

文章编号: 1008-1542(2005)02-0130-03

# 喷丸及退火处理对 1Cr18Ni9Ti 合金 抗高温氧化性能的影响

马 静<sup>1,2</sup>, 何业东<sup>2</sup>, 胡建文<sup>1</sup>, 高 颖<sup>1</sup>

(1. 河北科技大学材料科学与工程学院, 河北石家庄 050054; 2. 北京科技大学北京市腐蚀、磨蚀与表面技术重点实验室, 北京 100083)

**摘 要:** 研究了经过喷丸处理及 400 °C 退火处理的 1Cr18Ni9Ti 合金试样在 900 °C 空气中的循环氧化性能。经 SEM, EDS 分析及氧化动力学研究发现: 喷丸处理虽然促进了铬的选择性氧化, 但却使合金表面的压应力增大, 所形成的氧化膜的抗剥落性能也不好; 退火处理不仅使喷丸试样表面的应力得以消除, 并且起到了低温预氧化的作用。经过退火处理的合金表面形成了附着性良好的选择性氧化铬膜, 其氧化增重与氧化膜剥落量下降, 起到了很好的保护作用, 提高了合金的抗高温氧化性能。

**关键词:** 喷丸处理; 退火处理; 氧化性能

中图分类号: TG174 文献标识码: A

## Effect of annealing on the oxidation behavior of peened 1Cr18Ni9Ti alloy

MA Jing<sup>1,2</sup>, HE Ye-dong<sup>2</sup>, HU Jian-wen<sup>1</sup>, GAO Ying<sup>1</sup>

(1. College of Material Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050054, China;  
2. Beijing Key Laboratory for Corrosion, Erosion and Surface Technology, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Annealing at 400 °C for 1h is applied to shot peened 1Cr18Ni9Ti alloy, and their high-temperature oxidation properties have been studied. The analysis of SEM, EDS and the result of study show that although shot peening promotes the forming of protective Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scale, it increases the compressive stress in the scales and the adhesion property is poor; annealing eliminates the stress in the surface layer generated during peening and has function of low temperature pre-oxidation. Therefore, the high-temperature oxidation resistance of peened alloy after annealing is improved greatly.

**Key words:** shot peening; annealing; oxidation behavior

合金的抗高温氧化性能主要取决于合金表面生成氧化膜的性质, 只有生成选择性的氧化膜, 合金才有可能获得保护<sup>[1]</sup>。喷丸处理以极高的速度将弹丸喷射在工件表面, 金属表面层发生极为强烈的塑性形变, 使工件表面产生一定厚度的冷作硬化层, 可显著提高合金表面的位错密度<sup>[2]</sup>。喷丸处理还使表面层的亚晶粒发生了碎化, 经喷丸强化的亚晶粒细度小于 0.02 μm, 如此细的晶粒有利于合金表面氧化物的形核, 提高合金的抗高温氧化性能。左禹<sup>[3]</sup>发现喷丸处理可提高不锈钢的抗应力腐蚀性能; MINAMI Y 等<sup>[4]</sup>研究了喷丸处理

收稿日期: 2003-12-29; 修回日期: 2004-03-12; 责任编辑: 张士莹

基金项目: 教育部博士点基金资助项目(2000000815)

作者简介: 马 静(1973-), 女, 河北深泽人, 讲师, 博士, 主要从事表面处理及腐蚀与防护方面的研究。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

对不锈钢管的耐水蒸汽氧化性能的影响,发现喷丸处理促进了氧化层与基体间形成铬的富集层,抑制了基体的进一步氧化; KAWAURA 等<sup>[5]</sup>研究了喷丸处理对 TiAl 基合金抗高温氧化性能的影响,发现喷丸处理促进了表面氧化铝保护性氧化膜的生成。有关喷丸处理对含铬合金的抗高温氧化性能方面的研究报道较少。笔者研究了合金喷丸处理及低温退火处理对 1Cr18Ni9Ti 合金抗高温氧化性能的影响,对其机理进行了较深入的探讨。

