

# 高温抗氧化涂层

防止超级合金难熔金属和石墨氧化的涂层

美国国家材料咨询委员会所属涂层委员会 编

科学出版社

# 高温抗氧化涂层

防止超级合金难熔金属  
和石墨氧化的涂层

美国国家材料咨询委员会所属涂层委员会 编

金石译

机械工业出版社

1980

## 内 容 简 介

本书是美国截至1969年有关高温抗氧化涂层研究成果的总结,它系统地论述了涂层-基材系统的基本理论——氧化防护原理和涂层破坏机理,全面介绍了涂层-基材系统的技术发展水平和涂层系统在燃气涡轮、化学推进、高超音速飞行器、能量转换系统以及一般工业中的应用,并对各种涂层加工工艺和各种测试检验技术作了系统介绍。

本书适合金属腐蚀与防护、冶金、硅酸盐、航空与宇宙航行、核能以及其它与高温技术有关的专业从事科学研究人员、工程技术人员以及高等院校师生阅读和参考。

Committee on Coatings.  
National Materials Advisory Board.  
Division of Engineering,  
National Research Council  
HIGH-TEMPERATURE OXIDATION-  
RESISTANT COATINGS  
National Academy of Sciences  
National Academy of Engineering  
Washington, D. C. 1970

### 高温抗氧化涂层

防止超级合金难熔金属和石墨氧化的涂层

美国国家材料咨询委员会所属涂层委员会 编

金 石 译

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1980年8月第一版 开本: 787×1092 1/32

1980年8月第一次印刷 印张: 13 7/8

印数: 0001—3,170 字数: 315,000

统一书号: 15031·288

本社书号: 1788·15—2

定价: 2.15元

## 译者序

航空、宇宙航行和核能等尖端技术的飞速发展,迫切要求使用能耐更高温度的新型结构材料,以增加发动机或推进器的效率和输出功率,提高飞行器等结构的热稳定性。然而,迄今尚无一种高温结构材料能够同时具有优良的高温机械性能和足够的抗高温氧化能力。新一代强超级合金以及难熔金属和石墨等高温结构材料虽有优良的高温强度,但却不抗高温氧化。实践证明,合金化不是提高这类材料抗高温氧化性能的有效方法,而采用防护性涂层则能不同程度地达到防护目的。因此,近二十年来,广泛开展了高温抗氧化涂层的研究,并已取得显著的进展,不少涂层已成功地用于生产实际。随着时间的推移,高温抗氧化涂层在尖端技术发展中必将日益占有重要地位。

但目前有关高温抗氧化涂层的书籍为数很少,有限的几本,也大都属于论文汇编性质。《高温抗氧化涂层》一书则是为进一步提高涂层性能、改善现有涂层加工工艺,在广泛收集六十年代以来(并且主要是1967—1969年间)大量研究成果、周密考查现有各类涂层应用情况和加工工艺的基础上,于1970年写成出版的。由于取材广泛,内容较新,不仅对各种涂层性能、应用、加工工艺和各种测试检验技术作了全面介绍,而且着重对涂层-基材系统的基本理论——氧化防护原理和涂层破坏机理,包括氧化动力学、蒸发、涂层-基材间的反应及缺陷对涂层破坏所起的作用,作了较为深入和系统的论述,在一定程度上揭示了涂层组成、结构同性能之间的内在联系,

因而，可算是目前比较难得的一本专著。书中涉及的问题很多，但由于能把理论和实际、研究和应用较好地结合起来，所以此书既沟通了涂层研究、设计、加工和使用各个部门之间的联系，又为今后高温抗氧化涂层的研究和发展指出了方向。

本书不仅供从事高温抗氧化涂层工作的专业人员阅读，也适于金属腐蚀与防护、冶金、硅酸盐、航空与宇宙航行、核能以及其它与高温技术有关的专业的科技工作者和高等院校师生阅读、参考。

