

毛主席语录

中国人民有志气,有能力,一定要在不远的将来,赶上和超过世界先进水平。

我们不能走世界各国技术发展的老路,跟在别人后面一步一步地爬行。我们必须打破常规,尽量采用先进技术,在一个不太长的历史时期内,把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

对于外国文化,排外主义的方针是错误的,应当尽量吸收进步的外国文化,以为发展中国新文化的借镜;盲目搬用的方针也是错误的,应当以中国人民的实际需要为基础,批判地吸收外国文化。

目 录

熔烧硅合金料浆形成难熔金属的可靠实用保护层	(1)
用作保护涂层的复杂硅化物氧化研究	(17)
难熔金属——涂层系统内的相互作用	(27)
难熔金属的真空粉末包渗和釉浆包渗涂层工艺	(50)
F ₄₈ 和 SU ₁₆ 铌合金上防护涂层的发展和试验	(65)
防护铌和钽氧化的改性硅化物涂层的分析	(84)
难熔金属的硅化物涂层	(99)
铌的抗氧化性保护层	(103)
铌的抗氧化复合涂层中所含的液态相的机械稳定性	(130)
应用铌合金制造涡轮叶片的一些问题	(137)
用二硅化钼涂层防护铌抗氧化至 1,500°C	(142)
超高音速飞行器	
——承受载荷的难熔合金控制器表面的防护涂层	(157)
高温合金的涂层	(177)
保护难熔金属的贵金属涂层	(180)
抗氧化钎合金的研制	(187)
在高温减压环境中防止难熔金属合金快速氧化的方法	(214)
难熔金属抗氧化涂层最近发展的评论	(218)
对高温保护涂层的评价	(221)
难熔金属板涂层的评价方法	(232)

熔烧硅合金料浆形成难熔金属的 可靠实用保护层

钎合金氧化保护层领域的最初发展工作的主要部分是集中在包渗的工艺变化方面。初看起来,从很多观点来讲这种类型的工艺似乎是极有吸引力的,而且事实上已成功地和广泛地使用这种工艺将铝化物涂层加涂到镍基和钴基高温合金燃气涡轮部件上去。从早期的大量努力中涌出的唯一有用的涂层是 Ti-Cr-Si 两次真空包渗涂层。但是包渗工艺具有一些严重的固有缺点马上变得很明显。其中主要的缺点是大型包渗的热传递特性不好,结果引起涂层成份和厚度都不均匀,并且不能加涂复杂部件、缝隙和精细表面。此外,Perkins 的研究指出,在十分简单的大气压试验中似乎显示足够的保护性能的许多涂层,在重返地球飞行时会遇到的那种低压-高温环境中,就没有那样的保护性能。

为了克服上面引证的特殊缺点,本工作的目标是最终导致发展熔烧硅化物涂层。概念基本上很简单,这项工作目的在于采用烧结或者熔化所加涂的料浆的方法,形成高度合金化的硅化物涂层。

保护一词,当用在和涂层有关的时候,对使用中所遇到的全部预期的环境来讲,含有保护被涂金属的固有能力的意思。因此,为了确定涂层的保护能力,仅采用循环炉内试验,不管其试验范围如何广泛,也是不够充分的。

可靠的涂层不应由偶然的或任意形式的缺陷引起破坏,而应由涂层损耗机理来表征其破坏。根据 Weibull 的方法绘图,一种可靠涂层的寿命将服从一条斜率很大的直线。这里只有依据有意义的试验,而不能依据方便的、简单的、任意的和毫无意义的试验,才能确定其可靠性。

实用的涂层是一种能够均匀地加涂到任何尺寸的有用零件和组件上去的涂层;并且用小试样所达到的充分的保护性能,也能在实际部件上实现。实用性也意味着经济上的可能性,合理的基本设备费用,在随后的制造过程中与其它常用工艺步骤的适应性,以及大量的其它因素,所有这些因素均促使其成为有效的工艺。

加 涂 方 法

在一只 V 形混合器中混合金属粉末,然后用机械搅拌法进一步把这些粉末和清漆混合在一起制成硅化物料浆。可以使用铁砂或氧化铝砂干喷;或在 1 份浓 HF、1 份浓 HNO₃ 和 1 份水的溶液中酸洗 1 分钟来清理要加涂层的钎合金表面。

用喷涂、浸渍、或涂刷的方法将料浆加涂到已清理过的表面上去。空气干燥之后,加了涂层的零件放在石英或氧化铝衬垫上,或者用钼丝吊在冷壁真空炉中,以稍高于所加涂层配方的熔点的温度烧成。通常的扩散处理是在压力低于 10^{-3} 托、温度大约 2500°F 保持一小时,这取决于配方和实验目的。

涂层配方

大量的多方面的初期涂层工作指出,用钛和铬、或者钛或铬改性铌的硅化物,结果使整个氧化保护性得到最重大的改善。在Si-Cr和Si-Ti相平衡图中,亦已注意到成份Si-20w/oCr或Ti均是接近熔点低于2500°F的低共熔成份。最初的实验主要集中于在最低的可能温度下烧结这些配方,并且继续用固态扩散法形成改性的铌硅化物。显然,简单地将所加涂层配方的熔化温度提高一百多度,就会产生许多好处。其中较重要的一些好处是改善了润湿性和流动性,真正反应熔化的自熔特性,熔化涂层的毛细作用,熔化的均匀化效果,以及在熔化物中均匀地掺入合金化元素的能力。这种类型的涂层的这些和其它的一些优点,在本文中将进一步详细处理。

熔烧硅化物涂层的估价及其最佳化,主要依据将在下面详细叙述缓慢循环氧化试验中的极限寿命。这种试验已证明是极有意义的,鉴于它能按在其它台架-类型试验和环境模拟试验中得到的同样序列,将涂层划分等级。根据多方面的经验证明以及理论上的考虑,挑选了三组元和更多组元的涂层配方,而且用缓慢循环试验作了评价。从这些评价中得出保护铌合金的较最佳配方之一是Si-20Cr-20Fe(叫做R512E),在各种更先进的评价中也已

证明了它的优异性能。

根据十分有限的努力,鉴别了用于钽和钼合金的“部分最佳化”熔烧硅化物配方。对于钼合金Si-20Ti-10Mo似乎表明最有希望,而对于钽合金,全部结果中Si-20Cr-1/2B₄Si属于最好的一种配方。

但是,大部分努力集中在铌合金的保护方面,而且多数特别针对D43(Nb-10W-1Zr-0.1C)和Nb752(Nb-10W-2.5Zr)。因而下面部分的多数数据是和涂在这些合金中的一种或二种合金上的最佳Si-20Cr-20Fe涂层有关。

分析特性

图1表示加涂Si-20Cr-20Fe涂层的D43合金的金相显微结构,和用电子显微探针分析仪(EMP)作的Nb、Si、Cr、Fe分布的X-射线扫描图。图2给出用同样样品作的EMP定量分析结果。

