DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2022.2257

# Fe-Al 涂层制备及耐熔盐腐蚀性研究

陈维铅<sup>1,2</sup>, 喇培清<sup>1</sup>, 罗 刚<sup>2</sup>, 许世鹏<sup>1,2</sup>

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用重点实验室, 甘肃 兰州 730050; 2. 酒泉职业技术学院 甘肃省 太阳能发电系统工程重点实验室, 甘肃 酒泉 735000)

摘 要:太阳能光热发电技术(CSP)在太阳能大规模开发利用中显示出独特的优势,但现有储热介质和储能材料的 耐腐蚀性是影响其发电效率提升的关键。Fe-Al 金属间化合物因具有良好的抗高温氧化及耐熔盐腐蚀性能,且成本低 廉,成为下一代 CSP 电站储能耐熔融氯化盐防护涂层侯选材料。本文通过梳理 Fe-Al 涂层的物理特性、制备技术、抗高 温氧化及腐蚀性能的最新研究现状,提出了 Fe-Al 涂层未来研究方向及应用趋势,为进一步研究其耐熔融氯化盐腐蚀 性能和推进 CSP 系统高效率发展提供理论基础。

关键词:Fe-Al 金属间化合物;防护涂层;耐熔盐腐蚀;太阳能光热发电

中图分类号: TG174.44

文献标识码:A

# Review of Preparation and Corrosion Resistance of Fe-Al Coatings in Molten Salt

CHEN Weiqian<sup>1,2</sup>, LA Peiqing<sup>1</sup>, LUO Gang<sup>2</sup>, XU Shipeng<sup>1,2</sup>

(1.State Key Laboratory of Advance Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China. 2. Gansu Key Laboratory of Solar Power Generation System Engineering, Jiuquan Vocational and Technical College, Jiuquan 735000, China)

Abstract: Concentration solar power (CSP) shows unique advantages in the large-scale development and utilization of solar energy, but the medium of energy storage and the corrosion resistance of materials have become the limits of further improvement of power generation efficiency. Fe-Al intermetallic compounds have excellent performance of high-temperature oxidation and corrosion resistance to molten salt and low cost, thus becoming a candidate material for the protective coating of molten chloride in the next generation CSP power station. In this paper, the latest research status of the physical characteristics, preparation technology, high-temperature oxidation and corrosion resistance of Fe-Al coatings are reviewed. Future research directions and application trends of Fe-Al coatings are proposed, laying a foundation for further research on the corrosion resistance of molten chloride and promoting the high-efficiency development of CSP power stations.

Key words: Fe-Al intermetallic; protective coatings; corrosion resistance of molten salt; concentrating solar power

近年来,随着国家"双碳"目标战略的实施,新能 源的开发和利用受到高度重视。太阳能光热发电技 术(concentrating solar power, CSP)因其连续、稳定、 输出电力品质高,与热能储存结合满足夜间发电需 求,被认为是最有可能替代火力发电的新能源技术,

- 基金项目: 甘肃省高等学校创新基金(2022B-475);甘肃省新能 源职教集团研究项目(XNY-21A001);酒泉市科技支 撑计划项目(2022CA1011)
- 作者简介: 陈维铅(1986—), 副教授, 博士. 研究方向: 耐高温腐 蚀材料研究. 电话: 13739375250, Email: 564957834@gq.com

通讯作者:喇培清(1966—),博士,教授.研究方向:先进金属结构材料研究工作.电话:13679450029, Email:46542273@qq.com 在太阳能大规模开发利用中表现出独特的优势<sup>□1</sup>。 高效的储热介质是提高太阳能光热发电系统效率的 关键,是解决太阳能发电间歇性问题的有效途径,成 为目前太阳能发电领域研究的热点<sup>[2]</sup>。太阳能光热 发电储能系统目前常用的储热介质为水/水蒸气、 导热油、熔融盐等,与水、导热油相比,熔盐具有更高 的分解温度,其价格低廉,使用温度选择范围广, 成为当前太阳能光热发电储热介质的主流<sup>[34]</sup>。40% KNO<sub>3</sub>+60%NaNO<sub>3</sub>的二元碱式硝酸盐已成功应用于 光热发电储热及传热系统,其熔点为 230 ℃,沸点在 565 ℃左右,可在 280~560 ℃稳定工作,使用温度 上限一般低于 600 ℃,相对于低温(槽式)光热发电 系统运行温度是足够的。但近年来,CSP 塔式结构的 中央接收器所产生的流体温度超过了 950 ℃,硝酸盐 作为储热介质限制了其运行温度的进一步提升<sup>[56]</sup>。

