

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«МИСИС» (НИТУ МИСИС)

На правах рукописи

Фатыхова (Антонюк) Мария Николаевна

РАЗРАБОТКА ТВЕРДЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ
ПОКРЫТИЙ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ИЗДЕЛИЙ ОТ
ТРИБОКОРРОЗИОННОГО, АБРАЗИВНОГО РАЗРУШЕНИЯ И ОБЛЕДЕНЕНИЯ

2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор кафедры ПМиФП
Штанский Д.В.

Москва 2023

Оглавление	
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. Аналитический обзор литературы	12
1.1. Виды разрушающих воздействий в морской воде	12
1.1.1. Коррозионное воздействие	12
1.1.2. Механическое воздействие	13
1.1.3. Микробиологическая коррозия	15
1.1.4. Кавитационная эрозия	16
1.1.5. Обледенение	17
1.2. Материалы для деталей морской инфраструктуры	17
1.3. Методы защиты сталей и сплавов	19
1.3.1. Защита от износа	19
1.3.2. Защита от коррозии	20
1.3.3. Защита от биообрастания	22
1.3.4. Защита от обледенения	23
1.4. Методы нанесения покрытий	24
1.4.1. Физическое и химическое осаждение покрытий	24
1.4.2. Плазменное нанесение покрытий	25
1.4.3. Высокоскоростное газопламенное напыление	25
1.4.4. Лазерная наплавка	26
1.4.5. Гальваническое осаждение	27
1.4.6. Электроискровое легирование	28
1.5. Постановка задачи исследования	30
ГЛАВА 2. Материалы, оборудование и методика исследований	32
2.1. Исходные материалы	32
2.1.1. Материалы подложек и их подготовка	32
2.1.2. Электроды CoCrNi и CoCrNi-Cu	32
2.1.3. Электроды TaC–MoNi и TaC–ZrC–MoNi	32

2.1.4. Электроды TaC-CrMoNi, TaC-CrMoNi-Cu и TaC-CrMoNi-Ag.....	33
2.1.5. Электроды C-ПТФЭ	33
2.2. Нанесение покрытий	35
2.2.1. Покрытия FeCrNiCo-(Cu).....	36
2.2.2. Покрытия Ta(Zr)C-FeCrMoNi	36
2.2.3. Покрытия TaC-FeCrMoNi-(Ag/Cu).....	37
2.2.3. Покрытия C-Ti-ПТФЭ	37
2.3. Методики исследований покрытий	37
2.3.1. Растровая электронная микроскопия.....	37
2.3.2. Просвечивающая электронная микроскопия.....	38
2.3.3. Рентгенофазовый анализ	38
2.3.4. Рентгеновская фотоэлектронная и спектроскопия комбинационного рассеяния света	38
2.3.5. Электрохимические исследования	39
2.4. Исследование механических и трибокоррозионных свойств.....	40
2.4.1. Трибокоррозионные и абразивные исследования.....	40
2.4.2. Механические исследования	42
2.4.3. Циклические ударно-динамические испытания	42
2.4.4. Оптическая профилометрия	42
2.5. Биологические испытания.....	43
2.6. Измерение краевого угла смачивания, адгезии и кристаллизации капель воды	43
ГЛАВА 3. Разработка многокомпонентных покрытий в системе FeCrNiCo-(Cu)	46
3.1. Структура и состав электродов и покрытий.....	46
3.2. Электрохимические исследования	52
3.3. Трибокоррозионные исследования.....	54
3.4. Биологические исследования	56
3.5. Выводы.....	57
ГЛАВА 4. Покрытия на основе карбидов TaC и TaZrC в коррозионностойкой металлической матрице.....	59

4.1 Разработка покрытий в системах TaC-FeCrMoNi и TaZrC-FeCrMoNi	59
4.1.1. Структура и состав электродов и покрытий	59
4.1.2. Механические свойства	65
4.1.3. Трибокоррозионные исследования	65
4.1.4. Электрохимические исследования	70
4.1.5. Выводы.....	72
4.2. Разработка покрытий в системе TaC-FeCrMoNi-(Ag/Cu)	73
4.2.1. Структура и состав электродов и покрытий	73
4.2.2. Трибокоррозионные исследования	78
4.2.3. Электрохимические исследования	81
4.2.4. Ударно-динамические испытания.....	84
4.2.5. Натурные испытания деталей с покрытием TaC-FeCrMoNi	86
4.2.6. Биологические исследования.....	86
4.2.6. Выводы.....	87
ГЛАВА 5. Разработка гидрофобных покрытий с добавками полимера	89
5.1. Структура и состав покрытий.....	89
5.2. Трибокоррозионные исследования	95
5.3. Исследование краевого угла смачивания, адгезии и кристаллизации капель воды. 98	
5.4. Выводы	100
ВЫВОДЫ	101
Список использованных источников	104
ПРИЛОЖЕНИЯ	122
ПРИЛОЖЕНИЕ А. АКТЫ ИСПЫТАНИЙ ПОКРЫТИЙ	122
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. АКТЫ БИОЛОГИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ	123
ПРИЛОЖЕНИЕ В. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ	127
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. ПАТЕНТЫ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ	128

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- АФК – активные формы кислорода;
- ВЭС – высокоэнтропийные сплавы;
- ВЭП – высокоэнтропийные покрытия;
- ВК – время кристаллизации;
- ГЦК – гранецентрированная кубическая;
- ГПУ – гексагональная плотноупакованная;
- КУС – краевой угол смачивания;
- КТ – коэффициент трения;
- МИК – микробиологическая коррозия;
- ОЦК – объемно-центрированная кубическая;
- ОГ – оксид графена;
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;
- ПТК – плотность тока коррозии;
- ПСК – потенциал свободной коррозии;
- ПК – потенциала коррозии;
- ПТФЭ – политетрафторэтилен;
- PVD – физическое осаждение покрытий;
- РФА – рентгеноструктурный фазовый анализ;
- РЭМ – растровая электронная микроскопия;
- РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
- R_a – среднее арифметическое отклонение профиля;
- CVD – химическое осаждение покрытий;
- ЭИЛ – электроискровое легирование;
- ЭХ – электрохимические;

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большое внимание уделяется освоению океана из-за его значительных размеров и богатых морских ресурсов в масштабах планеты. Морское оборудование играет жизненно важную роль во всевозрастающей эксплуатации морских ресурсов и используется в критически важных операциях, таких как швартовка, эксплуатация носовых портов, погрузочно-разгрузочные работы с помощью кранов и подъемных систем, натяжение стояка и компенсация подъема. Обычно, ключевые компоненты этих систем (подшипники скольжения, уплотнения, поршневые штоки цилиндров, цепи, шарниры, болты, валы, вертлюги и т.д.) подвержены синергетическому воздействию износа и коррозии в морской воде (трибокоррозии), что приводит к серьезному повреждению оборудования и большим ежегодным затратам на техническое обслуживание и ремонт. Помимо того, в состоянии покоя, происходит быстрое зарастание поверхностей твердых тел микроорганизмами. Их метаболическая активность изменяет физические или химические свойства металлических поверхностей, что может вызывать микробиологическое коррозионное воздействие. Также для Арктических регионов, где температура составляет $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$, а в некоторых регионах достигают $-43\text{ }^{\circ}\text{C}$, обледенение является еще одним фактором, увеличивающим износ деталей.

Таким образом, необходимость выбора или разработки новых материалов, обладающих комплексом свойств, таких как высокая износо- и коррозионная стойкость, стойкость к биообрастанию и обледенению, является актуальной задачей для развития морской и прибрежной инфраструктуры.

Актуальность работы

Актуальной задачей является защита изделий, работающих в условиях воздействия агрессивных сред, содержащих, в том числе, взвеси твердых абразивных частиц, от трибокоррозионного, абразивного и биологического воздействия. А также решение еще одной проблемы, связанной с защитой объектов морской и прибрежной инфраструктуры от обледенения.

Номенклатура таких изделий достаточно широка и включает инфраструктуру речного и морского флота, гидросооружения, оборудование нефте- и газодобывающей промышленности, химического производства, сантехническое оборудование и элементы городской среды. Трибокоррозионный износ является одной из основных причин выхода из строя деталей насосов перекачки морской воды, буровых установок, запорной арматуры, теплообменников и

др. Большую угрозу для объектов морской и прибрежной инфраструктуры представляет коррозионное воздействие и быстрое зарастание поверхностей твердых тел микроорганизмами в условиях соленой морской воды. Современная теория коррозионной защиты с использованием коррозионностойких сплавов основана на формировании оксидной пассивной пленки на поверхности, которая, в условиях постоянно прикладываемой нагрузки, будет постоянно изнашиваться. Поэтому для разработки защитных покрытий требуется проведение исследований, направленных на изучение кинетических особенностей формирования пассивационных слоев в процессе различных видов износа.

Актуальность работы подтверждена ее реализацией в рамках нескольких проектов:

1) Государственное задание Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 0718-2020-0034 (тема 3164024), 2020-2024.

2) Проект Российского научного фонда (РНФ) проект № 20-79-10104 по теме: «Разработка твердых гидрофобных покрытий, обладающих противообрастающим, антиледовым, и самозалечивающим эффектом, предназначенных для защиты объектов морской и прибрежной инфраструктуры от трибокоррозионного, абразивного и кавитационного износа» (тема № 8164305), 2020-2023.

3) Грант Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) проект № 20-08-01025 по теме: «Исследование процессов трибокоррозии, гидроабразивного и кавитационного износа функционально-градиентных покрытий для защиты сталей и титановых сплавов в морской воде», (тема 8164020), 2020 - 2023.

