

# 燃气涡轮高温腐蚀 及其防护渗层

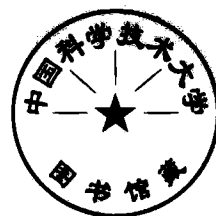


国际航空编辑部

一九七九年十月

# 燃气涡轮高温腐蚀及其 防护渗层

孙恭宽 马 进 张素萍 译  
王玉琛 肖绪昌 校



## 目 录

|                                             |        |
|---------------------------------------------|--------|
| 1、海洋环境工作的燃气涡轮的热腐蚀机理 .....                   | ( 1 )  |
| 2、镍基合金和钴基合金的热腐蚀机理 .....                     | ( 27 ) |
| 3、钒和钠的化合物对于镍基合金加速氧化的影响 .....                | ( 45 ) |
| 4、硫在热腐蚀过程中的作用 .....                         | ( 88 ) |
| 5、海洋环境燃气涡轮热腐蚀机理及氧化皮破坏作用的概述 .....            | (109)  |
| 6、涡轮部件的良塑性抗腐蚀涂层 .....                       | (119)  |
| 7、海洋环境中工作的燃气涡轮叶片部件的涂层及其涂覆工艺 .....           | (137)  |
| 8、燃气涡轮用耐腐蚀的结构陶瓷材料 .....                     | (155)  |
| 9、燃气涡轮用耐腐蚀镍基超级合金的实验研究 .....                 | (172)  |
| 10、用于海洋环境的航空燃气涡轮发动机材料和涂层的发展 .....           | (188)  |
| 11、海洋环境工作的燃气涡轮热端部件用超级合金高速溅镀的保护涂层 ...        | (216)  |
| 12、涂层的新发展——高温合金可控成份反应烧结涂层 ( C C R S ) ..... | (239)  |
| 13、热障涂层的热腐蚀性能的评价 .....                      | (257)  |
| 14、环境的影响及高温合金的表面防护 .....                    | (279)  |

# 海洋环境工作的燃气涡轮的热腐蚀机理

## 摘 要

业已证明,有关燃气涡轮热腐蚀机理的假说必须考虑发动机的工作环境,能够恰当地解释暴露在海洋盐蚀气氛中明显产生的腐蚀现象。必须考虑化学动力学的影响及动力学平衡;亦不能忽视流体力学和发动机温度的影响。

本文介绍了1972年提出的,目前正在进行研究的一些关于热腐蚀动力学和综合机理的模型。所提供的进一步的证据表明,在阐述发动机目前发生的热腐蚀复杂机理的过程中,氯化物不应作为一个次要的因素而被忽视。本文提供的数据表明,美国与欧洲之间关于氯化物和硫酸盐是热腐蚀的相当重要的因素的不同观点可在温度及其它一些因素作用的基础上取得一致。实际上亦没有什么矛盾。特别是本文说明了氯化物对于处于熔融状态的硫酸盐中的镍基合金的电化学过程有着极大的影响,蒸发和冷凝状态下的氯化物对合金表面氧化层保护皮结合力的破坏尤为严重,即使在较低的温度下也是如此。本文认为,挥发性氯氧化物的形成很可能就是造成氧化皮保护性能降低的机理,挥发性氯氧化物形成过程可能比在盐—氯化物—金属之间表面通常能存在的氧压下形成金属氯化物的过程多些。本文还讨论了这样一种观点,即对氯化物的抗力随着合金中含铬量的增加而降低,但是包括  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  在内的两性氧化物对于防止氯化物和硫酸盐的单独浸蚀和共同浸蚀作用却是同等有效的。本文最后提出了需进一步探索的有关热腐蚀机理的问题。

## 引 言

用于舰船、飞机、旋翼机、气垫船上的燃气涡轮发动机部件受空气或燃油的盐氮污染而造成热腐蚀的问题继续引起人们高度重视,成为广泛进行研究的课题。这种研究的重要一面就是解决热腐蚀机理问题,以便提供设计新型材料和涂层、抗腐蚀剂和其它防腐措施所依据的技术数据。

自1972年以来,关于热腐蚀及其机理新观点的文献资料不断增加。发动机使用和试验经验的积累,台架试验和实验室试验已使人们弄清了热腐蚀机理的某些问题,并证明这一过程是十分复杂的。很明显,热腐蚀机理是多种多样的,它们可以单独作用,也可是相互作用导致热腐蚀,在某些情况下,热腐蚀机理的作用又取决于合金的特性和其它一些因素。任何用来解释探讨热腐蚀机理的假说都必须与发动机的工作条件相一致,进而能够恰当地解释发动机暴露在盐氮污染环境中所产生的明显的热腐蚀现象。必须考虑化学动力学和动力学平衡,也不能忽视发动机工作时流体动力学和温度的影响。

本文介绍了从1972年开始提出,目前正在进行的一些热腐蚀机理模型的研究。

以前曾建议,为了弄清海洋背景燃气涡轮部件的热腐蚀机理,必须了解炽热金属表面上气相和冷凝沉积中以及氧化层和金属基体上发生的作用过程。此外,了解沉积物—氧化物—金属—腐蚀生成物之间的相互作用也十分重要。

关于含硫燃油燃烧时氯化钠的短时间化学作用,早期的著作曾经指出,对于航空发动机,

短时间内的向硫酸盐的转化未必是很重要的。在发动机上发生热腐蚀的部位,往往受到成份基本不变的海盐的浸蚀。喷管和叶片上由于冷凝和冲击产生的沉积物,在作用时间增长的情况下会导致生成硫酸钠,这是由氯化钠在燃烧生成物  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  中就地反应生成的,或由蒸发造成的氯化物(取决于温度)损失形成的。这种氯化物以这样一种动力学平衡状态存在,即一方面是新进入的海盐不断熔化,另一方面不断地从气体中吸收  $\text{NaCl}$  (或  $\text{Cl}$ )。有时,从滤气器、压气机叶片和机匣上沉积物重新产生的海盐颗粒的冲击会对平衡造成局部干扰。因此曾假定沉积物的结构好坏比其成份是否均匀更为重要。

美国的技术人员在解释硫酸钠在热腐蚀过程中的作用及导致硫化和加速氧化的机理方面已作了大量杰出的工作。特别是提出了用氧化物模型,来解释加速氧化和灾难性氧化这两种性质不同的现象。它已被从硫酸钠逸出的液态溶剂碱性和酸性溶解的各种合金所证实。这一模型也有助于解释有关热腐蚀,特别是关于合金化学性对于热腐蚀机理影响的文献中明显地彼此冲突的各种结论。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  对于氧化加速的抑制作用被认为是由于对氧化物离子浓集的缓冲作用造成的。

