

## 飞机构件及设备的腐蚀与防护

高温海洋环境下过渡金属基合金的腐蚀与  
防护研究进展曹国钦<sup>1,2</sup>, 陈朝阳<sup>1,2</sup>, 万冬阳<sup>3</sup>, 水季川<sup>1,2</sup>, 马铭萱<sup>1,2</sup>, 胡俊华<sup>1,2</sup>(1. 郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州 450001; 2. 低碳环保材料智能设计  
国际联合研究中心, 郑州 450001; 3. 海军研究院, 北京 102442)

**摘要:** 综述了高温海洋腐蚀环境的类型, 以及各类合金在不同环境下的腐蚀失效机理。重点考察了 Fe、Ti、Ni 基合金内部的主要元素在高温下的扩散行为, 及其与侵蚀性离子之间的交互作用。从盐雾腐蚀以及熔融热腐蚀 2 个角度, 讨论了化学/电化学反应发生的可能性。基于氧化腐蚀过程中复合氧化膜的形成过程, 总结了氧化膜与侵蚀性离子以及杂质气体的再作用机理, 明确了保护性氧化膜和非保护性氧化膜的类型。从合金化的角度, 揭示了 Cr、Al 等元素对防腐性能提升的关键作用, 指出了材料计算在高温海洋环境的潜在应用价值。最后归纳了高温海洋环境下的涂层防护手段和材料体系, 其中结构稳定性和界面反应问题是涂层材料研究的重点。在未来研究方向上, 指出应该重点关注腐蚀过程中活性元素的交互作用以及钝化膜的形成机理, 筛选有效防护元素。利用氧化、盐雾等多种腐蚀条件, 依托构效关系进行涂层优化, 形成系统的海洋高温涂层防护方案。高熵合金涂层作为新兴体系在高温防护上的应用具有研究价值。

**关键词:** 海洋环境; 盐雾腐蚀; 熔融盐腐蚀; 钝化膜; 涂层

**中图分类号:** TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)05-0198-16

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.05.021

Research Progress on Corrosion and Protection of Transition  
Metal-based Alloys in High Temperature Marine EnvironmentCAO Guo-qin<sup>1,2</sup>, CHEN Chao-yang<sup>1,2</sup>, WAN Dong-yang<sup>3</sup>, SHUI Ji-chuan<sup>1,2</sup>,  
MA Ming-xuan<sup>1,2</sup>, HU Jun-hua<sup>1,2</sup>(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. State Centre for  
International Cooperation on Designer Low-carbon & Environmental Materials, Zhengzhou 450001, China;  
3. Naval Research Institute of PLA, Beijing 102442, China)

收稿日期: 2022-02-21; 修订日期: 2022-04-24

Received: 2022-02-21; Revised: 2022-04-24

基金项目: 国家自然科学基金 (52171082); 河南省教育厅创新团队 (21IRTSTHN003)

**Fund:** The National Natural Science Foundation of China (51571182); the Program for Innovative Research Team (in Science and Technology) in University of Henan Province (21IRTSTHN003)

**作者简介:** 曹国钦 (1989—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为新能源材料包括涂层材料和功能性薄膜。

**Biography:** CAO Guo-qin (1989-), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: new energy materials including coating materials and functional films.

**通讯作者:** 胡俊华 (1979—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为可再生能源材料和器件、低维材料的与环境交互作用、金属材料的功能结构一体化设计。

**Corresponding author:** HU Jun-hua (1979-), Male, Doctor, Professor, Research focus: renewable energy materials and devices, interaction of low-dimensional materials with the environment, functional design of metal materials.

**引文格式:** 曹国钦, 陈朝阳, 万冬阳, 等. 高温海洋环境下过渡金属基合金的腐蚀与防护研究进展[J]. 表面技术, 2022, 51(5): 198-213.

CAO Guo-qin, CHEN Chao-yang, WAN Dong-yang, et al. Research Progress on Corrosion and Protection of Transition Metal-based Alloys in High Temperature Marine Environment[J]. Surface Technology, 2022, 51(5): 198-213.

**ABSTRACT:** This paper summarizes the types of high temperature marine corrosion environment and the corrosion failure mechanism of various alloys in different environments. The diffusion behavior of main elements in Fe, Ti and Ni based alloys at high temperature and the interaction with corrosive ions are investigated. The possibility of chemical / electrochemical reaction is discussed from the perspectives of salt spray corrosion and molten hot corrosion. Based on the formation process of composite oxide film in the process of oxidation and corrosion, the reaction mechanism of oxide film with corrosive ions and impurity gas is summarized, and the types of protective oxide film and non-protective oxide film are defined. From the perspective of alloying, the key role of Cr, Al and other elements in improving the anti-corrosion performance is revealed, and the potential application value of material calculation in high-temperature marine environment is pointed out. Finally, the coating protection means and material system in high-temperature marine environment are summarized, in which the structural stability and interface reaction are the focus of coating material research. In the future research direction, this paper points out that we should focus on the interaction of active elements and the formation mechanism of passive film in the corrosion process, and screen effective protective elements. Using oxidation, salt spray and other corrosion conditions, the coating is optimized based on the structure-activity relationship, and a systematic marine high-temperature coating protection scheme is formed. As a new system, the application of high entropy alloy coating in high temperature protection has research value.

**KEY WORDS:** marine environment; salt spray; molten salt corrosion; passive film; coating

当前,我国海洋领域的发展突飞猛进,海上装备的建设也达到了空前的规模,伴随着的高温海洋腐蚀问题也越来越突出,亟待解决。不同于内陆地区,海洋环境中存在潮湿、富盐的空气,特别是 NaCl 和水蒸气。飞机和舰船中的重要热端部件(300℃以上运行)在海洋环境中会受到严重腐蚀,如航空发动机的压气机叶片、舰用燃气轮机、舰船排烟管等。高温海洋腐蚀可以分为 2 类:一类是在固态 NaCl 和水蒸气的高温环境下引起的盐雾腐蚀。压气机叶片通常在中间温度(300~600℃)下运行,该温度尚未达到 NaCl 的熔点(801℃),NaCl 为固态,因此压气机叶片上会沉积一定量的固体 NaCl。这种固体 NaCl 沉积物与潮湿空气协同作用,进一步提高腐蚀速率<sup>[1-5]</sup>。另一类是由 S、V、Pb 等燃料杂质引起的硫化热腐蚀。特别是对于会使用到含 S、V、Pb 等污染物的石油和液体燃料的舰船动力装置,在高温运行环境下,这些燃料中的 S、V、Pb 等杂质元素极易与空气中的 Cl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>等发生化学反应,生成共晶的熔盐混合物,并沉积在叶片表面。气相中的 SO<sub>3</sub> 则会在熔盐混合物中溶解,生成具有强氧化性的 S<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>(焦硫酸盐离子),使材料的腐蚀加速<sup>[6]</sup>,从而导致这些高温部件的寿命及可靠性严重降低。结构金属材料在进行高温侵蚀过程时,表层的保护性金属氧化膜会在膜层/熔盐共晶界面处进行碱性或酸性水解,进而在熔盐/气相共晶界面处再沉淀。高温侵蚀事件的类型则受多种综合因素影响,如温度、基体金属种类、侵蚀产物、热力学条件、燃气流速等。总体来说,海洋环境下的多元复杂腐蚀是造成结构材料破坏的巨大威胁,其本质是金属材料在侵蚀性离子和水蒸气协同作用下的腐蚀。

海洋环境下的高温腐蚀问题引起了世界各国研究者的广泛关注,本文重点对航空压气机叶片、舰用燃气轮机、舰船排烟管等这些热端金属部件主要采

用的材料在海洋环境下的高温腐蚀机理进行了系统论述,并对表面防护策略以及采用的材料体系进行了综述。

## 1 基于 NaCl 和水气的高温腐蚀研究现状

在海洋环境下,飞机压气机叶片的主要失效形式为腐蚀失效,主要是因为压气机叶片会直接受到海洋环境中高速、高压、高盐水气的侵蚀,高温的服役环境进一步加速其腐蚀,严重影响发动机的整体性能以及使用安全性。为应对复杂的高温海洋环境,压气机叶片材料经过了长期的研究与改良,现主要采用的材料为不锈钢、高强度铝合金、钛合金以及高温合金等<sup>[7]</sup>。这些材料在海洋环境下会遭受固态 NaCl 盐雾和水蒸气的协同腐蚀,前人针对这些材料在模拟海洋大气的极端环境下做了广泛且深入的研究。

### 1.1 模拟海洋大气环境试验方法

早期的模拟试验方法主要是将样品暴露于 400~800℃水蒸气中的固体 NaCl 沉积物中,在如图 1a 所示的熔炉系统中进行。通过用饱和 NaCl 溶液反复刷涂,将一层厚的固体 NaCl 沉积膜涂敷在预热的试样表面。这个反应气氛(水蒸气和空气)是通过空气从玻璃鼓泡器中加热的蒸馏水中携带水蒸气而获得的<sup>[1-5]</sup>。这是一种比现实情况施加更多的盐并且腐蚀速率更快的试验方法。然而,实际上,飞机压气机经常被冲洗,很难有大量固态盐沉积在金属材料表面。现实情况下,金属材料遭受的是中温下 NaCl 小颗粒和水蒸气所形成的盐雾环境下的腐蚀。这种环境与固态沉积盐+水蒸气环境有很大区别,固态沉积盐膜较厚,内部低氧,水蒸气需扩散进入,但在盐雾环境中盐粒细

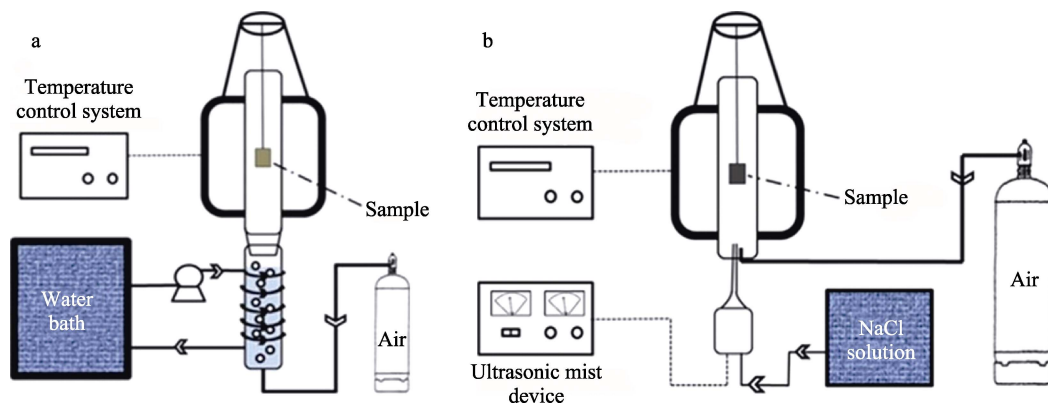


图1 传统沉积固态 NaCl 在水蒸气环境下 (a) 以及 NaCl 溶液喷雾环境下 (b) 的加热炉系统<sup>[8]</sup>

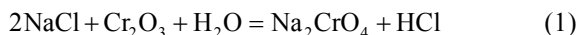
Fig.1 Schematic of the furnace system with traditional solid NaCl deposit in water vapor environment (a) and the NaCl solution spray environment (b)<sup>[8]</sup>

小、高氧、高水气,金属的腐蚀行为有很大变化。因此,为了更接近真实环境,模拟环境应为在足够高的温度下喷洒 NaCl 溶液。Cao 等<sup>[8]</sup>建立了一种新的模拟装置,用于模拟海洋大气环境,该装置更接近航空发动机叶片材料的实际使用环境,在图 1b 所示的模拟系统中进行 NaCl 溶液喷雾的样品试验。该模拟系统由温度控制系统、超声波雾化装置、NaCl 溶液容器和气瓶组成。样品悬挂在炉膛恒温区,在炉管末端,超声波喷雾装置将 3.5% 的 NaCl 溶液雾化成小颗粒的 NaCl 喷雾。NaCl 溶液容器与超声波喷雾装置相连,以保持足够的溶液供应。水蒸气的体积分数由超声波雾化喷嘴处的温度控制。

## 1.2 不同金属材料的腐蚀机理研究

### 1.2.1 Fe-Cr 合金

一般认为,在合金中添加 Cr 可以形成具有优异抗氧化能力的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层,对抗熔盐热腐蚀和中性盐溶液点蚀均是有利的。然而,在实际的高温环境下,由于水蒸气与固态 NaCl 的协同腐蚀,在 Fe 基合金中添加 Cr 对合金的抗腐蚀性能反而有害。Liu 等<sup>[9]</sup>回顾了 Fe-Cr 合金在 400~700 °C 固体 NaCl 下的腐蚀行为。在固体 NaCl 和气态水的作用下,纯 Fe 和 Fe-Cr 合金的腐蚀速率大大加快。具有保护性的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  会通过反应 (1) 与水蒸气 and 固态 NaCl 盐膜反应而遭到破坏,由于  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的消耗,材料表面会留下大量不具保护性的疏松多孔的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  层。Wang 等<sup>[10]</sup>的研究也表明,Cr 含量越高,Fe-Cr 合金的腐蚀越严重,如图 2 所示。挥发性气体 HCl、 $\text{Cl}_2$  等的产生会进一步加速腐蚀过程。



