

文章编号: 1008-1542(2007)03-0226-04

## 喷丸处理对 1Cr13 钢选择氧化的作用

马 静<sup>1</sup>, 郭俐聪<sup>1</sup>, 张彦超<sup>1</sup>, 何业东<sup>2</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:** 对 1Cr13 钢进行了不同时间(5, 10, 20, 40 min)的喷丸处理, 研究了喷丸处理对 1Cr13 钢在 800 ℃ 空气中的抗高温氧化性能。高温氧化实验及表面形貌观察分析发现, 喷丸处理形成了一个晶粒细化层, 降低了 1Cr13 钢发生选择氧化所需的临界含量, 氧化增重显著降低, 氧化膜剥落也有所改善。喷丸处理促进了 1Cr13 钢表面形成选择性的保护氧化膜, 提高了 1Cr13 钢的抗高温氧化性能, 喷丸处理 10~20 min 的试样抗高温氧化性能最佳。

**关键词:** 喷丸处理; 选择氧化; 高温氧化

中图分类号: TG174 文献标识码: A

## Effects of shot peening on the selective oxidation of 1Cr13 alloy

MA Jing<sup>1</sup>, GUO Li-cong<sup>1</sup>, ZHANG Yan-chao<sup>1</sup>, HE Ye-dong<sup>2</sup>

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

**Abstract:** Shot peening was applied to 1Cr13 alloy for different periods of time(5 min, 10 min, 20 min and 40 min) and the effects of this treatment on the selective oxidation behaviour at 800 ℃ for 100 h have been studied. The experimental results and metallographic analysis show that shot peening forms a micro-crystalline coating on the surface of 1Cr13 alloy, which lowers the critical Cr content to form continuous selective oxide scales, and thus the mass gain of the oxide scales is significantly decreased and the spallation of the oxide scales is also reduced. Shot peening promotes the formation of a protective and selective scales, thus improving the high-temperature oxidation resistance of the stainless steel greatly. The effect of shot peening for 10~20 min is the best.

**Key words:** shot peening; selective oxidation; high-temperature oxidation

钢的抗高温氧化性能的好坏决定了钢材料能否承受恶劣的高温环境, 在钢表面形成致密、稳定的氧化膜, 是提高钢抗氧化的主要途径<sup>[1]</sup>。WAGNER 对钢的选择氧化理论进行了详细的阐述<sup>[2]</sup>, HE Ye-dong 等进一步发展了钢的选择氧化理论<sup>[3]</sup>。促进钢发生选择氧化, 可以在钢含量较低时生成选择性的氧化膜, 从而提高钢的抗高温氧化性能。促进钢发生选择氧化的方法很多, 如沉积氧化膜<sup>[4]</sup>、预氧化处理<sup>[5]</sup>、活性元素效应<sup>[4]</sup>等, 喷丸处理对钢选择氧化有促进作用。

MINAMI 等研究了喷丸处理对不锈钢管的耐水蒸气氧化性能的影响, 发现喷丸处理可促进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<sup>[6]</sup>; KAWAURA 等研究了喷丸处理对 TiAl 基钢高温氧化的影响, 研究发现喷丸处理促进了表面氧化铝保护性氧化膜的生成<sup>[7]</sup>。马静等研究了经过喷丸处理对 Cr5Mo,

收稿日期: 2006-11-21; 修回日期: 2006-12-30; 责任编辑: 张士莹

基金项目: 教育部博士点基金资助项目(2000000815); 河北科技大学校立科研启动基金资助项目(QD200510)

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

1Cr18Ni9Ti钢的高温氧化性能的影响,认为喷丸处理不足以使Cr<sub>5</sub>Mo形成保护性的氧化铬膜,促进了钢在600℃空气中的氧化;单独喷丸处理促进了1Cr18Ni9Ti钢表面氧化铬的形成,但由于其附着性不好,使得钢的抗氧化性能提高效果不明显<sup>[8-9]</sup>。喷丸处理对1Cr13钢的抗高温氧化性能的影响鲜见报道,笔者将对此进行详细讨论。

## 1 实验方法

1Cr13钢试样的尺寸为20 mm × 10 mm × 3 mm,将钢试样表面用金相砂纸打磨至200号,再在去离子水、丙酮中经超声波清洗后吹干待用。

采用青岛华青工业集团生产的Q376B吊钩式抛丸处理机(总功率为21 kW,总抛丸量为 $2 \times 120 \text{ kg} \cdot \text{min}^{-1}$ ,钢丸直径为1 mm),用细铁丝将试样绑牢,悬挂于抛丸机内部进行喷丸,时间分别为5, 10, 20, 40 min。

