文章编号：1004-0609(2008)01-0013-05

电脉冲沉积铝化物微晶涂层的高温腐蚀行为

马 静[1,3]，何业东[2]，王 俊[1]，孙宝德[1]

(1. 上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室，上海 200240；
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；
3. 河北科技大学 材料学院，石家庄 050054)

摘 要：采用自行设计的振动式电脉冲沉积装置在Q235钢表面沉积厚度达100 μm的铝化物微晶涂层，并研究涂层的高温腐蚀行为。采用振动式电脉冲沉积技术沉积涂层时，铝电极与工件瞬时接触放电，可以达到很高的温度，从而形成了铁铝金属间化合物涂层，而且涂层与基体为冶金结合；涂层冷却速度很快，由此获得微晶结构涂层；流动的氩气可有效地保护涂层的质量。将沉积铝化物微晶涂层的Q235钢分别在600 ℃空气中氧化200 h和600 ℃ 99.98% SO_2气氛中硫化50 h，然后进行SEM、EDS和XRD分析。结果表明，沉积铝化物微晶涂层后Q235钢的抗氧化和硫化性能均大幅度提高。

关键词：铝化物涂层；Q235钢；电脉冲沉积；微晶化涂层；高温腐蚀
中图分类号：TG 174.32 **文献标识码**：A

High temperature corrosion behavior of microcrystalline aluminide coatings by electro-pulse deposition

MA Jing[1,2], HE Ye-dong[2], WANG Jun[1], SUN Bao-de[1]

(1. State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;
2. Beijing Key Laboratory for Corrosion, Erosion and Surface Technology,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
3. School of material, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050054, China)

Abstracts: Vibrating electro-spark deposition equipment is developed to prepare metal coatings with high deposition efficiency. An Fe-Al intermetallic compound layer is formed by the high temperature plasma during the instant discharge between Al electrode and specimen. The coatings formed on Q235 steel possess microcrystalline structure, with a thickness about 100 μm. The micro-crystal line structure is achieved due to the high cooling rate during deposition. The quality of the coatings is enhanced by using Ar to protect samples from oxidation. The coatings are metallurgically bonded to the substrate without obvious interface. The samples with aluminide coatings for oxidation were put in air at 600 ℃ for 200 h, and those for sulfuration were put in flowing 99.98% SO_2 at 600℃ for 50 h, and then SEM, EDS and XRD analyses were performed to understand the oxidation and sulfuration mechanisms of the coatings. The results show that the high temperature oxidation and sulfuration resistance of samples with aluminide coatings are improved remarkably.

Key words: iron aluminide coating; Q235 steel; electro-pulse deposition; microcrystalline structure; high temperature corrosion

基金项目：教育部博士点基金资助项目(2000000815)；河北科技大学科研启动基金资助项目(QD200510)
收稿日期：2007-05-20；**修订日期**：2007-09-20
通讯作者：马 静，副教授；电话：021-62933163；E-mail: majingt@sjtu.edu.cn

电脉冲沉积技术(EPD，又称电火花沉积 ESD)是改善合金表面性能的一种处理技术[1−14]。它将电源存储的高能量电能在电极与金属母材间瞬间高频释放，使母材表面产生瞬间高温、高压微区；同时离子态的电极材料在微电场的作用下溶渗到基体，形成冶金结合；由于该工艺是瞬间的高温冷却过程，金属表面会因迅速淬火而生成细晶组织。该技术具有工艺简单，涂层结合力强，沉积涂层种类广泛的特点。