涂层由六个分离层组成,似乎全都是单相。外层(A)显然是二硅化铌,只含有

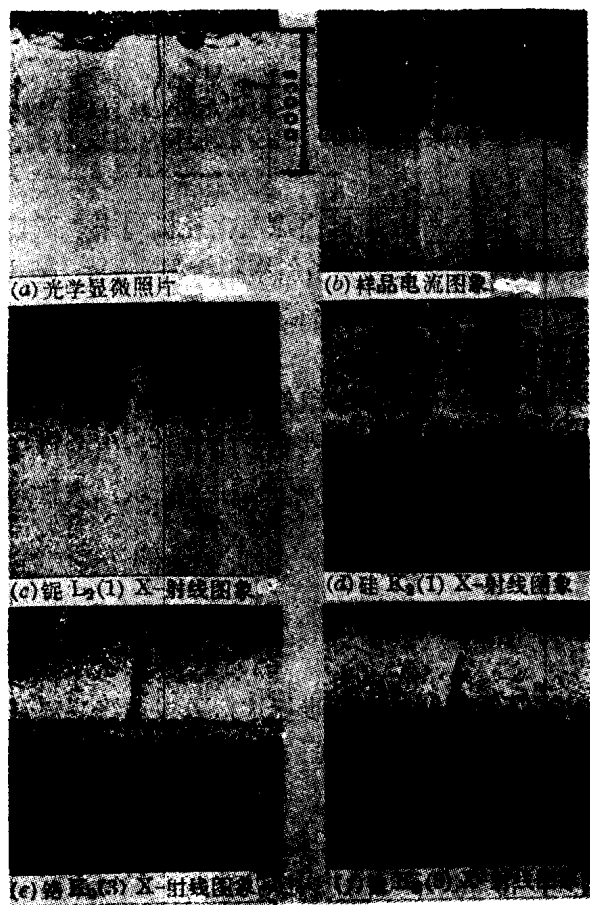


图1 D43合金加涂Si-20Cr-20Fe涂层中元素的分布

极微量的其它元素。其次两层(B和C)似乎是低硅化物,含有可观量的Cr和Fe。接着下面(D)是一层很薄的二硅化铌,具有象外层(A)一样的成份。用相应的D层较厚的样品分析确定了这一点。然后是另外一层低硅化物(E),含有可观量的铁和铬,但是比B和C层的少得多。最后,有一层薄的低硅化物(F),根据经扩散使相应层变宽了的类似样品的分析,似乎是未合金化的 Nb_5Si_3 。原始样品表面和连续研磨露出的下层表面的X-射线衍射分析证实: A层的结构象 NbSi_2 ; B和C层的结构象 M_5Si_3 (六方晶系,晶格参数与 Nb_5Si_3 (六方晶系)相吻合); 而E层的结构象 M_5Si_3 (四方晶系),晶格参数与 Nb_5Si_3 (四方晶系)相吻合。也已确定B和C层不是单相的 M_5Si_3 ,而是含有微量的 NbSi_2 。

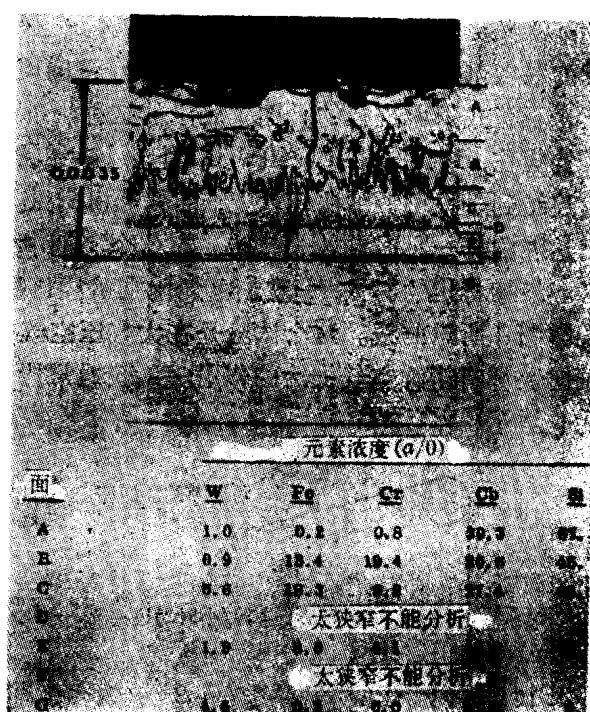


图2 D43合金加涂 Si-20Cr-20Fe 涂层的 EMP 定量分析

氧化保护性

氧化保护或抗氧化不是借一种单个的试验就能容易地或简单地确定或测定的材料的一种性能。因此,许多试验都是共同地用作发展计划中的筛选目的和未来使用者的选择标准。使用特殊的试验多少将取决于应用的特殊要求,但是试验设备的有效性和要求积累可与现有数据相比较的数据,似乎对选择涂层将有很大的影响。

熔烧硅化物涂层的主要发展方向已针对重返地球的飞船应用,因此,所设计的大多数试验主要是为了评价这种典型环境使用的涂层。

缓慢循环氧化 在许多发展计划中的一个困难问题是设计一个既快而又有意义的筛选实验。即,当工艺参数或化学成份改变时,如何能简单地确定涂层显著地变好或变坏?

在加涂了涂层的难熔金属的大多数应用中,将遇到很大的温度梯度;而且在某些应用中,涂层所承受的加热冷却速率温度范围变化很大。筛选试验理想上应该能估价整个感兴趣的温度范围内涂层的保护能力。

使加了涂层的试样从某一高温到室温承受1小时循环是一种普遍的作法。对于铌合金涂层通常选择 2500°F 作为筛选温度;虽然也可能在 2200° 、 1800° 和(或者) 1400°F 作一些试验,大抵都是为了揭示一些不规则的低中温“粉化”氧化行为。从搜集整个最近几年的大量经验中,特别是作为难熔金属的所有保护涂层的基础的金属间铝化物和硅化物,显然它们在某些低中温度比在 2500°F 时在某种程度上都更易快速氧化。但是最低寿命的温度各种涂层都不相同,而且甚至在用一种专门的涂层工艺中,最低寿命的温度也将因工艺条件和化学配方的稍许变化而变高或变低。

意义更加深刻的试验是缓慢循环氧化试验，由加热和冷却试样使之缓慢地通过一个广阔的温度剖面所组成。这种简单而又经济的试验，是在用四根硅碳棒发热元件加热的直立莫来石管式炉中进行的。图3表示的这种炉子热区保持在 2500°F 恒温。试验试样用石英吊钩挂住，绑到一根 Pt-40 w/o Rh 丝上，铂铑丝再接到一根柔性的链条上，链条通过定滑轮连结到一根可调的曲柄杆上，曲柄杆由一只 1/60 转/分的仪表马达和齿轮减速箱驱动。马达和曲杆一小时旋转一整转，在这个周期中使样品缓慢地下降到热区，或者升高脱离热区。最初标定的时候，一支热电偶附在试样样品上，而输出供给一台条状图表记录仪，使之遵循图4所示曲线。这个试验是在大气压空气中作的。热的炉管的出口起着使试样表面任何时候都有新鲜空气供给的作用。试验通常持续到基体金属出现肉眼可见的初始氧化痕迹为止。

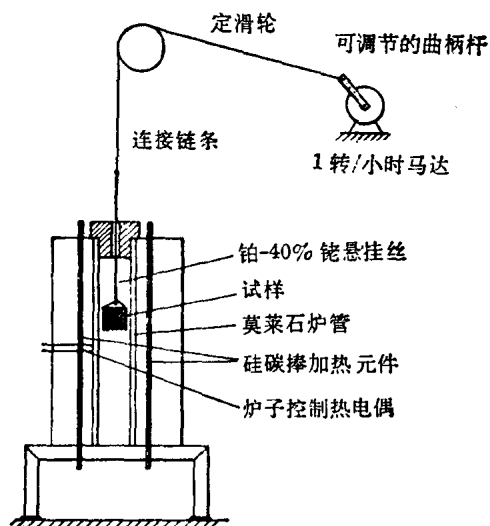


图3 缓慢循环氧化试验装置的示意图

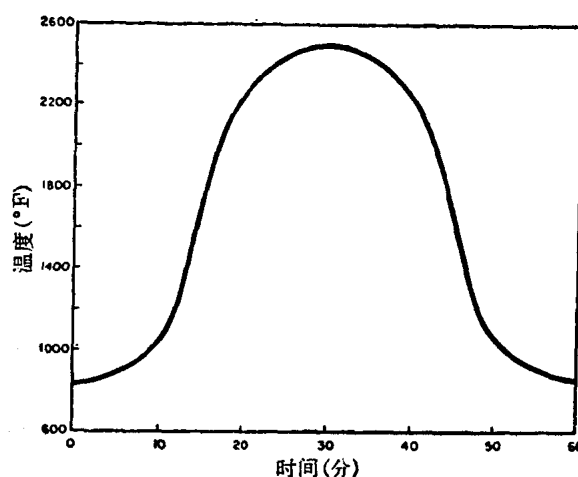


图4 缓慢循环氧化试验的温度和时间的关系

这项试验近似地模拟加涂层的难熔金属再入飞行器在实际使用中所承受的典型温度剖面。因为再入飞行器的应用是加涂层难熔金属主要的有希望的用途；显然，这项试验不仅作为一项筛选试验，而且作为局部模拟环境试验也是有确实根据的。

使用 Weibull 分布函数估价难熔金属保护涂层的统计可靠性是由 Wurst 创始的，而且已经或多或少地成了这个领域中数据分析的一种可取的标准方法。但是，所分析的变量一般来讲是在一小时循环炉内试验的给定温度（大多数往往是 2400° 、 2500° 或 2600°F ）时的氧化保护性（涂层寿命）。鉴于在某一温度获得的金属间化合物涂层氧化寿命的数据不能可靠地外推到任何更高或更低的温度，因而不管所用的方法的价值如何，这样的数据的任何分析能导致真正有根据的结论都是值得怀疑的。但是当这种分析方法用于一种更有意义的试验例如缓慢循环试验时，它应能产生涂层保护可靠性的一种有确实根据的图象，特别对于再入应用。

