于打印方向上和在平行于打印方向上具有不同的组织结构。其中,垂直于打印方向的单层组织以条形扫描线为主,而在平行于打印方向的单层组织主要以扇形熔池为主,尺寸更小,熔池边界更狭小<sup>[7]</sup>。上述组织特点会导致在平行于打印方向上进行加载时,层间结合处易产生裂纹<sup>[6,10]</sup>,因此在平行于打印方向上呈现出更低的强度。但也有少数研究者在研究增材制造金属件的力学性能时,得出了不一样的结论,在垂直于打印方向上的强度更低,他们认为其原因主要是成分偏析与增强相分布不均<sup>[11-12]</sup>。

关于组织各向异性对腐蚀行为的影响研究更少,且结论也不尽相同。如 Sander 等<sup>[13]</sup>研究了 SLM 制备 316L 不锈钢的耐蚀性能,发现顶面的自腐蚀电流密度低于侧面,顶面的耐蚀性能更优。Revilla 等<sup>[14]</sup>在研究 SLM 制备 316L 不锈钢的耐蚀性能时也得出类似结论,顶面的平均阻抗值大于侧面。但 Wang 等<sup>[15]</sup>在研究 SLM 制备 CoCrFeMnNi 高熵合金的腐蚀行为时,则得出不同的结论,他们认为侧面比顶面具有更高的耐蚀性能。而对于造成不同腐蚀行为的原因,不同的文献有不同的解释,有些认为是受晶粒大小、晶粒类型的影响<sup>[15]</sup>,也有认为是受元素偏析的影响<sup>[14]</sup>,还有研究者认为是受晶粒取向的影响<sup>[14,16]</sup>。总之,增材制造金属组织对腐蚀行为的影响尚没有形成统一认识,目前已

收稿日期: 2022-04-07; 修回日期: 2022-05-26; 录用日期: 2022-07-12; 网络首发日期: 2022-07-21

基金项目: 广东省自然科学基金(2021A1515010398)

通信作者: \*zjzheng@scut.edu

有的一些试验结果远不能解释其腐蚀行为,因此非常有必要进一步深入研究。

本文以 SLM 制备的 316L 不锈钢(SS)为研究对象,首先对样品在不同方向上的微观组织进行了表征,研究了样品在不同方向上的组织各向异性的演变规律,然后通过动电位极化曲线、电化学阻抗谱及静电位极化曲线的测量,研究了组织各向异性对腐蚀行为的

影响,并解释了造成这种影响的内在原因。

## 2 试验材料与方法

### 2.1 试验材料

本文采用的材料为 316L 不锈钢粉末,大部分粉末的形状为球形,直径为 15~100  $\mu\text{m}$ ,平均值为 40.5  $\mu\text{m}$ 。化学成分如表 1 所示,粉末形貌如图 1 所示。

表 1 316L 不锈钢粉末的化学成分

Table 1 Chemical compositions of 316L stainless steel powder

Element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
Mass fraction /%	0.015	0.560	0.930	0.011	0.007	16.500	2.500	10.400

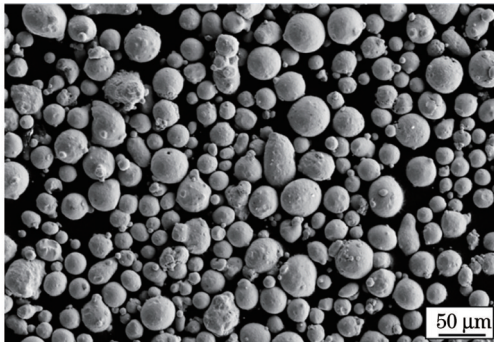


图 1 316L 不锈钢粉末形貌图

Fig. 1 Morphology of 316L stainless steel powder

3D 打印设备为广州雷佳增材制造有限公司的 Dimetal-100 金属型 3D 打印机。以氩气作为保护气体,其中氧气的体积分数小于 0.02%。打印参数如下:激光功率为 165 W,扫描速度为 1200 mm/s,扫描间距为 0.06 mm,铺粉厚度为 0.03 mm。打印方向和扫描策略如图 2 所示,第  $(n+1)$  层的激光扫描方向与第  $n$  层的激光扫描方向成  $67^\circ$ 。打印样品尺寸为 10 mm  $\times$  10 mm  $\times$  10 mm。本文采用退火 316L 不锈钢锻压件作为对照组。

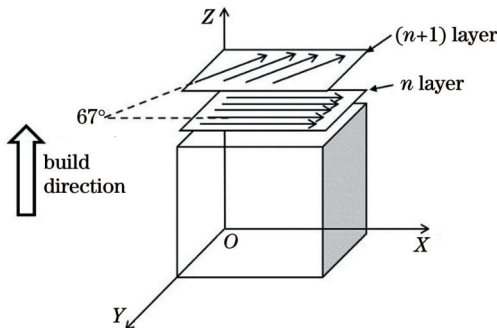


图 2 样品的打印方向及扫描策略示意图

Fig. 2 Schematic of sample printing direction and scanning strategy

为了获得不同方向上的试样,采用线切割方法分别在打印样品的 XOY 面和 YOZ 面上取样,如图 3 所示。XOY 面垂直于打印方向,取样位置与基板之间距

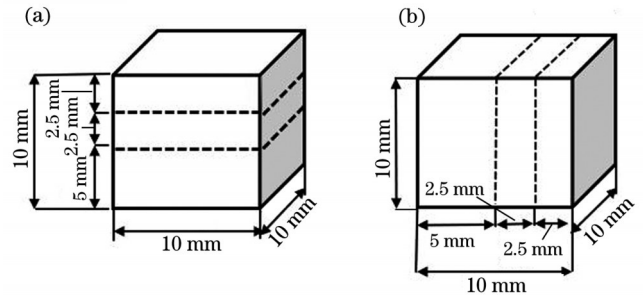


图 3 试样切割示意图。(a)XOY 面;(b)YOZ 面

Fig. 3 Schematics of sample cutting. (a) XOY plane; (b) YOZ plane

离为 5 mm,样品厚 2.5 mm;YOZ 面平行打印方向,取样位置与右边外侧面的距离为 2.5 mm,样品厚度也为 2.5 mm。

### 2.2 致密度测量

先用阿基米德排水法测量样品的体致密度(相对致密度)。首先称出样品在空气中的质量( $M_1$ ),然后测出其在水中的质量( $M_2$ ),样品的体致密度公式<sup>[17]</sup>为

$$\rho_\gamma = \frac{M_1 \rho_w}{(M_1 - M_2) \rho_b} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: $\rho_w$ 为水的密度(1.0 g/cm<sup>3</sup>); $\rho_b$ 为 316L 不锈钢的密度(7.98 g/cm<sup>3</sup>); $\rho_\gamma$ 为样品的相对致密度。