Chen 等<sup>[11]</sup>研究了 Ni、Cr 和 80Ni20Cr 合金与水蒸气 and 固态 NaCl 在 750 °C 环境下的腐蚀情况。结果表明,Ni 没有明显的氧化或腐蚀作用。然而,NaCl 沉积物和水蒸气对 Cr 的协同作用造成了严重的损害。其研究结果也表明,Cr 能与 NaCl 和水蒸气反应,

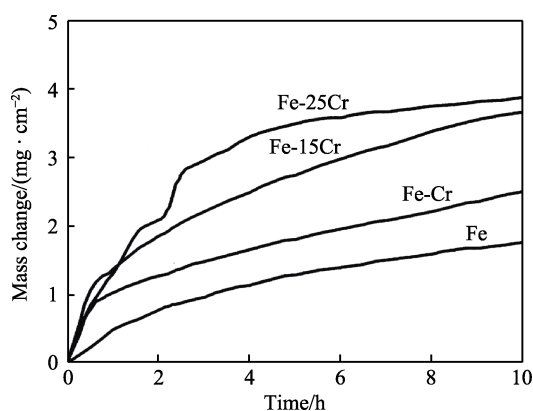
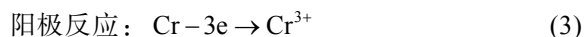
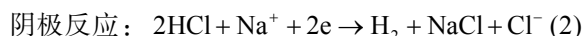


图2 Fe-Cr 合金的腐蚀动力学<sup>[10]</sup>

Fig.2 Corrosion kinetics of Fe-Cr alloys<sup>[10]</sup>

并生成具有腐蚀性的  $\text{Cl}_2$  或 HCl, Cr 在氧化和氯化的共同作用下加速腐蚀。

对于水蒸气和固态 NaCl 盐膜协同作用破坏材料表面氧化膜的作用机制,Wang 等<sup>[12]</sup>最先提出“动态水膜”的腐蚀理论,即被腐蚀材料表面可能存在一个“动态水膜”,其中水分子不断被材料表面吸收和蒸发,并且在该水膜中发生电化学腐蚀,从而加速金属溶解。Tang 等<sup>[13-14]</sup>研究了该腐蚀过程中相关的电化学反应,其研究结果证明,纯 Fe 和纯 Cr 的整个腐蚀过程确实包含电化学反应,如反应 (2)、(3) 所示,并且该电化学反应会与之前的化学反应过程耦合,从而加速腐蚀过程。尽管电化学反应的贡献不是很显著,但它仍然对整个过程中产生了相当大的影响。



Fe-Cr 合金在固体 NaCl 盐膜与水蒸气环境下的腐蚀机理可归纳如下:与 Fe 相比,Cr 与 NaCl、水蒸气和氧气反应具有更负的标准吉布斯自由能变化,因此 Cr 在 NaCl 和水蒸气、氧气存在下优先腐蚀。Cr 与固体 NaCl 和水蒸气发生化学反应,形成  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  和 HCl。该反应之后是电化学反应,阴极反应涉及化学反应中的 HCl,而阳极反应是 Cr 的氧化。电化学

反应消耗的 HCl 以及产生的 NaCl 会促进化学反应的进行。电化学腐蚀反应生成的  $\text{Cr}^{3+}$  以 2 种化合物的形式存在: 一种是  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 它是  $\text{Cr}^{3+}$  与  $\text{O}^{2-}$  的结合物, 它将与 NaCl 和水蒸气反应生成  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  和 HCl 而被破坏; 另一种是挥发性  $\text{CrCl}_3$ , 它是  $\text{Cr}^{3+}$  与  $\text{Cl}^-$  的反应产物。电化学反应促进了具有高挥发性  $\text{CrCl}_3$  的形成, 使腐蚀产物的形态更疏松, 更多孔, 加快腐蚀。随着 Cr 的耗尽, 表面会留下疏松多孔且不具保护能力的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

Cao 等<sup>[8]</sup>研究了 Fe-20Cr 合金在 600 °C NaCl 盐雾下的腐蚀行为, 并与前人研究的 Fe-20Cr 合金在相同温度的水蒸气中固态 NaCl 沉积下的腐蚀行为进行了比较。从图 3 的腐蚀质量增量曲线对比发现, 与固态盐+水蒸气环境相比, Fe-20Cr 合金质量增量变化不大, 但都远高于在水蒸气和空气环境下的质量增量。从图 4 的截面形貌可以发现, 2 种环境下腐蚀产物的组成和结构完全不同, Fe-20Cr 合金在 NaCl 盐雾环境中的腐蚀层由具有缺陷柱状晶体结构的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  以及少量  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的外层和具有致密晶体结构的  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  内层组成, 整个腐蚀层中都存在微量的 Cl, 但 Cl 在内外层的界面处略有富集。合金在 NaCl 沉积物中 20 h 的腐蚀层也具有双层结构, 但外层仅由疏松、不连续、

不均匀的海绵状  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  构成, 内层为 Fe 和 Cr 氧化物的混合物, 也在内层中检测到 Na、Cl 元素。

对比前后研究发现, 固态盐环境与盐雾环境腐蚀机理不同。在盐雾环境下,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  首先在 Fe-20Cr 样品表面形成, 随后 NaCl 和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  在氧气作用下发生化学反应, 形成  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  和 HCl。与固态 NaCl 沉积

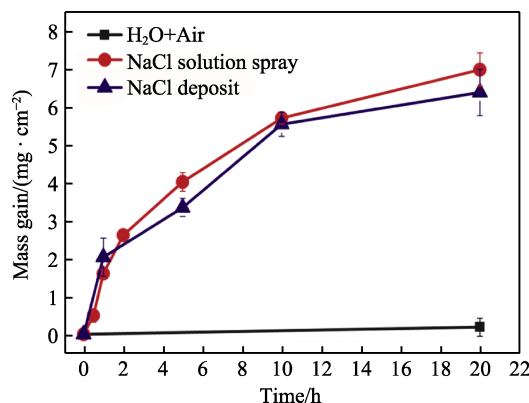


图 3 600 °C 下暴露于 H<sub>2</sub>O+空气、NaCl 溶液喷雾和水蒸气中固体 NaCl 沉积样品的质量增益与暴露时间的关系<sup>[8]</sup>

Fig.3 Mass gain versus exposure time for samples exposed to H<sub>2</sub>O+Air, NaCl solution spray, and solid NaCl deposit in water vapor at 600 °C<sup>[8]</sup>

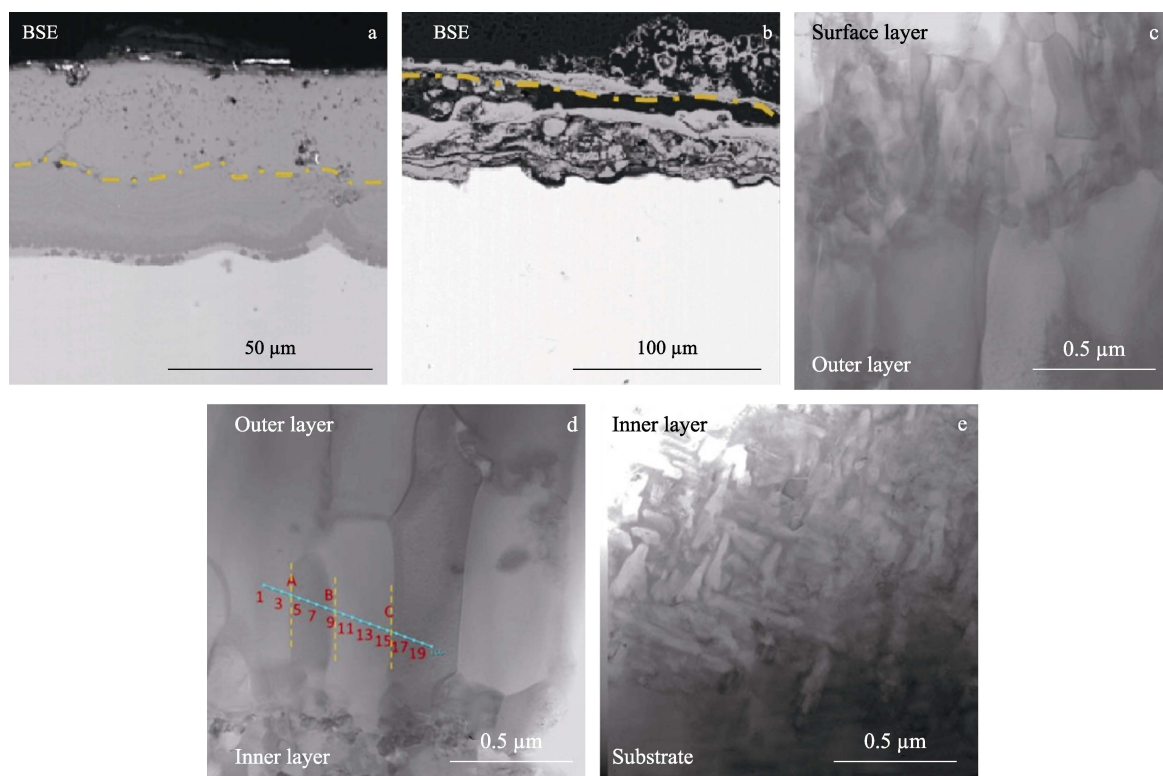


图 4 Fe-20Cr 合金在 600 °C 下暴露于 NaCl 溶液喷雾环境中 20 h (a) 以及在 600 °C 下暴露于水蒸气和固体 NaCl 沉积物环境中 20 h 的横截面 BSE (b); Fe-20Cr 合金在 600 °C 的 NaCl 溶液喷雾环境中暴露 20 h 后, 其表面和外层 (c)、外层和内层 (d)、内层和基体 (e) 的 TEM 图像<sup>[8]</sup>

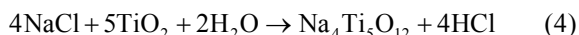
Fig.4 BSE of the cross section of Fe-20Cr alloy exposed to the NaCl solution spray environment for 20 h at 600 °C (a) and exposed to the solid NaCl deposit in water vapor environment for 20 h at 600 °C (b); TEM image of the corrosion scale of Fe-20Cr alloy exposed to the NaCl solution spray environment for 20 h at 600 °C, the surface and outer layer (c), the outer and inner layer (d), the inner layer and substrate (e)<sup>[8]</sup>

物相比,盐雾环境下,表面瞬态 NaCl 沉积量小,因此只破坏了  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,没有明显的  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  形成。在反应中产生的 HCl 将向内扩散,并与底物中的 Cr 和 Fe 反应,形成  $\text{FeCl}_2$  和  $\text{CrCl}_3$ ,之后进一步地氧化以及和 NaCl 反应,最终形成抗氧化能力较差的富铁氧化物外层。该外层存在明显缺陷,如空洞和微通道,且具有柱状晶体结构。因此,  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Cl}^-$  可通过空隙和柱状晶晶界快速扩散至贫铬区。腐蚀层和 Fe-20Cr 基体的界面处会发生反应,形成  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,建立了疏松的 2 层结构,其中外层为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,内层为  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 。虽盐雾试验环境更接近材料的实际服役情况,但不同于前人对固态 NaCl 沉积物下的化学反应与电化学反应耦合的机理解释,Cao 等<sup>[8]</sup>对材料在盐雾环境下的腐蚀行为研究并未涉及到电化学反应研究,仍需进一步深入。

### 1.2.2 Ti60 合金

钛合金具有优越的强度/质量比、良好的抗蠕变性能和优异的力学性能<sup>[15]</sup>,因此可以作为压缩机叶片材料。目前,钛合金的力学性能已经得到充分优化,几乎可以满足压缩机叶片的要求。然而,钛合金与氧之间的强亲和性引起了严重的腐蚀问题,这严重阻碍了钛合金在海洋领域中的使用<sup>[16-17]</sup>。Yao 等<sup>[18]</sup>观察到固体 NaCl 沉积物也会严重加速钛合金的腐蚀,腐蚀量达到  $2.3 \times 10^{-2} \text{ mg/cm}^2$ 。水蒸气的存在会进一步加剧 NaCl 沉积物对钛合金的腐蚀诱导效应<sup>[19]</sup>。因此,评估钛合金在高温海洋环境中的腐蚀行为至关重要。

Ti60 合金是一种近  $\alpha$  钛合金,被认为是制造压缩机叶片的备用材料。Shu 等<sup>[20]</sup>研究了 Ti60 合金在 500~700 °C 湿氧气流中被固体 NaCl 沉积物覆盖的腐蚀行为。结果表明,在固体 NaCl 存在下, Ti60 合金腐蚀严重,形成了一层厚而复杂的非保护性腐蚀产物层。快速腐蚀可归因于在表面形成的固体 NaCl 和  $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{TiO}_2$  反应,形成  $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  及挥发性 HCl 等,见式(4),反应机理与 Cr 氧化物非常相近。