文章编号:1000-8365(2022)11-0948-07

收稿日期:2022-08-22

通过大量研究发现,氯化物熔盐具有较高的熔点 (380 ℃)和沸点(900 ℃),可在 400~900 ℃范围内稳 定运行,并且具有相变熔化焓高、储热量大、工作温 度范围广、黏度相对较小、高温热稳定性良好、自然 界中储量丰富、成本低廉等优势,非常适合作为高 温传热储热工质,有望成为下一代 CSP 电站更高运 行温度的储热介质侯选材料四。但是氯化物熔融盐 对储存容器、传热管道、熔盐泵阀等设备具有极强 的腐蚀性,不锈钢及一般合金材料难以满足其工业 应用要求。镍基合金,特别是高钼镍基合金(Hastelloy C-276) 被认为是 CSP 电站储热系统的最佳材 料,但这种合金成本较高,极大地限制了其在储热 系统中的大规模应用<sup>[8]</sup>。因此,研究耐熔融氯化盐腐 蚀性能较好、成本较低的结构材料及保护涂层成为 目前推进光热电站发展和提高 CSP 系统运行温度 的关键。

前期研究发现,不锈钢在熔融氯化盐腐蚀环境 中会出现"贫 Cr"现象。在与电解液接触的二次富 Cr相(阳极部位)和基体(阴极部位)之间形成的微电 偶中, 阴极与阳极的体积比越大, 富 Cr 相溶解越 快,形成易挥发的金属氯化物(CrCl<sub>2</sub>),并从基体内部 形成 Cr 的扩散通道,导致在富 Cr 位置形成多孔, 进一步提升腐蚀速率<sup>[9-10]</sup>。Fe-Al 金属间化合物因其 具有良好的抗高温氧化及耐腐蚀性能,作为高温结 构材料及保护涂层受到广泛关注<sup>[11]</sup>。对于 Fe-Al 保 护涂层的研究,目前主要集中在发动机涡轮、航空 航天、核工业阻氚涂层等应用领域[12-14],但其作为耐 腐蚀保护涂层在熔融氯化盐中的应用研究鲜有报 道。本文通过梳理 Fe-Al 涂层的物理特性、制备技 术、耐高温氧化及腐蚀性能的最新研究,为下一步 采用包埋渗铝技术在不锈钢表面制备 Fe-Al 涂层并 研究其作为保护涂层在熔融氯化盐中的耐腐蚀性 能奠定理论基础。

# 1 Fe-Al 金属间化合物的物理特性

金属间化合物(intermetallic compounds, IMC)是

指由 2 种及以上金属元素或与类金属元素之间形成 的一类化合物,各元素间的组分存在化学计量比,且 可在一定范围内变化而形成以化合物为基体的固溶 体,其主要特点在于原子间的键合强度超过了金属 键,达到共价键的程度,其综合性能优于钴基、镍基 等高温合金,而韧性又高于普通陶瓷<sup>[15]</sup>。金属间化合 物不仅具有良好的抗氧化性、耐腐蚀性及高温结构 性质,还具有较高的比强度、比刚度和中温强度,表 现出独特的变形特征和反常的屈服行为<sup>[16]</sup>。因其具 有独特的微观有序点阵结构,并未导致滑移系统的 减少,且抑制了交滑移的进行,在循环加载过程中降 低了微裂纹的产生,进而提高了材料疲劳寿命,成为 高温结构材料及涂层的侯选材料<sup>[17]</sup>。

以铝化物为代表的金属间化合物主要有 Ti-Al、 Ni-Al 和 Fe-Al 系等。Fe-Al 金属间化合物是具有 体心立方结构、Fe:Al 不同化学计量比的一系列化合 物的总称,其主要包括 Fe<sub>3</sub>Al、FeAl、Fe<sub>5</sub>Al<sub>8</sub>、FeAl<sub>2</sub>、 Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>、Fe<sub>4</sub>Al<sub>13</sub>等。Fe-Al 金属间化合物作为高温结构 材料,在实际应用中,主要研究了存在于相图较宽区 域以 B2 相为主的 FeAl 合金和以 D0<sub>3</sub> 相为主的Fe<sub>3</sub>Al 化合物,其中铝含量分别介于 23%~55%、23%~34% (原子分数)<sup>[17]</sup>。图 1(a) 为 D0<sub>3</sub> 型的 Fe<sub>3</sub>Al 化物晶体结构,