Цель диссертационной работы

Целью работы была разработка научных основ и технологических принципов создания композиционных и функционально-градиентных покрытий, обеспечивающих защиту металлических изделий от трибокоррозионного износа, биологического воздействия и обледенения при их использовании на объектах морской и прибрежной инфраструктуры.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1) Разработка новых составов электродных материалов для осаждения покрытий методом электроискрового легирования (ЭИЛ) в вакууме;

2) Осаждение композиционных и функционально-градиентных покрытий на поверхность титана и нержавеющей стали методом ЭИЛ;

3) Оптимизация технологических параметров технологии ЭИЛ в вакууме с использованием разработанных электродов;

4) Изучение структуры, состава и морфологии полученных покрытий методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии;

5) Определение твердости и стойкости покрытий к циклическим ударно-динамическим нагрузкам;

6) Исследование электрохимических свойств разработанных покрытий, как в стационарных условиях, так и в процессе трения в искусственной морской воде и абразивной суспензии. Анализ механизмов трения, износа, коррозии и трибокоррозии;

7) Изучение смачиваемости поверхности покрытий, кинетики кристаллизации капель воды и адгезии льда на охлаждаемой поверхности покрытий;

8) Изготовление экспериментальных образцов и их передача в Государственный научный центр прикладной микробиологии и биотехнологии (г. Оболенск) для определения антибактериальной активности в отношении штаммов бациллы цереус *B. cereus* F и *B. cereus* Arc30 и в ООО Предприятие «Сенсор».

Научная новизна

1) Высокая коррозионная стойкость (плотность тока коррозии $0,06 \text{ мкА/см}^2$) и отсутствие следов питтинговой коррозии покрытия FeCrNiCo в морской воде по сравнению с нержавеющей сталью 30X13 обеспечивались однофазной ГЦК структурой FeCrNiCo и высоким содержанием хрома (21-23 ат. %), который способствует образованию плотных оксидных слоев.

2) Комбинация высоких трибокоррозионных (приведенный износ $(4 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$, коэффициентом трения (0,2), потенциал коррозии во время трения в морской воде -63мВ) и бактерицидных свойств покрытия TaC-FeCrMoNi-Ag обеспечивалась композиционной структурой, состоящей из карбидов TaC в металлической матрице и наличием наночастиц серебра на поверхности, действующих как твердая смазка, и способствующих ускоренному образованию устойчивой пассивной пленки при трибокоррозионных испытаниях.

3) Установлены зависимости коррозионной стойкости от энергетических параметров осаждения покрытий Ta(Zr)C-FeCrMoNi. Увеличение энергии импульса, при нанесении покрытий приводит к увеличению содержания карбидов Ta(Zr)C, обладающих более отрицательными значениями потенциалов коррозии по отношению к металлической матрице и обеспечивающих ее катодную защиту.

4) Впервые методом электроискрового легирования в вакууме получены гидрофобные покрытия с полимерной составляющей, обладающие высокими

противообледенительными свойствами (краевой угол смачивания (130°), время замерзания капли (65 с), предельная нагрузка отрыва льда (0,38 МПа)) и трибокоррозионной стойкостью в морской воде, за счет формирования графитового слоя с добавками политетрафторэтилена, упрочнённого субмикронными частицами карбида титана.

Практическая значимость

1. В ООО Предприятие «Сенсор» проведены испытания по определению ресурса работы клиновой задвижки с покрытием TaC-FeCrMoNi на деталях затвора. Показано, что нанесение покрытия TaC-FeCrMoNi на запорный орган задвижки привело к повышению его ресурса работы на 70%.

2. В Федеральном бюджетном учреждении науки «Государственный научный центр прикладной микробиологии и биотехнологии» проведены биологические испытания покрытий FeCoCrNi(Cu) и TaC-FeCrMoNi-(Cu/Ag). Показано, что покрытия FeCoCrNi(Cu) обладали 100% и 99,9 % антибактериальным эффектом, соответственно, в отношении штаммов бациллы цереус *B. cereus* F и *B. cereus* Arc30. Покрытия TaC-FeCrMoNi и TaC-FeCrMoNi-Ag показали 99,99% антибактериальную активность в отношении штамма бациллы цереус *B. cereus* Arc30.

3. Разработана и зарегистрирована технологическая инструкция на процесс получения электродов на основе карбидов переходных металлов в металлической матрице для электроискровой обработки (ТИ 56-11301236-2022).

4. Разработан патент РФ №2797563 от 07 июня 2023 г. «Способ вакуумного нанесения слоистых покрытий комбинацией методов электроискрового легирования и катодно-дугового испарения и устройство для его осуществления (варианты)».

5. Разработан патент РФ №2797562 от 07 июня 2023 г. «Способ нанесения слоистых покрытий и устройство для его осуществления (варианты)».

Положения, выносимые на защиту

1. Установленные зависимости толщины, твердости и коррозионной стойкости покрытий Ta(Zr)C-FeCrMoNi, а также отношения Ta(Zr)C/ Σ Me и α -Fe/ γ -Fe в покрытиях от энергии режимов их осаждения.

2. Установленные зависимости изменения коэффициента трения, потенциалов коррозии и скорости пассивации в покрытиях FeCrNiCo-Cu и TaC-FeCrMoNi-(Ag/Cu) при трибокоррозионных испытаниях в искусственной морской воде.

3. Установленные зависимости морфологии и микроструктуры ЭИЛ покрытий от типа используемого электрода (графитовый или пористый графитовый с пропиткой ПТФЭ) и его полярности (катодная или анодная).

4. Установленные зависимости времени кристаллизации капли воды на охлажденной поверхности покрытия и прочности сцепления покрытий со льдом от краевого угла смачивания покрытия.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы докладывались на следующих конференциях:

- XXVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2020», г. Москва, 10 - 27 ноября 2020;
- VII Всероссийский молодежный научный форум «Open Science 2020», г. Гатчина, 18–20 ноября 2020;
- VIII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», г. Суздаль, 5-9 октября 2020;
- VII международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии», г. Москва, 23-26 марта 2021;
- 12-ый Международный симпозиум «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка», г. Минск, 7-9 апреля 2021;
- XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2021», г. Москва, 12-23 апреля 2021;
- Международная научная конференция Современные Материалы и Передовые Производственные Технологии (СМПТТ 2021), г. Санкт-Петербург, 21-23 сентября 2021;
- Девятая Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», г. Москва, 22-26 ноября 2021;
- VIII Всероссийский молодежный научный форум «Open Science 2021», г. Санкт-Петербург, 17-18 ноября 2021;
- VIII Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» г. Москва, 22-24 марта 2022;
- XIX конференция молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии», г. Санкт-Петербург, 28 – 29 июня 2022;
- VI Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении», г. Пермь, 10–14 октября 2022.

Публикации по теме диссертации:

По материалам диссертации имеется 17 публикаций, в том числе 5 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в Scopus и WoS, 12 тезисов докладов в сборниках трудов российских и международных конференций, 2 патента РФ.

1) Kuptsov K.A., **Antonyuk M.N. (Fatykhova M. N.)**, Bondarev A.V., Sheveyko A.N., Shtansky D.V. Electrosark deposition of wear and corrosion resistant Ta(Zr)C-(Fe,Mo,Ni) coatings to protect stainless steel from tribocorrosion in seawater // *Wear*, 486–487 (2021) 1-11, DOI: 10.1016/j.wear.2021.204094

2) **Antonyuk M.N. (Fatykhova M. N.)**, Kuptsov K.A., Sheveyko A.N., Shtansky D.V. Antibacterial TaC-(Fe,Cr,Mo,Ni)-(Ag/Cu) Composite Coatings with High Wear and Corrosion Resistance in Artificial Seawater // *Lubricants*, 10 (11) (2022) 320. DOI: [10.3390/lubricants10110320](https://doi.org/10.3390/lubricants10110320)

3) Kuptsov K.A., **Antonyuk M.N. (Fatykhova M. N.)**, Sheveyko A.N., Bondarev A.V., Ignatov S.G., Slukin P.V., Dwivedi P., Fraile A., Polcar T., Shtansky D.V. High-entropy Fe-Cr-Ni-Co-(Cu) coatings produced by vacuum electro-spark deposition for marine and coastal applications, *Surface and Coatings Technology* (2022) 129136. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2022.129136](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.129136)

4) Mukanov S.K., Loginov P.A., Fedotov A., Bychkova M.Ya, **Antonyuk M.N. (Fatykhova M. N.)**, Levashov E.A. The Effect of Copper on the Microstructure, Wear and Corrosion Resistance of CoCrCuFeNi High-Entropy Alloys Manufactured by Powder Metallurgy // *Materials* 16 (2023) 1178, DOI: [10.3390/ma16031178](https://doi.org/10.3390/ma16031178)

5) Kuptsov K.A., **Antonyuk M.N. (Fatykhova M. N.)**, Sheveyko A.N., Shtansky D.V. Hydrophobic, anti-ice, wear- and corrosion-resistant C-(Ti)-PTFE coatings on Ti obtained by electrosark deposition using PTFE-impregnated graphite electrode // *Surface and Coatings Technology* 465 (2023) 129621, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2023.129621

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка использованных источников и 4 приложений. Диссертация изложена на 129 страницах, включая 19 таблиц, 51 рисунка, список использованных источников из 190 наименований.

ГЛАВА 1. Аналитический обзор литературы

1.1. Виды разрушающих воздействий в морской воде

1.1.1. Коррозионное воздействие

Коррозия сталей и сплавов в морской воде является основной проблемой, связанной с долговечностью деталей и конструкций, которая приводит к большим экономическим потерям.

При взаимодействии части поверхности металла с окружающей средой наблюдается местная (локальная) коррозия, которая характеризуется разрушением отдельных участков поверхности металла. К такому виду коррозии относятся: язвенная, точечная (питтинговая) и межкристаллитная коррозия.

При взаимодействии всей поверхности металла с окружающей средой наблюдается общая (сплошная) коррозия. В свою очередь, общая коррозия бывает равномерной и неравномерной. При неравномерной коррозии вся поверхность металла покрыта продуктами коррозии, под которыми имеются более глубокие поражения - каверны. К этому же виду коррозии относится и структурно-избирательная коррозия, при которой один из компонентов сплава растворяется с большей скоростью, чем другой.

Морская коррозия является разновидностью электрохимической коррозии, которая обладает рядом особенностей, связанных со своеобразием коррозионной среды и условий протекания коррозионных процессов. Кроме судов и их конструктивных деталей, данному виду коррозии подвержены портовые сооружения, установки для добычи нефти из морского дна, береговые конструкции и сооружения, установки для получения питьевой воды из морской и др.

Агрессивное воздействие морской коррозии связано с высоким содержанием соли (до 3,5 - 4%) и низким удельным электрическим сопротивлением морской воды.

