

硅酸盐封孔对 NiCrAlY 涂层抗热腐蚀性能的影响

卢宇航¹, 刘光明^{1,*}, 董猛², 刘宣义³, 谢道原², 朱炎彬¹, 黄世福³

1. 南昌航空大学材料科学与工程学院, 南昌 330063

2. 东方电气集团东方锅炉股份有限公司, 自贡 643000

3. 低碳智能燃煤发电与超净排放全国重点实验室(国家能源集团科学技术研究院有限公司), 南京 210023

摘要: [目的] 为提高热喷涂涂层在苛刻环境下的耐蚀性, 采用封孔剂处理热喷涂涂层的孔隙, 重点探究封孔处理对涂层抗热腐蚀性能的影响。[方法] 采用超音速火焰喷涂在 T91 钢基体表面制备 NiCrAlY 涂层, 以 Na₂SiO₃ 和 SiO₂ 溶胶为基料, SiO₂、MgO、Al 粉、Cr₂O₃、NiO 等为填料制备了封孔剂。对热喷涂涂层进行封孔处理, 研究了未封孔与封孔涂层涂覆 75% Na₂SO₄ + 25% NaCl 混合盐膜后在 750 °C 下 100 h 内的热腐蚀行为。[结果] 封孔涂层烧结后生成由 NiCrO₃ 及页硅酸盐 Na₆Si₈O₁₉、橄榄石结构硅酸盐 Ni₂SiO₄ 组成的封孔层, 其厚度为 100~150 μm, 与 NiCrAlY 涂层结合紧密。在熔盐腐蚀过程中, 未封孔涂层增重约 15.08 mg/cm², 封孔涂层失重约 2.48 mg/cm²。硅酸盐封孔层在 750 °C 下结构稳定, 未发生相转变, 尽管外层出现微裂纹和轻微剥落, 但其内层结构良好, 能有效抑制腐蚀介质向 NiCrAlY 涂层/基材界面扩散, 从而显著抑制熔盐腐蚀, 基材金属因此未受腐蚀。[结论] 硅酸盐封孔处理可有效提升 NiCrAlY 涂层在高温熔盐中的抗热腐蚀性能。

关键词: 镍铬铝钇涂层; 硅酸盐; 封孔; 微观结构; 高温腐蚀

中图分类号: TG174.44

文献标志码: A

文章编号: 1004-227X(2026)04-0125-09

Effect of silicate sealing on hot corrosion resistance of NiCrAlY coatings

LU Yuhang¹, LIU Guangming^{1,*}, DONG Meng², LIU Xuanyi³, XIE Xiaoyuan², ZHU Yanbin¹, HUANG Shifu³

1. School of Materials and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China

2. Dongfang Boiler Group Co., Ltd., Zigong 643000, China

3. State Key Laboratory of Low-carbon Smart Coal-fired Power Generation and Ultra-clean Emission, China Energy Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Nanjing 210023, China

Abstract: [Objective] To enhance the corrosion resistance of thermally sprayed coatings in harsh environments, a sealing treatment was applied to seal the pores of the coating, with a focus on investigating its effect on hot corrosion resistance of the coating. [Method] A NiCrAlY coating was prepared on a T91 steel substrate via high-velocity oxygen-fuel (HVOF) spraying. A sealant was formulated using Na₂SiO₃ and SiO₂ sol as the base material, with SiO₂, MgO, Al powder, Cr₂O₃, and NiO as fillers. The corrosion behavior of the unsealed and sealed coatings was comparatively studied under a 75% Na₂SO₄ + 25% NaCl salt film at 750 °C for 100 hours. [Result] After sintering, the sealed coating formed a compact layer composed of NiCrO₃, phyllosilicate (Na₆Si₈O₁₉), and olivine-structured nickel silicate (Ni₂SiO₄). The sealing layer had a thickness of 100-150 μm and exhibited strong adhesion to the NiCrAlY coating. During molten salt corrosion, the unsealed coating showed a mass gain of approximately 15.08 mg/cm², while the sealed coating exhibited a mass loss of only 2.48 mg/cm². The silicate sealing layer maintained structurally stable at 750 °C without phase transformation. Although microcracks and slight spallation occurred in its outer layer, the inner layer remained good structural integrity, effectively inhibiting the diffusion of corrosive media toward the NiCrAlY coating/substrate interface, thereby significantly suppressing molten salt corrosion, leaving the substrate unattacked. [Conclusion] Silicate sealing treatment significantly improves the hot corrosion resistance of NiCrAlY coatings in high-temperature molten salt environments.

Keywords: nickel-chromium-aluminum-yttrium coating; silicate; sealing; microstructure; high-temperature corrosion

随着电力需求增长, 火电机组锅炉趋向高参数运行及燃煤锅炉的恶劣工况加剧了受热面管腐蚀失效^[1]。锅炉管道腐蚀主要源于硫化物/氯化物等沉积物的物理-化学协同作用^[2-3]。高温颗粒对管道壁的机械碰撞, 高浓度酸性气体(HCl、SO_x)、气态氯盐(NaCl、KCl)等介质的化学腐蚀进一步加剧了基体金属的破坏。

收稿日期: 2025-09-03 **修回日期:** 2025-11-23

第一作者: 卢宇航(2000-), 男, 在读硕士研究生, 研究方向为金属腐蚀与防护。

通信作者: 刘光明(1971-), 男, 博士, 教授, 研究方向为材料的腐蚀与防护。

引用格式: 卢宇航, 刘光明, 董猛, 等. 硅酸盐封孔对 NiCrAlY 涂层抗热腐蚀性能的影响研究[J]. 电镀与涂饰, 2026, 45(4): 125-133.

LU Y H, LIU G M, DONG M, et al. Effect of silicate sealing on hot corrosion resistance of NiCrAlY coatings [J]. Electroplating & Finishing, 2026, 45(4): 125-133.

