

燃气轮机在海洋环境下的热腐蚀与 防护技术研究进展

杨宏波, 王源升, 王轩, 武强

(海军工程大学 基础部, 武汉 430033)

摘 要: 针对海洋环境下舰船燃气轮机的热腐蚀现状, 从热腐蚀的机理研究着手, 基于不同阶段提出的热腐蚀模型理论, 分析了高温和低温两种热腐蚀类型的发生过程和表现特征, 指出热腐蚀实质上是以 Na_2SO_4 为主导的熔盐沉积共晶物与金属基体发生反应而导致金属材料加速氧化的过程。在此基础上, 详细介绍了三种涂层防护技术——扩散涂层、覆盖涂层和热障涂层, 并根据这三种涂层的发展阶段和功能特性, 分析了其在制备工艺、作用机理和应用领域上表现出的差异性, 重点强调了热障涂层 (TBCs) 在当前的发展境况。结合世界各国研究者开展的代表性工作, 全面综述了国内外在舰船燃机热腐蚀防护领域的研究进展, 重点描述了以硫酸盐为主的腐蚀介质中, 金属材料的热腐蚀表现特征, 并展示了数值模拟、热力学模拟等方法在热腐蚀研究上的应用案例。最后, 对舰船燃气轮机涂层防护技术的发展方向进行了展望, 提出发展新一代环境障涂层 (EBCs) 是提高燃气轮机综合防护能力的有效技术手段。

关键词: 海洋环境; 燃气轮机; 热腐蚀; 涂层防护; 环境障涂层

中图分类号: TG174.4; **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)01-0163-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.01.019

Research Progress of Hot Corrosion and Protection Technology of Gas Turbine under Marine Environment

YANG Hong-bo, WANG Yuan-sheng, WANG Xuan, WU Qiang

(Department of Basics, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China)

ABSTRACT: In view of the hot corrosion status of gas turbine operating under marine environment, the occurrence process and performance characteristics of two types of hot corrosion at high temperature and low temperature were analyzed based on hot corrosion model theory put forward at different stages from the mechanism research on hot corrosion. It was pointed out that hot corrosion was essentially the process of accelerated oxidation caused by the reaction between the dominant Na_2SO_4 and the metal substrate. On this basis, three kinds of protective coatings were introduced in detail: diffusion coatings, overlay coatings and thermal barrier coatings (TBCs). According to the development stages and functional characteristics of the three coatings, the differences in preparing technique, mechanism and application field were expounded, while the current development of TBCs was emphasized. Based on the representative work of researchers from all over the world, domestic and foreign research progress on gas turbine hot corrosion resistance were systematically summarized. The hot corrosion behavior of metals in sulfate

收稿日期: 2019-07-22; 修订日期: 2019-12-08

Received: 2019-07-22; Revised: 2019-12-08

作者简介: 杨宏波 (1990—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为金属表面防护材料。

Biography: YANG Hong-bo (1990—), Male, Doctoral students, Research focus: protective materials on the metal surface.

通讯作者: 王源升 (1960—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为高分子材料。邮箱: sklpmeysw@scu.edu.cn

Corresponding author: WANG Yuan-sheng (1960—), Male, Doctor, Professor, Research focus: polymer materials. E-mail: sklpmeysw@scu.edu.cn

corrosion medium was mainly described and the application of numerical and thermodynamic simulation method in analyzing hot corrosion was presented. Finally, the developing trend of coating technologies for gas turbine is prospected, and it is also proposed that the new generation of environmental barrier coatings (EBCs) is an effective technological means to improve the comprehensive protective performance of gas turbine.

KEY WORDS: marine environment; gas turbine; hot corrosion; coating protection; environmental barrier coatings

近年来,随着我国海外利益的深入拓展以及建设海洋强国计划的持续推进,我海军装备力量建设进入前所未有的发展期,各种新型舰艇陆续列装部队,开始服役。燃气轮机因体积小、质量轻、能量转换效率高以及动力稳定性好等优点,逐渐开始取代传统的蒸汽和柴油动力装置,在大型水面舰艇上获得广泛应用。舰船燃气轮机的大量应用给国产化燃机技术带来了新的活力,但同时也发现了很多问题,其中之一便是海洋环境下的热腐蚀^[1-3]。

海洋环境的典型特点是高温、高湿、高盐雾,空气中含有大量 Cl^- 等腐蚀诱导物。当燃气轮机工作时,压气机源源不断地从外界吸入空气,经压缩后与燃料混合燃烧,产生的高温燃气流持续推动涡轮做功。在高温工况下,空气中的 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 与燃料中的 S、V、Pb 等元素极易发生反应,生成的熔盐混合物以共晶形式沉积在涡轮叶片等部件表面,侵蚀基体表面的保护膜而引起失效^[4-8]。Rapp 等^[9]提出,热腐蚀实质上就是金属材料在高温条件下,由于熔盐薄膜沉积引起的加速氧化。燃气轮机被视为舰船的“心脏”,随着新一代水面舰艇作战效能的提升,燃气轮机进口温度越来越高,由热腐蚀引起的叶顶间隙增大,压气机性能衰退和涡轮叶片断裂失效等问题非常突出,某种程度上已经严重影响了动力装置的整体性能和服役寿命^[10-11]。

俄罗斯专家 Logunov 等^[12]提出,发展超级 Ni 合金是解决海洋环境下燃气轮机热腐蚀问题的有效办法,最大的难点在于保持合适的 Cr 元素含量,使得合金材料兼顾耐高温性能和耐盐雾腐蚀性能。美国 GE 公司针对亚热带海洋环境下服役的燃气轮机,制定出包含 4 个环境模块的加速腐蚀实验装置。英国 Rolls-Royce 公司以 MT30 型燃气轮机为研究对象,对压气机和涡轮叶片等关键部位实施涂层防护,有效延长了燃气轮机的使用寿命^[13]。国内在这方面的研究起步较晚,一方面是因为我国早期的燃气轮机进口温度较低,其热腐蚀问题并不突出^[14];另一方面缺乏相应的热腐蚀案例信息库,因此在该领域的研究还不够体系化,没有针对我国不同海域环境下,不同类型舰船用燃气轮机的表面防护形成一整套技术规范。本文旨在对典型海洋服役环境下,舰船燃气轮机的热腐蚀机理和现状展开分析,并着重介绍国内外在该方面的研究进展,最后展望燃气轮机热腐蚀防护技术的未来发展方向,以期为下一阶段开展相应的涂层防护技术提

供理论参考。

1 舰船燃气轮机的热腐蚀问题

1.1 基本概念

20 世纪 60 年代,热腐蚀问题首次发现于越南战场美军航空发动机上,并迅速引起重视,关于热腐蚀的一系列研究工作由此展开^[15]。由于舰船燃气轮机的服役环境复杂,各热端部件的工作温度、基体材料的组分、燃料的种类均不一致,因此学术界关于热腐蚀的定义并无统一的认识。基于现有的热腐蚀案例分析和观察事实,被普遍接受的概念为:热腐蚀是硫素和卤素的化合物在高温环境下的反应产物对金属材料的持续侵蚀过程^[2,16-17]。这一概念基本上涵盖了热腐蚀的全部类型。除此之外,热腐蚀还与燃料的品质有关。一般说来,以天然气为燃料的燃气轮机叶片即使长时间处于 800~900 °C 工况下,发生热腐蚀的概率也远远低于以高炉煤气、重油和柴油为燃料的燃机叶片。这是因为,后者中 S、V、Pb 等元素含量较高,热腐蚀的发生过程更加复杂。