Морская вода имеет сложный химический состав, она содержит катионы (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} и многие другие) и анионы (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- и другие), а также диоксид углерода, растворенный кислород и взвешенные твердые частицы. Содержание доли ионов Cl^- в составе морской воды может достигать 50 %. Данные ионы приводят к депассивации металлов и сплавов. Помимо этого, агрессивные ионы Cl^- , взвешенные хлоридные соли и сульфаты присутствуют в морской атмосфере, которые также приводят к коррозионным разрушениям объектов инфраструктуры и конструкций в прибрежной зоне [1].

Помимо статической коррозии (щелевой, точечной коррозии и др.) некоторые конструктивные детали, такие как подшипники скольжения, уплотнения, поршневые штоки

цилиндров, цепи, шарниры, болты, валы, вертлюги подвержены динамическому коррозионному истиранию, которое приводит к разрушению пассивной пленки, тем самым ускоряя их разрушение. Обычно, такие детали при регулярном техническом обслуживании подвергаются замене после 5 лет использования [2].

1.1.2. Механическое воздействие

Износ – это постепенное удаление материала с поверхности трения одного тела при контакте с другим. На характер износа влияют свойства контактирующих материалов (твердость, шероховатость поверхностей, тип и величина приложенной нагрузки, рабочая скорость), а также факторы окружающей среды, такие как температура окружающей среды и рабочая среда (воздух, морская вода, щелочь, кислота). Как правило, износ поверхностей происходит по трем отдельным этапам: приработка, стационарный износ и сильное изнашивание, ведущее к концу срока службы изделий (рисунок 1).

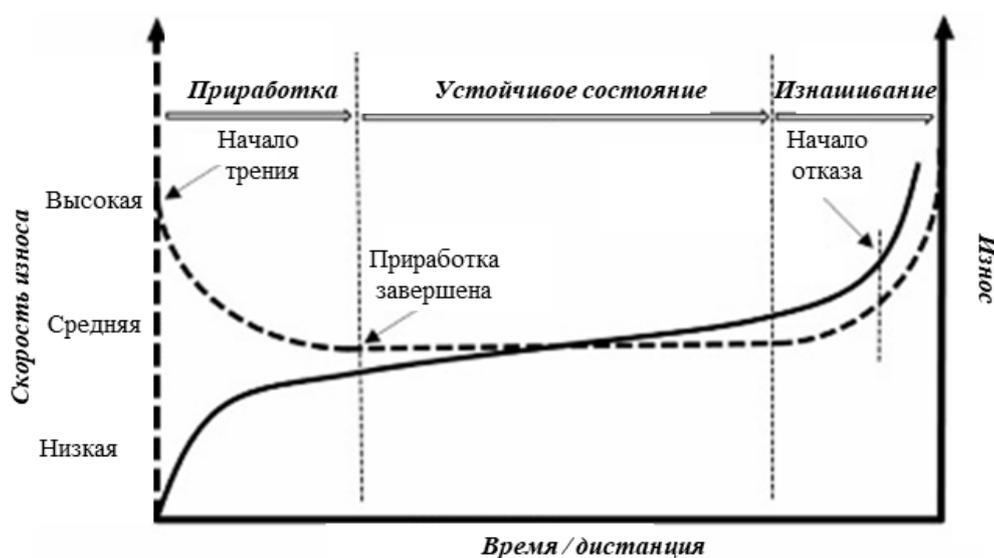


Рисунок 1 – Схема износа и скорости износа

На первом этапе трения, известного как приработка, происходит значительная пластическая деформация поверхности и высокая скорость износа, из-за сглаживания неровностей контактирующих поверхностей. На втором этапе пары трения выходят на установившийся режим, где скорость износа становится постоянной. На третьем этапе трибопары начинают изнашиваться сильнее, после чего выходят из строя [3].

Как правило, к основным причинам сбоев в работе деталей оборудования относятся четыре основных механизма изнашивания поверхностей: адгезионный, абразивный, коррозионный износ и усталостное растрескивание.

Адгезионный износ связан с относительно высокими напряжениями, возникающими при контакте двух поверхностей, вызывающих пластическую деформацию в зоне контакта. Такие пластические деформации способствуют схватыванию (холодному свариванию) поверхностей, а также переносу материала с одной поверхности на другую.

Абразивный износ (граничное смазывание) сопровождается царапанием и повреждением контактирующих поверхностей, часто из-за воздействия твердых абразивных частиц, образующихся либо в результате износа, либо попадающих из окружающей среды в виде загрязнения.

Поверхностная усталость охватывает комбинацию механизмов износа, действующих в поверхностных слоях изделий толщиной в несколько микрометров, вызванных касательными напряжениями сдвига на поверхности материала. Поверхностная усталость характеризуется образованием трещин вдоль границ зерен или плоскостей спайности, начинающихся с поверхности и непрерывно прогрессирующих на большую глубину за счет роста трещин.

Коррозионный износ обычно вызывается воздействием влаги или другой агрессивной жидкости или газа, которая вступает в химическую реакцию с поверхностями трения. Обычно это двухэтапный процесс, включающий сначала коррозионное воздействие на материал, а затем изнашивание корродированных поверхностей. Синергетическое воздействие износа и коррозии, известное как трибокоррозия, со значительно более высокой скоростью ускоряет процессы разрушения материалов, чем в статических или покоящихся условиях [4][5]. Трибокоррозионное воздействие приводит к необратимому разрушению поверхностей деталей и изделий пар трения, в результате одновременного физико-химического и механического взаимодействия. Износ материалов может происходить при различных условиях контакта: (рисунок 2).

1) При контакте двух- или трех поверхностей скольжения, движение которых относительно друг друга может быть однонаправленным как, например, в установке для испытания на износ по схеме "стержень на диске", или возвратно-поступательным.

2) Фреттинг — особый вид трибологического износа поверхности деталей, который возникает в результате возвратно-поступательных движений пар трения с небольшой амплитудой (несколько микрометров).

3) Трибокоррозионный износ также наблюдается при трении-качении, который характерен для шарикоподшипников.

4) Воздействие частиц может привести к комбинированному механическому и химическому воздействию на материал. Хорошо известным примером является эрозивная коррозия насосов и труб, по которым перекачивают шлам.

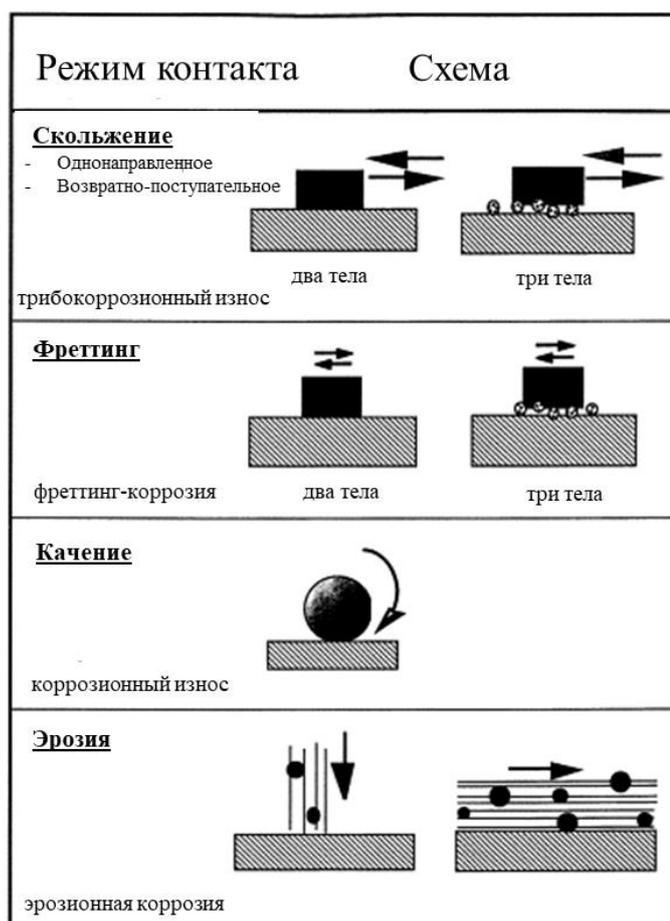


Рисунок 2 – Виды износа с одновременным механическим и химическим воздействием

1.1.3. Микробиологическая коррозия

Еще одним видом коррозии, приводящему к разрушению деталей и конструкций морского оборудования, является микробиологическая или биохимическая коррозия (МИК). Биохимическая коррозия в чистом виде встречается редко, поскольку в присутствии влаги протекает одновременно и электрохимическая коррозия. Данный вид коррозии происходит в результате взаимодействия бактерий и микроорганизмов с поверхностью металлических деталей. При этом металлическая поверхность может разрушаться как из-за того, что она служит питательной средой для микроорганизмов, так и под действием продуктов, образующихся в результате их жизнедеятельности [1].

В процессе жизнедеятельности и метаболической активности микроорганизмов происходит образование биопленки, которая состоит из бактериальных микроколоний.

Формирование и развитие этой биопленки происходит по следующим стадиям. Сначала на металлической поверхности происходит образование адсорбированной пленки, к поверхности которой мигрируют планктонные микроорганизмы. Затем планктонные микроорганизмы прикрепляются к активным центрам на поверхности материала и превращаются в «сидячие» микроорганизмы. Сидячие микроорганизмы растут и производят метаболиты, в результате чего происходит формирование устойчивой биопленки, приводящей к возникновению коррозии. Чем больше количество метаболитов и продуктов коррозии, тем устойчивей биопленка. Однако с течением времени устойчивость биопленок снижается, часть их отпадает, образуя гетерогенные биопленки [6].

В образовании МИК участвуют сульфатредуцирующие, железоокисляющие, железоредуцирующие и кислотообразующие бактерии, а также археи [7]. Основными бактериями, которые приводят к возникновению точечной коррозии на стальных поверхностях в морской воде являются сульфатредуцирующие бактерии [8][9]. Данный вид бактерий является анаэробами, то есть поддержание жизнедеятельности и рост бактерий идет за счет окисления органических соединений или водорода (H_2) сульфатом (или другими соединениями серы, такими как сульфит, тиосульфат или сера) до сульфидов (H_2S и HS^-), которые приводят к развитию анаэробной коррозии [10][11]. Это характерно для изделий из железа, титана и нержавеющей стали.

Повышенная концентрация сульфидов в морской воде повышает восприимчивость сталей к коррозии несколькими способами: вызывая катодное восстановление водорода (т.е. катодную деполяризацию) [12], изменяя локальный pH при окислении и иницируя питтинг [13], а также ослабление защитных свойств пассивной пленки.

1.1.4. Кавитационная эрозия

Кавитационная эрозия возникает в результате кавитации пузырьков, образовавшихся в области низкого давления и их схлопывание в области высокого давления. Схлопывание кавитационных пузырьков вблизи твердой поверхности приводит к генерации высокоскоростных микроструи жидкости (диаметром около 100 мкм и скоростью удара >300 м/с), ударных волн, а также высоких температур, достигающих нескольких тысяч градусов по Цельсию [14]. Под действием механотермической связи микроструктура поверхности материала претерпевает неизбежные физико-химические изменения, такие как фазовые превращения, окисления, деформацию, растрескивание и потерю массы [15][16], которые напрямую влияют на характеристики материалов.

1.1.5. Обледенение

Еще одним фактором, увеличивающим износ деталей, является обледенение, как за счет усиления коррозии, так и увеличения механической нагрузки. Помимо этого, обледенение морских судов, может привести к потере их остойчивости и, следовательно, поставить под угрозу безопасность экипажа. В результате обледенения возникают неисправности антенн связи, а также ограничение доступа к неиспользуемому оборудованию, такому как энергосистемы, спасательные устройства и пожарное оборудование. Разработка и создание новых гидрофобных поверхностей является актуальной задачей для арктических регионов, где средние температуры составляют $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$, а в некоторых регионах достигают $-43\text{ }^{\circ}\text{C}$ [17]. Помимо низких температур для данного региона характерна высокая влажность (свыше 95 %), которая также способствует формированию льда на конструкционных деталях и изделиях.

1.2. Материалы для деталей морской инфраструктуры

Нержавеющие стали являются одними из наиболее широко используемых сплавов в различных отраслях промышленности таких как ядерная, нефтехимическая и морская.

В нержавеющих сталях существует три основных типа микроструктуры: ферритная, аустенитная и мартенситная [18]. Эти микроструктуры можно получить, подобрав правильно химический состав стали. Нержавеющие стали можно разделить на несколько основных классов [19]: (1) ферритные нержавеющие стали, (2) аустенитные нержавеющие стали, (3) мартенситные нержавеющие стали, (4) и дуплексные нержавеющие стали.

Мартенситные нержавеющие стали обычно содержат 12–17 масс. % Cr, 0 – 4 масс. % Ni и 0,1 – 1,0 масс. % C ($C < 0,015$ масс. %), такие как 12X13, 30X13, 40X13, 14X17H2, 15X25T, 12X18H10T и др. Они нашли широкое применение в промышленности, работающей в агрессивных средах, за счет хорошей обрабатываемости и отличной коррозионной стойкости. Устойчивость нержавеющих сталей к коррозионному воздействию происходит за счет образования на поверхности стали пассивной пленки, которая обычно состоит из оксида хрома [20]. Однако большинство деталей нержавеющих сталей при эксплуатации в морской воде подвержены локальной коррозии в виде точечной и/или щелевой коррозии, а также трибокоррозии, поскольку пассивная пленка, образующаяся на поверхности стали зачастую неоднородна, либо разрушается во время трения [21].

Ухудшение коррозионных свойств таких сталей в морской воде связано с:

(1) Избыточным сдвигом потенциалов в положительную сторону, что приводит к перепассивации и щелевой коррозии;

(2) Увеличением скорости распространения щелевой коррозии, которая происходит за счет изменения параметров среды (рН) и активации восстановленного кислорода.

Качество пассивной пленки играет решающую роль в устойчивости нержавеющей стали к точечной коррозии. На состав пассивной пленки будут влиять факторы окружающей среды (приложенный потенциал, температура, рН и анионы в среде) и легирующие элементы в нержавеющей стали [22]. Основными легирующими элементами в нержавеющих сталях являются хром (Cr), молибден (Mo), никель (Ni) и марганец (Mn).

Пассивная пленка, образующаяся на поверхности стальных изделий, в основном состоит из хрома в его трехвалентном состоянии, образующего стабильный оксид Cr_2O_3 , демонстрирующий низкую скорость коррозии. Содержание Cr в нержавеющих сталях повышает коррозионную их стойкость и ограничивает возникновение питтинговой коррозии.

Молибден (Mo) является легирующим элементом, оказывающим благотворное влияние на стабилизацию пассивной пленки и сопротивление точечной коррозии нержавеющей сталей, особенно в присутствии ионов хлорида. Mo также ускоряет формирование пассивной пленки [23] и улучшить сопротивление депассивации [24].

Присутствие никеля (Ni) позволяет стабилизировать аустенитную структуру, а также улучшить ударную вязкость при низких температурах. Поскольку вероятность окисления никеля меньше, чем у других более активных металлических элементов образующих пассивную пленку, то на границе этой пленки может образовываться слой, богатый никелем, который приводит к снижению окисления железа [22].

Помимо нержавеющей сталей в качестве материалов для деталей, работающих в агрессивных средах используют титан и его сплавы, за счет высокой удельной прочности и отличной коррозионной стойкости (особенно к точечной и щелевой коррозии) [25]. Высокая коррозионная стойкость обеспечивается за счет наличия тонкой и плотной оксидной пленки титана, образующейся в присутствии кислорода. Однако использование титановых сплавов для деталей подверженных трению, сильно ограничено из-за низкой твердости и плохой износостойкости [26][27]. Также их использование ограничено в морских водах, где содержание сульфидов превышает норму (например, в портовых или прибрежных водах, загрязненных промышленными предприятиями), поскольку сульфиды взаимодействуют с пассивной пленкой титановых сплавов с образованием $TiOS$ и TiS_2 , что приводит к снижению импеданса пассивной пленки и как следствие ускорит коррозию [28].

Для увеличения срока службы стальных конструкций в морской среде используются различные методы защиты их поверхности, такие как ингибиторы коррозии [29], краски [30], анодная и катодная защита [31] и нанесение покрытий [32]. В настоящее время использование

покрытий становится все более популярным, поскольку они более надежны и в большей степени увеличивают срок службы материала.

1.3. Методы защиты сталей и сплавов

1.3.1. Защита от износа

Твердые и износостойкие покрытия на основе карбидов [33][34], нитридов [35][36] и боридов переходных металлов широко применяются в авиакосмической, морской, нефтегазовой, автомобильной, промышленности для защиты конструкционных материалов в условиях сильного износа и коррозии. Первоначально бинарные покрытия из переходных металлов группы IV, такие как TaN, TaC, TiN, TiC, CrN, ZrC и ZrN, использовались в качестве защитных покрытий первого поколения из-за их высокой твердости, износостойкости, стойкости к истиранию, окислению и коррозии [37][38][39]. Например, карбиды тантала (TaC), циркония (ZrC) и титана (TiC) обладают высокой твердостью (> 20 ГПа), модулем упругости (до 550 ГПа), износостойкостью и коррозионной стойкостью, отличной электро- и теплопроводностью, стойкостью к химическому воздействию и окислению. Также такие карбиды широко используются в качестве упрочняющей фазы композиционных материалов, с целью повышения их износостойкости [40][41][42][43].

Основным недостатком таких керамических покрытий является низкая трещиностойкость [44], что ограничивает их применение в качестве защитных покрытий. Во избежание хрупкого разрушения из-за образования трещин современные износостойкие покрытия должны обладать как высокой твердостью, так и ударной вязкостью.

Легирование таких покрытий, как TiN, TiC, TaN, TaC, CrN, ZrN и т.д. третьими элементами, обладающими растворимостью в основной фазе, способствует существенному улучшению свойств базовых покрытий (твердости, термической стабильности, стойкости к износу, коррозии и окислению), за счет деформации решетки из-за образования новых твердых растворов [45][46][47][48]. В качестве таких элементов используют металлические (Al, Cr, Mo, V, Ni, Zr, Nb, Hf) и/или неметаллические (Si, B) элементы.

Известно, что двойные карбиды, такие как (W, Ti)C, (Zr, Hf)C, (Ti, Zr)C и (Ti, Hf)C обладают более высокой твердостью по сравнению с их бинарными аналогами. Кроме того, свойства этих сплавов можно регулировать и менять путем изменения компонентов в системе, а также за счет условий термической обработки [49]. Например, Пандемо [50] обнаружил, что твердость двойного карбида (Ti,Hf)C составляет около 43 ГПа, а твердость TiC и HfC составляет 29 ГПа и 23 ГПа, соответственно. Аналогичная тенденция была обнаружена у

карбида (Ti,Zr)C [50]. Механические свойства покрытия в системе (Ti, Zr)C были исследованы в работе [51], данные покрытия получали методом магнетронного распыления с постоянным током. При увеличении содержания С от 0 до 2,4 ат.% и при сохранении постоянного соотношения Zr/Ti (21,7/78,2) твердость резко возрастала от 13 до 34 ГПа. В работах [52][53] было показано, что добавление Zr к Ti-C приводит к повышению коррозионной стойкости материалов, а также улучшает биосовместимость.

В работе [54] были получены двойные карбиды WC-TiC с различным содержанием TiC (от 1 до 15 мас. %), было обнаружено, что с увеличением содержания TiC в сплаве, происходило увеличение твердости (36 ГПа) за счет образования таких фаз, как TiC, $TiC_{0,981}/TiC_{1-x}$ и $TiWC_2 / (Ti,W)C$.

1.3.2. Защита от коррозии

Для повышения коррозионной стойкости сталей и сплавов, подверженных точечной коррозии в агрессивных условиях морской воды используют покрытия с высоким содержанием таких легирующих элементов, как хром (Cr), молибден (Mo). Добавление хрома (Cr) в покрытия повышает устойчивость к окислению, увеличивает коррозионную стойкость и подавляет питтинговую коррозию за счет образования на поверхности стабильного оксида Cr_2O_3 [55]. А также повышает твердость покрытий за счет образования твердых фаз. Молибден (Mo) способствует ускорению формирования пассивной пленки, а также делает ее более стабильной и повышает сопротивление питтингу [56][57]. Находясь в растворе, содержащем ионы хлора (Cl^-), Mo уменьшает адсорбцию этих ионов на пассивной пленке за счет образования оксида Mo^{+6} , который снижает проникновение ионов Cl^- .

