

CLAM 钢表面 Fe-Al/Al₂O₃ 涂层的制备及其耐腐蚀性能研究

邵宗明^{1,2}, 杨浩³, 柳伟平¹, 郑明杰^{1,2*}

(1. 中国科学院合肥物质科学研究院核能安全技术研究所, 安徽 合肥 230031;
2. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026; 3. 季华实验室, 广东 佛山 528200)

摘要:采用热浸镀及热扩散工艺在中国低活化马氏体钢 (CLAM) 表面制备出一层 FeAl 合金层, 通过氧化处理成功地在 CLAM 表面制备出一层致密的氧化涂层。利用高分辨透射电镜分析了表面生长的氧化层为单一的氧化铝涂层。利用场发射扫描电镜 (FESEM) 及能量散射谱仪 (EDS) 分析了不同氧化工艺对于涂层结构及组成的影响。通过电化学阻抗谱测试分析不同氧化条件下制备的样品的耐腐蚀性能。结果表明, 750℃ 下氧化 4 h 制备的涂层耐腐蚀性能最佳, 其极化电阻值为 8 059.54 Ω·cm², 有效孔隙率为 0.142 87。

关键词: CLAM; Al₂O₃; 热浸铝; 耐腐蚀涂层; 阻氚涂层

中图分类号: TB37

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)08-0149-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.08.029

Preparation of Fe-Al/Al₂O₃ coating on CLAM steel surface and study on its corrosion resistance

SHAO Zong-ming^{1,2}, YANG Hao³, LIU Wei-ping¹, ZHENG Ming-jie^{1,2*}

(1. Institute of Nuclear Energy Safety Technology, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 3. Jihua Laboratory, Foshan 528200, China)

Abstract: A Fe-Al alloy topcoat is prepared on the surface of China Low Activation Martensitic (CLAM) steel through a hot-dipping aluminizing method and a thermal diffusion process. Subsequently, a dense oxide coating is successfully formed on the surface of CALM by oxidation treatment. It is indicated through high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) that the oxide layer grown on the surface of CALM is pure Al₂O₃. The effects of different oxidation processes on the structure and composition of the coating are characterized by means of field emission scanning electron microscopy (FESEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The corrosion resistance of the samples prepared under different oxidation conditions is analyzed by means of electrochemical impedance spectroscopy test. Results show that the coating prepared by oxidation at 750℃ for 4 h has the best corrosion resistance, with a highest polarization resistance of 8 059.54 Ω·cm² and a lower effective porosity of 0.142 87.

Key words: CLAM; Al₂O₃; hot-dipping aluminizing; anti-corrosion coating; tritium barrier coating

铝化涂层因具有优异的抗氧化性能被广泛的应用于电力工业、石油化工工业、能源转换系统以及海洋防腐领域^[1]。并且,在聚变堆领域,铝化涂层同样具有优异的阻氚能力^[2-3]。目前,铝化涂层的制备方法主要有包埋、电镀、热浸镀等。其中热浸镀作为常用表面防腐涂层制备技术,适用于复杂工件表面涂层制备^[4]。但目前使用该法制备得到的 FeAl/Al₂O₃ 梯度涂层普遍存在孔洞、裂纹、致密性差等问题,致使涂层耐腐性能表现较差^[5-6]。

Fe-Al 合金在氧化过程中会发生选择性氧化,形成一层致密的氧化膜,使其具有良好的耐腐蚀能力^[7-8]。不同 Al 质量分数的 Fe-Al 合金的表面生

长出致密氧化膜的能力不同,表现出不同的抗氧化能力。一般来说,Al 质量分数越高,越有利于形成致密的 Al₂O₃ 膜。但 Razieh-Khoshal 研究发现由于 Fe-Al 合金可以快速为表面氧化层的生长提供 Al, Fe-Al 合金在空气环境中的抗氧化性比 Fe₂Al₃ 合金更强,其表面生长的氧化膜更加致密^[9]。氧化工艺同样影响 Fe-Al 合金表面氧化层组成及耐腐蚀性能。李亚敏等^[10]发现 Fe₃Al 合金在 700℃ 下氧化后,其表面氧化膜结构平整,由 FeAl₂O₄、Cr₂O₃ 以及少量 Al₂O₃ 组成。而当温度升高到 850、1 000℃ 时,氧化膜中出现了 Fe₂O₃。此外,严靖钰等^[11]利用 Zn/ZnO 粉堆来控制氧压,发现在低氧分压下氧化

收稿日期: 2022-10-08; 修回日期: 2023-06-05

基金项目: 国家磁约束核聚变能发展研究专项 (2018YFE0313400); 广东省基础与应用基础研究基金联合基金-青年基金项目 (2020A1515110713)

作者简介: 邵宗明 (1994-), 男, 博士研究生, 研究方向为阻氚涂层, szmoak@sina.cn; 郑明杰 (1981-), 女, 博士, 研究员, 研究方向为先进反应堆材料设计与服役评价研究, 通讯联系人, mingjie.zheng@inest.cas.cn。

初期 Fe-Al-Cr 合金表面生成的氧化膜主要由 ZnM_2O_4 及一些细小 M_2O_3 颗粒组成;而当氧化时间延长至 5 h 后,表面氧化膜组成转变为单一的 Al_2O_3 。对于基底表面 Fe-Al 合金层来说,长时间的氧化过程使得 Fe-Al 层中 Al 质量分数降低也会影响表面氧化膜的生长。故为了获得表面致密的耐腐蚀涂层,需要详细研究氧化工艺对 Fe-Al 合金研究层表面氧化层生长的影响。