Cl 在其中的催化机理,是加速腐蚀的本质原因。然而,试验中从未确定推断机理中提到的相关反应产物( $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ 、HCl 和  $\text{Cl}_2$ )。此外,腐蚀产物氧化皮的形态没有得到明确的研究。Wang 等<sup>[21]</sup>进一步研究证明,在含 NaCl 沉淀物的 600 °C 水氧环境下, Ti60 合金会形成结垢厚、多孔、高度复杂且呈层状结构的腐蚀层,并确定腐蚀层分为由  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  和残余 NaCl 组成的外腐蚀层(OCL)与  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、Al 氧化物和 Zr 氧化物组成的内腐蚀层(ICL)。形成该结构的原因 O、Na 和 Cl 向内扩散到 ICL,并与金属发生反应,而 Ti、Al 和 Zr 向外扩散,并在 OCL 中形成腐蚀产物。

在 NaCl 盐雾环境中, Ti 合金的腐蚀机理与在固态  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  环境中完全不同。Li 等<sup>[22]</sup>开展 Ti

合金在高温盐雾环境下的腐蚀行为研究,此环境更接近实际服役情况。他们研究了 Ti60 合金在 600 °C 下 NaCl 盐雾环境(30.8%  $\text{H}_2\text{O}$ )中氧化 100 h 的腐蚀行为,并与相同温度下无盐( $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ )和固态盐( $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ )环境中的腐蚀行为进行对比,详细分析材料的腐蚀动力学规律以及腐蚀产物形貌、成分与结构。腐蚀动力学曲线表明, NaCl 极大地加速了 Ti60 合金的腐蚀,但盐雾环境下 Ti60 合金的腐蚀速率要远低于在固态盐环境下,说明 NaCl 的状态会显著影响 Ti60 合金的腐蚀行为。盐雾环境下 Ti60 合金的腐蚀层表面致密、均匀,而固态 NaCl 水氧环境下的腐蚀产物膜较厚,呈团簇状,并分布大量孔洞。

如图 5 所示,在 NaCl 盐雾环境下腐蚀 100 h 后,外腐蚀层厚度约为 10  $\mu\text{m}$ ,相对致密,主要成分为  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、Al-Zr 复合氧化物。内腐蚀产物层厚度约 12  $\mu\text{m}$ ,为颗粒状的  $\text{TiO}$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 。在固态  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  环境中,腐蚀产物为蓬松多孔的多层结构,外层腐蚀产物厚度为 80~120  $\mu\text{m}$ ,表层致密,内部含有大量疏松孔洞,主要成分为  $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、Al-Zr 复合氧化物。内腐蚀产物层厚度约为 80  $\mu\text{m}$ ,呈片层状,主要成分为  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{SnO}_2$  以及残余 NaCl。由于环境的差异导致反应机理有所区别。100 h 连续盐雾环境 NaCl 的最终沉积量远高于固态  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  中盐的初始沉积量,但是初始时 NaCl 的沉积量要远低于固态  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  沉积量。2 种环境下的瞬时反应条件不同,尤其是在初始反应阶段,固态  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  环境多盐、低氧、低  $\text{H}_2\text{O}$ ; NaCl 盐雾环境低盐、高氧、高  $\text{H}_2\text{O}$ 。合金在 NaCl 环境的腐蚀行为本质上取决于金属及其化合物(如氯化物和氧化物)的化学稳定性。Ti-O-Cl 体系在 600 °C 的相稳定性如图 6 所示。由图 6 可知,富氧、富水蒸气环境下,氧化物是热力学稳定相,因此 NaCl 盐雾环境明显有利于形成  $\text{TiO}_2$  而不是  $\text{TiCl}_4$ 。在固态  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  环境下, NaCl/Ti60 基体界面处的氧分压低,而氯分压高,从而使氯化物  $\text{TiCl}_4$  为热力学稳定相。 $\text{TiCl}_4$  易挥发,在氧化物中形成大量缺陷。固态  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  环境中,氧化膜表面和截面形貌疏松多孔也证明了这一点。氧化膜中的孔洞和缺陷被认为是侵蚀性介质扩散到基体,并导致合金快速腐蚀的主要途径之一。在盐雾环境下,大量氧化物的形成对 Ti60 合金具有一定保护性,从而降低了腐蚀速度。因试验环境更接近实际服役情况, Li 等<sup>[22]</sup>对 Ti60 合金在海洋环境中的高温腐蚀机理解释更具参考意义。

### 1.2.3 低膨胀高温合金及 MCrAlY 合金

低膨胀 Thermo-Span 高温合金因其在高温下膨胀系数低的特性,被广泛用于发动机的薄壁静子结构部件材料,可降低发动机的间隙,减轻重量,提高燃油效率<sup>[23]</sup>。海洋环境对不同低膨胀高温合金在发动机服役温度下(650 °C)的耐腐蚀性能与抗氧化性能的



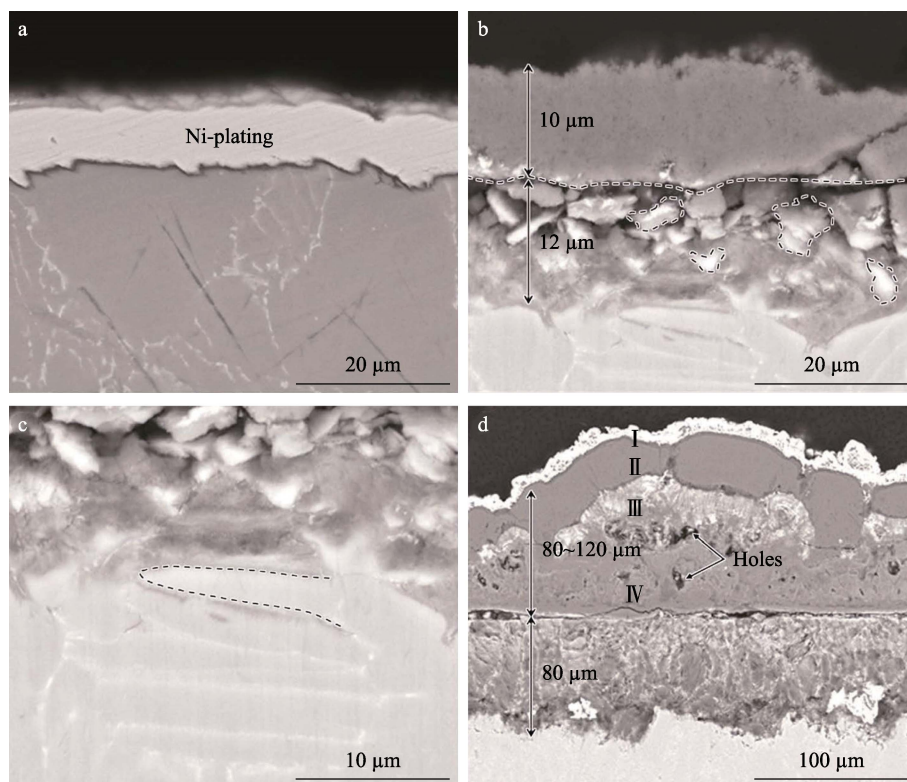


图 5 Ti60 合金在 600 °C 下  $\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$  (a)、NaCl 盐雾(b, c)和  
固态  $\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$  (d)环境中腐蚀 100 h 后的截面形貌<sup>[22]</sup>

Fig. 5 Cross section morphologies of Ti60 alloy after 100 h exposure in  $\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$  (a), NaCl solution spray environment (b, c) and solid  $\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$  deposit environment (d)<sup>[22]</sup>

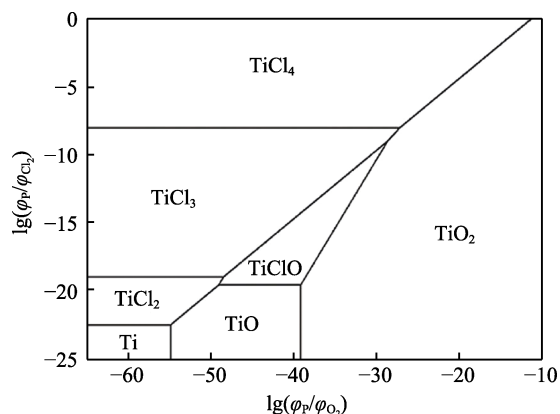


图 6 依据 HSC Chemistry 6.1 计算得到的  
Ti-Cl-O 体系在 600 °C 稳定相图<sup>[22]</sup>

Fig.6 Calculated phase-stability diagram for  
Ti-Cl-O at 600 °C by HSC Chemistry 6.1<sup>[22]</sup>

影响也有研究<sup>[24]</sup>。Deng 等<sup>[25]</sup>研究了几种低膨胀高温合金 (GH4242、GH6783、929C 和 GH2909) 在 600 °C 模拟海洋环境中表面沉积 NaCl 盐膜的高温腐蚀。研究表明, 每种合金的氧化膜中不同元素的富集情况有所差异, 但都富含氧和氯。GH4242、GH6783 合金相比 929C 和 GH2909 合金具有更优异的耐腐蚀性和抗氧化性。因为 GH4242 以及 GH6783 合金中具有更高含量的 Cr 和 Al 元素, 能在金属表面形成富集 Mo、Fe、Nb 等元素的连续致密  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化

膜, 进一步阻止氧向基底扩散, 且  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜不会被固态 NaCl 腐蚀破坏, 因此 GH4242 以及 GH6783 合金具有更强的抗氧化性以及耐腐蚀性。929C 和 GH2909 合金中的 Cr 和 Al 含量较少, 不足以形成具有优异抗氧化性的连续致密的氧化铬和氧化铝薄膜, 在高温下, 材料表面会形成疏松多孔且容易破裂形成微裂纹的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  膜, 氧气更容易通过间隙扩散到合金中, 与合金中的活性元素 Nb 和 T 反应, 生成氧化物, 产生蓬松、多孔、层状的内氧化现象。合金中含有更高含量的 Al 和 Cr 元素能提高低膨胀高温合金在高温海洋环境下的耐腐蚀性能和抗氧化性能, 但氧化铬膜会在 NaCl 和水蒸气的协同作用下被腐蚀破坏, 丧失保护能力, 因此应减少 Cr 元素的添加, 进一步优化合金的元素配比。

MCrAlY (M=Ni, Co, NiCo) 合金具有较高的 高温强度、良好的延展性、优异的抗氧化性和耐腐蚀性, 且价格低廉, 已被广泛用作热障涂层 (TBC) 的粘结层。然而, 在海洋环境中, 由于  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  可以在 500 °C 以上与 NaCl 和  $\text{H}_2\text{O}$  反应, 少量瞬态 Cl 会吸附在表面, 并破坏保护性  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  垢。为了提高耐盐雾腐蚀性, 最有效的方法之一是用其他合金元素 (如硅) 代替铬。因为 Si 在  $\beta\text{-NiAl}(\text{bcc.B2})$  和  $\gamma\text{-Ni}_3\text{Al}(\text{fcc.L1}_2)$  中具有显著的溶解度, 并且  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在盐雾环境中的反应性较低。合金化 Si 能使 NiSiAl 合金在潮湿和盐雾环境下

具有良好的耐高温氧化和耐腐蚀性能。研究者<sup>[26-27]</sup>分别在 500、600 °C 下通过修改 Al-Ni-Si 和 Al-Ni-Y 三元体系的热力学参数,并将 Alphas 方法和工作中的关键试验相耦合,建立了自洽的 Al-Ni-Si-Y 热力学数据库,将其用于成分筛选和技术优化,最终得到了富镍区 Al-Ni-Si-Y 系的成分-结构-性能图(图 7)。进一步提出了在海洋盐雾环境中选择 NiSiAl 合金的 3 个限制条件:优异的力学性能;良好的高温抗氧化性;优良的耐腐蚀性。这限制了 NiSiAlY 合金的成分范围:  $1\% < w_{Si} < 5\%$ ,  $11\% < w_{Al} < 20\%$ ,  $w_Y = 1\%$ , 对应于 L12+

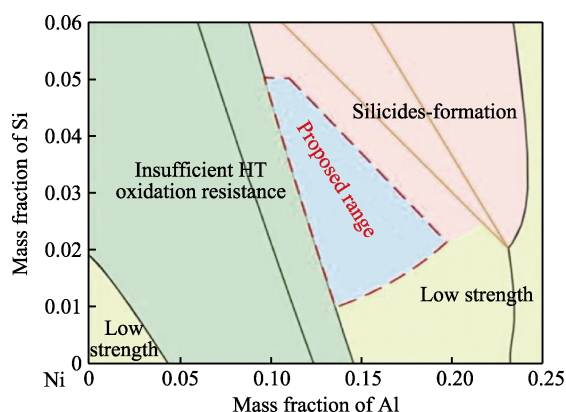


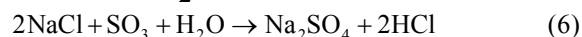
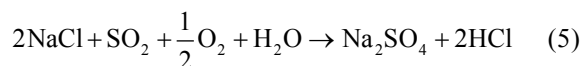
图 7 NiSiAlY 候选材料的成分-结构-性能关系<sup>[27]</sup>  
Fig.7 Summary of the composition-structure-performance relationships of the NiSiAlY candidates<sup>[27]</sup>

bcc B2+Ni<sub>5</sub>Y 相区,温度范围为 500~1000 °C,这是涡轮叶片的工作温度范围。关键试验的验证表明,基于模型的 Al-Ni-Si-Y 系可以作为抗恶劣盐雾环境的新 NiSiAlY 合金。

