

УДК 666.762

Б69

Рецензент

доктор химических наук, профессор *А.Г. Ракоц*

**Блинков И.В., Челноков В.С.**

Б24

Покрытия и поверхностное модифицирование материалов: Критерии выбора покрытий, их свойства: Учеб. Пособие. – М.: МИСиС, 2003. – 76 с.

В пособии рассмотрены теоретические вопросы использования критериального подхода для определения работоспособности защитных высокотемпературных покрытий. Рассматриваются методики определения механических, физических и технологических свойств материалов с защитными покрытиями, значения которых в полной мере могут свидетельствовать о повышении рабочих характеристик материалов, имеющих защитное покрытие, при испытании их в условиях, наиболее близких к эксплуатационным.

Предназначено для студентов специальностей 070800, 070900, 110800.

© Московский государственный институт  
стали и сплавов (Технологический  
университет) (МИСиС), 2003

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение. Критерии выбора защитных высокотемпературных покрытий.....	5
1. Анализ физико-химических явлений на границах раздела «среда – покрытие – основной материал».....	6
1.1. Перераспределение компонентов системы «среда – покрытие – основной материал».....	6
1.2. Покрытия для защиты от окисления.....	9
1.3. Покрытия для защиты от азотирования.....	11
1.4. Покрытия для защиты от наводороживания.....	11
1.5. Покрытия для защиты от металлических расплавов.....	12
2. Прочностная совместимость покрытия с материалом основы.....	13
2.1. Влияние типа структуры переходного слоя «покрытие – основа» на межфазную прочность.....	13
2.2. Напряженное состояние в системе «покрытие – основной материал». Причины возникновения остаточных напряжений при нанесении покрытий.....	15
2.3. Методы определения остаточных напряжений в основном материале и покрытии.....	24
3. Исследование свойств материалов с покрытием.....	27
3.1. Прочность соединения покрытия с материалом основы.....	27
3.1.1. Природа сил связи покрытия с основой.....	27
3.1.2. Оценка прочности соединения методом штифта.....	28
3.1.3. Метод сдвига.....	34
3.1.4. Метод склеивания (клеевой метод).....	35
3.1.5. Склерометрической метод (метод скрайбирования).....	37
3.1.6. Метод вдавливания.....	39
3.2. Определение механических свойств материалов с покрытием.....	39
3.2.1. Определение прочности при испытании на растяжение.....	39
3.2.2. Определение твердости покрытий и материалов с покрытием.....	43
3.2.3. Оценка усталостной прочности материалов с покрытием.....	46
3.2.4. Определение контактной выносливости (усталости).....	50
3.3. Технологические и физические характеристики покрытий.....	53
3.3.1. Пористость и проницаемость покрытий. Способы их определения.....	53

3.3.2. Измерение и контроль толщины покрытий .....	58
3.3.3. Определение электрофизических свойств покрытий .....	60
3.3.4. Измерение термического коэффициента линейного расширения покрытия .....	61
3.3.5. Определение теплопроводности покрытий .....	62
3.3.6. Износостойкость покрытий и способы оценки величины износа .....	64
3.3.7. Изнашивание при фреттинг-коррозии и ударно- абразивном воздействии. Гидроабразивное и газоабразивное изнашивание .....	70
3.3.8. Испытание материалов с покрытием на жаростойкость ...	74
Библиографический список .....	75

## **ВВЕДЕНИЕ. КРИТЕРИИ ВЫБОРА ЗАЩИТНЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ**

В настоящее время отсутствуют универсальные критерии, позволяющие выбирать оптимальный состав покрытия и методы его формирования для работы в той или иной среде, в тех или иных эксплуатационных условиях, оценивать долговечность покрытия. Это связано с тем, что свойства покрытия зависят от многих параметров, определяемых способом их получения, а также от температуры, времени и среды их эксплуатации. Трудно оценить влияние рабочей среды на свойства материалов с покрытиями. Достижение положительных эффектов применения покрытия зависит от его параметров: толщины, типа сформированной структуры, характера распределения концентрации элементов покрытия и др.