笔者利用热浸镀铝以及机械抛光方法相结合,在中国低活化马氏体钢 (CLAM) 基底上制备了一层低缺陷的 FeAl 合金层。通过后续的氧化处理在其表面成功制备出一层致密的氧化层。并研究氧化温度以及氧化时间对于涂层的结构及耐腐蚀性能的影响。

1 实验方法

1.1 热浸镀层制备

采用纯铁以及 CLAM 为基底,其化学组成见文献[12-13]。热浸实验前,用线切割将基底加工为圆片试样 (Φ 12 mm×1 mm)。用 1 mol/L NaOH 溶液超声 30 min 去除表面油污。随后,将圆片试样置于 4% HCl 中浸泡 10 min,待酸洗结束,将试样置于 1 mol/L CrO_3 溶液中钝化处理 5 min,后取出干燥、待用。

用井式炉将纯 Al 颗粒 (>99.99%) 加热至 720℃ 并保温 2 h。熔 Al 过程中,加入覆盖剂 (47.23% KCl、47.25% NaCl 和 5.5% KF) 避免 Al 液被氧化,同时清洁表层熔渣。待炉内温度稳定后,将圆片试样快速浸入 Al 液中,待热浸结束后 (热浸时间为 10 s),匀速将试样拉出 Al 液。

1.2 FeAl 合金层制备

用机械抛光法将镀铝后样品表面残留的 Al 层抛除,获得 Fe_2Al_5 合金层。随后,将其置于 700℃ 下热处理 8 h,使 Fe_2Al_5 相完全转化为 FeAl 相。

1.3 氧化涂层制备

为研究不同氧化工艺对于涂层结构以及耐腐蚀性能的影响,将表面含有 FeAl 合金层的样品置于不同温度 (650、750、850℃) 下氧化不同时间 (1、4、12、48 h)。

1.4 物相分析表征

利用 ZESIS Σ 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 在 20 kV 下分析氧化前后样品的微观形貌,并利用能量散射谱仪 (EDS) 表征样品中的元素质量分数及分布。利用 FEI Talos F200X G 高分辨

透射电子显微镜 (HRTEM) 及 EDS 探头在 200 kV 下分析氧化层的相结构以及元素分布。

1.5 电化学性能表征

采用三电极体系,以制备的样品为工作电极 (Φ 12 mm×1 mm),铂电极为对电极 (2 cm×2 cm),Ag/AgCl 电极 (KCl 饱和) 为参比电极,以 0.2 mol/L NaCl 溶液为电解液。其中 0.2 mol/L NaCl 溶液已广泛用于研究纳米级涂层耐腐蚀性能测试^[14-15]。考虑到自氧化生长氧化物涂层厚度较薄 (100~400 nm),并且采用该测试方案便于使用相似等效模型拟合,故选择 0.2 mol/L NaCl 溶液为电解液。利用武汉科斯特 CS studio5 电化学工作站,采用电化学阻抗谱测试 (EIS) 分析不同氧化工艺下制备的样品的耐腐蚀性能。典型的 EIS 测试条件为:振幅为 10 mV,频率范围为 $10^{-1} \sim 10^5$ Hz^[16]。利用 ZView 软件拟合数据。并利用测试结果中的极化电阻值计算不同氧化条件下制得的涂层有效孔隙率^[17]:

$$P = R_{\text{bare}}/R_{\text{coated}} \quad (1)$$

式中: P 为涂层的有效孔隙率; R_{bare} 为 CLAM 的总电荷转移电阻 ($R_s + R_{\text{pore}} + R_{\text{int}}$); R_{coated} 为不同氧化条件下制备的涂层的总电荷转移电阻。

2 结果与分析

2.1 氧化涂层的制备

样品表面形貌图如图 1 所示。由图 1(a)可知,热浸镀样品表面 Al 层被抛光后,暴露出的 Fe_2Al_5 层中还分布着一些富 Cr、Fe 颗粒。这是由于 Fe_2Al_5 生长过程中不平整的反应界面以及基底中 Cr 的存在降低了 α -Fe 中的 Al 的活度系数,阻碍了 Fe_2Al_5

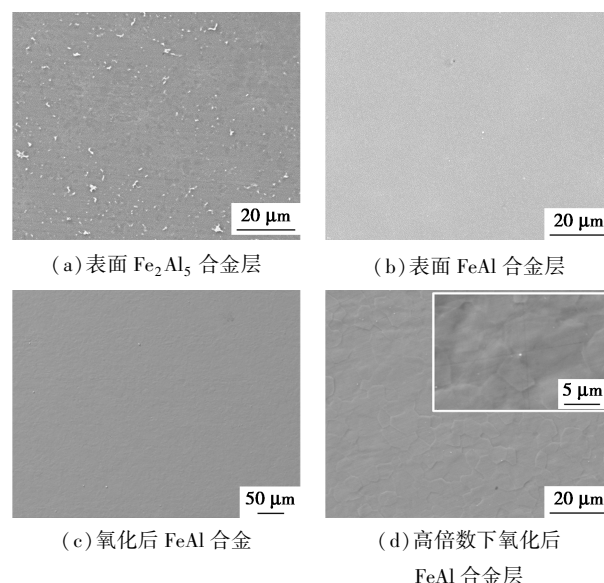


图 1 样品表面形貌图

的生长^[18-21]。由图 1(b)可知,为获得具有更高抗氧化能力的 Fe-Al 合金层,将含有 Fe₂Al₃ 合金层样品置于 700℃ 下热处理 8 h,得到的 Fe-Al 合金层表面平整、无明显缺陷。由图 1(c)中可以看出,750℃ 下热处理 4 h 后,样品表面依旧保持平整,且没有出现孔洞和裂纹等缺陷。由图 1(d)中可以看出,样品氧化后表面出现了鳞片状生长层。并且通过图 1(d)中插图可以看出,该法制备出的氧化层表面光滑、结构致密。