## 1 实验过程

1Cr18Ni9Ti 合金试样尺寸为 20 mm × 15 mm × 2 mm, 表面用水砂纸打磨至 600<sup>#</sup>, 进行喷丸处理。喷丸处理工艺中, 压力为 0.4~0.5 MPa, 丸粒为玻璃微珠, 其粒径为 80 μm(湿喷)。将合金试样在去离子水、酒精中用超声波清洗后吹干, 对部分喷丸试样和未处理试样进行退火处理, 温度为 400 °C, 时间为 1 h。氧化试验选用管式炉, 将试样置于石英坩埚中进行 100 h 循环氧化测量, 每隔 10 h 将试样取出, 冷却 15 min。使用精确度为 0.01 mg 的 AE240 型电子天平, 分别称出试样和坩埚、坩埚的质量, 将所得数据处理后可分别得到氧化增重和氧化膜剥落的动力学曲线。采用 SEM 和 EDS 分别观察试样氧化后的表面形貌, 分析其成分。

## 2 实验结果

图 1 为 1Cr18Ni9Ti 合金经喷丸及退火处理后在 900 °C 循环氧化 100 h 的氧化动力学曲线。喷丸处理后合金的氧化增重与氧化膜剥落量均略低于未处理试样, 而经退火处理后的喷丸试样的抗高温氧化性能大大提高, 经 400 °C 退火 1 h, 喷丸试样的氧化增重与氧化膜剥落量分别为未处理试样的 5.15% 和 0.22% (质量分数), 为喷丸试样的 5.68% 和 0.28% (质量分数)。可见, 退火处理后的喷丸试样的抗高温氧化性能得到了极大的提高。单独退火试样的抗氧化性能也得到了明显提高, 其氧化增重与氧化膜剥落量略高于喷丸及退火试样。

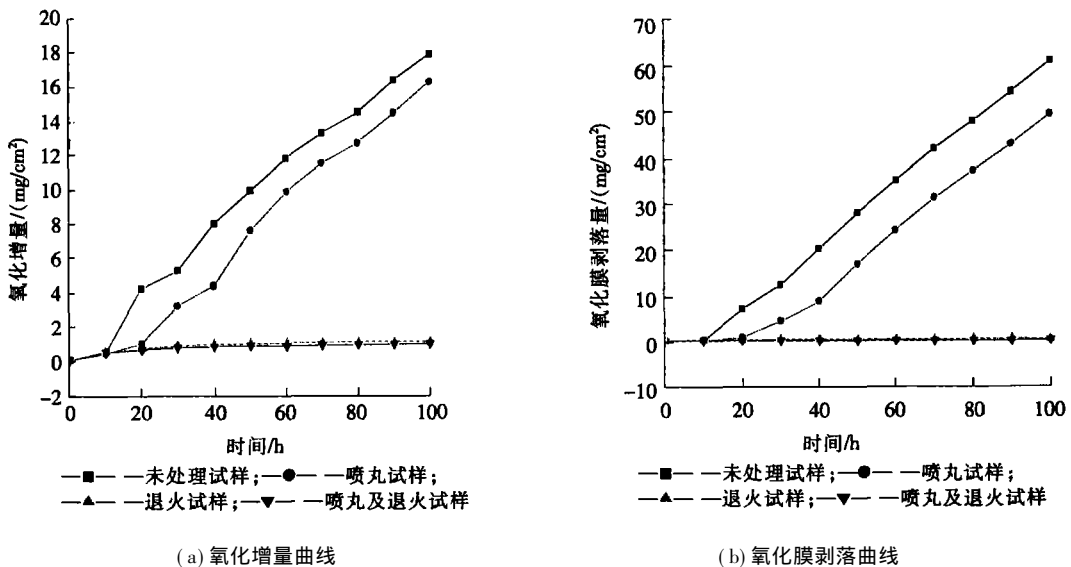
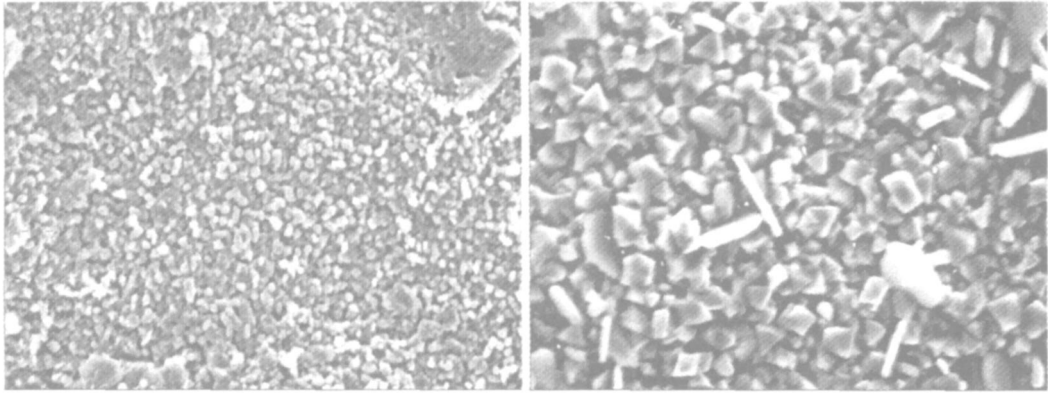