烟气中腐蚀性介质(包括酸性气体、气态氯盐、飞灰)的协同作用会破坏金属表面保护性氧化膜,令锅炉管道的腐蚀速率显著提高^[4-5]。据报道,我国新疆维吾尔自治区煤炭预测资源量 2.19 万亿吨,占全国 40.6%。其中沙尔湖煤虽具有低灰、低硫、着火性极佳的优势,但其高氯特性^[6](Cl 含量大于 1%)在燃烧时会产生腐蚀性氯盐,进一步加速设备腐蚀,增加运行成本。

热喷涂技术因性价比高和防护效果好而成为锅炉管道腐蚀防护领域的主流解决方案^[7-9]。但其固有孔隙缺陷会形成腐蚀介质快速渗透的通道^[10-11]。腐蚀介质通过孔隙渗透至涂层/基体界面引发腐蚀,涂层最终因界面生成腐蚀产物所产生的张应力集中而失效^[12-13]。因此,开发适用于高氯煤锅炉的封孔剂需具备不与涂层或基体发生化学反应、致密性高、耐高温腐蚀及抗硫氯等特性^[14]。

水溶性硅酸盐类涂料因其优异的耐热性和对 SO_4^{2-} 、 Cl^- 的化学稳定性,是理想的热喷涂封孔剂^[15-16]。Goodarzi 等^[17]用水性丙烯酸树脂改性硅酸钾粘结剂增强了富锌硅酸涂层的常温抗盐雾能力。Chen 等^[18]关于 Ti 粉改性无机硅酸钾涂料的研究结果表明,加入 Ti 粉可以抑制涂层在高温下产生的微孔和氧的渗透,在 500 °C 沉积盐和水蒸气环境下涂层为钛合金提供有效防护,其中添加 30%(质量分数)Ti 粉的涂层具有最佳保护效果。关振威等^[19]在开发有机-无机杂化涂层时发现适当的成分配比可协同增强涂层的耐高温性能和防腐性能,可令涂层耐温性达到 700 °C 的同时,耐中性盐雾时间长达 168 h。熊义^[20]先通过优化硅酸盐模数和组,再优化烧结工艺,成功制备出在 750 °C 下有出色防护效果的硅酸盐封孔层。

NiCrAlY 涂层具有优良的抗高温腐蚀性能,但在燃煤气氛下,尤其是在含有硫酸盐、氯盐等苛刻环境中,其耐腐蚀特性的研究鲜有报道。本文研究了硅酸盐封孔剂对超音速火焰(HVOF)喷涂 NiCrAlY 涂层在 750 °C 的 75% NaCl + 25% Na_2SO_4 熔盐中的热腐蚀行为,简要探讨了其腐蚀机理。

1 实验

1.1 涂层的制备

基材采用 T91 钢,其化学成分(以质量分数表示)为: $\text{C} \leq 0.22\%$, $\text{Mn} \leq 1.4\%$, $\text{Si} \leq 0.35\%$, $\text{S} \leq 0.050\%$, $\text{P} \leq 0.045\%$, Fe 余量。试样切成尺寸为 25 mm × 15 mm × 5 mm 的块状样品备用,用棕刚玉以 45°角、距离 200 mm 对试样表面进行喷砂处理。采用洁净的 N_2 将喷砂后的试样吹洗干净。

超音速火焰喷涂采用 JP8000 喷涂系统,以航空煤油为燃料气体,以氧气为助燃气体。喷涂粉末的成分(以质量分数表示)为 67% Ni + 22% Cr + 10% Al + 1% Y。喷涂厚度为 450 ~ 500 μm 。工艺参数如下: O_2 流量 815.0 L/min,煤油流量 0.45 L/min,载气(N_2)流量 10.5 L/min,送粉速率 55 g/min,枪距 345 mm,线速率 500 mm/s。

1.2 封孔处理

将 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 SiO_2 溶胶按质量比 2.93 : 4.00 混合,在温度 100 °C、转速 60 r/min 的条件下磁力搅拌至澄清透明,冷却至室温后得到硅酸盐基料。采用 Cr_2O_3 、NiO(固定质量比 2 : 1)及 SiO_2 、MgO、Al 粉为填料,通过球磨工艺(转速 500 r/min,正/反转各 15 min,间歇 10 min,10 个循环)混合,得到填料粉末。

将制备好的填料和基料按照质量比 1 : 1 混合均匀后得到封孔剂。对 NiCrAlY 涂层进行酒精超声清洗后,采用玻璃棒引流法实现 50 ~ 100 μm 厚度的均匀涂覆,随后在室温下阴干 12 h,再放入管式炉中以 1 °C/min 的升温速率升至 105 °C 后保温 4 h,接着又以 2 °C/min 的升温速率升至 600 °C 后保温 30 min,随炉冷却至室温即得封孔涂层样品。

1.3 高温腐蚀试验

将 Na_2SO_4 和 NaCl 按质量比 3 : 1 配制成饱和溶液,均匀涂刷于试样表面,得到约 20 mg/cm^2 的盐膜。将涂盐后的样品置于 750 °C 的管式炉中,时间 100 h。腐蚀过程中每隔 20 h 取出试样冷却至室温,用沸水洗净试样表面残留的可溶性盐后烘干、称重,以此作为一个循环,从而获得腐蚀动力学曲线。

采用 SU1510x 型扫描电镜(SEM)及其自带的能谱仪(EDS)观察和分析试样的形貌及成分,利用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)分析试样表面腐蚀产物的相组成。

2 结果与讨论

2.1 涂层封孔前后的表面和截面形貌

由图 1a 可知, 封孔前热喷涂 NiCrAlY 涂层表面较粗糙, 存在未熔颗粒和微孔。封孔处理后, 封孔层较平整, 但局部有微孔(见图 1b)。封孔前, EDS 在涂层表面探测到 Cr、Ni、Fe 和 O 元素, 其中 O 元素源于热喷涂过程中发生的氧化; 封孔后, 涂层表面多了 Na 和 Si 元素。

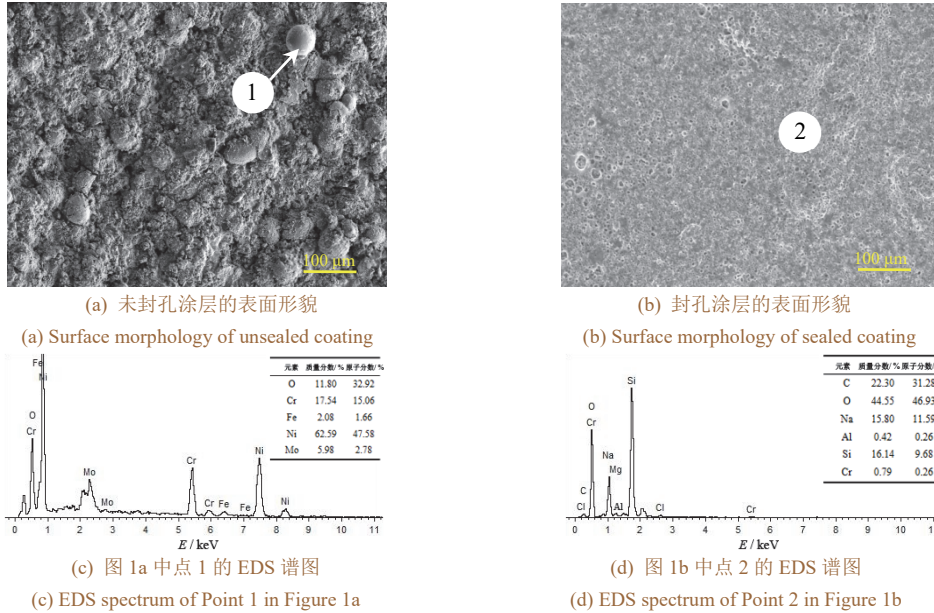


图 1 NiCrAlY 涂层封孔前后的表面微观形貌及选区 EDS 谱图

Figure 1 Surface micromorphologies and EDS spectra of selected areas for unsealed and sealed NiCrAlY coatings

