

喷丸处理对 GH3535 合金 900 °C 恒温氧化行为的影响

汪松林^{1,2}, 张继祥¹, 陆燕玲², 樊光程², 董安平³, 周兴泰²

(1. 重庆交通大学 机电与车辆工程学院, 重庆 400074)

(2. 中国科学院 上海应用物理研究所, 上海 201800)

(3. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 采用不连续增重法, 对喷丸状态与非喷丸状态 GH3535 合金 900 °C 恒温氧化行为进行了对比研究。结果表明, 900 °C 下, 喷丸强度 0.45 N·mm 样品与未喷丸样品相比, 氧化增重降低了 79.7%。未喷丸 GH3535 合金表面氧化产物为 NiCr₂O₄、MoO₂、NiMoO₄, 喷丸状态下氧化膜主要由 NiO、NiFe₂O₄、Cr₂O₃ 和 NiCr₂O₄ 组成。喷丸处理后 GH3535 合金表面产生塑性变形使晶粒细化, 位错密度增加, 在合金表层塑性变形区域的位错及晶界充当了 Cr 原子的快速扩散路径, 增加了 Cr 原子扩散通量, 促进 Cr 向表面扩散形成富 Cr 氧化物, 使得 Cr₂O₃ 层更快形成, 缩短了瞬态氧化期。

关键词: 喷丸处理; 高温氧化; GH3535 合金; 氧化动力学; 氧化膜

中图分类号: TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)10-3519-09

熔盐堆复杂的工作环境对结构材料提出了极其严苛的要求。Hastelloy N 合金是美国橡树岭国家实验室 (ORNL) 专门为熔盐堆设计的一种镍基高温合金, 具有优越的耐腐蚀性^[1-3]。GH3535 合金是基于 Hastelloy N 合金研制的一种新型中国产高温镍基合金, 该合金具有优异的抗腐蚀性能和较高的强度。但在高温下该合金容易出现氧化膜脱落导致氧化加剧现象, 表明 GH3535 合金抗氧化性能有待进一步提高^[4,5]。

Chen 等^[6]研究发现, 喷丸处理有助于提高 K38G 合金抗氧化性能, 喷丸在合金基体中引入位错与晶界, 有利于 Al 的扩散, 促进了 Al₂O₃ 中间层的形成。Kovachl 等^[7]的研究解释了不同喷丸强度对 AISI 4140 合金抗腐蚀能力的影响, 即材料的耐腐蚀性能随喷丸强度的增加而增加。Cruchley 等^[8,9]对 RR1000 镍基高温合金在 700~800 °C 的氧化行为研究中发现: 喷丸处理对 700 和 750 °C 的氧化动力学产生不利影响, 但是 800 °C 下没有显著影响。学者发现经过喷丸处理后的合金会产生大量位错和晶界, 而这可以作为元素的易扩散通道促进 Cr 和 Al 氧化物的形成^[10,11]。Naraparaju 等^[12]认为, 喷丸后形成的短扩散路径对元素的快速扩散非常重要, 能有效改善合金的抗氧化性能。

基于以上的研究进展, 本工作利用 X 射线衍射

(X-ray diffraction, XRD), 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), 电子探针技术 (electron probe micro analysis, EPMA) 相结合的方法对喷丸处理的 GH3535 合金在 900 °C 氧化层形貌及结构展开研究, 分析探讨了氧化过程及氧化机理。

1 实验

本研究使用国产 GH3535 合金, 其主要成分如表 1 所示。首先将 GH3535 合金线切割成 30 mm×10 mm×2 mm 的试样, 用砂纸逐级打磨样品 (400#~1200#), 随后用 Al₂O₃ 抛光液将试样打磨抛光。抛光后试样分别用无水乙醇清洗去油, 然后放入烘箱中烘干。精确测量每个试样的尺寸和质量后, 放入干燥箱中待用。

对抛光后的试样进行喷丸处理, 喷丸实验采用虹吸式喷丸机, 选用陶瓷弹丸, 直径为 0.2 mm, 硬度大于 7 GPa。喷丸参数见表 2。

根据 GB7704-2017 标准, 采用 Proto-LXRD 型 X

表 1 GH3535 合金化学成分表

Table 1 Chemical composition of GH3535 superalloy (wt%)

Mo	Cr	Fe	C	Mn	Si	Ni
16.3	6.55	3.71	0.04	0.49	0.45	Bal.

收稿日期: 2019-10-22

基金项目: 国家自然科学基金 (51674237, 51771118, u1760110); 中国科学院战略先导专项项目 (XDA02004210)

作者简介: 汪松林, 男, 1995 年生, 硕士生, 重庆交通大学机电与车辆工程学院, 重庆 400074, 电话: 023-62651999, E-mail: wangsonglin@sinap.ac.cn

表 2 喷丸实验参数
Table 2 Shot peening parameters

No.	Strength of shot peening/N·mm	Overlap/%
1	0.27	150
2	0.36	150
3	0.45	150

射线应力分析仪检测了喷丸后样品的残余应力及其沿层深分布规律。仪器管电压 30 kV，管电流 20 mA，Mn 靶 K α 辐射线。喷丸后试样横截面显微硬度利用德国 Zwick-ZHV μ -S 型半自动显微硬度仪测量，加载力 4.9 N，保荷时间 15 s。

恒温氧化试验依据 HB5258-2000《钢及合金抗氧化性的测定方法》和 GB/T13303-1991《钢的抗氧化性能测试方法》进行。每组选用 3 个样品进行平行试验。将试样置于预先烧制恒重的石英坩埚中，并与坩埚内壁保持点（线）接触。最后将样品放入 900 ℃ 的箱式电炉进行氧化，氧化全程保持空气自由进入。氧化一定时间后（1，4，7，10，20，40，80，100，160，200 h）取出坩埚，在空气中冷却至室温。通过电子天平（精度 0.1 mg）测量每个试样的质量。为保证数据的准确性，每个数据为 3 个平行试样氧化增重的平均值。

