

# 温压烧结 316L 不锈钢组织和耐 3.5%NaCl 腐蚀行为

李文生<sup>1,2</sup>, 邢健<sup>1</sup>, 张杰<sup>1</sup>, 宋强<sup>2</sup>, 孙永江<sup>3</sup>, 成波<sup>1</sup>, 何东青<sup>1</sup>

(1. 兰州理工大学 有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 山东科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266590)

(3. 甘肃路桥公路投资有限公司, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** 采用温压成形和真空烧结制备 316L 奥氏体不锈钢, 研究烧结温度对材料相组织和硬度、抗拉强度等力学性能的影响, 结合腐蚀失重曲线、阳极极化曲线、Nyquist 图、Mott-Schottky 曲线分析研究温压烧结 316L 不锈钢在 3.5% NaCl(质量分数)溶液中的浸泡腐蚀行为。利用扫描和激光共聚焦电子显微镜分析表征拉伸断口形貌及浸泡腐蚀形貌, X 射线光电子能谱分析仪分析浸泡腐蚀 600 h 后的元素价态及钝化膜成分。结果表明: 115 °C 温压成形、1290 °C 真空烧结的 316L 不锈钢密度达到最高 7.203 g/cm<sup>3</sup>, 伸长率 65.46%、抗拉强度 420.37 MPa 和洛氏硬度 63.1 HRB; 拉伸试样断口呈现明显的韧性断裂, 韧窝深、数量多, 韧性较好; 在 600 h 浸泡腐蚀后, 呈现最小的腐蚀电流密度 5.068×10<sup>-5</sup> A cm<sup>-2</sup> 和载流子密度 0.723×10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>, 最高的电荷转移电阻 8111 Ω·cm<sup>2</sup> 和钝化膜电阻 14 780 Ω·cm<sup>2</sup>, 耐腐蚀性能最优。

**关键词:** 316L 奥氏体不锈钢; 温压成形; 烧结温度; 机械性能; 耐腐蚀性

**中图分类号:** TG142.71

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2022)12-4714-12

粉末冶金成形是一种用金属粉末制备近净成形零件的高效制造技术, 已广泛用于发动机、传动轴等汽车零部件的生产<sup>[1,2]</sup>。粉末冶金零件的密度对粉末冶金零件的性能有至关重要的影响, 性能随其成形密度升高而提高, 因而低成本生产高密度零件已成为粉末冶金领域的追求目标<sup>[3-5]</sup>。具有低成本、少(无)污染、近净成形等优点的温压成形技术于 1994 年在国际粉末冶金和颗粒材料会议上提出<sup>[6]</sup>, 因可解决传统粉末冶金技术遇到的不锈钢粉末硬度高、熔点高所导致的生产零部件密度、硬度、抗拉强度等机械力学性能较差的问题而备受关注<sup>[7]</sup>。例如, 李春香等<sup>[8]</sup>采用温压压制的 316L 不锈钢的压坯密度 (6.92 g/cm<sup>3</sup>) 比室温压制要提高约 0.26 g/cm<sup>3</sup>; 果世驹等<sup>[9]</sup>采用温压与模壁润滑工艺压制 316L 不锈钢, 比单一温压或单一模壁润滑密度提高 0.7 g/cm<sup>3</sup>; 柯美元等<sup>[10]</sup>采用温压成形技术制备 316L 不锈钢, 比冷压成形制备的 316L 不锈钢烧结密度提高 0.19 g/cm<sup>3</sup>, 抗拉强度提高 34 MPa。Kurgan<sup>[11]</sup>等采用不同烧结气氛制备 316L 不锈钢, 发现在 N<sub>2</sub> 气氛下性能更优, 比在 Ar 气氛中烧结硬度 (HV<sub>0.1</sub>) 提高 1699.32 MPa, 抗拉强度提高 64 MPa。

在提高 316L 不锈钢压制和烧结密度的同时, 其耐腐蚀等使用性能也吸引着众多学者的关注。因为不锈钢的腐蚀是一个复杂的过程, 其中不仅关系到材料相组织、结构等内部因素, 还与制备时烧结温度, 烧结气氛和烧结冷却速率等烧结工艺参数相关。李松林<sup>[12]</sup>等在 Ar、N<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>、Ar+H<sub>2</sub> 气氛下烧结 316L 不锈钢, 发现其在 Ar+H<sub>2</sub> 气氛下贫 Cr 区最少, 耐腐蚀性能最佳; Garc á 等<sup>[13]</sup>发现较高的烧结冷却速率可以形成均匀的组织结构, 减少孔隙率从而提高 316L 不锈钢的耐腐蚀性能。

本研究采用温压压制成形和真空烧结相结合的工艺制备 316L 不锈钢样品, 通过调控烧结温度研究烧结温度对烧结体组织结构和力学性能的影响规律, 并进一步分析研究了烧结体组织结构、致密度等因素对其在 3.5% NaCl 中耐静态浸泡腐蚀行为的影响, 期为高致密化成形 316L 不锈钢和工程应用提供实验和理论基础。

## 1 实验

试验选用商用水雾化 316L 不锈钢预合金粉末,

收稿日期: 2021-12-15

基金项目: 国家自然科学基金 (52075234, 51901093); 丝绸之路经济带金属表面工程技术国际科技合作基地 (2017D01003); 甘肃省高等学校产业支撑计划项目 (2020C-11); 甘肃省科技重大专项 (21ZD4WA017); 兰州理工大学红柳优秀青年人才支持计划

作者简介: 李文生, 男, 1973 年生, 博士, 教授, 兰州理工大学有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2973567, E-mail: wensheng-li@sohu.com

形貌及粒度分布见图 1，粒度主要分布在 40~90 μm 之间，其化学成分见表 1。润滑剂为商用 50%硬脂酸锌+50%硬脂酸钠。

首先，按烧结质量预估称量 316L 不锈钢粉末，添加 0.75%(质量分数)润滑剂置于三维涡流混料机 (TD-2) 中混合 3 h，将均匀混合粉末放置于 115 °C 的干燥箱中；因温压压制时，模具温度应高于润滑剂的玻璃态转变温度 (78.11 °C) 之上 25~85 °C，以保证润滑剂在压制时处于粘流态<sup>[14]</sup>，所以将模具预热至 115 °C 后在设定压力 700 MPa 下压制生坯，拉伸试样依据 GB/T 7963-2015 制定尺寸并压制；将压制的试验样品移至真空炉 (HTS-40) 中，按 10 °C/min 升温速率加热，抽真空度达 1×10<sup>-3</sup> Pa，采用如图 2 所示阶梯式烧结工艺流程依次在 300 °C 保温 1 h、600 °C 保温 30 min、900 °C 保温 30 min，使加入的润滑剂彻底分解成气体溢出，并最终分别在 1100、1150、1200、1250、1290 °C 的不同温度下进行真空烧结，烧结保温时间为 2 h，样品烧结后随炉冷却至 70 °C 以下后出炉。因 316L 不锈钢的熔点在 1375~1450 °C 之间，继续升高温度可能会导致 316L 不锈钢压坯熔化，造成尺寸变形和组织成分偏析，最终影响到烧结试样尺寸和性能，所以将真空烧结温度限定在了 1100~1290 °C。

采用阿基米德排水法测量烧结体密度，测量 5 次取平均值；用 10% HCl+5% FeCl<sub>3</sub>+去离子水配制成的腐蚀液浸蚀金相试样，采用激光共聚焦显微镜 (LSM 800) 观察侵蚀后 316L 不锈钢金相组织；采用数显洛氏硬度计 (HRS-150) 测试烧结试样硬度，压头为 1.588 mm 直径钢球，总载荷为 100 kg，取 6 个不同点测试求平均值；采用电子万能材料试验机 (WDW 型) 进行拉伸试验，标距 25 mm，加载速度 0.1 mm/min；采用场发射扫描电镜 (Quanta 450 FEG) 观

