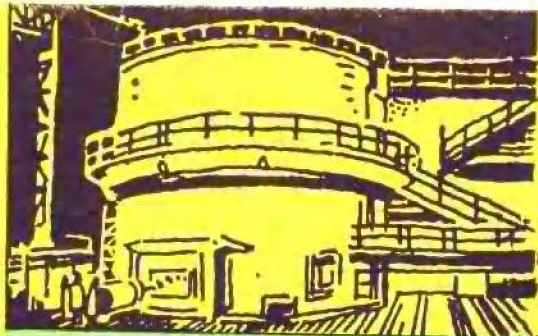


新技术普及丛书



新型无机涂层

奚同庚 李云鹏 程如光 陈文通 编著

上海科学技术出版社

新技术普及丛书
新型无机涂层
奚同庚 李云鹏 编写
程如光 陈文通

上海科学技术出版社出版
(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海市印十二厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 5.25 字数 114,000

1981年3月第1版 1981年3月第1次印刷

印数 1—6,000

书号: 15119·2104 定价:(科三) 0.44元

目 录

一、古老家族的出色子孙.....	(1)
从古陶生辉的奥妙说起(1) 壮观故宫话琉璃(4)	
景泰蓝揭秘(6) 古剑探奇(8) 你知道夜光壁吗?	
(9) 巨大的转折(11)	
二、取长补短的产物.....	(14)
既古老又年轻(14) 涂层的家谱(18) 涂层是什么做	
成的(20) 涂层的共性和使用环境(24) 涂层的“体	
格检查”(28)	
三、热与火的克星.....	(33)
热与火的挑战(33) 陶瓷“棉袄”(34) 宇宙飞船的	
“头盔”(40) 烧不坏的蒙古包(43) 为航天飞机经久	
耐用出力(45) 热水瓶和云片糕的启示(47)	
四、防御氧化和腐蚀的盔甲.....	(52)
从搪瓷脸盆到化学反应锅(53) 航空发动机中的无名	
英雄(58) 宇航技术中的得力干将(67) 应用广阔的	
新天地(73)	
五、控制光和热的能手.....	(78)
从选择衣服颜色的学问说起(78) 保证人造卫星正常	
的“体温”(83) 躲过雷达的“眼光”(85) 节约能源的	
标兵(88)	
六、百花争艳的园地.....	(92)
察颜观色——示温涂层(92) 在烈火中永生——高温	
电绝缘涂层(97) 试与金刚石比高低——耐磨涂层	
(101) 高温润滑油——润滑涂层(103) 赴汤蹈火节钢	

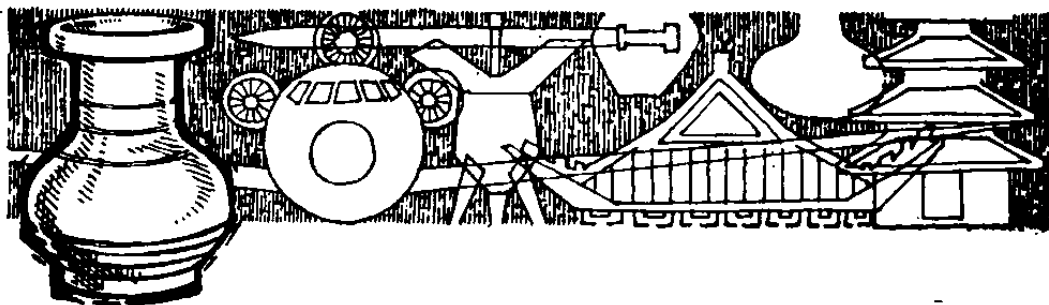
铁——热处理保护涂层(106) 涂层种种(导电涂层、高温防粘涂层、触媒涂层、防原子辐射涂层、可刮削封严涂层、防水涂层、应力指示涂层)(111)

七、施加涂层的十八般“武艺”…………… (116)

推陈出新(117) 火的功绩(122) 涂层工艺也要电气化(127) 高温喷枪(134) 积少成多的产物(142) 既扩散又化合(147)

八、前程似锦…………… (155)

根深才能叶茂(155) 向兄弟学科取宝(159) 诱人的前景(160)