Вместе с тем можно сформулировать определенные представления, которыми следует руководствоваться при выборе оптимального состава покрытия и способа его нанесения.

1. При оценке высокотемпературной работоспособности в агрессивных средах материалов с покрытиями необходимо учитывать возможные физико-химические процессы на границах раздела и в объеме фаз системы «внешняя среда – покрытие – основной материал». Для этого необходимо покрытие и защищаемый материал рассматривать как единое целое и проанализировать термодинамическую стабильность материала покрытия на внутренней границе (покрытие – основной материал) и на внешней границе (агрессивная среда – покрытие).

2. Выбор покрытия должен осуществляться, исходя из требования прочностной совместимости его с материалом основы.

3. Определяющим фактором правильности выбора состава покрытия и способа его формирования являются экспериментальные данные по эксплуатационным характеристикам материалов с покрытием. Для их изучения необходимо смоделировать условия эксплуатации и провести соответствующие исследования.

# 1. АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ НА ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА «СРЕДА – ПОКРЫТИЕ – ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ»

## 1.1. Перераспределение компонентов системы «среда – покрытие – основной материал»

При высокотемпературной эксплуатации изделий с покрытиями в агрессивных средах в системе «среда – покрытие – основной материал» возникают потоки элементов покрытия, которые направлены с обеих его границ:

1 – с наружной границы (среда – покрытие), что выражается в уносе элементов покрытия во внешнюю среду или в расходовании их на реакцию с компонентами среды;

2 – с внутренней границы (покрытие – основной материал) в результате диффузии в объем основного материала.

Наиболее неблагоприятным условием эксплуатации является одновременное наличие обоих потоков. Возникновение и направление потоков может быть оценено с помощью термодинамического анализа, а интенсивность – путем исследования кинетики процесса. Во всех случаях повышение работоспособности конструкционных материалов с покрытиями должно заключаться в устранении или уменьшении агрессивных потоков. Полное устранение потока на внешней границе возможно только путем создания покрытия, которое не адсорбирует компоненты внешней среды с образованием химических связей, избежать же переноса элементов покрытия с внутренней границы практически невозможно.

Перераспределение элементов покрытия на внутренней границе при эксплуатации происходит в результате диффузионных процессов. Время, в течение которого концентрация основного элемента покрытия, обеспечивающего положительный защитный эффект, уменьшается до  $C_{кр}$ , характеризует его долговечность.

При оценке долговечности покрытия необходимо решить уравнение

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.1)$$

где  $C$  – концентрация основного компонента покрытия;

$t$  – время;

$D$  – коэффициент диффузии;

$x$  – координата.

При определенных начальных и граничных условиях  $c(x, t = 0) = \varphi(x)$ , которые задают начальное распределение элемента покрытия, решение уравнения диффузии можно записать в виде

$$c(x, t) = \int_0^{\infty} G(x, \xi, t) \varphi(\xi) d\xi, \quad (1.2)$$

где  $G(x, \xi, t)$  – функция Грина соответствующей краевой задачи.

Возможные случаи изменения концентрации компонентов в покрытии в зависимости от начального распределения температуры эксплуатации и среды показаны на рис. 1.1.

Схемы, представленные на рис. 1.1, могут быть приняты как модельные для составления уравнений, описывающих кинетику диффузионных процессов в системе «агрессивная среда – покрытие – основной материал» при эксплуатации покрытия в высокотемпературных условиях.

Схемы I (рис. 1.1, а, в) и II (рис. 1.1, а, в) описывают расход материала покрытия, представленного твердым раствором, на «рассасывание» в материал подложки и реакцию взаимодействия с элементами среды (например, окисление) на границе  $\xi$  или на внешней границе. Схемы группы III характерны для случаев, когда покрытие сформировано в виде соединения и твердого раствора или твердых растворов в одно- и двухфазной области.