1.2 热腐蚀机理

关于热腐蚀的机理研究和阐述,国际上先后经历了硫化模型和盐熔机理模型两个阶段。早期的硫化模型研究主要集中于金属元素(Ni、Cr、Al 等)及其氧化物与 Na_2SO_4 之间的反应及 S 元素的内部扩散等,认为热腐蚀是由燃料中的 S 元素与碱金属离子高温氧化造成^[10,18-19],这一论述在该研究领域曾长期占据统治地位。

直至 20 世纪 70 年代,Goebel 和 Pettit 等^[20]提出了盐熔机理模型(Salt fluxing model):热腐蚀是保护性金属氧化膜在膜层/熔盐共晶界面处发生酸性或碱性溶解,然后在熔盐/气相界面处再沉积的过程。这一理论在硫化模型的基础上作了改进,重点关注熔盐混合物加速金属腐蚀的过程研究,对于热腐蚀发生的现象描述更加全面和体系化,至今仍被普遍接受。20 世纪 90 年代,中科院金属所的张允书等^[21]以实验事实为依据,阐述了该模型在一定程度上存在的缺陷,提出了热腐蚀遵循电化学腐蚀研究机制的观点,为完善热腐蚀机理探讨作出了重要贡献。

事实上,根据所处的环境温度,热腐蚀通常分为高温热腐蚀和低温热腐蚀两种类型。如图 1 所示,高

温热腐蚀(图中的 I 类腐蚀)一般在 815~980 °C 之间发生,这一温度区间刚好处于熔盐沉积物的熔点至其露点(沉积物开始气化的温度)之间;低温热腐蚀(图中的 II 类腐蚀)是相对高温热腐蚀而言,通常在 560~815 °C 之间发生。许多综合性因素(如环境温度、腐蚀产物、基体材料类型、热力学条件、燃气速度等)决定着热腐蚀发生的类型^[22-25]。在实际工况中,两种腐蚀并无明显的反应界限,往往是伴随发生。两种热腐蚀的反应机理、发生条件和过程是有差别的。

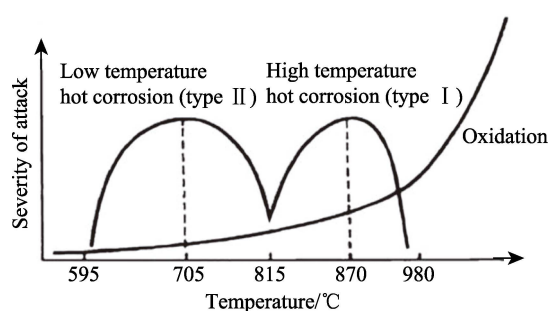


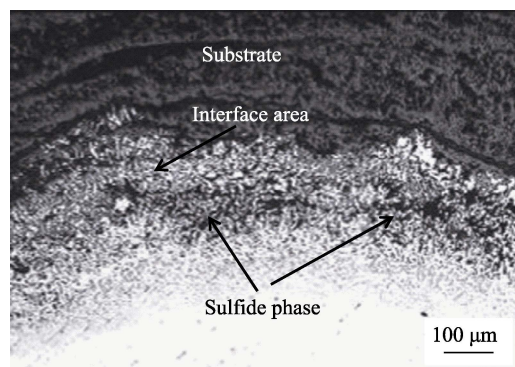
图 1 不同类型的热腐蚀示意图

Fig.1 Diagram for hot corrosion in different types

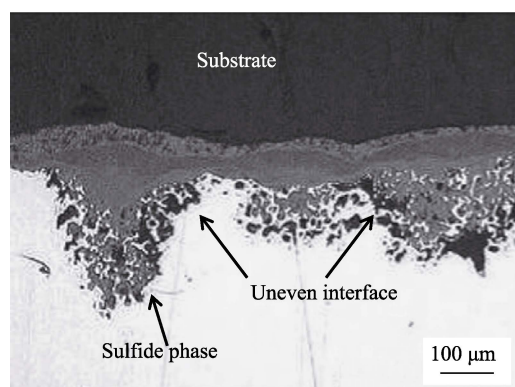
Na_2SO_4 是发生高温热腐蚀的重要组分。一般说来,高温热腐蚀的发生主要有两点原因:一是 Cr 元素的消耗;二是生成的熔盐共晶体降低了体系熔点。具体过程为:熔融态碱金属盐在基体表面沉积,然后逐渐破坏氧化物层并消耗基体金属中的 Cr,随着 Cr 元素耗尽,氧化速度加快,涂层内部开始形成细微的孔洞,为外界腐蚀微粒入侵提供了通道^[17]。与此同时,空气或燃料中的 Mg、Pb、V 等元素与 Na_2SO_4 熔融,形成熔盐共晶体,该共晶体的熔点低于纯 Na_2SO_4 的熔点(884 °C),导致热腐蚀提前发生,进一步加快了腐蚀进程。这类腐蚀通常发生在涂层与基体的界面结合处^[26],燃机的喷嘴和动叶片等高温部件发生的腐蚀多属此类。这类热腐蚀的典型特征是:氧化膜与合金界面处相对平整,结合区域下方有明显的硫化物相。其微观形貌如图 2a 所示。

低温热腐蚀具有典型的点蚀特征,腐蚀产物以氧化物为主,往往形成不平整的表面,其微观形貌如图 2b 所示。与高温热腐蚀相似,首先发生 Na_2SO_4 的表面沉积,在合金表面其他氧化物的催化作用下,来自燃气中的 SO_2 被氧化为 SO_3 ,与涂层或金属基体中的合金元素(Co、Ni 等)反应,生成新的金属硫酸盐(CoSO_4 、 NiSO_4 等)。这些合金元素的硫酸盐与 Na_2SO_4 以共熔共混的形式存在(如 Na_2SO_4 - CoSO_4 、 Na_2SO_4 - NiSO_4),共混物熔点约为 540 °C,远低于 Na_2SO_4 的熔点^[9];此外,气相的 SO_3 溶解在熔融物中,其中富含的 $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ (焦硫酸盐离子)作为强氧化剂,使得基体表面迅速氧化成非保护性氧化薄膜,从而极大地

降低了材料的耐腐蚀性能;在 Cl^- 侵蚀、热循环应力的综合作用下,金属表层的腐蚀持续深入,导致失效^[27]。由此可见,较高分压的气相 SO_3 是发生低温热腐蚀的先决条件,这是与高温热腐蚀最明显的区别。



a I 型



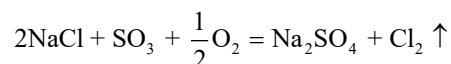
b II 型

图 2 两种热腐蚀的典型微观形貌^[28]

Fig.2 Typical appearance of (a) type I and (b) type II hot corrosion^[28]

1.3 Na_2SO_4 的来源问题

对于两种腐蚀类型而言, Na_2SO_4 都是参与热腐蚀反应的重要成分,因此探究 Na_2SO_4 的来源问题显得尤为重要。根据热动力学基础理论, NaCl 即使在含有微量 S 元素的氧化性环境中也很不稳定^[29]。Bornstein^[24]描述了生成 Na_2SO_4 的反应式:



这就是 Na_2SO_4 的主要来源。此外,在液相环境中发生的反应为:



为了探究 Na_2SO_4 的化学和物相稳定性,根据相关组分的标准吉布斯自由能(Standard gibbs free energies),计算并绘制 Na—S—O 体系在 900 °C 下的热力学平衡相图(图 3),可以直观得到 Na_2SO_4 的反应条件。由图还可知,形成 Na_2SO_4 的条件区域为 GT 区^[30]。

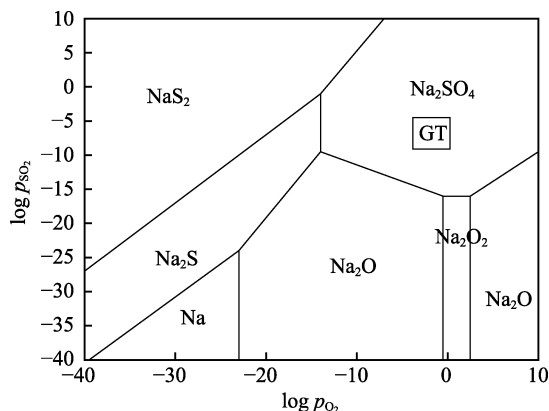


图3 Na—S—O在900℃条件下的热力学平衡相图
Fig.3 Thermodynamic phase diagram of Na—S—O at 900℃

2 涂层防护技术

海洋环境下燃气轮机的热腐蚀问题引起了世界各国研究者的广泛关注,与之相对应的一系列防护技术应运而生,如发展超高强度金属基材料、加载进气过滤装置、降低燃气进口温度、表面涂层防护等。涂层防护因能够抵御外界盐雾气氛对金属基体的侵蚀,同时能有效提高燃机工作温度,而且还具有施工简便、成本低、使用周期长等优点,日益受到青睐。根据涂层技术的防护途径和发展历程,总体上可以分为扩散涂层、覆盖涂层和热障涂层三种类型^[31-33]。

2.1 扩散涂层

Al具有低密度、耐磨和耐腐蚀等优良性能,最重要的特点是高温条件下能形成保护性氧化薄膜(Al_2O_3),阻止外界有害元素的入侵,一直以来作为渗铝涂层使用。其基本原理是:利用高温条件下涂层内部化学元素的浓度差,驱使Al沿着涂层向金属基体扩散,形成富Al区,并逐渐生成 Al_2O_3 保护性膜层,对金属基体形成防护。铝化物扩散涂层的发展经历了简单渗铝和多元铝化物扩散两个阶段。简单渗铝涂层于20世纪50年代开始得到发展,最初应用于Co基涡轮导叶,60年代后开始在Ni基导向叶片上获得广泛应用^[34-36]。制备渗铝涂层的方法有气态渗铝、料浆渗铝、固态粉末包埋等,其中固态粉末包埋渗铝因工艺简便、成本低廉等应用最为广泛^[37]。

多元铝化物扩散涂层是在简单渗铝涂层的基础上发展而来^[38],也称改进型铝化物涂层。科学家发现,在简单渗铝涂层中加入少量Si、Cr、Ni、Pt及稀土元素后,可以显著提高涂层的抗热腐蚀性能。因此,不同类型的铝化物涂层开始在燃气轮机涡轮叶片上得到广泛应用,针对铝化物涂层的研究也一直吸引着世界各国研究者的关注。Ni-Al涂层是其中的代表,具有优良的抗氧化性能和较高的拉伸强度与屈服强度。试验证明:在650~1100℃的海洋环境工况下,Ni-Al

涂层的耐疲劳性能、抗蠕变性能和耐磨性能随着温度的升高而增强^[39-44]。因此,Ni-Al化合物因其良好的耐高温腐蚀性能以及较低的腐蚀速率,被当作理想的涂层防护材料使用。希腊科学家Kourtidou等^[45]采用两步法在低碳钢金属基体表面制备了Ni-Al涂层:首先采用电解沉积法制备金属Ni涂层,然后在其上包埋渗透Al制备涂层作为面层,形成稳定的Ni-Al复合涂层。研究发现,渗铝过程中,Ni元素扩散稳定,涂层表面形成了Ni-Al化合物,基体与涂层界面结合处出现Ni-Fe相。这表明金属元素的互扩散作用使得试样的耐腐蚀性能显著增强。

制备扩散涂层常用的方法有:超音速火焰喷涂(HVOF)、物理和化学气相沉积、磁控溅射、电弧喷涂等。其中,HVOF涂层技术施工简易、应用广泛,且其喷涂火焰射速极快,能减少火焰与喷涂粒子之间的相互反应,较低的火焰温度(相对于等离子喷涂而言)也能阻止晶粒生长和粉末分解。但是,涂层中往往含有内部相互连通的孔洞,再加上组分的不均一性,为腐蚀性介质提供了入侵通道,进而对金属基体造成损伤,使得涂层的耐腐蚀性能下降。而且该技术所需的设备复杂,成本昂贵,对于低厚度、小尺寸的试样喷涂不划算。相较而言,包埋渗透法工艺简单,对设备的要求不高,适用于喷涂面积大、厚度大且对涂层结合强度要求较高的试样。

2.2 MCrAlY覆盖涂层

始于20世纪60年代的MCrAlY(M=Ni、Co、Ni+Co)覆盖涂层是第二代高温防护涂层的代表,与扩散性涂层不同,该类涂层最显著的特点是金属粒子在喷涂过程中直接形成高温氧化膜,覆盖在金属基体表面,阻挡腐蚀性气氛的入侵。MCrAlY涂层除了具有良好的抗氧化和耐热腐蚀性能之外,还因其含有与基体合金相近的元素,与基体材料保持良好的结合性能、相近的热膨胀系数。因此,可以根据基材的种类和服役环境,灵活选择合金元素成分,使该类涂层具备良好的工况适应性。

MCrAlY中各合金元素分别发挥着对应的功能。Ni和Al在高温下可以形成Ni-Al金属间化合物,具有优异的抗氧化性能;Co是良好的热腐蚀抑制元素,因此,Ni+Co的元素组合能显著提高涂层的抗氧化和腐蚀性能;Cr和Al主要是在高温状态下生成保护性氧化膜 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 。而且,各元素的含量对不同的腐蚀类型发挥着各自不同的防护作用,一般说来,高Cr低Al涂层抵抗低温热腐蚀,低Cr高Al涂层针对高温热腐蚀。此外,其他氧化活性较强的合金元素(如Hf、Si等)也经常被加入到涂层中,其表达通式为MCrAlXY。

有研究表明,经高温预氧化的MCrAlY涂层的腐蚀性能得到增强。如李垚等^[46]采用大气等离子喷涂技

术在 Ni 基合金表面制备了 NiCrAl 涂层, 对涂层高温氧化前后的盐雾腐蚀性能进行了对比研究。结果表明, 涂层在经盐雾腐蚀后, 出现大量裂纹, 结构变得疏松, 基本失去防护能力; 而经过预氧化的涂层表面由于形成了 θ - Al_2O_3 保护膜, 耐腐蚀性能得到显著增强。

2.3 热障涂层 (TBCs)

在 MCrAlY 涂层的基础上, 发展了高温防护涂层技术的第三代产品——热障涂层, 这是一种典型的功能性和结构性涂层材料^[47]。它通常是以 MCrAlY、Ni-Al、Pt-Al 等为金属粘结层(厚度约为 100~150 μm), 然后在其表面喷涂一层陶瓷层(通常为 Y_2O_3 部分稳定的 ZrO_2 , 即 YSZ), 厚度约为 100~400 μm 。这种层合结构除了具有良好的抗高温氧化和腐蚀性能之外, 陶瓷层良好的隔热性能还可以降低金属基底的工作温度, 成为了新一代航空发动机、燃气轮机的重要防护材料。热障涂层的结构示意图和应用工况如图 4 所示。