察不锈钢断口形貌，X 射线光电子能谱分析仪 (AXIS Supra) 分析浸泡腐蚀后的元素价态及钝化膜成分。

将烧结的 316L 不锈钢试样 (10 mm×10 mm×10 mm) 表面逐次用砂纸 (400#、800#、1000#、2000#) 机械打磨，用 2.5 μm 抛光膏抛光至镜面，无水乙醇中超声清洗 20 min 并干燥，然后用环氧树脂胶对试样 3 个面进行密封、仅暴露 1 cm<sup>2</sup> 的 1 个表

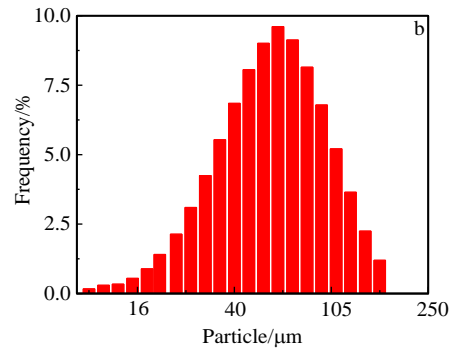
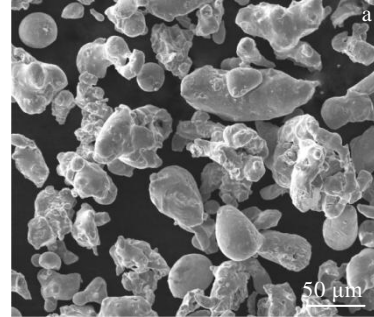


图 1 316L 不锈钢粉末形貌及粒度分布 Fig.1 Morphology (a) and particle size distribution (b) of 316L stainless steel powder

表 1 316L 不锈钢粉末化学成分

Table 1 Chemical composition of 316L stainless steel powder (wt%)

| Cr    | C     | Si   | Ni    | Mn   | Mo   | Fe   |
|-------|-------|------|-------|------|------|------|
| 17.06 | 0.027 | 0.73 | 11.85 | 0.37 | 2.23 | Bal. |

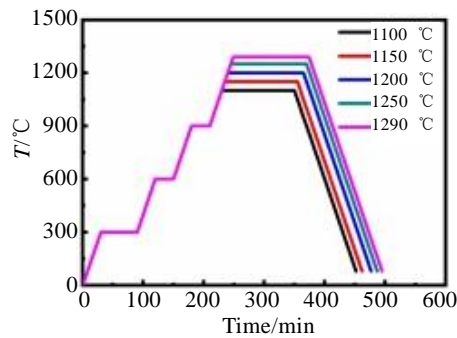


图 2 烧结工艺流程图 Fig.2 Sintering process chart

面并置于通风处室温固化 24 h 制备静态浸泡腐蚀试样。采用不同时间静态浸泡腐蚀结合电化学工作站 (CHI 760E) 采用三电极体系 (工作电极、参比电极、辅助电极分别为待测试样、铂片和甘汞电极 (SCE)) 对烧结 316L 不锈钢进行电化学腐蚀性能和腐蚀行为测试, 试验测试温度为室温 (25 °C), 浸泡试验溶液为 3.5% NaCl, 从低频到高频, 测量频率范围为 0.01~10 000 Hz, 结合静态浸泡腐蚀相对失重, 分别用 Nyquist 图、极化曲线及 Mott-Schottky 曲线来综合评价其腐蚀行为和耐腐蚀性能。

## 2 结果与分析

### 2.1 烧结 316L 不锈钢物理和力学特性

根据阿基米德原理测量温压烧结 316L 不锈钢真实密度, 其理论密度计算<sup>[15]</sup>如下式:

$$\rho_{\text{theory}} = \frac{1}{f_1/\rho_1 + f_2/\rho_2 + \dots + f_i/\rho_i} \quad (1)$$

式中,  $f_i$  表示元素的质量分数;  $\rho_i$  表示元素的理论密度。已知 Fe、Cr、Mn、Mo、Ni 的理论密度分别为 7.86、7.20、7.43、10.22、8.908 g/cm<sup>3</sup>, 温压烧结 316L 不锈钢密度的计算结果如表 2 所示, 可以看出随烧结温度从 1100 °C 升到 1290 °C, 烧结体密度由 6.794 g/cm<sup>3</sup> 增加到 7.203 g/cm<sup>3</sup>, 增加值为 0.409 g/cm<sup>3</sup>, 相对密度由 85.48% 增加到 90.63%, 致密度大幅度提高。

图 3a~3f 分别为不同温度烧结 316L 不锈钢微观形

貌及孔隙率统计图。当烧结温度为 1100、1150 和 1200 °C 时, 烧结体孔隙率较高, 分别达 1.63%、1.73% 和 1.61%, 且分布数量多、形状不规则、尺寸较大 (如图 3a~3c 所示); 当烧结温度升高至 1250 °C, 烧结体内孔隙数量减少、大孔隙逐渐缩小球化, 小孔隙闭合, 材料孔隙率明显降低 (如图 3d 所示); 随烧结温度继续升高至 1290 °C (图 3e) 时, 烧结体内孔隙数量进一步减少, 仅留下数量很少的球形小孔隙, 烧结体的孔隙率得到进一步的降低 (如图 3e、3f 示)。

图 4a~4f 为不同温度烧结 316L 不锈钢的金相组织及晶粒度统计。当烧结温度为 1100 和 1150 °C 时, 316L 不锈钢烧结体的金相组织主要为奥氏体组织, 晶粒较为细小, 平均晶粒尺寸在 19.94~20.42 μm 之间 (如图 4a、4b、4f 所示); 而后随烧结温度升高至 1200 °C, 316L 不锈钢的主相组织结构 (图 4c) 没

表 2 不同温度下烧结 316L 不锈钢烧结密度和相对密度

Table 2 Sintering density and relative density of 316L stainless steel sintered at different temperatures

| Sintering temperature/°C | Sintered density/g cm <sup>-3</sup> | Theoretical density/g cm <sup>-3</sup> | Relative density/% |
|--------------------------|-------------------------------------|--|--------------------|
| 1100                     | 6.794                               |  | 85.48              |
| 1150                     | 6.856                               |  | 86.26              |
| 1200                     | 6.888                               | 7.948                                  | 86.66              |
| 1250                     | 7.093                               |  | 89.24              |
| 1290                     | 7.203                               |  | 90.63              |

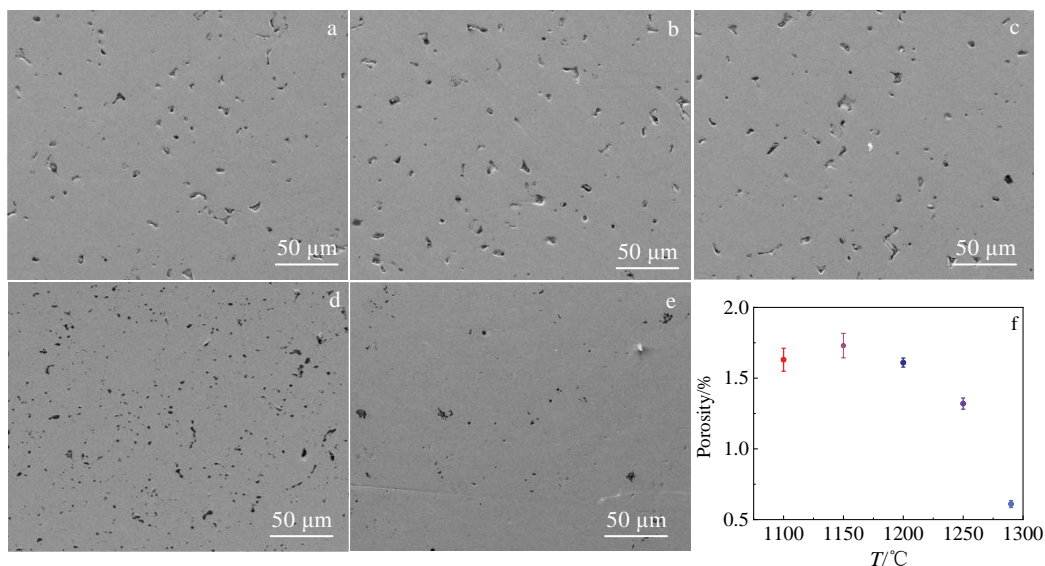


图 3 不同温度烧结 316L 不锈钢微观形貌及孔隙率统计图

Fig.3 Morphologies (a~e) and porosity statistics (f) of 316L stainless steel sintered at different temperatures: (a) 1100 °C, (b) 1150 °C, (c) 1200 °C, (d) 1250 °C, and (e) 1290 °C

