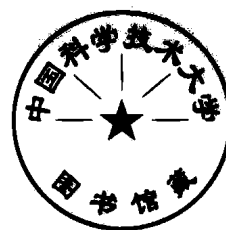


高温无机涂层

程云庚 編譯



內 容 提 要

本书介绍了一种新型高温材料——高温无机涂层的组成、工艺、性能和用途。全书共分二个部分：第一部分综述高温无机涂层的分类、选择原则、某些机理问题及发展趋向；第二部分介绍了各类涂层用原料、几类典型涂层的组成、工艺、特殊性能及工业用途以及这些涂层的性能测试和检测方法。

本书可供硅酸盐、冶金、腐蚀保护、工程技术、高温材料等方面的工作者及高等学校有关专业师生参考之用。

高 温 无 机 涂 层

程 云 庚 編 譯

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路 450 号)
上海市书刊出版业营业许可证出 093 号

商务印书馆上海厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 787×1092 1/18 印张 18 6/18 排版字数 419,000
1966 年 3 月第 1 版 1966 年 3 月第 1 次印刷
印数 1—2,400

统一书号 15119·1852 定价(科六) 2.30 元

序 言

高温无机涂层是一种具有較大发展前途的新型高温材料。它既具有高温无机材料的耐高温、化学稳定等优良性能,又保持原来底材的結構强度,是目前解决高温技术中材料热障的最现实的方案之一,正日益受到人們广泛的注意。随着涂层材料的发展,研究和闡明高温无机涂层在制造及使用过程中的組成、結構和性能之間內在联系的物理与物理化学基础,近年来得到了很大的发展并已成为硅酸盐学科的一个分支。

本书的目的是想介紹近年来有关高温无机涂层的发展情况及目前正在注意的几个較重要的科学問題。为了使讀者对高温无机涂层有一个較全面的了解,在本书中还列入了制造涂层用的原料、涂层的性能測試等內容。

本书中各章节的安排基本上是按涂层工艺分类的,在介紹每一种涂层时,除了主要的工艺过程外,还着重介紹了各种涂层的組成、結構和主要性能以及它們之間的內在联系。由于各类涂层的发展历史不一,对它們本质的了解深度也不尽相同,因而国际上发表的論文数目及水平也不一样,这就使得本书在編譯过程中,对有些涂层介紹的篇幅較多,对有些涂层介紹得較少,但相对來說,也在一定程度上如实地反映了目前不同类型涂层的发展概貌。

在本书編譯过程中曾对某些文章的次要的及重复的內容和字句作了必要的删节和适当的修改,以免篇幅过于龐杂。因限于水平,錯誤在所难免,謹請讀者指正。

編譯者 1964年夏于上海

目 录

序言

第一部分 綜論	1
緒論	程云庚...2
高温絕热陶瓷涂层的发展趋向	程云庚... 10
难熔金属抗氧化保护涂层的发展趋向	程云庚... 26
第二部分 譯文	49
1. 高温无机涂层用原料	J. L. PENTECOST... 50
2. 高温噴涂陶瓷涂层	R. LINGUET 等... 83
3. 无机材料粉末在等离体射流中的性状	H. MEYER... 93
4. 火焰噴涂耐火氧化物涂层的特性	N. N. AULT... 99
5. 金属上若干火焰噴涂保护涂层的性能	Ю. А. Пирогов...108
6. 陶瓷涂层絕热性能的測定	W. J. PLANKENHORN...113
7. 冲压式噴气发动机及超音速飞机用的加固耐热陶瓷涂层	S. SKLAREW...119
8. 宇宙飞行器用涂层	J. C. RICHMOND...128
9. 鉄或鎳基合金用玻璃粘結耐热涂层	T. E. COOK 等...142
10. 溶液陶瓷薄层涂层	A. И. Борисенко...155
11. 鑄鉄耐热涂层	A. A. Аппен 等...164
12. 鋼上金属玻璃涂层的成形温度及結構	Е. А. Антонова 等...170
13. 陶瓷涂层对金属疲劳强度的影响	W. J. PLANKENHORN...174
14. 陶瓷涂层对某些高温合金蠕变性能的影响	J. R. CUTHILL 等...187
15. 噴气发动机高温部件用陶瓷涂层必须具备的条件 及加涂层后可預期的优点	A. C. FRANCISCO 等...201
16. 保护磯和石墨在 1200°C 以下抗氧化	M. B. Сафонова 等...210
17. 定量測定加涂珐琅的鉄的高温氧化	H. G. LEFORT 等...217
18. 难熔金属的保护涂层	M. A. LEVINSTEIN...236
19. 保护难熔金属的扩散涂层	P. KING...257
20. 金属絲的高温电絕緣无机涂层	C. G. BERGERON 等...264
21. 某些粘結氟化物及氧化物涂层在 1500°F 以下的潤滑性能	H. E. SLINNEY...289
22. 涂层性能的測試及評價	E. GOODMAN...304