一、古老家族的出色子孙

近代超音速喷气发动机、火箭导弹、航天器以及原子能等尖端技术的迅猛发展，对材料提出了越来越高的要求。由于工作条件日益苛刻以及使用环境更为恶劣，要求材料具有耐高温和超高温、耐腐蚀、抗氧化、抗温度急变、高温电绝缘、抗火焰冲刷以及隔热防热等等性能。在某些条件下，甚至还要求材料具有光电转换、对光的选择性吸收等特殊功能。

要求是这样的高和这样的多，以致使原来可以使用的许多传统材料，象各种金属和高温合金变得不够满意甚至不能胜任了。例如发动机用镍基和钴基高温合金，虽然在 $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 时，仍然具有相当高的机械强度，但是它们在高温抗氧化、抗燃气腐蚀方面却存在着十分严重的问题，因而严重影响了使用寿命。陶瓷材料虽然能满足上面提出的许多要求，但由于脆性这一目前尚不能克服的致命弱点，使它的应用也大受限制。

为了解决这些问题，第二次大战期间，人们开始在金属以及其它材料表面加涂新型无机涂层，发现它们具有许多独特的性能。于是，在五十年代以后，这一技术日益受到人们的重视，并取得了迅速的发展。现在，新型无机涂层不仅在几乎所有的尖端领域得到了广泛的应用，取得了满意的结果，而且在

石油、钢铁、机械和轻工等许多民用工业部门也已开花结果，得到了成功的应用。

无机涂层独特的性能以及它的广泛应用，反过来又极大地推动了涂层的发展。目前，无机涂层的物理及物理化学、无机涂层工艺学已发展成为无机非金属材料科学的一个活跃的分支学科。

无机涂层成为一门新的科学技术虽然只有几十年的历史，还很年轻，但是无机涂层的问世却早在三千多年以前，有着一段漫长的发展历史。而且和陶瓷一样，我国也是无机涂层出现得最早、品种发展得最多的国家。比如使古陶生辉的釉，使砖瓦增彩的琉璃，景泰蓝上的珐琅，使古剑千年不锈的抗氧化防腐蚀涂层，使夜光壁晚上发光的热释光涂层等等，都是我国劳动人民研究出来的无机涂层的典型代表，也是近代新型无机涂层的鼻祖。

温故才能知新。在我们介绍近代无机涂层之前，很有必要回顾一下无机涂层的发展历史。因为任何科学的发展都是一个漫长的积累过程，是源远流长的。只有了解无机涂层的昨天，才能更好地认识无机涂层的今天，也才能在明天把无机涂层发展到一个更高的阶段。

（一）从古陶生辉的奥妙说起

在古代，那些头戴高冠脚穿芒鞋的哲人，曾面对太空的星辰雷电、海洋的潮汐巨澜以及太阳、月亮的金光银辉，百思不解地思索过宇宙间的哲理，并以惊人和朴素的幻想，憧憬和预测过世界的未来。

现在，当我们面对刚出土的琳琅满目的古陶文物，也不免浮想联翩，在骄傲和赞叹之余，那万千的思绪就象脱缰的

野马，跨越无垠岁月的空间，循着那历史的长河，去寻找我们祖先的生活足迹，去想像和缅怀他们与大自然搏斗的业绩，……。



图 1-1 古 陶

我们的祖先依靠火的帮助，终于制服了粘土，首先制成了陶器。陶器的出现，在人类历史上无疑是一个飞跃。它标志着人类从此不但能改变自然物的形态，即把粘土变成器皿；而且能改变自然物的性质，使粘土不再被水所瓦解。