从图 2a 可见, NiCrAlY 涂层与基体结合紧密, 但内部有微孔。经封孔处理后, 表面形成了 100 ~ 150 μm 厚的致密封孔层, 封孔层与 NiCrAlY 涂层紧密结合, 如图 2b 所示。EDS 分析表明, NiCrAlY 涂层主要由 Ni、Cr 及少量的 O 元素组成, 封孔涂层则主要由 Na、Si 和 O 元素组成。

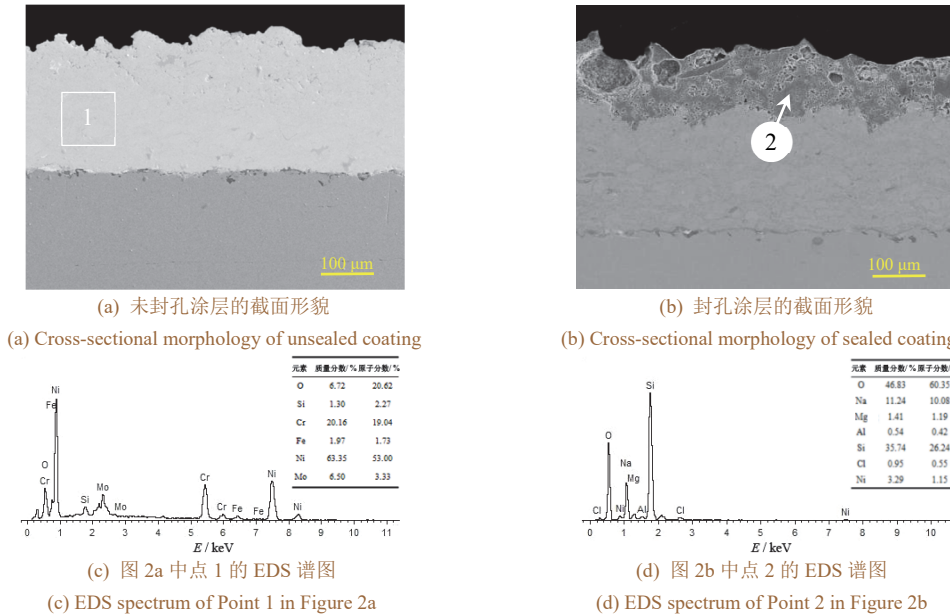


图 2 NiCrAlY 涂层封孔前、后涂层的截面微观形貌及 EDS 能谱

Figure 2 Cross-sectional micromorphologies and EDS spectra of selected areas for unsealed and sealed NiCrAlY coatings

2.2 腐蚀动力学

图 3 为 NiCrAlY 涂层封孔前、后在 750 °C 下的质量变化曲线。未封孔涂层在腐蚀过程中总体上表现为增重, 腐蚀速率先快后慢。在 0 ~ 20 h 和 80 ~ 100 h 期间增重较快, 在 20 ~ 40 h 期间出现失重, 说明腐蚀过程中出现了腐蚀产物脱落的现象。腐蚀 100 h 后累计增重 15.08 mg/cm²。封孔涂层的腐蚀动力学曲线总体上表现为失重, 腐蚀 100 h 后损失了 2.48 mg/cm²。

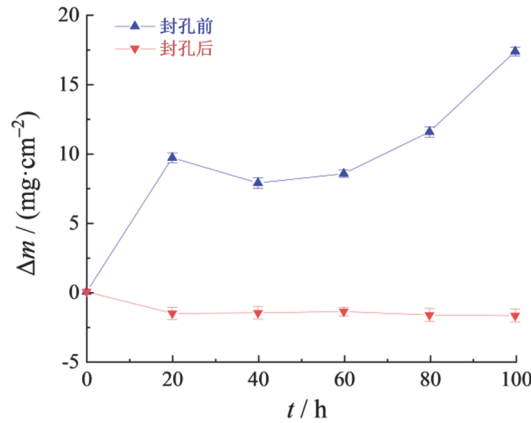


图3 封孔前后 NiCrAlY 涂层在 750 °C 的混合盐覆盖下的质量随时间的变化

Figure 3 Variation of mass with time for unsealed and sealed NiCrAlY coatings with a mixed salt film on the top at 750 °C

2.3 腐蚀产物形貌及成分分析

分析图 4a 可知, 未封孔 NiCrAlY 涂层在被 750 °C 的 75% Na₂SO₄ + 25% NaCl 盐膜覆盖 100 h 后的腐蚀产物主要有 Cr₂O₃、NiO 和 NiCr₂O₄。NiCrAlY 涂层封孔及烧结后主要由 SiO₂、Cr₂O₃、NiO、NiCrO₃ 及新相 Na₆Si₈O₁₉、Ni₂SiO₄ 组成, 腐蚀后表面的主要相组成为 SiO₂ 和 Cr₂O₃。

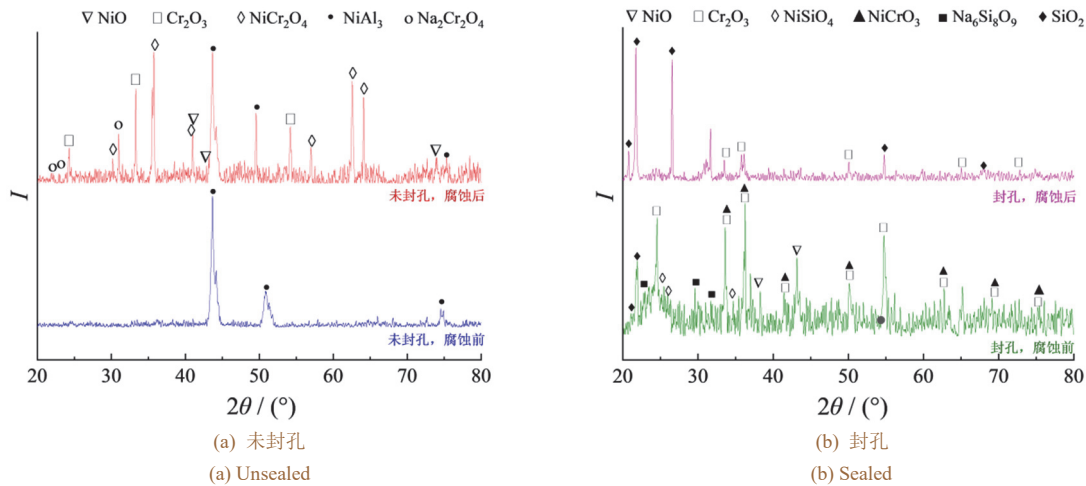


图4 涂覆混合盐膜的未封孔与封孔 NiCrAlY 涂层在 750 °C 下腐蚀 100 h 前后的 XRD 谱图

Figure 4 XRD patterns of unsealed and sealed NiCrAlY coatings before and after 100-hour corrosion under a mixed salt film at 750 °C