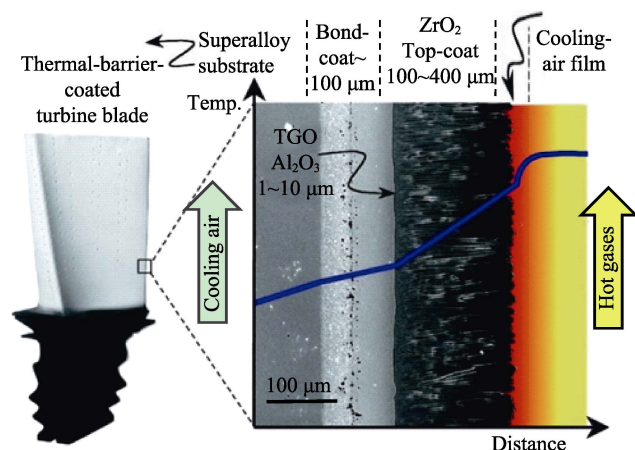
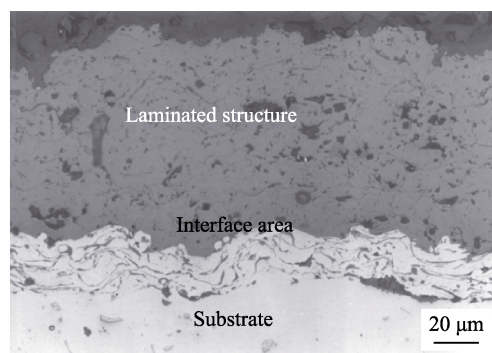


图 4 热障涂层的工况示意图^[49]

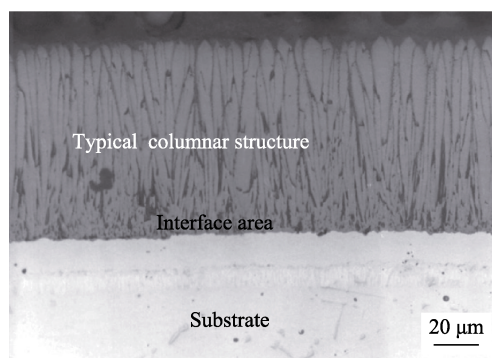
Fig.4 Diagram for operation of thermal barrier coatings^[49]

常见的热障涂层制备工艺有等离子喷涂、电子束物理气相沉积、激光熔覆、火焰喷涂、冷喷涂等。目前应用比较广泛的是等离子喷涂 (PS) 和电子束物理气相沉积 (EB-PVD) 技术两种。其中, 等离子喷涂施工简便、沉积率高、成本低, 涂层与基体以机械结合为主, 具有典型的层状结构, 主要用于地面燃气轮机, 其微观形貌如图 5a 所示^[48]。电子束物理气相沉积技术设备昂贵、沉积率较低, 涂层与金属基体以化学结合为主, 其典型的柱状晶结构具备较高的应变容限, 能大幅度降低涂层内部的应力, 因此在舰载发动机和地面燃气轮机的涡轮叶片等部位应用广泛, 其微观形貌如图 5b 所示。

热障涂层尽管在航空发动机和燃气轮机涡轮叶片上应用广泛, 但是当其处于海洋环境工况时, 常常遇到一系列问题, 主要表现在: 1) 稳定剂 (Y_2O_3 、 MgO 、



a 等离子喷涂涂层



b 电子束物理气相沉积涂层

图 5 两种典型热障涂层的微观形貌^[50]

Fig.5 Micromorphology of two typical TBCs^[50]

- a) air plasma sprayed thermal barrier coating (APS TBC);
b) electron beam physical vapor deposition thermal barrier coating (EB-PVD TBC)

CaO 等) 与含 S、Na、V 等污染物之间的反应; 2) 服役过程中, 热生长氧化物 (thermal grown oxides, TGO) 增厚引起的涂层脱落失效; 3) 陶瓷层材料 ZrO_2 高温相变引起的体积变化; 4) NaCl 沿着涂层裂纹、孔隙通道对 MCrAlY 粘结层和基体的侵蚀。针对以上问题, 一系列新型热障涂层材料及其工艺技术应运而生。与此同时, 为了积极适应新一代航空发动机和燃气轮机的复杂工况, 热障涂层已经开始朝着智能化和环境障化方向发展, 即环境障涂层 (Environmental barrier coatings, EBCs), 它是将莫来石、硅酸钇等材料喷涂在陶瓷基复合材料表面, 涂层能够抵抗环境中各种不利因素的影响, 其代表着未来复杂环境下涂层技术发展的新方向。

3 国内外研究进展

国外从 20 世纪 60 年代开始对热腐蚀行为和机理进行研究, 建立了一系列的加速腐蚀试验装置, 能在实验室环境下以较高的准确度模拟再现海洋盐雾腐蚀进程。相比而言, 国内早期的燃气轮机进口温度低 (一般 $<750^\circ\text{C}$), 而且工况简单, 因此热腐蚀问题并不突出。自 70 年代引进 JB23MW 机组后, 燃机进口温度突破 900°C , 热腐蚀问题开始凸显。近年来在防护涂层方面的研究取得了长足进步, 但是关于热腐蚀

基础理论的研究仍有局限性,在舰船动力装置关键构件的腐蚀行为和机理阐释、构建加速腐蚀实验装置等方面仍具有较大的发展空间^[13-14]。

3.1 国外进展

国外在实验室模拟加速热腐蚀方面具有丰富的研究基础,Na₂SO₄和NaCl是两种最为常见的腐蚀介质。为探究热障涂层在氯化物和钒酸盐环境中的热腐蚀行为,T. Baskaran等^[51]采用等离子喷涂技术在Inconel 718超合金基体上分别制备了Sm₂SrAl₂O₇(SSA)和Yttria-stabilized zirconia(YSZ)涂层,并对涂层在两组腐蚀介质(50%Na₂SO₄+50%V₂O₅和90%Na₂SO₄+5%V₂O₅+5%NaCl,环境温度设定为700℃和900℃)中的热腐蚀防护行为进行了研究。结果表明,金属离子Sr²⁺和Y³⁺的滤出对于涂层的使用寿命有较大影响,但是其影响都不及Cl⁻的作用,氯盐环境的存在是导致涂层热腐蚀性能下降的最主要原因。同时,针对900℃下钒酸盐介质中的SSA涂层,使用NiO和MgO作为热腐蚀抑制剂,发现涂层内部生成的稳定Ni₃V₂O₈相有助于提高热腐蚀防护性能,涂层的使用寿命提高了3倍。这是研究新型铝化物陶瓷材料(Sm₂SrAl₂O₇)在钒酸盐和硫酸盐腐蚀介质中热腐蚀行为的重要案例,为探究金属离子和腐蚀介质的综合作用提供了理论参考。