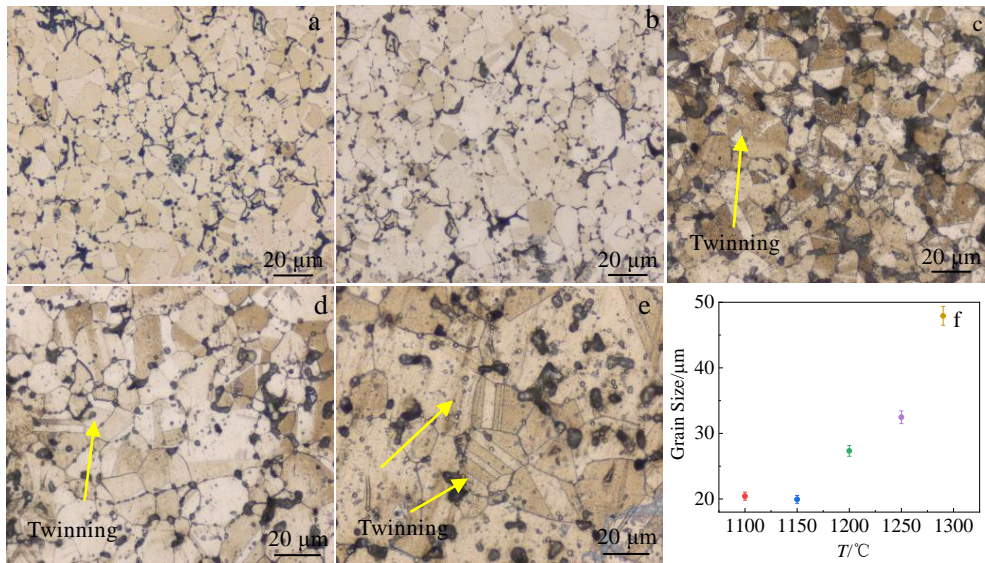


图 4 不同温度烧结 316L 不锈钢金相组织及晶粒度统计

Fig.4 Microstructures (a~e) and grain size statistics (f) of 316L stainless steel sintered at different temperatures: (a) 1100 °C, (b) 1150 °C, (c) 1200 °C, (d) 1250 °C, and (e) 1290 °C

有发生改变，而是在 316L 不锈钢烧结体组织内出现少量孪晶组织，平均晶粒尺寸略微长大至 27.33 μm（如图 4c、4f 所示）；而后随烧结温度持续升高至 1250 °C 时，烧结体晶粒继续长大至 32.47 μm；烧结温度至 1290 °C 时，烧结体组织中孪晶组织数量明显增多，晶粒尺寸也显著长大至 47.93 μm（如图 4c、4f 所示）。

表 3 为不同温度下烧结 316L 不锈钢的力学性能。在 1100 °C 时烧结的 316L 不锈钢烧结体洛氏硬度仅为 53.97 HRB，随着烧结温度的升高烧结体的硬度也逐步增加，且在 1250~1290 °C 的高温烧结期间，硬度增加更显著。这是因为烧结 316L 不锈钢的硬度与孔隙率相关，材料的硬度随孔隙率减少而升高<sup>[16]</sup>。当烧结温度达 1290 °C 时，烧结体洛氏硬度达 63.07 HRB。烧结体的抗拉强度随烧结温度的提升，与硬度呈现了相同的变化趋势，即由 1100 °C 的 395.284 MPa 增加到了 1290 °C 的 420.368 MPa，增加幅度达 6%。

图 5 为不同温度下烧结 316L 不锈钢的应力-应变曲线。图 6a~6e 分别为不同温度烧结 316L 不锈钢试样拉伸断口 SEM 形貌。结合表 3 中的伸长率和图 5 的应力-应变曲线可知，随烧结温度的升高，316L 不锈钢的伸长率也在提升。同时从图 6 中可以观察到 316L 不锈钢烧结体在拉伸断裂后的断口属于典型的韧窝型韧性断裂，且韧窝底部存在明显的增强颗粒。在 1200 °C 及以下温度烧结的 316L 不锈钢拉伸断口韧窝

较小（如图 6a~6c 所示），随烧结温度升高至 1250 和 1290 °C 时，烧结体的拉伸断口随烧结温度的升高韧窝尺寸明显变大（图 6d、6e 所示）。说明烧结温度的提高，粉末表面液化冶金结合和高温变形成形能力均增加，烧结体的韧性也得到进一步的提高<sup>[17,18]</sup>。

表 3 不同烧结温度 316L 不锈钢的力学性能

Table 3 Mechanical properties of 316L stainless steel sintered at different temperatures

| Sintering temperature/°C | Hardness, HRB | Tensile strength/MPa | Elongation/% |
|--------------------------|---------------|----------------------|--------------|
| 1100                     | 53.97         | 395.284              | 50.30        |
| 1150                     | 55.88         | 408.472              | 54.83        |
| 1200                     | 57.62         | 414.946              | 60.95        |
| 1250                     | 59.23         | 417.745              | 64.13        |
| 1290                     | 63.07         | 420.368              | 65.46        |

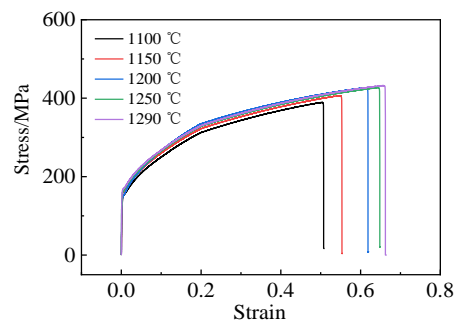


图 5 不同烧结温度下 316L 不锈钢的应力-应变曲线

Fig.5 Stress-strain curves of 316L stainless steel sintered at different temperatures

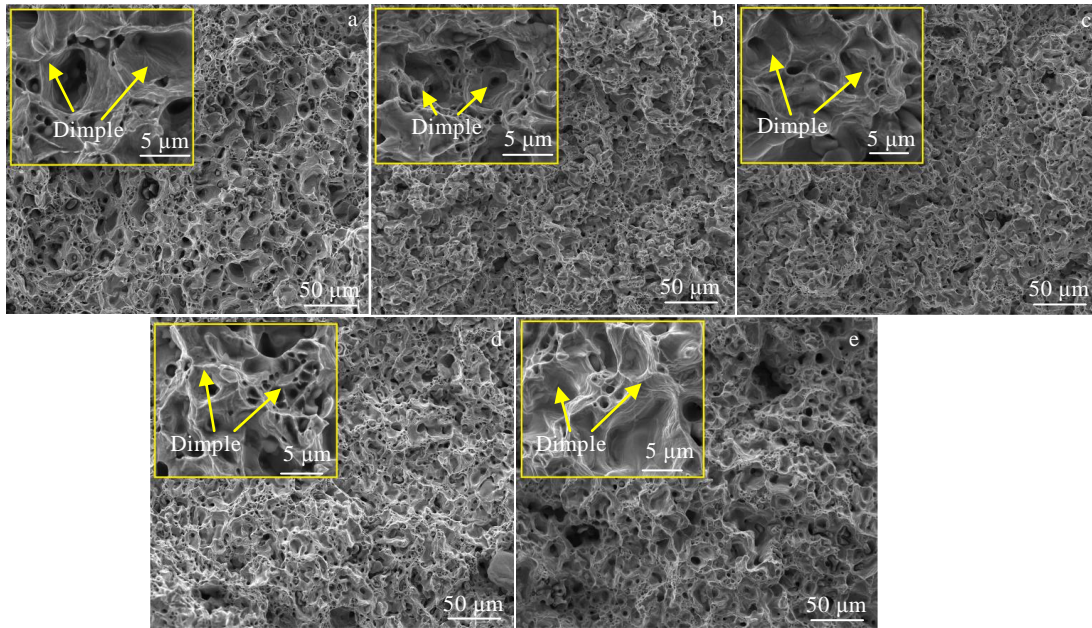


图 6 不同温度烧结 316L 不锈钢拉伸断口 SEM 形貌

Fig.6 Tensile fracture SEM morphologies of 316L stainless steel sintered at different temperatures: (a) 1100 °C, (b) 1150 °C, (c) 1200 °C, (d) 1250 °C, and (e) 1290 °C