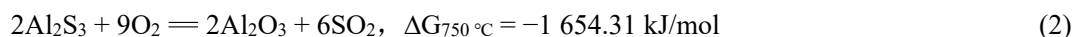
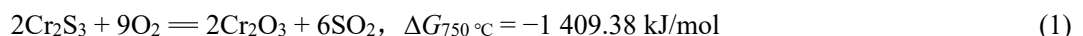
从图 5a 可见, 未封孔涂层在被 750 °C 的混合盐膜覆盖 100 h 后, 表面出现针片状腐蚀产物, EDS 证实其主要由 Na、Cr 和 O 元素组成(见图 5c); 封孔涂层腐蚀后, 表面局部形成轻微腐蚀凹坑(见图 5b)。如图 5d 所示, 腐蚀后的封孔涂层表面主要由 Na、Si 和 O 元素组成。

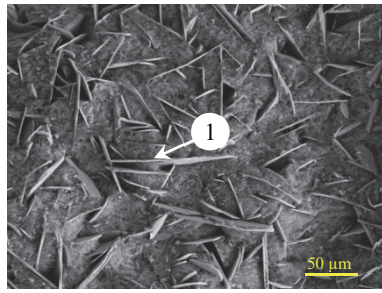
2.4 腐蚀后截面微观形貌及分析

从图 6a 可见, 未封孔 NiCrAlY 涂层在熔盐腐蚀后表面生成了 50 ~ 80 μm 厚的腐蚀层, 腐蚀产物具有分层结构, 外层主要为 Cr₂O₃, 内层主要为 NiO。封孔涂层腐蚀后虽有孔隙和局部轻微剥落, 但封孔剂与涂层结合仍较紧密。

2.5 腐蚀机理分析

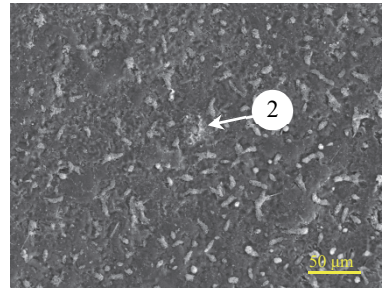
NiCrAlY 涂层在 750 °C 模拟烟气环境中具有良好的耐高温腐蚀性能^[10, 12, 21-22]。75% Na₂SO₄ + 25% NaCl 混合盐的熔点为 628 °C^[23], 750 °C 下处于熔融态。在高温氧化初期, 根据酸碱熔融模型, 该熔盐体系中较高的氧分压会促使 Cr 和 Al 优先氧化, 生成 Cr₂O₃ 和 Al₂O₃。随着氧的消耗, 氧化物/熔盐界面处的氧活度降低而硫活度增加, 生成 Cr₂S₃ 和 Al₂S₃, 这些硫化物会破坏合金, 该循环过程(Cr₂S₃/Al₂S₃ → Cr₂O₃/Al₂O₃)会进一步加速腐蚀^[24-27]。根据反应式(1)和(2)计算了 Cr 和 Al 的硫化物氧化过程中的吉布斯自由能变化量 ΔG。





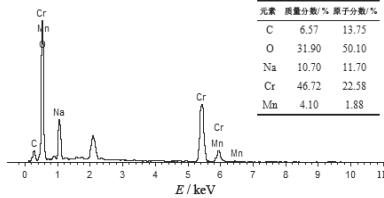
(a) 未封孔涂层的表面形貌

(a) Surface morphology of unsealed coating



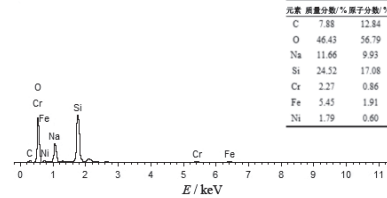
(b) 封孔涂层的表面形貌

(b) Surface morphology of sealed coating



(c) 图 5a 中点 1 的 EDS 谱图

(c) EDS spectrum of Point 1 in Figure 5a

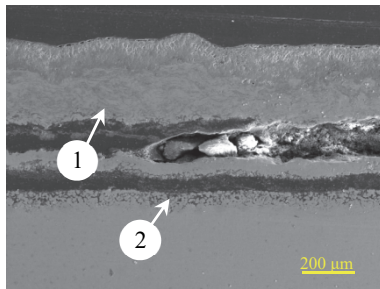


(d) 图 5b 中点 2 的 EDS 谱图

(d) EDS spectrum of Point 2 in Figure 5b

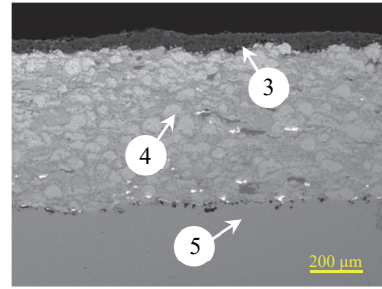
图 5 未封孔及封孔 NiCrAlY 涂层在 750 °C 的混合盐腐蚀 100 h 后的表面微观形貌及选区能谱图

Figure 5 Surface micromorphologies and EDS spectra of selected areas for unsealed and sealed NiCrAlY coatings after 100-hour corrosion under a mixed salt film at 750 °C



(a) 未封孔

(a) Unsealed

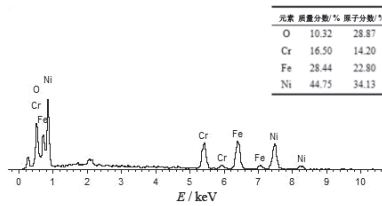


(b) 封孔

(b) Sealed

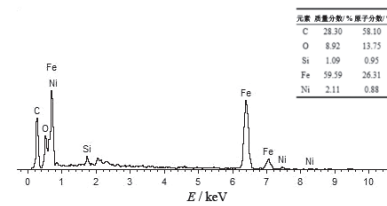
图 6 未封孔与封孔 NiCrAlY 涂层在 750 °C 的混合盐覆盖下腐蚀 100 h 后的截面形貌