此外,为探究氯化物对热腐蚀行为的影响机制,Esmail等^[52]利用超音速火焰喷涂技术制备了NiCrAlY和NiCrMo两种覆盖涂层,腐蚀氛围为5%O₂+500 mL/m³ HCl+N₂,置于600℃下的KCl沉积盐氧化168 h。研究结果表明,无KCl存在时,两种涂层表面均能形成密集的富Cr保护膜,保护金属基体。有KCl沉积盐存在时,氯化物(Cl⁻/Cl₂)沿着NiCrAlY涂层中的晶界和孔洞扩散,破坏氧化膜,生成具有挥发性的CrCl₃、AlCl₃,加速腐蚀。NiCrMo涂层中的Mo元素有助于形成保护性氧化膜(富含Cr),降低Cl⁻/Cl₂的扩散概率,从而使得涂层的热腐蚀防护性能增强。该研究再次证实了合金元素与腐蚀介质的强烈作用关系,并在对比实验中验证了Mo元素的保护性作用,这对研究新型防护涂层具有重要的指导意义。

Cr元素具有选择性氧化功能,金属在熔解状态下会优先氧化NiCr固溶体中的母体元素Cr,生成一层连续性的保护膜,因此关于保护性元素Cr的研究也成为热点^[53]。Voisey等^[54]采用冷态气体动力喷涂(CS)、超音速火焰喷涂(HVOF)和激光熔覆(LC)等技术,在马氏体不锈钢表面制备了Ni50Cr涂层,将涂层试样置于KCl环境可控的卧式炉,700℃下氧化250 h。研究结果表明,不同喷涂技术得到的涂层表面在热腐蚀过程中均形成了Cr₂O₃膜,这是阻止外界Cl⁻对基体进一步侵蚀的基础。激光熔覆涂层因无孔洞、结构良好,腐蚀速率仅有0.3 μm/h,远远低于另

外两种涂层,具有最佳的抗腐蚀性能。为了探明合金元素中Cr含量对金属基体热腐蚀防护性能的影响程度,V. Logunov等^[12]采用数学模拟的方法,优化得到最佳Cr含量(12%~15%)的Ni基金属。根据这一元素含量和配方,设计得到牌号为SLGS-5的高强度Ni合金,对其进行900℃条件下的盐雾腐蚀(10%NaCl+90%Na₂SO₄)。研究发现,立方体结构γ相的含量约为50%,有利于提高基体材料的热防护性能,200 h后,试样表面没有发生腐蚀,与同等应用条件下的ChS70、ChS88合金相比,具有更优良的抗硫酸盐热腐蚀性能。

燃气轮机的工况复杂,引起热腐蚀的因素众多,近年来在其研究方法上出现新的变化。Nicholls等^[55]根据电化学腐蚀理论,提出了使用电化学方法来测试热腐蚀的反应速率,这一方法较好地解答了熔融状态下沉积物热腐蚀行为的发生机理。Salehnasab等^[56]利用3D光学显微镜获取叶片的表层微观形貌,并导入Solidworks软件建立了相关的数学模型。该模型中包含27 609个节点和15 710个元素,准确地模拟了叶片表面热-应力耦合场分布情况。该项模拟结果证实,热腐蚀和材料热疲劳的联合作用是引起燃气轮机涡轮导叶片失效的主要原因。Vishnu等^[57]结合燃气轮机涡轮叶片的实际工况,建立了涡轮叶片的3D模型,提出以热障涂层作为理想的叶片防护材料。然后将TBC应用到涡轮叶片,使用ANSYS软件对不同厚度的涂层进行热应力模拟计算和分析,确定基本的厚度范围后,采用经典的非线性优化方法,综合考察了涂层材料的其他因素(如温度、热流量、材料价格等),设计得到550 μm厚的理想YSZ涂层材料。这一研究结果为研发更有效的涂层防护体系提供了方向指引。

3.2 国内进展

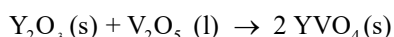
20世纪80年代,中船工业725研究所陆之翰等^[58]针对海洋环境下船用燃气轮机存在的腐蚀问题,专门设计了一种微型单管喷燃试验装置,通过模拟实验的方法重现了燃机叶片的海洋环境工况。通过对叶片材料——国产K38合金的腐蚀形态和产物分析,证明了该实验方法的可靠性和准确性,并提出合金材料热腐蚀经历孕育期和加速期两个发展阶段的结论,该研究成果在热腐蚀研究领域具有重要的指导性意义。

20世纪90年代初,北京航空材料研究所范瑞麟等^[27,59]对WZ5G1型燃气轮机两次试车,发现一级导向叶片均出现腐蚀问题,经分析确认这是一种低温热腐蚀。随后,范瑞麟等研究了K3合金表面NiCrAlY-8%YSZ涂层在95%Na₂SO₄+5%NaCl(0.5~1 mg/cm²、900℃)介质中的热腐蚀行为。结果表明,Y₂O₃酸性溶解使ZrO₂从立方相转变为单斜相的晶型,由此引起体积膨胀(约4%~6%),这是导致YSZ涂层失效的主要原因。

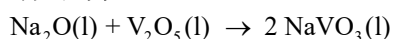
以上是国内关于船用燃机叶片材料热腐蚀问题研究比较早的文献报道。随后,一系列新型的防护技术和研究方法开始涌现。如廖依敏等^[60]针对舰船燃机叶片材料 TiAl 合金的热腐蚀问题,采用多弧离子镀膜技术制备了 NiCrAlY 涂层,并通过喷涂-烧结法制备了搪瓷基复合涂层,以 75%Na₂SO₄+25%NaCl 的饱和盐溶液为腐蚀介质(试验温度为 850 ℃),对比研究了两种涂层的热腐蚀行为和失效机理。结果表明, NiCrAlY 涂层的热腐蚀防护性能主要来源于 Al₂O₃ 保护膜,但随着该保护膜被熔盐碱性溶解,涂层逐渐失去防护能力。相较而言,搪瓷涂层在熔盐体系中只发生轻微的物理溶解,涂层的致密性未受到影响,有效阻挡了腐蚀性离子向涂层/基体界面的扩散,同时证明了搪瓷涂层的热腐蚀机制主要为物理阻隔。这对搪瓷涂层的工程应用具有较好的指导作用。

为提高热障涂层的抗热腐蚀性能, Zhang 等^[61]对 YSZ 涂层进行两步改性,得到复合结构涂层:首先对涂层进行激光重熔,然后采用磁控溅射技术在其表面沉积 Al 涂层。在 55%V₂O₅+45%Na₂SO₄ 的混合熔盐中(1000 ℃),研究涂层热腐蚀性能的变化。结果表明,激光重熔改性涂层因表面粗糙度较小,微观结构致密,热腐蚀性能在一定程度上获得了提高,但涂层中的垂直裂纹对于热腐蚀防护不利。磁控溅射 Al 涂层后,宽松的面层和致密的次面层结构能够降低熔盐物与陶瓷涂层的反应概率,从而极大提升 YSZ 涂层的抗热腐蚀性能。

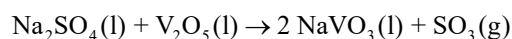
Co 元素因其良好的抗腐蚀性能受到青睐。李健等^[62]采用等离子喷涂技术在铸铁基体表面制备了 WC/Co 涂层,并对涂层进行盐雾性实验研究。结果表明,涂层体系的腐蚀以选择性腐蚀为主、应力腐蚀为辅,粘结层 Co 相的腐蚀是产生涂层内应力的主要原因。整体来看,涂层体系未出现腐蚀,提高了基体的盐雾腐蚀防护性能。为探究钒酸盐的腐蚀性能,姚青文等^[63]针对某型燃气轮机涡轮叶片,采用 EB-PVD 技术制备了 CoCrAlY-Y₂O₃/ZrO₂ 热障涂层,分别对其在 V₂O₅(熔点 690 ℃)和 V₂O₅+Na₂SO₄ 两种腐蚀介质、800 ℃ 环境下的热腐蚀行为和机理展开研究。结果表明,熔融态的 V₂O₅ 沿涂层柱状晶间隙渗入涂层内部,并与 Y₂O₃ 发生反应:



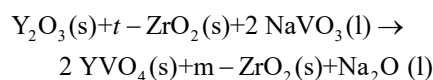
反应进行的过程即是稳定剂 Y₂O₃ 逐渐减少的过程,其间形成的 t-ZrO₂ 在随后的降温过程中发生相变(t-ZrO₂→m-ZrO₂),由此引起的体积变化使涂层内产生局部的应力集中,进而导致涂层失效。与此同时,在 V₂O₅+Na₂SO₄ 熔盐环境下, XRD 图谱检测表明,涂层表面的腐蚀产物是“圆杆状”YVO₄ 和“颗粒状”m-ZrO₂, Na₂SO₄ 的热分解产物 Na₂O 与液相 V₂O₅ 发生的反应为:



综合反应式为:



因此,热腐蚀产物得到的途径为:



这就是两种热腐蚀产物的来源,YSZ 涂层表面腐蚀产物的堆积,再加上稳定剂 Y₂O₃ 的逐渐消耗,构成了涂层内部应力集中区域塌陷以及熔盐腐蚀物沿着晶界扩散的重要来源,最终破坏涂层的柱状晶结构。SO₃ 的扩散使得金属粘结层上的氧化膜发生酸性溶解,新形成的氧化膜疏松多孔,失去保护作用,引起涂层的失效。这一结果与 90 年代范瑞麟的研究结果相呼应。

环境中 S 元素的存在对于热腐蚀行为具有严重影响,为探究 SO₂ 对涂层性能的作用机理,倪进飞等^[64]采用超音速火焰喷涂技术在 304H 不锈钢表面制备了致密的 NiCrAlY 涂层(孔隙率仅为 0.83%),设置了不同 SO₂ 含量的盐雾模拟环境,对涂层的热腐蚀性能展开研究。结果表明,在 Na₂SO₄+K₂SO₄+Fe₂O₃ 的混合腐蚀介质中,无论 SO₂ 含量高低,氧化膜与基体界面处均形成硫化物,构成了快速传质通道,这是加速腐蚀的主要原因。为检验燃料中含 S 气体杂质的影响,王建丰等^[30]以海上石油钻井平台用 25MW 燃气轮机的热腐蚀为应用背景,在腐蚀机理研究的基础上,采用热力学模拟方法完成了燃气中 H₂S 含量对涡轮叶片热腐蚀的风险评估。分析结果表明,碱金属含量是引起涡轮叶片热腐蚀发生的关键因素,当 Na+K 质量分数低于 10%时,即使 H₂S 体积分数达到 0.01%,涡轮叶片也不会面临 Na₂SO₄ 引起的热腐蚀风险。该方法对燃料中的杂质含量目标控制以及涡轮叶片材料的成分设计具有良好的参考作用。

4 结语

在当前我国海军装备技术迅猛发展的大背景下,舰船燃气轮机的应用越来越广泛,而且会朝着高压比、高进口温度、高燃烧效率的方向发展,燃气轮机高温端部件的热腐蚀问题是制约这一发展方向的重要因素。欧美国家在该领域的研究起步早、技术成熟,拥有完整的热腐蚀案例分析数据库,与之相比,国内仍存在一定的技术差距。但同时我们也应该看到,经过几十年的探索与研究,国内学者在该领域的研究从理论阐述到实验论证都有了较大进步和相应的技术积累,随着燃气轮机工况复杂程度的提高,各种新型金属合金材料得到应用,舰船燃机热腐蚀防护技术研究也具有长远而重大的意义。其研究方向和发展趋势主要体现在以下 4 个方面:

1) 发展能兼顾高温力学性能和热腐蚀防护性能的超级合金应用于燃机工况最复杂的部位,如涡轮动

叶片、压气机叶片等。

2) 完善实验室模拟海洋环境热腐蚀加速试验装置和平台建设, 以更高的准确度再现真实的海洋盐雾环境, 缩短试验周期。

3) 在研究方法方面, 采用数值模拟的方法来辅助分析热腐蚀进程以及材料失效过程, 为材料的失效分析和失效位置预测提供理论指导。

4) 发展新一代防护涂层技术——环障涂层, 全面提高涂层对热端部件的防高温、盐雾、机械磨损的综合防护能力。

参考文献:

- [1] 范学领, 李定骏, 吕伯文, 等. 国之重器, 十载砥砺——重型燃气轮机制造基础研究进展[J]. 中国基础科学, 2018, 20(2): 32-40.
FAN Xue-ling, LI Ding-jun, LV Bo-wen, et al. Advances in the fundamentals of the manufacture of industrial gas turbine[J]. China basic science, 2018, 20(2): 32-40.
- [2] 陈丹之. 燃气轮机叶片的热腐蚀及其防止[J]. 燃气轮机技术, 1992, 5(4): 9-14.
CHEN Dan-zhi. Hot corrosion and prevention of gas turbine blades[J]. Gas turbine technology, 1992, 5(4): 9-14.
- [3] 赵德孜. 海洋环境下燃气轮机涡轮叶片的热腐蚀与防护[J]. 装备环境工程, 2011, 8(5): 100-103.
ZHAO De-zi. Hot Corrosion and protection of gas turbine blade in marine environment[J]. Equipment environmental engineering, 2011, 8(5): 100-103.
- [4] KOSIENIAK E, BIESIADA K, KACZOROWSKI J, et al. Corrosion failures in gas turbine hot components[J]. Journal of failure analysis and prevention, 2012, 12: 330-337.
- [5] ZIEGLER D, PUCCINELLI M, BERGALLO B, et al. Investigation of turbine blade failure in a thermal power plant[J]. Case studies in engineering failure analysis, 2013, 1: 192-199.
- [6] BHAGI L K, GUPTA P, RASTOGI V, et al. Fractographic investigations of the failure of L-1 low pressure steam turbine blade[J]. Case studies in engineering failure analysis, 2013, 1: 72-78.
- [7] KUMARI S, SATYANARAYANA D V V, SRINIVAS M, et al. Failure analysis of gas turbine rotor blades[J]. Engineering failure analysis, 2014, 45: 234-244.
- [8] SHIRPAY M R, KAZEMPOUR H. Failure analysis of a repaired gas turbine nozzle[J]. Failure analysis and prevention, 2013, 13: 243-248.
- [9] RAPP R A. Hot corrosion of materials: A fluxing mechanism[J]. Corrosion science, 2002, 44: 209-221.
- [10] ROBEY H N, STEVENS H O, PAGE K T. Application of variable speed constant frequency generators to propulsion-derived ship service[J]. Naval engineers journal, 2010, 97(4): 296-305.
- [11] CARTER T J. Common failures in gas turbine blades[J]. Engineering failure analysis, 2005, 12: 237-247.
- [12] LOGUNOV A V, DANILOV D V, KHRAMIN R V. High-strength nickel-based alloy SLGS-5 for operation in active marine salt corrosion environment[J]. Materials today: Proceedings, 2019, 11: 453-458.
- [13] 曹磊. 盐雾腐蚀条件下燃气轮机压气机性能衰退研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2015.
CAO Lei. Study on performance degradation of the gas turbine compressor under salt-spray corrosion conditions[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2015.
- [14] 汪曾祥. 国内燃气轮机叶片热腐蚀情况及其原因的初步分析[J]. 材料保护, 1979(Z1): 64-69.
WANG Zeng-xiang. Preliminary analysis of hot corrosion of gas turbine blade in China and its causes[J]. Materials protection, 1979(Z1): 64-69.
- [15] CHEN Ze-hao, DONG Tao, QU Wei-wei, et al. Influence of Cr content on hot corrosion and a special tube sealing test of single crystal nickel base superalloy[J]. Corrosion science, 2019, 156: 161-170.
- [16] DEODESHMUKH V P. Evaluating the hot corrosion behavior of high-temperature alloys for gas turbine engine components[J]. The journal of the minerals, metals and materials society, 2015, 67(11): 2608-2614.
- [17] ELIAZ N, SHEMESH G, LATANISION R M. Hot corrosion in gas turbine components[J]. Engineering failure analysis, 2002, 9: 31-43.
- [18] JOHNSON D M, WHITTLE D P, STRINGER J. Mechanisms of Na₂SO₄-induced accelerated oxidation[J]. Corrosion science, 1975, 15: 721-739.
- [19] SHATYNSKI S R. The thermochemistry of transition metal sulfides[J]. Oxidation of metals, 1977, 11(6): 307-320.
- [20] GOEBEL J A, PETTIT F S, GOWARD G W. Mechanisms for the hot corrosion of nickel-based alloy[J]. Metal transactions, 1973, 4: 261-278.
- [21] 张允书. 热腐蚀的盐溶机理及其局限性[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1992(1): 1-10.
ZHANG Yun-shu. Fluxing mechanism of hot corrosion and its limitation[J]. Journal of Chinese society of corrosion and protection, 1992(1): 1-10.
- [22] DHANANJAY P G S M K, CHATTOPADHYAY V S. Salt induced corrosion behaviour of superalloy IN718[J]. Materials today: Proceedings, 2018, 5: 7047-7054.
- [23] EVANS H E, TAYLOR M P. Oxidation of high-temperature coatings[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of aerospace engineering, 2006, 220(1): 1-10.
- [24] DECRESCENT E, BORNSTEIN A. Formation and reactivity thermodynamic of sodium sulfate with gas turbine alloys[J]. Corrosion, 1968, 24: 124-127.
- [25] KHAJAVI M R, SHARIAT M H. Failure of first stage gas turbine blades[J]. Engineering failure analysis, 2004(11): 589-597.
- [26] NICHOLLS J R. Designing oxidation resistant coating[J]. The journal of the minerals, metals and materials society,