加涂了 Si-20Cr-20Fe 配方的二十个 D43 合金 (Nb-10W-1Zr-0.1C) 小样品都作了这项试验，并试验到破坏为止。由这些试验得到的 Weibull 累计破坏分布数据画于图5。这种涂层明显地显示高度的可靠性，如图5中直线的斜率极大，以及单一的直线图所表明的一种单一的破坏方式（耗尽）所证明。如果外推曲线到99%的可靠性水平，则指出是50次缓

慢循环寿命, 这些数据当然适用于所试验的特定的涂层厚度 (0.003 英寸)。在一定限度内, 较厚的涂层相应地其寿命也较长。

熔烧硅化物涂层的可靠性, 如用缓慢循环试验、以及下面叙述的其它试验所确定的那样, 似乎能归结于几个因素。首先如象下面的润湿性能试验中所说明的那样, 由于疏忽而发生涂不到涂层的区域是不太可能的。也很难想象一种熔化的合金和一块均质的底材反应而产生一种很不均匀的涂层。反应进行到某种程度而涂层保持液体的事实也使得边缘的包覆比较好。此外, 在用包渗工艺时很容易碰到的, 在加工之后会有不反应或部分地反应的涂层材料粘到部件上去也是不可能的。在熔烧硅化物过程中, 如果发生熔化, 所有的涂层材料几乎立刻反应。因为能安全地超过所加涂层的真正熔化温度 200°F 或更高一些, 因此实际上不会有完全熔化涂层的危险。

低压环境中的氧化 Lockheed 的 Perkins 和 Packer 已经完全清楚地证明, 大多数涂层的高温保护寿命在减压时比在大气压时大体上都要较短些。在一种特殊的加涂涂层系统情况下, 发现 0.01~0.1 兆范围内 4 小时寿命的极限温度比在 50 兆时低 600°F 。

加涂 Si-20Cr-20Fe 涂层的 Nb-752 系统, 由同事们基本上用相同的方法作了评价, 目的是为了将低压环境时的这种系统的保护性和他们最近工作中所评价的其它一些涂层的保护性作一比较。

他们的工作的主要目标是确定气压 0.1、1 和 10 兆时, 对应 4 小时和 8 小时寿命的最高温度。在上述时间和压力、以及 2500° 和 2950°F 之间各种温度下处理试样, 随后检查和试验样品来确定涂层是否仍然具有保护性,

或者已经不规则地或完全地破坏。处理和检查之后, 将试样绕 0.080 英寸的曲率半径都弯曲成 90° , 只有证明基底不开裂的那些试样列入“通过”一类。对这些试验结果作了概括, 并列于图 6。从这张图得出的第一个特点, 是 Si-20Cr-20Fe-Nb752 系统的不规则破坏极限和全部破坏极限是一致的; 即不会发生不规则的或偶然的破坏, 而破坏是可限定的和可预计的。换句话说, 在这些试验中已证明熔烧硅化物涂层有很高的可靠性。因此, 如果人们对一种不允许发生不规则的破坏的应用进行设计, 那么必须使用不规则破坏曲线的较低

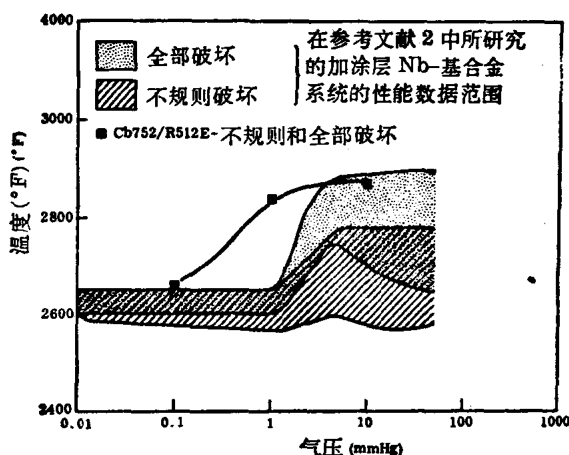


图 6 Nb752 加涂 Si-20Cr-20Fe 涂层和其它涂层系统 4 小时寿命的最高温度与压力的关系。

(摘自参考文献[6])

极限作为设计标准。由此可见, 对于铌合金来讲, 熔烧硅化物涂层的使用温度比其它一些

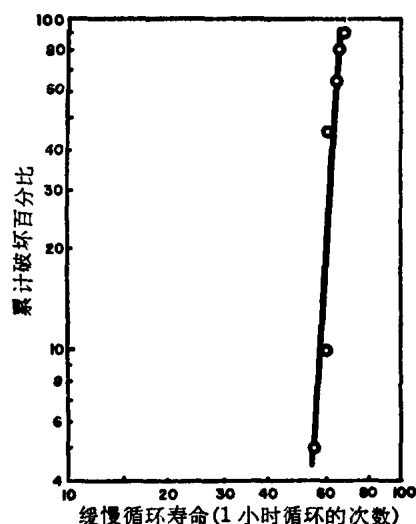


图 5 加涂了 Si-20Cr-20Fe 的 D43 合金的缓慢循环氧化性能的 Weibull 图

可使用的涂层能提高 $200^{\circ}\sim 300^{\circ}\text{F}$ 。如果不考虑实际数据范围而检查金相证据,或许甚至

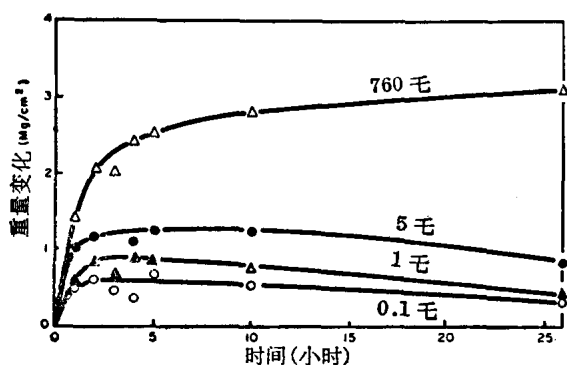


图7 Nb752 合金加涂 Si-20Cr-20Fe 涂层,在各种气压 2500°F 时,重量变化与时间的关系

能够将涂层系统作意义更深刻的比较。即,所研究的其它一些涂层,经大多数低压环境处理显示涂层减薄,而熔烧硅化物涂层没有侵蚀。换句话说,在低压条件中熔烧硅化物涂层明显地产生保护层,而所研究的其它一些涂层都明显地以某种有限的线性速率消耗。

Sylvania 对这种系统所获得的重量变化数据表示在图 7,并说明在 2500°F 压力从 0.1 到 760 托时保护层的增长。曲线逐渐向下倾斜似乎表面 Cr 从保护层中或通过保护层损失。

代表这些曲线终点的样品的显微照片表示在图 8,它们证实在所有情况下都存在有致密的防护层。

在低压环境中研究的熔烧硅化物涂层和其它一些硅化物涂层性能方面的明显差别,可能与各个系统在处理时生成防护层的化学成份有关。Lockheed 的工作人员报导了经低压-高温处理之后的硅化物涂层中,存在的主要相是 NbO_2 和 SiO_2 。另一方面,经低压或高压高温处理后,发现熔烧硅化物涂层上的氧化层是由 SiO_2 (α -方石英) 和 CrNbO_4 所组成。

Sylvania 进行了性质稍微不同的低压试验。首先将加涂了涂层的试样,在定给的一组压力和温度条件下处理预定时间 4 小时,随后在大气压中试验来确定涂层是否已显著地被剥蚀,来代替对于给定的一组压力和温度参数的寿命的确定。这种类型的试验使某些类型的涂层被剥蚀十分明显,而用其它试验方法没有能够发现。例如,在肉眼可见的或半显微的膜层中,高温和低压时可能发生一种元素或相的选择性蒸发,甚至用显微镜都不能发现。然而如果这样一种结构在高温高压环境中处理,将清楚地表示出被剥蚀的效应。使用这种试验方式,确定了 D43 合金上熔烧硅化物涂层,在压力 1.0 托或 1.0 托以上时, 2500°F 处理时间达 4 小时不受任何有害的影响。如果涂层厚度不少于 3 密尔厚,在压力 0.010 托和 0.100 托范围内作类似处理也证明对这些涂层没有害处。