Figure 6 Cross-sectional morphologies of unsealed and sealed NiCrAlY coatings after 100-hour corrosion under a mixed salt film at 750 °C



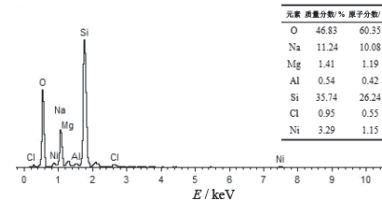
(a) 图 6a 中的点 1

(a) Point 1 in Figure 6a



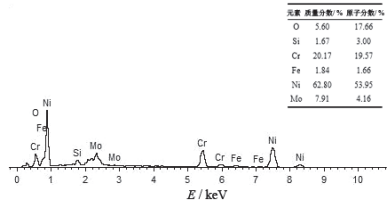
(b) 图 6a 中的点 2

(b) Point 2 in Figure 6a



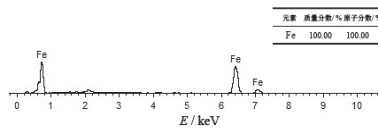
(c) 图 6b 中的点 3

(c) Point 3 in Figure 6b



(d) 图 6b 中的点 4

(d) Point 4 in Figure 6b



(e) 图 6a 中的点 5

(e) Point 5 in Figure 6b

图 7 图 6 中不同选区位置的能谱图

Figure 7 EDS spectra of selected areas marked in Figure 6

在此过程中, S 被消耗, 氧活度增加, Cr_2O_3 和 Al_2O_3 与氧发生反应而生成 CrO_4^- 和 AlO_2^- , 形成碱性熔盐环境。由于熔盐中的碱度由内向外逐渐降低, CrO_4^- 和 AlO_2^- 在向外扩散的过程中发生分解, 生成 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 , 此时生成硫的量有限, 在腐蚀初期形成具有保护性的 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 氧化膜, 腐蚀反应相对缓慢。随着腐蚀的进行, 氧逐渐被消耗, 氧化物/熔盐界面处的氧活度降低, S 的活性增加, 生成金属硫化物, 导致腐蚀产物层开裂和剥落。随着 S 逐渐消耗, SO_3 浓度降低, Na_2O 浓度升高, 发生金属氧化物的碱性熔融^[28]。

高温下, NaCl 与 O_2 反应生成 Na_2O 与 $\text{Cl}_2(\text{g})$, 金属氧化物(以 M_2O_x 表示)溶解在 Na_2O 中生成复合型氧化物 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{M}_2\text{O}_x$, Cl_2 与金属氧化物发生反应而生成金属氯化物。



NaCl 会加速破坏表面的 Cr_2O_3 膜, 这是由于生成了 $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 这种低熔点共晶产物, 该产物会导致材料在低于熔盐熔点的情况下发生加速腐蚀^[29-30]。

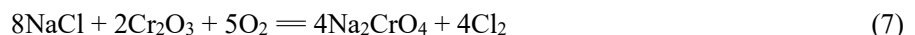
本实验所选用的硅酸盐封孔剂的基料为 SiO_2 溶胶和 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水玻璃。水玻璃在空气中的凝固固化主要包含碳化和脱水结晶两个关键过程。随着碳化反应进行, 硅胶含量增加, 自由水分蒸发, 硅胶脱水成固体 SiO_2 而凝结硬化。由于空气中 CO_2 浓度低, 因此碳化反应及整个凝固固化过程缓慢。这种缓慢的固化特性有利于封孔剂在涂层表面的均匀铺展和渗透。本实验中采用的加热搅拌使 SiO_2 溶胶和 Na_2SiO_3 的固化属于直接加热脱水固化。水玻璃凝胶中存在较多的 $\text{Si}-\text{OH}$ 键, 当温度升高(至 80°C)时水分子重排并对相邻硅醇基之间的缩合起催化作用。加热至 $120 \sim 130^\circ\text{C}$ 将促进硅醇基缩合, $\text{Si}-\text{OH}$ 键之间相互脱水缩合, 形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键, 从而获得耐水性极好的三维结构固化体系。模数约为 3 的硅酸盐基料本身具有较好的热稳定性, 形成的硅氧网络在 750°C 下不会发生分解或软化, 为整个封孔层提供了稳定的骨架结构。固化温度升至 200°C 以上, 即可得到耐水性极好的固化体系。另外, 添加的粉末金属或金属氧化物硬化剂的共同特点是颗粒细、比表面积大、能吸收水分, 这些特点使得硅酸钠水化膜的粘结度增加, 产生较强的粘结力^[31]。实验基料中加入的 Al 粉不仅可以起到填充效果, 在腐蚀初期会优先与熔盐环境及渗透进来的氧发生反应, 如式(6)所示。



式(6)是一个放热反应, 消耗了环境中的氧。生成的 Al_2O_3 不仅能够填充封孔层内部的孔隙, 提高其致密性, 更重要的是它在封孔层内部创造了局部低氧分压环境, 从而有效抑制或减缓了下方 NiCrAlY 涂层中 Cr、Al 等关键元素的氧化消耗。另外, Al 粉还可以与硅酸盐发生反应, 生成不溶性致密硅酸盐膜层。

硅酸钠与空气中的二氧化碳反应形成的小分子 SiO_2 可以渗入到热喷涂 NiCrAlY 涂层的孔隙中, 将其堵塞, 从而有效防止腐蚀介质通过涂层缺陷渗入到涂层/基体界面, 避免涂层/基体界面结合强度降低而导致涂层快速失效。

在腐蚀初期, 熔融盐中的氧占比高, 封孔剂中的 Al 可参与反应, 被氧化成 Al_2O_3 。腐蚀过程中混合盐 $75\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 25\% \text{NaCl}$ 处于熔融态, 熔盐通过缺陷进入到封孔涂层内部。在氧浓度较高的区域, 熔盐中的氯化钠会与封孔层中的 Cr_2O_3 发生如式(7)所示的反应^[32]。



而封孔层内的 Al 会降低封孔层内氧的含量, 抑制反应(7)的发生^[33]。该反应生成的 Cl_2 气体具有高渗透性, 可进一步向材料内部扩散。但与此同时, Cr_2O_3 和 NiO 也会在高温下直接通过固相反应而生成 NiCr_2O_4 尖晶石, 如式(8)所示。