第一部分 綜 論

緒 論

程 云 庚

近代超音速噴气发动机、火箭、人造卫星以及原子能等尖端新技术的飞速发展，对材料研究工作者提出了愈来愈高的要求。由于工作条件日益苛刻，要求所用材料具有耐高温及超高温、耐腐蝕、抗震动、抗疲劳、抗温度急变以及耐冲刷等等性能。要求是这样的高，以致原来可以使用的合金鋼和高温合金等金属材料变得不够满意了。近二十年来，在高温合金的研究方面虽然进行了不少工作，但也只能把使用温度提高50~100度而已。鉬、鈮、鉭、鎢及石墨等材料，在頗低温度下即易氧化而燒毀。旨在克服这些弱点而用高温陶瓷材料来替代金属的研究工作，到目前为止只在有限的情况下是成功的，因为陶瓷材料的脆性以及抗温度急变的灵敏性，使其应用受到了一定的限制。由难熔化合物与金属粘結剂組成的金属陶瓷，近年来虽得到了一定的发展，但其脆性問題仍未彻底解决，作为結構材料应用，仍然处于研制阶段。因此在金属或其他高温材料表面上加涂涂层的方法来制备既具有金属的强度，又具有陶瓷的优点的复合材料的工作愈来愈受到人們的重视。

以往，涂层主要只作为防护腐蝕、耐磨損及裝飾之用，直到本世紀四十年代，飞机的飞行速度超过了一个馬赫数之后，材料問題显得愈来愈尖銳，人們才开始注意到如何在已有的結構材料上用加涂高温无机涂层的方法来解决材料的“热障”問題，有些国家开展了在合金鋼、不銹鋼及新的鎳基或鈷基合金上加涂涂层的研究。但真正大量的研究工作，实际上是自1950年后开始的。經過十余年的积累，新的涂层系統正在不断发展，使用高温涂层的高温装置也日益增多。因此，对高温无机涂层的分类、涂层的選擇、設計和应具备的性能条件以及若干重大的共同性問題作必要的綜述，具有一定的实际意义。

一、高温无机涂层的分类

要对高温无机涂层进行分类，首先应給它規定一个范围，但这是比較困难的，因为人們对“高温”这一概念的理解还未統一。有人以氧化硅的熔点作为“高温”的分界綫，熔点在 1710°C 以上为“高温”，熔点在 1710°C 以下就不算“高温”。显然，这样的分法未免太絕對，因为“高温”本身就是相对的，很多涂层的熔点虽然在 1710°C 以下，但对未加涂层的底材來說可能已属高温范围。为此我們认为可以不必对“高温”的范围作硬性的規定。一般來說施加在金属或其他材料表面上的耐热、无机保护层都可

称为高温无机涂层。

高温无机涂层的种类很多,分类方法也不一致。一般可按涂层的组成、使用性能(如使用温度)来加以分类;也可以按工艺过程的不同加以分类。各种分类方法各有其优点,但也都有一定的局限性。

(一)按涂层的组成分类,可以发现几乎所有的无机、非金属材料都能被利用来合成涂层。这是第一种分类法,即可分为:

1. 玻璃珐琅涂层;
2. 陶瓷涂层;
3. 金属陶瓷涂层;
4. 胶凝物质涂层;
5. 金属间化合物涂层;
6. 复合涂层等。

(二)在设计及制备高温无机涂层时,一般都根据特定的任务与要求来选择适当的涂层组成与工艺,所以在工艺上及设计上常习惯按使用温度来进行分类:

- 1. 800~1710°C 应用的涂层
其中又可分为: (1)瞬时使用(小于4分钟); (2)短时间使用(小于1小时); (3)长时间使用(大于1小时)。
- 2. 1710~4000°C 应用的涂层
其中又可分为: (1)瞬时使用(小于4分钟); (2)短时间使用(小于1小时); (3)长时间使用(大于1小时)。

也有以使用目的来分类的,如:

1. 高温绝热涂层,控制热传导、热传递(热);
2. 高温抗氧化、抗腐蚀、控制扩散涂层(化学);
3. 高温电绝缘或导电涂层(电);
4. 控制辐射发射涂层(光);
5. 耐磨、抗冲刷涂层(机械);
6. 高温润滑涂层(机械);
7. 热处理防护涂层(化学);
8. 高温触媒涂层等(化学);
9. 原子能用涂层等(化学)。