- 2000, 52(1): 28-35.
- [27] 范瑞麟. 国外燃气轮机涡轮叶片低温热腐蚀的防护[J]. 材料工程, 1993(12): 7-11.
FAN Rui-lin. Protection against low temperature hot corrosion of gas turbine blades abroad[J]. Materials engineering, 1993(12): 7-11.
- [28] KARUNARATNE M S, JEPSON M A E, SIMMS N J, et al. Modelling of microstructural evolution in multi-layered overlay coatings[J]. Materials science, 2017, 52: 12279-12294.
- [29] STRINGER J. High temperature corrosion problems in the electric power industry and their solution[J]. High temperature corrosion, 1981(6): 389.
- [30] 王建丰, 张超, 景勇, 等. 基于热力学方法的海上平台燃气轮机涡轮叶片热腐蚀影响评估研究[J]. 热能动力工程, 2019, 34(1): 51-57.
WANG Jian-feng, ZHANG Chao, JING Yong, et al. Thermodynamics-based hot corrosion evaluation for turbine blade of gas turbine for offshore platform[J]. Journal of engineering foil thermal energy and power, 2019, 34(1): 51-57.
- [31] 郑军林, 李亚楠. 舰船高温防护涂层技术研究进展[J]. 材料开发与应用, 2015, 30(6): 99-102.
ZHENG Jun-lin, LI Ya-nan. Review on high temperature protective coating technology for ships[J]. Materials development and application, 2015, 30(6): 99-102.
- [32] 时龙. 几种防护涂层对 DD98M 合金高温氧化及热腐蚀行为的影响[D]. 沈阳: 东北大学, 2015.
SHI Long. Influences of several coatings on high temperature oxidation and hot corrosion behaviors of single crystal superalloy DD98M[D]. Shenyang: Northeastern University, 2015.
- [33] 崔耀欣, 汪超, 何磊, 等. 重型燃气轮机先进热障涂层研究进展[J]. 航空动力, 2019(2): 66-69.
CUI Yao-xin, WANG Chao, HE Lei, et al. The development of advanced TBC for heavy duty gas turbines[J]. Aerospace power, 2019(2): 66-69.
- [34] GOWARD G W. Progress in coatings for gas turbine airfoils[J]. Surface and coatings technology, 1998, 108/109: 73-79.
- [35] HENRY W. Bibliography of a decade of research on oil-ash corrosion by heavy fuels[J]. Journal of the American Society for Naval Engineers, 1958, 70: 761-771.
- [36] NICHOLLS J E. Hot-dipped aluminum coatings[J]. Corrosion technology, 1964, 10: 16-21.
- [37] NICHOLLS J R, STEPHENSON D J. High temperature coatings for gas turbines[J]. Surface engineering, 1991, 3: 156-163.
- [38] 董会. 等离子喷涂热障涂层的服役性能[M]. 北京: 中国石化出版社, 2018.
DONG Hui. The serving performance of plasma spraying thermal barrier coatings[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2018.
- [39] XU C, DU L, YANG B, et al. The effect of Al content on the galvanic corrosion behavior of coupled Ni/graphite and Ni-Al coatings[J]. Corrosion science, 2011, 53(6): 2066-2074.
- [40] ZADOROZHNY V Y, SHAHZAD A, PAVLOV M D, et al. Synthesis of the Ni-Al coatings on different metallic substrates by mechanical alloying and subsequent laser treatment[J]. Journal of alloys and compounds, 2017, 707: 351-357.
- [41] KALINSKI D, CHMIELEWSKI M, PIETRZAK K, et al. An influence of mechanical mixing and hot-pressing on properties of NiAl/Al₂O₃ composite[J]. Archives of metallurgy and materials, 2012, 57(3): 695-702.
- [42] SIDHU B S, PRAKASH S. Evaluation of the corrosion behavior of plasma-sprayed Ni₃Al coatings on steel in oxidation and molten salt environments at 900 °C[J]. Surface and coatings technology, 2003, 166(1): 89-100.
- [43] CHEN T H, WU J H. Mechanical behavior and fracture properties of NiAl intermetallic alloy with different copper contents[J]. Applied science, 2016, 6(3): 70.
- [44] ZHOU Yu-hua, WANG Li, WANG Guan, et al. Influence of substrate composition on the oxidation performance of nickel aluminide coating prepared by pack cementation[J]. Corrosion science, 2016, 110: 284-295.
- [45] DIMITRA K, DIMITRIOS C, CHRISTOS V. Deposition of Ni-Al coatings by pack cementation and corrosion resistance in high temperature and marine environments[J]. Corrosion science, 2019, 148: 12-23.
- [46] 李垚, 马彬, 赵九蓬, 等. 盐雾条件下 NiCrAl 涂层的耐腐蚀性研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(12): 2181-2184.
LI Yao, MA Bin, ZHAO Jiu-peng, et al. Corrosion resistance of NiCrAl coatings in the salt spray tests[J]. Rare metal materials and engineering, 2010, 39(12): 2181-2184.
- [47] 任鑫. 等离子喷涂 YSZ 热障涂层的热腐蚀行为研究[J]. 表面技术, 2009, 38(6): 27-28.
REN Xin. Hot corrosion behavior of the air plasma spraying yttria stabilized zirconia coating[J]. Surface technology, 2009, 38(6): 27-28.
- [48] 吴永忠, 任坤, 谢鸥, 等. 盐雾环境下 X70 管线钢等离子喷涂铝涂层的腐蚀行为[J]. 表面技术, 2019, 48(5): 85-89.
WU Yong-zhong, REN Kun, XIE Ou, et al. Corrosion behavior of plasma sprayed aluminum coating for X70 pipeline steel in salt spray environment[J]. Surface technology, 2019, 48(5): 85-89.
- [49] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal barrier coatings for gas turbine engine applications[J]. Science, 2002, 296: 280-284.
- [50] NICHOLLS J R, SIMMS N J. Gas turbine oxidation and corrosion[J]. Shreir's corrosion, 2010, 1: 518-540.
- [51] BASKARAN T, ARYA S B. Hot corrosion resistance of air plasma sprayed ceramic Sm₂SrAl₂O₇(SSA) thermal barrier coatings in simulated gas turbine environments[J]. Ceramics international, 2018, 44: 17695-17708.