NiCr_2O_4 尖晶石结构非常稳定、致密, 且具有优异的抗熔盐腐蚀能力。 NiCr_2O_4 的形成相当于在封孔层内部或封孔层/涂层界面构筑了一道化学惰性屏障, 能有效阻挡 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等离子的进一步侵蚀, 并抑制反应(6)的持续进行。

在氧含量较低的环境中, NaCl 会与涂层中的 NiO 发生如式(9)所示的反应^[34-36]。



反应所生成的 NiCl_2 具有高熔点，可以稳定存在，不参与 NaCl 的反应。而另一个反应产物 Na_2O 会增加熔融钠盐的活性，并能够与封孔层中的 Cr_2O_3 反应，从而降低熔盐的碱度^[34]。

根据 XRD 分析结果，封孔层在固化过程中生成了 $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$ 和 Ni_2SiO_4 两种新相，其晶体结构如图 8 所示。 $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$ 属于页硅酸盐，其单个中间层由八面体和双锥带交替排列构成。 Na^+ 周围的配位多面体可分别近似描述为畸变三角双锥或畸变八面体。高比例 (25%) Q^4 四面体和环状结构提供三维网络稳定性，抵抗高温熔融盐侵蚀。多数层状硅酸盐在低于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下可保持层状结构，高于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时会因 $\text{Si}-\text{O}$ 网络断裂而失去层状特征，转变为链状或岛状硅酸盐。Krüger 等^[37] 的研究表明， $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$ 可在 $735\text{ }^\circ\text{C}$ 下通过玻璃析晶制得。Williamson 等^[38] 的研究表明， $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$ 可在 $750\sim 808\text{ }^\circ\text{C}$ 内由多种原料 (如 $\text{Na}_2\text{SiO}_5 + \text{SiO}_2$ 或 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$) 反应合成，表明其在该温区为热力学稳定相，高温腐蚀试验期间 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 20 h 足以形成该物质。当温度达到 $(808 \pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ 时，该相会缓慢分解为石英和液相。尽管在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 以下热力学上应发生歧化反应而生成 $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 和石英，但该过程为固态相变，需克服原子长程扩散与形核能垒，动力学极为缓慢，常规的冷却速率远不足以实现该转变，因此 $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$ 可在室温下以亚稳态长期存在。文献报道的歧化反应通常发生于水热条件或长期退火过程中，此类环境可显著促进离子迁移，加速相变。而在高温试验后取出，于空气中冷却的过程中，满足干燥气氛及在一般冷却条件下，动力学受到抑制，从而使高温亚稳相得以保留。

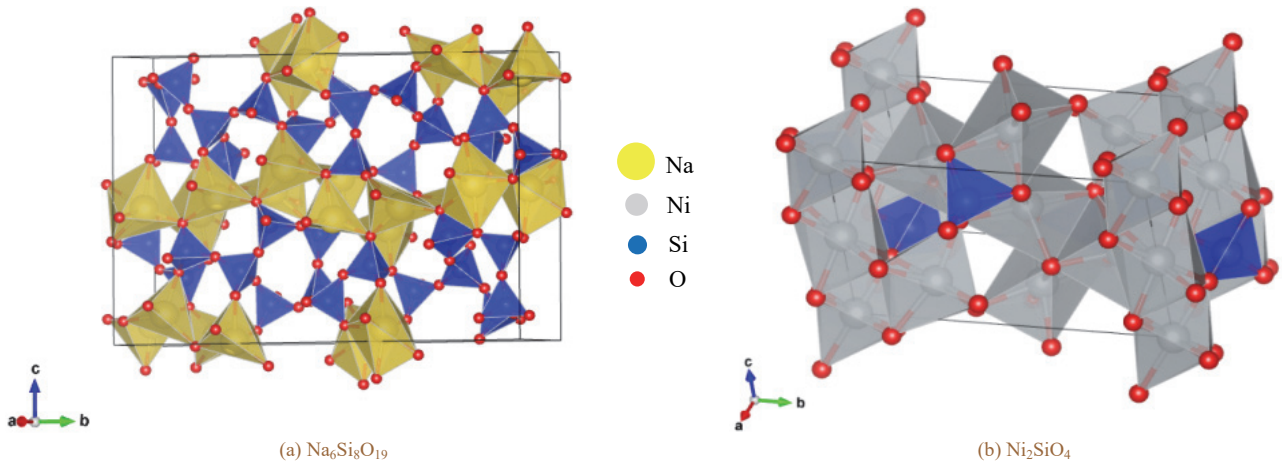


图 8 熔盐腐蚀后两种新相的晶体结构

Figure 8 Crystal structures of two newly formed phases after molten salt corrosion

表 1 列出了 Ni_2SiO_4 的热力学函数 (包括热容 C_p 、焓 H 、熵 S 和吉布斯自由能 G) 在 $298\sim 1\ 818\text{ K}$ 内的值^[39]。吉布斯自由能在整个温度范围内为负，且其绝对值随温度升高而增大，表明高温下热力学稳定性更高。高体积模量 ($K_s = 164.99\text{ GPa}$) 表明 Ni_2SiO_4 结构坚固。 Ni_2SiO_4 属于橄榄石结构，在 $25\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 的加热过程中， Ni_2SiO_4 中的平均 $\text{Si}-\text{O}$ 原子距离在加热过程中基本保持不变，镍-橄榄石四面体中的平均 $\text{O}-\text{O}$ 距离也基本上保持不变^[40-41]。

表 1 Ni_2SiO_4 的热力学函数
Table 1 Thermodynamic functions of Ni_2SiO_4

T/K	$C_p/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
298	142.50	-1 405.20	110.04	-1 438.00
400	157.29	-1 389.84	154.24	-1 451.54
600	171.45	-1 356.81	221.01	-1 489.42
800	180.83	-1 321.55	271.67	-1 538.88
1 000	189.32	-1 284.53	312.93	-1 597.47
1 200	197.90	-1 245.82	348.20	-1 663.66
1 400	206.89	-1 205.35	379.38	-1 736.47
1 600	216.58	-1 163.02	407.62	-1 815.22
1 800	226.42	-1 118.73	433.69	-1 899.38
1 818	227.52	-1 114.65	433.95	-1 907.21

综上, $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$ 层状结构可作为致密保护屏障, Ni_2SiO_4 橄榄石刚性骨架可维持封孔层的强度, 在试验温度下这两种硅酸盐都可以保持相对稳定的结构, 封孔层不易发生脱落, 可有效抑制熔盐腐蚀, 因此即使在熔融氯盐中, 封孔后的 NiCrAlY 涂层仍具有较好的防护性能。