Fe-Al 合金层表面氧化层的 HRTEM 分析数据如图 2 所示。由图 2(a)中可以看出,氧化后的样品表面氧化层厚度约为 150 nm,且氧化层与合金层结合紧密,没有出现明显的孔洞。氧化层中出现的明显衬度改变区域为聚焦离子束法(FIB)制备透射样品过程中 Ga 离子束切割过程引入的缺陷。从图 2(b)中可以看出,氧化层的选区电子衍射(SAED)表现为多晶环,说明 FeAl 合金层表面自氧化生长的氧化层为多晶氧化物。且衍射环可以标定为 γ -Al₂O₃。虽然 Fe-Al 合金中 Cr 元素的存在会降低 α -Al₂O₃ 的形成能,使其可以在低温下形成^[22-23]。但是由于反应温度较低且时间较短,使得 Al₂O₃ 主要还是以 γ 相存在。研究表明,在低温下生长的 γ -Al₂O₃ 同样具有良好的耐腐蚀性能^[8]。从图 2(d)中可以看出,氧化层的高角度环形暗场像(HAADF)以及元素面分布图显示氧化层主要含有 Al、O 元素,其原子质量分数分别为 43.58%、53.00%,而

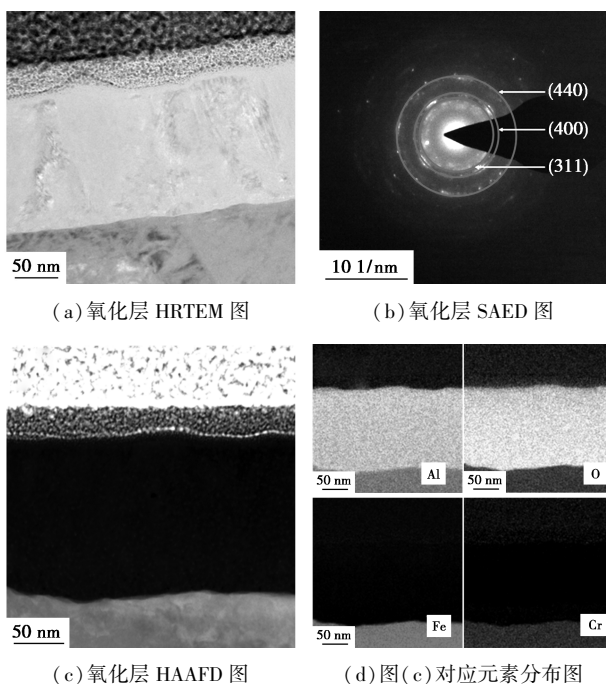


图 2 FeAl 合金层表面氧化层 HRTEM 分析

Cr、Fe 等元素质量分数仅分别为 0.05%、0.94%。说明 Fe-Al 表面生长的氧化膜为单一的 Al₂O₃。虽然由于 Fe-Al 表面中 Fe 质量分数较高,且空气中氧元素充足,远大于 Fe、Al 氧化所需氧分压,即空气气氛下 Fe、Al 元素都会发生氧化。但是 O-Al 间的亲和能(-32.969 5 eV)大于 O-Fe 间亲和能(-32.008 1 eV),即 Al 元素优先与 O 结合生成 Al₂O₃^[24]。故 Fe-Al 合金氧化反应初期,铝的氧化物以及铁的氧化物会同时生成。由于铝的氧化物相较于铁的氧化物具有更低的 Gibbs 形成能,故随着氧化反应的发生,生成的铁氧化物最终会与 Al 反应并形成 Al₂O₃ 层^[7]。

2.2 氧化温度对氧化层生长影响

为了探究氧化温度对 Fe-Al 合金层表面氧化层生长的影响,研究了 650℃ 以及 850℃ 下氧化 4 h 的样品表面形貌及组成,结果如图 3、图 4 所示。从图 3(a)中可以看出,当氧化温度下降到 650℃,氧化后的样品表面平整,与图 1(d)中 750℃ 下氧化样品表面相似。从图 3(b)中可以看出,氧化后表面元素分布均匀,且 Fe、Al、Cr、O 元素质量分数分别为 52.9%、29.7%、4.9%、12.5%。从图 3(c)中可以看出,不同于 750℃ 下氧化样品所具备的光滑表面,在 650℃ 下氧化的样品表面出现了大量的颗粒。从图 3(d)可知,颗粒与底部元素质量分数相近,仅 Al 和 O 元素质量分数略微上升,说明表面生成的颗粒为 Al₂O₃ 颗粒。依据薄膜的 Volmer-Weber 生长模式,随着氧化时间的延长,这些新生成的 Al₂O₃ 颗粒继续生长并接触,最终形成结构致密的氧化层^[25]。