碳和水蒸气对热腐蚀机理的影响也有文章论述,还需进一步探讨,美国的技术人员已经提出了一些有关碳影响的数据。

显然,任何有效地用于解释热腐蚀机理的模型都必须能够不同程度地说明各种化学因素及发动机实际工作时的温度、热循环、压力、燃烧条件、流体动力学等因素对热腐蚀的影响。亦必须考虑竞争的和相互的作用过程。正如在实践中发现的那样,在较低温度下( $750^\circ\text{C}$ )就要考虑腐蚀作用和一些材料的腐蚀敏感性,如 Nimonic105 和含有铪元素的 IN792 合金在  $750^\circ\text{C}$  对点蚀浸蚀就很敏感(见图1、2),但普遍的大面积浸蚀发生在较高的温度下( $800^\circ\text{C}$  以上)。

## 实 验 研 究

正在进行的机理性研究分为三个主要项目:

- a、更好地确定发动机环境;
- b、弄清熔盐—氧化物—金属基体之间的相互作用的电化学机理;
- c、说明蒸气、冷凝物腐蚀及热循环破坏镍基和钴基合金的保护性氧化层或保护涂层的作用方式,即机械—电化学作用方式。

### A、环 境

为了研究发动机温度较低部位再生的盐沉积物产生的撞击引起喷咀和叶片上沉积物的细致结构发生局部平衡紊乱这一课题,正在对暴露在高温高速燃烧气体中的各种尺寸的海盐颗粒的行为进行研究。这项研究应用普通照相和激光颗粒尺寸分析技术来确定在适当的温度范围内熔化与蒸发时颗粒的逸解速率。有关在燃气涡轮发动机工作条件下能够存在的颗粒尺寸的数据,据信在不远的将来就能应用。通过进行模拟海洋环境下工作的发动机试验还会得到其它一些数据。这样,就有可能进一步探讨冲击的可能性及形成由冲击引起的局部作用的推理方法是否可能。同样,也有可能将与发动机内流体动力学相关的沉积机理与发动机部件上腐蚀损坏的分布联系起来。

在环境试验过程中,一些腐蚀损坏的现象有力地表明腐蚀和冲蚀的组合作用。最初曾认为,这些现象仅仅是由于在发动机内动力学条件下熔融沉积物的损失引起的熔融金属损失造成的。虽然注意到碳以碳黑和热解碳的形式存在,但不能认为热解碳或海盐能导致象飞机发

动机风扇和压气机叶片由于吸收灰尘而产生的冲蚀那样的机械磨蚀型的冲蚀。最近进行的发动机试验表明,在一定的燃烧条件下碳颗粒会导致冲蚀,为证实这一观点而进行的试验在其它文献中已有报道。曾有一篇文章介绍了T56发动机中由燃烧碳造成冲蚀的一个例子。

## B、电化学机理

为了解熔盐—氧化物—金属基体之间相互作用的电化学机理及在有 $\text{NaCl}$ 、 $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ 、碳和水蒸汽的环境中硫酸钠的影响,分别将镍和Nimonic105合金放入 $900^\circ\text{C}$ 的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 与 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ — $\text{NaCl}$ 混合溶液中进行腐蚀的电化学测试。高温电池组元件的结构如图3所示。测试用一参考电极进行,参考电极是由浸在熔融状态的含有硫酸银[1%(克分子)]的硫酸钠溶液中的一根银丝组成,外面用一层多铅红柱石护套与溶液隔绝,护套起一个固体钠离子传导膜片的作用。在使用前,参考半电池内产生局部真空。

电化学机理的研究包括了电动势极化、腐蚀自由电位测试和阳极与阴极保护试验。

对于镍和Nimonic105合金的电动势研究是将其放入纯 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、纯 $\text{NaCl}$ 和含有0.5~90%(重量) $\text{NaCl}$ 的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ — $\text{NaCl}$ 混合液中进行的。虽然硫酸钠中的电位/电流密度曲线是在扫描频率为8.5毫伏/分~1700毫伏/分范围内绘制的,但镍的电位却以1500毫伏/小时的扫描频率沿不活性方向变化。在所有试验中都进行正反两方向的扫描。试验中发现,添加氯化钠可使镍的钝化膜的破坏延迟发生并且阳极化曲线就是金属钝化的特性(图4)。但是在高浓度和纯 $\text{NaCl}$ 中(图4),钝化膜将被破坏并且很快在纯盐中发生腐蚀。镍合金放入空气环境下的硫酸钠时发生的活性—钝化转变,在环境气氛为 $\text{O}_2/10^{-5}$ 巴 $\text{SO}_3$ 时并不出现,这时,腐蚀电位沿不活性方向迁移,并且观察到的溶解速率很大(图5)。 $\text{NaCl}$ 对于Nimonic105合金的钝化膜影响极小,但是明显地破坏其修复能力(图6),这可能是由于合金表面上合理的化学成份被 $\text{NaCl}$ 破坏的缘故。将Nimonic105合金放入空气气氛下的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 中,其表面出现一溶解率较大和一溶解率较小的两个区域,活性—钝化转变不象镍那样显著。当添加低于10%(重量)的 $\text{NaCl}$ 时,它对于正向扫描的影响很小,而对于反向扫描影响较大(图6)。当 $\text{NaCl}$ 添加量大于10%(重量)时,溶解率上升,10~30%(重量)的混合溶液的溶解率最大。在溶解区上出现较低的 $\text{SO}_3$ 局部压力并不影响纯 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 中Nimonic合金的行为,只是使溶解速率有轻微的上升。

还将镍放入 $980^\circ\text{C}$ 的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 中进行了电动势研究,分别试验了溶液上面的干燥空气、氧、氧加 $\text{SO}_3$ 的影响,并与溶液中空气和氧气的气泡反应相比较。试验结果清楚地表明,经过气泡反应进入 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液的空氣在电位扫描前就已在镍表面上形成了一氧化层,因此没有发现活性—钝化转变。溶液上的空气似乎只能向金属表面提供不甚充分的氧活度,因此正向扫描形成了电化学氧化物,故活性—钝化转变十分明显。反向扫描表明,气泡空气形成的氧化物比电化学形成的氧化物容易去除,前者的 $I(I_{\text{临界}})$ 值较高。已发现氧气也具有同样的作用。但是溶液上的( $\text{O}_2 + \text{SO}_3$ )的作用大于经气泡反应进入硫酸盐溶液中的氧的作用。后者的这种作用能力可能与 $\text{SO}_3$ 在熔融的硫酸盐中较高的扩散性有关,并且,十分重要的是,在表明氧化物不易去除的反向电化学扫描过程中没有发现活性区。在 $820^\circ\text{C}$ 的硫酸盐—15%(重量)氯化物溶液中,溶液上的氧比( $\text{O}_2 + \text{SO}_3$ )作用更大。