再用金相法测量样品的平面致密度。首先用显微镜在样品表面随机获得 9 张金相照片,然后用 Image Pro Plus 软件计算出显微镜拍摄平面中孔隙所占比例,得到孔隙率  $\rho$ ,平面致密度( $\rho_p$ )为

$$\rho_p = 1 - \rho. \quad (2)$$

### 2.3 XRD 物相表征

使用 X 射线衍射仪(XRD)对试样的物相结构进行分析,加速电压为 45 kV,加速电流为 45 mA,扫描速度为  $2^\circ/\text{min}$ ,扫描步长取  $0.02^\circ$ ,扫描角度为  $30^\circ \sim 90^\circ$ 。

### 2.4 组织表征

首先,使用砂纸对样品进行打磨,随后用抛光膏进行抛光处理。将氢氟酸、硝酸和水按照 2:1:7 的体积

比进行配置以制备腐蚀液。金相组织用光学显微镜(OM)进行观察。微观形貌采用场发射扫描电子显微镜(SEM)进行表征。晶粒尺寸分布和晶粒取向用电子背散射衍射(EBSD)技术进行表征,为了消除残余应力对测量数据的影响,试样在机械抛光的基础上再进行电解抛光处理。

### 2.5 电化学测试

电化学测试在 25 °C 下浓度为 0.5 mol/L 的硫酸溶液中进行,测试设备为电化学工作站,采用三电极体系,其中参比电极为 Ag/AgCl,对电极为石墨棒,工作电极为待测样品。电化学测试前,在 -1.0 V 电位下对所有样品阴极还原 350 s,以去除样品表面在空气中形成的氧化膜。样品的开路电位(OCP)取测量开始后 300 s 时的测量值,动电位极化测量范围为 -0.6~1.0 V,扫描速度为 1 mV/s。电化学阻抗谱(EIS)测试在开路电位下进行,阻抗频率为 0.01 Hz~100 kHz,电压幅值为 10 mV。在静电位极化实验前,需要先在 -1 V 电位下进行 350 s 的阴极极化处理,以去除样品在空气中形成的钝化膜,再在开路电位下极化处理 20 min 以重新形成稳定的钝化膜。

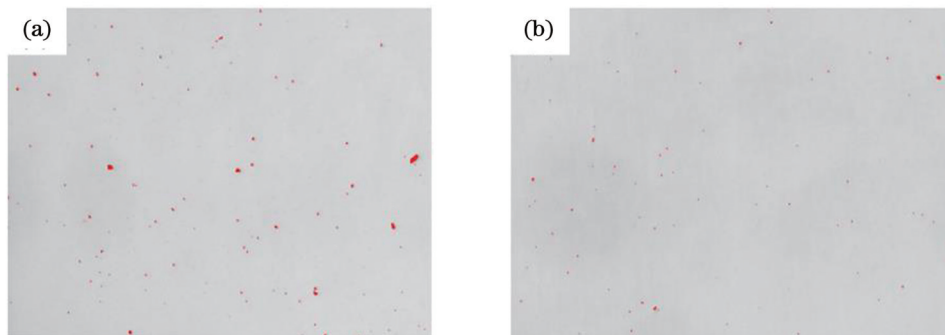


图 4 着色处理后的金相图。(a)XOY面;(b)YOZ面

Fig. 4 Metallographic diagrams after coloring treatment. (a) XOY plane; (b) YOZ plane

表 2 SLM 制备 316L 不锈钢在不同平面上的平面致密度  
Table 2 Planar densities of SLMed 316L SS on different planes

Location	Measured value 1	Measured value 2	Measured value 3	Average value
XOY plane	99.70%	99.89%	99.51%	99.70%
YOZ plane	99.90%	99.76%	99.96%	99.87%

### 3.2 XRD 物相结构

SLM 制备 316L 不锈钢试样的 XOY 面和 YOZ 面的 XRD 物相结构如图 5 所示。可见,其在 XOY 面和 YOZ 面上均有(111)、(200)和(220)三个奥氏体峰,与 316L 不锈钢锻压件的 XRD 图谱相比,各峰位基本没有偏移。但进一步对比不难发现,3D 打印样品中 XOY 面和 YOZ 面的(111)峰的强度明显弱于与锻压件;而 XOY 面的(111)峰强又显著低于 YOZ 面;(200)和(220)的峰强基本相等。这表明 SLM 制备的 316L 不锈钢在晶粒取向上存在一定的各向异性,且在不同

## 3 结果与讨论

### 3.1 致密度表征

由于增材制造技术的特点,在所成型的金属材料中不可避免地出现微孔隙、微裂纹、球化等缺陷<sup>[3,18]</sup>,因此致密度是评价样品质量的重要参数之一。

采用阿基米德排水法测量体致密度,获得 SLM 制备的 316L 不锈钢试样的体致密度为 99.38%,锻压件的致密度为 99.70%。由此可见,本试验中 SLM 制备的不锈钢试样的致密度已非常接近锻压件的致密度。

采用金相法测量平面致密度。先在 SLM 制备的不锈钢样品的 XOY 面、YOZ 面分别取 9 张放大 25 倍的金相照片,再进行着色处理,如图 4 所示(XOY 面、YOZ 面各取一张为例),然后利用 Image Pro Plus 软件计算出 9 张照片的孔隙率,再利用式(2)获得平面致密度,最后取平均值,结果如表 2 所示。XOY 面的平面致密度的平均值为 99.70%,YOZ 面的平面致密度的平均值为 99.87%。两个平面致密度值略高于体致密度,这与金相法在捕捉微细孔隙缺陷时精度有限有关。