近年来该工艺常被用于提高合金的抗高温氧化性能[6−14]。何业东采用绝缘栅双极晶体管(IGBT)大功率电子开关斩波产生高频电脉冲，代替了传统的 RC 回路的张弛式脉冲电源，大大提高了其沉积效率。徐强等[7]采用串联电脉冲沉积技术在 18-8 不锈钢表面沉积的 Co-Cr 微晶涂层和 Y_2O_3 弥散 Co-Cr 微晶涂层显著提高了合金在 950 ℃空气中的抗高温氧化性能。李正伟[8]采用电火花沉积的方法在 Ti3Al-Nb 合金上沉积生成了 TiAl3 涂层，降低了合金在 800 和 900 ℃的氧化速率。黄祖芬等[10]在 20 号钢表面电脉冲沉积获得了 20 μm 厚的与基体冶金结合的铝化物和铝化物+弥散 Y_2O_3 复合微晶涂层，显著提高了其在 600 ℃空气中的抗氧化性能。庞红梅等[13]采用高频电脉冲沉积方法在 1Cr18Ni9Ti 不锈钢表面获得铝化物微晶涂层，1 000 ℃空气中氧化后氧化膜转化为以铝的氧化物为主，因此具有优异的抗高温氧化性能。

采用电脉冲沉积方法虽然可在合金表面获得抗氧化涂层，但形成的涂层仍然较薄，在工作环境恶劣的情况下，仍然不能满足实际的需求，因此如何采用简单的装置获得较厚的效率较高的涂层是电火花沉积的一个重要发展方向。在之前的工作中，作者采用自行设计的振动式电脉冲沉积装置在 Cr5Mo 合金上沉积了抗高温腐蚀性能优异的铝化物涂层[14−15]。本文作者采用同样的技术在 Q235 钢表面沉积铝化物涂层，研究其抗高温氧化和硫化的性能，并探讨其性能提高的机理。

1 实验

采用 Q235 作为研究材料，试样尺寸为 10 mm×10 mm×1 mm，表面经 600 号水砂纸打磨，在去离子水、酒精中超声波清洗吹干后进行铝化物沉积处理。

研究采用的振动式电脉冲沉积装置见文献[14]。当 50 Hz 的交流电通过电磁铁的线圈，产生交变的电磁力，周期性地吸引固定铝电极的铁板，使铝电极相对工件表面发生周期振动接触放电，放电产生高温等离子体，使铝电极融化并沉积到 Q235 表面形成涂层。接触放电处在氩气保护之下，可以避免基体金属和涂层的氧化。铝电极与 Q235 试样之间通过交流焊机和调压器施加 3 种 50 Hz 交流电压：17.5、22.5 和 30 V。将沉积铝化物涂层试样与空白试样测量表面积、称量质量后，置于石英坩埚中在 600 ℃空气中进行 200 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锅、坩锅的质量，将所得数据处理后可分别得到试样氧化增质和氧化膜剥落的动力学曲线。

同样，将沉积铝化物涂层试样与空白试样测量表面积、称量质量后置于石英坩埚中在 600 ℃流动的 99.98% SO_2 气氛中腐蚀 50 h，然后试样随炉升温或冷却，称量硫化前后试样和坩锅、坩锅的质量，从而得到两种试样的硫化增质及剥落量。

采用 SEM、EDS 和 XRD 分别观察氧化、硫化后表面形貌，分析表面成分和相结构。

2 结果与分析

图 1 所示为铝化物涂层表面和截面 SEM 形貌。由图可知，经振动式电脉冲沉积的铝化物涂层呈微晶结构，晶粒尺寸小于 1 μm，形成了厚度达 100 μm 的涂层，且涂层与基体间结合良好，无明显的界线。

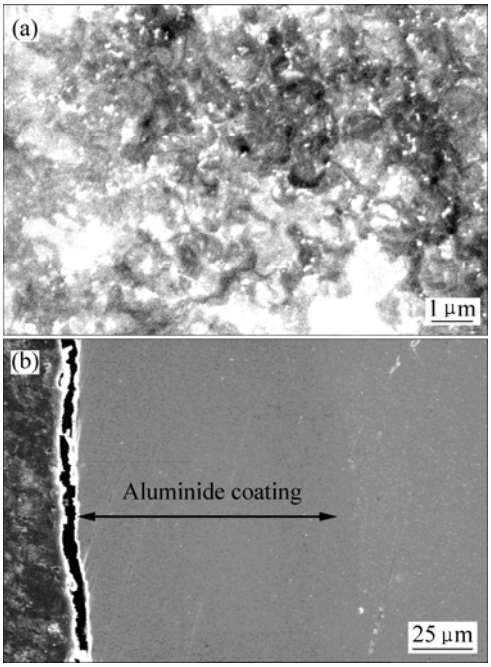

图 1 铝化物涂层的表面及截面形貌

Fig.1 SEM morphologies of aluminide coatings: (a) Surface morphology; (b) Cross-section morphology