3 结论

1) 采用硅酸盐封孔剂对热喷涂 NiCrAlY 涂层进行封孔, 烧结后得到 $100 \sim 150 \mu\text{m}$ 厚的晶态硅酸盐封孔涂层, 烧结过程中生成了 $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$ 页硅酸盐及 Ni_2SiO_4 橄榄石结构硅酸盐。封孔涂层与 NiCrAlY 涂层结合紧密。

2) 涂覆 75% $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 25\% \text{NaCl}$ 盐膜后, 在 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 下腐蚀 100 h 后, 未封孔试样增重 15.08 mg/cm^2 , 而封孔层仅失重 2.48 mg/cm^2 。NiCrAlY 涂层的腐蚀层厚为 $50 \sim 80 \mu\text{m}$, 腐蚀产物主要由 Cr_2O_3 、NiO 和 NiCr_2O_4 组成, 呈分层结构, 外层为疏松的富 Ni 层, 内层为致密的富 Cr 层。封孔层中生成的 $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$ 和 Ni_2SiO_4 协同作用, 可为 NiCrAlY 涂层提供良好的防护。

参考文献:

- [1] 贺帅. 数据驱动的火电机组锅炉实时燃烧运行优化关键技术[D]. 北京: 华北电力大学, 2024.
HE S. Data-driven key technologies for real-time combustion operation optimization of thermal power unit boilers [D]. Beijing: North China Electric Power University, 2024.
- [2] 朱珊珊, 梁志远, 谷雪峰, 等. 某垃圾焚烧锅炉过热器管腐蚀穿孔失效分析[J]. 工业锅炉, 2024 (6): 52-58.
ZHU S S, LIANG Z Y, GU X F, et al. Failure analysis of corrosion and perforation of superheater tube in a MSW incineration boiler [J]. Industrial Boiler, 2024 (6): 52-58.
- [3] STACK M M, ABD EL BADIA T M. Mapping erosion-corrosion of WC/Co-Cr based composite coatings: particle velocity and applied potential effects [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201 (3/4): 1335-1347.
- [4] WOOD R J K, HERD S, THAKARE M R. A critical review of the tribocorrosion of cemented and thermal sprayed tungsten carbide [J]. Tribology International, 2018, 119: 491-509.
- [5] 彭嘉懿, 李开洋, 谭黎明, 等. 垃圾焚烧炉受热面腐蚀防护涂层研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2025, 35 (1): 57-77.
PENG J Y, LI K Y, TAN L M, et al. Research progress of corrosion protection coatings on heat surface of waste incinerator [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2025, 35 (1): 57-77.
- [6] 陈丽娟, 李天佑, 王建江, 等. 高氯高碱煤质特性与热转化特性对比研究[J]. 新疆大学学报(自然科学版中英文), 2025, 42 (3): 362-373.
CHEN L J, LI T Y, WANG J J, et al. Comparative study of high-chlorine/alkali coal: properties and thermal conversion behavior [J]. Journal of Xinjiang University (Natural Science Edition in Chinese and English), 2025, 42 (3): 362-373.
- [7] 缪筱玲, 汪元奎, 刘光明, 等. P91 钢超音速喷涂 NiCr/Cr₃C₂ 涂层的热腐蚀行为研究[J]. 表面技术, 2011, 40 (5): 25-28.
MIAO X L, WANG Y K, LIU G M, et al. Hot corrosion behavior of subsonic sprayed NiCr/Cr₃C₂ coating on P91 steel [J]. Surface Technology, 2011, 40 (5): 25-28.
- [8] 刘光明, 汪海云, 黄蜜, 等. T91 钢超音速电弧喷涂 45CT 涂层在 90%Ar+10%H₂O 气氛中的循环氧化行为[J]. 表面技术, 2011, 40 (3): 1-4.
LIU G M, WANG H Y, HUANG M, et al. The cyclic oxidation behavior of supersonic arc sprayed 45CT coating on T91 steel in 90%Ar+10%H₂O [J]. Surface Technology, 2011, 40 (3): 1-4.
- [9] 杨波, 李茂东, 刘光明, 等. 超音速喷涂 Inconel 625/NiCr 合金涂层的热腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36 (5): 483-488.
YANG B, LI M D, LIU G M, et al. Hot corrosion behavior of Inconel 625/NiCr coating prepared by HVOF [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2016, 36 (5): 483-488.
- [10] 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 J F, HONG J, LIU G M, et al. Hot corrosion behavior of NiCrAlY coating in simulated flue gas [J]. Corrosion & Protection, 2019, 40 (8): 578-583.
- [11] 王浩臻, 周新远, 刘明, 等. 封孔剂降低热喷涂涂层孔隙率的研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37 (20): 22030068.
WANG H Z, ZHOU X Y, LIU M, et al. Research progress of the sealant decreased thermal spray coating porosity [J]. Materials Reports, 2023, 37 (20): 22030068.
- [12] 熊义, 刘光明, 占阜元, 等. 3 种热喷涂涂层在模拟气氛/煤灰环境下的热腐蚀及失效行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41 (3): 369-375.
XIONG Y, LIU G M, ZHAN F Y, et al. Hot corrosion and failure behavior of three thermal spraying coatings in simulated atmosphere/coal ash environment [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2021, 41 (3): 369-375.
- [13] 占阜元, 熊义, 罗钦, 等. 搪瓷封孔处理对 45CT 涂层热腐蚀行为的影响[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39 (16): 1066-1073.
ZHAN F Y, XIONG Y, LUO Q, et al. Effect of enamel sealing treatment on hot corrosion behavior of 45CT coating [J]. Electroplating & Finishing, 2020, 39 (16): 1066-1073.
- [14] 李成龙, 李文戈, 赵远涛, 等. 降低等离子喷涂涂层孔隙率的研究进展[J]. 机械工程材料, 2020, 44 (5): 60-65.
LI C L, LI W G, ZHAO Y T, et al. Research progress on porosity reduction in plasma sprayed coatings [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2020, 44 (5): 60-65.
- [15] 曲仲伸. 耐高温抗热震硅酸钾涂层制备技术研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2018.
QU S S. Research on the preparation of high-temperature and temperature shock resistance potassium silicate coating [D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2018.
- [16] 彭刚阳. 硅酸钾/硅溶胶基水性无机涂料的制备与性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
PENG G Y. Preparation and properties of waterborne inorganic coatings with potassium silicate/silica sol as film-forming substance [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [17] GOODARZI I M, FARZAM M, SHISHESAZ M R, et al. Eco-friendly, acrylic resin-modified potassium silicate as water-based