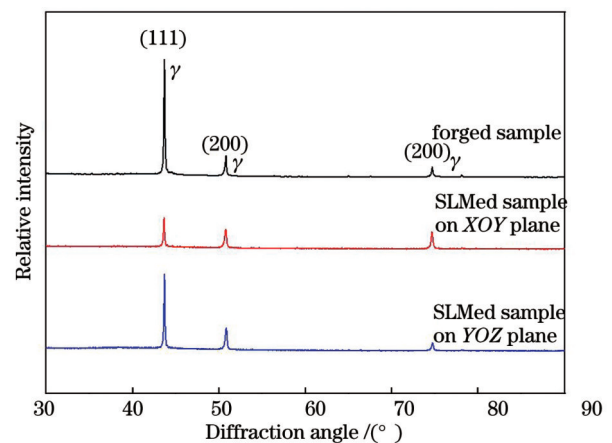


图 5 SLM 样品和锻压 316L 不锈钢样品的 XRD 图  
Fig. 5 XRD patterns of SLMed and forged 316L SS samples  
的平面上这种各向异性的程度也不尽相同。

### 3.3 SLM 制备 316L 不锈钢微观组织的各向异性

通过我们前期对 SLM 制备 316L 不锈钢的金相组



织的观察结果可知<sup>[19]</sup>,  $XOY$ 面中存在大量交叉的条状重叠熔池形成的扫描线, 扫描线宽度为  $80\sim 110\ \mu\text{m}$ , 不同扫描线间的夹角为  $67^\circ$ ; 在  $YOZ$ 面中可见大量鱼鳞状熔池, 宽度为  $70\sim 130\ \mu\text{m}$ , 高度为  $50\sim 70\ \mu\text{m}$ 。对于对比试样锻压件的金相组织, 其以等轴晶为主, 平均晶粒尺寸为  $50\sim 100\ \mu\text{m}$ 。下面对 SEM 对打印件的微观组织进行进一步观察。

图 6 为打印样品  $XOY$  面 [图 6(a)] 和  $YOZ$  面 [图 6(b)] 中微熔池的 SEM 微观形貌。从图 6(a) 可见, 在垂直于打印方向的  $XOY$  面中, 同一个熔池内存在两种不同组织形貌。在靠近熔池边界处为垂直于边界的柱状晶 [图 6(a) 中的 A 区], 柱状晶长度达几十微

米, 宽度则只有几个微米, 柱状晶从熔池边界向内生长; 而在熔池中心区, 存在大量的晶胞状组织 [图 6(a) 中的 B 区], 同一个晶胞又包括大量亚晶结构, 亚晶结构的直径只有几十纳米。从图 6(b) 可知, 在平行于打印方向的  $YOZ$  面中, 也存在长条形的柱状晶 [图 6(b) 中的 C 区] 和等轴状的胞状结构 [图 6(b) 中的 D 区], 但这里的柱状晶与  $XOY$  面 [图 6(a)] 中的柱状晶不同, 这里的柱状晶甚至贯穿熔池边界, 长度可达几百微米。能否贯穿熔池边界取决于柱状晶的生长方向和熔池的温度梯度的方向是否相同, 当两者相同时柱状晶结构能够穿越熔池边界并继续生长, 且温度梯度越大, 柱状晶长得越长<sup>[20]</sup>。胞状结构同样包含了大量亚晶结构。

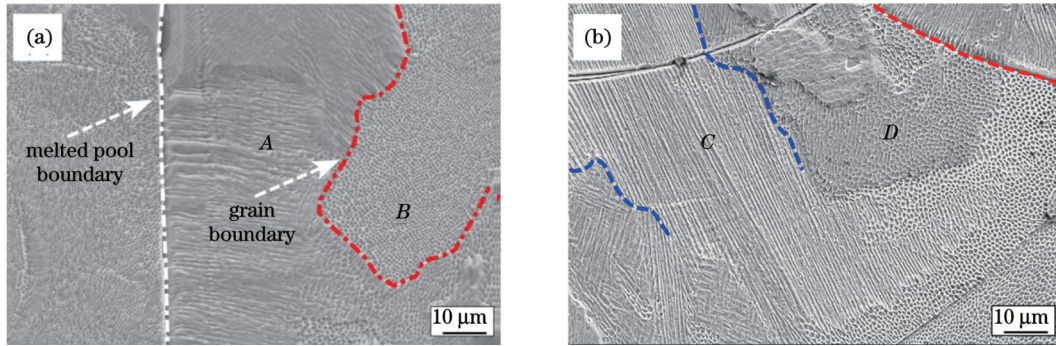


图 6 SLM 制备 316L 不锈钢的 SEM 微观形貌。(a)  $XOY$  面; (b)  $YOZ$  面

Fig. 6 SEM microstructures of SLMed 316L SS. (a)  $XOY$  plane; (b)  $YOZ$  plane

为了进一步分析打印件中不同面在晶粒取向和尺寸上的各向异性, 本节采用 EBSD 对样品织构进行表征, 结果如图 7 所示。在理想状态下, 晶粒沿着

(001) 方向生长, 但打印过程中热源的移动导致温度梯度发生变化, 温度梯度沿  $Z$  轴 (打印方向) 更大, 而沿  $X$  轴和  $Y$  轴较小, 晶粒取向会发生一定程度的偏