通过 SEM 观察氧化层表面形貌特征和横截面微观结构，利用 EDS 分析成分。通过 X 射线衍射（XRD）对氧化膜进行掠入射分析，研究氧化层表面物相结构。

利用电子探针（EPMA-1720）测量横截面元素分布规律。

2 实验结果

2.1 喷丸后显微组织分析

图 1 为喷丸前后 GH3535 合金截面的显微组织。从图 1a 中可以看出，未喷丸样品晶界明显，晶粒尺寸较为粗大。喷丸后样品（图 1b~1d）表层出现明显塑性变形，形成小晶粒区域并且由表及里影响逐渐减弱。不同喷丸强度的晶粒细化层厚度分别为 118，135 和 152 μm 。这是因为在喷丸过程中，高速弹丸不断轰击表面，导致表面出现显微畸变并且不断累积，从而形成一定厚度的强化层。当材料晶粒细化时，晶界增多，晶界之间关系错综复杂，能有效降低 O 元素向内扩散速度，提高材料的抗氧化性能。

2.2 残余应力及显微硬度沿层深分布

喷丸前后 GH3535 合金残余应力沿层分布如图 2 所示。结果表明，经过喷丸处理后，合金表层附加残余压应力明显增加，表面部位压应力增加幅度最大。随着距表面深度的增加，残余压应力逐渐减小，至 140 μm 深度后，残余应力由压应力变为拉应力，以平衡表层的压应力。随喷丸强度由 0.27 N·mm 提高到 0.45 N·mm，合金表层附加残余压应力明显增加，平均增加幅度约 20%。

图 3 为喷丸后 GH3535 合金截面显微硬度分布。

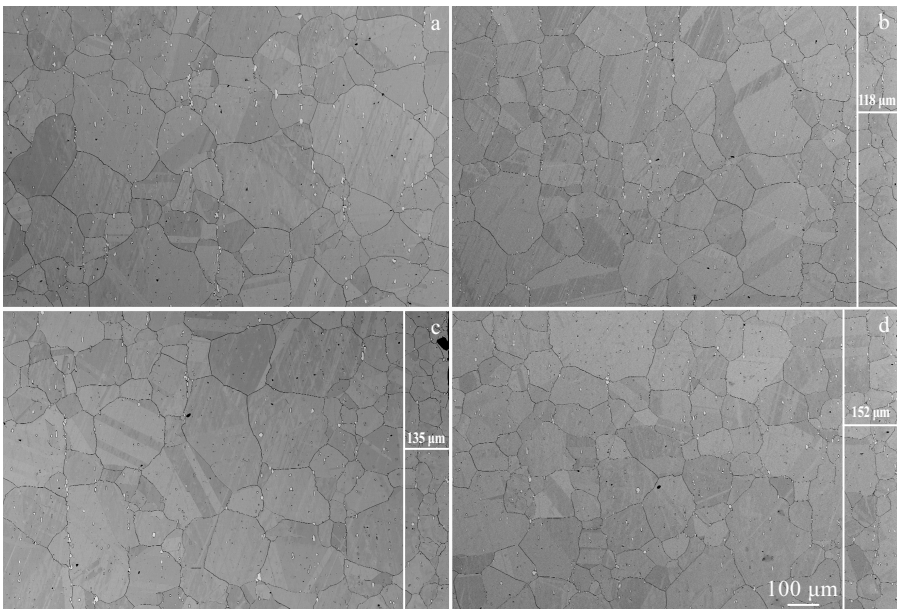


图 1 不同喷丸强度 GH3535 合金截面的背散射电子像

Fig.1 Backscattered electron images of GH3535 alloys with different shot-peening strengths: (a) no shot peening, (b) 0.27 N·mm, (c) 0.36 N·mm, and (d) 0.45 N·mm

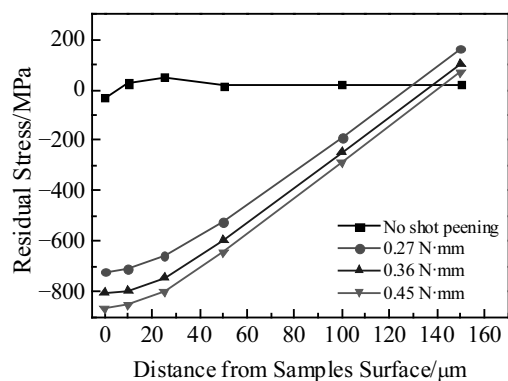


图 2 喷丸前后 GH3535 合金残余应力随深度分布

Fig.2 Residual stress distribution of GH3535 alloy with different shot-peening strengths along depth from top surface

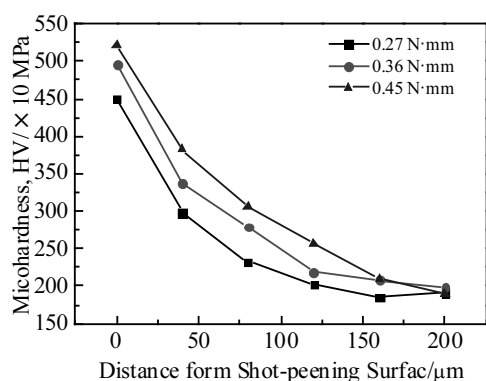


图 3 喷丸处理后 GH3535 合金截面硬度分布

Fig.3 Cross-section microhardness distribution of GH3535 alloy after shot-peening

从图 3 中可以看出, 喷丸后表面硬度有了较大提升, 随着距离合金表面的距离增加, 显微硬度值迅速下降, 并且趋于恒定的 1900 MPa。喷丸强度为 0.45 N·mm 时, 表面硬度可以达到 5210 MPa, 相比于合金基体硬度 (1930 MPa) 提升了 170%。硬化层深度约为 160 μm。