## 2 海洋环境下材料熔融盐热腐蚀机理

### 2.1 熔融硫酸盐引起热腐蚀的成因

海洋金属部件的熔融盐热腐蚀情况较为复杂。由于舰船所用燃料纯度不高,不够清洁,往往含有 K、S、V 等杂质元素,同时在海洋环境工作时,还会有 Na、Cl 的影响。燃料中的 S 与 O<sub>2</sub>、碱金属离子发生反应,生成硫酸盐,这些硫酸盐很容易附着在高温组件表面(见图 8a),并在高温下熔化形成一层薄的熔盐膜<sup>[28-30]</sup>,物理上将裸合金与气相分离(见图 8b)。可能的反应见式(5)和式(6)。



同时,舰船航行时,大功率发动机排出的废气温度可达到 500 °C。在该温度下,排烟管会被高温氧化,而燃料中的 S、V 会在燃烧后生成 SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。它们会与海洋环境中的水蒸气、盐类反应,生成 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 等,并沉积在排烟管等金属管壁,导致高温

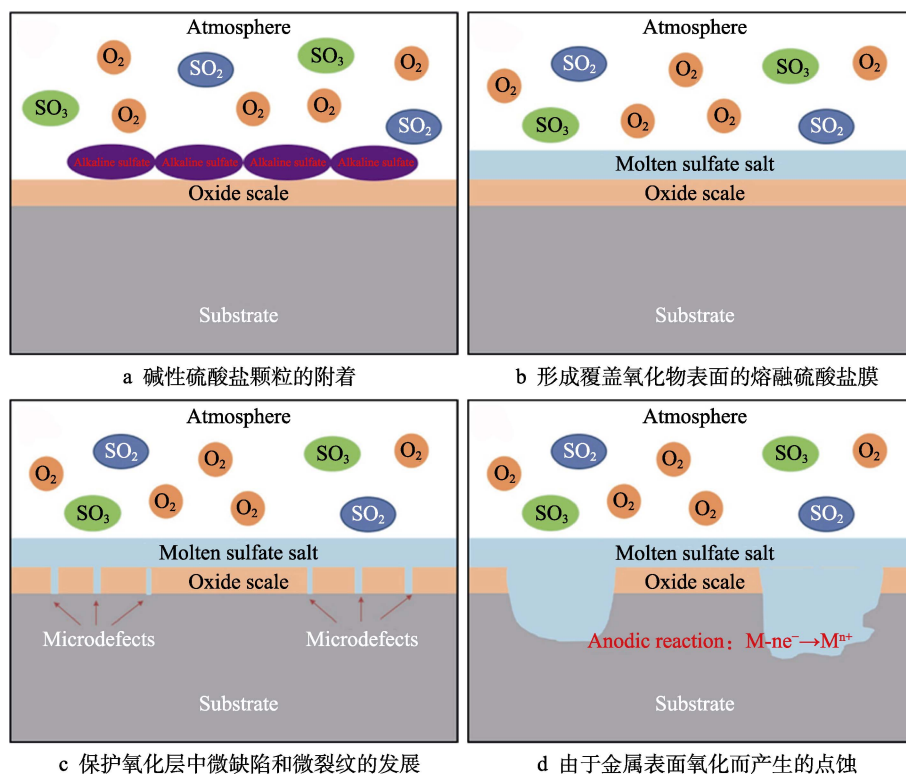


图 8 熔融硫酸盐诱导的热腐蚀过程<sup>[37]</sup>

Fig.8 The schematic of the process of hot corrosion induced by molten sulfate salts<sup>[37]</sup>:  
a) attachment of alkaline sulfate particles; b) formation of the molten sulfate film coating the oxide surface; c) development of microdefects and microcracks in the protective oxide layer; d) pitting corrosion due to oxidation of the metal substrate

环境下金属管道发生熔融盐热腐蚀现象<sup>[31-36]</sup>。纯  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4$  的熔点分别为 884、1069  $^{\circ}\text{C}$ 。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  与  $\text{K}_2\text{SO}_4$  共存时, 或引入  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  等金属氧化物, 会促进  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$  等共晶盐的形成, 从而大大降低硫酸盐的熔点。此外, 在氧化氛围中, 微量二氧化硫的氧化导致了  $\text{SO}_3$  的产生, 与硫酸盐离子反应生成  $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ , 即使在 400.9  $^{\circ}\text{C}$  的温度下也能促使碱金属硫酸盐 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) 的熔化<sup>[37-39]</sup>。熔融盐从活性位点 (如微缺陷、微裂纹或晶界) 开始溶解, 并穿透保护性氧化层 (见图 8c)。当盐中含有  $\text{NaCl}$  时, 不仅会使盐的熔点降低, 氧化层的腐蚀速率还会进一步升高。这是由于  $\text{Cl}$  与表面氧化物发生反应可以生成挥发性腐蚀产物, 使氧化层晶粒之间形成孔洞或者产生应力开裂, 为侵蚀性物质和氧的内扩散提供了“短路通道”<sup>[40-45]</sup>, 使氧化层失去完整性和保护性, 导致基体被氧化。由于基体裸金属与熔融盐接触时不稳定, 还会发生电化学反应, 进一步加剧材料的腐蚀, 导致基体的物理溶解 (见图 8d)。

## 2.2 熔融盐热腐蚀试验环境的研究

在熔盐热腐蚀试验中, 我国通常采用  $\text{Na}_2\text{SO}_4(75\%)+\text{NaCl}(25\%)$  或  $\text{Na}_2\text{SO}_4(90\%)+\text{NaCl}(10\%)$  混合盐作为模拟环境。Chen 等<sup>[46]</sup>研究了 500 MPa 下, 850  $^{\circ}\text{C}$  时 DZ466 定向凝固高温合金在不同浓度混合的  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  熔盐中的热腐蚀现象, 发现随着  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  包覆盐混合比从 3:1 变为 9:1, 应力-断裂寿命降低。当涂层盐混合物的量从 1  $\text{mg}/\text{cm}^2$  增加到 4  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , 即盐混合物含有 75%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和 25%  $\text{NaCl}$  时, 合金的应力断裂寿命从 63 h 减少到 42 h。当  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  的镀层比为 9:1 时, 腐蚀产物包含  $(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}$  层、 $\text{Ni}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$  层、亮灰色相的  $\text{CrWO}_4$  和下面的分散颗粒形状相  $\text{CrS}_x$ , 下层形成硫化物共晶, 并导致合金的灾难性破坏, 从而显著降低应力-断裂寿命。其研究结果表明, 与空气环境相比, 熔盐环境对镍基合金的热腐蚀显著增强, 同时对不同浓度下的腐蚀结果进行了比较, 为热腐蚀试验中熔盐的比例选择提供了可靠参考。

在海洋环境中, 熔盐通常是由燃料中杂质燃烧后的烟气进一步反应带来的, 对气相的考察便极为重要。Liang 等<sup>[47]</sup>系统研究了温度、 $\text{SO}_2$ 、水蒸气和模拟灰分对 Fe-Ni 基合金 HR6W 在 750、810  $^{\circ}\text{C}$  下 1 000 h 高温腐蚀的影响。在 750、810  $^{\circ}\text{C}$  的各种气体条件下, 合金 HR6W 的质量增量远低于涂盐的样品, 表明合金 HR6W 由于富含  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化皮而表现出优异的耐腐蚀性。 $\text{SO}_2$  在 750、810  $^{\circ}\text{C}$  促进了富铬氧化物氧化皮的开裂。暴露于含有水蒸气和  $\text{SO}_2$  的空气后, 腐蚀产物主要由外层  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、少量  $\text{NiO}$  和内层  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  组成。在暴露于  $\text{SO}_2$  的样品和所有涂有盐的样品上, 都可以清楚地观察到合金 HR6W 在富 Cr 氧化物层下的硫化。在暴露于含  $\text{SO}_2$  空气中涂有盐的样品上发现了额

外的  $\text{NiO}$ 。由于碱金属三硫酸铁的高腐蚀性, 在 750、810  $^{\circ}\text{C}$  暴露于含  $\text{SO}_2$  空气中的盐涂层 HR6W 合金在所有样品中经历了最严重的腐蚀。各种气体环境下影响合金 HR6W 高温腐蚀的关键因素依次为温度> $\text{SO}_2$ >水蒸气。在气溶盐条件下,  $\text{SO}_2$  对腐蚀速率的影响最为重要, 关键要素依次为  $\text{SO}_2$ >温度>水蒸气。Liang 等<sup>[47]</sup>采用气体控制系统、反应系统来进行热腐蚀试验, 从更加真实的角度模拟了热腐蚀环境, 同时将水蒸气作为了热腐蚀的一个重要指标, 具有重要的参考价值。

## 2.3 熔融盐热腐蚀对不同金属材料的影响及机理研究

### 2.3.1 Cr25Ni20Si2 高温合金

为了提高镍基合金的抗腐蚀能力, 研究人员开展了多方向研究, 合金成分改进便是一种重要的方法。Cr 对合金的抗氧化作用有着极大的提升, 可以抵御 S 与 O 对金属的侵蚀, 是近年来研究较多的领域。魏燕<sup>[48]</sup>探究了 800  $^{\circ}\text{C}$  下 Cr25Ni20Si2 高温合金在 25%  $\text{NaCl}+75\% \text{Na}_2\text{SO}_4$  熔融盐混合物中的腐蚀现象, 并进行了显微组织观察与相结构分析。腐蚀初期, Cr 发生氧化, 生成致密的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  薄膜。随着腐蚀程度加深, 氧化膜也被破坏, 新的保护膜来不及形成, 合金进一步腐蚀造成灾难性破坏, 表面和截面形貌如图 9 所示。Fe 和 Cr 与 S、O 等元素发生反应, 生成  $\text{FeS}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CrS}$ 、 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ 。魏燕认为生成的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  保护层较蓬松, 氧化膜存在间隙, 导致合金在 20 h 后发生剧烈腐蚀, 而合金的腐蚀也由多项因素共同控制。同时, 由于  $\text{SO}_3$  分压升高, 熔融盐混合物生成的 S 穿过氧化膜, 与内部的 Fe 与 Cr 发生反应, 生成硫化物 ( $\text{FeS}$ 、 $\text{CrS}$ ), 而硫化物不仅结构疏松有利于扩散, 同时还会加快基体内的腐蚀反应。此外,  $\text{NaCl}$  会分解  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 或使其转变成铬酸盐。随着  $\text{Na}_2\text{O}$  的含量逐渐增加, 环境的碱性逐渐增强, 氧化膜发生碱性溶解, 生成的  $\text{NaCrO}_4$  发生挥发, 对氧化膜造成破坏, 形成的疏松孔洞, 为元素的扩散提供了通道, 使腐蚀进一步发生。魏燕探究了含 Cr 镍基合金的热腐蚀现象, 并对该材料的腐蚀失效过程进行了分析, 解释了腐蚀过程, 分析了在  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层保护下, 材料的进一步腐蚀, 但在熔盐种类的选择以及模拟海洋条件方面与同类文章还有距离。

### 2.3.2 改进型 Thermo-Span 合金

除 Cr 元素外, Co 因为能够提高  $\gamma$  相的堆垛层错能, 也是合金研究领域采用的抗热腐蚀元素之一, 在材料中添加 Cr 和 Co 可以提高材料的高温抗氧化能力。孙雅茹等<sup>[49]</sup>研究了在 650  $^{\circ}\text{C}$  下, 改进型 Thermo-Span 合金表面涂敷  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{NaCl}$  混合盐的热腐蚀行为, 并与标准合金进行了对比。对于标准合金, 外层氧化物以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{CoO}$  为主, 内层氧化物中, 以



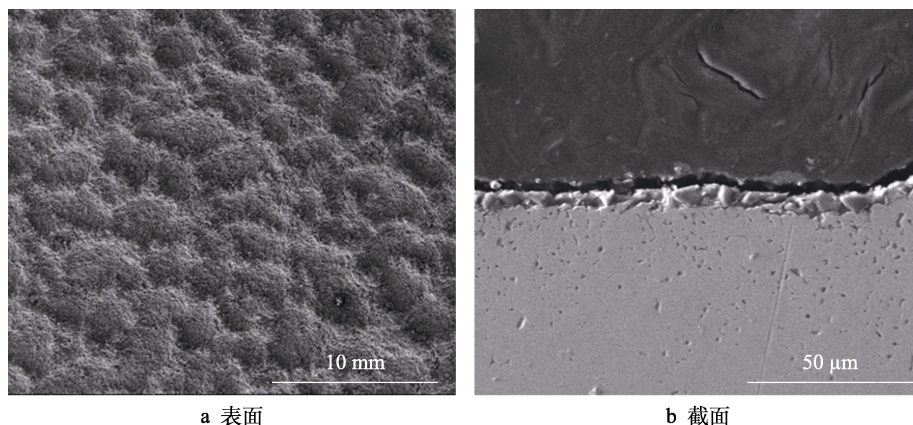


图9 800℃下 Cr25Ni20Si2 高温合金在熔融态混合盐(25% NaCl+75% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)中腐蚀 44 h 后表面与截面形貌<sup>[48]</sup>