将镍和Nimonic105合金放入空气气氛下和局部压力为 $10^{-1}$ 、 $10^{-3}$ 、 $10^{-5}$ 巴的 $\text{O}_2/\text{SO}_3$ 气氛下的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ — $\text{NaCl}$ 混合物中进行腐蚀自由电位测试表明,在空气中,添加氯化钠在头30个小时内降低了镍的腐蚀电位,30小时后腐蚀电位达到稳定,在各种不同溶液成份的情况下都是如此(图7)。当 $\text{SO}_3$ 局部压力降低时,腐蚀电位沿钝化方向的初始移动极为迅速。



Nimonic105合金与镍的行为基本一致,但是在纯NaCl中,腐蚀电位有明显的下降。

将镍放入空气气氛下的纯 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (图8a)和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 15\%$ (重量)NaCl(图8b)中两天左右,在钝化区域的电位范围内进行阳极保护研究表明这种环境条件是有利于腐蚀防护的,正如电流密度与时间关系或试样重量的变化所证明的那样。镍和Nimonic105合金的阴极保护试验(图9)是通过一气体电极进行的,即将一铂探针置于溶液上面约1厘米处,并施以相对于试样的几千伏的直流正电位。这样就引起了一低电流电弧,在镍表面上将产生一与正常情况下呈绿色的氧化皮不同的薄的黑氧化皮,金属材料变脆。对Nimonic105合金进行这种试验,44小时之后仍无明显的表面腐蚀层产生,塑性亦无降低。

对于碳活度的影响的研究是在电动势条件下进行的,使用的试验介质为处于 $\text{CO}/\text{CO}_2$ 混合气氛中的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 5\%$ (重量)NaCl溶液,温度为 $900^\circ\text{C}$ ,使用铂参考电极和金匹配电极。 $\text{CO}/\text{CO}_2$ 混合气体经过一个插入溶液一厘米深的金管进行气泡反应而进入溶液。扫描频率为60毫伏/分。图10所示为0.015和0.04的碳活度曲线,它表明,当碳的活度增加时溶解率上升。关于碳的活度的估算见附录1。研究在 $10^{-2}$ 到1范围内碳的活性的影响是试验的主要目的。

有关水蒸汽及预氧化的影响的研究还有待进行。预氧化试验将包括低局部压力下的氧化试验,以控制氧化物成份和从氧化皮中消除 $\text{NiO}$ 。另外,试验研究将包括目前应用的其它合金如IN738和IN792。

### C、机械——化学原理

关于机械—化学机理导致保护层破坏的研究分为下述三个方面:

(1)应用动力学模数(振动)技术对氧化物的弹性、塑性及热冲击、腐蚀浸蚀的抗力进行测定,从而测试超级合金上生长着的氧化膜的机械稳定性;

(2)对暴露于固体/液体氯化钠和氯化钠/硫酸盐混合物中的预氧化和非预氧化表面进行高温显微镜研究;

(3)对超级合金试样进行实验室条件下的在温度为 $700^\circ\sim 950^\circ\text{C}$ 范围内的与氯化钠、硫酸钠、氯化物/硫酸盐(在某些情况下还包括海盐)的混合物接触的暴露试验。这些试验主要是在预氧化的试样上进行的。对纯镍、钴、铬及主要合金成份的氧化物即 $\text{NiO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 和 $\text{NiO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MoO}_3$ 等混合物也都进行了这种试验。此外对包渗铝涂层还进行了有限制的试验。

#### (1)动力学模数研究

动力学模数技术在其它文献中已有介绍。现已证明,一个氧化试样的自然频率曲线与其表面氧化物的机械性能有关,而那种破坏氧化皮完整性的因素(即热冲击、腐蚀)会使自然频率曲线产生下跌,这种下跌就可以用动力学模数技术进行检测。进行了这项研究的合金包括80/20Ni/Cr合金、Brightray C合金、Nimonic90、105、IN597、IN587和713LC合金(表1)。

从本质上看,气相的氯化物或氯化物/硫酸盐(25/75)对于这些合金中的大多数的氧化物有着破坏作用,但是在实际条件下,光是硫酸钠本身似乎不会影响氧化物的完整性。很明显,气相腐蚀临界温度在 $700^\circ$ 以上,在氯化钠环境中温度达到 $750^\circ\text{C}$  Nimonic90合金还不发生浸蚀,在氯化物/硫酸盐混合物中,在 $700^\circ\text{C}$ 时Nimonic90亦不发生浸蚀。在 $950^\circ\text{C}$ 温度下进行100小时的预氧化在有限的浸蚀中是十分可取的,尤其是对于那些非经预氧化则不能形成具有较有机机械性能的保护性氧化物的对腐蚀敏感的合金更是如此。经受蒸汽浸蚀的各种合金的行为都与基于氧化物的这种有效的动力学模数的预想行为一致,这一参数值较高的材

料(如Nimonic 105)其性能要优于这一参数值较低的材料(如IN587、IN597)。

## (2) 高温显微镜研究

对所有进行了动力学模数试验的合金都进行了本项试验,试样直径为7.6毫米,长度为18mm,取1毫克硫酸盐或氯化钠,或两种盐的均匀混合物。所有试样都研磨至0.25微米光洁度,然后对其中的一部分在试验前进行预氧化,温度为950℃,时间为3小时。对于950℃以下温度对腐蚀剂/氧化物行为的影响进行了研究,对于从暴露温度开始冷却过程中的氧化物的行为也进行了观察。在固体污染情况下,(NaCl或NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)浸蚀在低于400℃时就开始发生,预氧化对于这种浸蚀的抗力似乎在任何情况下都不起作用。在950℃温度下,如果存在有Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>而不存在氯化物,氧化物的外观基本没有大的变化。氧化物/硫酸盐混合物对氧化物的破坏作用要比这两种盐单独作用时大得多,这由合金而定,Nimonic 90合金表现为冷却过程中的完全剥落,而Brightray C合金则表现为严重的开裂和气泡。总的说来,高温显微镜试验得出的结果与动力学模数研究得出的机械性能结果基本相符。

## (3) 暴露试验

本试验分为三个不同系列进行,其中两个系列在Cranfield工艺研究所进行,另一系列由AML进行。前两系列的试验是为了证实动力学模数试验结果并解释频率特性曲线行为。AML进行的试验是为了说明氯化物与硫酸盐之间的相互化学作用及其对于氧化皮形态的影响。