还是我们的祖先，以他们的聪明才智和勤劳的双手，早在三千多年前的商代，又在制陶技术上取得了一个重大突破，这就是在陶器表面上施釉。

原始青釉的发明，不仅完全克服了古陶表面易污染和吸水等弱点，而且使古陶器皿粗糙幽暗的表面从此闪光生辉。

原始青釉的发明，还孕育着原始瓷器的诞生，标志着陶器向瓷器伟大过渡的开始。

那么，使古陶生辉的釉到底是什么呢？

苏联有一个叫斯维士尼柯夫的在他写的《玻璃的秘密》一书中，曾叙述了一个关于釉的故事。大意是说，在一个刚制好

的陶坯上，由于偶然的机会沾上了一些苏打(碳酸钠)和砂粒的混和物。当这个陶器坯烧成后，发现在其表面附着一层既光又亮的薄壳——釉。

但是，我国三千多年前商代遗址中的古陶文物，却表明事实并非如此。根据我国科学工作者的分析鉴定，这些古陶表面上的灰黄色和青灰色釉，是用石灰石和粘土配制而成的石灰釉，即原始青釉。不是用苏打和砂粒烧成的那种釉。

根据石灰釉的成分和形态，我们查一下材料王国中三大家族的家谱就可确定，釉不属于金属和有机材料这两个家族，而是无机非金属材料家族的一个成员——无机涂层。

所以，我们说釉是无机涂层材料的老祖宗。釉的发明，标志着无机涂层材料从此登上了人类生活的舞台。

继釉之后，经过三千多年的发展，现在，无机涂层领域已培育出了许许多多出色的子孙，而成为无机非金属材料这个家族中地位显赫的一个分支。

现在，它不仅在飞机、坦克的“内脏”中崭露头角，而且在遨游太空的人造卫星和宇宙飞船上大显身手；它不仅在原子能王国里成绩卓著，而且在保钢、节电甚至在医疗战线上也立下了汗马功劳；……它几乎已渗透到人类生活的各个领域。