喷丸过程中, 弹丸以一定速度轰击加工表面, 使得加工表层产生塑性变形从而细化晶粒产生加工硬化。同时, 在这个过程中会增加位错并形成位错缠结, 通过位错之间的相互作用, 将一个晶粒连续分为几个单元并且形成更小甚至纳米级的晶粒^[13]。所以在合金高温氧化中, 喷丸引起合金表层晶粒细化, 引入位错组织, 合金中的 Cr 元素通过晶界与位错向表面快速扩散形成保护性氧化物, 最终提升合金抗氧化性能。

2.3 氧化动力学曲线

图 4 为不同喷丸强度 GH3535 合金在 900 °C 空气中氧化 200 h 的恒温氧化动力学曲线。结果显示, 喷

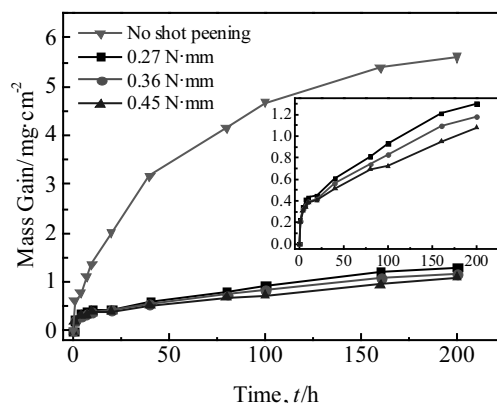


图 4 不同喷丸强度 GH3535 合金在 900 °C 空气中氧化动力学曲线

Fig.4 Oxidation kinetics curves of GH3535 superalloy with different shot peening strengths oxidized at 900 °C in air

丸后 GH3535 合金抗氧化性能显著提高。未喷丸合金样品氧化动力学曲线近似为一抛物线, 氧化 4 h 后, 氧化增重急剧增加, 氧化 200 h 后合金增重为 5.32 mg/cm²。3 种不同喷丸强度 (0.27, 0.36, 0.45 N·mm) 的 GH3535 合金, 氧化初 10 h 内氧化动力学曲线遵循线性关系, 氧化增重迅速。氧化 10 h 后合金表面生成保护性表面氧化物, 增重速率减慢。氧化 200 h 后质量增加分别为 1.30, 1.18, 1.08 mg/cm²。0.45 N·mm 喷丸强度样品与未喷丸样品相比, 氧化增重由 5.32 mg/cm² 降到 1.08 mg/cm², 降低了 79.7%。由此可以看出, 喷丸处理可以显著增强 GH3535 合金抗氧化性能; 随着喷丸强度的增加, GH3535 合金抗氧化性能逐渐增强。

2.4 氧化后表面形貌分析

图 5 为不同喷丸强度 GH3535 合金在 900 °C 空气中氧化 200 h 后表面形貌。其中图 5a 为未喷丸样品, 氧化 200 h 后表面氧化膜出现大量剥落, 坩埚内沉积大量黑绿色氧化膜粉末。试样表面为疏松的氧化物颗粒, 覆盖一层针状氧化物, 并且呈网状分布。样品表面未出现平整致密氧化膜, 不能有效阻止 O 元素进入。由图 5b~5d 可以看出, 喷丸后样品表面均出现不同程度的“起皮”与弹丸撞击造成的“坑洞”。与未喷丸样品相比, 喷丸后样品整体呈黑绿色, 说明氧化物中含有大量 Cr 元素。氧化膜表面无明显剥落痕迹, 氧化物更倾向于沿着喷丸造成的缺陷方向生长。氧化产物由分布在基体的尖晶石氧化物 (图 5e) 与不同尺寸的球形颗粒氧化物 (图 5f) 组成, 这 2 种产物与合金基体连接紧密, 在氧化过程中能有效地阻止 O 元素向内扩散, 阻止氧化反应的进一步进行。