图 2 所示为电脉冲沉积铝化物涂层对 Q235 钢 600 ℃氧化动力学的影响。经 200 h 循环氧化，Q235 试样的氧化增质和氧化膜剥落均呈直线上升趋势，不同电压下沉积铝化物涂层后 Q235 氧化增质和氧化膜剥落量均显著下降。经 200 h 氧化处理后，试样的氧化增质达到 15.2 mg/cm^2，而沉积铝化物涂层后试样的氧化增质降低至 2.5 mg/cm^2 (17.5 V)；电压较高(22.5 和 30 V)时，试样的氧化增质更低(0.5 mg/cm^2)，仅为未沉积处理试样的 3%。氧化膜剥落量和氧化增质具有相似的规律，沉积铝化物涂层(电压为 22.5 和 30 V)后，试样的氧化膜剥落量仅为未沉积处理试样的 0.3%。因此沉积铝化物处理(22.5 和 30 V)后，Q235 钢的抗高温氧化性能显著提高。图 3 所示为硫化实验的结果。在 600 ℃ SO_2 气氛中硫化 50 h 后，电脉冲沉积铝化物涂层的试样增质和剥落量分别为空白试样的 1/8 和 3/5。空白试样的氧化膜与基体分离开，但未剥落下来，而沉积铝化物涂层试样表面仍然完好，且有着明显的金属光泽，因此电脉冲沉积铝化物涂层使 Q235 的抗硫化性能得到了很好的改善。

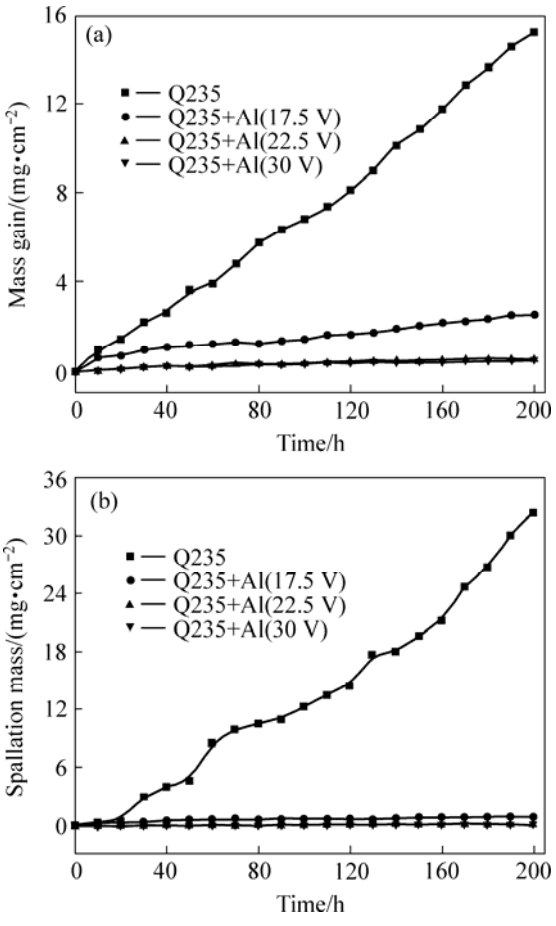

图 2　Q235 钢表面沉积铝化物涂层在 600 ℃氧化 200 h 的氧化动力学曲线

Fig.2　Oxidation kinetics curves of samples deposited with aluminide coating at 600 ℃ for 200 h under different voltages: (a) Mass gain vs time; (b) Oxide spallation vs time