原书中的错误，已尽力更正，由于译者水平有限，译误之处欢迎读者批评指正。

1978年2月

# 目 录

绪言	1
第一章 涂层系统原理	6
引言	6
涂层系统的分析	6
金属间化合物	7
抗氧化合金	9
贵金属	10
氧化物	11
涂层性能的限制因素	11
氧化过程动力学	11
蒸发	36
涂层-基材的互反应	57
缺陷	74
摘要、结论和建议	83
摘要和结论	83
建议	87
参考文献	88
第二章 各种涂层-基材系统的技术发展水平	94
引言	94
超级合金	94
涂层系统	94
涂复方法	95
现有超级合金用涂层	109
对现有涂层的评价	112

新近有关超级合金用涂层的研究 .....	114
参考文献 .....	115
<b>铬</b> .....	117
导言 .....	117
铬合金的发展状况 .....	119
防护系统 .....	120
摘要和结论 .....	134
参考文献 .....	136
<b>铌</b> .....	137
导言 .....	137
涂层形成方法 .....	137
发展史 .....	139
性能特点比较 .....	158
带涂层铌合金的应用 .....	167
讨论和建议 .....	169
参考文献 .....	172
<b>钼</b> .....	177
导言 .....	177
镀层工艺的决定因素 .....	178
金属镀层 .....	180
铝化物涂层 .....	182
硅化物涂层 .....	183
氧化物涂层 .....	190
摘要 .....	191
参考文献 .....	192
<b>钽和钨</b> .....	194
导言 .....	194
钽合金 .....	194
钨合金 .....	197
技术鉴定计划 .....	199

摘要 .....	200
参考文献 .....	201
石墨 .....	206
到 1964 年止的工作回顾 .....	206
最新的涂层发展 .....	207
参考文献 .....	209
<b>第三章 涂层系统的应用</b> .....	<b>213</b>
引言 .....	213
燃气涡轮 .....	213
应用 .....	213
环境 .....	217
性能 .....	219
涂层加工工艺 .....	226
摘要和结论 .....	231
提高技术水平的建议 .....	234
参考文献 .....	236
化学推进 .....	237
导言 .....	237
发射(助推)发动机 .....	239
操纵和控制用发动机 .....	244
摘要 .....	248
结论和建议 .....	252
参考文献 .....	253
高超音速飞行器 .....	255
应用与环境 .....	255
性能 .....	276
涂层加工工艺 .....	307
摘要和结论 .....	313
建议 .....	316
参考文献 .....	320



能量转换系统 .....	322
导言 .....	322
应用与环境 .....	324
涂层问题分析 .....	327
摘要 .....	328
结论和建议 .....	330
工业应用 .....	330
导言 .....	330
应用 .....	332
结论 .....	340
参考文献 .....	341
<b>第四章 涂层加工工艺 .....</b>	<b>342</b>
引言 .....	342
现有水平 .....	342
渗涂法 .....	342
电沉积法 .....	368
蒸气沉积法 .....	372
包镀法 .....	380
摘要、结论和建议 .....	389
摘要和结论 .....	389
对涂层加工工艺的主要建议 .....	393
补充建议 .....	394
<b>第五章 测试和检验 .....</b>	<b>395</b>
引言 .....	395
测试方法的分类 .....	395
试验标准 .....	397
测试方法 .....	399
温度测量 .....	399
加热方法 .....	400
标准特性 .....	402

高温涂层的无损鉴定 .....	405
背景 .....	405
无损检验方法 .....	408
保证可靠性和质量的检验规范的提出 .....	411
筛选试验 .....	412
加热炉氧化试验 .....	412
火炬试验 .....	415
低压氧化 .....	416
分段降温试验 .....	416
燃烧器加热试验 .....	417
热腐蚀试验 .....	418
热疲劳试验 .....	419
耐破坏能力 .....	420
热侵蚀试验 .....	422
环境模拟试验 .....	422
再入大气层模拟试验 .....	422
燃气涡轮发动机模拟试验 .....	423
摘要、结论和建议 .....	423
摘要和结论 .....	423
测试和检验工作方面的建议 .....	426
参考文献 .....	426
参考书目 .....	429