Недавно был открыт новый тип сплавов - высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), химический состав которых аналогичен нержавеющей стали, однако данные сплавы обладают лучшими коррозионными свойствами [58].

ВЭС представляют собой тип однофазных металлических материалов, содержащих несколько основных элементов в равных или почти равных процентах (5–35 ат.%) и имеющих конфигурационную энтропию выше $1,5R$. Из-за высокой энтропии смешения ВЭС образуют неупорядоченные твердые растворы с гранцентрированной кубической (ГЦК), объемно-центрированной кубической (ОЦК) или гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структурой вместо сложных интерметаллидных соединений. ВЭС широко применяются из-за их превосходной структурной стабильности [59], улучшенных механических свойств [60][61][62][63] и коррозионной стойкости [64].

ВЭС в системе CoCrFeNi, вызывает большой интерес для повышения коррозионной стойкости в различных средах, поскольку данный сплав обладает низкой плотностью тока коррозии в хлоридных растворах за счет наличия только одной фазы - многокомпонентного твердого раствора и оксидной пленки богатой хромом [64]. Наличие Cr в составе покрытия способствует образованию оксидной пленки (Cr_2O_3), что приводит к снижению диффузии ионов и повышению их коррозионной стойкости. Такой эффект был продемонстрирован для хромсодержащего высокоэнтропийного покрытия AlCrNiCoFeCu, которое имело более высокую коррозионную стойкость в 3,5 мас.% растворе NaCl, чем покрытие AlNiCoFeCu [65].

В большинстве случаев введение в состав ВЭС Al приводит к снижению коррозионной стойкости и увеличению питтинговой коррозии, за счет образования ОЦК - фазы (с высоким содержанием Al-Ni и низким содержанием Cr), которая характеризуется менее стабильной пассивной пленкой [66][67]. С другой стороны, было показано, что добавление Al к CrFeCoNiCu повышает коррозионную стойкость. Например, ВЭС $Al_{0,8}CrFeCoNiCu$ продемонстрировал превосходные коррозионные характеристики [68]. Для дальнейшего улучшения коррозионных свойств ВЭС AlCoCrNiFeCu был добавлен оксид графена (ОГ). Коррозионная стойкость ВЭС-ОГ в растворе NaCl 3,5 мас. % была выше, чем у ВЭС без ОГ. Присутствие ОГ обеспечивает высокую однородность микроструктуры, что предотвращает локальную коррозию [69].

Сплавы CoCrFeNiTiMo демонстрируют высокий потенциал питтингового пробоа и низкую плотность тока коррозии как в 1 М растворе хлорида, так и в 0,5 М H_2SO_4 за счет образования оксида Mo на поверхности образцов [70][71]. Добавление Cu в ВЭС FeCoNiCr приводит к снижению коррозионной стойкости за счет образования междендритных областей, вызванных сегрегацией меди, вдоль которых происходит локальная и питтинговая коррозия [72]. Подобный эффект наблюдался в спеченных порошковых материалах CoCrFeNi и AlCoCrFeNi, полученных из частиц с медным покрытием [73].

Для ряда применений (хирургические инструменты, имплантаты) сплавы должны обладать антибактериальными свойствами или быть устойчивыми к микробиологической коррозии. Было показано, что многие ВЭС, легированные медью, превосходят традиционные антибактериальные нержавеющие стали. Например, покрытие $Co_{0,4}FeCr_{0,9}Cu_{0,3}$ продемонстрировало 99,97 и 99,96 % бактерицидный эффект в отношении штаммов *Escherichia coli* (*E. coli*) и *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), соответственно [74]. ВЭС не содержащий Co CrFeNiCuSi_x (x = 0,2, 0,3) проявлял выраженный антибактериальный эффект в отношении *E. coli* (~97 % при x = 0,2 и ~ 90 % при x = 0,3) [75].

ВЭС в системе CoCrFeNi-(Mn) известны своими превосходными механическими свойствами, такими как высокая пластичность и прочность при низкой, комнатной и

повышенной температур [76][77]. Однако твердость таких сплавов по сравнению с закаленными конструкционными сталями низкая, что приводит к быстрому износу в условиях нагружения [78]. Твердость ВЭС повышали легированием нанотрубками [79], ОГ [80], карбидными [81][82] и оксидными [83] частицами, а также многофазной керамикой $TiN-Al_2O_3-Cr_2V$. [84], что приводит к образованию различных металломатричных композитов.

Важно отметить, что при разработке новых ВЭС необходимо тщательно контролировать содержание дополнительных легирующих элементов, таких как Al, Cu, Mo и/или V. При их избытке происходит сегрегация элементов и образование неоднородной пассивной пленки, что может привести к гальванической коррозии или локальному разрушению пассивной пленки [85].

1.3.3. Защита от биообрастания

Несмотря на многочисленные исследования, направленные на разработку материалов защищающих и препятствующих биообрастанию и образованию биопленок на поверхностях работающих в морской среде остается проблемой [86]. На данный момент большинство методов борьбы с биообрастанием основаны на высвобождении биоцидных соединений, на физико-химических методах модификации поверхности деталей или физическом удалении микроорганизмов [87]. Под физическим удалением понимается устранение обрастающих организмов на поверхностях механическим, тепловым или ультрафиолетовым воздействием. Однако методы физического удаления обычно сложны и трудоемки [88]. В свою очередь использование противообрастающих покрытий является более эффективным способом решения проблем биологического обрастания. Такие покрытия защищают поверхность изделий, проявляя устойчивость к адгезии биообрастания или проявляя биоцидную активность [89]. В качестве материалов для защиты поверхностей используют биоциды [90], антибиотики [91], необрастающие полимеры [92], органогели [93], наночастицы серебра и тяжелых металлов [94] и их оксидов. Многие из ранее разработанных материалов, препятствующих биообрастанию, часто оказывались токсичными, в результате чего были запрещены на международном уровне. В особенности, эффективность использования многих органических материалов снижалась в условиях трения, из-за низкой адгезионной прочности материалов с поверхностью изделия, а также короткого срока службы.

После того, как в 2003 году было запрещено традиционное оловоорганическое покрытие против обрастания [95], широкое распространение получили покрытия, содержащие Cu и Ag. Такое распространение металлических частицы получили из-за их широкого спектра

антимикробных свойств и высокой эффективности уничтожения многих бактерий, вирусов и грибов [96].

Добавление Ag или Cu в состав покрытия, как правило, является одним из эффективных методов придания поверхности антибактериальных свойств и, как следствие, защиты металлических изделий от биообрастания [97]. Антибактериальная активность Ag и Cu распространяется на грамотрицательные (например, *E. Coli*, *P. Aeruginosa*, *K. Pneumoniae*) и грамположительные бактерии (например, *S. Aureus*, *B. Subtilis*, *E. Faecalis*) [98][97]. Антибактериальные свойства Ag и Cu связаны с их первичной адгезией на поверхности бактерий с последующей дестабилизацией клеточной стенки бактерий. Такой эффект происходит за счет образования активных форм кислорода (АФК), а также из-за высвобождения ионов серебра и меди, возникающих в результате окислительных процессов в присутствии растворенного O₂ в водной среде. Также, ионы или наночастицы серебра и меди способны вытеснять из стенок бактерий элементы, например, Ca и Zn, подавляя их размножение [99]. Помимо антибактериальных свойств, Ag и Cu способны улучшать трибологические свойства покрытий, за счет того, что металлы выступают в роли твердой смазки во время трения [100][101].

1.3.4. Защита от обледенения

На сегодняшний момент существует две эффективных разновидности борьбы с обледенением – это методы физического удаления льда (активный), либо методы модификации поверхности изделия с целью придания гидрофобных свойств (пассивный). Методы физического удаления льда, такие как термические, электрические [102][103] и механические методы [104] обычно сложны и трудоемки, требуют высокого энергопотребления, а также имеют высокую стоимость применения, что ограничивает их практическое применение.

Наиболее эффективным методом предотвращения обледенения конструкционных поверхностей является создание материалов с «эффектом лотоса» [105], позволяющих снижать прочность сцепления льда с твердой поверхностью, которая достигается высоким краевым углом смачивания (КУС) [106]. При КУС поверхности выше 150°, капля воды остается сферической на этой поверхности, что снижает поверхностные контактные силы и адгезию между гидрофобной поверхностью и каплей воды.

Исследования показывают, что количество жидкости, отталкивающейся от твердой поверхности, зависит от двух факторов: поверхностной энергии и морфологии поверхности [107]. По мере уменьшения поверхностной энергии гидрофобность поверхности увеличивается. К материалам, обладающим низкой поверхностной энергией относятся полимерные материалы

–CF₃ групп, такие как полидиметилсилоксан-, политетрафторэтилен- (ПТФЭ) [108][109], DLC (diamond-like carbon) покрытия [110], графен [111][112], DLC-F (алмазоподобный углерод, легированный F) [113]. Такие материалы помимо придания поверхностям гидрофобных свойств способны минимизировать коррозию, за счет быстрого скатывания капель воды с поверхности и минимизации площади контакта капель с поверхностью.

1.4. Методы нанесения покрытий

На данный момент существует широкий спектр методов нанесения износостойких и коррозионностойких покрытий, которые можно выбрать в зависимости от желаемых свойств поверхности, геометрической сложности обрабатываемой детали, требуемой шероховатости, толщины и состава. К таким методам относятся: электроискровое легирование (ЭИЛ) [114][115], лазерная наплавка [116][117], плазменное осаждение покрытий [118], высокоскоростное газопламенное напыление [119], физическое и химическое осаждение [105][120], гальваническое осаждение [121][122].

1.4.1. Физическое и химическое осаждение покрытий

Метод физического осаждения из паровой фазы (PVD) — это вакуумный метод нанесения покрытий, в котором атомарный поток осаждаемого вещества создается с помощью физических процессов испарения материалов в вакууме, либо за счет распыления атомов поверхности исходного материала в результате бомбардировки нейтральными атомами или ускоренными ионами. Метод PVD включает в себя методы дугового распыления, электронно-лучевого испарения, а также импульсного лазерного осаждения [123].

Данным методом можно получить покрытия толщиной от 1 до 6 мкм, также процесс нанесения покрытий не требует высоких температур (до 500 °С), в связи с этим, данным методом можно осаждать покрытия, не накладывая ограничений в плане использования материала подложек, с возможностью равномерного нанесения покрытия.

К недостаткам этого метода можно отнести плохую адгезию получаемых покрытий, а также, зачастую, появление капель и структурных трещин на поверхности покрытий, при напылении, что отрицательно сказывается на качестве поверхности [124].

Метод химического осаждения из паровой фазы (CVD) основан на осаждении покрытий в результате химической реакции прекурсоров на подложке, при высоких температурах и в диапазоне давлений (от низкого вакуума до атмосферного давления) [125]. Все процессы CVD сопровождаются термической или плазменной активацией зоны осаждения (включая подложку)

или дополнительно активацией реагента (реагентов) вне зоны осаждения. Процесс CVD классифицируют на следующие методы, в зависимости от температуры прохождения процессов: метод химического осаждения с плазменным сопровождением – Plasma Assisted CVD (PA-CVD), температура процесса 550 – 650 °С; высокотемпературный метод – High - Temperature CVD (HT-CVD) и среднетемпературный метод – Medium - Temperature CVD (MT-CVD), температуры которых от 800 до 1200 °С. В результате осаждения получают покрытия толщиной от 6 – 15 мкм [123].

Основным недостатком данного метода является нанесение покрытий при высоких температурах, что накладывает ограничение на использование материалов подложек, также используемые прекурсоры могут быть опасны для здоровья.

1.4.2. Плазменное нанесение покрытий

Метод плазменного нанесения покрытий, основан на переносе материала (покрытия) в виде прутков, проволоки или порошка, которые вводят в струю плазмы. Плазма, в свою очередь, имеет сверхвысокие температуры (5000 – 6000 °С) и направлена на обрабатываемый объект. Материал подаваемый в струю плазмы интенсивно нагревается, плавится, и при взаимодействии с поверхностью обрабатываемой детали образует покрытие толщиной от 30 мкм до 2 мм [126].

Процесс плазменного напыления обычно реализуется в атмосферных условиях и называется - атмосферное плазменное напыление. Также данный процесс реализуют в вакууме (вакуумное плазменное напыление), с возможностью нанесения покрытий в защитных средах, в данном случае у наносимых покрытий практически отсутствует окисление наносимого материала [127].

Основное преимущество плазменного напыления заключается в возможности распылять материалы с высокой температурой плавления, такие как тугоплавкие металлы и керамика, например, вольфрам и диоксид циркония, соответственно. Однако, это является и недостатком данного метода, так как высокие температуры могут приводить к разложению карбидов, при нанесении покрытий. По сравнению с другими методами, плазменное нанесение покрытий является дорогостоящим методом.

1.4.3. Высокоскоростное газопламенное напыление

Метод высокоскоростного газопламенного напыления покрытий HVOF основан на процессе напыления порошкового материала с высокой кинетической энергией ударяющих

частиц (300–800 м/с) на сверхзвуковой скорости, при очень высоких температурах (от 2000° до 3000°С) [128]. Напыление покрытий происходит с использованием горелки с аксиальной подачей порошка в камеру сгорания газов и последующим прохождением газопорошковой смеси через расширяющееся сопло. В качестве продуктов горения в данном процессе используют газы (такие как кислород и водород) или жидкое горючее (кислород и керосин), которые смешивают в различных соотношениях в камере сгорания [129].

На качество покрытий, нанесенных с помощью метода HVOF, большое влияние оказывает качество и состав используемого порошка, параметры распыления, а также соотношение продуктов горения (кислород/топливо), которое определяет стехиометрический коэффициент горения в факеле. Стехиометрический коэффициент горения играет очень важную роль при контроле температуры струи пламени и «холодного» или перегретого состояния частиц порошка, тем самым определяя микроструктуру, фазовый состав и механические свойства покрытий [128][130].

Данный метод позволяет наносить толстые покрытия с высокой скоростью, однако зачастую покрытия подвергаются окислению. В данном процессе сложно контролировать формирование границы раздела покрытия и подложки, так как легко могут образовываться пустоты, что приведет к расслаиванию и разрушению. Основным недостатком метода HVOF является сложность осаждения порошковых смесей, содержащих различные фазы и низкоплавкие металлы. Также в процессе нанесения покрытий в воздухе образуется взвесь из частиц, что пагубно воздействует на окружающую среду и накладывает дополнительные требования к технике безопасности [131][132].

1.4.4. Лазерная наплавка

Лазерная наплавка является эффективным методом, который позволяет наносить покрытия, а также широко используется для восстановления и ремонта изношенных деталей. С помощью данного метода возможно создавать или изменять 3D-геометрии изделий. Основными достоинствами метода, является высокая точность, управляемость, небольшая зона термического влияния, низкая стоимость, быстрый нагрев и скорость затвердевания [133][134].

Нанесение покрытий лазерной наплавкой осуществляется за счет расплавления порошка или проволоки и, частично, подложки, под воздействием мощного высокоэнергетического лазерного луча. Порошок либо предварительно помещается на подложку, либо доставляется коаксиальной подачей [135][136]. Однако для ремонта деталей сложной формы возможно использовать только порошковые материалы, поскольку присутствует сложность подачи проволоки вне зависимости от направления сварки. В таком случае использование порошкового

материала влечет за собой высокие экономические затраты (затраты на расходные материалы). Например, для изготовления изделия высотой примерно 260 мм необходимо загрузить в установку от 50 до 110 кг металлического порошка (в зависимости от его насыпной плотности).

Полученные покрытия имеют отличную адгезию с подложкой, высокую твердость, износостойкость, стойкость к окислению и коррозионную стойкость [137][138]. В то же время, полученные покрытия в большинстве случаев требуют дополнительной механической обработки, поскольку обладают высокой шероховатостью, данным методом нет возможности получить тонкие покрытия, также есть ограничения по материалам металлических и металлокерамических порошков и проволок для нанесения покрытий.

1.4.5. Гальваническое осаждение

Гальваническое осаждение металлических покрытий на поверхности основано на электрохимическом процессе осаждения из водных электролитов, известных как ванны для электроосаждения или просто ванны, под действием электрического тока. Разделяют два типа гальванического осаждения покрытий – металлизация и электролитическое осаждение, при котором электроны подаются от внешнего приложенного напряжения.

Гальваническое осаждение - это достаточно быстрый и хорошо контролируемый процесс, однако нанесение покрытий данным методом осуществляется только на проводящие поверхности, которые в процессе выполняют роль одного из электродов.

Данным методом получают покрытия для защиты металлических деталей от коррозии, декоративные покрытия, для производства плат. С помощью этого метода были получены различные покрытия: Ni-Co [139], Ni-Cr [140], Ni-Mo [141], Ni-P [142], Zn [122], Zn-Ni [143], Cd и Cd-Ti [121]. Эти биметаллические материалы характеризуются относительно высокой твердостью, низкой шероховатостью и высокой коррозионной стойкостью.

Однако большинство из этих покрытий содержат хром, фосфор и серу, которые очень токсичны. Из-за растущих требований к охране окружающей среды многие страны либо ограничивают, либо постепенно сокращают использование этих элементов [144]. После гальванического осаждения покрытий часто требуются дополнительные дорогостоящие операции, а именно очистка сточных вод (удаление солей Ni, Cr(VI), Zn, Cd) и утилизация вредных отходов (электролитов), которые признаны международным сообществом опасными отходами, из-за очень высокой концентрации токсичных тяжелых металлов, загрязняющих окружающую среду [145]. Поэтому разработка альтернативных и экологически чистых способов нанесения износостойких и коррозионностойких покрытий является важной научно-технической задачей. Кроме того, осажденные покрытия зачастую имеют плохую адгезию,

высокое содержание трещин и дефектов, из-за плохой очистки или неправильной предварительной обработки изделия, перед покрытием [146].

1.4.6. Электроискровое легирование

Метод электроискрового легирования (ЭИЛ) – это физический метод нанесения покрытий на проводящие материалы, который основан на явлении электрической эрозии материалов при искровом разряде и переноса продуктов эрозии с поверхности электрода на подложку при протекании импульсных разрядов в газовой среде [147].

Данный метод используют для модификации поверхности металлических изделий, в том числе для нанесения износостойких и коррозионностойких покрытий, и широко применяется в автомобильной, оборонной, аэрокосмической, морской и медицинской промышленности, а также используется для ремонта поврежденных изделий [148][149][150].

При обработке методом ЭИЛ искровой разряд формируется в момент сближения анода и катода на расстоянии равном пробойному промежутку от 0,01 до 10 мкм при напряженности электрического поля порядка 10^7 В/м. После пробоя на поверхностях электрода и детали происходит формирование локальных очагов плавления. При дальнейшем перемешивании материалов электрода и обрабатываемого изделия, перенесенные продукты эрозии быстро охлаждаются со скоростью около $10^5 - 10^6$ К/с за счет теплоотвода в подложку. Последовательное многократное сканирование поверхности изделия вращающимся или вибрирующим электродом позволяет сформировать покрытие с плавным градиентом состава от материала подложки к материалу электрода.

Оценку возможности и эффективности переноса можно оценить, используя критерий Палатника (τ_a/τ_k) (формула 1) [151]. Объем участков расплава определяется энергией разряда, теплопроводностью (C_k, C_a), температурами плавления материалов (T_k, T_a), и рядом других менее значимых факторов. Преимущественно, данный метод оценки применим только для однофазных материалов.

$$\frac{\tau_a}{\tau_k} \cong \frac{C_a \rho_a \lambda_a (T_a - T_0)^2}{C_k \rho_k \lambda_k (T_k - T_0)^2}, \quad (1)$$

где,

τ_k, τ_a – время образования очагов плавления и интенсивного испарения на катоде и аноде;

C_k, C_a – теплоемкость, Дж/(кг·К);

ρ_k, ρ_a – плотность, кг/м³;

λ_k, λ_a – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К);

T_k, T_a – температура плавления материалов анода и катода, К;

T_0 – начальная температура электродов, К.

В зависимости от величины τ_a/τ_k можно спрогнозировать взаимодействие катода и анода при эрозии материала. При $\tau_a/\tau_k \sim 1$ происходит формирование покрытия в виде сплава материала электрода с поверхностью изделия, если $\tau_a/\tau_k \ll 1$, то образование покрытия происходит на поверхности обрабатываемой подложки, а при $\tau_a/\tau_k \gg 1$, вероятность формирования покрытия минимальна.

Основное преимущество метода ЭИЛ состоит в его относительной дешевизне и простоте используемого оборудования. Оборудование ЭИЛ может быть легко транспортировано на участок обработки и использовано для восстановления и упрочнения деталей.

Полученные покрытия обладают высокой адгезионной прочностью за счет эффекта микросварки между подложкой и материалом электрода. Из-за короткой длительности импульсов (от 10^{-6} до 10^{-3} с), во время нанесения покрытия, материал изделия (детали) практически не нагревается, что исключает структурные изменения в объеме материала. К недостаткам данного метода можно отнести высокую шероховатость поверхности покрытий ($R_a = 2 - 18$ мкм) [152][153][147].

В зависимости от подобранной пары электрода и изделия в процессе ЭИЛ можно получить покрытия на основе боридов, интерметаллидов, карбидов, а в стальной подложке сформировать нужное структурное состояние (мартенсит, остаточный аустенит).

Морфология, структура, состав и свойства полученных покрытий зависят от технологических параметров обработки. Варьирование длительностью, частотой и энергией импульсов, а также временем обработки изделия позволяет существенно изменять свойства покрытий [154].

Увеличение энергии разряда и длительности импульсов приводит к увеличению скорости переноса материала электрода на изделие, а также увеличению толщины покрытия, за счет большей глубины проплавления поверхности подложки. Однако, нанесение покрытий на высокоэнергетических режимах приводит к увеличению шероховатости покрытий [152].

При традиционной ЭИЛ обработке поверхности изделий на воздухе происходит значительное окисление покрытий. Проведение процесса ЭИЛ в инертных газах, таких как аргон и гелий (Ar, He), а также в вакууме, позволяет существенно снизить окислительные процессы поверхностных слоев, а также получить более плотные, толстые покрытия с низкой концентрацией дефектов. При нанесении покрытий в реакционных средах, например, содержащих азот и углерод, возможно получать покрытия на основе нитридов, карбидов и карбонитридов [155].

В настоящее время существует несколько типов оборудования электроискрового легирования: традиционные станки с ручной обработкой [156][157] и автоматизированные, для обработки плоскостей и тел вращения [158].

Недостатком традиционного ЭИЛ является низкая производительность и воспроизводимость результатов, которые зависят от уровня квалификации и опыта оператора, а также получение покрытий с высокой долей кислорода. Классический механизм электроискровой обработки изделий при атмосферном давлении приводит к прекращению массопереноса после некоторого времени обработки. Основной причиной данного эффекта является накопление макро-дефектов (трещин и пор) покрытия из-за многократной перекристаллизации [155][159]. Помимо этого, после длительной обработки элементный состав вторичной структуры электрода соответствует составу сформированного покрытия. Это приводит к тому, что объем перенесенного материала и скорость переноса в обоих направлениях выравниваются.

Для непрерывного нанесения качественных покрытий с низким, а также с высокой сплошностью необходимо обеспечить непрерывную очистку электрода и залечивание дефектов легированного слоя или его обновление. Обе эти задачи решаются при реализации технологии ЭИЛ в вакууме [160]. Помимо этого, использование метода ЭИЛ в вакууме позволяет минимизировать содержание нежелательных примесей в виде оксидов, т.е. снизить окисление, получать покрытия с высокой адгезионной прочностью и большой толщиной (до 200 мкм). При вакуумной ЭИЛ обработке реализуются два параллельных процесса: классический массоперенос материала с электрода на подложку и импульсное катодно-дуговое испарение электрода, инициируемое искровыми пробоями [161]. Данная особенность повышает эффективность процесса, обеспечивает дополнительные возможности легирования покрытия за счёт использования составных катодов, а также способствует лучшей смачиваемости поверхности, что обеспечивает более низкую шероховатость покрытий [39].

1.5. Постановка задачи исследования

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о необходимости разработки новых составов и методов нанесения покрытий, способных минимизировать коррозионное воздействие и повысить износостойкость деталей пар трения морской и прибрежной инфраструктуры. Задачу по комплексному увеличению износо- и коррозионной стойкости, а также приданию поверхностям антиобледенительных характеристик, можно решить с помощью нанесения покрытий с коррозионностойкой металлической матрицей с упрочняющими карбидными частицами. Покрытия будут получены методом ЭИЛ в вакууме, поскольку

данный метод имеет два важных преимущества метода: высокая адгезия покрытия к подложке, получение толстых покрытий с минимальным окислением в результате локального плавления.

Для реализации поставленной задачи будут использованы следующие подходы:

- разработка высокоэнтропийных покрытий с высоким содержанием Cr;
- разработка композитных покрытий на основе карбидов TaC и TaZrC, заключенных в коррозионностойкой металлической матрице;
- введение в состав покрытий меди (Cu) и серебра (Ag);
- разработка композиционных покрытий на основе углерода с добавками политетрафторэтилена (ПТФЭ);
- отработка и подбор технологических параметров, обеспечивающих нанесение покрытий с минимальным количеством дефектов (трещин и пор) методом ЭИЛ в вакууме;

Для реализации поставленных задач будут апробированы следующие подходы:

- 1) Создание высокоэнтропийных покрытий с высоким содержанием Cr, которые будут обеспечивать высокую коррозионную стойкость, за счет однофазной структуры (отсутствия гальванических пар) и формирования плотного пассивного слоя на основе оксида хрома;
- 2) Создание композиционных покрытий, состоящих из коррозионностойкой металлической матрицы на основе железа и карбидов TaC и TaZrC. Введение карбидов позволит повысить механические свойства (твердость и износостойкость). Применение карбидов TaC и TaZrC, обладающих незначительной разницей потенциалов с матрицей на основе Fe, позволит максимально минимизировать риск возникновения локальной коррозии;
- 3) Обработка титанового сплава графитовым электродом с полимерной составляющей (ПТФЭ) позволит получить покрытия с высокими гидрофобными и антиобледенительными характеристиками, за счет формирования покрытия на основе углерода и ПТФЭ, обладающих низкой поверхностной энергией;
- 4) Для борьбы с обрастанием и подавлением микробиологической коррозии покрытия дополнительно будет легирована медью (Cu) или серебром (Ag). Выход бактерицидных ионов серебра и меди будет подавлять формирование первичной биопленки, являющейся причиной обрастания.

ГЛАВА 2. Материалы, оборудование и методика исследований

2.1. Исходные материалы

2.1.1. Материалы подложек и их подготовка

Для нанесения покрытий использовались подложки дискообразной формы из стали X18H10T, 30X13 с диаметром 30 мм и высотой 5 мм, и титанового сплава BT1-0 с диаметром 30 мм и высотой 3 мм. Подложки были вырезаны из прутков соответствующих сталей и сплавов с использованием электроэрозионного станка АПТА 200-2. Для придания поверхности плоскопараллельной формы подложки подвергались шлифовке с использованием автоматической шлифовально-полировальной машины RotoPol (Struers, США). Шлифовку производили на вращающемся абразивном круге, размером абразивного зерна SiC: (P) 120, 250, 500.

2.1.2. Электроды CoCrNi и CoCrNi-Cu

Покрытия FeCrNiCo-(Cu) наносились с использованием электродов CoCrNi и CoCrNi-Cu, изготовленных методом порошковой металлургии. В качестве исходных компонентов использовались порошки кобальта, хрома, никеля и меди высокой чистоты (>99%). Для CrNiCo электрода порошки смешивали в равных атомных соотношениях, а для Cu-содержащего электрода состав был 30%Cr30%Ni30%Co10%Cu. Затем порошки смешивали в шаровой мельнице в течение 2 часов. Электроды были изготовлены методом холодного прессования с приложенным давлением 200 МПа и затем спечены в вакуумной печи при 1200 °С в течение 90 мин. При спекании остаточное давление в вакуумной камере не превышало $1 \cdot 10^{-2}$ Па. Железо вводилось в покрытия из подложки в процессе ЭИЛ в результате смешения материалов электрода и подложки.

2.1.3. Электроды TaC–MoNi и TaC–ZrC–MoNi

Для нанесения покрытий Ta(Zr)C-FeMoNi были получены электроды TaC–MoNi и TaC–ZrC–MoNi, которые были получены из следующих порошков: Ni (99,9%) <20 мкм; Mo (99,95%) <5 мкм; ZrC (99,8%) <5 мкм, TaC (99,9%) <5 мкм. Порошки смешивали в планетарной мельнице Pulverisette 5 (Fritsch, Германия) при следующих технологических параметрах: время смешивания 10 мин, скорость вращения 400 об/мин, массовое соотношение шаров и порошка

около 10:1, объем чаши 250 мл. В результате были приготовлены две порошковые смеси следующих составов (ат.%): 70%TaC–25%Mo–5%Ni и 30%TaC–40%ZrC–25%Mo–5%Ni.

Электроды были изготовлены методом порошковой металлургии (холодное прессование) на гидравлическом прессе Lab Econ 600 (Fontijne Grotnes BV, Нидерланды). Из полученных смесей были получены электродные заготовки размерами 7x7x50 мм³ при давлении прессования 200 МПа (2 т/см²). Затем прессованные электродные заготовки подвергали спеканию в вакуумной печи ВЭ-3-16 (ООО НПП ВакЭТО, Россия) при температуре 1200 °С в течение 90 мин. В процессе спекания остаточное давление в вакуумной камере не превышало 1·10⁻² Па. Остаточная пористость электрода находилась в пределах 3–5 %. После спекания электроды шлифовали до получения стержней диаметром 6 мм.