属于面心立方结构,晶格常数为 *a*=*b*=*c*=5.789Å,可以 看成4个B2型的α-Fe单胞和4个B2型的FeAl 单胞交替堆垛形成;图1(b)为B2型FeAl单胞,由1 个Fe原子和1个Al原子组成,Fe原子占据体心立 方单胞的顶角位置,Al原子占据体心位置,晶格常

数约为 2.9 Å。相较于 Fe<sub>3</sub>Al 化合物,B2 型 FeAl 因其 密度更低、硬度更高、成分范围更宽,且在 1 200 ℃ 以下没有相变,其表面易形成稳定的α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相氧化 膜,可作为高温防护涂层材料应用于高温腐蚀环境中, 成为国外内学者研究的重点<sup>[18-20]</sup>。

### 2 Fe-Al 涂层的制备技术

铝涂层保护技术是一种不改变基体力学性能而



显著提升基体抗高温氧化性及耐腐蚀性能的经济、 有效的途径<sup>[7]</sup>。Fe-Al系金属间化合物因具有较高的 硬度、较大的比强度、成本低、资源丰富等优点,以及 优异的抗高温氧化及耐腐蚀性,在航空航天、核工 业、光热发电、汽车等领域作为高温防护涂层材料有 很高的潜在应用价值,能有效提升基体材料的抗氧 化、耐磨损、耐腐蚀等性能<sup>[21]</sup>。在不锈钢、镍基合金等 基体材料表面制备 Fe-Al 涂层材料的主要方法有热 浸镀、等离子渗、包埋渗铝、料浆渗、热喷涂、冷喷涂、 气相沉积、自蔓延高温合成,以及多种复合技术<sup>[17]</sup>。

#### 2.1 热浸镀铝技术

热浸镀铝是将被镀工件浸入熔融铝液中,使其 表面形成渗铝层的一种工艺方法,一般要求镀件基 体金属的熔点高于铝的熔点,镀铝层具有质量轻、 力学性能好、抗氧化、耐腐蚀等优点<sup>[22]</sup>。冯志文等<sup>[23]</sup> 采用热浸镀铝、退火及高温氧化法在 TWIP 钢表面 制备了 Fe-Al 涂层,浸镀层为 Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>和 FeAl<sub>3</sub>相,经 真空退火处理后,转变为韧性较好的 FeAl 相,随着 氧化持续进行,在样品表面形成平整致密的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜,其截面形貌如图 2 所示。梅海峰等<sup>[24]</sup>采用热浸镀 铝、扩散退火及高温氧化处理的方法在 316L 不锈 钢表面制备了 Fe-Al 保护涂层,发现热浸镀层主要 由 Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>、FeAl<sub>2</sub>和 FeAl 相组成,900 ℃扩散处理后, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> 相基本消失,生成 FeAl 韧性相及 FeAl<sub>2</sub> 多孔 相;1 000 ℃氧化 50 h 后,表面形成平整、致密的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜。

#### 2.2 等离子渗铝技术

等离子渗铝技术是在低真空环境中,利用辉光 放电和低温等离子体轰击靶材,使工件表面渗入铝 元素,形成合金涂层的技术,其特点是制备的涂层 致密、结合力强<sup>[25]</sup>。朱俊谋<sup>[26]</sup>通过双层辉光等离子渗 技术在 45 钢表面制备 Fe-Al-Cr-Nb 合金层,所制备 的合金层均匀致密,与基体结合较好,表面呈颗粒 状,具有良好的耐磨性和耐腐蚀性。何斐<sup>[27]</sup>采用等离子 复合渗铝技术在 316L不锈钢表面制备了α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层, 表现出较好的结合性、耐腐蚀性及抗热震性,并研 究了稀有元素 Y 对涂层氧化性能的影响,发现 Y 元 素的存在促进高温氧化过程中 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相的形成, 细化氧化涂层的晶粒,显著提高涂层的结合力及耐 腐蚀性。