## 绪 言

防止结构材料在高温下氧化的涂层只是近年来才变得重要起来。以往,含约 20% 铬的镍基或钴基超级合金是用于同时要求强度和抗氧化的场合的,如象航空喷气发动机的涡轮部分。这些合金在高温下,强度的降低较抗氧化能力的降低为快。因此,涡轮进口温度保持在强度开始降低时的大约 871.1°C 以下。在此温度下,高温氧化问题是不会涉及到的,超级合金用于燃气涡轮可达数千小时而无明显的氧化或硫化的危险。

近年来,在牺牲铬含量和增大为形成沉淀强化相  $\gamma'$  所需的铝和钛含量的基础上,发展了更强的超级合金。这样就产生了能在更高温度下使用而无强度损失、含铬量约 10% 的新的一代强超级合金。遗憾的是,它们具有的抗热腐蚀能力比含 20% 铬的合金显著要低。为解决这一难题,发展了大都以单铝化物为基础的涂层,这些单铝化物是通过与基材合金扩散生成的。这类涂层改善了抗氧化和抗硫化能力,并且在某些应用中已表明是卓有成效的,甚至在由于采用旁侧气冷的热元件从而增大了涡轮进口温度(增至 1204.4°C)的情况下也是这样。

促使扩大高温涂层研究的其它新事物是滑翔再入大气层飞行器和高超音速的飞行器。这些先进的宇宙航行系统只是在近年来,自六十年代初期开始,才变得极其重要。取决于飞行器的再入走廊,升力面和控制面的气动热要求结构材料能在 1371.1—1648.9°C 短期(数分钟到数小时)工作。难熔

金属为制造这类先进结构提供了优良的基础。在六十年代初,美国动员全国力量研制了钴基、钽基、钼基和钨基等强难熔金属合金的轧制板材,同时生产出满足飞机质量和尺寸要求的板材制品。在此研制期间,美国材料咨询委员会(MAB)\*通过它的难熔金属板材轧制小组对研制工作进行了指导。同时还研制了能够在典型的滑翔再入大气层环境下防护难熔金属合金结构的二硅化物基和单铝化物基的涂层。

未来的宇宙航行系统对难熔金属用涂层提出的要求,较早期再入大气层的 Dynasoar 和 ASSET<sup>1)</sup> 级飞船的情况要苛刻得多。1965年,美国材料咨询委员会的宇宙航行使用要求小组预计,未来宇宙航行飞行器将要求难熔金属的涂层能在图1用垂直线条给定的温度、时间条件下在氧化环境中工作。同目前一样,未来的涂层应该是薄的( $<0.127$ 毫米厚),并且一定要抗热循环。同一图上也绘出了1965年时防氧化涂层具有的性能。斜线表示在实验室条件下静止空气中试验的铌或钼上薄的二硅化物或单铝化物涂层的最佳性能。此外,图上也有几点给出了钨上一些涂层的实验室性能数据。这些钨上涂层性能的降低与带涂层的铌和钼的性能降低方向一致。同将来的宇宙航行飞行器系统的要求相比,现有技术水平下的涂层性能相当低下,即使是在实验室中发现的最高性能条件下也是如此。