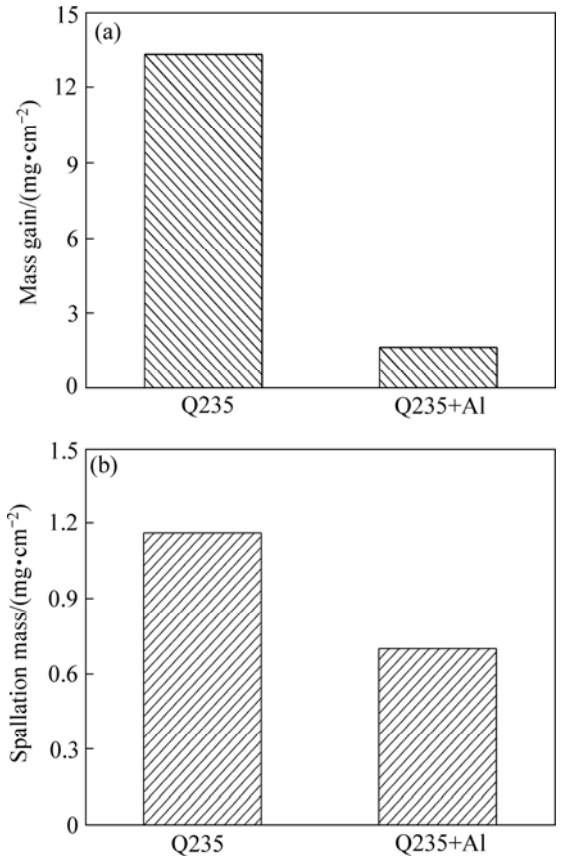

图 3　沉积铝化物涂层与未处理试样的硫化结果

Fig.3　Sulfuration results of samples with and without aluminide coatings at 600 ℃for 50 h in SO_2: (a) Mass gain; (b) Spallation mass

图 4 所示是沉积铝化物涂层在 600 ℃氧化及硫化后的表面、截面 SEM 形貌。沉积铝化物涂层的试样氧化后表面仍然致密，硫化后表面晶粒细小(小于 1 μm)，呈胞状紧密排列，均无剥落的痕迹。而未沉积处理试样硫化后，表面十分不平，凹处为硫化膜剥落后的区域，而且在整个表面均存在着很多微裂纹。由此可见，Q235 钢经沉积铝化物处理后其抗氧化和硫化性能得到了显著提高。

EDS 分析结果表明：未沉积处理试样硫化后氧化膜主要为 O、S、Fe，而沉积铝化物处理后试样表面成分主要为 Fe、Al、O 和少量的 S，而且 Al 含量高达 34.8%，远高于发生选择氧化所需的临界 Al 含量，因此有效地保护了基体。图 5 所示为铝化物涂层氧化及硫化后的 XRD 谱。沉积铝化物涂层试样表面经氧化

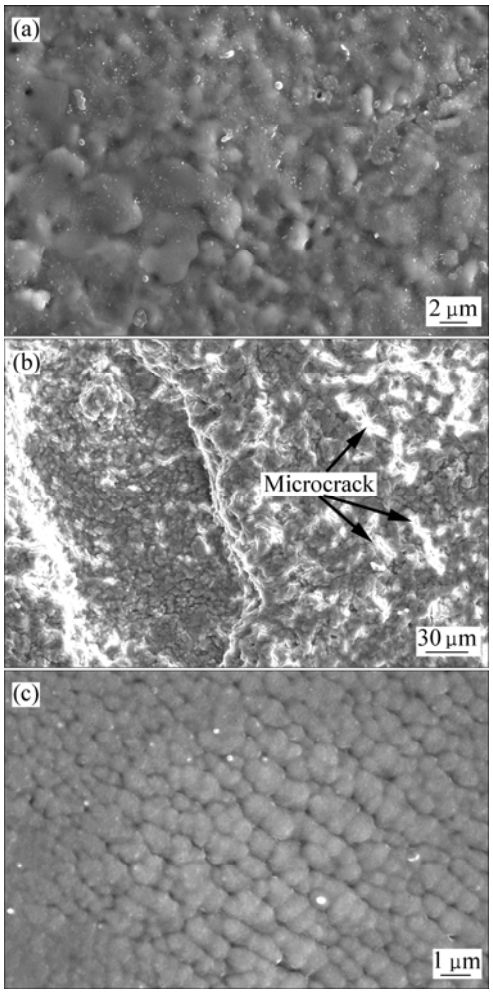

图 4 经氧化和硫化后试样表面的 SEM 形貌

Fig.4 SEM surface morphologies of samples after oxidation and sulfuration at 600 ℃: (a) Aluminide coatings after oxidation; (b) Untreated alloy after sulfuration; (c) Aluminide coatings after sulfuration