#### 2.3 包埋渗铝技术

包埋渗铝技术是一种原位化学气相沉积技术, 其工艺过程是将零件表面处理后埋入金属、氧化物、 氯化物等混合粉末中,在密封、真空或者气氛保护环 境下加热到一定温度,然后经过长时间保温利用金属原 子的扩散在零件表面形成一定厚度的化合物层凹。 包埋法的最大特点是能对复杂形状的零件进行处理 获得厚度均匀的化合物层,并与基体不存在明显的 界面,结合强度高、厚度较大,且设备便宜、操作简 单,易于工程化应用[28]。近年来,我国对包埋法的渗 铝工艺做了大量的研究, Dong 等<sup>[16]</sup>利用包埋渗铝工 艺在 316L 不锈钢基体表面制备铁铝合金黏结层, 研究了基体表面粗糙度和渗铝剂配比对涂层表面粗 糙度、涂层厚度及相结构的影响。赵小军等四采用包 埋法在 CLAM 钢表面制备铝化合物涂层,并通过随 后的热扩散和原位氧化处理,研究了不同渗铝时间 和热扩散时间对涂层厚度的影响。周永莉等[30]利用 低温粉末包埋和气氛渗铝两种方法在P92 钢表面 制备了铝化物涂层,并结合氧化增重法,研究了2种工 艺下铝化物涂层在 650 ℃饱和蒸汽压下的氧化行 为。结果表明,2种工艺均可提升 P92 钢的抗蒸汽氧 化能力。Liu 等<sup>[31]</sup>利用包埋法和溶胶-凝胶组合的方 法在 316L 不锈钢表面制备了 FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 阻氚 渗铝涂层,系统研究了复合涂层表面及截面形貌,以 及各涂层之间结合力和阻氢渗透性能。研究表明, 包埋渗铝产生的间隙和孔洞,采用 TiO, 溶胶有效填 充,可提升涂层致密性。

包埋法渗铝也是一种化学热处理过程,主要受 扩散过程控制,温度和扩散激活能等因素的影响, 包埋剂包括金属粉末和活化剂,常用的活化剂主要 为 AlCl<sub>3</sub>、NH4Cl、NaF 等<sup>[28]</sup>。图 3 为包埋渗铝过程示 意图,由图可知,渗铝温度下主要包括 2 个过程:①



图 2 热浸镀退火样品截面显微组织<sup>[23]</sup> Fig.2 Cross-sectional microstructure of the hot-dip aluminized samples<sup>[23]</sup>



图 3 包埋渗铝工艺过程示意图<sup>[28]</sup> Fig.3 Sketch diagram of the embedded aluminizing process<sup>[28]</sup>

激活迁移过程,化学反应产生氯化铝蒸汽,并迁移 到金属表面;②沉积过程,金属表面氯化活性铝和 基体内的铝元素相互间固态扩散。

董健<sup>[22]</sup>采用 FactSage 热力学软件建立包埋渗铝 反应过程热力学模型,得到铝的氯化物前驱体物质 平衡分压与温度的关系,如图 4 所示。结果表明,随 着温度的升高,AlCl<sub>2</sub>和 AlCl 的分压明显增大,在 680℃的渗铝温度下,AlCl<sub>3</sub>是最稳定的。根据前驱 体物质的平衡组成,推断包埋渗铝过程可能通过下 列(1~3)反应生成活性铝原子,然后扩散到基体表面 发生(4~7)反应形成渗铝层<sup>[22]</sup>。

$AlCl_3(g)+Al(s) \rightarrow AlCl(g)+AlCl_2(g)$	(1)
$3AlCl(g) \rightarrow 2[Al] + AlCl_3(g)$	(2)
$3AlCl_2(g) \rightarrow [Al]+2AlCl_3(g)$	(3)
$2Fe+5[Al] \rightarrow Fe_2Al_5$	(4)
$Fe_2Al_3+[Al] \rightarrow 2FeAl_3$	(5)
Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> +3Fe→5FeAl	(6)
3Fe+[Al]→Fe₃Al	(7)