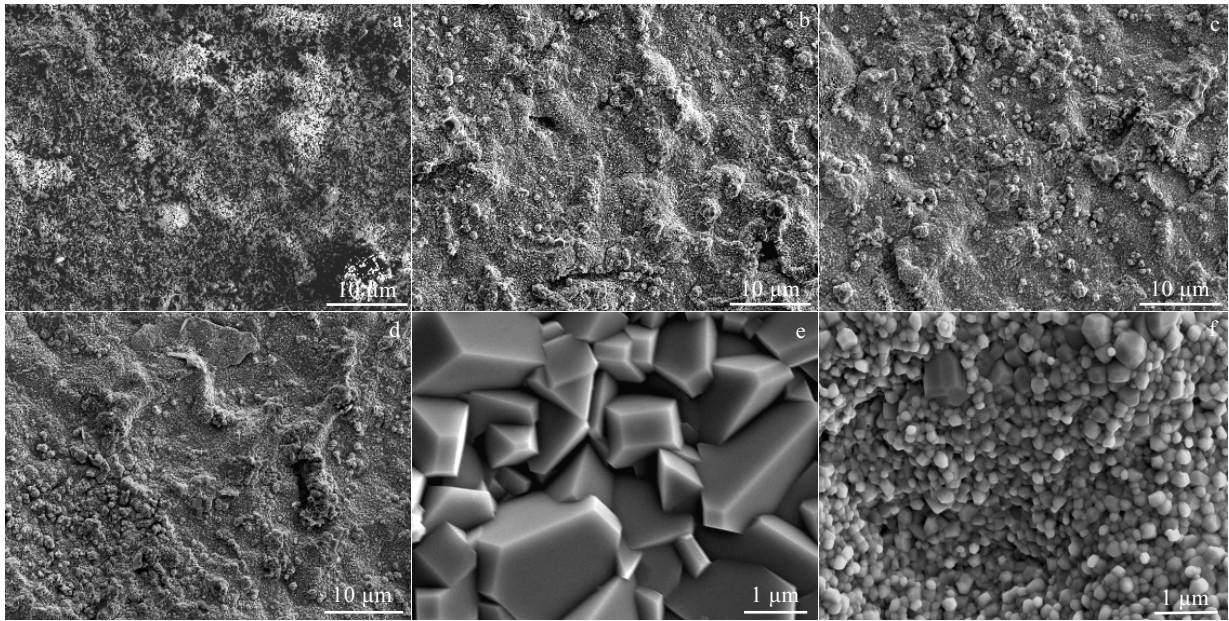


图 5 不同喷丸强度 GH3535 合金 900 °C 氧化 200 h 后表面氧化层 SEM 形貌

Fig.5 SEM images of GH3535 alloy with different shot peening strengths oxidized at 900 °C for 200 h: (a) no shot peening, (b) 0.27 N·mm, (c) 0.36 N·mm, (d) 0.45 N·mm, (e) spinel oxide, and (f) spherical oxide

为了进一步分析 2 种氧化物元素构成,对 2 种氧化物分别进行 EDS 能谱分析,结果如表 3 所示。2 种氧化物主要元素为 Cr, Ni 元素含量最少,其中球形颗粒氧化物比尖晶石氧化物的 Cr 元素浓度提高 82%。表明氧化 200 h 后喷丸样品表面 Cr 元素出现富集, Ni 元素氧化物生成受到抑制。由图 5b~5d 看出,随着喷丸强度的增加,球形颗粒氧化物的形成比例增加。在 0.45 N·mm 喷丸强度下,高浓度 Cr 元素氧化物比例最高,表明喷丸处理后更易生成保护性的 Cr 元素氧化物,从而达到提升合金抗氧化性能的目的。

2.5 氧化膜物相分析

利用掠入射 X 射线衍射技术 (GIXRD) 对不同喷丸强度的 GH3535 合金氧化膜的物相结构进行分析,掠入射角度 1°,扫描范围 10°~65°,结果如图 6 所示,合金物相组成列于表 4。对比分析可知,喷丸处理前后 GH3535 合金氧化膜物相变化较大。不同喷丸强度处理 GH3535 合金氧化产物的组成物相类似,主要由

表 3 0.45 N·mm 喷丸强度合金的 2 种氧化产物表面 EDS 能谱分析结果

Table 3 EDS results of two oxidation products of the alloy with 0.45 N·mm shot peening strength (wt/%)					
Oxidation product	Cr	O	C	Mn	Ni
Spherical oxide	35.5	31.5	13.7	12.5	6.8
Spinel oxide	19.5	24.8	16.4	29.4	9.8

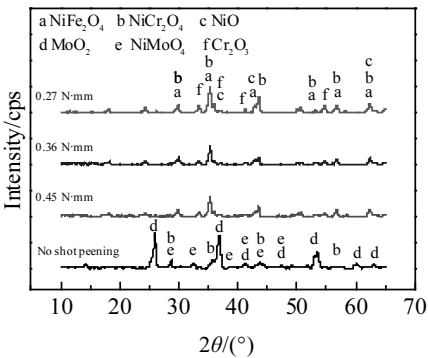


图 6 不同喷丸强度 GH3535 合金 900 °C 恒温氧化 200 h 后样品表面的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of GH3535 alloy with different shot peening strengths oxidized at 900 °C for 200 h in air

表 4 不同喷丸强度 GH3535 合金试样氧化膜的 XRD 相成分
Table 4 Phase composition of oxide films of the GH3535 alloy with different shot peening strengths identified by XRD

Shot peening strength/N·mm	Phase composition
No shot peening	NiCr ₂ O ₄ , NiMoO ₄ , MoO ₂
0.27	NiCr ₂ O ₄ , NiFe ₂ O ₄ , Cr ₂ O ₃ , NiO
0.36	NiCr ₂ O ₄ , NiFe ₂ O ₄ , Cr ₂ O ₃ , NiO
0.45	NiCr ₂ O ₄ , NiFe ₂ O ₄ , Cr ₂ O ₃ , NiO

NiCr_2O_4 , NiFe_2O_4 , Cr_2O_3 以及 NiO 组成; 未喷丸样品物相主要为 NiCr_2O_4 , MoO_2 , NiMoO_4 。未喷丸样品出现 MoO_2 氧化物峰的主要原因是氧化初期, 合金表面生成的 NiO 层无法阻止 O 元素向内扩散, O 元素与基体中的 Mo 元素结合生成 MoO_2 。随着氧化反应的进行, Mo 元素与 NiO 结合形成 NiMoO_4 相。而 Mo 的氧化物没有保护性能, 会加速合金的氧化。对未喷丸样品氧化 200 h 后剥落氧化膜进行 X 射线粉末衍射分析, 结果如图 7 所示, 主要物相为: NiO , NiCr_2O_4 , NiFe_2O_4 和 Cr_2O_3 。对于喷丸样品, NiO 虽然不具备良好的抗氧化性能, 但表面快速形成连续的尖晶石氧化层, 有效阻止 O 元素与基体的进一步反应。而 Cr_2O_3 内氧化层的形成起到了良好的抗氧化效果。