再入模拟试验 虽然上述这种方式的减压试验可用来确定保护寿命极限与已定的温度-压力参数值的关系,然而要定量地确定这些数据 and 依据实际再入飞行时所遇到的连续改变压力-温度剖面的寿命数据之间的关系是不可能的。

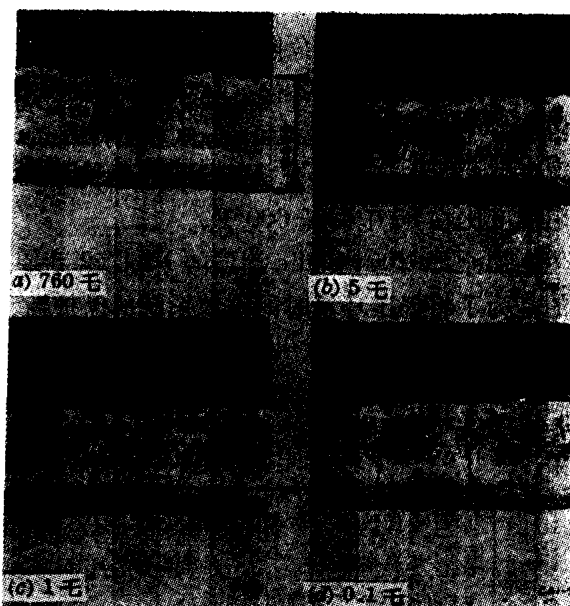


图8 Nb752 加涂 Si-20Cr-20Fe 涂层在所指压力的空气中,于 2500°F 处理 26 小时后的显微照片

图9表示一台自动控制程序,再循环的压力-温度模拟装置。它由以下部分组成:硅碳棒加热的莫来石管炉和控制部分,适当的真空密封,真空泵系统,自动转换机构,程序压力和温度控制仪。采用改变样品小舟相对于炉子热区的位置的方法来获得温度变化。“Trendtrak”温度控制器程序装置可以获得所希望的任何形状的温度剖面。压力控制系统由一只绝对压力传感器,一台程序装置,一只气动压力控制器,和一只隔膜带动的针形放气阀组成。系统能够在0.100 毛到10 毛范围内精确地和重覆地控制压力。由一支带套子的 Pt-Pt10%Rh 热电偶来保持和控制试样温度。热电偶通过吃住管子的真空密封插入真空系统中,热电偶的热端靠近并浮挂在试样上,随试样一起进出炉子热区。

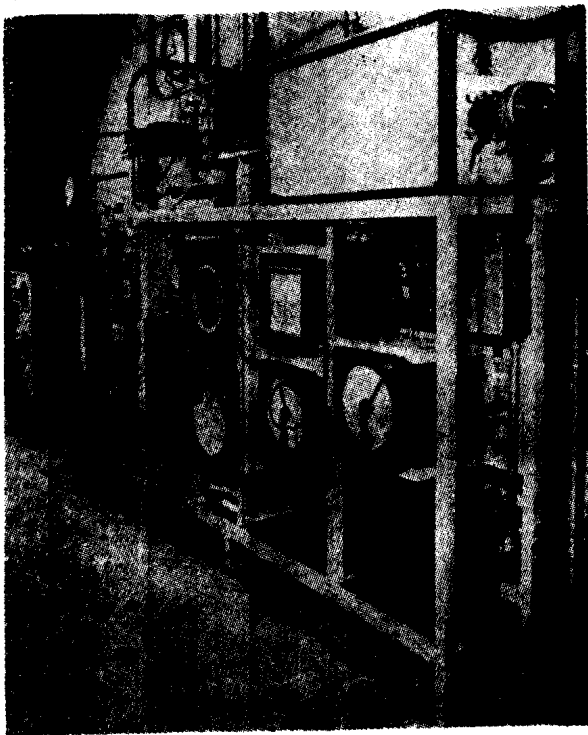


图9 再入模拟装置

所构成的某些压力-温度剖面都是几种实际设计剖面的成份。这些剖面都表示在图10。外表面剖面是对温度高而且接近

最大值的飞行剖面的该部分给于特别强调所构成的。在这种飞行部分,外表面压力在2500°F (最高温度)时,可能达到大约5 毛。内表面压力是根据环境压力剖面,特别是相应

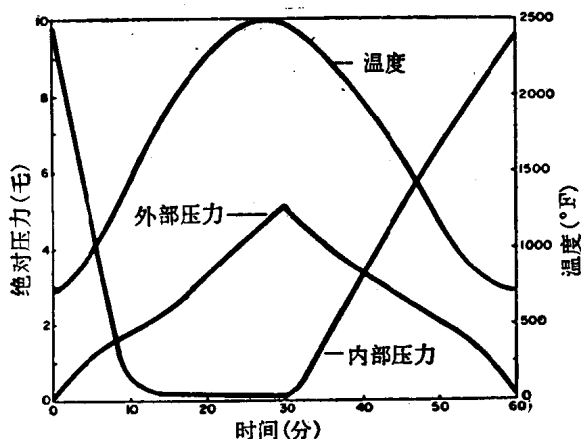


图10 再入模拟试验的温度-压力剖面

于高温发生的部分。由高温与极宽的压力范围(0.100~3 毛)合在一起的事实来看,这种剖面显得特别苛刻。就温度曲线来讲,所表示的两种剖面代表样品热电偶输出的实际记录器记录,而麦氏真空计读数用来校对压力仪。

D43 和 Nb752 合金,各十二个一组加涂 Si-20Cr-20Fe 熔烧硅化物涂层,都作了图10所示内表面剖面条件的实验。经553次循环后,没有一个样品破坏,于是试验停止。

把各类加了涂层的试样并作过试验的一个样品弯成90°,是完全塑性的,表明任何一种合金都没有发生明显的沾污。为了对比,把未加涂层的纯铌、D43 和 Nb752 合金都通过单一的剖面循环试验,并作类似的弯曲,当企图去弯曲它们时,未加涂层的试样全都破裂了。

D43 合金加了涂层的原始试样和加了涂层并作过模拟试验的试样的显微照片都表示在图11。虽然在热应力裂纹中涂层已明显地深度氧化;但是,经过这样极长时间的处理,这些裂纹中没有一条延伸超出涂层的内层。