从表 2 可知，烧结 316L 不锈钢的密度随烧结温度的升高而提高，结合图 3~图 6 及表 3 可以看出，316L 不锈钢烧结体的机械性能包括硬度、抗拉强度和韧性都随烧结温度的提高而增加，并在试验最高温度 1290 °C 时呈现最佳性能。温压成形体的孔隙因 316L 不锈钢粉末的高硬度，并不能完全闭合。在较低的烧结温度时，温压成形体内的粉末并没有达到足够的高温而实现粉末表面的液化和高温变形能力，所以烧结体内亦呈现了形状不规则、分布不均匀的孔隙（如图 3a~3c 所示），烧结体的结合是由粉末温压成形变形和部分烧结而成形，烧结体呈现了较低的硬度、抗拉强度（如图 5f 所示）和较低的韧性（如图 6 和表 3 所示）。而当烧结温度持续升高到 1250 或 1290 °C 时，且温压成形体内的粉末表面充分液化并形成晶粒搭接和长大的趋势（如图 4d、4e 所示），且充足的高温不仅为晶粒长大创造了粉末颗粒之间产生原子扩散、固溶、化合和熔接的充分条件，同时伴有粉末高温回复再结晶的发生，使得新晶粒形核长大，而在晶粒长大过程中在晶界处的原子堆垛顺序易发生错排，开始形成薄片孪晶，最终横贯整个晶粒，而后在烧结体内形成了明显的孪晶组织；处在孔隙处的原子获得能量，原子活动加剧，扩散进一步进行，晶粒间形成了液相冶金结合特性，烧结体内不规则的孔隙球形化缩小或闭合，致使温压烧结体收缩并强化，进一步提高了烧结体的致密度（如图 3f 所示）和硬度、

抗拉强度和韧性（如图 5、图 6 和表 3 所示）。

## 2.2 烧结 316L 不锈钢耐 3.5% NaCl 浸泡腐蚀特性

图 7 为不同温度烧结 316L 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中浸泡腐蚀失重拟合曲线。根据经验公式  $W=kt^n$ ，（其中  $t$  为浸泡时间， $k$  为腐蚀失重常数， $n$  为时间常数）<sup>[19]</sup>，腐蚀失重曲线满足幂函数特征，不同烧结温度 316L 不锈钢烧结体的腐蚀失重拟合值为：  
 $W_{1100}=0.03863t^{0.7023}$  ，  $W_{1150}=0.04093t^{0.6233}$  ，  
 $W_{1200}=0.00765t^{0.58972}$  ，  $W_{1250}=0.0117t^{0.49395}$  ，  
 $W_{1290}=0.01419t^{0.44708}$ 。其中 1290 °C 烧结的 316L 不锈钢的  $n$  值最小，表明其腐蚀速率最低，腐蚀失重最小。

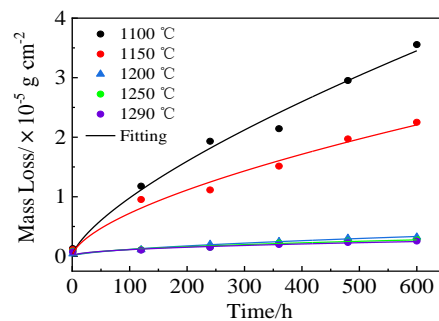


图 7 不同温度烧结 316L 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中浸泡腐蚀失重曲线

Fig.7 Corrosion mass loss curves of 316L stainless steel sintered at different temperatures in 3.5% NaCl solution

图 8a 为不同温度烧结 316L 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中浸泡腐蚀阳极极化曲线。如图 8a 插图可看出, 316L 不锈钢烧结体在 3.5% NaCl 溶液中浸泡腐蚀的阳极极化过程有 4 个阶段, AB 段为活化溶解区, BC 段为钝化过渡区, CD 段为稳定钝化区, DE 段为过钝化区。图 8a 中凸起的峰也就是 AB 段之间是活化溶解区, 从 A 到 B, 金属进行活性状态下的阳极溶解过程, 阳极溶解电流密度随着电位  $E$  的升高而不断增大, 起初遵循塔菲尔定律, 但在电流密度  $i$  很大时, 将会明显偏离塔菲尔规律, 形成如图 8a 所示的凸峰<sup>[20]</sup>。采用 Tafel 外推法<sup>[21]</sup>所测得浸泡 1 和 600 h 的腐蚀电流密度结果如表 4 所示, 可以看出, 1290 °C 烧结的 316L 不锈钢, 在浸泡 1 h 时的腐蚀电流密度最小, 浸泡 600 h 后腐蚀电流密度随浸泡时间的延长而升高, 便始终保持为 5 种烧结体中的最小。表明, 1290 °C 烧结的 316L 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中钝化膜被破坏的速率最慢<sup>[22]</sup>, 有着较为优异的耐腐蚀性能。

图 9 为不同温度烧结 316L 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的 Nyquist 图。按图 9 中的拟合电路进行拟合, 拟合数值如表 5 所示 (其中  $R_s$  为溶液电阻、 $Q_{dl}$  为双电层电容、 $R_{ct}$  为电荷转移电阻、 $Q_f$  为金属表面钝化膜电容、 $R_f$  为金属表面钝化膜电阻)。结合图 9 和表 5 可知, 不同烧结温度 316L 不锈钢在浸泡 1 h 后都只有 1 个偏心容抗弧 (如图 10a 所示), 其中 1290 °C 烧结 316L 不锈钢的阻抗弧半径最大且具有最大的电荷转移阻抗值 ( $53000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), 耐蚀性能较好; 浸泡 600 h 后则在 Nyquist 图中出现 2 个偏心容抗弧 (如图 9b 所示), 1290 °C 烧结 316L 不锈钢亦具有最大的电荷转移电阻阻值 ( $8111 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) 和钝化膜电阻阻值 ( $14\ 780 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), 说明其耐腐蚀性能较好, 表面生成的钝化膜最为稳定<sup>[23,24]</sup>。

浸泡腐蚀过程中, 低频区容抗弧与界面电荷转移过程有关, 而高频区容抗弧与形成的钝化膜相关。在浸泡 1 h 后, 316L 不锈钢表面发生电化学溶解, 此时仅有界面的电荷转移过程, 具体表现为图 9a 中 1 个容抗弧; 当浸泡 600 h 后, 316L 不锈钢表面不仅有电荷转移的过程, 还形成了致密的钝化膜, 因此图 9b 中的 Nyquist 图表现为 2 个容抗弧。

图 10 为不同温度烧结 316L 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 1 和 600 h 的 Mott-Schottky 曲线。M-S 曲线的直线部分斜率为正, 这表明 316L 不锈钢表面钝化膜为 n 型半导体<sup>[25]</sup>。对于 n 型半导体  $C^{-2}$  和  $E$  线性部分的斜率计算满足公式(2)<sup>[26]</sup>:

$$k = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_d} \tag{2}$$

式中,  $k$  是  $C^{-2}$  和  $E$  线性部分的斜率,  $\epsilon$  是 316L 不锈钢烧结体钝化膜的介电常数 (室温下取 15.6),  $\epsilon_0$  是真空电容率,  $N_d$  是钝化膜的载流子密度。钝化膜的载流子密度  $N_d$  的计算结果如表 6 所示。由表中计算结果可知, 浸泡 1 h 后, 1100 °C 烧结 316L 不锈钢的载流子密度约是 1290 °C 烧结 316L 不锈钢的 4 倍,