(三)另一种分类法是根据涂层加涂工艺的不同来划分,例如:

1. 高温熔烧陶瓷涂层;
2. 火焰喷涂及等离子体喷涂涂层;
3. 低温烘烤补强涂层;
4. 气相沉积及扩散涂层等。

由于工艺过程的影响,即使同一组成的涂层,用不同的工艺过程加涂后,会得到结构

和性能截然不同的涂层。因此按涂层的工艺过程来分类,较为合理。

二、高温无机涂层的組成

由于高温无机涂层的种类繁多,用途很广,几乎所有的无机材料都可被作为涂层的原料,但主要的組成可概括为:

(一)氧化物及复合氧化物;

(二)金属間化合物,例如鉍化物、鋁化物及碳化物、氮化物、硼化物、硅化物等难熔化合物(后四种有时也称为“硬质金属”);

(三)金属或合金;

(四)以上三种組成的复合体。

必須指出,由于加涂工艺的不同,即使同一組成的涂层的性能可以有极大的差别。因此涂层的組成只是决定其性能的重要因素之一。

三、可施加涂层的結構底材

高温无机涂层一般是加涂在金属結構底材上的。金属結構底材包括有鑄鉄、低合金鋼、輕金属(鋁、鎂等)、高温合金(鎳基、鈷基合金)、活性金属(如鈷、鈦)及难熔金属(鎢、鉬、鉭、鈮、钒)等。随着各种新材料的发展,金属之外的結構材料也日益受到注意,并有着較大的发展。例如塑料,由于它固有的高强度、低密度、低热导、良好的抗化学侵蝕性能及电絕緣性能,目前常被采用为低温下应用的結構材料。可是由于它不耐高温,所以在用作高温結構材料方面受到了很大的限制。近年来,在塑料表面上加涂无机涂层(金属或陶瓷涂层)使它的生命力又得到了进一步的发展。此外,即使陶瓷材料,虽然一般认为已具有耐高温的性能,但当需要某些特殊性能时,还必须借助于涂层。石墨虽具有高温强度、低热膨脹系数、低彈性模量等优良性能,但它不抗氧化、也不抗冲刷,因此涂层可帮助它克服上述缺点。总的說来,随着高温涂层的发展,可加涂层的結構底材的范围愈来愈广,几乎所有的結構材料上都有可能加涂高温无机涂层来改善它原来的性能。

为了得到良好而滿意的底材-涂层复合材料,必須考虑改进被涂的結構底材的加涂性能。也即是說,一方面从改进涂层着手,另一方面从改进結構底材着手,使其更适合于采用加涂涂层的方法来获得滿意的耐高温复合材料。

四、高温无机涂层应该具备的性能条件

高温无机涂层的用途非常广泛,要求的性能也有相当大的差别,加上大多数涂层都要求同时具有几种功能,所以涂层应具备的性能也各不相同。下面仅举两个較常用的涂层作为例子,來說明这个問題。

(一)高温抗氧化涂层应具有如下性能:

1. 阻止氧及金属离子的扩散的能力;

2. 熔点超过使用温度,在使用温度下蒸气压必须很低;
3. 与底材反应性差,但与底材粘結良好;
4. 在高温下与周围环境反应性較差;
5. 抗热震;
6. 能随同底材一起形变或蠕变。

(二)絕热、耐冲刷及控制发射涂层应具有如下性能:

1. 与底材粘結良好;
2. 高的硬度及强度;
3. 一定的表面状态;
4. 良好的絕热性能;
5. 良好的抗热震性能。

从上面两个例子可以知道,不同用途的涂层的要求是不同的,如对于抗氧化、抗腐蝕涂层,应对涂层-底材間的物理化学变化及热力学性质有較多的了解;而对于絕热及控制发射涂层,就要求对涂层的机械物理性能及表面性质有較多的了解。另外还必须特別說明的是,涂层并非是万能的,对某种环境下适用的涂层不一定能适用于另一种不同的环境。

高温无机涂层除要求个别的特殊性能外,一般必须具备以下几点基本性能:

1. 涂层的加涂工艺不能有害于底材固有的性能;
2. 涂层应与底材具有良好的粘結性能,为此,涂层与底材的热膨胀系数必须有适当的配合;
3. 涂层具有耐高温性能;
4. 涂层具有良好的加工性能、低的成本和高的可靠性。