在Cranfield进行的第一系列试验中,试样材料为80/20 Ni/Cr合金、Brightray C合金、Nimonic 90、Nimonic105和IN587、IN597合金。所有试样都抛光处理并称重。试样都在抛光状态和在950℃空气中预氧化25小时后进行试验。暴露试验在950℃的25%(重量)NaCl和75%(重量)Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的混合气氛中进行。一部分试样的暴露时间为75小时,其余为100小时。在暴露并冷却后检查氧化皮剥落情况,随后清除氧化皮,称重确定重量损失。在暴露试验75小时后,未经预氧化处理的试样发生氧化皮剥落,而经过预氧化处理的试样没有发生任何剥落。未经预氧化处理的Nimonic90、IN587、IN597等合金氧化皮剥落明显,其它三种合金只有轻微的剥落。所有试样清除氧化皮后的重量损失情况大体相似。预氧化明显地降低了腐蚀程度,以重量损失计算,Nimonic90合金的腐蚀程度降低4倍,IN597合金降低3倍,IN587降低2倍,Nimonic105合金降低2倍。对于80/20Ni/Cr合金,预氧化似乎不起作用。

在Cranfield工艺研究所进行的第二个系列试验中,试样(大部分经预氧化处理)表面上涂上20%的NaCl或Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液,形成2毫克/厘米<sup>2</sup>的涂层。然后在流动的氩气或空气中将试样在910℃温度下加热1小时。除了上述6种合金之外,还对镍、铬和预氧化的镍进行了试验。还将一些重要合金元素的氧化物制成粉末然后与纯盐(NaCl)混合,放在氩气或空气中加热进行了试验。进行试验的氧化物包括NiO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub>混合物。在试验后所有试样和氧化物都进行目视检查,然后对氧化物混合粉末进行X射线检测。金属试样进行了金相检验研究和电子探针显微分析。通过上述试验得出了这样的结论,即破坏性最严重的环境条件是空气中的氯化钠,而处于氩气中的Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的破坏性则不是很严重的。处于空气中的Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和处于氩气中的NaCl对于大多数合金似乎都是无害的。这些试验结果的重要点被认为是:在空气环境下的NaCl中预氧化的镍出现某种程度的氧化皮剥落,但是氧化镍在任何情况下都不易受到浸蚀;镍会受到空气中的NaCl和氩气中的Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的侵蚀,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与空气中的NaCl反应生成铬酸盐。当暴露于空气环境下的NaCl中时,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub>



混合物有形成 $\text{NaAlO}_3$ 的迹象,如同 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 暴露于空气环境下的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 时一样。

在 AML 进行的试验所得出的结果已有一些文献作了扼要介绍。早期进行的试验中试样未经预氧化,试样具有平直表面,面积为 $4\text{厘米}^2$ ,抛光至 $1\mu$ 光洁度并除油。将晶粒试剂放在试样表面上,然后将试样放入空气炉内加热至试验温度。试验中用的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 试剂在试验前都经过预热以去除硫酸氢盐。在高温暴露后进行空冷,然后用光学显微镜和扫描电子显微镜检查表面,最后将试样剖开进行金相检查。最初试验的材料是 Nimonic 90 合金,暴露温度为 $750^\circ\text{C}$ 和 $950^\circ\text{C}$ ,时间约 7 小时。在这些试验中使用了经伦琴射线光谱分析纯净的 $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 加木炭、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,并用海盐进行了 $850^\circ\text{C}$ 温度下的有限的试验。

在 $750^\circ\text{C}$ 温度下,使用氯化物造成的冷却过程中的氧化物氧化皮剥落型的侵蚀现象与在 $850^\circ\text{C}$ 温度下使用海盐造成的影响基本相同。在 $950^\circ\text{C}$ 温度下,氯化物侵蚀异常严重,氧化物在冷却时呈爆裂状剥落。在 $750^\circ\text{C}$ 温度下,硫酸盐影响极小,即使是存在着碳也是如此。在 $850^\circ\text{C}$ 温度下,硫酸盐具有轻微侵蚀作用,在 $950^\circ\text{C}$ 温度下,表面侵蚀加剧,但无明显的剥落现象发生。

在 $850^\circ\text{C}$ 温度下氯化物和硫酸盐对于纯镍、铬、钴的影响也进行了研究,镍和铬的行为与 Nimonic 90 合金颇为相似,钴对于氯化物侵蚀很不敏感,而对于硫酸盐侵蚀亦不会产生剥落现象,只是产生大块的氧化皮。

随后,用 $\text{NaCl}$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 在 $850^\circ\text{C}$ 和 $950^\circ\text{C}$ 温度下对各种不同含铬量的锻造和铸造镍基合金进行了长时间持久试验,这些合金包括 Nimonic 90、Nimonic 105、Mar-M 432、713LC、IN589、IN597、IN792、IN939等,对钴基合金 X40及 60 年代后期研制的试验合金 J1 也进行了试验。上述材料的成份见表 1。对进行了包渗铝的 Nimonic 90 合金也进行了试验。将 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 晶粒撒到试样表面然后将试样加热至 $850^\circ\text{C}$ ,保持 72 小时。冷却后对试样进行检查,然后重新复上一层硫酸盐,再加热至 $950^\circ\text{C}$ ,保持 72 小时,冷却后进行全套扫描电子显微镜检查和金相检查。在 $\text{NaCl}$ 暴露试验中,将氯化钠水溶液洒在试样上面,然后干燥,盐的添加量为 3.3 毫克。将试样放在 $850^\circ\text{C}$ 温度下暴露 24 小时后,冷却,进行检查,然后重新加上等量的盐,重复上述过程。这一过程重复两次后(共三次、72 小时),将试样冷却、检查并洗净。将试样放在 $850^\circ\text{C}$ 下氧化 24 小时,然后在 $950^\circ\text{C}$ 温度下暴露 72 小时,在这之前和在这个过程中,分两次共添加 0.66 毫克的氯化钠,暴露试验后进行系统的检验。

上述试验的结果表明,含铬量的增加会使合金易受氯化物的侵蚀,但同时却使合金对硫酸盐的抗力提高,这说明氯化物与硫酸盐的作用机理有很大区别。氯化物会迅速破坏表面氧化皮并且这个作用是连续进行的,而硫酸盐增大氧化速率并促进氧化皮生长。硫酸盐在处于熔点( $884^\circ\text{C}$ )以下时影响较小。实际感觉到的氯化物与硫酸盐之间的这种作用上的差别比试验所能证明的还要大,因为在较高温度下 $\text{NaCl}$ 的升华率表明 $\text{NaCl}$ 在试样上存在的时间比 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 要短得多。含铬量最低的 713LC 和 IN792 合金所表现的对硫酸盐的抗力最低,而对氯化物的抗力最高。使用等量 $\text{NaCl}$ 对 Nimonic 90 和 713LC 合金进行 $850^\circ\text{C}$ 和 $950^\circ\text{C}$ 温度下的暴露试验,然后对各自的重量变化进行比较表明,在 $850^\circ\text{C}$ 温度下 Nimonic 90 合金损失原重量的 0.23%,而 713LC 的重量略有增加。在 $950^\circ\text{C}$ 温度下 Nimonic 90 的重量损失达到 0.86%,而 713LC 的重量又有轻微增长。镍铬含量各为 50% 的 IN589 合金在 $850^\circ\text{C}$ 温度下重量损失为 0.6%,在 $950^\circ\text{C}$ 时则达到 4.0%。经过包渗铝的 Nimonic 90 合金对硫酸盐的抗力有所增加,而对于氯化物的抗力即使是有所改善也只是暂时的,氯化物会破坏镍铝化合物渗层。