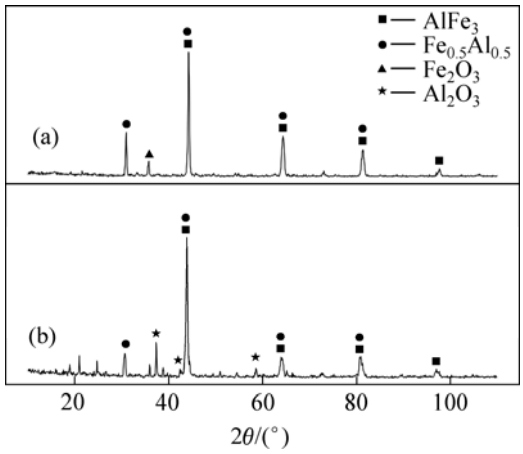

图 5 铝化物涂层试样经氧化及硫化后表面的 XRD 谱

Fig.5 XRD patterns of samples after oxidation and sulfuration at 600 ℃: (a) Coated+oxidized; (b) Coated+ sulfurized

和硫化后主要为 Fe_3Al 和 FeAl，说明合金表面生成了铁铝金属间化合物，因而抗氧化性能优异，沉积涂层避免了灾难性硫化的发生。

沉积的铝化物涂层具有优异的抗高温腐蚀性能，其原因可归纳如下：

1) Al 电极在振动电脉冲沉积的过程中与基体发生了合金化，在 Q235 钢表面生成了一层 Fe-Al 金属间化合物层，由于铝化物涂层 Al 含量很高，在随后的氧化和硫化过程中生成了富 Al 的氧化膜。因此 Q235 钢的抗高温氧化和硫化性能大大提高；

2) 电脉冲沉积过程中可产生极大的冷却速度，使沉积的铝化物涂层为微晶结构。由 WAGNER 的氧化理论[15−16]，表面微晶化可有效地促进合金中溶质元素向外扩散，降低发生选择氧化所需的临界含量；而且微晶结构在涂层表面提供更多的晶界，提高了氧化膜的钉扎作用，提高的氧化膜的抗剥落性能；

3) 经过 3 次沉积，铝化物涂层可厚达 100 μm，为生成保护性氧化膜提供足够的 Al 源，而且涂层和基体结合良好，为冶金结合。

因此经电脉冲沉积铝化物涂层后 Q235 钢具有优异的抗高温腐蚀性能。振动式电脉冲沉积方法简单，沉积效率高，不需专门的电源，因此具有很大的应用前景。

3 结论

1) 采用自行设计的振动式电脉冲沉积装置在 Q235 钢表面制备了厚度达 100 μm 的铝化物微晶涂层。

2) 铝化物涂层对 Q235 钢起到了很好的保护作用，铝化物在氧化和硫化时形成富铝氧化膜，其微晶结构降低了发生选择氧化所需的临界含量，铝化物厚度提供了足够的铝源，而且涂层与基体为冶金结合，因此铝化物涂层的抗高温腐蚀性能显著提高。

REFERENCES

[1] STEIN H U. Science and technology of surface coating[M]. London and New York: Academic Press, 1974: 129.

[2] JOHNSON R N. Electro-spark deposited coatings for high temperature wear and corrosion applications[C]// Dahotre N B, Hampikian J M, Strigilich J J. Elevated Temperature Coating: Science and Technology I. Pennsylvania: The Minerals, Metals & Materials Society, 1999: 265−277.

[3] FRANGINI S, MASCI A. Intermetallic FeAl based coatings

deposited by the electrospark technique: corrosion behavior in molten (Li+K) carbonate[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 18: 31−39.