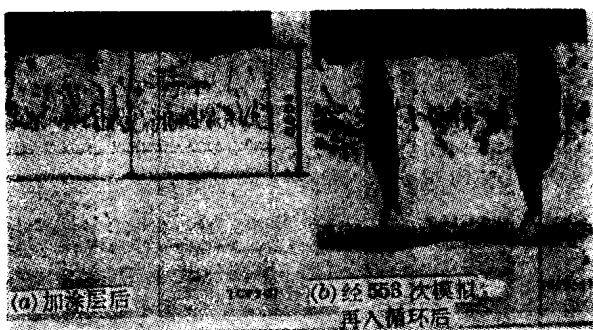


图 11 D43 合金加涂 Si-20Cr-20Fe 涂层后和作过再入模拟试验后的显微照片

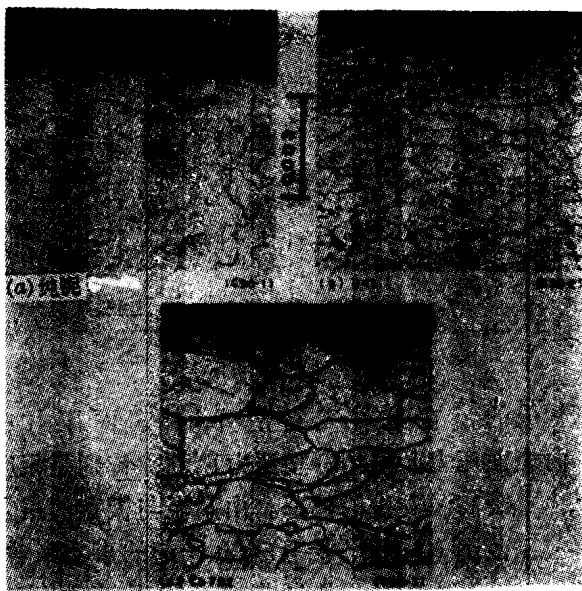


图 12 未加涂层的铌合金, 经过一次模拟再入试验循环之后的显微照片

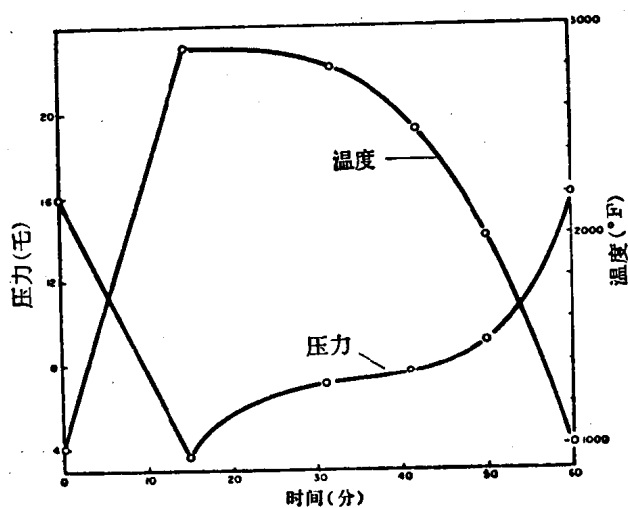


图 13 高温再入试验剖面

图 12 表示未加涂层的铌及其合金, 经处理一次再入循环试验之后的显微照片, 沾污的程度是明显的。

类似的再入试验都在峰值温度 2600°F 进行的, 所试验过的加涂熔烧硅化物的 D43 和 Nb752 系统, 在这种试验中其寿命超过 100 小时循环。

一组加涂 Si-20Cr-20Fe 0.030 吋厚涂层的 Nb752 试样作了极高温度的模拟再入试验。所使用的试验剖面表示在图 13。总共 8 个样品都作了试验, 其中一半, 试验之前在大气压 2500°F 予氧化 2 小时, 四个未予氧化样品试验 5 次循环, 第 5 次循环中其中一个样品棱边出现小的破坏。两个予氧化的样品试验了 5 次循环, 而剩下的两个样品总共试验了 8 次循环没有破坏。试验后的予氧化和未予氧化试样之间, 无论肉眼观察或显微结构都没有明显的差别。5 次循环之后涂层显然是完整的, 表面上能看到一层氧化皮, 但是有一个中间区似几已经严重地侵蚀, 而且已包含大的空洞。这个区域似乎与原始涂层的次表面相符合, 这个相以前证明是完全富 Cr 的 M_5Si_3 。继续处理 8 次循环结果使这个同样的中间区更进一步侵蚀。

作了人为缺陷的加涂层试样的试验 人为地作了缺陷的 D43 合金加涂 Si-20Cr-20Fe 涂层的试样, 都在再入模拟装置上试验了 10 次 1 小时循环。缺陷由完全钻过加涂层的试样的、直径分别为 0.0175—、0.0225—、0.032— 吋的孔所组成。试验遵从图 10 所示峰值温度 2500°F 的内表面剖面, 而具有各个尺寸缺陷的一个样品试验了 1、3、10 小时。样品作了缺陷的和作过试验的宏观照片表示在图 14。虽然很清楚暴露了铌合金基底和