循环氧化实验在800℃箱式电阻炉中进行。将喷丸处理试样和空白试样分别放入陶瓷坩埚中,将其在电阻炉中加热,每隔10 h取出,在空气中冷却30 min。分别称量试样加坩埚和坩埚单独的质量,连续10次得到氧化100 h的氧化增重和氧化膜剥落量的动力学曲线。冷却时注意坩埚一定要盖上盖子,以防止氧化膜溅出坩埚造成质量变化。氧化实验前先将坩埚放入炉中烧至恒重。称量试样采用的是上海精密科学仪器有限公司生产的FA2004N型电子天平,精确度为0.000 1 g。

将经高温氧化的试样放到OLYMPUS M701型金相显微镜下观察表面,对比分析其抗高温氧化效果。

## 2 实验结果与分析

图1为1Cr13钢经喷丸处理后在800℃氧化100 h的氧化动力学曲线。

由图1可以看出,经不同时间的喷丸处理后,合金的氧化增重显著降低了,未喷丸处理试样在100 h的氧化中呈连续上升趋势,在氧化100 h后氧化增重为 $9.038 \text{ mg/cm}^2$ ,而喷丸处理后试样在氧化过程中增重维持在较低水平。喷丸处理10 min和20 min的试样在100 h氧化增重仅为 $0.416 \text{ mg/cm}^2$ 和 $0.401 \text{ mg/cm}^2$ ,分别为空白试样的4.60%和4.44%。喷丸处理5 min的试样在氧化初期氧化增重较低,但后期增重较大;与喷丸处理10 min和20 min的试样相比,喷丸处理40 min的试样氧化增重稍大些,为 $0.449 \text{ mg/cm}^2$ ,约为空白试样的4.97%。

喷丸处理对提高合金的抗氧化膜剥落性能也有作用。未喷丸处理的试样氧化100 h氧化膜剥落量为 $0.332 \text{ mg/cm}^2$ ,喷丸处理5 min的试样氧化膜剥落量不大,喷丸处理10 min的试样氧化膜剥落量最低,为 $0.144 \text{ mg/cm}^2$ ,喷丸处理20 min和40 min的试样氧化膜剥落量又有所回升。可见喷丸处理对提高合金抗氧化膜剥落量存在最佳的喷丸时间,从提高合金抗氧化膜剥落量考虑,喷丸处理10 min效果最佳。

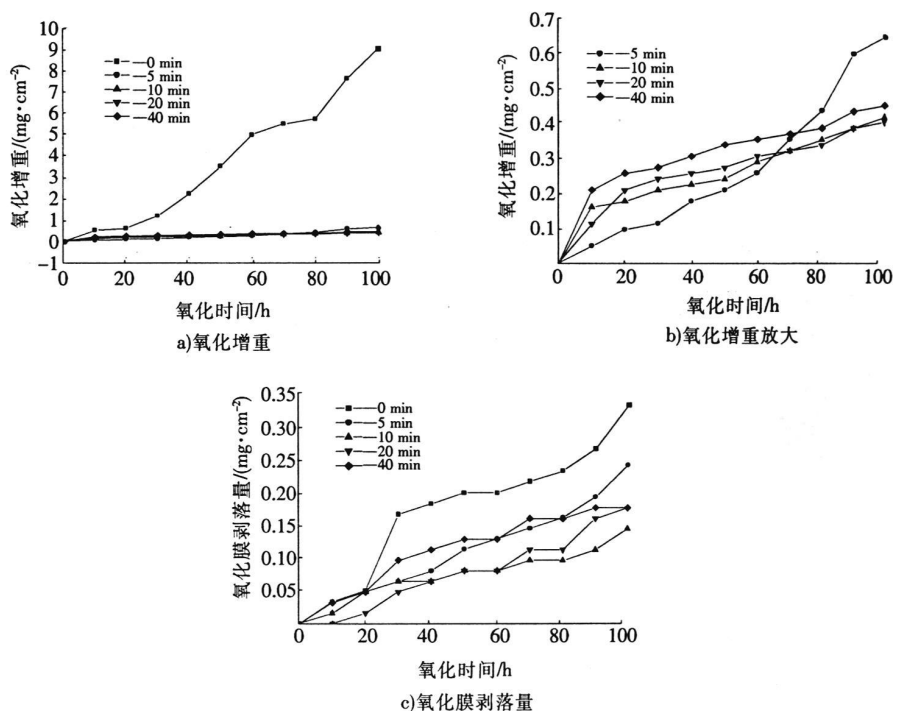


图1 喷丸处理对1Cr13钢在800℃高温氧化动力学曲线的影响  
Fig. 1 Effect of shot peening on the kinetics curve of 1Cr13 steel oxidized at 800°C