在包埋渗铝工艺中,Fe-Al涂层形成可分为2种形式:一是与包埋剂接触的表面合金相与表面的活性 铝原子直接反应,生成铝含量较高的合金相;二是 涂层内部的合金相与扩散进入涂层的活性铝原子 形成新的合金相;在相对较高的温度下,这2个过 程同时发生。根据上述反应过程推断,整个渗铝过程 可划分为5个步骤<sup>[28]</sup>:①气态活化剂 AlCl<sub>3</sub>与固态 Al 粉反应生成气态 AlCl 和 AlCl<sub>2</sub>,反应生成的次氯化 铝通过分解扩散到基体表面形成活性铝原子; ②活 性铝原子渗入基体表面形成 Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>; ③随着活性铝 原子的不断生成和基体表面吸附,与基体表面生成 的 Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>层反应生产 FeAl<sub>3</sub>相,Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>相与基体的铁 原子反应生产 FeAl 相,随着活性铝原子在涂层表面 的积累,在浓度梯度的驱动下向基体扩散,基体中的 铁原子向涂层扩散;④随着时间的推移,相层不断变 厚,Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>相生长动力条件最佳,生长速率最快, FeAl<sub>3</sub>相次之,FeAl 相生长速率最慢;⑤在随炉冷却 过程中,温度降至 422 ℃以下时,基体表面的活性铝 原子与铁原子反应生成 Fe<sub>3</sub>Al 相。

#### 2.4 其他渗铝技术

自蔓延高温合成技术是利用反应物之间化学反 应自身放热而使反应自行延续,通过自加热和自传 导作用合成材料,具有工艺简单、反应速度快、耗能 低、投资低等优点,成为目前金属、陶瓷、复合材料制 备研究的热点[33]。热喷涂技术是利用某种热源(如电 弧、火焰)将粉末状或丝状的金属快速加热到熔融或 半熔融状态,通过流体本身或压缩空气以一定速度 喷射到预处理过的基体表面沉积形成的保护层网。 吴志诚[3]通过超音速火焰喷涂技术,在不锈钢表面 制备了结构致密、分布均匀的 FeAl-Al 涂层,并研究 了不同 Al 含量及热处理对 Fe-Al 涂层材料微观结 构及在高温环境下的冲蚀磨损与腐蚀性能的影响。 研究表明添加 Al 粉可改善超音速火焰喷涂效果,获 得结构致密、与基体结合紧密的 Fe-Al 涂层材料;通 过热处理可进一步改善涂层微观结构, 增强显微硬 度。肖来荣等四采用热轧复合、退火热处理和原位氧 化的方式在 316L 不锈钢表面制备了Fe-Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 抗高 温氧化涂层,对比研究了有涂层和没有涂层钢的抗 高温氧化性能,表明通过该方法制备的铝化物涂层 具有优良的抗高温氧化性能。

# 3 Fe-Al 耐熔盐腐蚀改性研究

人们对碳钢、不锈钢、镍基高温合金在熔盐中的 腐蚀问题开展了广泛研究,而对 Fe-Al 涂层作为保 护涂层的耐熔盐腐蚀性的研究相对较少<sup>[1]</sup>。研究表