表 4 不同温度烧结 316L 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中 1 和 600 h 的腐蚀电流密度

Table 4 Corrosion current density of 316L stainless steel sintered at different temperatures at 1 and 600 h in 3.5% NaCl solution

| Sintering temperature/°C | Corrosion current density (1 h)/ $\times 10^{-5} \text{A cm}^{-2}$ | Corrosion current density (600 h)/ $\times 10^{-5} \text{A cm}^{-2}$ |
|--------------------------|--|--|
| 1100                     | 7.580  | 8.996  |
| 1150                     | 6.776  | 8.520  |
| 1200                     | 4.378  | 6.682  |
| 1250                     | 2.262  | 6.584  |
| 1290                     | 2.535  | 5.068  |

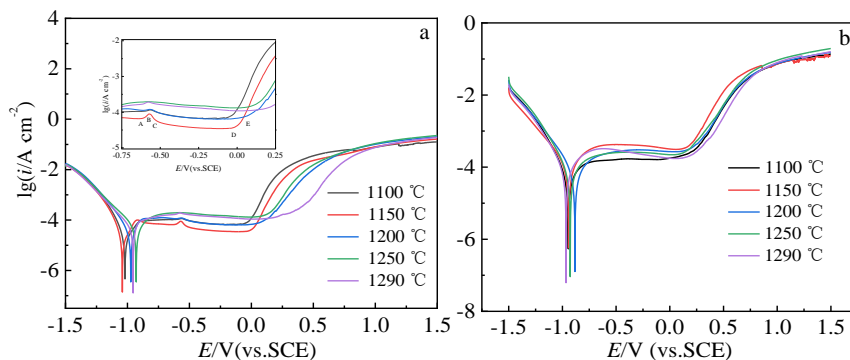


图 8 不同温度烧结 316L 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的极化曲线

Fig.8 Polarization curves of 316L stainless steel sintered at different temperatures in 3.5% NaCl for 1 h (a) and 600 h (b)

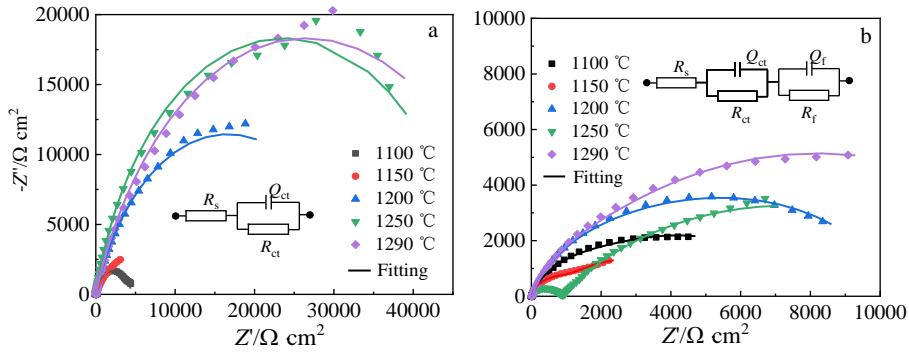


图 9 不同烧结温度 316L 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的 Nyquist 图

Fig.9 Nyquist diagram of 316L stainless steel sintered at different temperatures in 3.5% NaCl for time of 1 h (a) and 600 h (b)

表 5 不同烧结温度下 316L 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中形成钝化膜的阻抗谱拟合结果

Table 5 Impedance spectrum fitting results of different temperature sintered 316L stainless steel passivation film formed in 3.5% NaCl solution

| Corrosion time/h | Sintering temperature/°C | $R_s/\Omega \cdot \text{cm}^2$ | $Q_{dl}/\times 10^{-4} \text{ F cm}^{-2}$ | $n_1$  | $R_{ct}/\Omega \cdot \text{cm}^2$ | $Q_f/\times 10^{-4} \text{ F cm}^{-2}$ | $n_2$  | $R_f/\Omega \cdot \text{cm}^2$ |
|------------------|--------------------------|--------------------------------|---|--------|-----------------------------------|--|--------|--------------------------------|
| 600              | 1100                     | 13.88                          | 0.00111                                   | 0.984  | 770.5                             | 0.0004094                              | 0.8633 | 2308                           |
|                  | 1150                     | 7.919                          | 0.000614                                  | 0.8028 | 1551                              | 0.002463                               | 0.7155 | 4130                           |
|                  | 1200                     | 1                              | 0.0004704                                 | 0.8764 | 2072                              | 0.0003836                              | 0.7932 | 8490                           |
|                  | 1250                     | 9.481                          | 0.001002                                  | 0.7186 | 6148                              | 0.0004224                              | 0.5905 | 13060                          |
|                  | 1290                     | 7.608                          | 0.0004229                                 | 0.7909 | 8111                              | 0.001138                               | 0.7627 | 14780                          |
| 1                | 1100                     | 6.483                          | 2.216                                     | 0.8148 | 4545                              | -                                      | -      | -                              |
|                  | 1150                     | 6.625                          | 5.009                                     | 0.8    | 9741                              | -                                      | -      | -                              |
|                  | 1200                     | 8.233                          | 1.86                                      | 0.7862 | 33250                             | -                                      | -      | -                              |
|                  | 1250                     | 8.155                          | 79.44                                     | 0.8369 | 47450                             | -                                      | -      | -                              |
|                  | 1290                     | 6.854                          | 66.34                                     | 0.7698 | 53000                             | -                                      | -      | -                              |

说明 1100 °C 烧结 316L 不锈钢耐腐蚀性能较 1290 °C 烧结 316L 不锈钢要差；浸泡 600 h 后，1100 °C 烧结 316L 不锈钢的载流子密度约是 1290 °C 烧结 316L 不锈钢的 17 倍，耐腐蚀性能表现出更大的差异性。这与腐蚀失重曲线（图 7）、阳极极化曲线（图 8）和 Nyquist 图（图 9）结果一致。说明在不同温度烧结并未因温度而改变 316L 不锈钢钝化膜的半导体性质，但是较低温度烧结体钝化膜的载流子密度大，促进了 316L 不锈钢表面钝化膜的溶解，耐腐蚀性能也较低。

图 11 和图 12 为不同温度烧结 316L 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中分别浸泡 1 和 600 h 腐蚀的 SEM 形貌及 EDS 元素面扫描。从图 11 中可知，浸泡 1 h 后，不同温度烧结 316L 不锈钢表面形貌并无明显改变；如图 12 示，在浸泡 600 h 后，较低温度烧结的 316L 不锈钢表面有较深的腐蚀坑；1200 °C 烧结 316L 不锈钢表面出现大量绒状的腐蚀产物；而 1250 和 1290 °C 烧结 316L 不锈钢表面较为平整、腐蚀坑被腐蚀产物所覆盖。由浸泡 600 h 后 316L 不锈钢烧结体腐蚀表面 EDS 元素面扫描看出，腐蚀表面的 Fe、

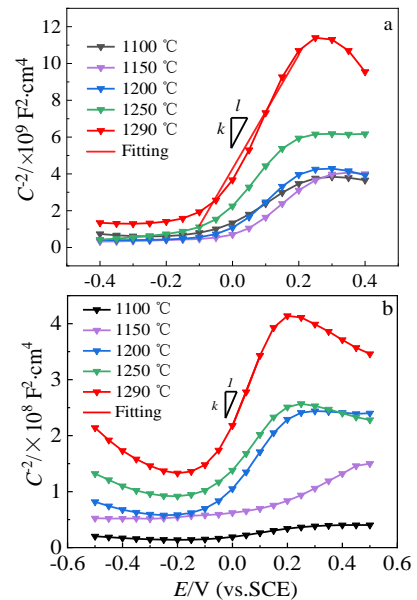


图 10 不同温度烧结 316L 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的 Mott-Schottky 曲线