图 1 氧化动力学曲线  
Fig. 1 Oxidation kinetics curve

图 2 为合金试样在 900 °C 氧化 100 h 后的表面形貌。由图 2 可以看出: 经喷丸处理的试样氧化后表面存在许多小颗粒, 还存在氧化膜剥落后的区域; 经喷丸及退火处理的试样表面氧化膜呈多边形晶体状, 说明喷丸及退火处理促进了合金的选择性氧化。图 3 为合金氧化后的氧化膜的 Cr/Fe 比值(质量比)。由图 3 可以看出: 喷丸试样与未处理试样的 Cr/Fe 比值相差不大; 喷丸及退火处理试样表面的生成氧化物 Cr/Fe 比值却明显提高。这说明喷丸及退火处理促进了合金发生选择性氧化, 生成了保护性的氧化膜。

## 3 实验分析



(a) 喷丸试样

(b) 喷丸及退火 1 h 试样

图 2 1Cr18Ni9Ti 合金在 900 °C 氧化 100 h 后的表面形貌

Fig. 2 SEM surface morphologies of 1Cr18Ni9Ti alloy after oxidation at 900 °C in air for 100 h

由合金选择氧化理论<sup>[6]</sup>可知,在 A-B 合金中发生选择性氧化,形成了连续致密的 BO 氧化膜, B 的临界浓度  $N_B$  为

$$N_B = \frac{V_M}{Z_{Bm_0}} \left( \frac{\pi K_p}{D_B} \right)^{\frac{1}{2}}$$

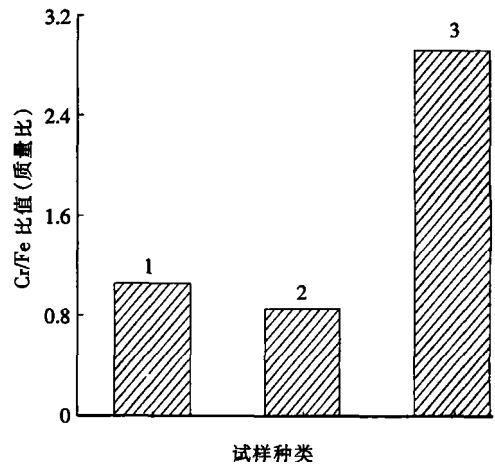
式中:  $V_M$  是合金摩尔体积;  $Z_B$  是 B 原子的价态;  $m_0$  是氧原子的摩尔质量;  $D_B$  是 B 在合金中的扩散系数;  $K_p$  是只生成 B 的氧化膜时的抛物线速度常数。