明,碳钢、不锈钢在高温熔盐环境中因其表面形成 的腐蚀产物不能阻止熔盐进一步侵蚀,导致腐蚀严 重<sup>[36]</sup>。一些镍基合金在高温熔融盐中表现出良好的 耐腐蚀性能,但由于成本较高,限制了其在 CSP 储 热系统中的使用<sup>[37]</sup>。为降低 CSP 储热成本,提升发 电效率,在不锈钢表面制备抗高温氧化及耐熔盐腐 蚀性保护涂层材料,使不锈钢满足储热系统应用的 工业要求,表面渗铝形成 Fe-Al 涂层技术是一种有效 的方法<sup>[12]</sup>。尽管,Fe-Al 金属间化合物具有较好的抗 高温氧化性和耐腐蚀性,但室温塑性和较低的断裂 韧性,影响其作为结构材料在高温领域的应用[38]。我 们可以通过掺杂改性,将 Fe-Al 作为保护涂层应用 于抗高温氧化、耐熔盐腐蚀领域。研究发现,稀土元 素的引入可促进 Fe-Al 合金表面氧化膜的形成,改 善氧化膜(涂层)与基体之间的黏附力,产生"钉扎作 用"<sup>[39]</sup>。Rong 等<sup>[14]</sup> 采用低温包埋渗铝法在纯铁表面 制备了Y掺杂FeAl涂层,并结合第一性原理计算, 研究了Y对提高Al<sub>2</sub>O,抗氧化脱落性的影响,分析 了Y在FeAl/Al<sub>2</sub>O3截面区的偏析行为及晶体结构。 结果表明,Y掺杂会改变Al<sub>2</sub>O3截面断裂方式,增强 FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面结合,对微裂纹的产生和扩散具有 抑制作用,显著地提高了Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜在氧化过程中 的抗剥落性能。Li 等<sup>[40]</sup>研究了不同稀有金属元素在 1 000 ℃掺杂 B2 型 FeAl 合金的恒温氧化行为,与 未掺杂合金相比,掺杂稀有金属元素均减缓了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\theta$ 相向  $\gamma$ 相的转变, Y 和 La 的掺杂比 Hf、Zr、Ce 的 掺杂更降低了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不同相的转变;较大原子尺寸和 与 Al 化合价配的掺杂元素有效抑制了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\theta$ — $\alpha$ 相的转变,掺杂元素促进 α 相的形核,抑制 Al 元素 向外扩散,改善FeAl 化合物的氧化性能。Grégoire 等[41]采用料浆法在 In600、纯镍、316L 不锈钢、P91 双相钢表面制备了铝涂层,并研究了涂层在熔融氯 化盐 700 ℃保温 100 h 的耐腐蚀性能。研究表明,铝 涂层耐腐蚀性能与 B2 基体中析出的第二相有关, 而与铝的浓度无关;富铁铝涂层比富镍铝涂层更耐 氯化物熔盐腐蚀,这是由于 Cr 在铁铝化物中比在 镍铝化物中溶解度更高,从而阻止了富 Cr 金属间 化合物和富 Cr 碳化物在 B2 基体中的析出。富 Cr 相选择性溶解,使涂层基体出现空洞通道,加剧了 腐蚀的持续进行。

## 4 总结与展望

Fe-Al 金属间化合物具有耐高温、耐腐蚀、成本 低等优势,在CSP高温储热领域有较大的应用空间, 但其室温脆性和断裂韧性限制了其发展应用<sup>[13,42]</sup>。 目前,对 Fe-Al 涂层的研究主要集中在核聚变堆中 阻氚性能、航天航空领域的抗高温氧化性能<sup>[43-45]</sup>,作 为保护涂层在熔融氯化盐中的耐腐蚀性方面的研究 还不够深入。要推进 Fe-Al 涂层在 CSP电站储热领 域的应用,了解涂层腐蚀机理和采用适当的保护措 施对于确保 CSP 电站稳定运行至关重要,未来 Fe-Al 涂层的研究应集中在以下几个方面:

(1)耐熔盐氯化盐腐蚀 Fe-Al 涂层高效工业化制 备技术。Fe-Al 涂层耐腐蚀防护作用主要是由于表 面形成的 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护膜,阻止熔盐的进一步侵蚀, 但是现有制备技术及工艺难以满足工业化应用要 求。制备温度相对较高,不可避免地会对基体材料的 结构和组织造成损伤,亟待开发高效、低温、易于工 业化的制备技术,在保证基体良好力学性能的前提 下制备致密的 Fe-Al 保护涂层。

(2)掺杂元素对 Fe-Al 涂层形成机制的影响。利 用第一性原理模拟计算与工业化制备技术相结合, 探明基体与 Fe-Al 的界面结合,掺杂元素对 Fe-Al 形成的调控作用,以及界面对掺杂元素的吸附等方 面的机理,进一步优化制备工艺。

(3)活性元素腐蚀路径及机理。Cr 是不锈钢和镍 基合金中的主要元素,比 Fe 和 Ni 元素活性高,最容 易溶解,但是目前的研究中还没有聚焦 Cr 元素是直 接从金属基体中溶解,还是先形成富 Cr 的第二相后 再溶解的问题。