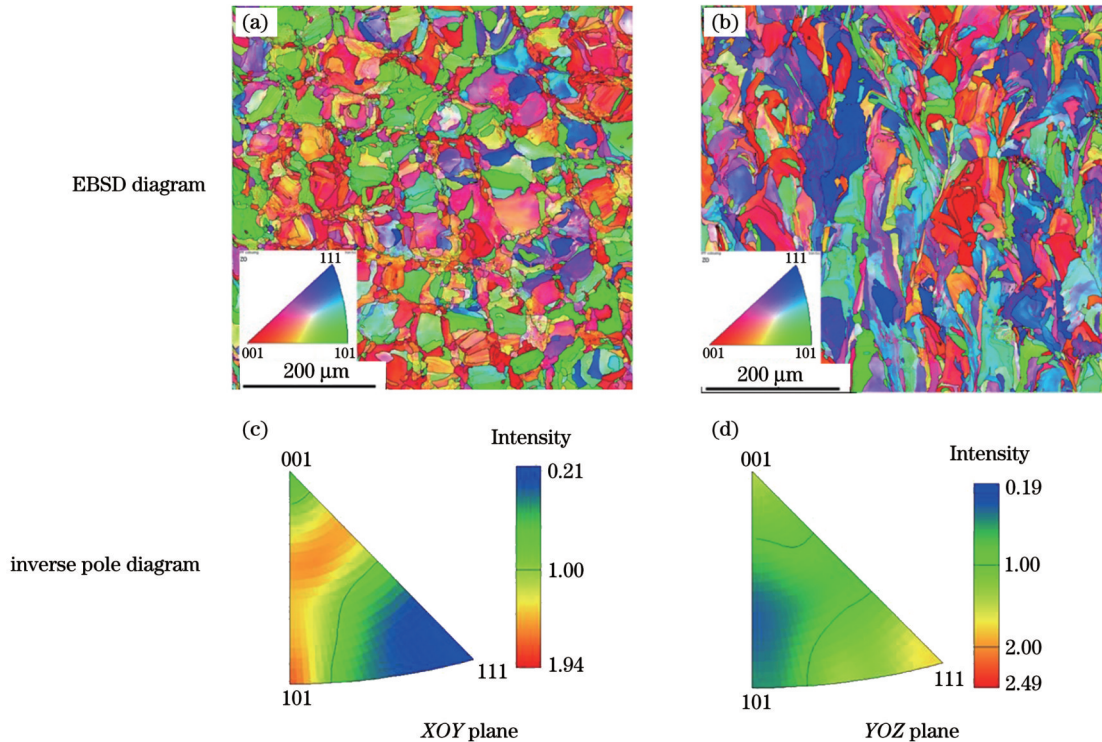


图 7 3D 打印件的 EBSD 图和反极图

Fig. 7 EBSD diagrams and inverse pole diagrams of 3D printed parts

移<sup>[21,6]</sup>。图 7(a)、(b)分别为 *XOY* 面和 *YOZ* 面的 EBSD 图,左下角插图为晶粒取向示意图;图 7(c)、(d)分别为两个面的反极图。可见,*XOY* 面的晶粒分布呈现杂乱的棋盘形特征<sup>[7(a)]</sup>, $(101)$ 和 $(100)$ 晶面所占比例较大,而 $(111)$ 晶面占比较小,如图 7(c)所示;*YOZ* 面中的晶粒形貌呈波浪状,如图 7(b)所示,其中 $(111)$ 晶面所占比例明显增高,而 $(100)$ 和 $(101)$ 晶面占比变少,如图 7(d)所示。上述结果表明,*XOY*

面和 *YOZ* 面存在不同的晶粒取向,这与 XRD 结果一致。

图 8(a)、(b)分别表示 *XOY* 面和 *YOZ* 面晶粒尺寸分布情况:对于 *XOY* 面,尺寸小于  $10\ \mu\text{m}$  的晶粒数量占比约为 80%,平均晶粒尺寸为  $7.35\ \mu\text{m}$ ;对于 *YOZ* 面,尺寸大于  $10\ \mu\text{m}$  的晶粒明显增多,平均晶粒尺寸为  $9.51\ \mu\text{m}$ 。总体来看,*XOY* 面和 *YOZ* 面的晶粒尺寸均明显小于锻压件的平均晶粒尺寸。

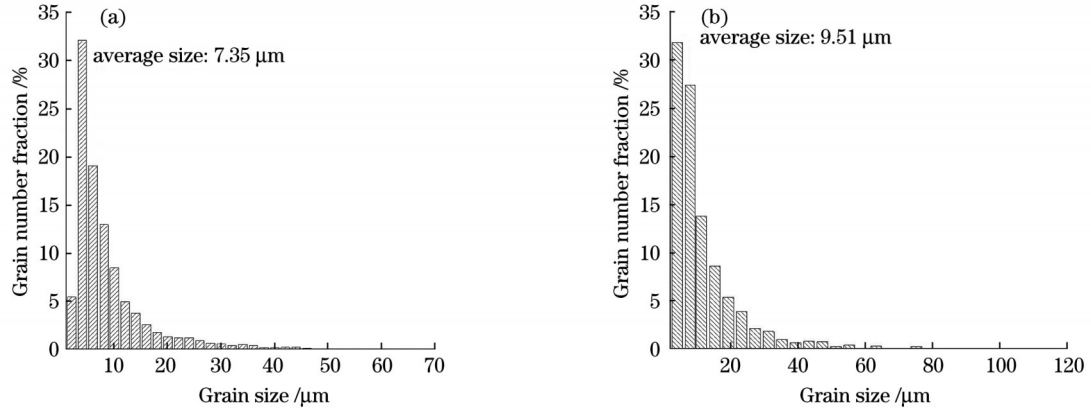


图 8 SLM 制备 316L 不锈钢的晶粒尺寸分布图。(a)*XOY* 面;(b)*YOZ* 面

Fig.8 Grain size distributions in SLMed 316L SS. (a) *XOY* plane; (b) *YOZ* plane

### 3.4 SLM 制备 316L 不锈钢电化学反应及表面钝化膜的表征

#### 3.4.1 开路电位

图 9 为 SLM 制备样品中 *XOY* 面和 *YOZ* 面以及锻压件在浓度为  $0.5\ \text{mol/L}$  的硫酸溶液中的开路电位随时间的变化曲线。从图 9 可见,*XOY* 面所对应的 OCP 值最正,*YOZ* 面次之,锻压样品的最负。OCP 值越正,说明试样表面钝化膜在介质中越稳定,反之则越弱。因此,从 OCP 对比结果能看出,*XOY* 面的表面钝化膜最稳定,*YOZ* 面次之,锻压件最差。

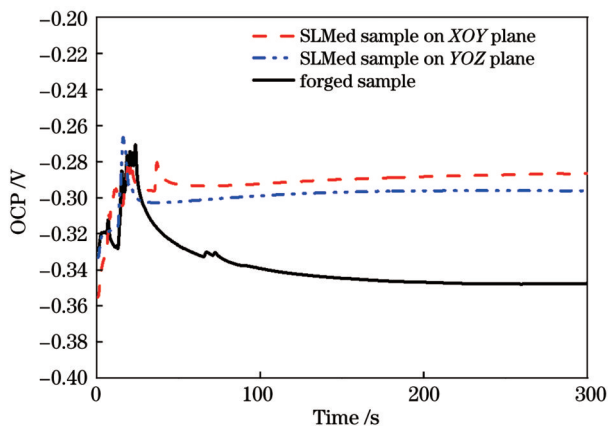


图 9 SLM 制备 316L 不锈钢和锻压件在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的开路电位曲线

Fig.9 OCP curves of SLMed and forged 316L SS specimens in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution

#### 3.4.2 动电位极化曲线

图 10 为 *XOY* 面、*YOZ* 面及锻压件在浓度为  $0.5\ \text{mol/L}$  的硫酸溶液中的动电位极化曲线。根据图 10 获得的各试样的自腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ )、自腐蚀电流密度 ( $i_{\text{corr}}$ )、维钝电流密度 ( $i_{\text{passive}}$ ) 如表 4 所示。