图2 是喷丸处理试样与空白试样在 800 °C 的空气中氧化 100 h 后的表面形貌。

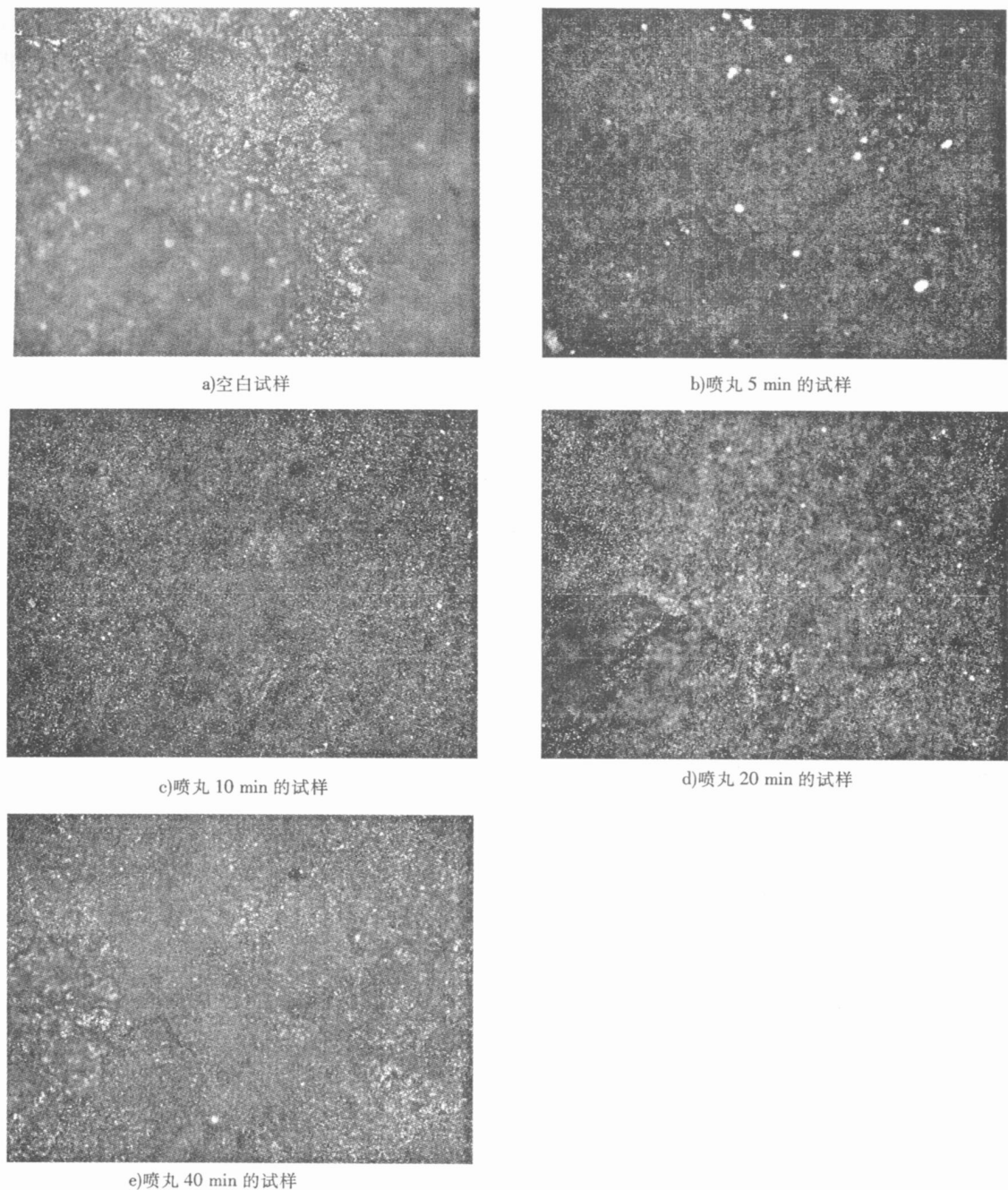


图2 1Cr13 钢试样经不同喷丸时间后在 800 °C 下氧化 100 h 后的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of peened 1Cr13 steel oxidized at 800 °C for 100 h

由图2可看出,空白试样表面十分不平,氧化膜的保护性不好,局部区域氧化膜剥落。经喷丸处理不同时间,试样表面存在着一些凹坑和细小裂纹。这是因为经喷丸处理后,表面形成了一个强烈变形层,在形成细小亚晶的同时,也增加了试样表面的粗糙度,并在表面上形成了一些微裂纹。经喷丸处理后试样的实际表面积增大了,但是其氧化增重和氧化膜剥落量却降低了,说明喷丸处理促进了合金表面保护性氧化膜的生成。

在 A-B 合金中 2 种组元均可以发生氧化的氧压下,合金发生选择氧化生成稳定致密的 B 的氧化膜的临界含量为  $N_B^c$ ,

$$N_B^c \geq \frac{\sqrt{\pi} V_{AB}}{V_{BO}} \sqrt{\frac{k_p [p(O_2)]}{2D}} \quad (1)$$