#### 参考文献:

- LUO J, TARIQ N U H, LIU H H, et al. Robust corrosion performance of cold sprayed aluminide coating in ternary molten carbonate salt for concentrated solar power plants[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2022, 237: 111573.
- [2] VIGNAROOBAN K, XU X H, ARVAY A, et al. Heat transfer fluids for concentrating solar power systems-a review [J]. Applied Energy, 2015, 146: 383-396.
- [3] BONK A, SAN S, URANGA N, et al. Advanced heat transfer fluids for direct molten salt line-focusing CSP plant[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2018, 67: 69-87.
- [4] FRANGINI S, PAOLETTI C, DELLA SETA L. Corrosion of Inconel alloys for application as inert anodes inlow-temperature molten carbonate electrolysis process [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(28): 14953-14961.
- [5] LIU T, XU X H, LIU W R, et al. Corrosion of alloys in high temperature molten-salt heat transfer fluids with air as the cover gas[J]. Solar Energy, 2019, 191: 435-448.
- [6] LUO J, DENG C K, TARIQ N U H, et al. Corrosion behavior of SS316L in ternary Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eutectic mixture salt for concentrated solar power plants [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 217: 110679.

- [7] VILLADA C, DING W J, BONK A, et al. Engineering molten Mg-Cl<sub>2</sub>-KCl-NaCl salt for high-temperature thermal energy storage: Review of salt properties and corrosion control strategies[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2021, 232: 111344.
- [8] DE MIGUEL M T, ENCINAS-SANCHEZ V, LASANTA M I, et al. Corrosion resistance of HR3C to a carbonate molten salt for energy storage applications in CSP paints [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, 157: 966-972.
- [9] ABRAMOV A V, DEDOV K V, GIBADULLINA A F, et al. Corrosive resistance of nickel Hastelloy G-35 superalloy in various aggressive media[J]. ECS Transactions, 2018, 86(14) : 155-162.
- [10] GRÉGOIRE B, OSKAY C, MEIBNER T M, et al. Corrosion mechanisms of ferritic-martensitic P91 steel and Inconel 600 nickel-based alloy in molten chlorides. Prat I: NaCl-KCl binary system [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 216: 110659.
- [11] GOMEZI-VIDAL J C, FRENANDEZ A G, TIRAWAT R, et al. Corrosion resistance of alumina-forming alloys against molten chlorides for energy production. I: Pre-oxidation treatment and isothermal corrosion tests[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 166: 222-233.
- [12] GOMEZI-VIDAL J C, FERNANDEZ A G, TIRAWAT R, et al. Corrosion resistance of alumina-forming alloys against molten chlorides for energy production. II: Electrochemical impedance spectroscopy under thermal cycling conditions [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 166: 234-245.
- [13] TRAN V N, SAH S P, TADA E, et al. Cathodic protection of type 310S stainless steel in a chloride-bromide mixed molten salt at 923 K[J]. Corrosion Science, 2019, 157: 62-69.
- [14] RONG J, WANG X, ZHANG Y N et al. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeAl interfacial behaviors by yttium doping in high temperature oxidation[J]. Ceramics International, 2019, 45(17): 22273-22280.
- [15] 张永刚,韩雅芳,陈国良,等.金属间化合物结构材料[M].北京: 国防工业出版社,2001.
- [16] DONG J, SUN Y H, HE F Y. Formation mechanism of multilayer aluminide coating of 316L stainless steel by low-temperature cementation[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 375: 833-838.
- [17] 李宁宁. Fe-Al 金属间化合物渗层制备及耐海水腐蚀性能研究 [D]. 南京:南京理工大学,2017.
- [18] 郑义兵. B2型 FeAI 力学性质、表面吸附和界面结合第一性原 理研究[D]. 西安:陕西科技大学,2018.
- [19] 李婷婷,彭超群,王日初,等. Fe-Al、Ti-Al和Ni-Al系金属间化 合物多孔材料的研究进展[J].中国有色金属学报,2011,21(4): 784-795.
- [20] 肖来荣,苏衡,赵小军,等. 316L 钢表面 Fe-Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层的制备 剂其高温氧化行为 [J]. 中国有色金属学报,2022, 32(3): 823-835.
- [21] FRUTOS E, MORRIS D G, MUNOZ-MORRIS M A. Evaluation of elastic modulus and hardness of Fe-Al base intermetallics by nano-indentation techniques[J]. Intermetallics, 2013, 38(3): 1-3.
- [22] 李欣,李慧荣,马涛,等.钢材表面热浸镀铝的研究进展[J]. 热加 工工艺,2019,48(8): 19-22.
- [23] DANGI B, BROWN T W, KULKAMI K N. Effect of silicon, man-

ganese and nickel present in iron on the intermetallic growth at iron-aluminum alloy interface [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 769: 777-787.