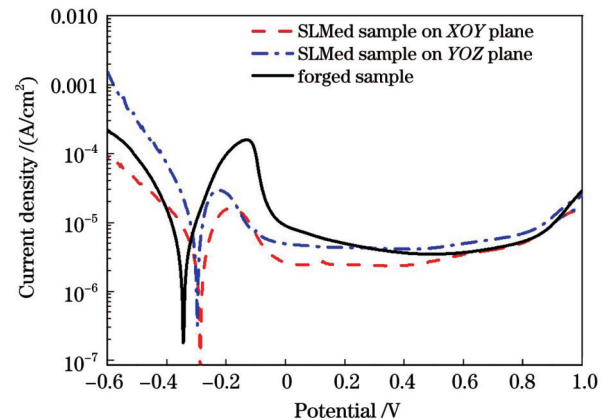


图 10 锻压件和 SLM 制备 316L 不锈钢在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的动电位极化曲线

Fig.10 Potentiodynamic polarization curves of forged and SLMed 316L SS specimens in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution

从图 10 和表 4 可以得出:

1) SLM 制备工艺没有改变 316L 不锈钢的动电位极化曲线的整体形状,三个样品的极化曲线均表现为先活化、后钝化的电化学反应。

2) 无论是腐蚀电位、腐蚀电流密度还是维钝电流密度,打印件(*XOY* 面和 *YOZ* 面)的耐蚀性能优于锻



压件,其原因可能来自两方面。一方面,SLM制备的不锈钢在成型过程中具有极高的凝固速度,杂质元素的扩散得到了抑制,降低了夹杂物含量<sup>[22]</sup>。另一方面,XOY面比YOZ面的晶粒尺寸小一个数量级,晶粒尺寸的减小有利于耐蚀性能的提高<sup>[23]</sup>。

3) XOY面的耐蚀性能优于YOZ面。已有研究表明,(111)面由于晶粒离子吸附力较弱,不易形成钝化膜,并且(111)面的原子密度更大,耐蚀性能更低<sup>[24-25]</sup>。由前面EBSD分析结果可知,在XOY面,(111)取向的晶粒较少,因此耐腐蚀性能更好;而在YOZ面,情况相反,(111)晶面所占比例更高,因此耐蚀性能较差。可见,SLM制备316L不锈钢耐腐蚀性能的各向异性受到了材料晶粒取向各向异性的影响。

表4 锻压件和SLM制备316L不锈钢在H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中的腐蚀性参数

Table 4 Corrosion parameters of forged and SLMed 316L SS specimens in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

Parameter	SLMed 316L SS		Forged sample
	XOY plane	YOZ plane	
$E_{corr} / V$	-0.288	-0.298	-0.346
$i_{corr} / (\mu A \cdot cm^{-2})$	7.07	17.50	75.67
$i_{passive} / (\mu A \cdot cm^{-2})$	2.40	4.10	6.97

3.4.3 电化学阻抗谱

图11是三个样品的EIS图谱,其中 $Z_{real}$ 为阻抗实部, $Z_{img}$ 为阻抗虚部。不难看出:XOY面的电容阻抗弧半径最大,为1100  $\Omega \cdot cm^2$ ;YOZ面的阻抗弧半径次之,为1000  $\Omega \cdot cm^2$ ;而锻压件的最小,仅为600  $\Omega \cdot cm^2$ 。阻抗弧半径越大,表明对应试样表面钝化膜的电化学稳定性越好,耐蚀性能越好。这与动电位极化曲线结果一致。

3.4.4 钝化膜致密性分析

不锈钢表面钝化膜的致密性可通过静电位极化曲

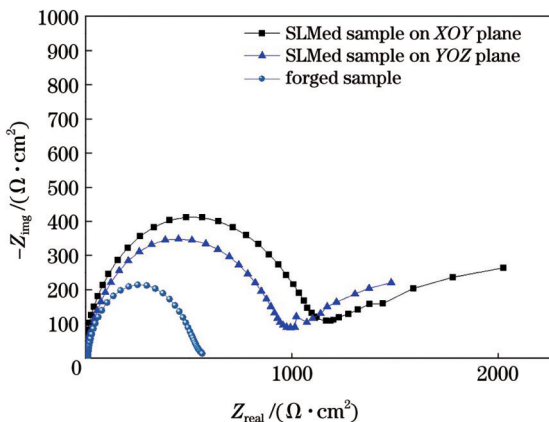


图11 锻压316L不锈钢和SLM制备316L不锈钢在H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中的阻抗谱  
Fig.11 Impedance spectra of forged and SLMed 316L SS specimens in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

线来表征。在不锈钢表面钝化膜的形成过程中,电流密度( $i$ )随时间( $t$ )的变化<sup>[26]</sup>满足

$$\lg i = -(k \lg t + A), \quad (3)$$

式中: $k$ 为 $\lg i \sim \lg t$ 曲线的斜率; $A$ 为常数。当 $k$ 值接近-1时,表明表面钝化膜较致密,具有较高的保护性;当 $k$ 值接近-0.5时,则钝化膜较疏松,保护性较差。三个试样的静电极化曲线如图12所示。

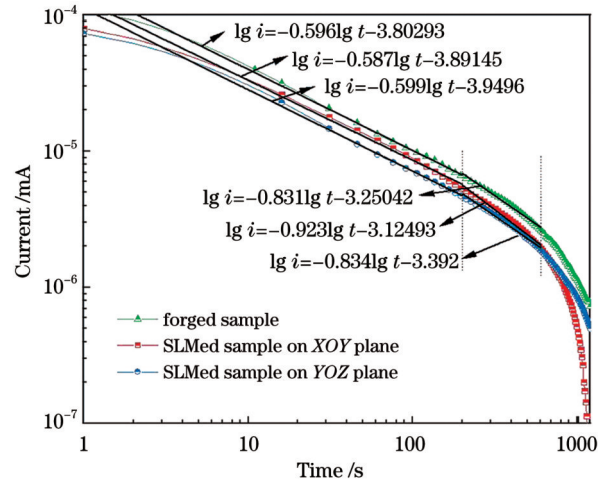


图12 锻压316L不锈钢和SLM制备316L不锈钢在H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中的静电位曲线  
Fig.12 Electrostatic potential plots of forged and SLMed 316L SS specimens in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