2.6 氧化膜截面形貌及元素分布

图 8 和图 9 分别显示了不同喷丸强度 GH3535 合金 900 °C 氧化 200 h 后横截面形态及元素分布。氧化后, 未喷丸样品 (图 8a) 氧化层最厚, 约为 12.8 μm 。外氧化层下有明显的内氧化区域。EDS 线扫描结果 (图 9a) 表明, 氧化膜富含 Mo 和 Cr , 推断氧化膜主要成分为 MoO_2 和 Cr_2O_3 。3 种喷丸强度的样品 (图 8b~8d) 氧化层厚度分别为 5.5, 5.3 和 5.2 μm , 明显低于未喷丸样品的氧化层厚度。3 种喷丸强度合金样品氧化层厚度相差不大, 但通过图 8b~8d 对比发现, 图 8b 和图 8c 在氧化膜内部均出现不同程度的剥落, 图 8d 中没有发现氧化膜剥落迹象。以上实验结果表明, 喷丸强度影响喷丸后 GH3535 合金抗氧化性能, 且喷丸强度越高, 合金抗氧化性能越好。喷丸样品 EDS 线扫描结果 (图 9b~9d) 显示, 氧化膜中主要元素为 Cr , 未喷丸样品中线扫描主要元素为 Mo , 表明喷丸处理使得 GH3535 合金氧化机制发生改变。根据 EDS 结果显示 (图 9b~9d),

Cr 元素在氧化膜中浓度远超合金基体。这证实了喷丸后合金产生塑性变形形成的位错及晶界有利于 Cr 元素的扩散, 这对合金的抗氧化性能是有利的。

为了获得更精确的元素分布结果, 利用电子探针对待测样品横截面进行微区元素分析。图 10 为 900 °C 氧化 200 h 后不同喷丸强度 GH3535 合金截面 EPMA 元素分布。图中 4 种合金元素分布趋势与 EDS 中的结果相似, 最外层为 Ni , Fe 元素的氧化物, 中间层 Cr 元素出现富集。在图 10j~10l, 10n~10p 中, 对于不同喷丸强度的 GH3535 合金, Ni , Fe 元素与基体出现明显的分层现象, 但没有出现内氧化情况。连续的 Ni 元素层下富含 Fe 元素, 对比 XRD 结果 (图 6), 可以确定氧化膜为 NiO 与 NiFe_2O_4 组成。未喷丸样品, Ni 元素与基体没有出现明显分界线 (图 10a), Ni 元素向内扩散分布 (图 10i), 这是内氧化反应的特征。而 Fe 元素与基体相比出现消耗 (图 10m), 意味着 Fe 元素的向外扩散。喷丸后样品 Cr 元素在表面的分布均比基体富集, 中间层 Cr 含量最高 (图 10f~10h), 喷丸强度 0.45 N/mm 样品 Cr 元素中间层富集现象更加明显。在未喷丸样品中, 样品氧化层中 Cr 元素分布不连续 (图 10e), 在氧化过程中并不能完全有效保护基体。 Mo 元素在最外层富集, 中间层 Mo 元素被消耗 (图 10q), 远低于基体含量。 Mo 元素与 O 元素结合生成 MoO_2 , 由于 MoO_2 不具备抗氧化性能, 在高温条件下继续与 O 元素反应生成 MoO_3 。 MoO_3 熔点为 801 °C 且在 900 °C 温度下存在挥发现象, 这是氧化膜出现多孔疏松现象的主要原因。

3 讨论

在高温条件下, GH3535 合金氧化过程表现为多种元素氧化反应的同时发生。由于合金中 Ni 元素含量远远高于其它元素, 在氧化初期, 合金表面优先形成 NiO 氧化层。 NiO 层并不具有保护性作用, 但由于 NiO 层的致密性, 可以阻止 O 元素的向内扩散。与此同时, 由于 Ni 元素的向外扩散导致 Cr , Mo 元素的富集, 形成 Cr_2O_3 , MoO_2 氧化物。因此氧化初期成型的氧化膜是以 NiO 为主, Cr_2O_3 , MoO_2 并存的混合氧化膜。随着合金表面 NiO 层的生长, 与 Cr_2O_3 发生固相反应形成 NiCr_2O_4 尖晶石岛。 NiO 与 NiCr_2O_4 的保护性比 Cr_2O_3 弱, 因此在形成连续致密的 Cr_2O_3 层之前形成了大量的含 Ni 氧化物, 这种现象被称为瞬态氧化。随着氧化反应的继续进行, 合金表面形成完整连续的氧化层。 O 元素与合金基体无法直接反应, 在这一阶段氧化反应的进行主要取决于原子在氧化层中的扩散速率, 被称之为“慢速氧化阶段”。从未喷丸样品氧化动力学曲

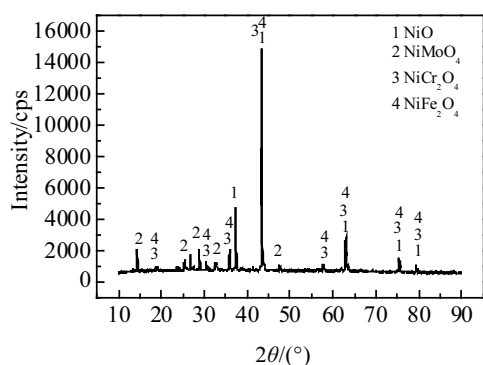


图 7 未喷丸 GH3535 合金 900 °C 恒温氧化 200 h 后剥落的氧化粉末的 XRD 图谱

Fig.7 XRD pattern of oxide film powder of GH3535 alloy with no shot peening oxidized at 900 °C for 200 h in air