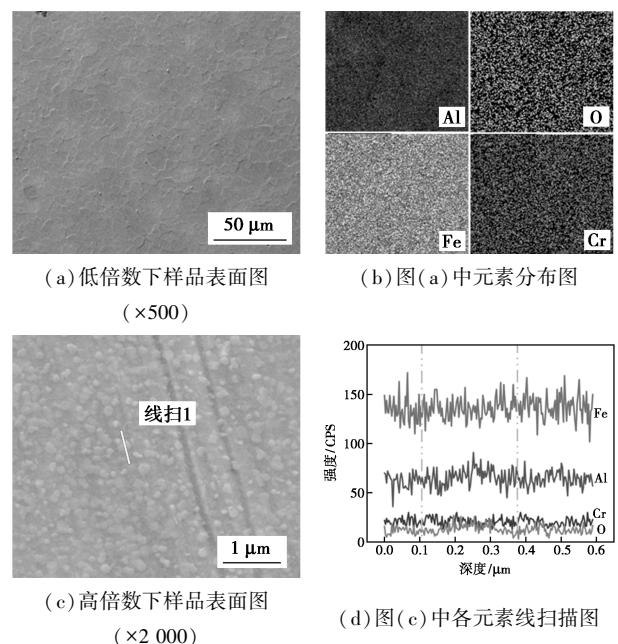


图 3 650℃ 下氧化 4 h 样品表面形貌及元素分布图

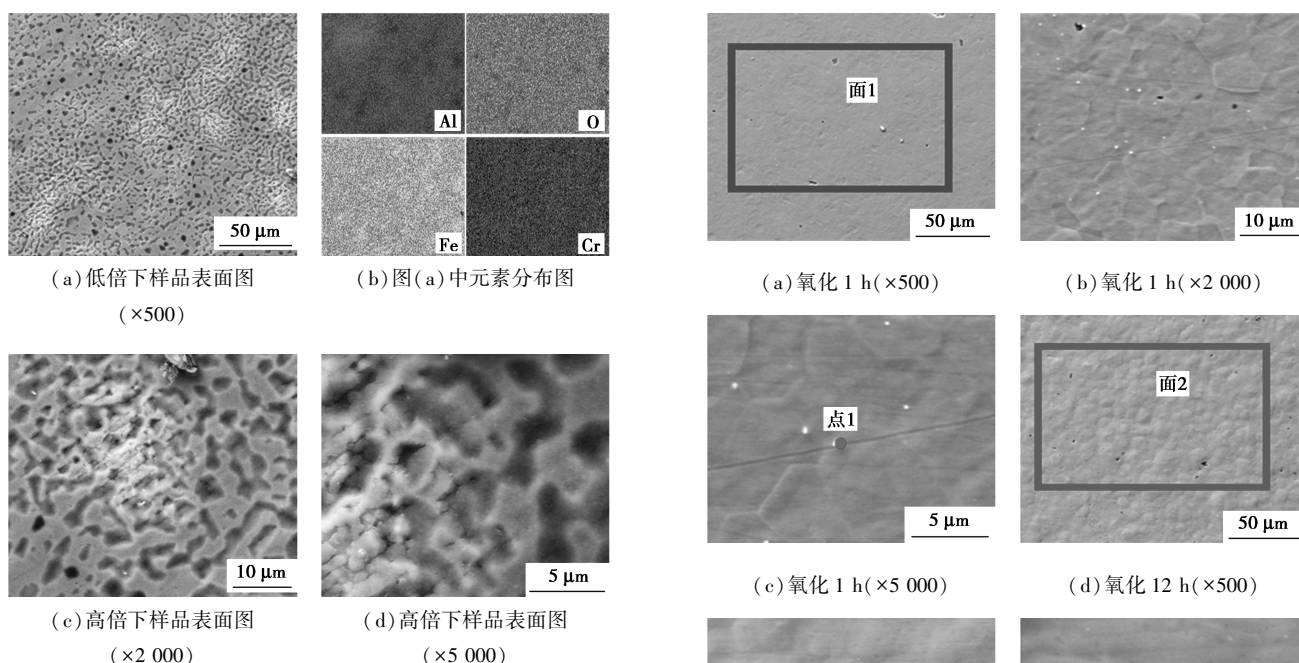


图 4 850℃ 下氧化 4 h 样品表面形貌及元素分布图

当氧化温度升高至 850℃ 时,样品表面出现了明显的变化。从图 4(a)中可以看出,氧化层与基底间产生大量孔洞。同时,不同区域显示出不同的衬度,暗示着该温度下氧化后的样品表面元素分布不均匀。从图 4(b)可知,氧化后的样品表面出现了贫 Al 区。这是由于氧化过程中,Fe-Al 层中的 Al 元素在浓度梯度的作用下同时向基底扩散,使得合金层中 Al 元素迅速消耗。从图 4(c)~图 4(d)中可以看出,由于贫 Al 处 Al 质量分数的降低无法为持续生长的 Al_2O_3 提供充足的 Al 源,使得该处氧化膜受到周围的拉伸作用,且由于孔洞的存在降低了氧化膜与基底间的结合力,最终使得贫 Al 处表面生长的氧化层出现了破裂。

2.3 氧化时间对氧化层生长影响

750℃ 下不同氧化时间对样品表面氧化膜表面形貌的影响如图 5 所示,图 5 中标选区及标点处 EDS 能谱数据如表 1 所示。从图 5(a)~图 5(c)中可以看出,当氧化时间仅为 1 h 时,氧化后的样品表面平整,且鳞片状的氧化层中分散着大量的白色颗粒。通过表 1 中点 1 能谱数据可知其为富 Ta 颗粒。从图 5(d)~图 5(f)中可以看出,当氧化时间延长至 12 h 后,样品表面原先鳞片状结构消失,变得粗糙。但氧化层表面依旧光滑、致密,并且氧化表面也鲜有观察到富 Ta 颗粒。然而,从图 5(g)~图 5(f)中可以看出,当反应时间延长至 48 h 后,氧化后样品表