乍听起来，可真叫人有些不敢相信。好象有点儿玄。

那好，在这本书里就来讲一讲无机涂层到底有多大的能耐以及为什么有这样大的本领。同时把无机涂层中自古至今出现的主要角色——向大家作个介绍。

(二) 壮观故宫话琉璃

当我们站在北京的景山之巅，极目南眺故宫建筑群的时候，那黄灿灿的一片，确实壮观极了。

一位诗人曾把这比作金色的海洋,我看并不过分,而且我还要说,正是那千千万万块琉璃瓦才构成了这金色海洋的每一个波浪。

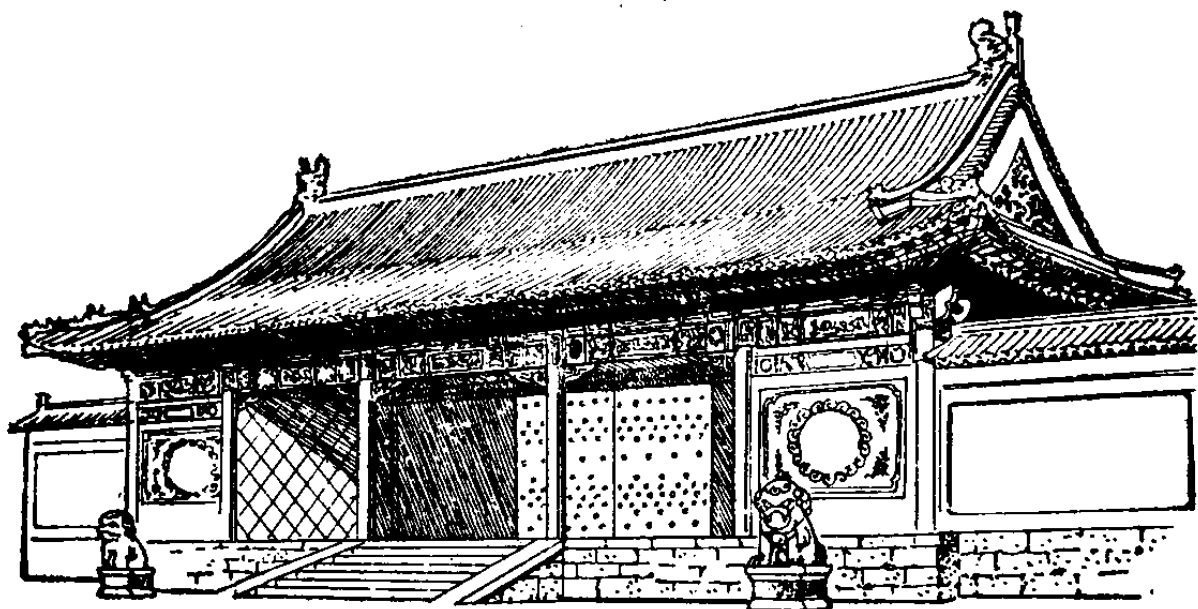


图 1-2 故宫一建筑

琉璃这么美,它实际上就是陶胎器上的无机涂层——釉。在我国古籍里,“琉璃”又写作“流离”,以形容它有光怪陆离的色彩。

从考古中发掘出来的文物告诉我们,在公元前十世纪的西周时代,我国琉璃的制作工艺即已相当成熟。从公元五世纪我国北魏时代开始,琉璃就在建筑上大量应用了。到了唐代更盛行制作琉璃釉明器(即唐三彩殉葬品),有驼马人物等埋在坟墓中,这种琉璃明器成为八世纪的特种雕塑工艺而闻名世界。唐末五代至宋朝已出现整体建筑使用琉璃构件。如今河南开封还有一座宋朝建造的全部用黑色琉璃砖瓦砌

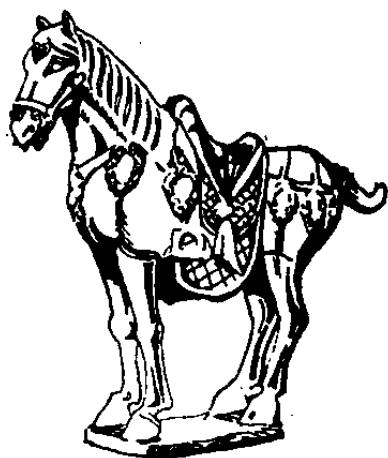


图 1-3 琉璃明器

成的琉璃塔，虽经一千多年的风霜雨雪，但至今仍完整无缺，气势挺拔、光照鉴人。建于元代的山西霍山麓上的飞虹塔，则又别具一格，它是一座由各种彩色琉璃构成的琉璃塔，可谓五光十色、绚丽多彩的艺术品。至于北京故宫西苑太液池琼岛北岸的九龙壁，那就更为人所熟知，它与附近的许多座琉璃屋、殿、牌坊等构成一片琉璃世界——无机涂层的世界，实为世界罕见。

可以说，琉璃几乎在祖国的每一个角落都有它的踪迹。究其因，一是琉璃在色彩和光泽上给古建筑锦上添花；二是琉璃具有保护底坯的作用，这正是无机涂层的一个重要功能和特点。

琉璃源于使古陶生辉的石灰釉，但其配方、工艺等方面都又更上一层楼，有了新的发展。宋代人所著《营造法式》一书中载“凡琉璃瓦之制以黄丹洛河石和铜末用水调匀……”，文中的黄丹是铅所炒成，洛河石为石英类物质，再加上铜末后，即能制成绿釉。如把这种绿釉的釉浆浇涂在陶瓦胎表面入窑烧，就可制得绿色琉璃瓦了。因为釉内含有铅，熔点可降低，故窑温仅需八百度左右，就可使釉完全熔融，在陶瓦上形成均匀的琉璃层。

琉璃色在匠人手中变化万千，他们通过加入各种金属离子着色，可使琉璃或黄或绿，或碧或青，或白或黑。琉璃构件虽经千年日晒雨淋仍光彩夺目、完整无缺，都足以说明从西周开始，特别是唐宋时期，我国无机涂层的配方设计及工艺水平都有了飞跃的发展，仍冠于世界。

(三) 景泰蓝揭秘

当你走进紫金城的宝殿和宫苑的时候，一定会被许多花

瓶、香炉、酒杯和珠宝盒等的景泰蓝艺术品所吸引，并为它表面既光彩夺目又文静幽雅的珐琅赞叹不已。

但是，你也许不知道景泰蓝上的珐琅和琉璃竟是“嫡亲兄弟”吧！它们不仅外貌相像，而且同属一个“血统”，都是原始青釉的子孙，因而都保持了原始青釉遗传给它们的特性——身上充满着玻璃质，这也正是它们外貌光彩出众的原因。