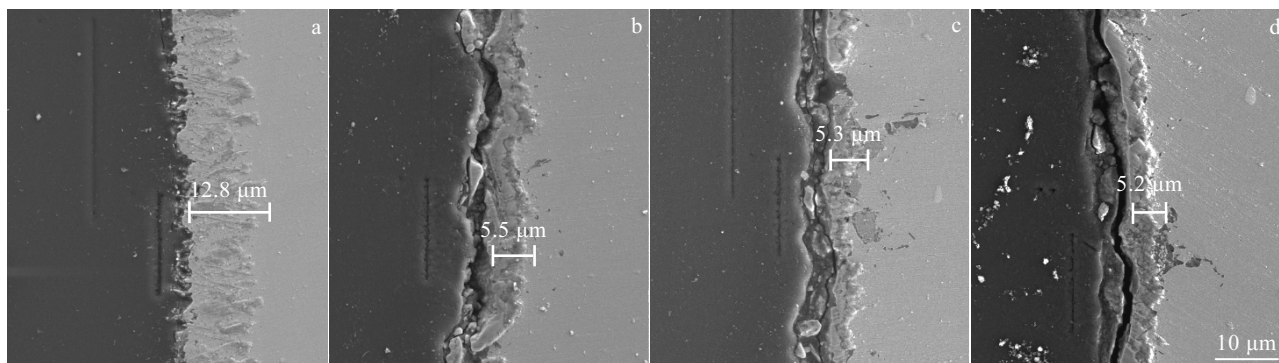


图 8 不同喷丸强度 GH3535 合金 900 °C 氧化 200 h 后截面形貌

Fig.8 SEM images of cross-section of the GH3535 alloy with different shot peening strengths oxidized at 900 °C for 200 h: (a) no shot peening, (b) 0.27 N·mm, (c) 0.36 N·mm, and (d) 0.45 N·mm

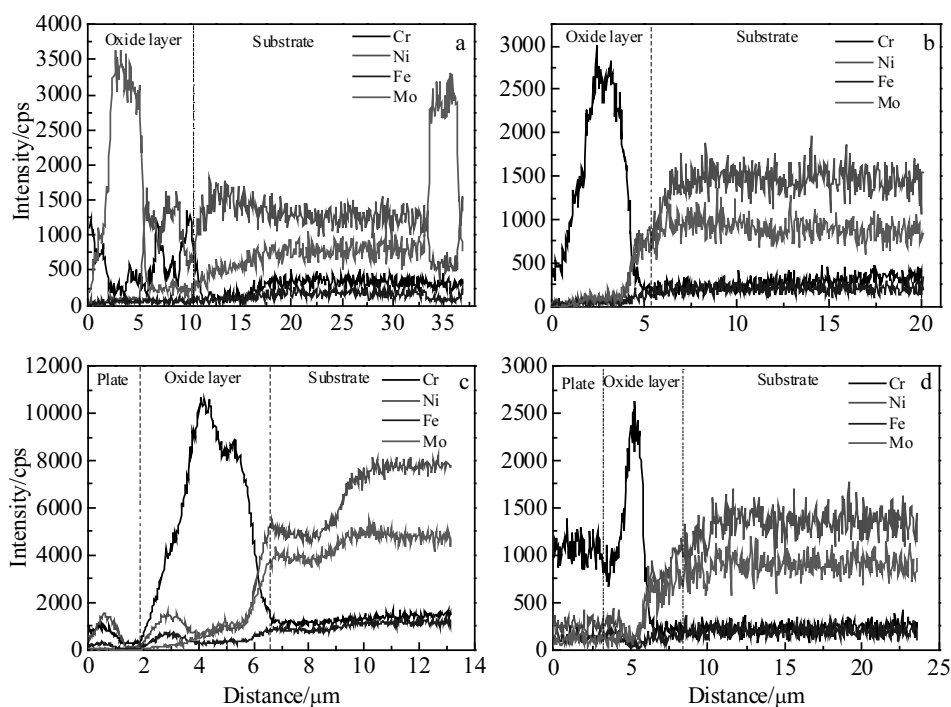


图 9 不同喷丸强度 GH3535 合金 900 °C 氧化 200 h 后 EDS 线扫描

Fig.9 EDS line scanning of GH3535 alloy with different shot peening strengths oxidized at 900 °C for 200 h: (a) no shot peening, (b) 0.27 N·mm, (c) 0.36 N·mm, and (d) 0.45 N·mm

线中能看见, 氧化速率未出现明显下降。说明在 900 °C 温度下, 合金表面没有形成连续致密的氧化层。在未喷丸样品氧化后的截面 SEM 图中 (图 8a) 出现嵌入式扩散氧化的形貌。在 XRD 图谱中最显著的特点是基体内部出现了 Mo 元素氧化物的衍射峰。结合 EDS 线扫描 (图 9) 及 EPMA 元素分布图 (图 10) 可以得出: Mo 元素在氧化膜外层富集, 中间层出现消

耗并且低于基体中 Mo 元素含量。同时基体中的抗氧化元素如 Cr 随着氧化层剥落而相对贫化, 进一步导致了 Mo 元素的氧化, 从而导致了合金氧化态势的恶化。

相比于未喷丸处理的 GH3535 合金样品, 喷丸后合金表面状态发生改变。一些学者认为表面改性后材料处于高堆垛层错能^[13]状态, 而处于高堆垛层错能的材料位错更易发生滑移, 导致晶粒细化。这一点从图