Схема III (рис. 1.1, а) показывает, что в общем случае возможно в начале эксплуатации увеличение толщины слоя покрытия в результате нестехиометричности состава соединения до момента уравнивания концентрации в фазе. После этого происходит уменьшение толщины зоны 1 (схема III, рис. 1.1, б) в результате распада соединения в твердый раствор, протяженность которого увеличивается (зона 2). На схеме III (рис. 1.1, в) процесс аналогичен, но уменьшение толщины зоны 1 происходит также в результате уноса вещества в среду, т.е. границы  $\xi_1$  и  $\xi_2$  сближаются (распад в твердый раствор с обеих сторон границы раздела). На схеме, III (рис. 1.1, г) видно, что сближение границ происходит в результате распада соединения на границе  $\xi_2$  и реакции на границе  $\xi_1$  (например, окисление соединения). Эксперименты по установлению механизма процесса «рассасывания» покрытия, состоящего из соединений и твердого раствора, показали, что в ряде случаев (алитирование, силицирование) распад соединений происходит в поверхностных слоях покрытия, т.е. на границе ( $x = 0$ ), и уменьшение толщины покрытия (схема III, рис. 1.1, б) происходит не в результате перемещения  $\xi$ , а в результате приближения значения  $x$  к нулю.

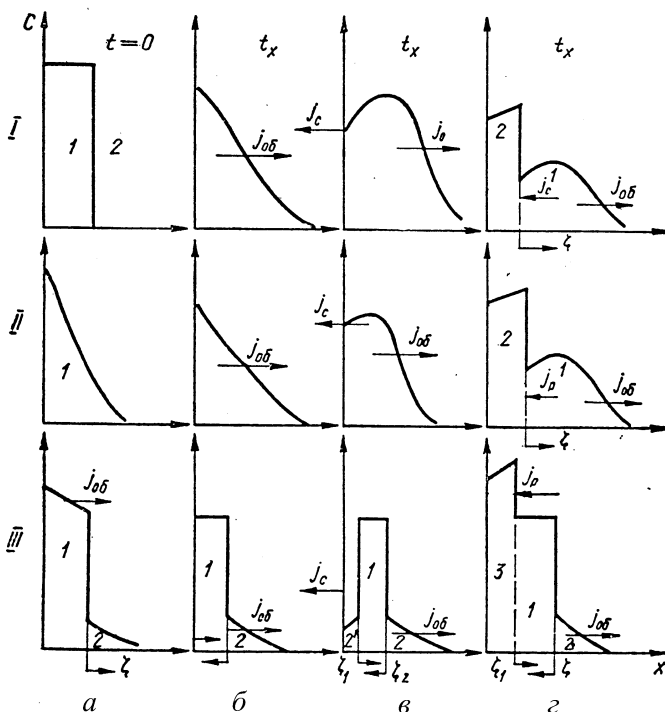


Рис. 1.1. Схема распределения концентрации компонента покрытия в исходном состоянии и в процессе эксплуатации ( $t_x$ ):  
 I – плакированный слой; II – твердый раствор в однофазной области;  
 III – соединение или твердый раствор в двухфазной области;  
 а – исходное состояние; б – при потоке в объем материала подложки ( $j_{об}$ ); в – при потоке в объем ( $j_{об}$ ) и среду ( $j_c$ ); г – при потоке в объем и зону реакции взаимодействия со средой ( $j_p$ )

Одним из основных критериев, характеризующих защитные свойства покрытия, является их стойкость в агрессивных средах. При выборе состава покрытия для защиты от воздействия агрессивной среды можно использовать метод термодинамической (т/д) оценки. Он заключается в сопоставлении т/д-характеристик образования соединений и растворов, при определенном сочетании среды и материалов покрытия и основы в диапазоне рабочих температур и давлений.

Однако защитные свойства покрытия нельзя установить только на основании т/д-характеристик. Во многих реальных системах образование заданной толщины соединений определяется скоростью реакции на границе фаз и диффузионными процессами. Сродство материала покрытия к компонентам окружающей среды определяет только воз-