五、涂层的选择与設計

設計人員在选用高温无机涂层时,除了必须考虑在特定的使用环境下它所应具备的物理或化学特性外,还应考虑涂层的可靠性、成本及生产的能力。

(一)工作环境:在选用涂层前,首先必须对使用环境有較全面的了解,然后才能根据特定的使用环境选用或設計涂层系統。使用环境是指在整个使用过程中涂层可能遇到的、会影响部件工作的所有的外部条件及其所引起的变化,因为涂层在使用过程中必须經受在工作过程中所有这些外部因素对它的考驗。以宇宙飞行器蒙皮用涂层为例,涂层必须經受在起飞时的突然受热,到达外层空間后必须在低压下工作,并会受到微粒冲击或电磁輻射等影响,然后在再入时再次受到热冲击。这个例子說明了涂层的使用环境的复杂性。

根据已經掌握的資料,高温无机涂层的使用环境基本上可分为:

1. 热环境:包括热导、对流和輻射热交换。
2. 化学环境:包括气体或液体侵蝕、气流及液流速度及温度等。

3. 冲刷或摩擦环境：包括气流及颗粒冲刷速度、粒子硬度、摩擦系数等。

4. 辐射环境：包括宇宙线强度、电磁辐射强度、粒子流。

5. 低压环境：真空度等。

(二) 工作时间：长时间使用的系统应特别注意涂层与底材间的扩散和缺陷的扩展。反复多次受热，应考虑由于涂层与底材间的膨胀系数的差别，可能使涂层受剪应力而破坏。长时间使用时还应考虑涂层对结构底材在高温受应力状态下的蠕变性能的影响，以及在蠕变过程中涂层本身能否随之塑性变形。长时间工作，因此也就必须考虑稳定态热导的后果。

如果工作时间很短，如热处理保护涂层、火箭用涂层等，那么必须根据实际的瞬时使用条件加以综合考虑。

(三) 涂层的加工性能：在选择涂层时还必须考虑需加涂层的部件的性能、尺寸和形状，以便选择在工艺上最适宜的涂层。选择的涂层应尽可能具有可加工性、可焊接和可修补的性能。但目前实际的涂层尚不能完全达到这些要求，也就是说还有一定的局限性，因此设计者还必须针对目前的水平进行设计。为了避免涂层与底材发生有害的反应，一般部件都在加涂涂层前预先焊接。如果某些底材（如难熔金属）因要保持其结构强度希望用铆接而不能焊接时，一般都将部件及铆钉都预先加涂涂层，然后铆接，在铆接之后再次加涂涂层。

另一个加工性能是涂层的表面抛光性能。由于涂层工艺及涂层种类的限制，不可能将所有涂层的表面都做到非常光滑，因此有必要考虑涂层表面抛光来提高表面光洁度。因为高温无机涂层一般硬度较高，所以常用金刚砂或其他硬质材料研磨的方法抛光。

(四) 涂层的厚度：不同涂层的最佳适用厚度是不同的，而涂层厚度的控制又决定于涂层的工艺过程及底材的形状。如某些涂层工艺可比较精确地控制厚度，而某些工艺就不能做到，特别是在形状复杂的工件上很难使涂层的厚度均一，因此设计人员必须注明某些不易加涂涂层的部位上允许的最小厚度，而在某些部位上注明允许的最大厚度。由于高温技术中使用涂层时，由此而引起的重量增加常常是相当关键的，因此必须严格地控制涂层厚度。

(五) 储藏期：设计人员必须考虑涂层在加工后使用前可以存放的时间以及包装、运输过程中必须注意的事项，以防止涂层在使用前就已破坏。例如在结构钢上加涂火焰或等离子喷涂涂层时，由于涂层的多孔性，在储存期间结构钢会接触大气而生锈，因此必须加以密封。

(六) 涂层的成本及生产能力：设计人员应选用生产成本最低的涂层以降低整个部件的生产成本。此外还必须考虑它应有最短的生产周期和过程。

(七) 涂层的可靠性：加涂在结构底材上的涂层必须具备一定的可靠性，特别是对具有灾害性氧化性能的难熔金属底材来说，涂层必须具有百分之百的可靠性，否则可能造成无法弥补的损失。为此在选用涂层时，还必须了解该类涂层是否已有无损

探伤或保証試驗的方法。

六、高温无机涂层的工艺

随着涂层种类的增加,涂层工艺也日益得到了发展。涂层的性能,不但受它們的加涂方法所影响,而且即使用同一种方法,还会因工艺因素的变化而变化。无容否认,每一种加涂方法都有其优缺点,但总的来說,加涂工艺应在尽可能不影响底材的结构强度的原則上,以求提高涂层的性能。