表面喷丸处理使合金表面产生许多较高能量的缺陷,如晶界、孪晶界、空位、台阶等,可为氧化物提供优先形核位置,显著提高了形核密度,缩短了表面生成氧化物的晶核间的距离。喷丸后表面层的亚晶粒发生了极大的碎化<sup>[2]</sup>,在随后的氧化过程中发生了回复和再结晶,晶粒和亚晶粒得到了细化,从而为铬向外扩散提供了更多的短路扩散通道,促进了铬向外表面的扩散,因而有利于晶核形成保护性的外氧化膜。喷丸处理也存在着一些消极的作用。例如:喷丸后表面凹凸不平,增加了试样与空气的接触面积,使氧化速率增加;喷丸处理试样的表面层存在很大的残余压应力,合金氧化物生成时氧化膜与基体体积比一般大于 1,使合金氧化物层中的应力更大,因此在循环氧化过程中喷丸试样氧化膜易于剥落,氧化增重与氧化膜剥落量仍然较大<sup>[7]</sup>。喷丸处理促进了 1Cr18Ni9Ti 合金的选择性氧化,提高了合金的抗高温氧化性能,但其作用并不十分明显。

经退火处理的喷丸试样在 900 °C 循环氧化 100 h 后,其氧化增重与氧化膜剥落量分别为未处理试样的 5% 和 0.2% (质量分数),这说明退火后喷丸试样的循环氧化性能得到了很大提高。喷丸及退火处理试样抗氧化性能提高的原因有 2 点: 1) 试样在喷丸处理时,表面形成了一层压应力层,未经退火处理的试样在氧化过程中,由于应力的存在,使得生成的氧化膜附着性差;而退火处理使试样表面的应力得以释放,因此生成的氧化膜的抗剥落性能较好,抗氧化性能提高; 2) 400 °C 退火处理可起到低温预氧化的效果<sup>[8]</sup>。退火处理后表面优先形成氧化铁膜,氧化膜与基体间的氧压下降并且铬含量相对提高。由氧化理论<sup>[9]</sup>可知,这 2 个因素均有利于合金表面发生选择性氧化形成保护性氧化铬膜。经喷丸及退火处理,试样氧化后表面的 Cr/Fe 比值有所提高,但与涂覆氧化膜处理试样相比,提高程度仍然较低,而抗氧化性能显著提高,这也说明退火处理起到了低温预氧化的作用。

笔者对 1Cr18Ni9Ti 合金还进行了高温恒温连续氧化实验,研究发现其具有与上述相同的规律<sup>[10]</sup>。

(下转第 165 页)



1- 未处理试样; 2- 喷丸试样; 3- 喷丸及退火 1 h 试样

图 3 合金氧化后氧化膜的 Cr/Fe 比值

Fig. 3 Cr/Fe ratio of alloy after oxidation

研发等方面。

## 5 结束语

1) 对目前流行的 CFD 模拟平台分别进行了概述,指出了它们各自的特点、适宜的应用领域和应注意的问题。

2) CFD 技术开发需要诸如工程学、物理学、数学、计算机科学、CAD 技术、图象处理技术、现代流场实验测试技术等多学科的人材进行交融合作。

3) 完善的前处理程序和几何模型建立对成功模拟至关重要;网格生成过程和复合网格技术应用可以推动 CFD 技术的快速发展。可以预见不久将来 CFD 技术作为一个学科得到快速发展。