表1 合金成分

| 合 金            | 化 学 成 份       |            |              |             |      |                |             |             |             |            | %     |             |               |               |             |             |             |
|----------------|---------------|------------|--------------|-------------|------|----------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------|-------------|---------------|---------------|-------------|-------------|-------------|
|                | C             | Si         | Fe           | Mn          | Ni   | Cr             | Ti          | Al          | Co          | Nb         | Ce    | Mo          | B             | Zr            | Hf          | Ta          | W           |
| Nimonic90(W)   | 0.15<br>max   | 1.5<br>max | 3.0<br>max   | 1.0<br>max  | Ba1  | 18/21          | 1.8/<br>3.0 | 1.35        | 15/21       | 0.01       | —     | —           | —             | —             | —           | —           | —           |
| Nimonic105(W)  | 0.2<br>max    | 1.0<br>max | 2.0<br>max   | 1.0<br>max  | Ba1  | 13.5/<br>15.75 | 0.9/<br>1.5 | 4.5/<br>4.9 | 18/22       | —          | —     | 5           | —             | —             | —           | —           | —           |
| IN587(W)       | 0.06          | 0.14       | 1.0<br>max   | <0.01       | Ba1  | 27.45          | 2.31        | 1.43        | 19.6        | 0.75       | —     | —           | —             | —             | —           | —           | —           |
| IN589(W)       | 0.05          | —          | —            | —           | Ba1  | 50             | —           | —           | —           | —          | —     | —           | —             | 1.5           | —           | —           | —           |
| IN597(W)       | 0.06          | 0.22       | 1.0<br>max   | 0.04        | Ba1  | 23.9           | 2.71        | 1.3         | 19.7        | 1.05       | —     | 1.73        | 0.01          | 0.05          | —           | —           | —           |
| IN713LC(C)     | 0.05          | 0.5<br>max | 2.5<br>max   | 0.25<br>max | Ba1  | 12             | 1.0         | 6.2         | —           | 2.0        | —     | 4.5         | 0.01          | —             | —           | —           | —           |
| IN792(C)       | 0.11/<br>0.16 | 0.1<br>max | 0.015<br>max | 0.1<br>max  | Ba1  | 12/13          | 3.8<br>4.2  | 3.3/<br>3.7 | 8.5/<br>9.5 | 0.1<br>max | —     | 1.7/<br>2.2 | 0.01/<br>0.02 | 0.08/<br>0.14 | 0.7/<br>1.0 | 3.9/<br>4.2 | 3.8/<br>4.2 |
| IN939(C)       | 0.15          | 0.1        | —            | —           | Ba1  | 22.5           | 3.7         | 1.9         | 19          | 1          | —     | —           | 0.01          | 0.1           | —           | 1.4         | 2           |
| Mar-M432(C)    | 0.14          | 0.1<br>max | 0.05<br>max  | 0.1<br>max  | Ba1  | 15.4           | 4.35        | 2.83        | 20.3        | 2.13       | —     | —           | 0.02          | 0.05          | —           | 2.08        | 3.07        |
| X40(C)         | 0.06          | 0.6        | 2.0          | 0.6         | 10.5 | 25.5           | —           | —           | Ba1         | —          | —     | —           | —             | —             | —           | —           | 7.5         |
| J1(W)          | 0.02          | —          | —            | 1.4         | —    | 20.0           | —           | 8           | Ba1         | —          | —     | —           | —             | —             | —           | —           | 7.5         |
| 80/20.Ni/Cr(W) | 0.06          | 0.15       | 0.06         | <0.01       | Ba1  | 20.11          | 0.11        | <0.1        | —           | —          | —     | —           | —             | —             | —           | —           | —           |
| Brightay'c'(W) | 0.04          | 1.32       | 0.08         | <0.01       | Ba1  | 19.05          | 0.02        | <0.1        | —           | —          | 0.046 | —           | —             | —             | —           | —           | —           |

(C)表示铸造材料；(W)表示锻造材料；(max)表示最大；Ba1表示剩余部分。

金相检验表明,在氯化物中暴露之后,含铬量大于15%的合金会产生氯化物浸蚀型的表面疏松。

对750℃温度下使用氯化物处理在 Nimonic 90 合金表面生成的氧化皮进行半定量分析,其成份为45%Cr、15%Co、15%Ni、7%Ti、7%O<sub>2</sub>、3%Al、1%Fe、1%Na、1%Cl、Si、Mn、Zr也各占0.1~1%。含铬量较低的合金,如IN792,在空气中氧化时,在750~800℃温度间会产生高镍氧化层,当氧化温度提高时氧化层的含铬量增加。高铬合金,如IN939,在所有温度下都生成高铬氧化层。为了弄清铬对于氯化物浸蚀的影响,将重铬酸铵分解形成的以氧化铬形式存在的消耗性铬添加在试样表面上使其与NaCl发生反应进行试验。试验结果表明,只要有能够满足反应 $4\text{NaCl} + (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 的足够化学计量的铬,就可以成功地防止氯化物破坏作用。等离子喷镀的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>也十分有效,除非在冷热循环中由于剥落而使涂层损失。

为了研究NaCl对Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的影响和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>对Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的影响,采用伦琴射线检验纯的试剂和铂坩埚进行了进一步的试验。暴露试验周期一般为22小时,对Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO、NiO、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>及NiO·Cr<sub>2</sub>混合物也都进行了同样的试验。试验过程中发生的化学反应可通过残存氧化物的溶液及重新称重和可溶性硫酸盐的估量来确定。由于确定蒸发损失比较困难因此没有对残存的可溶性NaCl进行估算。此外,为研究气相氯化物对各种合金的影响,还将各种合金试样挂在装有NaCl溶液的坩埚上进行了试验。还进行了HCl气氛下的有限试验。进行了这种气相氯化物影响研究的材料有Nimonic90、IN587、713LC(见表1)。经过包渗铝处理的Nimonic90、Nimonic105、纯铬和纯镍。在试验前,先对材料进行850℃和950℃的预氧化,这是基于这样一种考虑,即发动机部件表面一般都具有一层工艺性氧化皮,这层氧化皮在发动机暴露于污染环境之前就已经形成了。在预氧化后,应用弥散能量检验技术的电子探针微量分析器和电子扫描显微镜手段对试样进行检验。除上述试验得出了总的概念外,还进行了一系列附加的旨在研究相关观点的试验。当注意到向Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的转变时,Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>在1000℃以下温度时的稳定性被证明是与它和SO<sub>2</sub>之间的作用有关。试验还表明,二氯二氧化铬与NaCl蒸汽反应生成Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>并冷凝出来。在空气中加热时NiCl<sub>2</sub>、CrCl<sub>3</sub>生成氧化物的分解反应像其它氧化物一样,表现为轻微的升华。