Fig.9 Surface (a) and cross-sectional morphologies (b) of Cr25Ni20Si2 superalloy after corrosion in molten mixed salt (25% NaCl+75% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) for 44 h at 800℃<sup>[48]</sup>

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等为主。随着合金发生氧化,熔盐层中的O含量下降,界面处S分压上升,S进入金属内部,选择性地与Co、Ni发生反应。硫化物层中的Co、Ni随着反应逐渐减少,元素扩散也进一步增强。此外,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在贫氧碱性介质下溶解,生成的CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>向界面发生移动,并再次析出Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。表面氧化膜在多次溶解和析出过程中被破坏,出现孔洞。改型合金在腐蚀过程中,外层氧化物中以Al和Cr元素为主,Fe和Co的外扩散被抑制。与普通类型的合金相比,改型Thermo-Span合金在Cr和Al含量上有了很大变化,Cr被减少,Al含量增大,同时还掺入了B元素。B元素的偏析相对晶界钝化也有一定帮助。

### 2.3.3 GH3625 合金

W和Mo对γ和γ'相均有很强的固溶强化作用,GH3625合金中便含有Mo,同时还含有Nb,是一种固溶强化型镍基高温合金。马元俊<sup>[50]</sup>研究了GH3625合金在900℃下于75% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/25% NaCl熔盐中的腐蚀行为。腐蚀后期与腐蚀前期相比,损失速率产生了极大增长。GH3625合金发生腐蚀的主要产物为NiCrO<sub>4</sub>、(CrFe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和NiO。马元俊为GH3625合金腐蚀在Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaCl混合熔盐中的热腐蚀行为提供了几种解释:Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜发生碱性熔融,产生孔洞,无法继续提供保护;硫进入基体内部,与Cr发生反应,同时进一步氧化为Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,加速腐蚀;NaCl与氧化膜反应生成易挥发相,导致氧化层出现疏松孔洞,有利于元素扩散,氧化膜的生长应力也会因NaCl的存在而增加,减弱氧化膜和基体的结合力,在氧化膜中还会生成大量裂纹。马元俊<sup>[50]</sup>对镍基变形合金的腐蚀行为做出了全面分析,总结了氧化层碱融、硫化、NaCl对腐蚀的贡献,较为清楚地揭示了混合盐对合金热腐蚀的影响,在未来的合金设计工作中,可以有针对性地选择元素、设计结构来减弱甚至规避以上问题。

### 2.3.4 Ni20Cr18W 镍基高温合金

对于W元素的强化作用,王健等<sup>[51]</sup>在900℃下

采用坩埚试验法,研究了Ni20Cr18W镍基高温合金在75% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/25% NaCl熔盐中的腐蚀行为。热腐蚀试验在1 h后,有较多片状腐蚀产物脱落,5 h后试样的大小形貌产生剧烈变化。NiCr基合金发生热腐蚀时,Cr会优先形成致密的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,阻碍进一步氧化,同时也能降低熔盐层中O的活性。通过对试样进行化学分能谱分析可以发现,在腐蚀初期(1 h),合金表面还未形成良好的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>保护膜。腐蚀进行5 h后,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜与Ni等发生反应,生成NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,并从合金表面脱落,这使腐蚀层中的Cr、Ni含量减少,Na、O含量上升,腐蚀产物主要含有Ni、NiO和Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>。腐蚀产物中,硫化物会减弱氧化物层与合金的热附着力,导致脱落。王健等<sup>[51]</sup>认为Ni是合金发生热腐蚀的主要原因,Ni的氧化硫化产物较为疏松,破坏了合金表面的氧化层,使保护作用失效。同时,由于NiCrW基高温合金中的第二相粒子均匀分布在晶界和晶粒内部,合金基体表面因此无法形成良好的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>保护层以抑制热腐蚀反应。W元素含量高使得合金在含SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>熔盐条件下的热腐蚀性能降低。王健等<sup>[51]</sup>的试验样品选择了Cr浓度更高的镍基合金,并同时解释了这种条件下合金的失效过程,为Cr含量对合金抗高温性能的影响提供了重要的试验数据,可以为合金设计提供参考。

### 2.3.5 GTM718 变形镍基高温合金

除了单一熔盐和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+NaCl的传统热腐蚀试验条件外,Mannava等<sup>[52]</sup>研究了GTM718变形镍基高温合金在650℃下,在87.5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+5% NaCl+7.5% NaVO<sub>3</sub>中的氧化行为。研究表明,与其他氧化物相比,在最初几小时内形成了更多的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,随后其比例减少,并且相较于其他合金元素,Cr向表面扩散更多。随着氧化时间的增加,贫Cr层也逐渐增加,而界面处V和O比Na和S元素更丰富。在热腐蚀过程中,NaVO<sub>3</sub>和V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>重复生成,而Cr的硫化物、CrVO<sub>4</sub>的形成和Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>的解离使Cr从基体扩散到

表面, 导致贫 Cr 层的形成。该反应热腐蚀机理为碱熔剂-氧化-硫化, 而从  $\text{NaVO}_3$  形成  $\text{V}_2\text{O}_5$  是碱性助熔的起源。Mannava 等<sup>[52]</sup>采用了  $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{NaCl}+\text{NaVO}_3$  的熔盐环境对镍基合金的热腐蚀行为进行了探究, 与单一盐类和  $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{NaCl}$  的传统试验条件不同, 该试验丰富了不同种类熔盐热腐蚀的数据, 同时也解释了 V 对保护性元素 Cr 的影响。

### 2.3.6 Inconel X-750 镍基合金

杨颖秋<sup>[53]</sup>采用涂盐法, 在  $950\text{ }^\circ\text{C}$  下对 Inconel X-750 镍基合金在 75%  $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%$   $\text{NaCl}$  中的热腐蚀现象进行了探究。合金的腐蚀有缓慢腐蚀和加速腐蚀 2 个阶段, 缓慢腐蚀阶段的形成主要归因于表面钝化膜的存在。钝化膜破坏后进入快速腐蚀阶段, 如图 10 所示。在腐蚀盐的作用下, 外层氧化膜 (氧化铝和氧化镍为主) 出现空洞和脱落, 并在内部形成了较大颗粒的含镍硫化物, 最内层腐蚀相对较轻, 以氧化物为主, 但是仍存在少量的硫化物。杨颖秋<sup>[53]</sup>依据钝化膜的不同状态, 将合金的热腐蚀过程分为 2 个阶段, 分阶段对腐蚀行为分析, 有助于了解腐蚀细节。

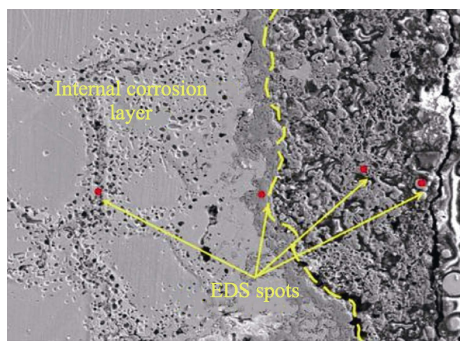


图 10  $950\text{ }^\circ\text{C}$  下 Inconel X-750 镍基合金在 75%  $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%$   $\text{NaCl}$  中热腐蚀 60 h 后腐蚀层的截面形貌<sup>[53]</sup>

Fig.10 Cross-sectional morphologies of the corrosion layer of Inconel X-750 nickel-based alloy after hot corrosion in 75%  $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%$   $\text{NaCl}$  for 60 h at  $950\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[53]</sup>

### 2.3.7 单晶镍基高温合金

与等轴和柱状晶相比, 单晶高温强度有了较大提升, 因此也得到了大量应用, 镍基高温合金是航空发动机热端部最常用的材料<sup>[54-56]</sup>。Liu 等<sup>[56]</sup>研究了 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{MgSO}_4$ ) 盐涂层下, 单晶镍基高温合金在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  湿空气和硫磺蒸汽环境下的腐蚀。他们观察到腐蚀厚度随腐蚀时间  $t$  呈线性增加, 在腐蚀时间  $t\sim 60\text{ h}$  时, 发生表面剥落。腐蚀层则是由以  $\text{Cr}_3\text{S}_4$  鳞片和析出相结构为主的腐蚀前缘, 以  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  和  $\text{NiO}$  为主的内腐蚀层, 以  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  或  $\text{NiO}$  鳞片结构为中心、以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  网络为主的外腐蚀层组成。氧、水、硫的共存会抑制保护性氧化铝和氧化铬的形成, 同时氧、水和硫共存时产生的酸会起到助熔作用, 这显著缩短了进

入反应阶段的时间。因此, 与使用无水 and 硫蒸汽的盐复涂法相比, 含水环境下整体腐蚀速率会大大提高。Liu 等<sup>[56]</sup>考虑了较为复杂的腐蚀环境, 相较于传统的涂盐法, 在试验条件的模拟上采用了熔盐+蒸气的方式对金属的热腐蚀进行研究, 并指出了水、硫蒸气对腐蚀的特殊贡献, 在未来的相关试验中值得借鉴。

### 2.3.8 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金

近年来, 对高熵合金的研究逐渐热门起来, 高熵合金在抗腐蚀领域也有不少出色的报道。Li 等<sup>[57]</sup>研究了在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  下,  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  ( $x=0.7, 1.0, 1.3$ ) 高熵合金在 75%  $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%$   $\text{NaCl}$  熔融盐中的热腐蚀行为, 并与传统  $\text{NiCoCrAl}$  合金进行了比较。研究发现, 具有调幅分解结构的  $\text{Al}_{1.0}\text{CoCrFeNi}(\text{Al}_{1.0})$  和  $\text{Al}_{1.3}\text{CoCrFeNi}(\text{Al}_{1.3})$  的抗热腐蚀性能优于具有共晶层状结构的  $\text{CoCrFeNi}(\text{Al}_{0.7})$  和  $\text{NiCoCrAl}$ 。在热腐蚀发生 160 h 后,  $\text{Al}_{1.0}$  和  $\text{Al}_{1.3}$  上的片状物主要由  $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$  组成,  $\text{NiCoCrAl}$  上的片状物主要由  $(\text{Ni,Cr})(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$  团簇组成。  $\text{Al}_{1.0}$  和  $\text{Al}_{1.3}$  中 Al 和 Cr 含量较高, 同时 Al 和 Cr 的分布均匀, 使样品发生均匀的平面和浅层腐蚀。  $\beta\text{-NiAl}$  相和  $\text{FeCr}$  相的环向固定共格进一步阻碍了腐蚀元素的扩散, 从而提高了  $\text{Al}_{1.0}$  和  $\text{Al}_{1.3}$  的热腐蚀性能。  $\text{Al}_{0.7}$  和  $\text{NiCoCrAl}$  中的非共格相界面为腐蚀元素提供了短路扩散路径。Li 等<sup>[57]</sup>将 Al 作为  $\text{AlCoCrFeNi}$  系合金中的变量进行了热腐蚀试验, 并针对不同 Al 含量合金的腐蚀行为做出了分析, 根据不同的结构分别作出解释, 补充了高熵合金熔盐热腐蚀领域的相关研究。

## 3 高温海洋腐蚀防护手段及材料体系

在高温海洋腐蚀和防护的各种方法中, 表面涂层发挥着重要作用, 也是船体钢结构防锈最主要的方式。其主要机理是: 为了使金属材料表面与腐蚀介质分隔开来, 通过在基体原表面制备 1 层或几层具有良好耐腐蚀性和阻隔性的金属或其他物质来达到防锈目的。同时, 该涂层还可作为离子过滤器, 并且因为它具有超高的电阻, 所以能够有效地减缓阳极和阴极之间的电子转移。涂层还能够为基材提供良好的阻挡层, 以避免氧气渗入而参与阴极反应, 即涂层可以对金属的腐蚀起到一定的减缓作用。高温抗腐蚀涂层的制备技术目前应用较多的是喷涂、高能束表面改性、物理气相沉积等制备方法。从材料体系的分类上可以分为金属及合金类涂层、陶瓷涂层以及其他涂层等。

### 3.1 金属及合金类涂层

随着现代工业对金属涂层及其合金需求的增加, 金属及合金涂层受到了广泛的关注<sup>[58-68]</sup>。Babu 等<sup>[60]</sup>采用冷喷涂技术在  $\text{Al-6061}$  合金表面制备了铝非晶/纳米晶涂层。喷涂态涂层在  $573\text{ K}$  下进行热处理, 获



得均匀的微观结构。在 NaCl 介质中,研究了喷涂态和热处理态涂层在电势极化和盐雾下的腐蚀行为。研究表明,铝非晶/纳米晶涂层在热处理条件下的腐蚀速率低于喷涂态涂层。如图 11 所示,与 Al-6061 基体相比,冷喷涂铝非晶/纳米晶涂层在盐雾腐蚀试验中形成的反应层厚度低 30%~75%,基板表面出现点状腐蚀,形成了多孔氧化层,喷涂和热处理后的涂层出现均匀、致密、薄的腐蚀层,证实了铝非晶/纳米晶合金涂层具有优越的腐蚀防护性能。因此,在工业部件上常用具有长期防腐作用的铝镁合金涂层。