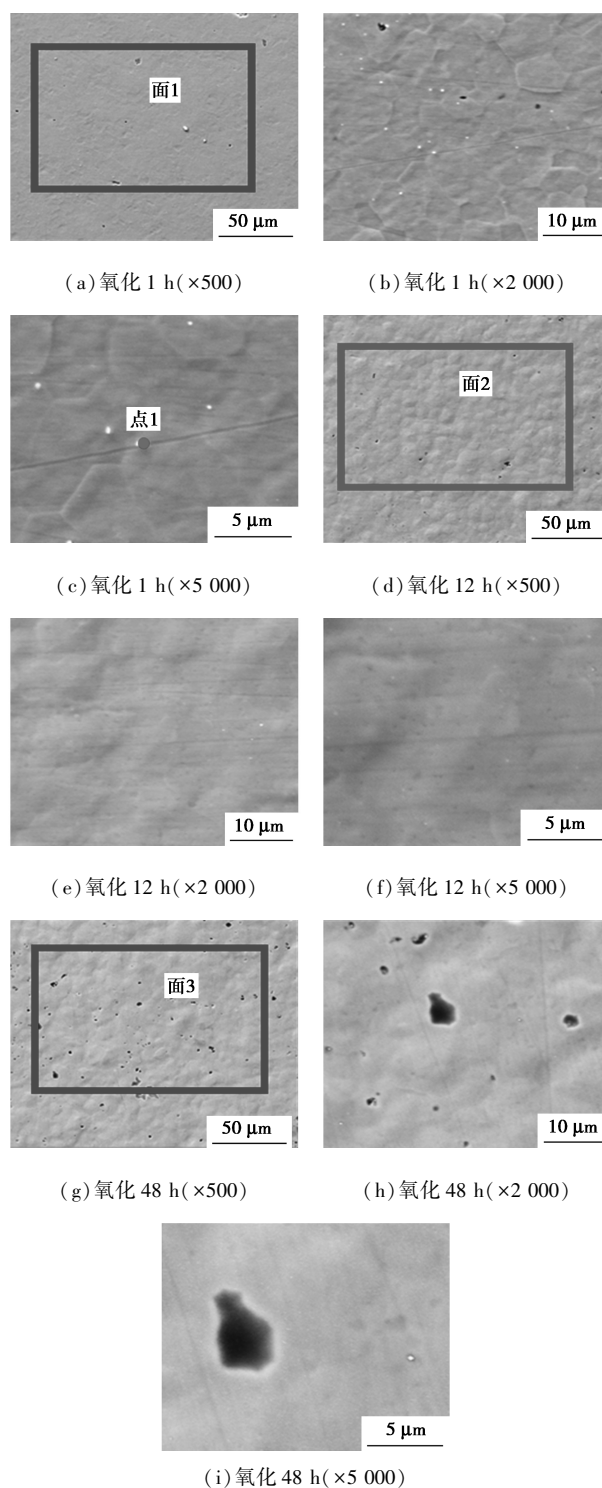


图 5 不同氧化时间下氧化层表面形貌图

表 1 图 5 中标选区及标点处 EDS 能谱数据

	元素质量分数/%				
	Fe	Al	Cr	O	Ta
区 1	39.4	37.6	3.3	19.6	—
区 2	34.1	31.0	2.9	32.0	—
区 3	28.7	28.0	3.1	40.2	—
点 1	24.0	27.9	2.3	41.3	4.1

面氧化层基底出现了孔洞。且长时间的氧化处理使得氧化层表面出现了细小颗粒。通过表 1 中区 1~区 3 的能谱数据可知,随着氧化时间延长,表面 O 元素质量分数由 19.6% 增加至 40.2%,说明随着氧化时间的延长氧化层厚度增加。

不同氧化时间下涂层截面形貌及元素分布如图 6 所示。通过对比图 6(a)、图 6(c)、图 6(e) 可知,不同氧化时间下制备的样品截面中出现少量针状孔洞,其尺寸及数量随着氧化时间的延长而增长。由于氧化过程中伴随着 Al、Fe 原子的相互扩散,且 Al、Fe 原子的扩散速率不同导致合金层中产生柯肯达尔效应,最终致使孔洞的形成。与其他铝化物涂层中形成的柯肯达尔孔洞不同的是,笔者采取改进氧化方式制备的涂层中孔洞尺寸及数量远小于传统氧化工艺。从图 6(a) 中可以看出,对于较短氧化时间下制备的样品中几乎看不到明显的孔洞,并且结合图 6(b) 中线扫描数据可知,合金层中还存在着 Fe-Al 相,说明在较短的氧化时间内 Fe-Al 层没有完全转变为 α -Fe(Al) 层。此时 Fe-Al 合金层与基底扩散反应不完全,产生的柯肯达尔孔洞不明显。但是由图 6(d)、图 6(f) 可知,经过长时间的氧化处