上述结果表明,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或NiO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>受到固态、气态NaCl的浸蚀和液态Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的浸蚀。在NaCl浸蚀情况下会形成一挥发性的铬化物(几乎肯定是二氯二氧化铬),由于CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>与NaCl和水蒸汽的进一步反应,在表面和附近仍残存有铬酸钠。目前正在利用飞行质量光谱测量法,根据时间来确定CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>的形成。在使用硫酸盐试验时没发现有挥发性的铬化物形成,但表面上仍残存有铬酸钠。这表明NaCl和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>促使Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>转变的程度不同。在使用NaCl试验时,在650℃温度下就发生了转变,在700℃时32%发生转变,在750℃和800℃,转变达到60%左右。用Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>作时间相同的试验(22小时),在850℃和900℃转变不到5%,以蒸汽形式损失的Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>很少。在温度达到1000℃时,转变才达20%。

三氧化二钨的行为方式与Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相似,但是对氯化物和硫酸盐的反应性都比Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>要强,可以和固态硫酸盐反应。和NaCl反应时,在750℃温度下经15小时后完全转变成钨酸盐,和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>反应时,在850℃温度下经5小时后,60%转变成钨酸盐。在750℃的NaCl蒸汽气氛中将WO<sub>3</sub>放在一个一端封闭一端与空气相通的大直径二氧化硅管中加热,可以证明有钨氯氧化物生成。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与NaCl和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液不起反应,在1000℃温度下与NaCl和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的混合物也

不起反应。在熔盐中试验的残存氧化物与此相似。

NaCl蒸汽对氧化皮的影响要比NaCl溶液的影响小得多。Nimonic 90合金浸入NaCl溶液中后重量损失可达10%左右。经过预氧化的铬(图11)在暴露于950℃的氯化钠蒸汽中时产生的结果见图12。图12显示出清晰的表面晶粒和松孔。在750℃温度下暴露也会产生这种现象。钴受 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的浸蚀最为严重,如图13、14、15所示。从图15可清楚地看出,层间浸蚀导致了“饼状”表面层结构的形成,由于氧压低的缘故,浸蚀在表面以下发展得更快。氧化过的镍(图16)受氯化钠的影响不甚明显(图17),但在950℃温度下, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 会在晶面上产生“盘”状浸蚀(图18)。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和NaCl都会表面氧化层下面造成浸蚀,但是硫酸盐的影响较大(如图19示)含铬28%的IN587合金的经过氧化的表面(图20)在暴露于950℃的NaCl蒸汽中后显示了典型的晶粒状表面(图21),但是当这层表面层剥落之后就显示中富镍的基体表面,如图22所示。还发现基体上粘附着—个较小的富钛( $\text{TiO}_2$ ?)结晶区(图23)。图24所示为在750℃的NaCl蒸汽中暴露17小时后表面的晶粒特征,将温度升至850℃,继续暴露5小时后,在结晶层表面上明显地出现了富钛结晶区(图25)。值得注意的是,低铬合金713LC(12%铬)在暴露于NaCl蒸汽后并不产生结晶表面特征,只生成细致的粉末状绿色氧化物,在暴露于硫酸钠后会产生多孔表面孔。

在P/A Nimonic 90和P/A Nimonic 105合金上获得的试验结果表明含铬量较低的铝化物层具有最大的氯化钠浸蚀抗力,这或许证明了这样的看法,即包渗铝化物涂层在Nimonic 105合金上的防护作用在使用中大于Nimonic 90上同样涂层的防护作用。

## 讨 论 及 结 论

对于海盐造成的燃烧环境下的腐蚀的化学机理的研究已经取得了一些进展,但是对于发动机通道内的盐粒子的行为,特别是沉积机理理论和有关粒子冲击的假说还须进一步探讨与研究。目前正在进行的研究可望在较短的时间内提供一定的资料数据。增强热腐蚀作用的冲击过程正在受到重视,关于热解碳和盐粒子影响的研究正在取得进展。

电化学研究已经弄清了在900℃温度下,处于硫酸盐和硫酸盐/氯化物溶液中时,一些因素对于纯镍和锻造镍基合金Nimonic 105的行为的影响,特别是证明了硫酸盐/氯化物混合溶液比纯硫酸盐具有更大的腐蚀性。多次进行的使用熔盐坩埚和加热炉的试验及现象学试验表明,成份为25%NaCl、75% $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 左右的混合溶液腐蚀性最强。即使是1%(重量)的NaCl对于900℃的硫酸盐溶液中的材料的行为也有很大影响,无论是在提高钝性方面(镍)还是在破坏钝性膜的修复能力方面(Nimonic 105)都是如此。但是应该注意,虽然硫酸盐溶液的电动势曲线与水介质一样,由于存在着有限的残余电流及由此产生的溶解,在熔融的硫酸盐溶液中决不会得到真正的钝性。当溶液中存在 $\text{SO}_3$ 时,电化学行为会有所改变。实行阴极保护与阳极保护都是可取的,但是对于镍,阴极保护会产生脆性,其原因正在研究。根据过去的有关现象学的研究和目前报告的数据,溶液中碳活性的影响是增加腐蚀率。

机械——化学研究表明,无论是在液态,气态和固态,氯化物对含有 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 的保护层都具有破坏作用。固体时的破坏作用在400℃以下就开始发生,气态浸蚀的临界温度较高(700~750℃)氯化物/硫酸盐混合物的综合作用对于氧化皮保护层完整性的破坏象在低氧压(即氩气)环境下 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的破坏作用一样明显。氯化物破坏氧化层的机理,最大可能是由挥发性的二氯二氧化铬的形成所致,二氯二氧化铬在燃烧气体环境中最终会生成铬酸盐。在抑制氯化物浸蚀中可耗性的 $\text{CrO}_3$ 的作用也用这一反应来解释,同样, $\text{WO}_3$ 可经过同样的反应生