从图12可知,在钝化膜形成初期(0~200 s),三条曲线的斜率均接近-0.5,但随着时间延长至200 s后,XOY面样品对应的 $k$ 值为-0.923,而YOZ面样品和锻造样品的 $k$ 值分别为-0.834和-0.831。这表明在钝化膜的形成初期(200 s之前),三个试样表面钝化膜均比较疏松,不存在明显的差异性,而在极化一段时间后,三个样品表面的钝化膜较形成初期更加致密,但致密性提升幅度有较大不同。其中,XOY面样品在极化后期的 $k$ 值更加接近-1,说明其表面钝化膜的致密性最高,而YOZ面和锻压件的情况次之。这表明XOY面样品具有较高的耐腐蚀性能

3.4.5 腐蚀后钝化膜的SEM形貌

图13为XOY面、YOZ面及锻压件在腐蚀后的SEM表面形貌,表5为相应试样中夹杂物的能谱仪(EDS)分析结果。从图13及表5可知:对于XOY面,夹杂物呈圆形,占据整个亚晶胞位置[如图13(a)中箭头所示],尺寸为200 nm,以硫化物为主;对于YOZ面,在溶池边界处出现两个形状不同的夹杂物[如图13(b)中箭头所示],一个为圆形,直径约1  $\mu m$ ,另一个为三角形,尺寸更大,两个夹杂物的成分均以氧化物为主;对于锻压件,在晶界处出现圆形夹杂物,直径约为1.5  $\mu m$ ,以氧化物为主。可见,XOY面的夹杂物尺寸最小,而YOZ面与锻压件的夹杂物尺寸均更大。进

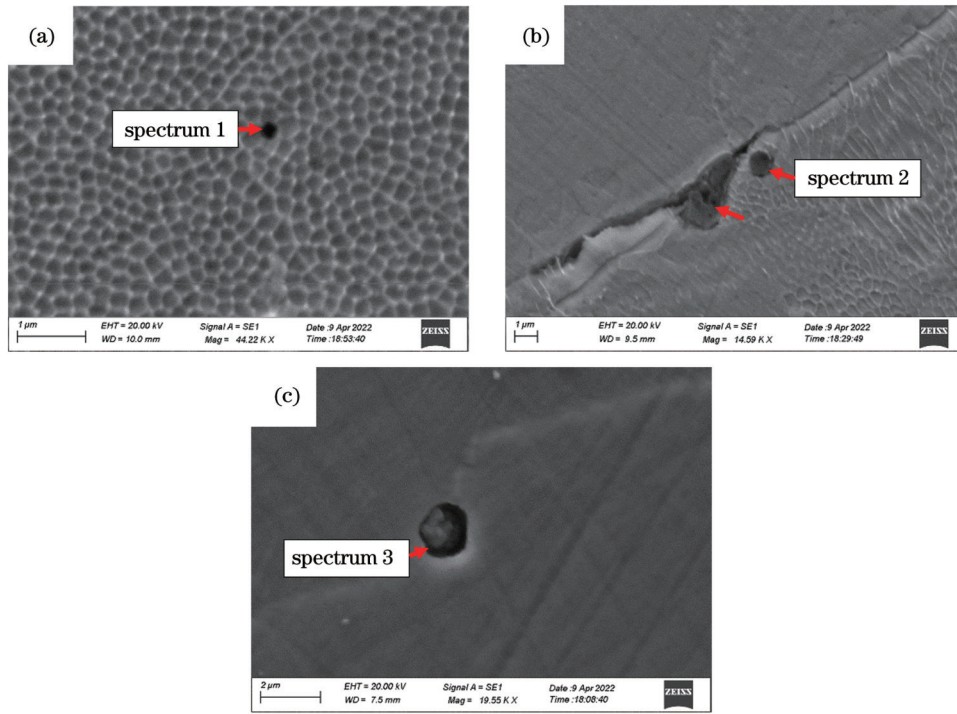


图 13 样品腐蚀后的表面 SEM 微观形貌。(a) SLM 制备样品的 XOY 面;(b) SLM 制备样品的 YOZ 面;(c) 锻压样品  
Fig. 13 SEM morphologies of surface after sample corrosion. (a) SLMed sample on XOY plane; (b) SLMed sample on YOZ plane; (c) forged sample

表 5 样品中的杂质 EDS 分析结果

Table 5 EDS analysis results for impurities in samples

Spectrum	C	S	O	Si	Mg	Ca	Al	Cr	Mn	Fe	Ni
Spectrum 1	-	17.39	-	-	-	-	1.67	18.32	-	55.56	7.06
Spectrum 2	-	1.01	35.12	-	1.80	3.66	-	27.01	4.65	26.75	-
Spectrum 3	4.73	-	44.05	12.90	5.99	8.11	8.89	3.84	0.64	10.85	-

一步观察可以发现,三个试样中夹杂物周边形貌存在显著差异:在 XOY 面中,夹杂物与基体的结合非常紧密,看不到任何间隙;而在 YOZ 面中,夹杂物由于位于熔池边界,其与基体间的结合较 XOY 面要差,但仍然看不到明显间隙;而对于锻压件,可清楚看到夹杂物周边基体已被严重腐蚀,夹杂物与基体之间有明显的孔洞空隙,说明其耐蚀性较差,这与电化学试验结果一致。

## 4 结 论

使用激光选区熔化技术制备了 316L 不锈钢,采用 XRD、OM、SEM 及 EBSD 技术对样品的物相结构和微观结构进行了分析,最后利用电化学技术及腐蚀后的钝化膜表征对比了样品的电化学行为,得到以下结论:

1) SLM 制备 316L 不锈钢的致密度接近锻压件,打印样品的体致密度为 99.38%,两个面的致密度分别为 99.70%(XOY 面)和 99.87%(YOZ 面),接近锻压件。

2) 通过 SEM 及 EBSD 发现,SLM 制备样品的微观组织在不同方向上存在明显的各向异性。XOY 面中(101)面的晶粒较多,而 YOZ 面中(111)面的晶粒较

多,且前者的平均晶粒尺寸更小。

3) 电化学试验结果表明,3D 打印件的耐蚀性能优于锻压件,而打印件中垂直于打印方向的 XOY 面的耐蚀性能优于平行于打印方向的 YOZ 面,原因是 XOY 面的表面钝化膜更加致密,YOZ 面次之,锻压件最差。SLM 制备试样在组织上的各向异性对电化学行为的各向异性有显著影响。

4) 腐蚀后各试样表面钝化膜的 SEM 微观形貌进一步证实了上述电化学试验结果。锻压样品中夹杂物尺寸大于 3D 打印件,且夹杂物和基体的结合很差,出现了明显的腐蚀空洞,而对于 XOY 面和 YOZ 面中的夹杂物,其尺寸小,且与周边基体结合良好。

## 参 考 文 献

[1] 卢秉恒,李涤尘.增材制造(3D打印)技术发展[J].机械制造与自动化,2013,42(4):1-4.  
Lu B H, Li D C. Development of the additive manufacturing (3D printing) technology[J]. Machine Building & Automation, 2013, 42 (4): 1-4.