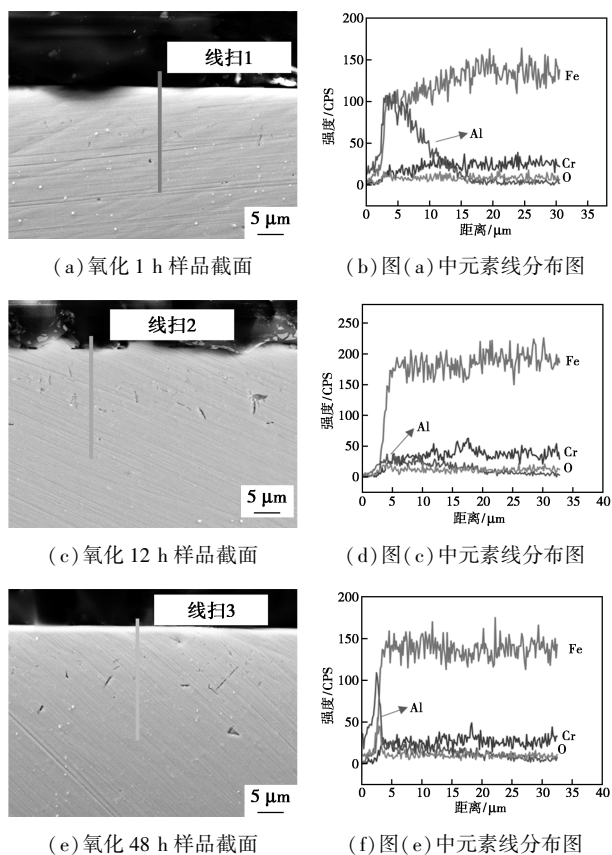


图 6 不同氧化时间下样品截面形貌图及线扫描解析谱图

理,合金层中 Al 元素的质量分数降低,原先的 Fe-Al 合金层已完全转变为 α -Fe(Al) 层。通过样品截面线扫描数据可知,氧化后的 3 种样品 Fe-Al 合金层厚度分别为 13.81、19.23、21.23 μm 。

不同氧化时间对于氧化层厚度的影响如图 7 所示。从图 7 可知,表面生长的氧化层厚度随着氧化时间的延长而增加,其厚度分别为 113、226、440 nm。同时面分布数还显示该法制备的氧化层中主要包含 Al、O 元素,几乎不含 Cr 元素,同时 Fe 元素质量分数也很低,且随着氧化时间的增加表现的更加明显。

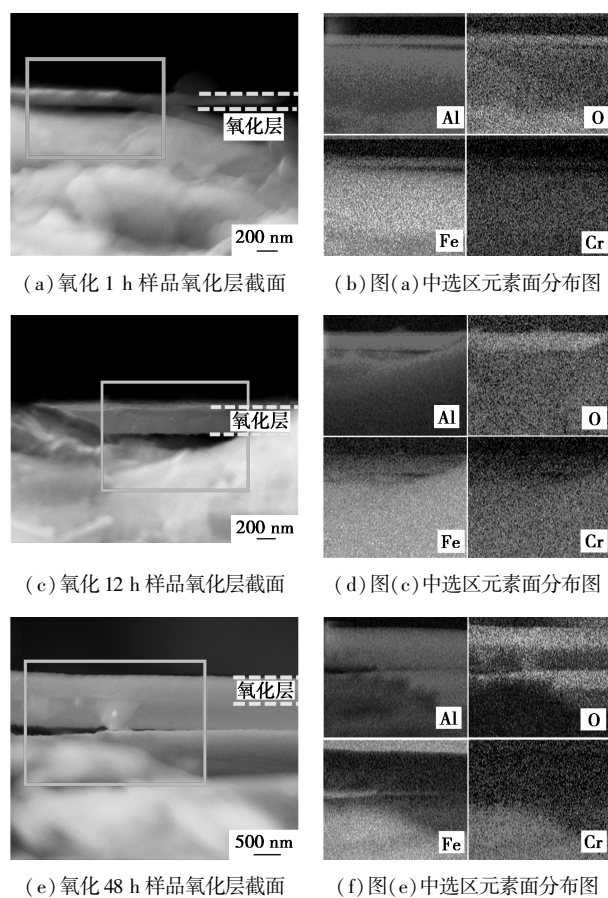
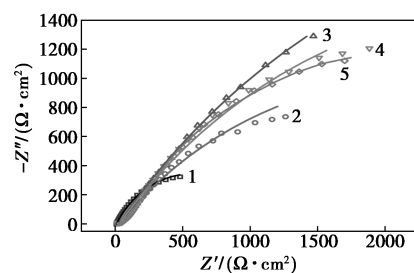


图 7 不同氧化时间下氧化层截面形貌图及面分布解析谱图

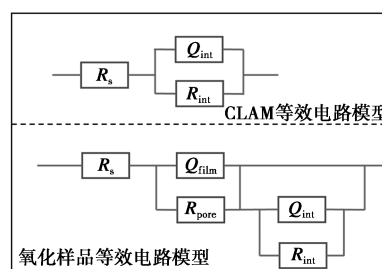
不同样品在 0.2 mol/L NaCl 溶液中的 EIS 图及用于模拟阻抗结果的等效电路模型如图 8 所示,其中半圆的半径表示工作电极(不同氧化时间下制备的样品)与电解质界面的电荷转移电阻,半径越大表示样品的电荷转移电阻越大^[26]。从图 8(a) 中可以直观地看出,表面氧化层的存在使得 CLAM 钢表面电荷转移电阻明显增大。并且氧化 4 h 样品具有最高的电荷转移阻值。图 8(b) 为用于拟合 EIS 数据的模型电路^[27]。其中氧化样品等效电路模型主

要用于模拟具有绝缘涂层的导体样品与电解质界面上可能发生的电化学反应^[26]。其中 R_s 代表的是电解液电阻与金属基板电阻之和, Q_{film} 是使用恒定相位元件表示下的膜电容, R_{pore} 是绝缘涂层的孔电阻。在电路中, Q_{int} 表示绝缘涂层和金属基底之间的界面电容, R_{int} 表示的是界面电阻。不同氧化时间下样品的等效电路模型拟合参数如表 2 所示。其中氧化 4 h 样品拥有最大的极化电阻 ($R_{pore} + R_{int}$) 值, 约为 $8\ 059.54\ \Omega \cdot \text{cm}^2$, 暗示着涂层具有较好的耐腐蚀能力^[27-28]。总体来说, 随着氧化时间的增长, 绝缘涂层电容值增加。如氧化时间由 1 h 增加至 48 h, 其 Q_{film} 值由 $5.977 \times 10^{-7}\ \Omega^{-1} \cdot \text{S}^{-n} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增加到 $2.784 \times 10^{-5}\ \Omega^{-1} \cdot \text{S}^{-n} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。但氧化 48 h 的样品却拥有最低的极化电阻, 其值为 $4\ 508.74\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。造成涂层防腐能力的下降是由于表面氧化物涂层与基底之间存在大量孔洞导致。依据涂层有效孔隙率计算公式^[17], 不同氧化时间所得到的涂层有效孔隙率分别是: 0.229 27、0.142 87、0.186 19、0.255 38。其中氧化 48 h 样品涂层有效孔隙率最高, 与图 5 中样品表