当然，即使是“亲兄弟”，总还是有差别的。我们通常把涂在砖瓦等建筑构件上的釉叫做琉璃，把涂在金属基体上的釉叫做珐琅，而把涂在陶瓷器上的釉，根据传统的习惯仍叫做釉。

景泰蓝的问世，标志着我国无机涂层又发展到了一个新的水平。大家知道，金属铜的熔点一般要比陶瓷器上釉的熔点要低，高温釉不可能熔烧在熔点低的金属表面。即使熔烧上去了，也会由于它们的热膨胀系数相差太大，冷却产生的应力把珐琅从金属基体上崩掉。

我国古代的劳动人民为了解决这个难题，便在一般釉中注进了新的“血液”：碱和碱土金属（钾、钠、钙、镁等）的化合物。这些化合物具有两个特点：一是熔点低；二是热膨胀系数较高。正好对症下药，既降低了釉的熔点，又提高了它的热膨胀性能，真可谓一箭双雕。

所以我们说，景泰蓝放射的不仅是艺术的奇光，而且是科学的异彩。

据考查，在元朝我国就有珐琅艺术品，到明朝更有了很大

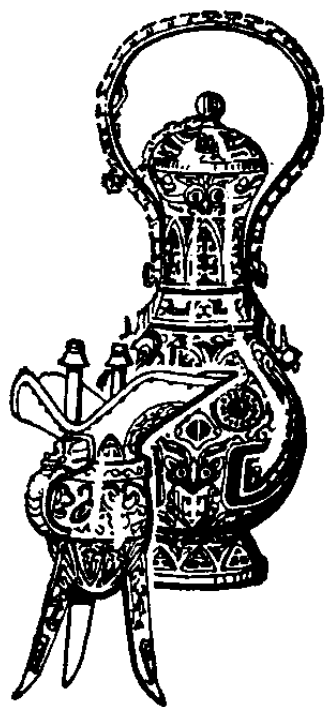


图 1-4 景泰蓝

的发展，驰誉世界，以致明朝景帝用自己的年号——景泰冠称，故得名景泰蓝。到了清代，统治阶级为了满足糜烂生活的需要，更为重视景泰蓝的制作。乾隆帝亲自指定金、银和铜为景泰蓝的底坯，并分别以金丝、银丝和铜丝镶嵌珐琅。珐琅工艺及艺术水平都又有了发展。

景泰蓝这个珐琅艺术珍品不仅为祖国赢得了崇高的荣誉，而且在科学技术上开创了金属抗氧化防腐蚀无机涂层的新纪元。下面我们将会看到珐琅涂层在尖端科学技术上所作出的许多出色贡献，在人类生活中所起的举足轻重的作用。

(四) 古 剑 探 奇

无论在民间故事里，或是在我国古代的小说中，往往都有许多有关宝刀和宝剑的传说，作了许多令人神往的描述，诸如“削铁如泥”，“剑光闪闪，锋利无比，所到之处，无坚不摧”等等。

诚然，关于剑的传说和描述未免有些夸张，但是它却反映了我国很早以前，在制剑的技术方面已达到了很高的水平。

据查考，我国剑的使用至少已有三千年的悠久历史。因为目前我国已发掘出来的最古老的剑，是三千年前西周初期制造的。到了春秋战国时期，我国的制剑业有了飞跃的发展，不仅出现了能制出好剑的“制剑家”，而且还涌现出不少有名的能鉴定宝剑质量的“相剑家”。

1965年，在湖北省发掘楚墓时，发现了两柄长55.6厘米的宝剑，其中一把剑的剑身上刻有“越王勾践自作用剑”八个字，剑身和剑柄之间还嵌有绿色琉璃。更令人震惊的是，这两把宝剑尽管在地下埋藏了两千多年，可以说受尽了水分和气体等的侵蚀，但至今却依然光彩夺目，没有锈蚀，锋利得很，真