为了保証底材与涂层之間具有良好的接触和粘結,必須保証底材具有清洁而粗糙的表面。底材表面的清洁工艺与底材的种类、涂层的組成,涂层加涂方法以及底材結構部件的几何形状和大小有关。如果底材是金属材料的話,那么首先必須去油,然后进行酸洗或电解腐刻,以去除金属表面的氧化皮。有时为了使底材表面具有一定的粗糙度,还可以用噴砂处理等工艺。

加涂涂层的方法很多,简单地可分为:

1. 搪瓷熔燒法。
2. 噴涂法: (1) 火焰噴涂; (2) 等离子噴涂; (3) 爆震波噴涂。
3. 扩散沉积法: (1) 固渗; (2) 化学反应或热解反应(气相;流态化床)。
4. 包涂法。
5. 电鍍法: (1) 水溶液、熔盐; (2) 电泳。
6. 热浸法: (1) 熔融金属; (2) 熔盐。
7. 鍍涂或油漆法。
8. 放热反应法等。

七、涂层在合成及使用过程中的某些机理問題

涂层在合成过程中发生的物理与物理化学变化如粘結、相变、燒結、反应、相平衡、析晶、粉末通过高温热源后的性状等都直接影响着涂层的最终結構及性能。因此研究并掌握这些过程的机理,对于涂层性能的控制有着相当重要的意义。

此外,涂层在使用过程中往往伴随着氧化、扩散、化学反应、蒸发、冲刷、輻射、热震、热疲劳等过程,因此也必須对它們进行个别的或綜合的研究,以便掌握和判断涂层的最佳使用性能。下面仅就某些比較主要的問題加以簡要的說明:

(一) 粘結: 涂层与結構底材之間的粘結机理是至今尚未完全搞清楚的問題。从几十年来的研究資料的积累,目前至少已知道涂层与底材之間的粘結不外乎是由于: (1) 化学鍵合; (2) 机械嵌合; (3) 分子間范德华引力,包括固定偶极之間的相互作用、极化引起的作用力的結合。一般来說,为了使涂层与底材具有良好的粘結性能,必須滿足以下的条件: (1) 涂层与底材之間良好的潤湿; (2) 两者的膨脹系数相互配合; (3) 涂层的結構与底材的晶体結構相匹配并有一定的共格性从而减少界面上的缺陷和位錯; (4) 底材的表面具有足够的粗糙度。

(二)抗氧化：一般來說，涂层并不能完全阻止外来气体的扩散。此外还必须考虑到某些高温无机涂层本身是不抗氧化的。为了了解加涂涂层后底材的氧化性能，需要了解气体通过涂层的扩散速率与机理，以及加涂涂层前后底材表面结构的变化。以金属底材为例，必须了解金属底材表面上氧化产物的结构及化学特性。根据不同的氧化机理，金属的氧化层厚度随时间的增长，可按直线、抛物线、立方或对数规律。一般來說，氧通过涂层及金属表面上的氧化产物的扩散以及氧化产物的晶体结构、缺陷及其与底材的正配程度都会影响涂层保护底材抗氧化的性能。

(三)扩散：抗氧化涂层必须能阻止氧或其他气体向底材的扩散以及金属底材向涂层中的扩散。但为了得到良好粘結的涂层，有时还应允许底材与涂层之间有一定的互扩散。气相沉积扩散涂层不論在合成及使用过程中都有扩散問題，因此了解扩散过程、扩散的方向性及其动力学对于控制涂层性能有着相当重要的意义。利用 Fick 定律，目前已对涂层-底材系統在不同边界条件下求得一组扩散方程的解，但远不能解决所有的扩散問題。

(四)化学反应：不論涂层与底材或涂层与周圍工作介质，都会发生化学反应。根据已有的热力学数据，已能判断化学反应是否会进行，但必须注意涂层与反应产物往往不是化学計量化合物，因此利用已有的热力学数据可能会引起錯誤的結論。此外在新的涂层系統中以及涂层和介质的反应产物中往往有新的化合物出現，因此应对它們进行鉴定并了解它們的性能。

(五)热震：高温无机涂层在使用中往往会經受温度的急剧变化，从而在涂层内部产生严重的温度梯度和应力。当应力超过涂层的强度时，涂层就将破坏。如果涂层具有一定塑性，則决定涂层抗热震性能优劣的更重要的因素是涂层所能承受的极限应变值。