面形貌相吻合。



1—CLAM; 2—1 h; 3—4 h; 4—12 h; 5—48 h
(a) 交流阻抗曲线



(b) 不同样品等效电路模型

图 8 不同氧化时间样品的交流阻抗曲线及用于模拟阻抗结果的等效电路模型

表 2 不同氧化时间下样品的等效电路模型拟合参数

样品	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{film}-Y_0/(\Omega^{-1} \cdot \text{S}^{-n} \cdot \text{cm}^{-2})$	$Q_{film}-n$	$R_{pore}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{int}-Y_0/(\Omega^{-1} \cdot \text{S}^{-n} \cdot \text{cm}^{-2})$	$Q_{int}-n$	$R_{int}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
CLAM	9.471	—	—	—	1.575E-3	0.6935	1142
O-1 h	14.54	5.977E-7	0.9801	13.73	5.998E-4	0.5373	4994
O-4 h	15.97	2.550E-6	0.8514	13.57	5.834E-4	0.5969	8030
O-12 h	15.04	1.712E-6	0.8770	16.31	5.201E-4	0.5801	6153
O-48 h	15.36	2.784E-5	0.5147	35.38	4.335E-4	0.6510	4458

3 结论

采用 Fe-Al 合金层氧化策略在 CLAM 钢基底上制备了一层致密的氧化涂层。考察了氧化温度以及氧化时间对于涂层结构及耐腐蚀性能影响。结果表明: 氧化温度对涂层的结构影响明显。在较低的氧化温度下 (650°C), 涂层生长不完全, 表面由大量孤立的 Al_2O_3 颗粒组成; 当反应温度为 750°C 时, 样品表面生长的氧化层结构致密, 且 HRTEM 数据显示涂层与基底之间没有孔洞的存在, 表明涂层与基底具有较好的结合力; 但是当温度升高到 850°C 时, 氧化层表面由于持续的氧化导致表面变得粗糙, 同时氧化层与基底之间产生了大量的孔洞, 不利于涂层与基底间的结合。同时, 贫 Al 区的出现使得表面氧化层出现破裂。

而对于氧化时间影响的研究结果表明, 在 750°C 下随着氧化时间的增加, 氧化层的厚度增加,

同时合金层由 Fe-Al 相转变为 $\alpha\text{-Fe(Al)}$ 相。当氧化时间增加至 48 h 后, 氧化层于基底之间也出现了少量的孔洞。由电化学阻抗谱测试可知, 氧化层的存在增强了 CLAM 钢的耐腐蚀性能, 同时氧化时间为 4 h 下制得的涂层具有最大极化电阻值为 $8\ 059.54\ \Omega \cdot \text{cm}^2$, 且有效孔隙率最低, 为 0.142 87, 表现出的耐腐蚀能力最优。因此, 对于 Fe-Al 合金层表面合成致密氧化层的最优的氧化工艺为在 750°C 下氧化 4 h。

参考文献

[1] Chang Y Y, Cheng W J, Wang C J. Growth and surface morphology of hot-dip Al-Si on 9Cr-1Mo steel [J]. Materials Characterization, 2009, 60(2): 144-149.
 [2] Shi K, Wang L, Zhang W, et al. Different Fe(Al) transition coatings on the performance of Al_2O_3 coating [J]. Fusion Engineering and Design, 2020, 160: 111835-111845.
 [3] Yang F, Xiang X, Lu G, et al. Tritium permeation characterization of