- [24] 梅海峰,冯志文,刘亚,等. 热浸镀铝对 316L 不锈钢表面组织和 抗高温氧化性的影响[J]. 兵器材料科学与工程,2021,44(5): 33-38.
- [25] 蒋俊,李瑞迪,袁铁锤,等.放电等离子烧结 K403 镍基高温合金
  渗铝层的制备与性能[J].粉末冶金材料科学与工程,2019,24(2):
  154-160.
- [26] 朱俊谋. 45 钢表面双辉等离子 Fe-Al-Cr-Nb 共渗及其性能研究[D]. 南京:南京航空航天大学,2014.
- [27] 何斐. Y 掺杂 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层的低温等离子复合渗法制备与性能 研究[D]. 南京:南京航空航天大学,2013.
- [28] YENER T. Low temperature aluminising of Fe-Cr-Ni super alloy by pack cementating[J]. Vacuum, 2019, 162: 114-120.
- [29] 赵小军,梁晓,刘少军,等. CLAM 钢表面铝化物涂层的制备与 铅液相容性研究[J]. 表面技术,2022, 51(2): 276-283, 294.
- [30] 周永莉,鲁金涛,黄棉阳,等.粉末包埋渗铝与气氛渗铝对 P92
  钢 650 ℃饱和蒸汽氧化行为的影响[J].中国表面工程,2020,33
  (4):111-120.
- [31] ZHU L, ZHENG L, XIE H, et al. Design and properties of FeAl/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite tritium-resistant coating prepared through pack cementation and sol-gel method [J]. Materials Toady Communications, 2021, 26: 101848.
- [32] 董健. 铁铝合金/氧化锆/磷酸盐复合阻氢涂层制备及其性能研 究[D]. 北京:北京科技大学,2019.
- [33] LEVASHOV E A, MUKASYAN A S, ROGACHEV A S, et al. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings[J]. International Materials Reviews, 2017, 62(4): 203-239.
- [34] TAKATA N, NISHIMOTO M, KOBAYASHI S, et al. Crystallography of Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> phase at the interface between solid Fe and liquid Al[J]. Intermetallics, 2015, 67:1-11.
- [35] 吴志诚. FeAl-Al 金属间化合物涂层的制备及冲蚀、热腐蚀性能 研究[D]. 南昌:江西科技师范大学,2017.
- [36] GAO X Y, HANG H Y, MA C, et al. Segregation of alloying elements at the bcc-Fe/B2-NiAl interface and the corresponding effects on the interfacial energy[J]. Intermetallics, 2021, 131: 107096.
- [37] ROY A M. Influence of interfacial stress on microstructural evolution in NiAl alloy[J]. JETP Letters, 2020, 112: 173-179.
- [38] KUMAR S, MAJUMDAR S, PAUL B, et al. Kinetics of formation of pack aluminized coating on 9Cr-1Mo steel and interdiffusional behaviour of iron aluminides at intermediate temperature[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 426: 127794.
- [39] ZHENG Y B, WANG F, AI T T, et al. Structural, elastic and electronic properties of B2-type modified by ternary additions FeAl-based intermetallics: First-principles study[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 710: 581-588.
- [40] LI D Q, ZHOU L X, XI Y P, et al. Phase transformation behavior of alumina grown on FeAl alloys with reactive element dopants 1 273 K[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 692: 427-433.
- [41] GRÉGOIRE B, OSKAY C, MEIBNER T M, et al. Corrosion performance of slurry aluminide coatings in molten NaCl-KCl[J]. So-

lar Energy Materials and Solar Cells, 2021, 223: 110974.

- [42] MONDAL D, BANIK S, KSMAL C, et al. Electronic structure of FeAl alloy studied by resonant photoemission spectroscopy and *Ab initio* calulations[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 688: 187-189.
- [43] SHAO Z M, YANG H, ZHANG S W, et al. A dense Fe-Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating as tritium permeation barrier on CLAM steel by hot-dipping aluminizing[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 440:

128491.

- [44] HUANG J, XIE H, LUO L M, et al. Preparation and properties of FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite tritium permeation barrier coating on surface of 316L stainless steel [J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 383: 125282.
- [45] 周瑾,白亚平,成超,等. B2 结构 FeAl 金属间化合物研究现状 [J]. 铸造技术,2019,40(8): 858-861.