国外已有不少工作者根据彈性力学的原理导出可供計算的涂层抗热震因子，如 Kingery 曾提出如下的关系式： $R' = KS_0(1-\mu)/Eh\alpha$ ，式中 R' 为热震因子； K 为导热系数； S_0 为强度； μ 为泊桑比； E 为彈性模量； h 为傳热系数； α 为涂层的膨脹系数。 R' 愈大，則涂层的抗热震性能愈好。但必须指出，在不同的使用条件下，影响涂层抗热震性能的因素很复杂，必须根据实际情况加以分析。

(六)热疲劳：热疲劳是指温度变化或高低温交变对涂层寿命的影响。机械疲劳是在彈性极限之上或之下所受到的交变应力。但一般來說，机械疲劳是在彈性极限以下发生的。热疲劳包含有温度变化，所以彈性极限也会发生变化，因此很难判断热疲劳破坏是在彈性极限以上或以下发生的。但大部分材料在热疲劳破坏时都发现有塑性变形。如果应力不超过材料的彈性极限，并且沒有塑性变形，一般不会发生热疲劳。但必须注意，涂层是脆性材料，在多次循环操作时，涂层中可能产生小缺陷，由于缺陷的延伸而导致破坏。

(七)发射性能：涂层的发射率是指涂层的发射强度与同温度黑体的发射强度的比值。涂层的发射率是涂层材料固有的特性，但它的数值会受到涂层的表面粗糙度

及厚度等因素的影响。如果涂层本身是比较透明的,例如玻璃,那么加涂涂层的工件的发射系数还会受底材的发射率的影响。

涂层的发射性能对于在辐射传热的条件下的温度控制有着很大的作用,但是目前已有的测定数据很少,一般只测到 800°C 左右。

八、涂层发展趋势

(一)从高温无机涂层的发展过程可以看出,由于新技术对高温材料的迫切需要,以往的工作大部分集中在发展新型涂层及新工艺方面。即使这样,我们尚不能掌握究竟选用什么组成才能得到性能最优良的涂层。从目前的发展趋势来看,高温无机涂层的组成已逐渐从氧化物扩大到其他难熔化合物如硅化物、硼化物、碳化物、氮化物或它们的混合物,甚至金属或合金方面。但不管是难熔化合物或金属,最终起保护作用的还是它们的氧化产物——最外面的氧化层。因此,详细研究这些难熔化合物或合金表面的氧化物的组成及结构可能对发展新的涂层组成有较大的参考价值。从实验的初步结果看来,表面上有液相存在时可能会改进氧化层的性能。从这一点出发,可能消除以往对涂层的一种看法,即其使用温度不能离熔点太近。因此有可能利用 Zr、Hf、Ce、Cr、Th 等化合物或金属间化合物作为涂层,这些化合物在使用时都会转变成稳定的氧化物,可供在 1650°C 以上的温度下使用。

(二)新型涂层的发展还必须要有简便的、成本低的、生产效率高和产生无缺陷涂层的工艺的配合。电弧等离子体喷涂、电泳、流态化床、气体压力粘结、选择冷凝法等新型加涂工艺近年来在国际上得到了较大的发展。其中有些方法已经推广生产,有些尚在研究发展之中。

此外,用放热反应法对涂层中有缺陷区域进行局部修补的方法也受到了注意。总的说来,新工艺都是趋向使底材受到的温度尽可能低,以及保证涂层无缺陷等方向发展。

(三)为了保证涂层的可靠性,除了从工艺上尽量保证涂层的均一性及完整性外,无损探伤是一个急待发展的工作。除此之外,探求如何准确的测定涂层的一些基本性能如韧性、粘结强度等方法正在日益受到人们的注意。

(四)为了改进现有涂层的性能及发展更多的新型涂层,就必须进行基础学科——高温无机涂层的物理与物理化学基础——的研究。〔如在高温下的反应过程和反应速度、扩散方向性及速度、相平衡关系、质量传递、配向附生(Epitaxy)、界面及晶格应变、表面能效应、损毁机理等问题,都值得进行本质上的研究〕特别是随着使用温度的上升,必须测定及积累在高温下的基本物理及物理化学数据,以便尽可能从理论上来说明及判断涂层的性能以及提供更多的线索来思考及设计新的涂层。