[2] Greco S, Gutzeit K, Hotz H, et al. Selective laser melting (SLM) of AISI 316L: impact of laser power, layer thickness, and hatch spacing on roughness, density, and microhardness at constant

- input energy density[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2020, 108(5): 1551-1562.
- [3] 李时春, 莫彬, 肖罡, 等. 金属材料的激光增材制造微观组织结构特征及其影响因素[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(1): 0100007. Li S C, Mo B, Xiao G, et al. Microstructure characteristics and their influence factors during laser additive manufacturing of metal materials[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(1): 0100007.
- [4] Kong D C, Dong C F, Ni X Q, et al. Corrosion of metallic materials fabricated by selective laser melting[J]. Npj Materials Degradation, 2019, 3: 24.
- [5] Zhou B G, Xu P W, Li W, et al. Microstructure and anisotropy of the mechanical properties of 316L stainless steel fabricated by selective laser melting[J]. Metals, 2021, 11(5): 775.
- [6] Ishimoto T, Wu S Q, Ito Y, et al. Crystallographic orientation control of 316L austenitic stainless steel via selective laser melting[J]. ISIJ International, 2020, 60(8): 1758-1764.
- [7] Rezaei A, Rezaeian A, Kermanpur A, et al. Microstructural and mechanical anisotropy of selective laser melted IN718 superalloy at room and high temperatures using small punch test[J]. Materials Characterization, 2020, 162: 110200.
- [8] 张安峰, 张金智, 张晓星, 等. 激光增材制造高性能钛合金的组织调控与各向异性研究进展[J]. 精密成形工程, 2019, 11(4): 1-8. Zhang A F, Zhang J Z, Zhang X X, et al. Research progress in tissue regulation and anisotropy of high-performance titanium alloy by laser additive manufacturing[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2019, 11(4): 1-8.
- [9] 李权, 王国庆, 罗志伟, 等. 2219 铝合金电弧增材制造组织及力学性能的非均匀性[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(11): 3969-3976. Li Q, Wang G Q, Luo Z W, et al. Inhomogeneity of microstructures and mechanical properties of 2219 aluminum alloy by WAAM[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020, 49(11): 3969-3976.
- [10] Deev A A, Kuznetsov P A, Petrov S N. Anisotropy of mechanical properties and its correlation with the structure of the stainless steel 316L produced by the SLM method[J]. Physics Procedia, 2016, 83: 789-796.
- [11] 杜俊杰, 蒋海涛, 步贤政, 等. GH4099 高温合金电弧增材制造工艺研究[J]. 新技术新工艺, 2020(8): 18-22. Du J J, Jiang H T, Bu X Z, et al. Research on process of GH4099 superalloy wire and arc additive manufacturing[J]. New Technology & New Process, 2020(8): 18-22.
- [12] 唐鹏钧, 房立家, 杨斌, 等. 激光选区熔化 AlSi<sub>7</sub>MgTi 合金显微组织与性能[J]. 材料工程, 2020, 48(11): 116-123. Tang P J, Fang L J, Yang B, et al. Microstructure and properties of selective laser melting AlSi<sub>7</sub>MgTi alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(11): 116-123.
- [13] 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[J]. Corrosion Science, 2021, 179: 109149.
- [14] Revilla R I, Wouters B, Andreatta F, et al. EIS comparative study and critical Equivalent Electrical Circuit (EEC) analysis of the native oxide layer of additive manufactured and wrought 316L stainless steel[J]. Corrosion Science, 2020, 167: 108480.
- [15] Wang B W, Sun M, Li B B, et al. Anisotropic response of CoCrFeMnNi high-entropy alloy fabricated by selective laser melting[J]. Materials, 2020, 13(24): 5687.
- [16] Jiang Q T, Ma X M, Zhang K, et al. Anisotropy of the crystallographic orientation and corrosion performance of high-strength AZ80 Mg alloy[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2015, 3(4): 309-314.
- [17] Yakout M, Elbestawi M A, Veldhuis S C. Density and mechanical properties in selective laser melting of Invar 36 and stainless steel 316L[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2019, 266: 397-420.
- [18] 樊鹏, 潘家腾, 葛一铭, 等. 激光增材制造 TC4/TC11 钛合金梯度材料残余应力的有限元分析[J]. 中国激光, 2021, 48(18): 1802012. Fan P, Pan J T, Ge Y M, et al. Finite element analysis of residual stress in TC4/TC11 titanium alloy gradient material produced by laser additive manufacturing[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(18): 1802012.
- [19] 董智豪, 郑志军, 彭乐. 热处理对增材制造 316L 不锈钢组织各向异性的影响[J]. 金属热处理, 2021, 46(10): 45-52. Dong Z H, Zheng Z J, Peng L. Effect of heat treatment on anisotropic microstructure of additive manufacturing 316L stainless steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2021, 46(10): 45-52.
- [20] Pham M S, Dovggy B, Hooper P A. Twinning induced plasticity in austenitic stainless steel 316L made by additive manufacturing[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 704: 102-111.
- [21] 秦文韬, 杨永强, 翁昌威, 等. 激光/等离子定向能量沉积 316L 不锈钢成型尺寸及力学性能的对比如[J]. 中国激光, 2021, 48(22): 2202006. Qin W T, Yang Y Q, Weng C W, et al. Comparative forming size and mechanical properties of 316L stainless steel fabricated using laser/plasma arc directed energy deposition[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(22): 2202006.
- [22] Chao Q, Cruz V, Thomas S, et al. On the enhanced corrosion resistance of a selective laser melted austenitic stainless steel[J]. Scripta Materialia, 2017, 141: 94-98.
- [23] Ralston K D, Birbilis N, Davies C H J. Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals[J]. Scripta Materialia, 2010, 63(12): 1201-1204.
- [24] Dong S Q, Chen X, la Plante E C, et al. Elucidating the grain-orientation dependent corrosion rates of austenitic stainless steels[J]. Materials & Design, 2020, 191: 108583.
- [25] Yue X Q, Zhang L, Hua Y, et al. Revealing the superior corrosion protection of the passive film on selective laser melted 316L SS in a phosphate-buffered saline solution[J]. Applied Surface Science, 2020, 529: 147170.
- [26] Zheng Z J, Trinchì A, Meng X B, et al. Effect of bimodal microstructure on electrochemical corrosion behavior of 304 stainless steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution[J]. Science of Advanced Materials, 2019, 11(9): 1275-1284.