- vehicle for anticorrosive zinc-rich primers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131 (12): 40370.
- [18] CHEN Z, DU Y, LU Y L, et al. Corrosion behavior of Ti powder enhanced potassium silicate coating with solid NaCl deposit in wet oxygen at 500 °C [J]. *Materials Letters*, 2024, 355: 135578.
- [19] 关振威, 张玉忠, 周锴, 等. 耐高温冲击无机-有机杂化纳米防腐涂层制备及性能研究[J]. *表面技术*, 2018, 47 (5): 172-176.
- GUAN Z W, ZHANG Y Z, ZHOU K, et al. Preparation and property of inorganic-organic hybrid nano-coatings for thermal shock and anti-corrosion protection [J]. *Surface Technology*, 2018, 47 (5): 172-176.
- [20] 熊义. 热喷涂涂层耐高温封孔层的制备及腐蚀行为研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2021.
- XIONG Y. Study on preparation and corrosion behavior of high temperature sealing layer of thermal spray coating [D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2021.
- [21] WU J J, HAN F F, JIANG S M, et al. A study on the resistance to tellurium diffusion of MCrAlY coating prepared by arc ion plating on a Ni-16Mo-7Cr alloy [J]. *Corrosion Science*, 2024, 229: 111900.
- [22] WU J J, HAN F F, JIANG S M, et al. A study on microstructure evolution of MCrAlY coatings after thermal aging in Te environment [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2024, 494: 131490.
- [23] 卢旭东, 陈涛, 李光瑞, 等. 电弧离子镀 NiCrAlY 涂层在 900 °C 的高温氧化行为[J]. *电镀与精饰*, 2013, 35 (3): 1-4.
- LU X D, CHEN T, LI G R, et al. High temperature oxidation resistance of NiCrAlY coating prepared by arc ion plating at 900 °C [J]. *Plating and Finishing*, 2013, 35 (3): 1-4.
- [24] DEB D, IYER S R, RADHAKRISHNAN V M. A comparative study of oxidation and hot corrosion of a cast nickel base superalloy in different corrosive environments [J]. *Materials Letters*, 1996, 29 (1/2/3): 19-23.
- [25] FU G Y, QI Z Y, CHEN J Y, et al. Hot corrosion behavior of Ni-base alloys coated with salt film of 75%Na₂SO₄+25%NaCl at 900 °C [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015, 44 (5): 1112-1115.
- [26] TEXIER D, ECOCHARD M, GHENO T, et al. Screening for Al₂O₃ failure in MCrAlY APS coatings using short-term oxidation at high temperature [J]. *Corrosion Science*, 2021, 184: 109334.
- [27] YANG Z Q, ZHANG J, LUO C Y, et al. Effect of pre-oxidation and sea salt on the hot corrosion behavior of MCrAlY coatings and Al-Si coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2024, 477: 130354.
- [28] 杨波, 李茂东, 刘康生, 等. 超音速喷涂 45CT 涂层在 KCl+K₂SO₄+Na₂SO₄ 熔融盐中的热腐蚀行为[J]. *表面技术*, 2017, 46 (2): 178-183.
- YANG B, LI M D, LIU K S, et al. Hot corrosion behavior of 45CT coating prepared by HVOF in KCl+K₂SO₄+Na₂SO₄ molten salt [J]. *Surface Technology*, 2017, 46 (2): 178-183.
- [29] 郭贵芬. Fe、Cr、Ni 及其氧化物在 NaCl、KCl 熔盐中的腐蚀及机理[D]. 大连: 大连理工大学, 2005.
- GUO G F. Corrosion behavior and mechanisms of Fe, Cr, Ni and their oxides in NaCl-KCl molten salts [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2005.
- [30] 李萍, 秦鹏, 赵杰, 等. 涂覆 Na₂SO₄-25%NaCl 盐膜的 Super304H 的热腐蚀行为[J]. *材料工程*, 2016, 44 (2): 69-74.
- LI P, QIN P, ZHAO J, et al. Hot corrosion behavior of Super304H coated Na₂SO₄-25%NaCl film [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016, 44 (2): 69-74.
- [31] 王坤, 康永, 艾江. 水玻璃材料改性、硬化机理及应用前景[J]. *佛山陶瓷*, 2016, 26 (5): 58-63.
- WANG K, KANG Y, AI J. Modification, hardening mechanism and application prospect of sodium silicate materials [J]. *Foshan Ceramics*, 2016, 26 (5): 58-63.
- [32] PENG X, JIANG S M, GONG J, et al. Preparation and hot corrosion behavior of a NiCrAlY+AlNiY composite coating [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2016, 32 (6): 587-592.
- [33] MUTHU S M, ARIVARASU M, SIVASWAMY G. Life assessment of thermal sprayed alloy 825 in waste heat incineration environment [J]. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 2023, 202: 104919.
- [34] ZHOU C G, SONG Y X, WANG C L, et al. Cyclic-oxidation behavior of thermal-barrier coatings exposed to NaCl vapor [J]. *Oxidation of Metals*, 2008, 69 (1/2): 119-130.
- [35] SEQUEIRA C A C, HOCKING M G. Corrosion of nickel in sodium sulphate-sodium chloride melts: Part I [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1978, 8 (2): 145-160.
- [36] 肖宏博, 邱质彬, 谢明均, 等. NiCrTi 系高温防硫腐蚀喷涂材料 45CT 与 PS45 的对比研究[J]. *华电技术*, 2012, 34 (10): 18-20, 24.
- XIAO H B, QIU Z B, XIE M J, et al. Comparative study on properties of NiCrTi series high-temperature anti-sulphur corrosion spray painting materials 45CT and PS45 [J]. *Integrated Intelligent Energy*, 2012, 34 (10): 18-20, 24.
- [37] KRÜGER H, KAHLENBERG V, KAINDL R. Structural studies on Na₆Si₈O₁₉—a monophyllosilicate with a new type of layered silicate anion [J]. *Solid State Sciences*, 2005, 7 (11): 1390-1396.
- [38] WILLIAMSON J, GLASSER F P. Phase relations in the system Na₂Si₂O₅-SiO₂ [J]. *Science*, 1965, 148 (3677): 1589-1591.
- [39] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.
- LIANG Y J, CHE Y C. Handbook of Thermodynamic Data for Inorganic Compounds [M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993.
- [40] LAGER G A, MEAGHER E P. High-temperature structural study of six olivines [J]. *American Mineralogist*, 1978, 63 (3/4): 365-377.
- [41] GARTVICH Y, GALKIN V. Ni olivine: thermal behavior of liebenbergite [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 136 (6): 2333-2339.

【编辑：温靖邦】