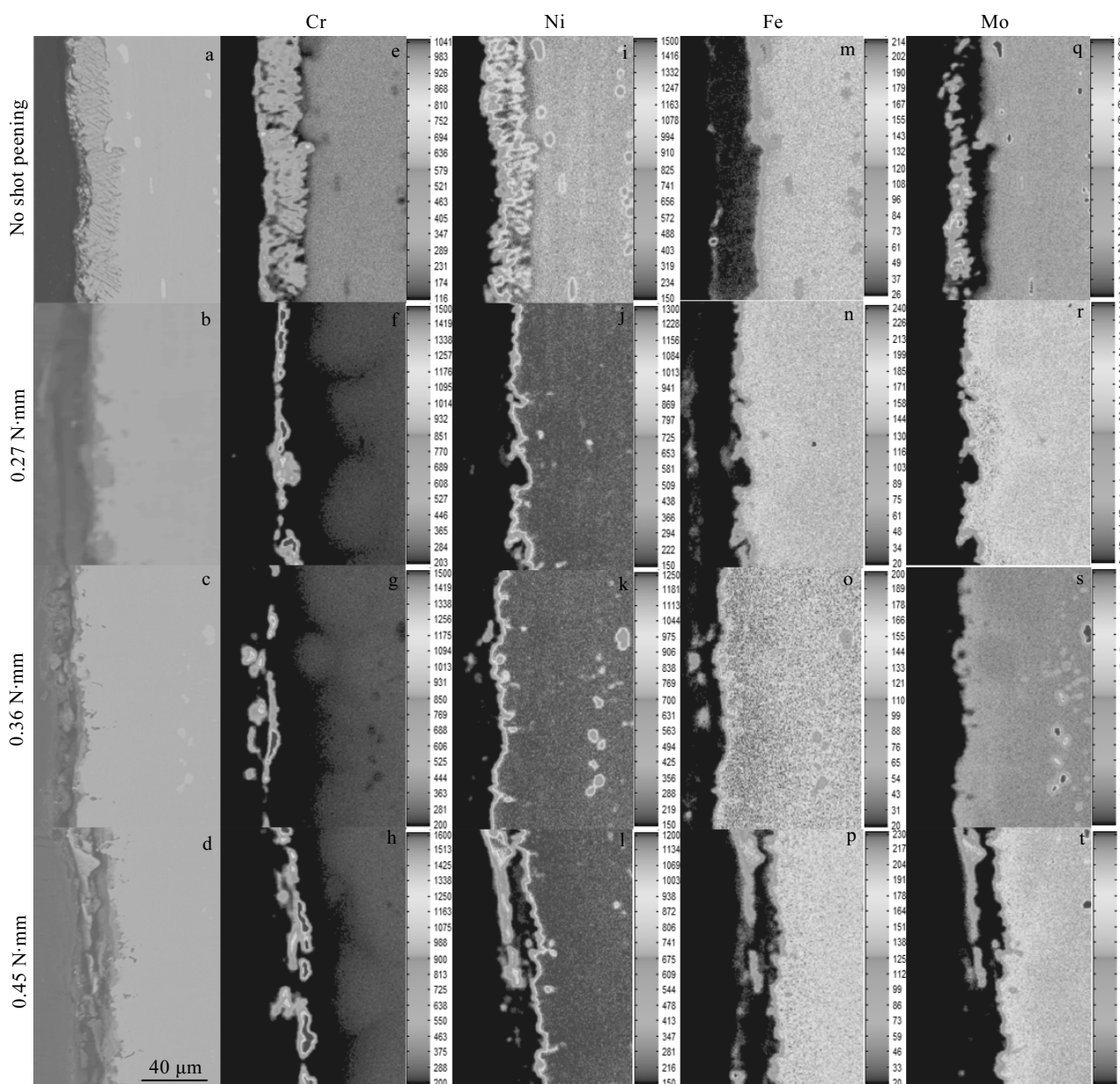


图 10 不同喷丸强度 GH3535 合金 900 °C 氧化 200 h 后横截面 EPMA 元素分布

Fig.10 EPMA spectra of the cross-sectional distribution of elements of GH3535 alloy with different shot peening strengths oxidized at 900 °C for 200 h

1 中可以验证, 喷丸后合金表层粗大的晶粒转变为亚晶和等轴晶。同时, 喷丸过程中, 高速弹丸持续撞击合金表面, 使得表面应变不断提高。当应变累积到一定程度, 滑移系被激活, 位错密度不断增加。由于位错间的相互作用形成位错缠结, 大晶粒被分成几个单元, 最终在表层形成“细晶层”。当材料晶粒细化, 内部晶粒增多, 复杂的晶界能有效减少 O 元素向内扩散, 提升材料抗氧化能力。

高密度位错组织与“细晶层”的引入使元素扩散机

制发生改变。晶界与位错等都可以作为 Cr 元素的快速通道, 加速 Cr 元素的扩散并形成富 Cr 氧化物^[14,15]。作者认为, 喷丸处理改变了瞬时氧化速率, 促进 Cr_2O_3 层的快速形成。除此之外, 喷丸处理导致合金表面形成较大的界面面积以及更低的扩散活化能, 都能有效地增强 Cr 向外扩散到合金表面形成保护层, 使得氧化物优先在外表面生长。该过程如图 11 所示, 在合金表层塑性变形区域的位错及晶界充当了 Cr 原子的快速扩散路径, 增加了 Cr 原子扩散通量, 并使得 Cr_2O_3 层更

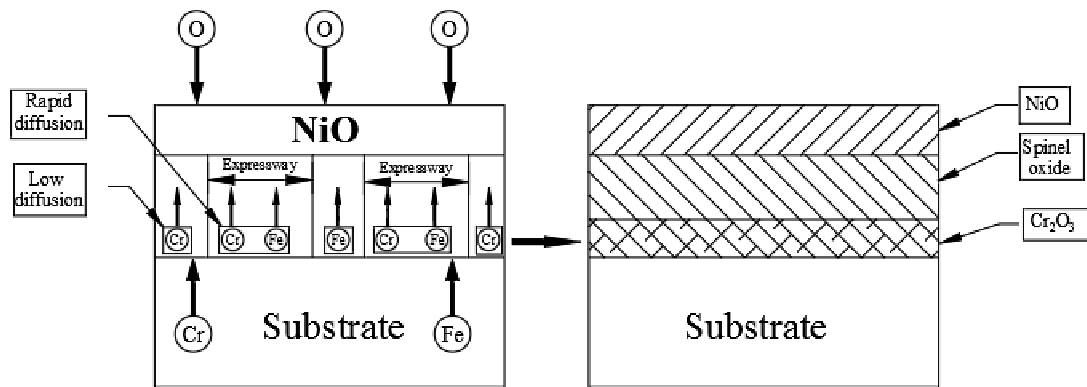


图 11 喷丸后 GH3535 合金恒温氧化模型

Fig.11 Isothermal oxidation model of GH3535 alloy after shot peening

快形成，缩短了瞬态氧化期。

这一点从 EDS (图 9) 及 EPMA (图 10) 结果可以得到佐证，喷丸后样品氧化层中 Cr 元素出现富集，形成 Cr_2O_3 为主的保护性氧化物，增强了合金的抗氧化性能。SEM 图中 (图 8b~8d) 氧化膜与基体的分界线平直清晰，合金氧化膜致密性良好。喷丸后样品氧化层无 Mo 元素 (图 10r~10s)，而且 XRD 图谱中也没有出现 Mo 元素氧化物衍射峰，主要是由于连续致密的 Cr_2O_3 层起到了重要的保护作用。