## Effect of Microstructural Anisotropy on Corrosion Resistance of 316L Stainless Steel Prepared by Additive Manufacturing

Zheng Zhijun\*, Mao Lingyan, Dong Zhihao

School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, Guangdong, China

### Abstract

**Objective** Selective laser melting (SLM) is a commonly used technology for the additive manufacturing (AM) of metal material. It



uses a high-energy laser beam to melt the metal powder layer-by-layer and finally prints the desired parts. During the SLM process, the printed part on the top plane (the *XOY* plane in Fig. 2 in the vertical printing direction) and the printed part on the side plane (the *YOZ* plane in Fig. 2 in the parallel printing direction) have different heating histories and temperature gradients. Therefore, the two planes have significantly different microstructures. This anisotropy in the microstructure is bound to introduce anisotropy to the performance. Recently, several studies have been conducted on the effect of microstructural anisotropy on mechanical properties. The unified conclusion is that printed samples have better mechanical properties in the vertical printing direction than in the parallel printing direction. However, few studies have been conducted on the effect of microstructural anisotropy on the corrosion behavior of printed parts, and their conclusions are different. Therefore, it is necessary to further investigate this issue. The aim of this study is to investigate the corrosion behaviors in different directions (the *XOY* and *YOZ* planes) in 316L stainless steel (SS) prepared using SLM through electrochemical measurements and propose internal causes of these corrosion behaviors, which have not yet been described.

**Methods** The 316L SS parts are first prepared using SLM. To obtain samples in different directions, including the *XOY* and *YOZ* planes, samples are cut according to the diagram shown in Fig. 3. In this study, the forged 316L SS is used as the counterpart after solution treatment. The body and surface density of 316L SS are measured using the Archimedes drainage and metallographic methods, respectively. The microstructures of the SLMed sample on *XOY* and *YOZ* planes are characterized by electron backscattered diffraction (EBSD) and a scanning electron microscope (SEM). The phase structures of all samples are measured by X-ray diffractometry (XRD). The corrosion behaviors are explored by measuring the open-circuit potential (OCP), potentiodynamic polarization, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). In addition, the internal causes of this effect can be explained by the potentiostatic polarization and characterization of the surface topographies of all parts after corrosion.

**Results and Discussions** The results show that the body density of 316L SS prepared using SLM is 99.38%, which is close to that of its forged counterpart (99.7%). The surface densities of the SLMed sample on *XOY* and *YOZ* planes are 99.7% and 99.87%, respectively, indicating that the surface densities in the different directions are almost similar. The XRD results confirm that the additive manufacturing technology does not change the phase structure of the 316L SS (Fig. 5). However, a clear discrepancy is evident in the grain orientation for both planes from the EBSD tests (Fig. 7). On the *XOY* plane, more (101)-oriented grains are observed, whereas on the *YOZ* plane, more (111)-oriented grains are observed. According to the literature [26], (111)-oriented grains are more resistant to corrosion. The grain sizes in both planes differ slightly according to the EBSD test results (Fig. 8). The average grain size of the SLMed sample on the *YOZ* plane (9.51  $\mu\text{m}$ ) is slightly larger than that of the SLMed sample on the *XOY* plane (7.35  $\mu\text{m}$ ). However, the grain sizes of SLMed sample on *XOY* and *YOZ* planes are significantly smaller than that of the forged counterpart (50–100  $\mu\text{m}$ ). The results from the electrochemical tests show that the corrosion resistance of the SLMed sample on the *XOY* plane is better than that of the SLMed sample on the *YOZ* plane, and the SLMed sample on both planes are superior to the forged counterpart, as confirmed by the OCP measurements (Fig. 9), potentiodynamic polarization curves (Fig. 10), and EIS measurements (Fig. 11). The improved corrosion resistance of the SLMed sample on the *XOY* plane is attributed to the fewer (111)-oriented grains on the *XOY* plane, and consequently, to the more compact passive film formed on the *XOY* plane based on the results of potentiostatic polarization measurements (Fig. 12). These conclusions are further confirmed by observing the SEM morphologies of the three corroded samples. The sizes of the inclusions on the *XOY* and *YOZ* planes of the printed samples are much smaller than those of the forged part (Fig. 13). In addition, the inclusion on the *XOY* plane remains closely combined with the matrix after corrosion, demonstrating outstanding corrosion resistance. However, for both the SLMed sample on the *YOZ* plane and its forged counterpart, the case worsens. A clear corrosion gap is present around the inclusions after corrosion, particularly for the forged counterpart, indicating poorer corrosion resistance.

**Conclusions** First, compact 316L SS samples are produced using SLM. Their densities are 99.38%, which are considerably close to that of the forged parts (99.7%). There is a notable difference in the microstructure between the *XOY* and *YOZ* planes in the printed part. On the *XOY* plane, more (101)-oriented grains are observed. However, on the *YOZ* plane, more (111)-oriented grains are observed. This microstructural anisotropy has a significant effect on the corrosion behavior of 316L SS printed using SLM. The corrosion resistance of the SLMed sample on the *XOY* plane is better than that on the *YOZ* plane, and the SLMed samples on both planes are superior to their forged counterparts. The better corrosion resistance of the SLMed sample on the *XOY* plane results from fewer (111)-oriented grains, leading to more compact passive films formed on the surface. The SEM morphologies of inclusions in the three corroded samples show that the size of the inclusions on the *XOY* plane is smaller than that on the *YOZ* plane and that of forged counterpart. In addition, the corrosion gap between the inclusion and matrix on the *XOY* plane is far less than that on the *YOZ* plane and that of forged counterpart, indicating better corrosion resistance.

**Key words** laser technique; laser additive manufacturing; 316L stainless steel; corrosion performance; microstructure