(五)为了开展薄涂层的基础学科的研究,还应发展新的特殊的薄涂层的研究工具。近年来低能量电子衍射技术的发展,将可能对涂层的了解有着相当重要的作用。

总的说来,高温无机涂层的发展历史还是很短的,在国际上尚处于发展阶段,目前的状态是落后于客观实际需要,可以预期,今后的发展将会更加迅速。

高温絕热陶瓷涂层的发展趋向

程 云 庚

一、引 言

近代宇宙飞行器、火箭、导彈的发展对于結構材料耐受温度的要求日益增高。例如噴气飞机已超过了2~3个馬赫数，火箭推进的飞行器的飞行速度已接近軌道速度。其他新技术的发展如电磁流体发动机、卵石加热器、管状热交换器、热核反应器等都对材料的耐温有着各种新的要求^[1]。

由于使用环境愈来愈苛刻，因此在選擇材料时应不单考虑它能否耐温，而常常更重要的是考虑其他綜合性能。例如既要求有高强度、高韧性，但又要比重量轻；既具有耐热性，又要求耐热震及抗腐蝕等性能。到今天为止，人們虽已发展和設計了不少种新材料、新技术来解决材料的所謂“热障”問題。但从理論上讲，用保护涂层来絕热的方法，从重量观点来看，似乎是目前最有效的消热方法之一。

二、高温絕热涂层应该具备的性能

高温絕热涂层应具备的性能与对其他涂层的要求有相同的地方，也有其特殊性。其共性是涂层必須与底材相互潤湿、粘結及具有足够的机械强度，其特殊性是涂层必須絕热、不受使用时特殊气氛的侵蝕与能够承受急剧的热冲击。現分述如下：

(一)潤湿

为了保証涂层与底材或涂层与涂层之間能相互結合，首先要求涂层能与底材或与已形成的涂层产生潤湿接触。因此絕热涂层应该具有能够被制成液体或液滴的性能，通过适当的加涂工艺过程，与被涂材料相接触。同时还要求涂层的液体或液滴具有較高的表面能以使它們与固体表面造成相互間良好的潤湿。在实际情况下这种要求往往难于完全做到，因此涂层工作者已采取了使底材粗糙，或采取錨合补强来满足要求。

(二)粘結

与底材能良好潤湿的涂层，还必须具备能与底材良好粘結的性能。粘結不能单用造成涂层与底材脫离所需应力大小来表示，因为这个应力随着使用条件及試样的几何形状的不同而有着很大的变化。因此，絕热涂层必須具有在实际使用过程中在受热及应力綜合条件下始終与底材良好結合的性能。

(三) 絕热

絕热涂层的最終目的是保护底材不过热。随着使用条件的不同,絕热涂层必須具备根据最有效的絕热原理(如降低热导、增加反射、降低或增加发射系数、燒蝕等)进行絕热的能力。

必須注意的是每类絕热涂层都有它最佳使用温度范围。当超过此范围时,即不一定能最有效的絕热。

(四) 化学稳定及保护

絕热涂层在高温的使用过程中往往会接触到各种特殊腐蝕性气体。因此設計絕热涂层时必须視工作部件及使用条件的不同,尽可能避免或减少涂层在高温下与特殊气氛相互作用。因为一旦涂层与周围介质相互发生反应,往往引起涂层的挥发或生成低熔点产物,而在高速气流中极易被吹走,这样使涂层愈益变薄,最后失去其应有的絕热作用,导致整个部件的破坏。当然燒蝕絕热涂层就不这样要求。

此外,絕热涂层还应该尽可能地防止腐蝕性介质透过涂层而与底材相互作用,从而导致底部结构材料的損毀。

(五) 机械强度

絕热涂层在使用条件下还必须具备一定的耐机械冲刷的能力,以承受各种高速固体、液体(如火焰的冷凝产物、雨点等)及气体的冲击、冲刷及磨損。

絕热涂层还必须具有足够的机械强度及較大的极限应变值,以抵抗使用过程中热应力及机械应力的作用。

三、絕热涂层的现状及发展趋向

随着客观上对高温絕热涂层日益迫切的要求,到目前为止已經发展了不少种絕热涂层及相应的涂层工艺。本文将对现有的絕热涂层进行系統的分析,根据使用条件的不同,指明各种絕热涂层的最佳使用范围。同时結合对涂层的基本问题的研究,为探索及发展新型絕热涂层提出方向。