式中:  $V_{AB}$ ,  $V_{BO}$  分别是合金和 BO 氧化膜的体积;  $k_p [p(O_2)]$  是抛物线速度常数,  $p(O_2)$  是氧压的函数;  $D$

是互扩散系数,假定与合金成分无关。

喷丸处理过程中由于丸粒对试样表面的强烈冲击,使表面层的晶粒发生细化,生成了细小的亚晶<sup>[11]</sup>,喷丸处理后合金的有效扩散系数( $D_e$ )为

$$D_e = (1-f)D_L + f D_b. \quad (2)$$

式中: $D_L$ 为体扩散系数; $D_b$ 为晶界扩散系数; $f$ 为晶界原子位置体积分数, $f = \frac{2w}{d_s}$ , $w$ 是晶界的平均宽度, $d_s$ 为晶粒的平均尺寸。

$$D_e = (1 - \frac{2w}{d_s})D_L + \frac{2w}{d_s}D_b = D_L + \frac{2w}{d_s}(D_b - D_L). \quad (3)$$

未经喷丸处理的合金的扩散以体扩散为主,而经喷丸处理的合金的扩散是2种扩散的平均加权,喷丸处理后与处理之前扩散系数之比为

$$\frac{D_e}{D_L} = \frac{D_L + \frac{2w}{d_s}(D_b - D_L)}{D_L} = 1 + \frac{2w}{d_s}(\frac{D_b}{D_L} - 1). \quad (4)$$

由于沿晶界的扩散系数远大于体扩散系数,即  $D_b \gg D_L$ ,故式(4)可简化为

$$\frac{D_e}{D_L} = 1 + \frac{2w}{d_s} \cdot \frac{D_b}{D_L} \gg 1. \quad (5)$$

对于 1Cr13 钢,其 Cr 含量还没有达到发生选择氧化生成连续的保护性  $Cr_2O_3$  氧化膜的临界含量,因此在氧化过程中试样表面生成了大量的氧化铁,没能有效地阻止氧向合金内部的扩散,空白试样氧化增重和氧化膜剥落量很高;而喷丸处理后,有效扩散系数远大于未经喷丸处理时的体扩散系数,喷丸处理后溶质元素在合金中的扩散系数显著提高,合金发生选择氧化的临界含量降低了,因此合金的抗高温氧化性能显著提高。

经不同喷丸时间处理,1Cr13 钢表现出了不同的氧化性能。经 5 min 喷丸处理后,合金表面上没能形成足够厚度的晶粒细化层;喷丸处理 10~20 min 后,合金表面上形成了适当厚度的晶粒细化层;再延长时间(40 min),并没有使细化层增厚,反而使表面的微裂纹增多。因此,喷丸时间太短、太长都不能有效地提高合金的抗高温氧化性能,最佳的喷丸时间是 10~20 min。

### 3 结 语

喷丸处理在合金表面形成了一个晶粒细化层,促进了 1Cr13 钢表面选择氧化的发生,降低了氧化增重和氧化膜剥落量;喷丸处理对 1Cr13 钢的抗高温氧化性能的影响存在最佳时间(10~20 min),太短或太长均不能起到有效的作用。

### 参考文献:

- [1] 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] WAGNER C. Formation of composite scales consisting of oxidation of different metals[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1956, (11): 627-633.
- [3] HE Ye-dong, MA Jing, LI Zi-wen, et al. Transition from external to internal oxidation of Co-Cr alloy s[J]. Materials Research Innovations, 2005, 9 (4): 106-108.
- [4] MA Jing, HE Ye-dong, WANG De-ren, et al. The effects of pre-oxidation and thin  $Y_2O_3$  coating on the selective oxidation of 1Cr18Ni9Ti Steel[J]. Material Letters, 2004, 58: 807-812.
- [5] MA Jing, HE Ye-dong, WANG De-ren, et al. Effects of pre-oxidation on selective oxidation behaviour of Fe25Cr7Ni alloy[J]. High Temperature Materials and Processes, 2004, 23(1): 7-12.
- [6] MINAMI Y, TOOYAMA A, SEKI M, et al. Steam oxidation resistance of shot blasted stainless steel tubing after 10 years service[J]. NKK Technical Review, 1996, 75: 1-10.
- [7] KAWAURA H, KAWAHARA H, NISHINO K. New surface treatment using shot blast for improving oxidation resistance of Ti-Al base alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2002, 331: 589-595.
- [8] 马静,何业东,王文青,等. 喷丸与  $ZrO_2/Al_2O_3$  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.
- [9] 马静,何业东,胡建文,等. 喷丸及退火处理对 1Cr18Ni9Ti 合金抗高温氧化性能的影响[J]. 河北科技大学学报, 2005, 26(2): 130-132.