渗铝的防护技术也有广泛的研究基础,应用最为广泛的就是固体粉末渗铝<sup>[61-62]</sup>,活性元素 Y、Zr、Hf 等的加入可以有效提高铝涂层表面的附着力,大大降低表面氧化膜的生长速率,从而获得性能良好的涂层材料。王虹斌等<sup>[62]</sup>通过进行恒温氧化及循环氧化试验,对表面渗铝后及几种不同级别的船用排气管材料进行腐蚀对比试验。结果显示,在几种不同类型的涂层中,经过渗铝处理后的涂层具有良好的抗高温氧化,以及耐海水腐蚀的性能。经过恒温氧化试验后,与高温合金 GH140 相比,其抗高温氧化性能及耐高温海水交替作用的能力有所提高。因此,在材料表面涂覆渗铝涂层是提高材料耐高温腐蚀性能的一种有效途径。

Zhang 等<sup>[63]</sup>采用激光熔覆法在 S355 钢表面制备

了添加 Al 和 Ti 的 Ni60 涂层,采用盐雾腐蚀室和电化学工作站研究了 Al 和 Ti 的加入对盐雾腐蚀和电化学性能的影响,并通过缺陷反应和点腐蚀模型探讨了盐雾腐蚀机理。结果表明,在进行中性盐雾试验后, Ni60、Ni60-Al 和 Ni60-Al-Ti 涂层的腐蚀形式主要为点蚀和晶间腐蚀,其中添加了 Al、Ti 的 Ni60-Al-Ti 涂层表现出最高的防腐性能。Jiang 等<sup>[65]</sup>在铁素体-马氏体钢中分别镀镍膜和不镀镍膜制备 Ni-Al 和 Fe-Al 涂层。当 NaCl 和水蒸气同时存在时, Fe-Al 涂层的耐蚀性较差。Ni-Al 镀层在腐蚀性气体环境中的性能优于 Fe-Al 镀层,这主要是由于 Ni-Al 镀层抑制了自持续氧化氯化反应、钨向外扩散和互扩散行为。

随着研究的不断深入, MCrAlY 涂层迅速发展,并因其具有优良的耐高温氧化和热腐蚀性能被广泛认可。MCrAlY 涂层的优点是可以选择不同的组分,根据不同基材的工作环境和材料进行涂层的选择,研究比较广泛的是 CoCrAlY 和 NiCrAlY 涂层。当这 2 种涂层进行氧化时,会有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜在其表面生成。尤其是 CoCrAlY 涂层,因其缺陷较少而受到研究人员的广泛关注。同时这 2 种涂层也可用作钛合金的保护涂层。廖依敏等<sup>[66]</sup>利用多弧离子镀制备了 NiCrAlY 涂层,在 850 °C 和 75%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ +25% NaCl 涂覆状态下考察了其防护性能。如图 12 所示,涂层表面形成了  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,具有较好的抗热腐蚀能力,但是长时间下

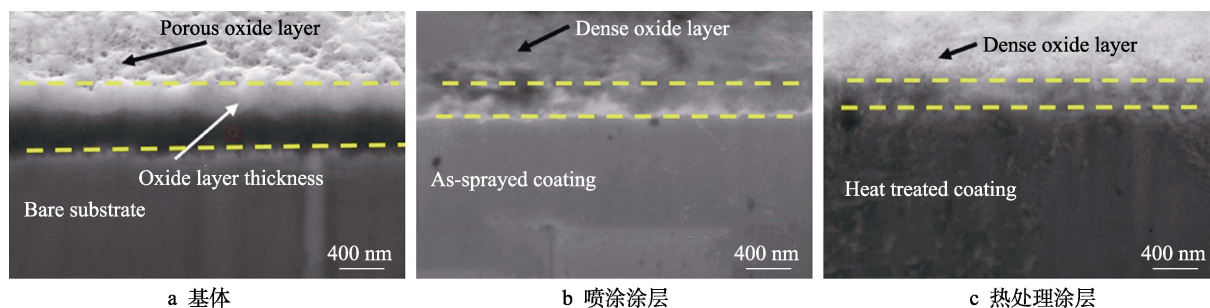


图 11 盐雾试验后 2 d 基体、喷涂和热处理涂层 SEM 形貌<sup>[60]</sup>

Fig.11 SEM images of milled regions showing the reactive layers after 2 days of exposure to salt fog testing of (a) bare substrate, (b) as-sprayed and (c) heat-treated coatings<sup>[60]</sup>

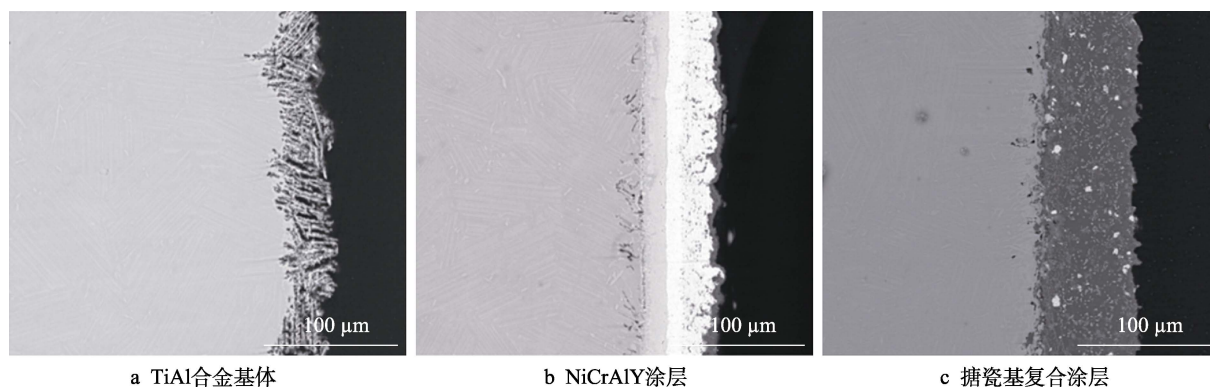


图 12 TiAl 合金基体、NiCrAlY 涂层以及搪瓷基复合涂层在 850 °C 分别热腐蚀 80 h (基体样品)后的截面微观形貌<sup>[66]</sup>

Fig.12 Sectional morphology of TiAl alloy matrix (a), NiCrAlY coating (b) and enamel composite coating (c) after hot corrosion at 850 °C for 80 h (matrix sample)<sup>[66]</sup>

仍存在碱性溶解情况。由于涂层与基体之间的互扩散, 形成了脆性  $\text{AlNi}_2\text{Ti}$  相和可肯达尔空洞, 对整体结构稳定性有一定影响, 关于  $\text{MCrAlY}$  涂层还有待进一步研究。

杨宜鑫<sup>[67]</sup>探究了  $800\text{ }^\circ\text{C}$  下激光熔覆  $\text{FeCrAlSi}$  涂层在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4$  混合盐中的高温腐蚀行为, 试验采用德国 Laserline 光纤耦合半导体激光器 (LDF 4000-100 型) 在 316 不锈钢酸钢板的基体表面上制备了  $\text{FeCrAlSi}$  涂料。试验结果表明,  $\text{FeCrAlSi}$  涂层表现出比未经处理的基材更加优异的耐热腐蚀性能。在试验过程中, 涂层的反应前沿主要由  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe-Cr}$  组成, 可以有效地抑制 S 和 O 元素向基材渗透, 保护性氧化膜层可以由  $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$  在外部腐蚀中形成, 有效地减缓了腐蚀作用。 $\text{FeCrAlSi}$  涂层在热腐蚀过程中生成的硅铝酸盐以及  $\text{SiO}_2$  等保护性氧化膜层对高温下的涂层起到良好的保护作用, 提升了涂层的耐热腐蚀性能。

刘书彬<sup>[68]</sup>采用分步电弧离子镀的方法制备了梯度  $\text{NiCoCrAlYHfZr}$  涂层和梯度  $\text{NiCoCrAlY}$  涂层, 分别对比研究了 2 种涂层的组织结构、高温下的氧化行为以及高温热腐蚀性能。2 种涂层的动力学曲线均表现出先增长后下降的趋势。 $\text{NiCoCrAlYHfZr}$  涂层的氧化膜质量损失较小, 说明 Hf 和 Zr 的加入可以增强涂层氧化膜的抗剥落能力。热腐蚀 5 h 后, 2 种涂层表面均有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  生成, 除此之外还有少量的  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ 。热腐蚀 100 h 后, 2 种涂层中均检测到微弱的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiCoCrAlY}$  涂层中的  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  相含量增加, 但  $\text{NiCoCrAlYHfZr}$  涂层中的  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  相消失。此外, 在  $\text{NiCoCrAlY}$  涂层中还检测到明显的  $\text{YAlO}_3$  相。腐蚀初期, 2 种涂层中均检测到  $\beta$  相的存在, 随着热腐蚀的进行, 涂层中的  $\beta$  相被逐渐消耗, 最终转变成  $\gamma$  相和  $\gamma'$  相。分析得出, 梯度  $\text{NiCoCrAlYHfZr}$  涂层具有更强的抵抗  $75\% \text{Na}_2\text{SO}_4+25\% \text{NaCl}$  混合盐热腐蚀的能力。刘书彬<sup>[68]</sup>对  $\text{MCrAlY}$  涂层进行了活性元素的改性处理, 通过减少元素的互扩散行为, 提高了涂层的抗氧化能力, 同时梯度设计可以大大提高 Al 的含量, 保证涂层表面  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的连续生长, 因此  $\text{NiCoCrAlYHfZr}$  涂层具有更加优异的性能。

### 3.2 陶瓷涂层

在众多种类的陶瓷涂层中, 目前最为广泛使用的主要有  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{ZrO}_2$ 。Taniguchi 等<sup>[69]</sup>的研究成果证实, 通过制造陶瓷涂料, 能够更有效地改善 TiAl 合金的高抗氧化特性。但因为陶瓷涂料自身的特性比较脆, 当进行高温氧化时, 由于陶瓷涂料和钛合金基体之间的高温膨胀系数产生了很大的差别, 因此陶瓷涂层容易脱落, 不能为基材提供额外的保护作用。为了进一步满足实际生产研究的需要, 获得性能更高的陶瓷涂层, 研究人员在此基础上制备了搪瓷涂层。搪瓷涂料具有与钛合金的热膨胀系数相

似、具有良好的耐热性和易于制备等优点, 发展前景良好。

Tang 等<sup>[70]</sup>利用  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  等材料在 TiAl 合金基体表面制备搪瓷涂层, 通过研究其在  $1\ 173\text{ K}$  下的氧化和热腐蚀行为可得, 在高温条件下合金基体的抗氧化性能可通过制备涂层显著提高。在进行循环氧化的过程中, 涂层与合金紧密结合, 没有裂缝、脱落。此外, 对搪瓷涂层在  $(\text{Na,K})_2\text{SO}_4$  熔融盐中的热腐蚀行为进行研究, 结果表明, 搪瓷涂层在熔融盐中具有非常稳定的性质, 从而有效地减少合金的熔盐腐蚀和热腐蚀行为。魏燕等<sup>[71]</sup>探究了高温合金钢  $\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}\text{Si}_2$  以及添加搪瓷涂层、搪瓷/镀镍涂层在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  下熔融态混合盐 ( $25\% \text{NaCl}+75\% \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 溶液中的抗热腐蚀能力, 并同时分析了合金与涂层之间的热腐蚀情况。试验结果显示, 搪瓷涂层的添加能够使合金的抗热腐蚀能力增加 30% 以上。在本试验中, 加入复合搪瓷涂层也能够增加合金的抗热腐蚀能力 100% 以上。由此可见, 该复合搪瓷涂层能够高效地抗热腐蚀。Xiong 等<sup>[72]</sup>探究了添加了搪瓷涂料的 Ti-4Al-14Nb-3V 合金在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  下的等温及循环氧化的能力, 以及添加搪瓷涂料对合金在  $850\text{ }^\circ\text{C}$  熔融  $(\text{Na,K})_2\text{SO}_4$  和  $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$  中高温热腐蚀行为的影响。研究结果表明, 在高温氧化与热侵蚀的行为中, 搪瓷涂层可以对钛合金基体起到良好的保护作用。当涂层在进行热腐蚀试验时, 搪瓷涂层的一些氧化物可能溶解成盐, 这些熔融盐降解了釉质涂层, 并且由于涂层中存在孔洞, 氯阴离子通过涂层中的空隙穿透基底, 从而对 Ti-24Al-14Nb-3V 合金的腐蚀起到了一定的加速作用。从本研究的结果来看, 由于涂层在腐蚀过程中会受到侵蚀, 因此需要改进搪瓷, 并提高其性能, 以满足钛合金实际应用的需要。