- Al₂O₃/FeAl coatings as tritium permeation barriers on 321 type stainless steel containers [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2016, 478: 144–148.
- [4] Xiang X, Wang X, Zhang G, *et al.* Preparation technique and alloying effect of aluminide coatings as tritium permeation barriers: A review [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40 (9): 3697–3707.
- [5] Chen J, Li X, Hua P, *et al.* Growth of inter-metallic compound layers on clam steel by hda and preparation of permeation barrier by oxidation [J]. *Fusion Engineering and Design*, 2017, 125: 57–63.
- [6] Chen X, Huang Q, Yan Z, *et al.* Preliminary study of hda coating on clam steel followed by high temperature oxidation [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 442: S597–S602.
- [7] Si X, Li C, Bo Y, *et al.* The role of al diffusion behavior in the process of forming a super-reliable Al₂O₃ protective layer during reactive air aluminization [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 518: 146242–146251.
- [8] 康新婷, 杨坤, 迟煜焱, 等. Fe-Al 金属间化合物抗氧化性能研究现状 [J]. 2012.41 (S2): 822–826.
- [9] Khoshhal R. Investigation of oxidation behavior of synthesized Fe₂Al₅ and FeAl [J]. *Metal Powder Report*, 2019, 74 (1): 30–34.
- [10] 李亚敏, 许林倩, 陈毅. 金属型铸造 Fe₃Al 合金的高温抗氧化行为 [J]. *材料热处理技术*, 2012, 41 (14): 67–71.
- [11] 严靖钰, 刘亚, 吴长军, 等. Fe-Al-Cr 合金在含锌蒸汽的低氧压中预氧化后的表面形貌 [J]. *中国表面工程*, 2018, 31 (3): 27–35.
- [12] Yang H, Wang W, Jiang M, *et al.* Hydrogen diffusive transport parameters through clam steel [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, 511: 231–234.
- [13] Zhang Q, Wang W, Ji X, *et al.* Preparation of GO/Er₂O₃ composite coating for tritium permeation barrier and study on its properties [J]. *Modern Chemical Industry*, 2020, 40 (1): 124–128.
- [14] Díaz B, Härkönen E, Światowska J, *et al.* Low-temperature atomic layer deposition of Al₂O₃ thin coatings for corrosion protection of steel; Surface and electrochemical analysis [J]. *Corrosion Science*, 2011, 53 (6): 2168–2175.
- [15] Díaz B, Światowska J, Maurice V, *et al.* Electrochemical and time-of-flight secondary ion mass spectrometry analysis of ultra-thin metal oxide (Al₂O₃ and Ta₂O₅) coatings deposited by atomic layer deposition on stainless steel [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56 (28): 10516–10523.
- [16] He X, Song R G, Kong D J. Microstructure and corrosion behaviours of composite coatings on s355 offshore steel prepared by laser cladding combined with micro-arc oxidation [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 497: 14702–14717.
- [17] Tato W, Landolt D. Electrochemical determination of the porosity of single and duplex pvd coatings of titanium and titanium nitride on brass [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1998, 145 (12): 4173–4181.
- [18] Akdeniz M V, Mekhrabov A O. The effect of substitutional impurities on the evolution of Fe-Al diffusion layer [J]. *Acta Materialia*, 1998, 46 (4): 1185–1192.
- [19] Wei B J, Hu L, Xiang X, *et al.* Preparation of Fe-Al alloy layer on CLAM steel [J]. *Acta Physica Sinica*, 2021, 70 (3): 036801–036810.
- [20] Cheng W J, Wang C J. Growth of intermetallic layer in the aluminide mild steel during hot-dipping [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 204 (6–7): 824–828.
- [21] Cheng W, Wang C. Effect of chromium on the formation of intermetallic phases in hot-dipped aluminide Cr-Mo steels [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 277: 139–145.
- [22] 胡立, 张桂凯, 唐涛. FeAl/Al₂O₃ 阻氙涂层表面 Al₂O₃ 薄膜形成机制与低温制备技术的研究进展 [J]. *机械工程材料*, 2019, 43 (6): 1–7.
- [23] Wang J, Ling Y, Lu Z, *et al.* Enhanced formation of α-Al₂O₃ at low temperature on Cr/Al coating by controlling oxygen partial pressure [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 515: 146053–146062.
- [24] 张国英, 张辉, 方戈亮等. Fe-Cr-Al 合金氧化膜形成机理电子理论研究 [J]. *物理学报*, 2009, 58 (9): 6441–6445.
- [25] Wang C, Lin Y, He F, *et al.* Characterization of Al₂O₃ coatings oxidized from Al with different proportion of seed crystals at a lower temperature [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 283: 87–93.
- [26] Young M J, Musgrave C B, George S M. Growth and characterization of Al₂O₃ atomic layer deposition films on sp²-graphitic carbon substrates using NO₂/trimethylaluminum pretreatment [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2015, 7 (22): 12030–12037.
- [27] Xu J L, Liu F, Wang F P, *et al.* The corrosion resistance behavior of Al₂O₃ coating prepared on NiTi alloy by micro-arc oxidation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 472 (1–2): 276–280.
- [28] Daubert J S, Hill G T, Gotsch H N, *et al.* Corrosion protection of copper using Al₂O₃, TiO₂, ZnO, HfO₂, and ZrO₂ atomic layer deposition [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9 (4): 4192–4201. ■
- 216–221.
- [16] Zhao N, Li S, Wang J, *et al.* Synthesis and application of different phthalocyanine molecular sieve catalyst for oxidative desulfurization [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, 225: 347–353.
- [17] Zheng Z, Wu Q, Zhong S. HPW/PAM catalyst for oxidative desulfurization-synthesis, characterization and mechanism Study [J]. *Processes*, 2022, 10 (2): 111–123.
- [18] Li X, Han J, Liu Y, *et al.* Summary of research progress on industrial flue gas desulfurization technology [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 281: 145–158.
- [19] Dong S, Wu J, Huang L, *et al.* Pt-modified interfacial engineering for enhanced photocatalytic performance of 3D ordered macroporous TiO₂ [J]. *Crystals*, 2022, 12 (6): 1–13.
- [20] Camposeco R, Castillo S, Mejía-Centeno I, *et al.* Boosted surface acidity in TiO₂ and Al₂O₃-TiO₂ nanotubes as catalytic supports [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 356: 115–123. ■
- (上接第 148 页)
- [12] Xue X, Sun Y, Sun Q, *et al.* Esterification of 1-hexene and acetic acid using resin-supported phosphotungstic acid catalysts [J]. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2022, 7 (4): 345–359.
- [13] Mandić V, Kurajica S, Očko T. Development of phases in the sol-gel derived mixed-metal-oxide (Al₂O₃-TiO₂-ZnO) functional sorbent material [J]. *Ceramics International*, 2020, 46 (18): 29388–29401.
- [14] Khder A E R S, Hassan H M A, El-Shall M S. Acid catalyzed organic transformations by heteropoly tungstophosphoric acid supported on MCM-41 [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 411–412: 77–86.
- [15] Hasan Z, Jeon J, Jhung S H. Oxidative desulfurization of benzothiophene and thiophene with WO₃/ZrO₂ catalysts: Effect of calcination temperature of catalysts [J]. *J Hazard Mater*, 2012, 205–206: