

纳米复合搪瓷涂层 在液体火箭发动机的应用研究

黄智勇, 李昌奂

(陕西动力机械设计研究所, 陕西 西安 710100)

摘 要: 介绍了纳米复合搪瓷涂层的化学成份, 涂层粉末粒度的比例、浆料的制备工艺及保存方法。重点论述了涂层在发动机不同零件上的浆料成份及粘度、涂覆方法、烧结温度和工艺过程。还介绍了对于不同材料成份与粒度配比涂层的各种检验内容与结果及在液体火箭发动机热试车的考验结果。

关键词: 纳米复合材料; 搪瓷涂层; 烧结工艺; 性能试验

中图分类号: V434

文献标识码: A

文章编号: (2005)02-0044-07

Research on nano-composite enamel coatings for liquid propellant rocket engine

Huang Zhiyong, Li Changhuan

(Shaanxi Power Machine Design and Research Institute, Xi'an 710100, China)

Abstract: The article introduces the chemical composition of nano-composite enamel coating, proportion of coating powder size, preparation and preservation of the slurry. The coating of the slurry composition, viscosity, coating means, sintering temperature and coated technological process which is applied to different parts are studied. It also introduces the examine program and the results of the coatings with various constituents and proportion, and the test results in liquid propellant rocket hot-firing test.

Key words: nano-composite material; enamel coating; agglomeration technology; performance test

1 引言

当今多学科交叉, 互相影响将成为新技术的

生长点, 又为交叉学科的发展提供了新的思路, 从而促进高新技术的发展。纳米材料体系所具有的独特性质和新的规律, 使人们意识到这一领域是跨世纪材料科学研究的热点, 它的发展和应用

收稿日期: 2004-12-11; 修回日期: 2004-12-28

作者简介: 黄智勇 (1964—), 男, 研究员, 研究领域为液体火箭发动机涡轮泵技术。

将给各领域的科学研究带来新的机会。

在具有高新技术特点的航天领域,随着人类对太空奥秘探索的进一步深入,对航天运载工具就提出更高更新的要求。采用高压、高温富氧燃气作为涡轮驱动工质的大推力、高性能、具有多次起动功能的液体火箭发动机,可以为航天活动提供动力保证。但这需要有高强度、耐高温富氧燃气和低温液氧、抗高速冲刷的高性能材料或者具有上述性能特点的材料表面涂层。过去传统的各种涂层均很难满足上述要求。纳米复合材料的独特功能,为高性能、高可靠液体火箭发动机的成功研制提供了条件。

目前,世界上只有少数几种高性能液体火箭发动机在关键零部件上采用了纳米复合涂层技术,都达到了预期的目的。某型号高压补燃新型液体火箭发动机在燃气内腔的富氧燃气通道内壁喷涂了纳米复合搪瓷涂层。经各种试验和发动机

热试车表明,涂层特性完全满足发动机的使用要求。

2 纳米复合搪瓷涂层的化学成份

由于搪瓷涂层必须要具备抗高温富氧燃气、抗高速冲刷、高压与耐低温等特性,因此,搪瓷涂层的化学成份与其他搪瓷涂层的化学成份存在区别。表 1 与表 2 列出了发动机上在用的两种搪瓷涂层的主要化学成份及比例。

此两种涂层的化学成份,参照了前苏联用于-120 液氧/煤油高压补燃发动机高温富氧燃气通道内壁的搪瓷涂层化学成份。根据我国其他方面使用的搪瓷涂层情况,还选用了国产某牌号的搪瓷涂层进行了试验。表 3 为其涂层化学成份及比例。

表 1 第一种搪瓷涂层主要成份比例

Tab.1 Main constituents and proportions of the first type of enamel coating

名 称	SiO ₂	B ₂ O ₃	BaO	CaO	MgO	其他	粘土
比例 (%)	52.4	7.0	8.8	7.0	1.8	其余	—

表 2 第二种搪瓷涂层主要成份比例

Tab.2 Main constituents and proportions of the second type of enamel coating

名 称	SiO ₂	B ₂ O ₃	BaO	CaO	Al ₂ O ₃	其他	粘土
比例/ (%)	55.0	19.0	13.0	5.0	4.0	其余	—

表 3 国产某搪瓷涂层主要成份比例

Tab.3 Main constituents and proportions of a brand

名称	SiO ₂	BaO	B ₂ O ₃	CaO	ZnO	TiO ₂	其他	粘土
比例/ (%)	40.0	42.3	6.0	4.0	4.7	3.0	其余	—

3 搪瓷涂层粉末粒度、配比及厚度的确定

涂层粉末粒度及其配比是涂层特性能否满足预定要求的关键。根据零组件不同的工作条件及环境,要求的涂层厚度不同,喷涂方法不同,烧结温度与时间也不同,而涂层粉末粒度及其配比直接影响上述性能参数。

在对 No.1 搪瓷涂层的研究初期,涂层粉末粒度在亚微米级,最大粒度达到 $30\text{ }\mu\text{m}$ 左右,其所占比例为 50% 左右,粉体采用一般球磨机制备,涂层的厚度控制在 $90\sim 120\text{ }\mu\text{m}$ 之间,浆料粘度按喷涂工艺方法来确定,并根据零件的形状以及其它因素,采用气流喷涂、浸涂、刷涂等方法进行涂覆。

随着研究试验工作的深入,对涂层粉末粒度及其配比进行调整。使其一部分粒度达到纳米级,最大粒度控制在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下。粉末粒度分为纳米级、亚微米级与微米级三个等级。涂层厚度控制在 $30\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ 左右,浆料粘度则根据粉末粒度的比例与喷涂工艺方法确定,粉末采用高速气流和水流制备。

4 涂层的涂覆与烧结

4.1 涂层浆料的配制

搪瓷熔块的准备:先将熔块在所规定的温度下保温数小时,其目的是去除熔块表面杂物与潮气,过筛后再用洁净水清洗。然后在温度不高于 100°C 的烘干箱内干燥数小时,并附加搅拌动作,取出保存在阴凉干燥处。

Cr_2O_3 和 CoO 的准备:在所规定的温度下保温数小时,其目的是去除表面杂物与潮气,然后取出在阴凉干燥处保存。

粘土的准备:在较低的温度下(不低于 80°C)烘干数小时(如果用 SiO_2 替代,则在较高的温度下保温数小时),每隔一定的时间须再次烘干处理。

浆料的制备:根据选定的涂层牌号、补充添加剂及稀释剂,在气流细化机内细化。然后将细化的浆料用多层脂纱布过滤,经过滤的浆料需要

静放所规定的时间后才能使用,或将上面的水倒掉保存。表 4 列出了目前发动机上使用的两种涂层的料浆组分。

表 4 料浆组分

Tab.4 Slurry constituents

料浆配方 序号	主配方	补充料			稀释剂
		Cr_2O_3	CoO	粘土及其它	
1	NO.1 或 NO.2				蒸馏水
2	95%				

4.2 零件表面涂覆前的处理

零件在喷涂前利用焙烧进行除油处理,炉温控制在材料时效温度以下,保温时间以不影响材料性能为准(除油检查,按随炉试样进行)。符合要求后,对除油后的零件表面采用无油洁净的石英砂吹砂,吹砂用的压缩空气必须要经过无油无水处理。然后用压缩空气吹除零件表面浮尘,存在清洁干燥处。零件表面处理完到涂层涂覆间隔不得大于一昼夜,否则需要用压缩空气重新吹去产品表面浮尘,必要时还需进行再吹砂。

4.3 涂层料浆的调制

涂层浆料搅拌均匀后重新用多层纱布过滤,用粘度计测量料浆的粘度。如果粘度稀,则将料浆在适当的温度下烘干,如果粘度稠,则往料浆中倒入蒸馏水进行调节,并充分搅拌均匀。料浆的粘度必须根据零件的形状、涂覆方法和粉末的粒度等具体因素确定。表 5 给出了某发动机中几个关键零件的涂层料浆粘度、涂覆方法和涂层厚度。

表 5 涂层参数及涂覆方法

Tab.5 Coating parameters and coating means

零件名称	涂覆方法	涂层料浆粘度 (粒度:纳米+亚微米)	涂层厚度	允许补涂次数
轮盘	浸涂+气喷涂	14~16 滴/min	20~ $30\text{ }\mu\text{m}$	2
壳体	浸涂+刷涂	16~18 滴/min	40~ $60\text{ }\mu\text{m}$	2
出口管	气喷涂+刷涂	13~15 滴/min	60~ $100\text{ }\mu\text{m}$	2

如果涂层粉末粒度大,即都在亚微米以上,涂

层料浆粘度可调配到 11~13 滴/min, 涂层厚度一次涂覆就可以达到 100 μm 。但此种粒度的涂层韧性、结合力与热震性能差, 容易崩落。

4.4 涂层涂覆

零件的涂覆环境温度要求一般控制在 20~30 $^{\circ}\text{C}$, 相对湿度控制在 40~80% 范围内, 料浆温度保持在 20 \pm 3 $^{\circ}\text{C}$, 主要目的是控制料浆与涂层的干燥速率。对采用浸涂的零件, 被涂产品在工装上绕产品的两条轴线快速旋转, 使料浆均匀、紧密涂覆在零件表面上。涂层厚度等指标达到要求后, 在自然条件下晾干数小时, 然后在干燥箱中烘干, 干燥度以试样为标准检查, 干燥箱温度应不大于 100 $^{\circ}\text{C}$ 。对涂层进行外观检查, 要求无气泡、裂纹、漏涂、剥落、堆积、皱纹等缺陷。如果涂层的缺陷面积小, 可以将缺陷部分去掉, 用气流喷涂或软毛刷刷涂的方法进行补涂。如果存在大面积的缺陷, 则用清水洗净后重新涂覆。涂覆好的零部件必须存放在洁净干燥有防尘罩的专用柜内, 在所规定的时间内必须进行烧结。

4.5 涂层烧结

涂层烧结必须要在空气炉中进行, 炉腔尺寸要比烧结的零件外形尺寸大数倍, 以确保炉腔的温度均匀性在要求的范围之内, 炉内放置产品的托盘表面要有同样的搪瓷涂层, 炉膛在烧结时必须洁净无灰尘。

产品入炉前, 烧结炉必须要进行预热, 使其炉膛内温度充分均匀, 预热温度控制在零件材料的固熔温度。然后用与产品的形状尺寸相同的模拟件放入炉中, 进行烧结测温试验, 通过热电偶记录模拟件进入炉后升温至烧结温度时所需要的准确时间 T , t 为炉温在烧结温度下的保温时间, 此时间与零件结构形状、大小、涂层粉末粒度与厚度有关。(T+t) 分钟作为产品从入炉到出炉的烧结保温时间。

烧结前的各项准备工作完成后, 正式产品从保存柜中取出。在运输途中涂层表面不应落有灰尘, 不能有太大的振动, 避免涂层松动、脱落和出现龟裂纹。产品入炉要迅速, 入炉时密切监视炉腔温度, 炉腔温度由于产品的吸热会下降, 但不能低于规定温度。产品出炉后要迅速将其入口和出口封堵, 防止灰尘落在涂层表面, 在炉外自

然空冷。

随炉烧结的涂层试板, 一部分用作材料的性能试验和涂层本身的结合力、韧性等试验; 另一部分用作涂层的热震性能试验和低温试验。

4.6 零件表面涂层实物

根据研究成果, 在液氧煤油发动机主涡轮的富氧燃气通道表面进行涂层的涂覆与烧结。图 1 为涡轮静子壳体组件采用浸涂方法涂覆后的表面状态。从图中可以看出, 未烧结的涂层是灰白色, 表面很光滑致密, 没有裂纹、起皱、起泡和脱落现象。图 2 为涡轮静子组件从烧结炉出来的状态, 虽然零件表面发红, 由于烧结时间很短, 基材内部的温度不高, 对材料的性能没有影响。但涂层材料已熔化, 并进入基体与之紧密结合在一起。

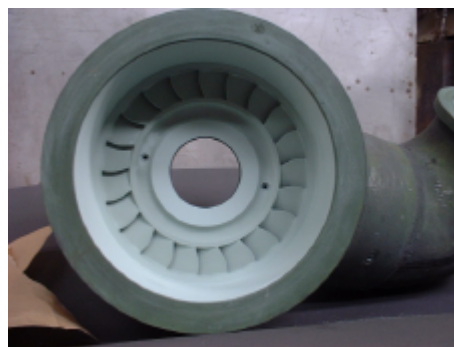


图 1 涡轮静子组件涂覆后的状态

Fig.1 State of coated turbine stator



图 2 涡轮静子组件涂层出炉后的状态

Fig.2 State of coated turbine stator module after sintering

图 3 (a) 为涡轮静子组件采用亚微米级粉末涂层的表面颜色, 从中可以看出颜色很不均匀且无光泽, 这表明涂层光洁度不好, 厚度不均匀。

(b) 为采用纳米级粉末涂层的表面颜色, 表面颜色很均匀一致, 而且光泽照人, 这说明涂层致密,

厚度均匀。



(a) 亚微米级涂层



(b) 纳米级涂层

图 3 涡轮静子组件涂层外观

Fig.3 Appearance of coated turbine stator module

图 4 为采用纳米涂层的轮盘，涂覆方法为气体多次喷涂，颜色均匀，表面光滑无皱折有光泽，无崩裂与脱落，这表明厚度均匀、致密。



图 4 涡轮转子涂层外观

Fig.4 Appearance of coated turbine rotor

5 涂层试板性能试验和产品涂层检验

5.1 试板性能试验

试板涂层结合力试验：用专用胶布，按照有关标准进行粘撕，测定涂层结合力，采用高压空气对涂层表面进行喷射，检验涂层的抗冲刷能力。

试板涂层的韧性试验：将薄片试板将其弯曲到事先规定的角度，重复标准中所规定的次数，观察试板涂层的裂纹、崩落等现象。

试板涂层热震性试验：高温热震，将炉温升至技术文件规定的温度，试板入炉，保温 5 分钟，出炉空冷至室温，再入炉升温，重复标准中所规定的次数。低温热震，将试板在常温下投入液氮或液氧中浸泡，时间约为 5 分钟，取出后在自然环境下恢复到常温，或用压缩空气吹涂层表面，使其快速恢复到常温，重复标准中所规定的次数，观察试板涂层的裂纹、崩落等现象。

5.2 产品涂层检验

首先对涂层外观进行目视检查，涂层颜色根据粉末粒度的配比不同，对照试片分别是深蓝、浅绿、绿、深绿局部掺黑色。第二，根据技术要求检查涂层表面的崩落面积。第三，对不同零件、不同部位测量涂层的厚度，对涂层厚度没有达到要求的零件，可根据零件的具体工作环境进行第二次喷涂。

6 涂层的试验结果

对不同粉末粒度与不同涂覆涂层进行涂覆和烧结。表 6 列出了它们的试板检查结果。

涡轮冷吹风和发动机热试车中，对这三种粒度配比的搪瓷涂层进行了考验，在试验后，对涂层进行了详细的检查。在粉末粒度为 $30\sim 50\mu\text{m}$ 的涂层，吹风试验和除油后发现在零件表面曲率半径较小的部位，基体厚度较薄和气流速度较大的表面，涂层有脱落现象，且比较严重，涡轮静子叶栅表面有相当大的一部分被高速气流冲刷掉。但在直径较大的燃气管道内壁的涂层，在热试车后仍然很好。粉末粒度为 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 的涂层，吹风试验和除油后，涂层基本上没有发现脱落现象，在热试车后涂层表面也非常好。

表 6 不同参数涂层的检测结果

Fig.6 Test results of different coating parameters

涂层粉末粒度 参数 \ 结果	0.1~10 μm	10~30 μm	30~50 μm	备注
冷却时崩落现象	不严重	较严重	很严重	
结合力	好	较好	不好	
韧性	很好	较好	不好	薄板试片
热震性	很好	好	较好	20~900℃
冷震性	很好	较好	不好	-196~20℃
厚度均匀性	好	较好	不好	
表面光洁度	好	较好	不好	表面麻坑皱皮

7 涡轮泵与发动机热试车结果

上述三种状态的涂层在某涡轮泵上进行了不同工况与时间下热试车的考验。早期涡轮泵联试采用的涂层粉末粒度为 30~50 μm ，烧结温度达到了 1200℃，厚度为 100 μm 以上，一次烧结。结果是零件清洗与涡轮吹风后，涂层就出现了崩裂与脱落。特别在表面曲率小与叶片表面气流速度高的部位涂层脱落很严重，涡轮泵热后，这些部位的涂层几乎全部脱落。其原因是：涂层粉末粒度大，烧结时涂层不能渗入零件基体，导致与零件表面的结合力不强，涂层粉末表面积小，厚度过后，韧性与致密性不好，无法适用冷热交替的工作环境，不能参加重复试车。

后期的涡轮泵与发动机热试车采用了粉末粒度为亚微米的涂层，解决了涂层在清洗与涡轮吹风试验这类工作环境不太恶劣的崩裂和脱落问题。在参与涡轮泵与发动机热试车时，由于高温变化范围很大，气流压力和流速很高，试验后涂层局部仍然存在崩裂与脱落。往往由于涂层脱落面积达到一定比例时，组件就不能参与热试车，同时此粉末粒度的涂层烧结温度仍然超过了零件材料的固熔温度，对材料性能影响较大，降低了发动机的可靠性。

采用粉末粒度为纳米与亚微米粉末粒度的复合涂层，由于涂层材料性质的改变，导致致密性、

结合力、韧性与冷热震性等大幅度提高，烧结温度较大幅度降低，解决了微米与亚微米涂层在局部涂覆不上、厚度不均匀、试验后脱落与崩裂、烧结温度降低零件基材性能和工艺问题。经发动机多次试车的考验，涂层基本上适用发动机多次工作的要求。

8 结果分析

(1) 由于涂层粉末的粒度不同，粉末的熔化温度也不相同。这是因为材料粒度在达到纳米级后，表面积得到极大的增大，材料的微观性能起了变化，造成熔化温度大幅度下降。因此，在涂层烧结时，烧结温度就可以降低，保温时间可以减少。从而最大限度的减少了涂层烧结时对零件基材性能的影响，也减少由于高温烧结使零件产生的结构变形。

(2) 由于膜层微粒的界面力大，烧结成膜层后，结合力很强，致密性很好。具有良好的抗高压、抗高速气流的冲刷能力。材料粉末粒度达到纳米级后，性能完全不同于传统材料的性能。纳米级搪瓷或陶瓷混合膜层的韧性基本上达到了某些金属材料的韧性，在反复的高低温循环工作条件下，完全有与金属材料基本相同的延伸与收缩性，致使涂层不从零件表面松动、崩裂。

(3) 纳米级粒度粉末涂层的厚度有限，如果涂层厚度超过某一值（与粒度和配比有关）时，涂

层就会起皱。这是因为微粒直径小,涂层要求比较厚时,微粒重叠的层数很多,在烘干和烧结时,微粒间的界面力大小不一,从而出现了皱褶。

(4) 在涂层要求比较厚、基体材料性能裕度大的零件上,纳米级粉末所占比例不宜过大,因为此时的纳米级粉末只是起填充和粘结的作用,使涂层致密及增强与基体表面的结合力。此时涂层的韧性和抗冷、热震性能不是非常好,烧结温度偏高,对基体材料性能影响大。涡轮静子、转子的叶片型面复杂,基体厚薄不均匀,进出口边曲率半径很小,工作环境恶劣。因此这些零件表面上的涂层不但厚度要薄,致密度高,而且要韧性

好,结合力强。此时的纳米级粉末所占的比例就要大,使涂层的烧结温度大幅度下降,保证叶片型面在烧结时不变形,基体材料性能不受影响。

参考文献:

- [1] 黄智勇,胡钟兵,纳米技术在液体火箭发动机上的应用[J],火箭推进,2004,(5),
- [2] 黄智勇,纳米技术在液体火箭发动机上的应用研究[R],预研课题总结报告,2003,

(编辑:王建喜)



俄罗斯准备将最先进的火箭发动机用于国际航天计划

俄罗斯已经研发出最先进的火箭发动机,正准备把这些发动机用于国际航天计划中。

Kurchatov 研究所国家研究中心副主任指出,俄罗斯建议参与火星计划的国家使用核动力火箭发动机和推进装置。

Dollezhal 研发机构首席设计师认为,如果相关的国际决定被采纳,那么到 2017 年,他们能够研发出这样的发动机和推进装置,届时就有可能向火星发射一艘载人太空船。

需要提及的相关事实是,1981 年 Energomash 科学生产联合体已经研发出俄罗斯第一个核动力火箭发动机,由于太空研究中核环境安全的需要,发动机从未进行全面试验。美国也进行了类似的试验,样机试验以失败告终。

尽管如此,理论上的核动力火箭发动机还不能被视为是全新的。俄罗斯航天系统研发所正忙于研发一种发动机,这种发动机拥有无限的服务期限,可以用于地面和外层空间。

可靠的发动机只是长期太空飞行的一方面,辐射是航天成员面临的主要危险。俄罗斯已经决定进行一次专门的实验,其结果将帮助宇航员在长期任务中防御辐射。