- [52] ESMAEIL S, LIAM R, TANVIR H, et al. Influence of KCl and HCl on high temperature corrosion of HVAF-sprayed NiCrAlY and NiCrMo coatings[J]. Materials and design, 2018, 148: 17-29.
- [53] BIRKS N, MEIER G H, PETTIT F S. Introduction to the high temperature oxidation of metals[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [54] SONG B, VOISEY K T, HUSSAIN T. High temperature chlorine-induced corrosion of Ni50Cr coating: HVOLF, HVOGF, cold spray and laser cladding[J]. Surface and coatings technology, 2018, 337: 357-369.
- [55] NICHOLLS J R, SIMMS N J, ENCINAS-OROPESA A. Modelling hot corrosion in industrial gas turbines[J]. Materials at high temperatures, 2007, 24(3): 149-162.
- [56] SALEHNASAB B, POURSAEIDI E, MORTAZAVI S A, et al. Hot corrosion failure in the first stage nozzle of a gas turbine engine[J]. Engineering failure analysis, 2016, 60: 316-325.
- [57] VISHNU S, RAMKUMAR P B, DEEPAK S, et al. Optimized thermal barrier coating for gas turbine blades[J]. Materials today: Proceedings, 2019, 11: 912-919.
- [58] 陆之翰, 过永康, 马重辉, 等. 工业燃气轮机叶片热腐蚀与动态燃烧室热腐蚀试验的对比研究[J]. 机械工程材料, 1983(4): 25-32.
- LU Zhi-han, GUO Yong-kang, MA Zhong-hui, et al. Comparative study on thermal corrosion test of industrial gas turbine blade and dynamic combustion chamber[J]. Material of mechanical engineering, 1983(4): 25-32.
- [59] 范瑞麟. 热障涂层在热腐蚀条件下的破坏过程[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1997(2): 69-73.
- FAN Rui-lin. Damage process of thermal barrier coating under hot corrosion condition[J]. Journal of Chinese society of corrosion and protection, 1997(2): 69-73.
- [60] 廖依敏, 丰敏, 陈明辉, 等. TiAl 合金表面搪瓷基复合涂层与多弧离子镀 NiCrAlY 涂层的抗热腐蚀行为对比研究[J]. 金属学报, 2019, 55(2): 229-237.
- LIAO Yi-min, FENG Min, CHEN Ming-hui, et al. Comparative study of hot corrosion behavior of the enamel based composite coatings and the arc ion plating NiCrAlY on TiAl alloy[J]. Acta metallurgica sinica, 2019, 55(2): 229-237.
- [61] ZHANG Pan-pan, ZHANG Xiao-feng, LI Fu-hai, et al. Hot corrosion behavior of YSZ thermal barrier coatings modified by laser remelting and Al deposition[J]. Journal of thermal spray technology, 2019, 28(6): 1225-1238.
- [62] 李健, 夏建飞. 等离子喷涂 WC/Co 涂层耐中性盐雾腐蚀性能[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(1): 35-40.
- LI Jian, XIA Jian-fei. Salt spray corrosion resistance of WC/Co coating prepared by plasma spraying[J]. Corrosion science and protection technology, 2014, 26(1): 35-40.
- [63] 姚青文, 徐佰明. 涡轮叶片热障涂层热腐蚀性能研究[J]. 汽轮机技术, 2014, 56(3): 237-240.
- YAO Qing-wen, XU Bai-ming. Researches on hot corrosion resistance of thermal barrier coating on turbine blade[J]. Turbine technology, 2014, 56(3): 237-240.
- [64] 倪进飞, 洪嘉, 刘光明, 等. NiCrAlY 涂层在模拟烟气中的热腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2019, 40(8): 578-583.
- NI Jin-fei, HONG Jia, LIU Guang-ming, et al. Hot corrosion behavior of NiCrAlY coating in simulated flue gas[J]. Corrosion and protection, 2019, 40(8): 578-583.

(上接第 141 页)

- [48] LIU Yuan, ZOU Chang-jun, YAN Xue-ling, et al. β -cyclodextrin modified natural chitosan as a green inhibitor for carbon steel in acid solutions[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2015, 54(21): 5664-5672.
- [49] 谭福能. 海藻酸钠-月桂酰壳聚糖在盐酸中对碳钢的缓蚀作用[J]. 腐蚀与防护, 2018, 39(12): 941-946.
- TAN Fu-neng. Corrosion inhibition of sodium alginate-lauroyl chitosan to carbon steel in hydrochloric acid[J]. Corrosion & protection, 2018, 39(12): 941-946.
- [50] SANGEETHA Y, MEENAKSHI S, SUNDARAM C S. Interactions at the mild steel acid solution interface in the presence of O-fumaryl-chitosan: Electrochemical and surface studies[J]. Carbohydrate polymers, 2016, 136: 38-45.
- [51] GUPTA N K, JOSHI P G, SRIVASTAVA V, et al. Chitosan: A macromolecule as green corrosion inhibitor for mild steel in sulfamic acid useful for sugar industry[J]. International journal of biological macromolecules, 2018, 106: 64.
- [52] CHENG SHA, CHEN Shou-gang, LIU Tao, et al. Carboxymethylchitosan+Cu²⁺ mixture as an inhibitor used for mild steel in 1 mol/L HCl[J]. Electrochimica acta, 2007, 52(19): 5932-5938.
- [53] SINGH D D N, CHAUDHARY R S, PRAKASH B, et al. Inhibitive efficiency of some substituted thioureas for the corrosion of aluminium in nitric acid[J]. British corrosion journal, 2013, 14(4): 235-239.
- [54] 张斌, 韩晓兰, 曹文全, 等. 高效环境友好型缓蚀剂的最新研究进展[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2008, 25(6): 1-4.
- ZHANG Bin, HAN Xiao-lan, CAO Wen-quan, et al. Recent research progress of efficient and environmentally friendly corrosion inhibitors[J]. Petrochemical corrosion and protection, 2008, 25(6): 1-4.
- [55] 王慧龙, 郑家桑. 环境友好缓蚀剂的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(5): 275-279.
- WANG Hui-long, ZHENG Jia-shen. Research progress of environmentally friendly corrosion inhibitors[J]. Corrosion science and protection technology, 2002, 14(5): 275-279.