显然,随着时间推移,高温材料用的涂层必将愈益重要。因此,美国国家航空和宇宙航行局要求材料咨询委员会召集

---

\* 自1969年1月始,改称国家材料咨询委员会(NMAB)。

<sup>1)</sup> Dynasoar 即有人驾驶滑翔宇宙飞船 X-20 的原名。

ASSET 即“气热动力弹性结构系统环境试验”的缩写。这里指的是1963年发射的研究在再入大气层条件下高超音速结构性能的最初六个飞船。——译者注

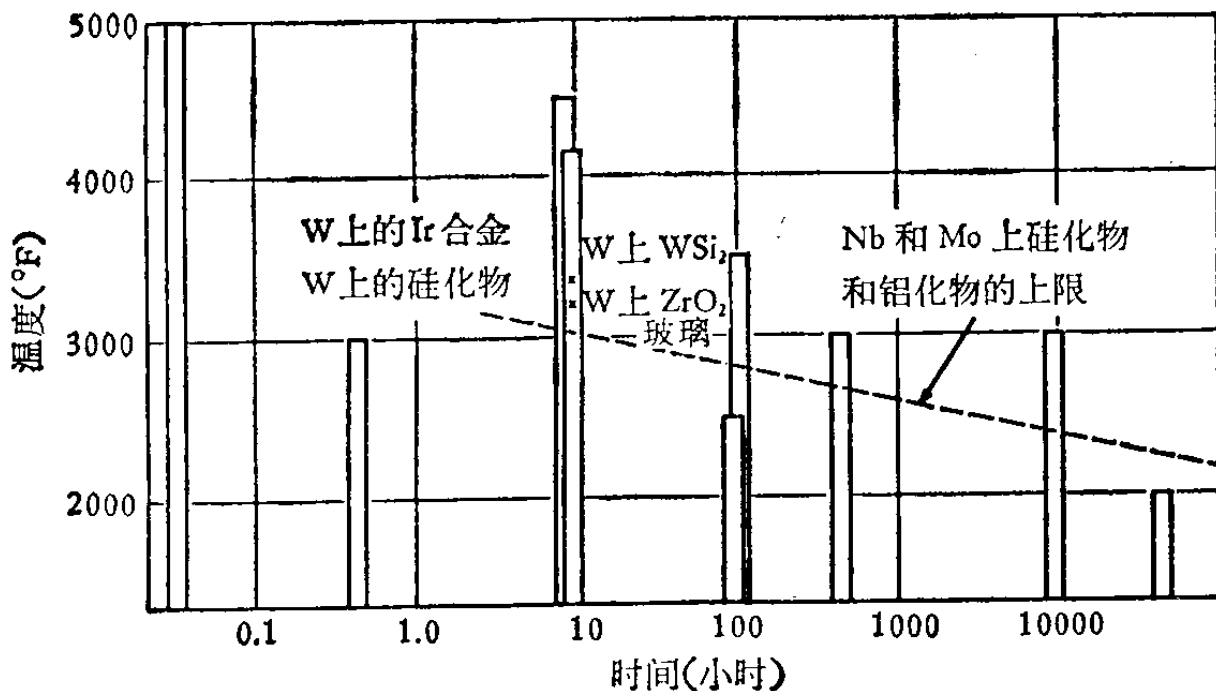


图 1 对难熔金属上薄的涂层的要求以及它们的性能

一个专门委员会,以考查高温材料包括超级合金、难熔金属和石墨用的涂层现状,讨论当前涂层研究和发展的途径,并在涂层研究的范围和重点上提出修正意见。

该材料咨询委员会所属难熔金属板材轧制小组的涂层分组于 1966 年建议成立一个新的高温抗氧化涂层小组。根据他们的建议,并按后来的经验加以补充,确定了下列课题以指导该小组的研究工作:

1. 明确带涂层的超级合金、难熔金属和石墨的当前和将来的应用情况;
2. 确定这些应用的性能要求;
3. 考查涂层的基本概念和现状;
4. 按照当前和将来的要求,确定涂层在性能、制造和测试等方面的主要技术问题所在;
5. 明确解决主要技术问题可能的途径;
6. 指出为在涂层工艺方面取得重大进展所需研究和发展的特点或方向。

高温抗氧化涂层小组的工作分为两个主要阶段：

第 I 阶段——考查超级合金、难熔金属和石墨用的涂层现状和将来的要求。

第 II 阶段——详细分析涂层概念、防护和破坏方式、涂复技术、生产过程、测试和检验等。

在第 I 阶段，对如表 1 所示的涂层工艺的不同方面作了粗略的考查。考查结果作为第一篇进展报告曾于 1968 年发表(MAB-234)。

表 1 第 I 阶段的研究课题

涂层概念  
测试和标准  
超级合金的涂层  
铬的涂层  
铌的涂层  
钼的涂层  
钽和钨的涂层  
石墨的涂层  
高超音速飞机的要求  
滑翔再入大气层的要求  
冲压式喷气发动机的要求  
能量转换系统的要求  
火箭喷管的要求