4 结 论

1) 喷丸处理改变了 GH3535 合金表面状态，并在合金表层形成一定深度的硬度影响区。喷丸强度为 $0.45 \text{ N}\cdot\text{mm}$ 时，表面硬度可以达到 5210 MPa ，硬化层深度约为 $160 \mu\text{m}$ 。喷丸后合金的表面硬度由晶粒、位错及残余应力场共同决定。

2) 不同喷丸强度的 GH3535 合金在 900°C 恒温氧化 200 h 的过程中，氧化速率逐渐降低。并且随着喷丸强度的增加，合金抗氧化性能增强，喷丸强度 $0.45 \text{ N}\cdot\text{mm}$ 样品与未喷丸样品相比，氧化增重降低了 79.7% 。

3) 在 900°C 条件下恒温氧化 200 h ，不同喷丸强度的 GH3535 氧化膜均出现分层现象。喷丸后合金最外层为 NiO 、 NiFe_2O_4 和 NiCr_2O_4 等复合氧化物，最里层为连续的 Cr_2O_3 层；未喷丸合金最外层为 NiCr_2O_4 、 NiMoO_4 等复合氧化物，中间为 MoO_2 内氧化层。喷丸后 GH3535 合金氧化层与基体间形成的连续致密 Cr_2O_3 层有效提高了合金的抗氧化性能。

4) 喷丸处理改变了 GH3535 合金氧化过程中的元素扩散机制。喷丸引入大量的位错及晶界，形成元素快速扩散通道，能有效提高氧化物中 Cr 离子的浓度和

Cr_2O_3 氧化膜的生成速度，增强了 GH3535 合金抗氧化性能。

参考文献 References

- [1] Huntley W R, Gnadt P A. *ORNL-TM-3863*[R]. Tennessee: Oak Ridge National Laboratory, 1973
- [2] Koger J W. *ORNL-TM-4189*[R]. Tennessee: Oak Ridge National Laboratory, 1972
- [3] Guo Weijie(郭伟杰), Li Jianshu(李建树), Lu Yanling(陆燕玲) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(3): 885
- [4] Fan Jinxin(范金鑫), Lu Yanling(陆燕玲), Li Zhijun(李志军) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(8): 1953
- [5] Liu Tao(刘涛), Dong Jiasheng(董加胜), Li Hui(李辉) et al. *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2014, 28(12): 895
- [6] Chen Minghui, Shen Mingli, Zhu Shenglong et al. *Corrosion Science*[J], 2013, 73: 331
- [7] Kováč H, Bozkurt Y B, Yetim A F et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 360: 78
- [8] Cruchley S, Taylor M, Evans H et al. *Proceeding for 12th International Symposium for Superalloys*[C]. Chichester: John Wiley & Sons, 2012
- [9] Cruchley S, Taylor M P, Ding R et al. *Corrosion Science*[J], 2015, 100: 242
- [10] Li Xingeng, He Jiawen. *Materials Letters*[J], 2006, 60(3): 339
- [11] Tan L, Ren X, Sridharan K et al. *Corrosion Science*[J], 2008, 50(7): 2040

- [12] Naraparaju R, Christ H J, Renner F U *et al. Oxidation of Metals*[J], 2011, 76(3-4): 233
- [13] Bandla D S, Verma P, Chattopadhyay K *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2018, 27(12): 6443
- [14] Barnard B R, Liaw P K, Buchanan R A *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(16-17): 3813
- [15] Fu Jiapeng, Zhou Qulan, Li Na *et al. Corrosion Science*[J], 2016, 104: 103

Effect of Shot Peening on Isothermal Oxidation Behavior of GH3535 Alloy at 900 °C

Wang Songlin^{1,2}, Zhang Jixiang¹, Lu Yanling², Fan Guangcheng², Dong Anping³, Zhou Xingtai²

(1. School of Mechatronics & Vehicle Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

(2. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

(3. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The isothermal oxidation behavior of GH3535 alloy before and after shot peening at 900 °C was investigated by using discontinuous increasing mass method. The results show that the mass gain of the samples of the 0.45 N·mm shot peening strength is decreased by 79.7% compared to that of the unshot sample at 900 °C. The main oxide products of unshot GH3535 alloy are NiCr₂O₄, MoO₂, NiMoO₄; While the surface oxide film products of GH3535 alloy is composed of NiO, NiFe₂O₄, Cr₂O₃ and NiCr₂O₄ after shot peening treatments. Plastic deformation appears on the surface of GH3535 alloy and results in grains refinement and dislocation density increase due to shot peening. The main reason for the increase of Cr atom diffusion flux is that the dislocations and grain boundaries of the plastic deformation zone of the alloy surface act as a fast diffusion path of Cr atoms, which promotes the diffusion of Cr to the surface to form Cr-rich oxides, makes the Cr₂O₃ layer more quickly form, and shortens the transient oxidation period.

Key words: shot peening; high temperature oxidation; GH3535 alloy; oxidation kinetics; oxide film

Corresponding author: Zhang Jixiang, Ph. D., School of Mechatronics & Vehicle Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, P. R. China, Tel: 0086-23-62651999, E-mail: jixiangzhang@163.com