4) 没有万能软件。选择模拟软件要考虑具体问题的实际需要和特点,除了与研究者使用经验有关外,还与研究者目前能得到的平台有关。

## 参考文献:

- [1] SPALDING D B. Mathematics and Computers in Simulation[M]. Holland: North Holland, 1981.
- [2] GOSMAN A D, LDERISH F J K. Teach-2E[M]. London: Imperial College, 1986.
- [3] 王晓玲. 精馏塔板上三维流场及传质的模拟[D]. 天津大学, 2002.
- [4] 李向群, 丁 桦, 于 敏. 利用 NUMECA 公司的 FINE 对带一副翼的翼身组合体进行数值模拟计算[A]. 中国科学院力学研究所. 第四届实用计算流体力学经验交流会论文集[C]. 北京: 中国科学院力学研究所, 2002.
- [5] 范维澄, 万跃鹏. 流动及燃烧的模式与计算[M]. 合肥: 中国科学技术出版社, 1992.
- [6] 刘春江. 蒸馏塔板上计算流体力学及其实验验证研究[D]. 天津大学, 1998.
- [7] LEONARD B P. A stable and accurate convection modeling procedure based on quadratic upwind Interpolation [J]. Comp Meth Appl Mech Engrg, 1979, 29: 59-98.
- [8] 姚 征, 陈康民. CFD 通用软件综述[J]. 上海理工大学学报, 2002, 24(20): 137-144.
- [9] 尹晔东, 王运东, 费维扬. 计算流体力学(CFD)在化学工程中的应用[J]. 石油化工技术, 2000, 7(3): 166-169.
- [10] 郭慕孙. 化学工程到过程工程[A]. 中国科学院过程研究所. 过程工程中的复杂系统科学会议 190 次学术研讨会论文集[C]. 北京: 科学出版社, 2002.

(上接第 132 页)

## 4 结 论

单独喷丸处理促进了 1Cr18Ni9Ti 合金表面氧化铬的形成,但由于其附着性不好,使得合金的抗氧化性能提高效果不明显。400 °C 退火处理使经喷丸处理的试样表面层的压应力得到了释放,提高了氧化膜的抗剥落性能。退火处理可起到低温预氧化的效果,合金表面优先形成氧化铁膜,氧化膜下氧压下降并且铬含量相对提高,有利于合金表面发生选择性氧化形成保护性氧化铬膜。因此,经过喷丸及退火处理后,合金的抗高温氧化性能得到了显著提高。

## 参考文献:

- [1] 朱日彰, 何业东, 齐慧滨. 高温腐蚀及耐高温腐蚀材料[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1993.
- [2] 王仁智, 宋德玉. 喷丸强化技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 1973.
- [3] 左 禹. 喷丸、化学镀 N+P 对 1Cr18Ni9Ti 不锈钢抗应力腐蚀的影响[J]. 材料保护, 1994, (10): 5-8.
- [4] MINAMI Y, TOOYAMA A, SEKI M, et al. Steam-oxidation resistance of shot blasted stainless steel tubing after 10-year service[J]. NKK Technical Review, 1996, 75: 1-10.
- [5] KAWAURA H, KAWAHARA H, NISHINO K, et al. New surface treatment using shot blast for improving oxidation resistance of tiAl base alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2002, 329-331: 589-595.
- [6] CARL W. Formation of composite scales consisting of oxidation of different metals[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1956, 11: 627-633.
- [7] 马 静, 何业东, 王文青, 等. 喷丸与 ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 叠层对 Cr5Mo 合金高温氧化性能的影响[J]. 河北科技大学学报, 2004, 25(4): 33-36.
- [8] MA JING, HE YE-DONG, WANG DE-REN, et al. The effects of pre-oxidation and thin Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating on the selective oxidation of 1Cr18Ni9Ti Alloy[J]. Material Letters, 2004, 58: 807-812.
- [9] WAGNER C. Reaktionstypen bei der oxydation von legierungen[J]. Z Elektrochem, 1959, 63: 772-782.
- [10] 马 静, 何业东, 胡建文, 等. 退火处理对喷丸处理 1Cr18Ni9Ti 合金选择氧化的影响[J]. 材料热处理学报, 2004, 25(3): 46-49.