Fig.10 Mott-Schottky curves of 316L stainless steel sintered at different temperatures in 3.5% NaCl of 1 h (a) and 600 h (b)

表 6 不同温度烧结 316L 不锈钢钝化膜的载流子密度( $N_d$ )

**Table 6 Passivation film carrier density ( $N_d$ ) of 316L stainless steel sintered at different temperatures**

| Corrosion time/h | Sintering temperature/ $^{\circ}\text{C}$ | $\varepsilon_0/F \text{ m}^{-1}$ | $\varepsilon$ | $k/\times 10^8$ | $N_d/\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ |
|------------------|---|----------------------------------|---------------|-----------------|--------------------------------------|
| 600              | 1100                                      | $8.85 \times 10^{-12}$           | 15.6          | 0.722           | 12.52                                |
|                  | 1150                                      |                                  |               | 2.438           | 3.707                                |
|                  | 1200                                      |                                  |               | 6.18            | 1.463                                |
|                  | 1250                                      |                                  |               | 6.39            | 1.415                                |
|                  | 1290                                      |                                  |               | 12.49           | 0.723                                |
| 1                | 1100                                      | $8.85 \times 10^{-12}$           | 15.6          | 110.9           | 0.08874                              |
|                  | 1150                                      |                                  |               | 124.2           | 0.07281                              |
|                  | 1200                                      |                                  |               | 135.5           | 0.06673                              |
|                  | 1250                                      |                                  |               | 186.0           | 0.04862                              |
|                  | 1290                                      |                                  |               | 399.6           | 0.02263                              |

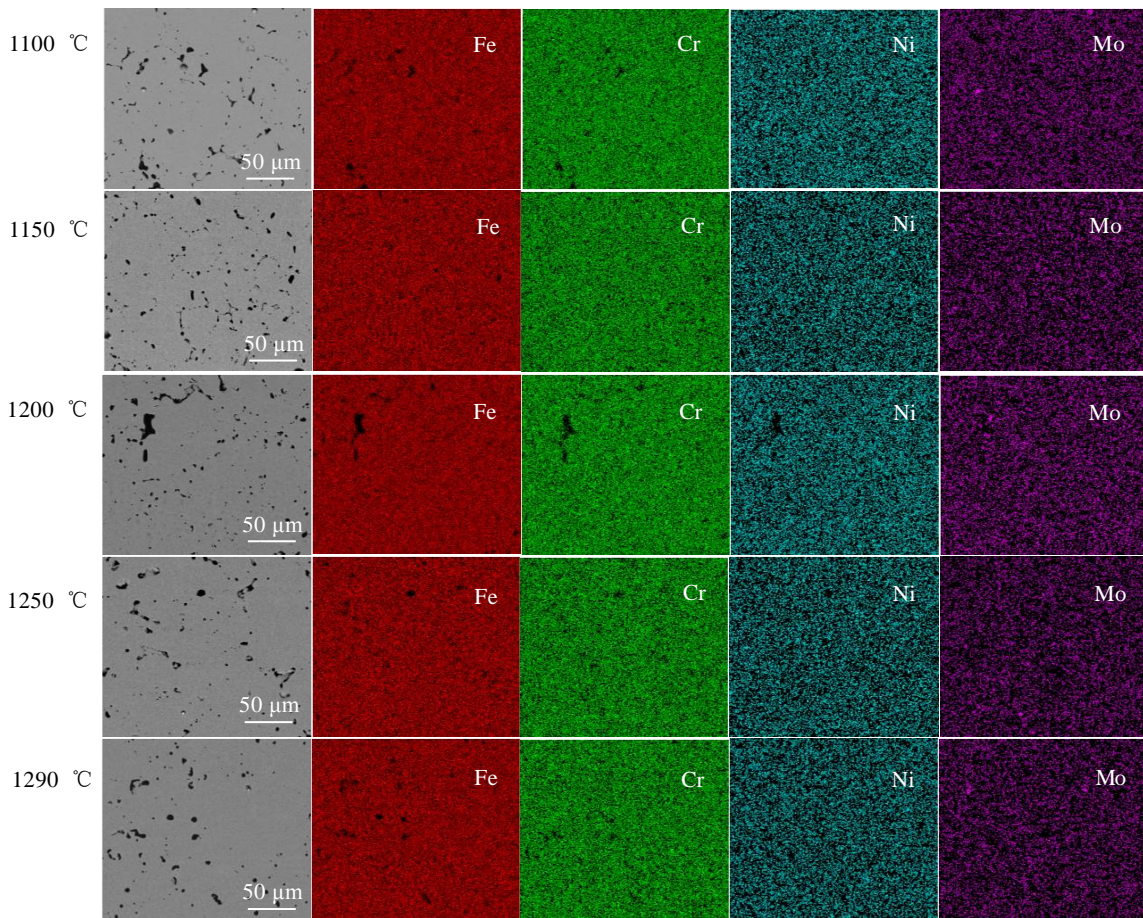


图 11 不同温度烧结 316L 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 1 h 的 SEM 形貌及 EDS 元素面扫描

Fig.11 SEM morphologies and EDS element mappings of 316L stainless steel sintered at different temperatures in 3.5% NaCl solution for 1 h

Cr、Ni、Mo 元素的含量明显减少，说明腐蚀后的腐蚀产物的成膜性较好。

图 13 为 1290  $^{\circ}\text{C}$  烧结 316L 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 600 h 后钝化膜的 XPS 图谱。从图 13a 中 Fe 2p<sub>3/2</sub> 谱中可知 Fe 的价态有 Fe<sup>0</sup> (706.80 eV)、Fe<sup>2+</sup> (709.10 eV)、Fe<sup>3+</sup> (710.80 eV)、Fe<sup>3+</sup><sub>hy</sub> (712.0 eV)，

图 13b 中 Cr 2p<sub>3/2</sub> 的 3 个峰分别为 Cr<sup>0</sup> (573.69 eV)、Cr<sup>3+</sup><sub>ox</sub> (576.08 eV)、Cr<sup>3+</sup><sub>hy</sub> (577.60 eV)，图 13c 中 Mo 3d<sub>3/2</sub> 的 4 个峰分别为 Mo<sup>0</sup> (227.57 eV)、Mo<sup>4+</sup><sub>ox</sub> (231.20 eV)、Mo<sup>6+</sup><sub>ox</sub> (232.30 和 235.34 eV)，图 13d 中 Ni 2p<sub>3/2</sub> 的 4 个峰分别为 Ni<sup>0</sup> (852.02 eV)、Ni<sup>2+</sup><sub>ox</sub> (853.98 eV)、Ni<sup>2+</sup><sub>hy</sub> (857.10 eV)、Ni<sub>sat</sub> (861.05 eV)。