[4] LEVASHOV E A, KHARLAMOV E I, KUDRYASHOV A E, ROGACHEV A S, OHYANAGI M, KOIZUMI M, HOSOMI S. About the method of thermoreactive electrospark surface strengthening[J]. Journal of Materials Synthesis and Processing, 1999, 7(1): 23−33.

[5] LEVASHOV E A, MALOCHKIN O V, KUDRYASHOV A E, SUCHENTRUNK R, GAMMEL F. Effect of nanosized powders on the structure and properties of electrospark alloyed coatings[J]. Journal of Materials Synthesis and Processing, 2001, 9(4): 199−206.

[6] LI Zheng-wei, GAO Wei, KWOK P M, LI Se-an, HE Ye-dong. Electro-spark deposition coatings for high temperature oxidation resistance[J]. High Temperature Materials and Processes, 2000,19: 443.

[7] XU Qiang, HE Ye-dong, QI Hui-bin, WANG De-ren, LI Zheng-wei, GAO Wei. Oxidation behavior of micro- and nano-crystalline coatings deposited by series double-pole electro-pulse discharge[J]. Materials Letters, 2002, 56: 85−92.

[8] LI Zheng-wei, GAO Wei, YOSHIHARA M, HE Ye-dong. Improving oxidation resistance of Ti_3Al and TiAl intermetallic compounds with electro-spark deposit coatings[J]. Mater Sci Eng A, 2003, 347: 243−252.

[9] LI Zheng-wei, GAO Wei, HE Ye-dong. Protection of a Ti_3Al-Nb alloy by electro-spark deposition coating[J]. Scripta Materialla, 2001, 45: 1099−1105.

[10] 黄祖芬, 何业东, 王德仁, 雷林海, 吴 浩. 电脉冲沉积铝化物及铝化物- Y_2O_3涂层[J]. 中国稀土学报, 2001, 19(2): 150−153.
HUANG Zu-feng, HE Ye-dong, WANG De-ren, QI Hui-bin, LEI Lin-hai, WU Hao. Aluminizing and aluminizing-Y_2O_3 coatings deposited by pulse spark[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2001, 19(2): 150−153.

[11] HE Ye-dong, PANG Hong-mei, QI Hui-bin, WANG De-ren, LI Zheng-wei, GAO Wei. Micro-crystalline Fe-Cr-Ni-Al-Y_2O_3 ODS alloy coatings produced by high frequency electric-spark deposition[J]. Mater Sci Eng A, 2002, 334: 179−186.

[12] 庞洪梅, 齐慧滨, 何业东, 王德仁, 李正伟. 高频脉冲沉积微晶Ni-20Cr-Y_2O_3 ODS合金涂层[J]. 中国科学(B辑), 2000, 30(5): 467−472.
PANG Hong-mei, QI Hui-bin, HE Ye-dong, WANG De-ren, LI Zheng-wei. High frequency electropulse deposition of micro-crystallized MGH754 ODS alloy coating[J]. Science in China (Series B), 2000, 30(5): 467−472.

[13] 庞洪梅, 何业东, 齐慧滨, 王德仁. 高频电脉冲沉积铝化物微晶涂层的氧化行为[J]. 金属学报, 2000, 9: 975−978.
PANG Hong-mei, HE Ye-dong, QI Hui-bin, WANG De-ren. Oxidation behavior of aluminide micro-crystalline coatings produced by high-frequency electro-spark deposition[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 9: 975−978.

[14] MA Jing, HE Ye-dong, WANG De-ren, GAO Wei. Micro-crystalline aluminide coating deposited on Fe-5Cr-Mo-steel by vibrating electro-pulse discharge[J]. High Temperature Material and Processes, 2004, 23(1): 43−50.

[15] WAGNER C. Formation of composite scales consisting of oxidation of different metals[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1956, 11: 627−633.

[16] WAGNER C. Reaktionstypen bei der oxydation von legierungen[J]. Z Elektrochem, 1959, 63: 772−782.

(编辑　何学锋)