是名不虚传的宝刀了。

这些古剑都是用金属制成，而金属在空气中和阴冷潮湿的地下是很容易腐蚀的，那么这些古剑却为什么能“青春常在”，仍能寒光逼人呢？

经过我国科学工作者的分析检验和研究，古剑不锈的秘密终于大白了。原来在这些剑身上都有抗氧化防腐蚀的无机涂层！

越王勾践剑身上的黑色菱形格子花纹及剑格，都是用硫或者硫的化合物在剑上进行硫化处理时，与剑的金属表面起作用形成的，其中还含有别的元素。这样处理形成的极薄的保护涂层不仅增加了剑的美观，而且增强了它的抗氧化防腐蚀的性能。

在古剑表面加涂抗氧化抗腐蚀涂层的工艺，到了秦始皇时期有了新的发展和提高。1974年在陕西临潼发掘出来那个时期的三柄古剑，就采用了抗氧化防腐蚀能力很好的铬盐氧化法工艺，即用铬盐作为氧化剂，在古剑的表面形成一层非常致密、完整，结合非常牢固的氧化物涂层。它很薄，只有百分之一毫米左右，可是已足以在长达二千多年的时间里，把古剑的金属基体与外界的大气及水分等腐蚀介质隔绝，起到有效的保护作用。

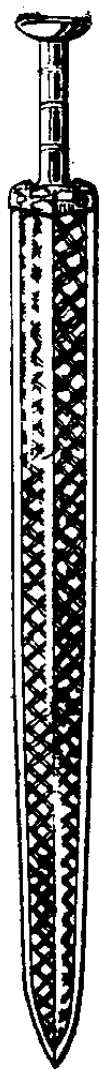


图 1-5 古剑

(五) 你知道夜光壁吗？

你也许看到过北海公园的九龙壁，你也许朗读过“葡萄美酒夜光杯”的绝句。但是，你知道夜光壁吗？就是那种在漆黑

的夜晚，能闪闪发光的壁？你听了也许会摇摇头，感到挺新鲜。不过，我要告诉你，那种使我们听了发楞的夜光壁确实有过，而且远在我国汉朝的古籍里就有了记载。但很可惜，我们现在再也看不到汉朝那种神奇的夜光壁了，它已被历史和岁月所消蚀和吞没。

科学工作者对于有关夜光壁的不多的文字记载，进行了分析、研究和推断，认为夜光壁之所以发光，是由于在夜光壁的表面加有一种含有萤石的无机涂层。

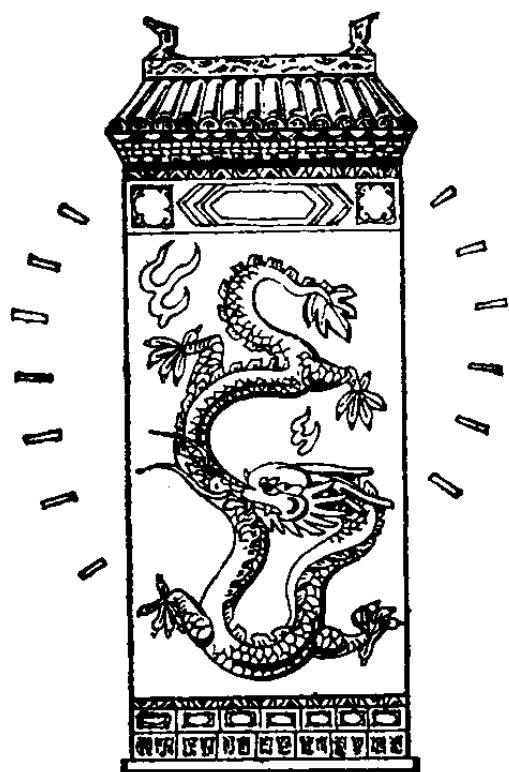


图 1-6 夜光壁

萤石是什么？用现代的化学术语来说，萤石就是氟化钙。它有一个奇妙的特性：受热以后就能发射出光来。

夜光壁正是由于加了含有萤石的涂层——我们现代称之为热释光涂层，才可能在夜晚发射出奇异的光芒。

夜光壁的问世，说明涂层不单纯就是保护底坯或底材，防氧化、防腐蚀和防水，也不单纯是为了装饰美的需要，它还是一种有物理效应的功能材料。

当然，我们现在依靠近代科学技术的帮助，不仅能做出许多把热转换成光、把电转换成光的无机材料，而且在太阳能的利用方面，我们早已做成了许多把光转换成热或者电的无机涂层，以及其它许许多多物理性质相互转换的功能型涂层。但是，不管怎么说，青毕竟出于蓝。