成钨酸盐。温度对于 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 与 $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 反应后生成铬酸盐和钨酸盐这种过程的影响,对于解释美国与西欧国家之间关于腐蚀机理方面的分歧有着潜在的意义。总的说来,美国对于热腐蚀机理的研究偏重于高温环境( $900^\circ\text{C}$ 或更高),而大多数西欧国家则偏重于 $750^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ 之间的温度范围。这种试验重点的差异是部份地由于出现最严重腐蚀现象的发动机工作温度不同造成的。在美国,热腐蚀一开始是作为低空飞行的飞机或直升机发动机的问题提出的,而在西欧,这个问题主要发现在海洋舰船发动机、辅助设备和工业用发动机上,而这些发动机的要求与飞机发动机相比就比较低了。船用航空发动机的极限工作条件只接近于类似航空发动机的巡航工作条件,航海发动机和工业发动机在整个寿命期间有相当大一部分时间是以低于全功率的状态工作的。关于在低温时, $\text{NaCl}$ 对于 $\text{CrO}_3$ 和 $\text{WO}_3$ 向铬酸盐与钨酸盐的转变比 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的作用要大的研究,将有助于西欧一些研究人员包括本文作者的观点的证实,即在实际的发动机工作环境中,硫酸盐、氯化物、碳、 $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ 和水蒸汽的综合作用是十分重要的。美国的研究人员经常遇到的是高温热腐蚀问题,而且经常进行相似温度下的研究(虽然并不仅仅如此),因此与西欧相反,他们倾向于这样的结论,即只有硫酸钠是造成热腐蚀所必须的,也是足够的条件。显然硫酸钠是加速氧化并达到破坏性程度的主要推动力,但氯化钠看起来是破坏氧化皮保护层的完整性及其恢复能力的促进力。氯化物会降低溶盐沉积物的熔点,还可能提高氧化皮中某些氧化物的溶解度,并且几乎可以肯定这种过程和一些相关过程会增强润湿作用。碳的加速腐蚀速率的作用已经从现象学与电化学上得以证明。关于氯化物促使由要求极低氧压的金属氯化物生成而造成的对于氧化层的侵蚀机理,似乎不同于挥发性氯氧化物生成的机理。氯氧化物在发动机环境中寿命极短,最终会生成铬酸盐、钨酸盐等等,在使用硫酸盐试验时,也会产生这些相同的最后生成物。

对于形成含有一定量的氧化钨的氧化皮的含钨合金,氯氧化物的形成也是可能的,这一点可以通过使 $\text{WO}_3$ 与空气气氛下的 $\text{NaCl}$ 蒸气反应而加以证明。有人曾推断,在存在 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的情况下,含有铬、钨、铝的镍基合金通过酸性熔剂机理造成严重氧化。然而钴基合金X40和J1(见表1)对于热腐蚀的抗力相当好,J1比X40更为优越。这两种合金都含铬和钨,J1还含有8%的铝。同样,Co—Cr—Al基涂层也能有效地防止热腐蚀。这样似乎就可以说明,存在于氧化皮中的 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\text{WO}_3$ 在实际上对于抗硫酸盐和氯化物腐蚀更为有效。但是应当注意,含铝的合金,如J1和Co—Cr—Al,都容易形成 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧化皮,低铬的包渗铝涂层对氯化物的抗力比高铬涂层要好。

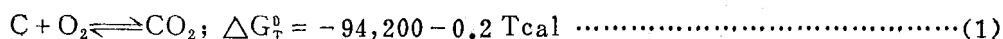
氯化物在高温时的挥发性使得它主要以气态存在,因此其破坏性比低温时即处于液态和固态时要小(如Nimonic 90合金的重量损失只相当于液态中的10%)。然而从氯化钠的破坏作用(从 $400^\circ\text{C}$ 开始)和比单纯氯化物与硫酸盐腐蚀性都强的氯化物/硫酸盐混合物中的熔融氯化物的更严重的破坏作用来看,总的说来氯化物在 $700\sim 850^\circ\text{C}$ 乃至 $900^\circ\text{C}$ 温度时的作用最强。如果海盐颗粒在进行高温碰撞前不能释放出所含的大部分氯化物,那末氯化物将由于其挥发性而只作短暂的停留。在较低温度条件下氯化物的停留时间较长,并且,尽管在较低温度下化学反应较慢,停留时间与反应速率之间的综合作用仍可大于高温状态。在 $750^\circ\text{C}$ 左右时出现的点蚀现象可以用冲击颗粒的局部作用来解释,这些颗粒在低温下不消散,或不那么容易与存在的固体或熔盐沉积物混合。颗粒在通常流体动力学条件下的运动轨道可以采取这种形式,即有效冲击都发生在喷嘴及叶片的邻近部位,这样就更可能产生局部作用。有人认为,在金属热表面上若有一层完整的硫酸钠膜,将会有效地防止气态氯化物的作用,同样有人推理地提出,涡轮中高速气流的搅动作用会破坏这种保护作用,但是边界气膜的存在否

定了这种假设, 除非叶型压力面上存在着沉积物从而改变了边界层的行为或导致了边界层的破坏。还有一个应该注意的问题是, 在同一氧化皮层下面的状态一般说来是相似的, 因此在水溶液空穴腐蚀和非相关的氧化皮层中存在的状态可引起更多的空穴条件和加强氧浓差电池行为, 这一点不需求助于硫和其它成份通过氧化皮层的扩散分析就可以解释。

关于存在于热腐蚀金属表面的物质(氯化物<sup><?></sup>、硫酸盐、金属氧化物等)在促使生成低熔点低共晶混合物过程中的相互作用, 目前仍不很清楚, 虽然美国的研究人员在这方面已经取得了一些研究成果。现在对于氯化钠和硫酸钠的蒸汽压力已取得了较可靠的数据, 但仍未得到有关蒸汽压对于海盐的关系的数据, 而这种数据对于解决目前只限于推理阶段的机理问题方面的某些研究将是十分有用的。还有一些尚无答案的问题是, 各种镍基和钴基合金处在硫酸盐和硫酸盐氯化物溶液中时, NiAl、Ni<sub>3</sub>Al、碳、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等物质的电化序。可以使用零电阻电流计对这些材料偶合地加以测量并确定是否可实现损耗性保护。这并不是不可能的, 因为现已确定, 和一定的相对应的材料配在一起的碳和铂两者都具有加速作用。另一方面, 将铂加入保护涂层看来也是有利的。在涂层中加入铂是否增加表面层的完整性, 影响扩散率, 从而得到更好的抗腐蚀合金? 是否会促进盐沉积物中低活性化学物质的形成? 是否具有上述作用的综合作用或者具有其它有益的作用呢? 十分明显, 虽然关于热腐蚀的某些主要问题已经弄清, 但是在完全了解热腐蚀机理之前, 仍然有许多关于热腐蚀机理方面的次要问题需要进一步探讨。

## 附 录

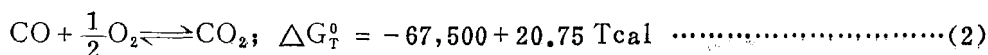
### 碳 活 性 计 算



在900°C下 $\Delta G_{1173}^0 = -RT \ln K_1 = -94,434.6 \text{ cal}$ .