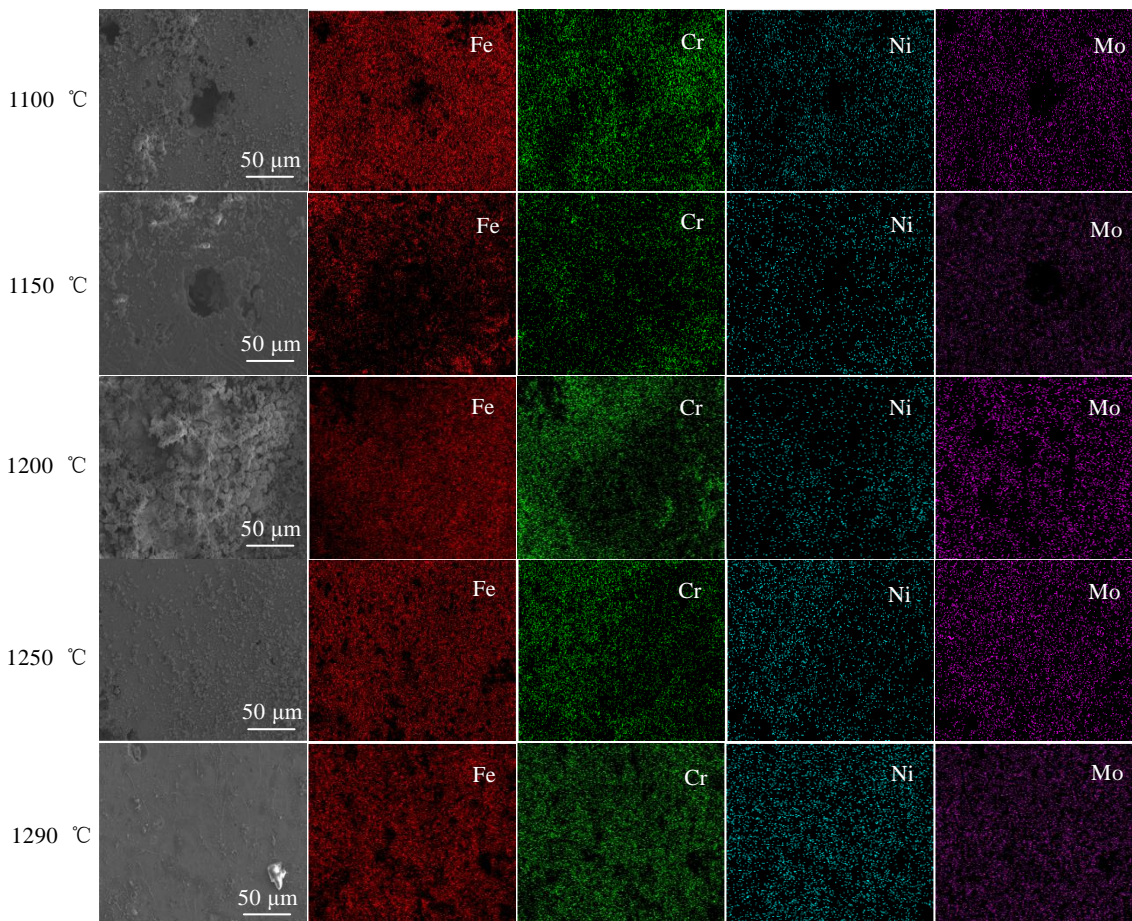


图 12 不同温度烧结 316L 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 600 h 的 SEM 形貌及 EDS 元素面扫描

Fig.12 SEM morphologies and EDS element mappings of 316L stainless steel sintered at different temperatures in 3.5% NaCl solution for 600 h

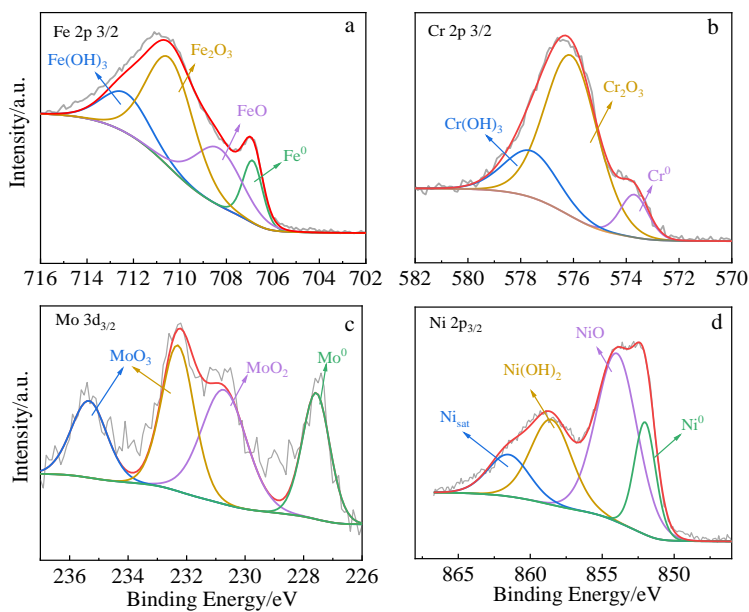


图 13 1290 °C 烧结 316L 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 600 h 的 XPS 能谱

Fig.13 XPS spectra of 316L stainless steel sintered at 1290 °C in 3.5% NaCl solution for 600 h : (a) Fe 2p<sub>3/2</sub>, (b) Cr 2p<sub>3/2</sub>, (c) Mo 3d<sub>3/2</sub>, and (d) Ni 2p<sub>3/2</sub>

结合 EDS 能谱可知, 钝化膜成分主要为 Fe、Cr、Mo 以及 Ni 的氧化物( $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{NiO}$ ) 和氢氧化物( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ )。

如图 3 所示, 较低温度烧结的 316L 不锈钢表面孔隙较多、晶粒较小、晶界数量较多, 所以就为  $\text{Cl}^-$  扩散提供快速通道, 使  $\text{Cl}^-$  沿晶界向内扩散能力增强。因为 316L 不锈钢表面钝化膜氧空缺会吸附  $\text{Cl}^-$  产生铁离子空缺和新的氧空缺<sup>[27,28]</sup>, 而新生成的氧空缺继续吸附  $\text{Cl}^-$  产生更多铁离子空缺, 此时多余的铁离子空缺不断堆积, 将钝化膜和 316L 不锈钢基体隔离, 使钝化膜只溶解不生长, 最终因为钝化膜局部完全溶解产生穿透性破裂, 导致点蚀的发生。而如图 4 所示, 较高温度烧结(1250、1290 °C)的 316L 不锈钢表面孔隙减少、晶粒增大、晶界数量减少, 从而使 316L 不锈钢烧结体在浸泡腐蚀过程中稳定钝化区

间增加(如图 8a 所示)、电荷转移电阻  $R_{ct}$  变大(如图 9a 所示), 有效减缓了  $\text{Cl}^-$  在铁离子空缺界面堆积的速率, 进而延缓钝化膜破裂速度, 提高了烧结体的耐腐蚀性能。以上原理总结如图 14 和图 15 所示, 即大晶粒、低孔隙率烧结体腐蚀成膜后  $\text{Cl}^-$  接触晶界侵蚀的机率就减少了, 图 14 左图中小晶粒烧结体相比于右图大晶粒烧结体会有更多的电解质离子腐蚀通道; 同理, 图 15 左图高孔隙率烧结体比右图低孔隙率烧结体亦会有更多的电解质离子腐蚀通道。同时, 如图 12 和图 13 所示, 1290 °C 烧结 316L 不锈钢浸泡腐蚀过程中形成了不易选择性溶解的 Fe、Cr、Mo、Ni 等氧化物和氢氧化物稳定的钝化膜, 钝化膜成分均匀和封闭效应进一步阻碍了  $\text{Cl}^-$  浸蚀表面钝化膜而不易发生点蚀, 因此 1290 °C 烧结 316L 不锈钢表现出最为优异的耐腐蚀性能。

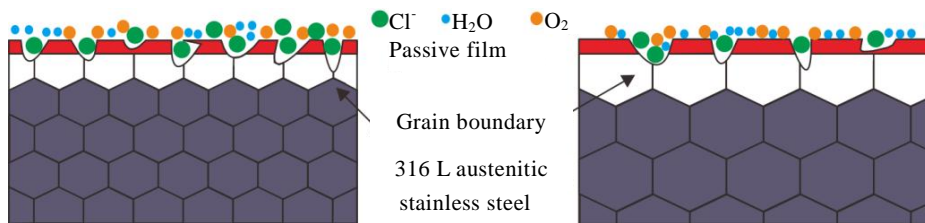


图 14 晶粒大小对 316L 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中耐腐蚀的影响示意图

Fig.14 Influence of grain size on corrosion resistance of 316L stainless steel in 3.5% NaCl solution