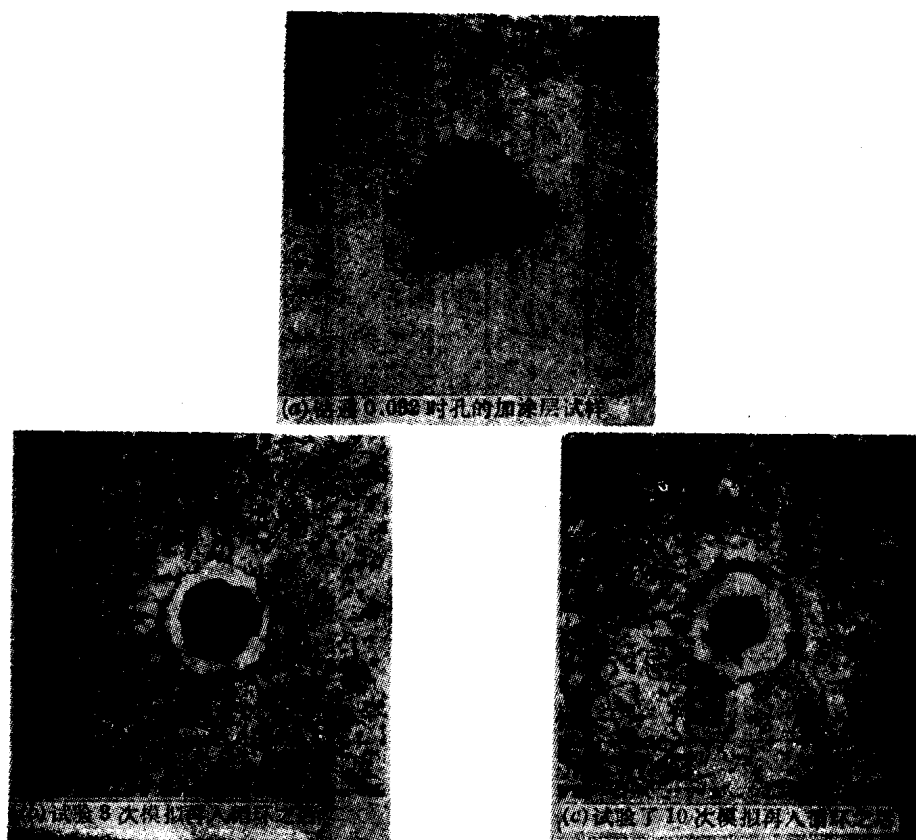


图 14 作了人为缺陷的加涂层试样和作过模拟试验后的宏观照片

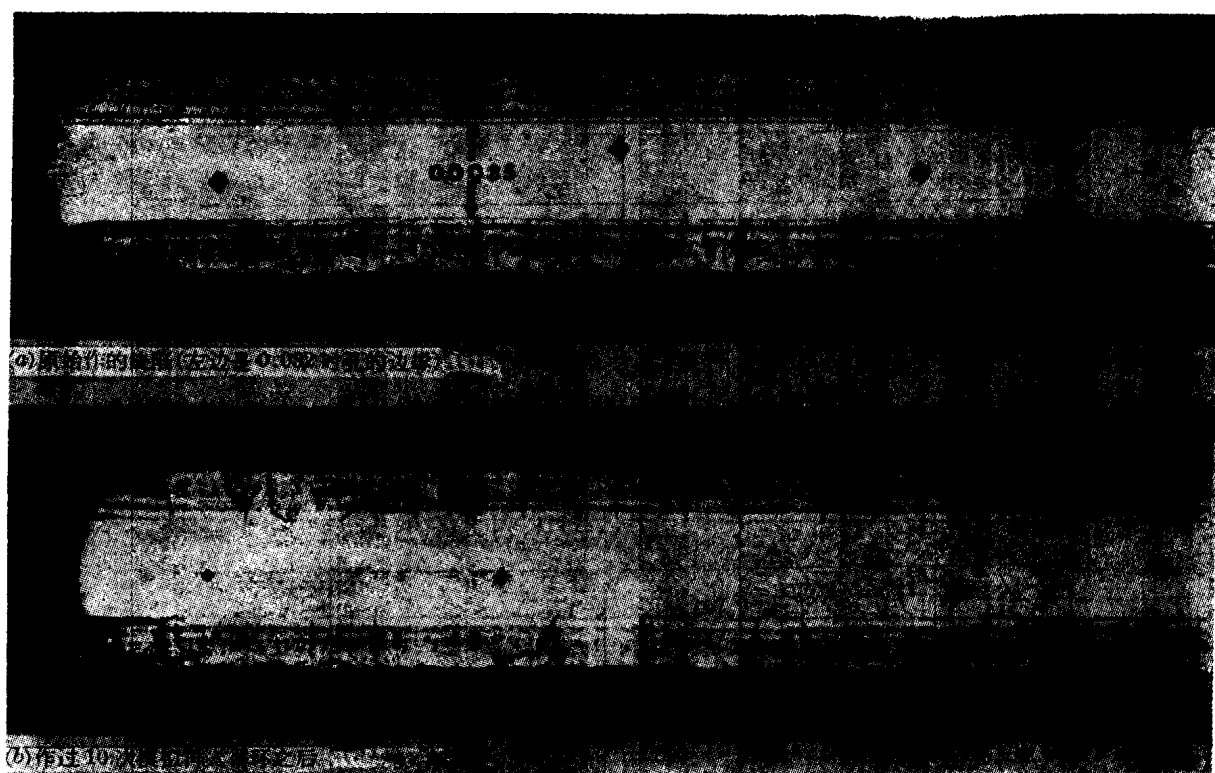


图 15 通过作过模拟再入环境试验的、作了人为缺陷的试样的剖面

形成了黄色的氧化铌,但是孔好象没有扩大多少;而且显然涂层似乎没有被涂层亚层的侧面氧化所损伤。通过缺陷剖面的显微照片表示在图 15。氧污染的程度是明显的。

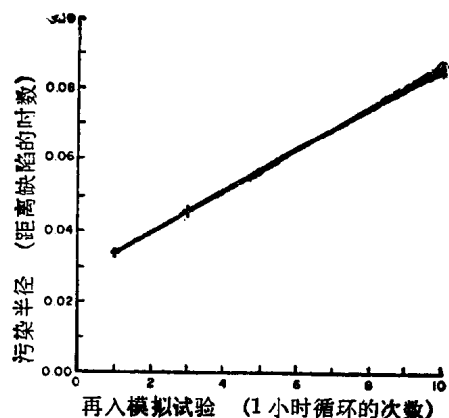


图 16 通过孔的污染半径和再入模拟试验的关系

“污染面”似乎是完全分离的,并且和显微硬度的急剧变化有关。这种污染面的半径范围与试验循环次数的关系曲线图表示在图 16。

炉内和炬焰试验 如上面所指出的那样,看来等温氧化试验或两种特定温度之间的快速循环试验,一般只有有限的意义和确实性。但是由于有关难熔金属涂层氧化保护性的大多数有用数据都属于这种类型,因此必须积蓄一定数量的这类数据。表 1 给出 Nb752 合金加涂 Si-20Cr-20Fe 熔烧硅化物涂层,在各种不同温度炉内试验的结果。虽然因为这些数据不能可靠地内插或外推,因而只具有有限的意义;但是在其有用的限度内,它们可以顺利地和铌的所有其它保护涂层作比较。

表 1 加涂 Si-20Cr-20Fe 涂层的 Nb752 合金的炉内氧化寿命

试 验 条 件	氧 化 寿 命 (小时)
1600°F (等温)	1300+ (6 个试样)
2000°F 至室温	560+ (14 个循环, 4 个试样)
2500°F 至室温: 高温 1 小时 室温 5 分钟	97 97
2600°F 至室温: 高温 1 小时 室温 5 分钟	33 44
2700°F 至室温: 高温 1 小时 室温 5 分钟	19 19
2800°F 至室温: 高温 1 小时 室温 5 分钟	15 14

+ 表示样品未破坏试验停止

温度更高的实验室试验通常是利用氧-乙炔炬焰作为热源。加涂熔烧硅化物涂层的铌合金都用这种方法作过试验,试验结果列在表 2。当温度达 3000°F 时, Si-20Cr-20Fe 涂层

表 2 铌合金加涂了熔烧硅化物涂层的氧-乙炔炬焰氧化试验

基 体 合 金	涂 层 成 份	温 度 (°F)*	时 间 (小时)	循 环 数	记 事
D43	Si-20Cr-5Ti	3000	1.0	4	没有破坏
D43	Si-20Cr-5Ti	3100	1.5	6	没有破坏
D43	Si-20Cr-5Ti	3200	0.1	1	烧穿
Nb752	Si-20Cr-20Fe	2900	1.25	5	烧穿
Nb752	Si-20Cr-20Fe	2950	1.00	4	烧穿
Nb752	Si-20Cr-20Fe	3000	0.50	2	烧穿

* 真实的亮度温度

有半小时或半小时以上的使用寿命。在这种极高温范围内, Si-20Cr-5Ti 涂层似乎应具有更高的保护性,但是这个系统的全面保护性没有测量到 Si-20Cr-20Fe 测量过的较低温度那部分的保护性。

等离子弧试验 Nb752 合金制成的三种前缘型试样加涂了 Si-20Cr-20Fe 配方,在 Space General 公司作了等离子弧试验。在三种试验中金属表面温度分别是 2600°、2700° 和 2800°F,连续试验 4 个 15 分钟循环或者试验到破坏为止。试验后试样的照片都表示在图 17。2800°F 试验的试样在第 4 个循环的 9 分钟之后,发生氧化破坏。其它的都没有破坏。引用的温度是亮度温度,因此讲是保守的。

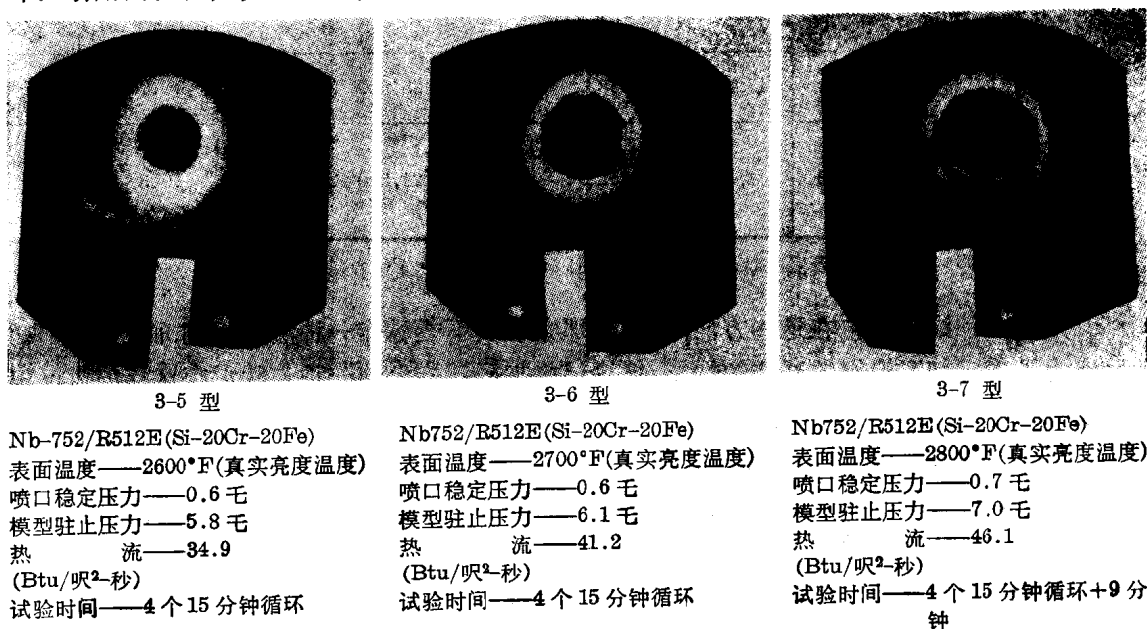


图 17 等离子试验后的,加除了 Si-20Cr-20Fe 涂层的 Nb752 前缘试样

机械性能 预料难熔金属的使用,大多数情况是根据这些材料的高温机械性能。因此保持这些希望的性能是涂层的主要作用之一。加涂了涂层和未加涂层的 D43 合金板材的拉伸试验,已证明涂层对在室温和 2500°F 高温拉伸试验的合金的极限拉伸应力、屈伏应力和延伸率只有很少的影响(表 3*) 这些试验揭示了室温强度有小的减少,但并不明显,这可以认为是由于涂层减少了横截面的原故。高温时发现涂层对强度有贡献。加涂层的试样发现延伸率都降低,但是残余延伸率决不少于 14%,并认为这样的延伸率是足够高的。

实 用 性

涂层工艺实用性的估计通常认为是关于在实际情况中,涂层工艺对实际部件的适用性以及经济性的考虑。当然,适用性是一个广泛的术语,并且有不同的解释。我们认为在确定一种涂层工艺适用性的性能种类中,应包含这样一些特性,如对不完全清洁表面的润湿能力,使工艺按大尺寸部件成比例扩大的能力,加涂和保护精细表面、孔和薄板边缘的能力。

* 译者摘自同一作者发表在 The SAE Journal, Vol. 75, No. 10, p.52(1967); 一文中的表 II。

表 3 D43 板材加涂 0.0185 吋的熔烧硅化物涂层和不加涂层的拉伸性能

处 理	室 温 试 验				2500°F 试验			
	极限拉伸 强度 磅/吋 ²	0.2% 屈伏 极限强度 磅/吋 ²	一时计算 长度内的 延伸率%	断面收缩 率 %	极限拉伸 强度 磅/吋 ²	0.2% 屈伏 极限强度 磅/吋 ²	一时计算 长度内的 延伸率%	断面收缩 率 %
未加涂层的原始状态	75,800	45,300	21.1	28.0	17,800	10,400	47.8	56.0
未加涂 2500°F 真空中处理 1 小时	73,600	48,000	24.4	29.8	17,500	11,200	51.5	55.4
未加涂层 2500°F 真空中“氧化”热处理 9 小时	72,000	49,000	23.4	31.9	17,400	10,400	39.0	51.3
加涂 Si-20Cr-5Ti 原始涂层	62,000	45,800	18.8	20.9	23,000	12,700	14.7	21.7
加涂 Si-20Cr-5Ti 涂层在 1 个大气压空气中 2500°F 氧化了 8 小时	54,300	44,400	16.2	20.5	21,500	12,700	19.3	22.1

注：以 0.005 吋/时·分的应变速率通过屈伏点，然后以 0.050 吋/时·分到断裂。

如果一种涂层工艺在这些方面不合格，那它确实不能称作一种实用工艺，而仅能作为实验室为了确定加了涂层的试样的性能，把涂层施加到试样上的一种步骤。在这样的情况中，应该认为性能数据只适用于加了涂层的试样。

另一方面，能够证明一种涂层工艺的适用性能，就是涂层能够以加涂到实验室试样上那样同样均匀的方式加涂到实际的、复杂的大部件上；因而能合理地假定，用试样得到的性能数据也适用于实际部件。

润湿性和流动性 这里所使用的润湿性一辞的含义，是指熔烧料浆和要加涂层的部件表面的反应能力，和这种性能受表面情况（如清洁性、表面氧化、溶解的氧、或表面处理的方法等）影响到什么程度？

要使一种复杂结构表面地百分之百完全清洁、不被沾污或者用某种简单可行的方法来处理已经是不实际的或不可能。例如，两块薄板金属件被点焊在一起，如果连接很牢固的话，所形成的精细表面用喷砂方法或者用酸洗方法都不容易弄清洁。直接靠近点焊处的精细表面上也可能稍微沾污以及氧化，而且用高温真空退火处理要清除溶解的氧，显然是困难的。

加涂了熔烧硅化物涂层并作了润湿性评价的各种不同表面情况如下：

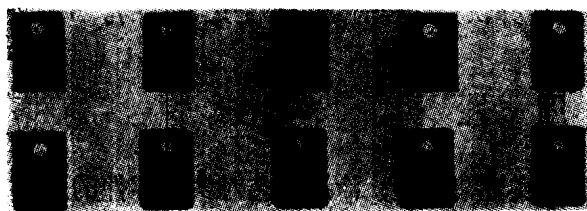


图 18 表面情况对熔烧硅化物润湿性的影响

上排：从左到右未加涂层的样品：脱过脂的、喷过砂的，酸洗过的，滚动磨光过的，氧化过的。
下排：同样的样品、加涂硅化物涂层之后。

- 脱脂处理过的原材料
- 喷砂处理过的 (40 磅/吋²-铁砂)
- 酸洗过的 (相等的份量 HNO₃-HF-H₂O 2 分钟)
- 滚动磨光并脱脂处理
- 800°F 过的予氧化一小时的

加涂层之前和加涂层之后的润湿性试样的照片表示在图 18。这些涂层的缓慢循环氧化验表明，不论是加涂在处理得很清洁的表面上，或加涂在不干净的、受过污染的或氧化过的表面上，结果涂层在保护性方面

都相等。润湿性试样的截面显微检查后,没有发现不完整的涂层组织的证据,以及缺乏粘结或任何其它异常情况。

图 19 说明了熔烧硅化物涂层流动,润湿以及保护料浆不能直接加涂的地方或保护偶然弄掉料浆的地方的能力。这种照片表示加涂料时作了各种各样的遮盖的许多试样,以及一组类似的作了同样遮盖、料浆经过熔烧后的试样。涂层似乎已完全润湿这些被遮去了的地方。图 20 所示通过遮去地方的显微照片,证明遮去的地方都完全涂覆了涂层。一面加了涂

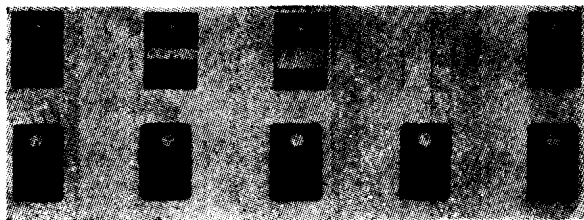


图 19 熔烧硅化物涂层的流动性和润湿性

上排: 喷涂涂层样品(从左到右)全部加涂的,遮盖一条 1/8 吋宽的区域不加涂料,遮盖一条 1/4 吋宽的区域不加涂料,只有一面加涂涂料,遮盖棱边不涂涂料。
下排: 表示真空熔烧后的相同样品。

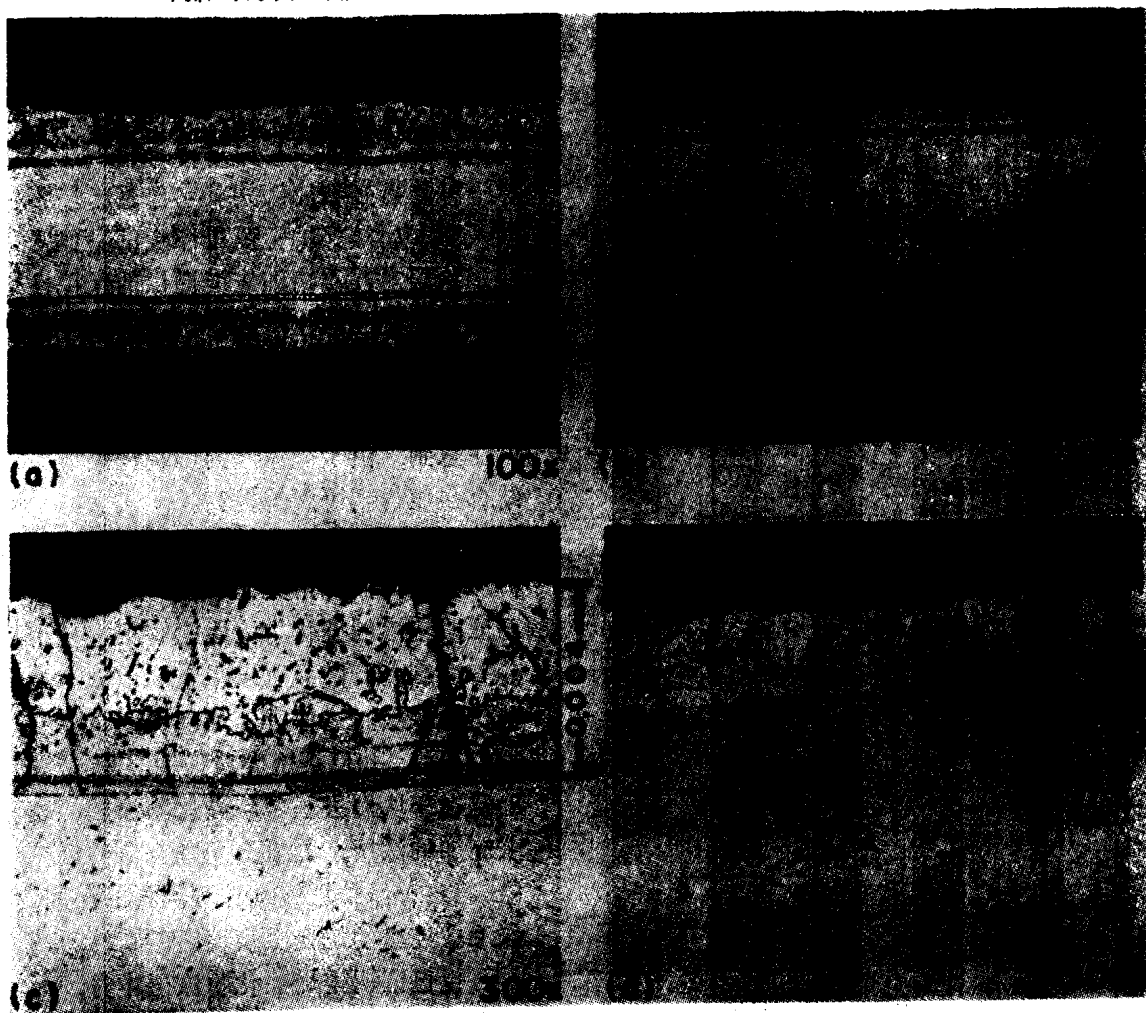


图 20 流动性试样的显微结构

(a)、(c) 全部加了涂层; (b)、(d) 仅在底面加了涂层

层的样品,在这一面上涂层厚度仅仅稍微比另一面的涂层较厚一些。熔烧硅化物流淌到并润湿没有覆盖料浆的地方的这种能力与包渗工艺大不相同,在包渗工艺中,如果要得到足够的涂层厚度,涂层材料实际上必须接触全部要加涂层的表面。

精细表面的连接 由两块 $1/2$ 吋 $\times 1/2$ 吋 $\times 0.010$ 吋厚的 D43 试样,重迭 $1/4$ 吋并用简单的点焊连接组成 10 个点焊搭接试样,加涂了 Si-20Cr-20Fe 熔烧硅化物涂层。涂层

用喷涂法加涂,未设法使料浆渗透到接合处。加涂了涂层的连接件都在真空中 2580°F 烧成一小时。

试样都在再入模拟装置上作了试验,采用图 10 所示内表面剖面和 2500°F 的峰值温度。试验 285 次循环之后取下两个样品,332 次循环之后再取下两个样品,而留下的六个样品试验了 500 次循环。10 个试样中任何一个都没有破坏的迹象。

未加涂层的、加了涂层的和作过再入模拟试验情况的连接样品的显微照片都表示在图 21。显然值得注意的是极牢固的连接已被熔烧硅化物涂层渗入得很好。这样一种连接是否能够用其它任何涂层工艺渗入和(或者)保护是值得怀疑的。

涂层对连接精细表面提供的保护性也是完全明显的。注意到涂层已形成一条光滑的带子,并且当试验时在带子的地方薄板没有分离的倾向,这是有意义的。也应该注意到,由于受涂层的影响钎焊连接的结合强度得到可观的提高。

可重新制造性和可修补性 在剥落和再加涂层方面,用大量的原始钎合金板已证明包渗的硅化物涂层能够很容易用喷砂方法剥去,随后可以很容易地加涂熔烧硅化物涂层。这样重新加涂层的板显然保护得很好,并已被试验所证明。但是没有确定在一块剥去了包渗硅化物涂层的表面上施加的涂层,是否会呈现充分的保护性能;而这种保护性能是这种同样的涂层,当加涂在纯净的钎合金表面时的特性。

也已证明熔烧硅化物涂层本身,无论是在原始加涂情况,或者在高温长期使用寿命之后,都能类似地剥去。并在重新加

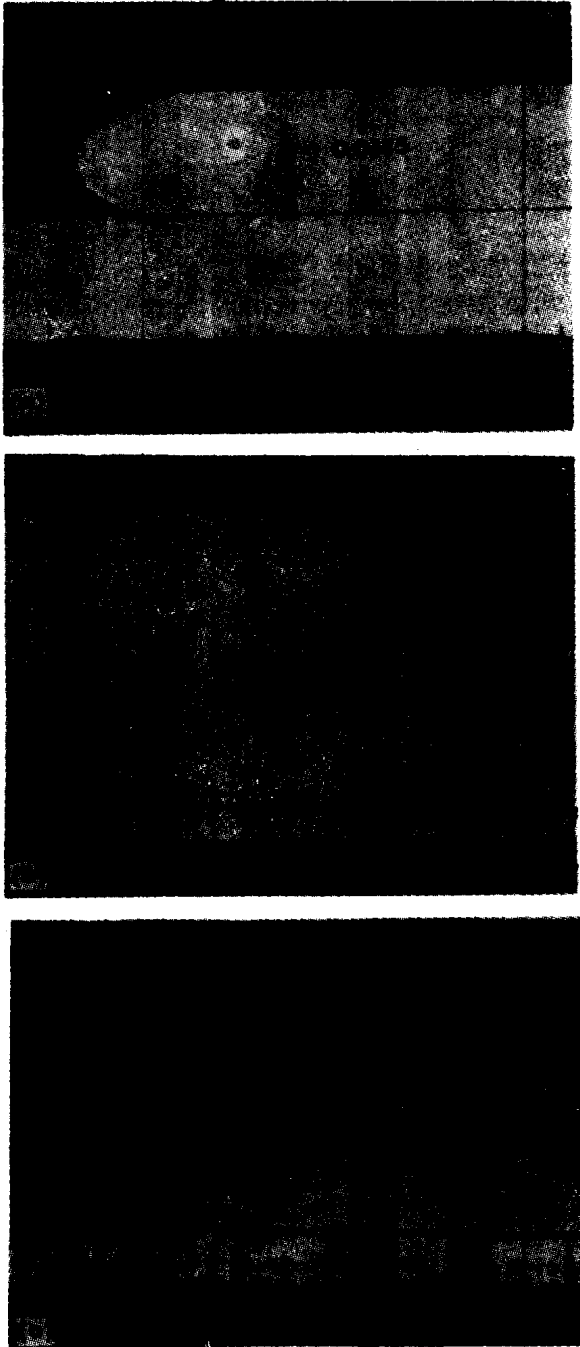


图 21 连接试样的显微照片

(a) 未加涂层的, (b) 加涂了涂层的, (c) 加涂了涂层并作了 500 次循环再入模拟试验的

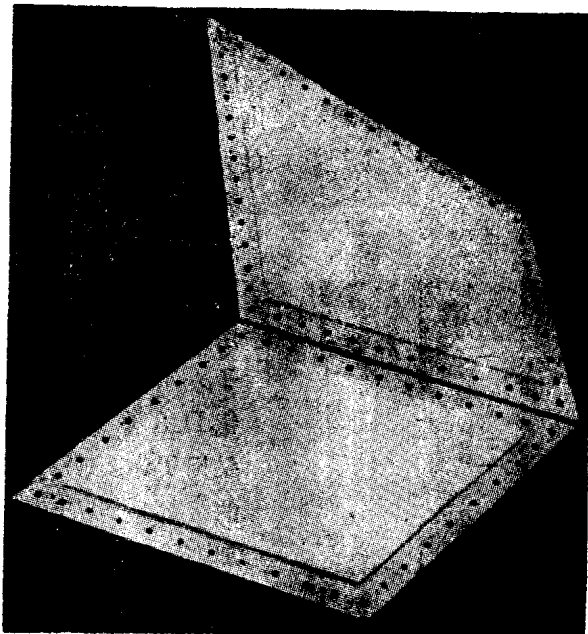


图 22 由 Martin 公司制造的, 熔烧硅化物涂层之后的钎焊铝合金蜂窝板

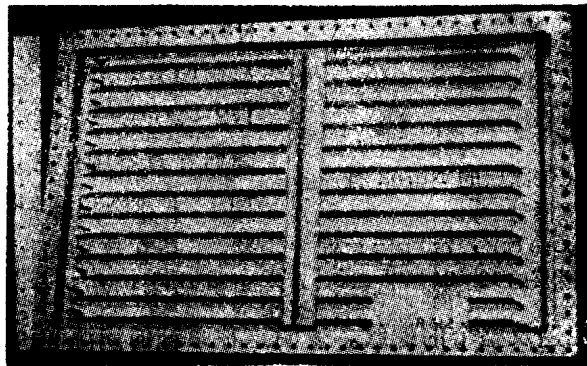


图 23 由 Grumman 制造的, 加涂了熔烧硅化物涂层的铝合金板

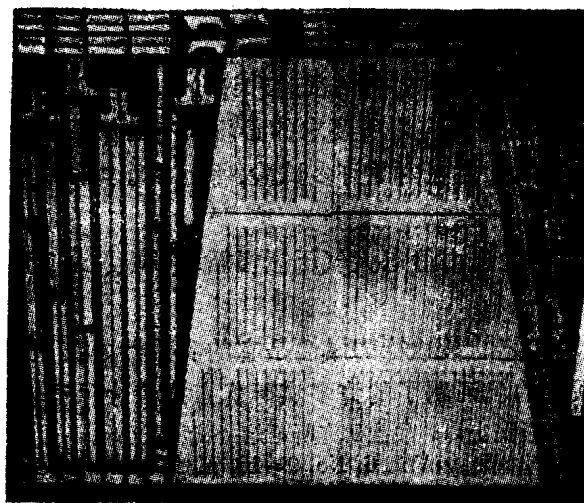


图 24 由 Lockheed 制造的, 加涂了熔烧硅化物涂层、
整体强化的钎合金板