除搪瓷涂料以外的陶瓷涂料技术也有所研究。孙志平等<sup>[73]</sup>利用真空度阴极电弧沉积技术, 生产了 TiN/ZrN 双陶瓷层涂料, 并研究了氮化物涂层冲蚀行为机制受热腐蚀和盐雾腐蚀影响的变化。在盐雾试验结果中发现, 纳米结构的双陶瓷 TiN/ZrN 涂料的耐盐雾侵蚀能力比较好, 优于涂层的抗热腐蚀性能。这主要由于在 TiN/ZrN 涂料的生产过程中, 并未采用磁过滤技术, 细微的水滴会从靶材表层喷射出来, 并在涂料上沉淀, 导致热腐蚀后涂层的结合力降低。因此, 需要进一步改进涂层的制备方法, 来获得更加优异耐热腐蚀性能的涂层。黄海平<sup>[74]</sup>采用液相烧结法制备了不同成分的氧化铝-磷酸盐复合涂层, 并且研究了复合涂层的抗盐雾腐蚀性能。在进行 30 d 的盐雾试验后, 涂层表面没有出现气泡、破裂等现象, 其中锈蚀最少的是氧化铝质量分数为 40% 的复合涂层, 说明添加了氧化铝的磷酸盐复合涂层具有一定的抗盐雾腐蚀性能。相较于其他涂层而言, 当氧化铝的质量分数为 40% 时, 涂层的防腐蚀性能最佳。在研究陶瓷防腐涂层的原料、配比等方面的同时, 更应着重关注涂层



与基体之间的结合强度、涂层的环保性等问题。在热障涂层材料中,YSZ 系仍然是未来最有前途的热障涂层材料<sup>[75-79]</sup>。Li 等<sup>[77]</sup>研究了 APS-7YSZ 涂层在热循环和盐腐蚀过程中耐蚀性的变化及降解机理。试验结果表明,与热障涂层的其他部位相比,热障涂层本身更容易被腐蚀破坏,即热障涂层的短板。循环热腐蚀后涂层表面没有明显的腐蚀产物,NaCl 的加入会导致表面保护层的严重开裂、剥落和粘结层的严重氧化。APS-7YSZ 热障涂层系统在海洋环境中使用时应注意粘结涂层因氧化而失效,应开发新的粘结层材料和新的 TBC 结构以适应海洋环境。

## 4 展望

在高温海洋腐蚀机理方面,微观结构研究还不充分,腐蚀初期以及动态演变过程有待进一步发掘。应该以宏观与微观腐蚀问题相结合为研究方向,探索影响腐蚀发生的多样性规律。探究多重反应协同条件下的元素扩散动力学和相平衡热力学交互机制,深入发掘原子尺度的反应选择性、腐蚀过程中的元素微纳尺度迁移动力学,以及化学-电化学交互过程。通过相图计算,结合分子动力学以及第一性原理模拟,考察腐蚀过程中碱金属盐和氧化膜的热力学反应过程,建立不同侵蚀离子反应扩散模型。考察合金氧化和氧化膜破坏的竞争性过程。考察具有代表性的 Cl、S 沿着氧化层的晶界扩散情况以及扩散激活能。随着新材料技术和纳米技术的迅速发展,新材料技术也迅速应用于海洋腐蚀的高温防护方面。除了传统涂层材料外。高熵涂层、高熵非晶涂层等具有很好的研究价值。在此基础上,从单一腐蚀防护功能向多功能方向发展。

## 5 结论

目前高温海洋环境下的腐蚀主要以 NaCl 盐雾腐蚀和熔融盐热腐蚀为主。相比早期固态沉积盐,盐雾腐蚀被认为更接近常规高温海洋腐蚀环境。本文从 Fe-Cr 合金、Ti 合金、低膨胀高温合金以及 MCrAlY 合金的腐蚀行为考察了盐雾腐蚀机理。NaCl 和氧化铬以及氧化钛的反应限制了服役材料中 Cr/Ti 等的含量,氧化铝在腐蚀防护层面相对来说更有意义。对于熔融盐热腐蚀,主要归因于燃料燃烧后的杂质与 NaCl 发生反应,该过程涉及到了电化学腐蚀和化学腐蚀的协同推进。SO<sub>2</sub> 以及相关强碱性硫酸盐的含量对合金材料腐蚀影响最大,加剧了氧化铬等的腐蚀破坏。此外,因硫元素的反复氧化和还原以及金属硫化物的形成和氧化,氧化层内部结构遭到破坏。考虑到高温下氧化钨等容易汽化,W、Mo 等元素不适合熔融盐腐蚀环境,稳定且致密的含铝氧化膜层是抗熔融盐腐蚀的关键,此外添加 Si、Pt 及稀土元素,细化晶粒,抑制不良晶界偏析也是腐蚀防护的途径。

考虑到恶劣的高温海洋环境,设计合适的合金或涂层来承受盐雾腐蚀是非常紧迫的。由于反应吉布斯自由能可为正,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不与 NaCl+H<sub>2</sub>O 反应,且在碱性盐环境下相对稳定,基于氧化铝去进行结构涂层设计至关重要。结合非晶合金以及高熵合金的耐腐蚀性等特点,结合热力学计算以及第一性原理进行高熵非晶体系涂层设计具有应用前景。

## 参考文献:

- [1] SHU YONGHUA, WANG FUHUI, WU WEITAO. Corrosion Behavior of Pure Cr with a Solid NaCl Deposit in O<sub>2</sub> Plus Water Vapor[J]. *Oxidation of Metals*, 2000, 54(5): 457-471.
- [2] LIU Li, LI Ying, ZENG Chao-liu, et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Studies of the Corrosion of Pure Fe and Cr at 600 °C under Solid NaCl Deposit in Water Vapor[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(22): 4736-4743.
- [3] SHU Yong-hua, WANG Fu-hui, WU Wei-tao. Synergistic Effect of NaCl and Water Vapor on the Corrosion of 1Cr-11Ni-2W-2Mo-V Steel at 500~700 °C[J]. *Oxidation of Metals*, 1999, 51(1): 97-110.
- [4] WANG C, JIANG F, WANG F. Corrosion Inhibition of 304 Stainless Steel by Nano-Sized Ti/Silicone Coatings in an Environment Containing NaCl and Water Vapor at 400~600 °C[J]. *Oxidation of Metals*, 2004, 62(1/2): 1-13.
- [5] WANG Fu-hui, GENG Shu-jiang, ZHU Sheng-long. Corrosion Behavior of a Sputtered K38G Nanocrystalline Coating with a Solid NaCl Deposit in Wet Oxygen at 600 to 700 °C[J]. *Oxidation of Metals*, 2002, 58(1): 185-195.
- [6] 牛利民, 李淑英. 船舶燃气轮机结构[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2007.
- [7] NIU Li-min, LI Shu-ying. Marine Gas Turbine Structure [M]. Harbin: Harbin Engineering University Press, 2007.
- [7] 陈淑年, 廖斌, 吴先映, 等. 基于磁过滤技术制备亚微米级 TiAlN/TiAlCN/TiAlC 复合涂层的耐腐蚀性能[J]. *中国表面工程*, 2019, 32(3): 49-58.
- [8] CHEN Shu-nian, LIAO Bin, WU Xian-ying, et al. Corrosion Resistance of Submicron TiAlN/TiAlCN/TiAlC Composite Coatings Prepared by Filtered Cathodic Vacuum Arc[J]. *China Surface Engineering*, 2019, 32(3): 49-58.
- [8] CAO Min, LIU Li, YU Zhong-fen, et al. Studies on the Corrosion Behavior of Fe-20Cr Alloy in NaCl Solution Spray at 600 °C[J]. *Corrosion Science*, 2018, 133: 165-177.
- [9] LIU Li, LI Ying, WANG Fu-hui. Corrosion Behavior of Metals or Alloys with a Solid NaCl Deposit in Wet Oxygen at Medium Temperature[J]. *Science China Technological Sciences*, 2012, 55(2): 369-376.
- [10] WANG F, SHU Yong-hua. Influence of Cr Content on the Corrosion of Fe-Cr Alloys: The Synergistic Effect of NaCl

- and Water Vapor[J]. *Oxidation of Metals*, 2003, 59: 201-214.
- [11] CHEN L Y, LAN H, HUANG C B, et al. Hot Corrosion of Ni, Cr, and 80Ni<sub>20</sub>Cr in the Presence of NaCl and Water Vapor at 750 °C[J]. *Materials and Corrosion*, 2017, 68(11): 1172-1179.
- [12] SHU Yong-hua, WANG Fu-hui, WU Wei-tao. Synergistic Effect of NaCl and Water Vapor on the Corrosion of Ti60 Alloy at 500~700 °C[J]. *Oxid Met*, 1999, 52: 463-473.
- [13] TANG Yan-bing, LIU Li, LI Ying, et al. The Electrochemical Corrosion Mechanisms of Pure Cr with NaCl Deposit in Water Vapor at 600 °C[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158(8): C237.
- [14] TANG Yan-bing, LIU Li, LI Ying, et al. Evidence for the Occurrence of Electrochemical Reactions and Their Interaction with Chemical Reactions during the Corrosion of Pure Fe with Solid NaCl Deposit in Water Vapor at 600 °C[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(2): 191-193.
- [15] GULERYUZ H, CIMENOGLU H. Oxidation of Ti-6Al-4V Alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 472(1-2): 241-246.
- [16] ALCISTO J, ENRIQUEZ A, GARCIA H, et al. The Effect of Thermal History on the Color of Oxide Layers in Titanium 6242 Alloy[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2004, 11(6): 811-816.
- [17] POQUILLON D, ARMAND C, HUEZ J. Oxidation and Oxygen Diffusion in Ti-6Al-4V Alloy: Improving Measurements during Sims Analysis by Rotating the Sample [J]. *Oxidation of Metals*, 2013, 79(3-4): 249-259.
- [18] YAO Z, MARCK M. NaCl-Induced Hot Corrosion of a Titanium Aluminide Alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1995, 192-193: 994-1000.
- [19] DUMAS P, JOHN C S. NaCl-Induced Accelerated Oxidation of a Titanium Alloy[J]. *Oxidation of Metals*, 1976, 10(2): 127-134.
- [20] SHU Yong-hua, WANG Fu-hui, WU Wei-tao. Corrosion Behavior of Ti60 Alloy Coated with a Solid NaCl Deposit in O<sub>2</sub> Plus Water Vapor at 500~700 °C[J]. *Oxidation of Metals*, 1999, 52(5): 463-473.
- [21] FAN Lei, LIU Li, YU Zhong-fen, et al. Corrosion Behavior of Ti60 Alloy under a Solid NaCl Deposit in Wet Oxygen Flow at 600 °C[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 29019.
- [22] 李蕊, 崔宇, 刘莉, 等. NaCl 盐雾环境下 Ti60 合金的中温腐蚀行为[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2021(5): 595-601.  
LI Rui, CUI Yu, LIU Li, et al. Corrosion Behavior of Ti60 Alloy in Fog of NaCl Solution at 600 °C[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2021(5): 595-601.
- [23] HU Chong-jing, ZHU Zheng-wu, WANG Chun-ming. Optimization of Beam Oscillation on Macro/Micro Formation and Mechanical Property in Low-Expansion Superalloy Laser-Welded Joint[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 17: 1259-1273.
- [24] 韩光伟, 邓波, 杨玉军, 等. 海洋环境下不同低膨胀高温合金腐蚀抗力的比较研究[J]. *钢铁研究学报*, 2011, 23(S2): 21-24.  
HAN Guang-wei, DENG Bo, YANG Yun-jun, et al. Comparison and Research on Corrosion Resistance Behavior of Various Low Thermal Expansion Superalloys under Simulated Marine Environment[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2011, 23(S2): 21-24.
- [25] 邓波, 韩光伟. 模拟海洋环境下低膨胀高温合金热腐蚀抗力对比研究[C]//第 11 届中国高温合金年会论文集. 北京: 冶金工业出版社, 20073.  
DENG Bo, HAN Guang-wei. Comparative Study on Thermal Corrosion Resistance of Low Expansion Superalloys in Simulated Marine Environment[C]//Proceedings of the 11th China Superalloy Annual Conference. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007:90-93.
- [26] XU Kai, CHANG Ke-ke, YU Miao, et al. Design of Novel NiSiAlY Alloys in Marine Salt-Spray Environment: Part II. Al-Ni-Si-Y Thermodynamic Dataset[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 89: 186-198.
- [27] XU Kai, CHANG Ke-ke, YU Miao, et al. Design of Novel NiSiAlY Alloys in Marine Salt-Spray Environment: Part II. Al-Ni-Si-Y Thermodynamic Dataset[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 89: 186-198.
- [28] 杨宏波, 王源升, 王轩, 等. 燃气轮机在海洋环境下的热腐蚀与防护技术研究进展[J]. *表面技术*, 2020, 49(1): 163-172.  
YANG Hong-bo, WANG Yuan-sheng, WANG Xuan, et al. Research Progress of Hot Corrosion and Protection Technology of Gas Turbine under Marine Environment[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(1): 163-172.
- [29] 宋鹏. 三种镍基单晶高温合金的热腐蚀行为研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020: 2-3.  
SONG Peng. Studies on the Hot Corrosion Behavior of Three Ni-Base Single Crystal Superalloys[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020: 2-3.
- [30] 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]. *Development and Application of Materials*, 2015, 30(6): 99-102.
- [31] FUKUMOTO M, NAKAJIMA K, SAKURABA T. Formation of Si Diffusion Layer on Fe and Fe-Cr Alloy and High-Temperature Corrosion Resistance in a Molten Salt[J]. *Oxidation of Metals*, 2022, 97: 401-415.
- [32] 苏孟兴, 庄海燕, 陈翔. 船舶管系用耐高温涂料的制备及性能评价[C]//第 4 届中国耐高温防腐和防火技术研讨会论文集. 天津: [出版者不详], 2017.  
SU Meng-xing, ZHUANG Hai-yan, CHEN Xiang. Preparation and Performance Evaluation of High Temperature Resistant Coatings for Marine Piping Systems[C]//Proceedings of the 4th China Symposium on High Temperature Resistant Anticorrosion and Fire Protection Tech-