$$K_1 = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{C}}} = 3.955 \times 10^7; a_{\text{C}} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{\text{O}_2 K_1}$$

在900°C下实际平衡如下:



$$= -RT \ln K_2 = -43,160.25 \text{ cal},$$

$$= 1.103 \times 10^8$$

$$K_2 = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} (p_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}}}$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \quad 2 \cdot \frac{1}{K^2}$$



| $P_{O_2}$  | $P_{CO_2}/P_{CO}$ | $^{\circ}C$ | $P_{O_2}$  | $P_{CO_2}/P_{CO}$ | $^{\circ}C$ |
|------------|-------------------|-------------|------------|-------------------|-------------|
| $10^{-18}$ | 0.1               |             | $10^{-16}$ | 1.0               |             |
|            | 0.2               |             |            | 1.1               |             |
|            | 0.3               |             |            | 1.2               |             |
|            | 0.4               |             |            | 1.3               |             |
|            | 0.5               |             |            | 1.4               |             |
|            | 0.6               |             |            | 1.5               |             |
|            | 0.7               |             |            |                   |             |
|            | 0.8               |             |            |                   |             |
|            | 0.9               |             |            |                   |             |

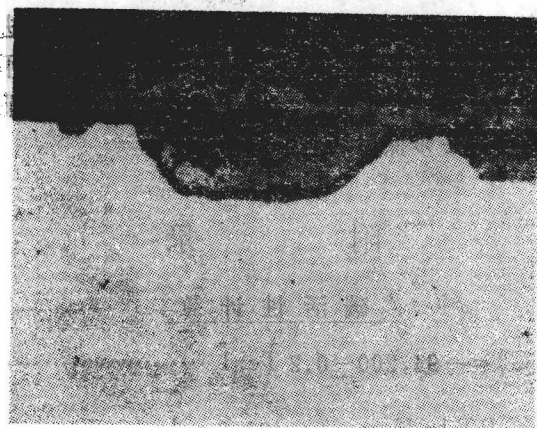


图 1 Nimonic 105 合金在750°下的点蚀浸蚀图 (×500)

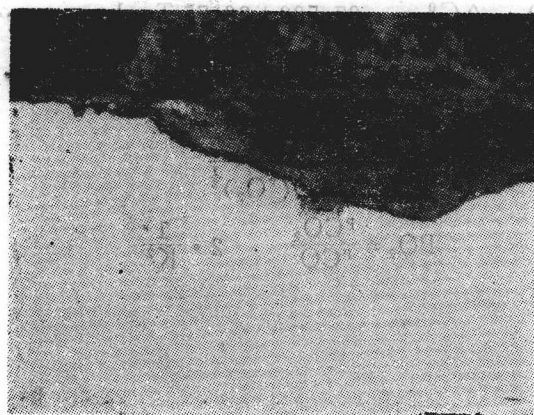


图 2 IN7 92 + Hf 合金在750°下的点蚀浸蚀图 (×500)

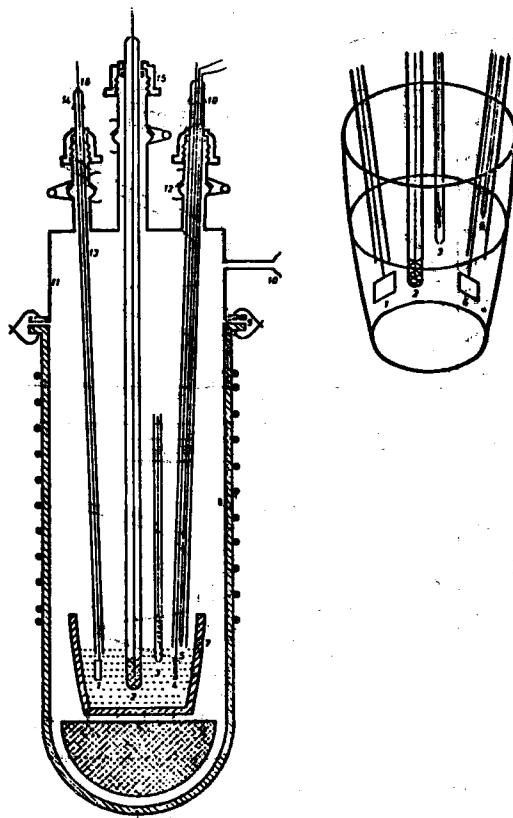


图3 高温电池组元件的结构图

图解:

- (1) 工作电极
- (2) 参考电极
- (3) 铝化物制燃气进口
- (4) 反电极
- (5) 铝化物套内的氮化钛
- (6) 耐火砖
- (7) 电解槽
- (8) 硅石管
- (9) 凸缘接合
- (10) 玻璃套
- (11) 耐热玻璃歧管
- (12) 球形接头
- (13) 铝化物制电极座
- (14) 橡胶轴颈
- (15) 螺丝钉头接合器
- (16) 铂引线

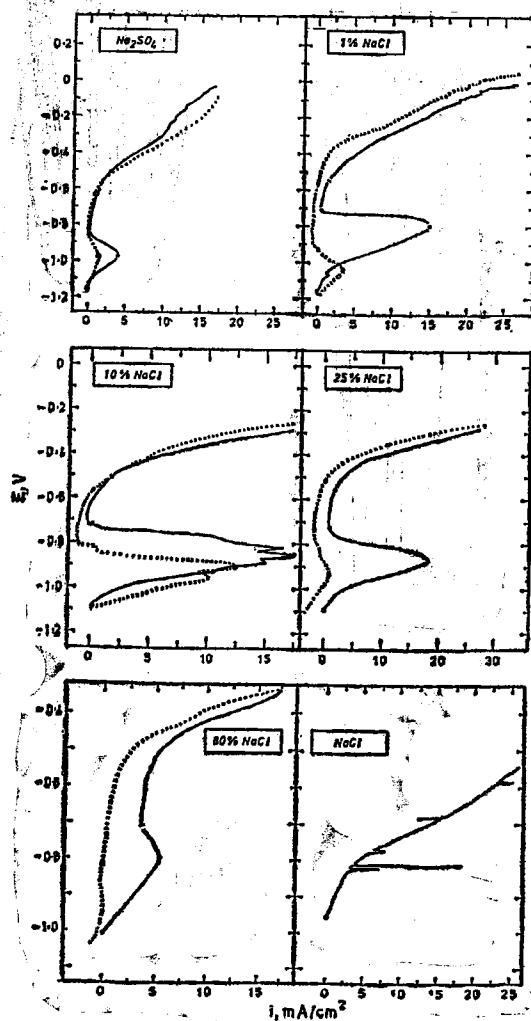


图4 镍在大气压下90℃的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$ 溶液中的电动势极化曲线图。