现代的各种各样的功能型无机涂层的发明，要比其鼻祖——夜光壁上的热释光涂层至少晚一千多年。

这一切都再一次有力的证明，无机涂层确实源远流长。我们伟大的祖国，不仅是陶器和瓷器的故乡，而且还是无机涂层材料研究和应用得最早的国家。可以毫不夸张地说，在我国丰富而辉煌的古代科学和文化宝库里，无机涂层材料也是一颗璀璨的明珠。

(六) 巨大的转折

无机涂层从其鼻祖——原始青釉算起，已有三千多年漫长的历史。继它之后，又诞生了瓷器釉、琉璃、珐琅，以及夜光壁的热释光涂层这样一些杰出的子孙。它们极大地增加了生活的美感，开始与人类社会发生了广泛的联系。

但是，这一切都仅仅是一个开端而已。无机涂层在其发展史上出现巨大的转折，从日常生活进入现代科学技术的大门，真正发展成为无机非金属材料学科的一个重要科学分支，那还是在本世纪四十年代前后。

那时第二次世界大战正方兴未艾。战争的巨大破坏和消耗，使得许多国家都极端缺乏战略物资，飞机、坦克中必不可少的耐热合金元素尤感短缺。于是，一些国家便加紧研制能耐高温及腐蚀的珐琅型涂层。企图通过在金属部件上加涂这种涂层的办法，来降低钢号，即把低合金钢代替高合金钢，碳钢代替低合金钢和不锈钢，从而大大减少稀缺的镍铬等合金元素用量。

经过反复试验，高温抗氧化耐腐蚀珐琅涂层首次在坦克的排气管里崭露头角，获得了成功；不久又在飞机的“内脏”——发动机里再露锋芒，在导向叶片、换热器、尾喷管、燃

烧室及排气管等许多经受高温和氧化腐蚀的部件上得到了广泛的应用，既提高了发动机的工作温度，又大大节约了镍、铬等贵重的材料。

如涡轮喷气发动机燃烧室的内衬，一般都是使用高温下抗氧化腐蚀性能好的高级高温合金，它含有 78% 的镍和 15% 的铬。施加高温珐琅涂层后，就可用只含 18% 镍和 8% 铬的一般合金来代替，仅此一项即可节省 65% 的镍和铬。后来，在冲压式喷气发动机燃烧室里应用涂层后，也收到了同样的效果。

你也许会问，飞机“内脏”里温度高达八、九百度，涂在景泰蓝上的那种珐琅吃得消吗？

当然吃不消。所以要在一般珐琅涂层中注进新的“血液”——氧化锆、氧化钛、氧化铝、氮化硼和硅化钼等耐熔、耐高温化合物，从而大大提高了珐琅的耐高温本领。

在这同时，它仍旧保持着玻璃态的传统，因此仍具有很好的气密性，能使被加涂的金属底材与高温的大气及腐蚀性气体完全隔绝。所以它仍是一种珐琅。不过为了与一般常温下使用的珐琅有所区别，就把它称为高温珐琅涂层。

这种高温珐琅涂层的作用可不小。一般碳钢加上这种涂层以后，就可以在八百度以上的高温下长期使用。至于低合金钢加上这种涂层以后，身价也大为提高，它的使用温度一下子就提高了二百度。

这种涂层在金属身上就像穿了一件外衣，不但要做得天衣无缝，而且连一个针眼也不能有。否则，空气里无孔不入的氧气就会钻进去，照样把金属底材“吃”掉。

后面我们还要详细介绍这种涂层。它在航天技术及原子能等各方面越来越广泛的应用。

可以说,无机涂层从第二次世界大战开始,进入了现代科学技术的大门。这一方面是指无机涂层在现代科学技术各个领域得到了越来越广泛的应用;另一方面是指无机涂层汲取了许多近代科学技术的养料,使它的研制工艺、配方设计、物理功能、使用性能以及测试检验技术和手段,都得到了非常迅速的发展。