- nology. Tianjin: [s. n.], 2017.
- [33] 邓玉, 梁宇, 张心悦, 等. 船舶热力管系用石墨烯耐高温重防腐涂料制备及性能研究[J]. 材料开发与应用, 2020, 35(2): 43-47.  
DENG Yu, LIANG Yu, ZHANG Xin-yue, et al. Preparation and Performance of Graphene High Temperature Resistant Anticorrosive Coating for Marine Heat Piping Systems[J]. Development and Application of Materials, 2020, 35(2): 43-47.
- [34] 林克貌, 金利华, 张剑明, 等. 海洋平台上排烟管的防腐设计与施工[J]. 全面腐蚀控制, 2017, 31(9): 54-56.  
LIN Ke-mao, JIN Li-hua, ZHANG Jian-ming, et al. Corrosion Protection Design and Application for High-Temperature Exhaust Stack on Offshore Platform[J]. Total Corrosion Control, 2017, 31(9): 54-56.
- [35] 沈雁, 王红星. 舰船高温排烟管表面复合镀层氧化性能的研究[J]. 舰船科学技术, 2016, 38(13): 117-120.  
SHEN Yan, WANG Hong-xing. Research on the Oxidation Resistance of Composite Coating of Exhaust Pipe of Ship[J]. Ship Science and Technology, 2016, 38(13): 117-120.
- [36] 刘桂香. 舰船高温排烟管表面纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\text{Ni}$  镀层的微观组织和抗高温氧化性能[J]. 船舶工程, 2016, 38(5): 83-87.  
LIU Gui-xiang. Microstructure and Oxidation Resistance of Nano  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\text{Ni}$  Composite Coatings on High-Temperature Exhaust Pipe in Ship[J]. Ship Engineering, 2016, 38(5): 83-87.
- [37] HU Shan-shan, FINKLE H, LIU Xing-bo. A Review on Molten Sulfate Salts Induced Hot Corrosion[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 90: 243-254.
- [38] PATEL N S, PAVLÍK V, BOČA M. High-Temperature Corrosion Behavior of Superalloys in Molten Salts—a Review[J]. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2017, 42(1): 83-97.
- [39] COCKINGS H L, COCKINGS B J, HARRISON W, et al. The Effect of Near-Surface Plastic Deformation on the Hot Corrosion and High Temperature Corrosion-Fatigue Response of a Nickel-Based Superalloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 832: 154889.
- [40] NIELSEN H P, FRANDSEN F J, DAM-JOHANSEN K, et al. The Implications of Chlorine-Associated Corrosion on the Operation of Biomass-Fired Boilers[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2000, 26(3): 283-298.
- [41] SIDHU T S, AGRAWAL R D, PRAKASH S. Hot Corrosion of some Superalloys and Role of High-Velocity Oxy-Fuel Spray Coatings—A Review[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 198(1-3): 441-446.
- [42] YANG Tao, YE Rui-zeng, SUN Jin-gui, et al. Hot Corrosion of a Plasma Sprayed Conicaltasiy Coating[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing (English Edition), 1995, 2(2): 71-78.
- [43] CUI Hua, ZHANG Ji-shan, CUN T, et al. Hot Corrosion Behavior of Ni-Based Superalloy with High Cr Contents-Part 1. Experimental Study[J]. Journal of Mineral Metallurgy and Materials: English Edition, 1996(2): 84-89.
- [44] CUI Hua, ZHANG Ji-shan, CUN T, et al. Hot Corrosion Behavior of Ni-Based Superalloys with Higher Cr Contents-Part II. Mechanism of Hot Corrosion Behavior[J]. Journal of Mineral Metallurgy and Materials: English Edition, 1996(2): 98+91-98.
- [45] ZHANG Tian-yi, LIU Wei, CHEN Long-jun, et al. On how the Corrosion Behavior and the Functions of Cu, Ni and Mo of the Weathering Steel in Environments with Different NaCl Concentrations[J]. Corrosion Science, 2021, 192: 109851.
- [46] CHEN Xue-da, LI Qing, XIAO Cheng-bo, et al. Effect of Salt-Coating Hot Corrosion on Stress-Rupture Properties of a Corrosion Resistant Directionally Solidified Superalloy[J]. Materials Science Forum, 2013, 747-748: 502-506.
- [47] LIANG Zhi-yuan, GUO Ting-shan, DENG Shi-feng, et al. High-Temperature Corrosion of an Fe-Ni-Based Alloy HR6W under Various Conditions at 750 °C and 810 °C: Effect of the Temperature, Water Vapor, Simulated Ash and  $\text{SO}_2$ [J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 256: 123670.
- [48] 魏燕.  $\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}\text{Si}_2$  合金表面复合搪瓷涂层的制备及高温性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2008.  
WEI Yan. Preparation and High Temperature Properties of Composite Enamel Coatings on  $\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}\text{Si}_2$  Substrate[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2008.
- [49] 孙雅茹, 赵帅, 张代乐, 等. Cr、Al 对低膨胀 Thermo-Span 高温合金热腐蚀行为的影响[J]. 材料研究学报, 2014, 28(8): 627-632.  
SUN Ya-ru, ZHAO Shuai, ZHANG Dai-le, et al. Effect of Cr and Al on Hot Corrosion Behavior of Low Thermal Expansion Thermo-Span Superalloy at 650 °C[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2014, 28(8): 627-632.
- [50] 马元俊. GH3625 合金的高温腐蚀行为研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2018.  
MA Yuan-jun. Study on Corrosion Behavior of GH3625 Alloy at High Temperature[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2018.
- [51] 王健, 李辰昊, 张铁邦, 等. Ni-Cr-W 基高温合金熔盐环境中的热腐蚀行为[J]. 宇航材料工艺, 2014, 44(6): 26-29.  
WANG Jian, LI Chen-hao, ZHANG Tie-bang, et al. Hot Corrosion Behavior of Ni-Cr-W Based Superalloys in Molten Salt[J]. Aerospace Materials & Technology, 2014, 44(6): 26-29.
- [52] MANNAVA V, RAO A S, PAULOSE N, et al. Hot Corrosion Studies on Ni-Base Superalloy at 650 °C under Marine-Like Environment Conditions Using Three Salt Mixture ( $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{NaCl}+\text{NaVO}_3$ )[J]. Corrosion Science, 2016, 105: 109-119.
- [53] 杨颖秋. 激光喷丸强化镍基高温合金 Inconel X-750 抗热腐蚀性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2017.

- YANG Ying-qiu. Research on Hot Corrosion Resistance of Inconel X-750 Nickel-Based Alloy Treated by Laser Peening[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2017.
- [54] SYED A U, MARTINEZ F D, ROBERTS T, et al. Performance Comparison between Isothermal Hot Corrosion and in Situ Cyclic Hot Corrosion of Nickel-Based Superalloys[J]. *Oxidation of Metals*, 2021, 96(1-2): 43-55.
- [55] 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: 58-61, 64-67.
- SHI Long. Influences of Several Coatings on High Temperature Oxidation and Hot Corrosion Behaviors of Single Crystal Superalloy DD98M[D]. Shenyang: Northeastern University, 2015: 58-61, 64-67.
- [56] LIU Hong-fei, CHEN Shu-ting, TAN D C C, et al. Hot Corrosion Studies of a Salt-Coated Ni-Based Superalloy under Flowing Wet Air and Sulfur Vapor Ambient[J]. *Materials and Corrosion*, 2020, 71(10): 1608-1618.
- [57] WANG Xiao-yan, WANG Jia-jia, ZHANG Cheng-jiang, et al. Creep Prediction Model for Nickel-Based Single-Crystal Superalloys Considering Precipitation of TCP Phase[J]. *Rare Metals*, 2021, 40(10): 2892-2904.
- [58] WANG Jue, XUE Hao, WANG Ying. Oxidation Behavior of Ni-Based Superalloy GH738 in Static Air between 800 and 1 000 °C[J]. *Rare Metals*, 2021, 40(3): 616-625.
- [59] BIBI S, WANG Jing-min, MEHMOOD T, et al. Hot Corrosion of Surface-Modified  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  High-Temperature Magnet with Ni and Ni/Cr Bilayer Coatings in 75wt%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -NaCl Mixture[J]. *Rare Metals*, 2021, 40(9): 2494-2500.
- [60] BABU P S, VENKATESH L, JYOTHIRMAYI A, et al. Salt Spray (Fog) Corrosion Behavior of Cold-Sprayed Aluminum Amorphous/Nanocrystalline Alloy Coating[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2022: 1-11.
- [61] BOONE D H, DEB P, PURVIS L I, et al. Surface Morphology of Platinum Modified Aluminide Coatings[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1985, 3(6): 2557-2563.
- [62] 王虹斌, 李美栓, 韩忠. 舰船高温排烟管腐蚀机理分析及高温腐蚀研究[J]. *材料保护*, 2002, 35(9): 7-9.
- WANG Hong-bin, LI Mei-shuan, HAN Zhong. High Temperature Corrosion Mechanism for Exhaust Pipe of Ship[J]. *Materials Protection*, 2002, 35(9): 7-9.
- [63] ZHANG Chao, KONG De-jun. Salt Spray Corrosion Behavior and Electrochemical Performance of Al and Ti Reinforced Ni60 Coating by Laser Cladding[J]. *Materials and Corrosion*, 2022: 1-12.
- [64] 任鑫. 渗铝改性离子镀 NiCrAlY 涂层的高温热腐蚀行为[J]. *表面技术*, 2008, 37(4): 1-3.
- REN Xin. Hot Corrosion Behavior of an Ion Plating NiCrAlY Coating with Aluminizing[J]. *Surface Technology*, 2008, 37(4): 1-3.
- [65] JIANG Cheng-yang, FENG Min, CHEN Ming-hui, et al. Corrosion Behaviour of Iron and Nickel Aluminide Coatings under the Synergistic Effect of NaCl and Water Vapour[J]. *Corrosion Science*, 2021, 187: 109484.
- [66] 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.
- [67] 杨宜鑫. 316 不锈钢表面激光熔覆 FeCrAlSi 涂层的组织及热腐蚀性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2021.
- YANG Yi-xin. Study on Microstructure and Hot Corrosion Performance of Laser Cladding FeCrAlSi Coating on 316 Stainless Steel[D]. Taiyuan: North University of China, 2021.
- [68] 刘书彬. 改性 MCrAlY(M=Ni, NiCo)涂层的制备及性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
- LIU Shu-bin. Preparation and Evaluation of Modified MCrAlY (M=Ni, NiCo) Coatings[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2021.
- [69] TANIGUCHI S, SHIBATA T, KATOH N. Improvement in the High-Temperature Oxidation Resistance of TiAl by Sol-Derived  $\text{SiO}_2$  Coating[J]. *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, 1993, 57(6): 666-673.
- [70] TANG Zhao-lin, WANG Fu-hui, WU Wei-tao. Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Enamel Coatings on 900 °C Oxidation and Hot Corrosion Behaviors of Gamma-TiAl[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2000, 276(1-2): 70-75.
- [71] 魏燕, 胡树兵, 周永峰, 等.  $\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}\text{Si}_2$  合金表面复合搪瓷涂层的抗热腐蚀研究[J]. *材料热处理学报*, 2009, 30(1): 174-177.
- WEI Yan, HU Shu-bing, ZHOU Yong-feng, et al. Preparation and Hot Corrosion Resistance of Composite Enamel Coatings on  $\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}\text{Si}_2$  Alloy[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2009, 30(1): 174-177.
- [72] XIONG Yu-ming, GUAN Chun-hong, ZHU Sheng-long, et al. Effect of Enamel Coating on Oxidation and Hot Corrosion Behaviors of Ti-24Al-14Nb-3V Alloy[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2006, 15(5): 564-569.
- [73] 孙志平, 唐昌伟, 何光宇, 等. 热腐蚀和盐雾腐蚀影响氮化物涂层冲蚀行为的机制[J]. *稀有金属材料与工程*, 2021, 50(5): 1727-1734.
- SUN Zhi-ping, TANG Chang-wei, HE Guang-yu, et al. Mechanism of Hot Corrosion and Salt Spray Corrosion Affecting Erosion Behavior of Nitride Coatings[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2021, 50(5): 1727-1734.
- [74] 黄海平. 海洋环境下金属陶瓷复合涂层的制备与性能研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2020.
- HUANG Hai-ping. Preparation and Properties of Cermet Composite Coatings under Marine Environment[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2020.