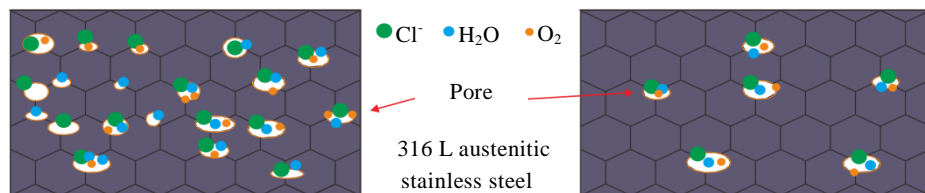


图 15 孔隙率对 316L 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中耐腐蚀的影响示意图

Fig.15 Influence of porosity on corrosion resistance of 316L stainless steel in 3.5% NaCl solution

### 3 结论

1) 115 °C 温压成形联合 1290 °C 真空烧结, 可制备出密度达  $7.203 \text{ g/cm}^3$ 、洛氏硬度达 63.1 HRB、抗拉强度达 420.37 MPa 的高致密度 316L 不锈钢。烧结体拉伸断口呈现为韧窝数量多且深的韧窝型韧性断裂。

2) 在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 1 h 后, 1290 °C 烧结的 316L 不锈钢腐蚀电流密度为  $2.535 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ , 电荷转移电阻  $R_{ct}$  为  $53\,000 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 载流子密度  $N_d$  为  $0.02263 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , 在 5 种烧结温度中呈现最佳的耐

腐蚀性能。

3) 在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 600 h 后, 1290 °C 烧结的 316L 不锈钢腐蚀电流密度为  $5.068 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ , 电荷转移电阻  $R_{ct}$  为  $8111 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 钝化膜电阻  $R_f$  为  $14\,780 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 载流子密度  $N_d$  为  $0.723 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , 亦在 5 种烧结温度中呈现最佳的耐腐蚀性能。

### 参考文献 References

- [1] Guo Biao(郭彪), Ge Changchun(葛昌纯), Yan Yongnian(颜永年) et al. Mater Review(材料导报)[J], 2012, 26(14): 141

- [2] Liu Zhenbao(刘振宝), Liang Jianxiong(梁剑雄), Su Jie(苏杰) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2020, 56(4): 549
- [3] Gao Hongyun(高红云), Shao Ming(邵明), Qu Shengguan(屈盛官) *et al.* *Journal of South China University of Technology, Natural Science Edition*(华南理工大学学报, 自然科学版)[J], 2010, 38(12): 24
- [4] Ye Tuming(叶途明), Yi Jianhong(易健宏), Peng Yuandong(彭元东) *et al.* *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2007(5): 61
- [5] Ye Tuming(叶途明), Yi Jianhong(易健宏), Peng Yuandong(彭元东) *et al.* *Journal of Central South University, Science and Technology*(中南大学学报, 自然科学版)[J], 2007, 38(3): 394
- [6] Capus J, Pickering S, Weaver A. *Metal Powder Report*[J], 1994, 49(7-8): 22
- [7] He Feng(何峰), Wang Wuxiang(汪武祥). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2001(6): 41
- [8] Li Chunxiang(李春香), Cao Shunhua(曹顺华), Zou Shimin(邹仕民) *et al.* *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2008(1): 35
- [9] Guo Shiju(果世驹), Yang Xia(杨霞), Chen Bangfeng(陈邦峰). *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2004, 23(6): 403
- [10] Ke Meiyuan(柯美元), Li Moshu(李谟树), Cheng Weihua(成伟华). *Journal of Shunde Polytechnic*(顺德职业技术学院学报)[J], 2005, 3(1): 11
- [11] Kurgan N. *Materials & Design*[J], 2014, 55: 235
- [12] Li Songlin(李松林), Sun Yunfei(孙云飞), Zhang Chuanfu(张传福) *et al.* *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2005, 10(5): 56
- [13] Garc á C, Martin F, Blanco Y. *Corrosion Science*[J], 2012, 61: 45
- [14] Li Yuanyuan(李元元). *Principle and Technology of Metal Powder Warm Pressing Forming*(金属粉末温压成形原理与技术)[M]. Guangzhou: South China University of Technology Press, 2008: 38
- [15] Li Wensheng(李文生), Dong Hongfeng(董洪峰), Lu Yang(路阳) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2013, 23(6): 1523
- [16] Chen Gang(陈刚), Zhang Hong(张虹), Tian Feng(田丰). *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 1999, 4(1): 21
- [17] Zheng Yuehong(郑月红), Wang Jiao(王娇), Wei Ying(魏莹) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(2): 443
- [18] Wang Qi(王琪), Yang Wenhao(阳文豪), Xu Yanfei(许艳飞) *et al.* *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2017, 22(3): 321
- [19] Shen Chao(沈朝), Wang Jiamei(汪家梅), Zhang Lefu(张乐福). *Chinese Journal of Engineering*(工程科学学报)[J], 2016, 38(5): 706
- [20] Cao Chunan(曹楚南). *Principle of Electrochemical of Corrosion*(电化学腐蚀原理)[M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 2008: 218
- [21] Su Hongyi(苏宏艺), Wei Shicheng(魏世丞), Liang Yi(梁义) *et al.* *Chinese Journal of Engineering*(工程科学学报)[J], 2019, 41(8): 1029
- [22] Duan Z W, Man C, Dong C F *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 167: 108 520
- [23] Zhao Z G, Liu W, Zhang T Y *et al.* *Corrosion Science*[J], 2021, 189: 109 580
- [24] Sun Chongfeng(孙崇锋), Dang Xiaofeng(党晓凤), Xi Shengqi(席生岐) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(2): 600
- [25] Wang Baocheng(王保成), Zhu Jinhua(朱金华). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2007, 43(8): 813
- [26] He Linying(何林英), Wang Baocheng(王保成), Xing Yanting(邢燕婷). *Journal of Taiyuan University of Technology*(太原理工大学学报)[J], 2013, 44(5): 579
- [27] Macdonald D D. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1992, 139: 3434
- [28] Li Dangguo(李党国), Feng Yaorong(冯耀荣), Bai Zhenquan(白真权). *Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2008, 66(10): 1151

## Microstructure and Anti-Corrosion Behavior in 3.5% NaCl of Warm Compacted and Sintered 316L

Li Wensheng<sup>1,2</sup>, Xing Jian<sup>1</sup>, Zhang Jie<sup>1</sup>, Song Qiang<sup>2</sup>, Sun Yongjiang<sup>3</sup>, Cheng Bo<sup>1</sup>, He Dongqing<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metal, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

(3. Gansu Luqiao Highway Investment Co., Ltd, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** 316L austenitic stainless steel samples were prepared by warm compacting and vacuum sintering powder metallurgy method. Effects of sintering temperature on microstructure, phase and mechanical performances such as hardness and tensile strength were investigated. The immersion corrosion behaviors of the sintered 316L austenitic stainless steel in 3.5wt% NaCl solution were investigated by corrosion mass loss curve, anodic polarization curve, Nyquist diagram and Mott-Schottky curve. Tensile fracture, immersion corrosion morphology and passivation film composition and elemental valence were analyzed by SEM, laser scanning confocal microscopy and XPS, respectively. The results show that the highest sintering density ( $7.203 \text{ g cm}^{-3}$ ), elongation (65.46%), mechanical tensile strength (420.37 MPa) and hardness (63.1 HRB) are achieved after warm compacting at  $115 \text{ }^\circ\text{C}$  and vacuum sintering at  $1290 \text{ }^\circ\text{C}$ , and high toughness with the tensile fracture morphologies of ductile rupture, deep and numerous dimples is presented. In addition, the lowest corrosion current density ( $5.068 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ ), the carrier density ( $0.723 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ), the highest charge transfer resistance ( $8111 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) and passivation film resistance ( $14\,780 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) of the sintered samples after 600 h immersion in 3.5wt% NaCl exhibit its very good corrosion resistance.

**Key words:** 316L austenitic stainless; warm compact; sintering temperature; mechanical performance; corrosion behaviors

---

Corresponding author: Li Wensheng, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metal, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973567, E-mail: wensheng-li@sohu.com