对第 I 阶段工作结果的分析，指出了为完成计划任务必须更详细考查的范围。为完成这些考查工作，组成了如表 2 所示的专题小组。每个专题小组自己确定各自的调查和分析课题。考查报告则按规定程序提交审查和讨论。最后交由编辑委员会汇编成本书。

本书对高温抗氧化涂层技术作了极为广泛和详尽的评述。它对于航空和宇宙航行、国防等系统以及负责应用涂层

表 2 第II阶段的专题小组

概 念

燃气涡轮的应用

火箭推进装置的应用

高超音速飞行器的应用

能量转换系统的应用

工业上的一般应用

涂层加工工艺

测试和检验

技术于设计、制造范围广泛的各种装置、结构、发动机和飞行器等有代表性的工业部门，均应有较大价值。虽然书中数据和结论参考的是涂层委员会在 1967—1969 年这一活动时期的研究，但从那时以来尚未作多少工作，书中的结论依然是有效的。

# 第一章 涂层系统原理

## 引 言

难熔金属的防护涂层在过去二十年中大都是通过实验研制而臻于完善的。根据实验研制得来的具体经验，作为研制有效涂层基础的基本理论已经发展起来，并积累了有关涂层破坏机理的知识。本章的目的即在于论述基本概念和防护原理以及涂层破坏机理，总结我们对这些问题的认识，以期有助于发展新的涂层系统。

本章从概念和原理的一般讨论开始。然后，作为涂层破坏机理研究了氧化、蒸发和涂层基材间的反应。最后，分析了缺陷和裂缝对涂层破坏所起的主要作用。

## 涂层系统的分析

用于高温下防护金属系统的五种类型的涂层是：

1. 形成致密氧化物层的金属间化合物；
2. 形成玻璃质氧化物层的金属间化合物；
3. 形成致密氧化物层的合金涂层；
4. 不与周围介质反应或者反应极慢形成挥发性氧化物的贵金属与合金；
5. 本身起机械(物理的)阻挡层作用的稳定氧化物。

在高温元件涂层方面发展的工艺，很多是与改善和改进所列举的各种类型涂层的基本功能有关的。



下面几小节分析了防护涂层已经取得的进展并试图回答这些问题：涂层为什么是成功的？涉及的主要的基本因素是什么？这种初步的论证可以作为比较常规的系统研究的一个导论，这种常规的系统研究是要根据稍后关于防护涂层破坏机理的诸节中介绍的基本原理进行的。

## 金属间化合物

### 晶体氧化物形成剂

这类防护涂层中最重要的是超级合金基材上的铝化物涂层。由于与较贵的组分相比铝的化学活动性高，所以铝化物氧化时优先形成晶体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层。而氧化铝是优良的防护层，因为铝阳离子由铝化物基体穿过  $\text{Al}_2\text{O}_3$  到表面和氧反应的扩散速度很慢。氧阴离子穿过  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层的输运也是极慢的。结果，氧化物膜始终较薄，从而保持良好的附着力和机械性能。的确，最可能的破坏机理是铝向金属基材内部扩散。只要有铝化物层作为铝的扩散源存在，氧化物  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层中的机械缺陷并不是有害的。然而，铝化物层本身的机械缺陷则是造成破坏的一个原因，因为它会让基材裸露出来。一种具有固有自愈能力的特种铝化物型涂层是在难熔金属基材上涂复的锡-铝涂层。这种涂层用熔融锡作流展体，在工作时它能流动以修复可能形成的任何缺陷。另外，它与基材反应形成的铝化物，其选择性氧化的机理则保持不变。

其它的许多晶体氧化物，包括铍、铬、钽和稀土族金属的氧化物，有可能加以利用的熔点和稳定性。在实验研制过程中，这些涂层系统都曾进行过试验，而出于不同的原因，结果均告失败。形成不同于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的防护性氧化物的这些涂层系统失败的原因有些是显而易见的。例如，在氧化过程中  $\text{IV}_a$  族（钛、锆、铪）和  $\text{V}_a$  族（铌和钽）的氧化物不能成长为致密层，从