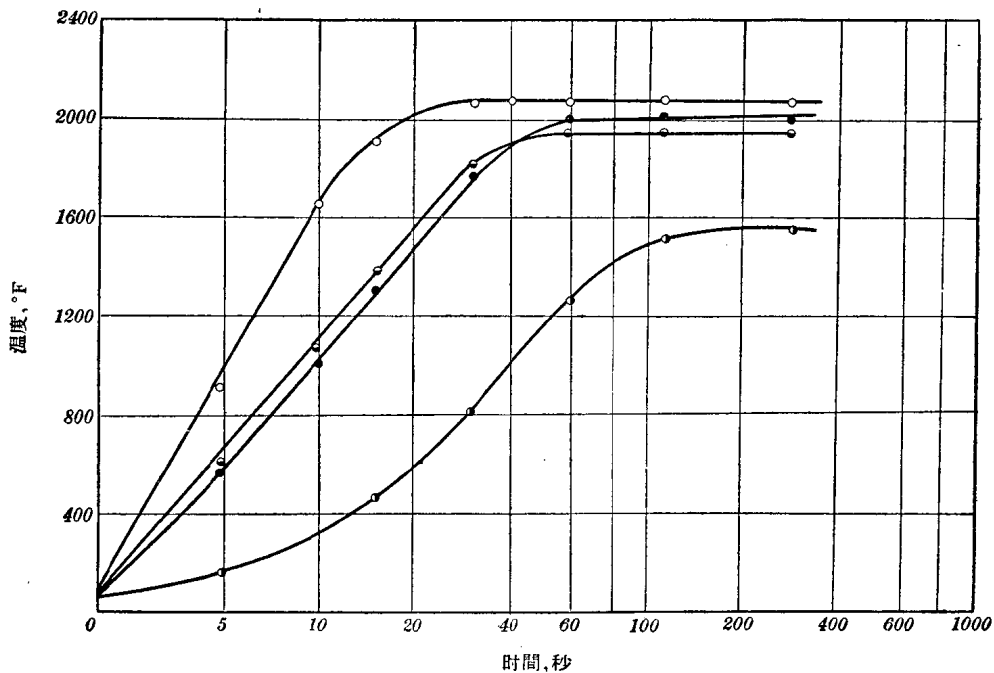
(一) 火焰及等离子体噴射絕热涂层

这是現今最普遍使用的絕热涂层。在工艺方面,近年来比較集中于发展等离子技术来噴涂,一方面是由于这种設備的热通量高,可以噴涂由于氧-乙炔焰温度的限制而不能噴涂的高熔点氧化物如 HfO_2 、 ThO_2 或其他耐热材料,另方面由于这种工艺的噴涂效率較高,在設備建立之后成本也較低(特別当有廉价气体供应时)。表1列出了目前常用的火焰及等离子体噴涂絕热涂层的組成。

已經应用的火焰及等离子噴射絕热涂层的特点是具有多孔和层状结构。由于涂层中含有垂直于热流的气孔,使涂层的导热系数有着很大的降低。从图1中可以看出这类涂层在短时使用时能使被保护的底材的温升有一定的滞后作用^[2]。火焰及等离子体噴涂絕热涂层还具有比同組成致密材料更好的耐热震及机械震动的能力。此外,工艺比較简单,不必将金属加热也是这类涂层的一个优点。

表 1 火焰及等离子体喷涂绝热涂层的组成

涂层材料	喷涂方法	熔点, °C	涂层组织	气孔率
Al ₂ O ₃	火焰、等离子	2050	普通	普通到高
CeO ₂	火焰、等离子	2600	致密	普通
稀土类氧化物	火焰、等离子	2204	致密	普通
TiO ₂	火焰、等离子	1921	极致密	极低
ZrO ₂ (CaO 稳定)	火焰、等离子	2593	极致密	低
ZrSiO ₄	火焰、等离子	2241	普通	普通
MgO 稳定的 ZrO ₂	火焰、等离子	2110	致密	低
CaZrO ₃	火焰、等离子	2343	致密	低
40% Ni+60% Al ₂ O ₃	火焰、等离子	Ni 1494 Al ₂ O ₃ 2038	致密	低
50% TiO ₂ +50% Al ₂ O ₃	火焰、等离子	TiO ₂ 1921 Al ₂ O ₃ 2038	致密	极低
ThO ₂	等离子	3300±100	普通	普通
MgO·Al ₂ O ₃	等离子	2135	致密	较低
莫来石	等离子	1810	致密	低
HfO ₂	等离子	2900	普通	普通



- 无涂层
- 0.9 毫米 氧化铝火焰喷射涂层
- 0.9 毫米 氧化锆火焰喷射涂层
- 3.5 毫米 低温烘烤加固涂层

底材为 N-155 合金厚 1.27 毫米

试验条件: 30 秒之内用氧乙炔加热试样达 2100°F

图 1 火焰喷涂氧化物绝热涂层及低温烘烤加固涂层的绝热情况