2.1.4. Электроды TaC-CrMoNi, TaC-CrMoNi-Cu и TaC-CrMoNi-Ag

Для нанесения покрытий TaC-FeCrMoNi-(Ag/Cu) методом холодного прессования были получены электроды TaC-CrMoNi, TaC-CrMoNi-Cu и TaC-CrMoNi-Ag. Для изготовления электродов использовались следующие порошки: Cr (ПХ-1С, <63 мкм), Ni (ПНК-0Т2, <20 мкм), Мо (РМ99.95, <5 мкм), ТаС (МРТУ 9-09-03443-77, <5 мкм), Сu (ПМС-1, <71 мкм) и Аg (ПС-3, <15 мкм, чистота 99,0%). Порошки смешивали в планетарной мельнице «Активатор-4М» (Завод Химического Машиностроения, Россия) с объемом барабана 1 л при массовом соотношении порошок/шарики 1:6 в течение 4 ч. В результате были получены порошковые смеси трех составов (ат. %): 67,5TaC-12,5Mo-7,5Ni-12,5Cr, 65TaC-10Mo-5Ni-10Cr-10Ag, 65TaC-10Mo-5Ni-10Cr-10Cu. Из полученных смесей были получены электродные заготовки размерами 7x7x50 мм³ при давлении прессования 250 МПа. Затем материалы спекали в вакуумной печи ВЭ-3-16 (ООО НПП ВакЭТО, Россия) при давлении 1·10⁻³ Па и температуре 1300°С в течение 60 мин. После спекания электроды шлифовали до получения стержней диаметром 6 мм.

2.1.5. Электроды С-ПТФЭ

Для нанесения покрытий С-Тi-ПТФЭ были изготовлены электроды из коммерческого спечённого пористого графита, пропитанного порошком ПТФЭ, дисперсностью 1-4 мкм. Для вскрытия пор (создания необходимой пористости) цилиндрические графитовые электроды диаметром 8 мм и длиной 50 мм были отожжены в муфельной печи СНОЛ 7,2/1200 (Литва) в воздушной атмосфере в течение 40 минут при температуре 500 °С.

Насыщение пористого графитового электрода порошком ПТФЭ осуществляли методом вакуумной пропитки суспензией порошка РТФЕ в жидком гексане в соотношении компонентов

1:1 (рисунок 3а). Суспензия перед пропиткой подвергалась ультразвуковой обработке с использованием диспергатора УЗДН-2Т при частоте 22 кГц в течение 5 минут. Для пропитки электрод через специальную резиновую трубку подключался к входному патрубку вакуумного насоса через буферную емкость с фильтром. Открытый конец электрода погружался в суспензию. Протяжку суспензии через электрод проводили до момента формирования на вакуумированном торце электрода слоя из порошка РТФЕ после испарения гексана. Остаточный гексан был удален сушкой электродов в вакуумном сушильном шкафу при температуре 100 °С. После извлечения пропитанного электрода из трубки, один его край был проточен до диаметра 6 мм на длину 15 мм для закрепления в узле вращения. Внешний вид графитовых электродов с пропиткой и без представлен на рисунке 3б.

На рисунке 3в представлено РЭМ-изображение шлифа электрода С-ПТФЭ с соответствующими картами распределения элементов на поверхности. Показано, что все поры внутри электрода полностью пропитаны порошком ПТФЭ.

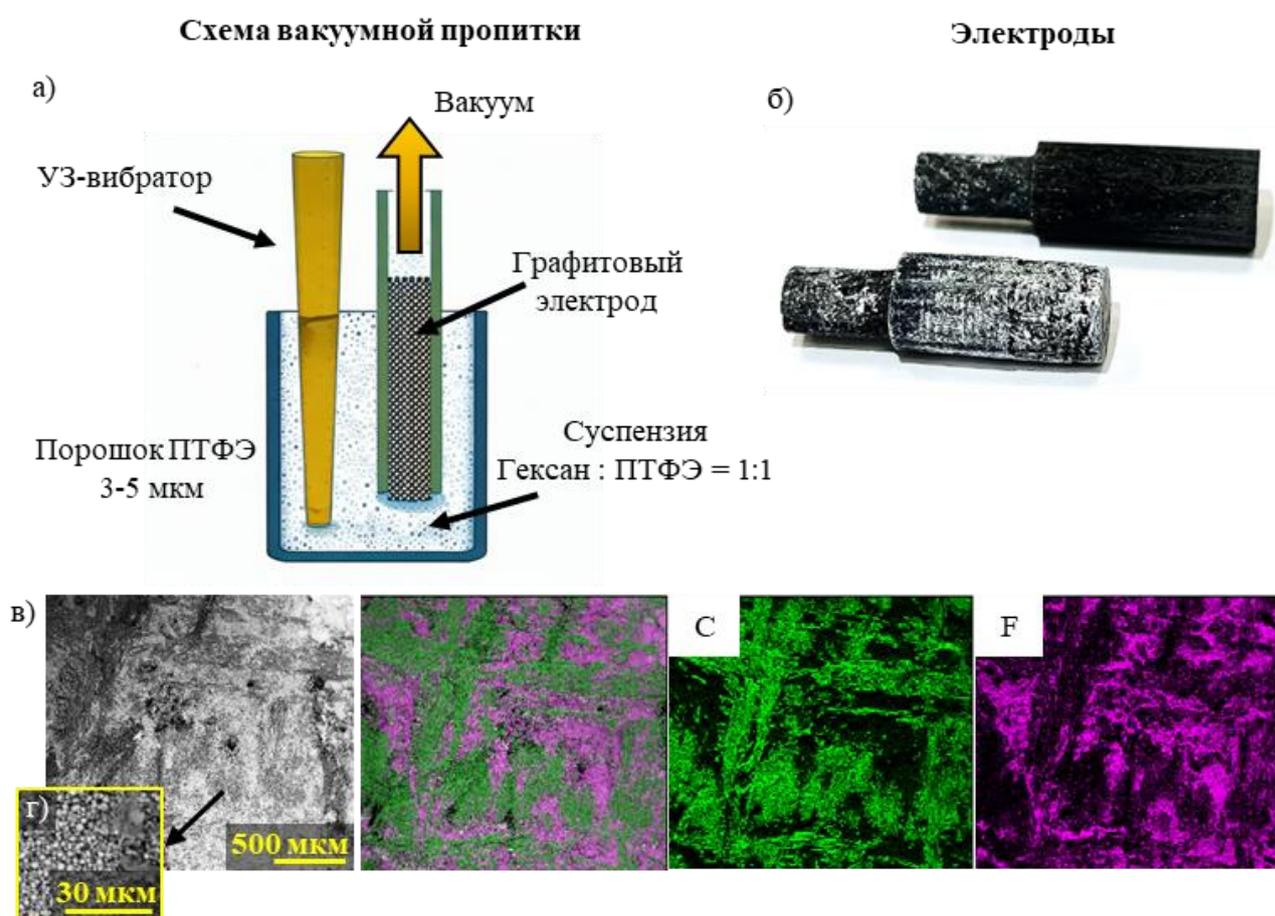


Рисунок 3 – Схема вакуумной пропитки пористого графитового электрода ПТФЭ (а), внешний вид электродов с пропиткой и без (б), СЭМ-изображение поперечного сечения и соответствующие карты распределения элементов электрода С-ПТФЭ (в)

2.2. Нанесение покрытий

Нанесение покрытий FeCrNiCo-(Cu), Ta(Zr)C-FeCrMoNi, TaC-FeCrMoNi-(Ag/Cu) и C-Ti-ПТФЭ осуществлялось с использованием оригинальной вакуумной установки для электроискровой обработки. В камере вакуумного напыления был установлен 3-х осевой станок с ЧПУ, оснащенный блоком вращающихся электродов и изолированным щеточным узлом для подачи напряжения (рисунок 4).

Вместо обрабатывающего шпинделя в блок ЧПУ установлен оригинальный вращающийся модуль с катодом-электродом. Модуль состоял из электродвигателя, изолированного щеточного узла для подачи тока на вращающийся электрод, изолированного круглого анода. Подложка устанавливалась на изолированный столик, перемещающийся по двум горизонтальным осям (X и Y). Электрод перемещался по вертикальной (Z) оси. Позиционирование столика и вертикальное перемещение столика осуществлялось с использованием компьютера и ПО ArtCAM и Mach3. Обработка проводилась в режиме легкого касания вращающегося электрода в режиме контролируемого и по изменению напряжения. В режиме ПАЭ на подложку подавалось как положительное, так и отрицательное напряжение смещения как для ее нагрева электронным током, так и для ионной очистки.

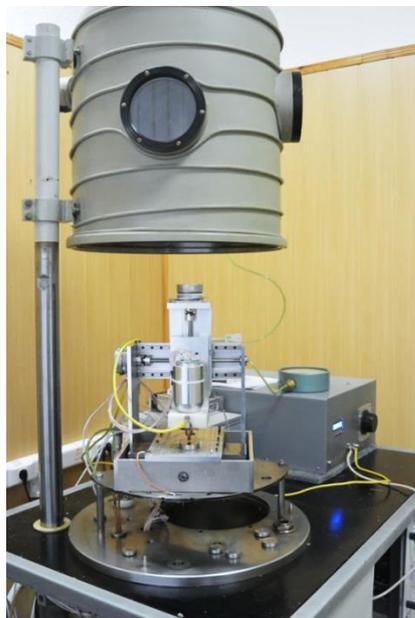


Рисунок 4 – Оригинальная вакуумная установка для электроискровой обработки

Перед нанесением покрытий вакуумную камеру откачивали до давления $5 \cdot 10^{-3}$ Па, после чего в камеру подавали Ar (99,993 %) с поддержанием рабочего давления 0,5 Па. Все эксперименты по осаждению проводились при следующих параметрах обработки: скорость

вращения электрода 1000 об/мин, скорость сканирования 500 мм/мин, шаг сканирования 0,5 мм, скорость обработки 0,3 см² /мин. После каждого цикла обработки направление сканирования менялось на перпендикулярное для обеспечения лучшей сплошности покрытий.

2.2.1. Покрытия FeCrNiCo-(Cu)

Технологические параметры нанесения покрытий FeCrNiCo-(Cu) приведены в таблице 1. Покрытия получали в два этапа с целью обеспечения меньшей шероховатости и лучшей однородности покрытий. Первый этап проводили при частоте импульсов 500 Гц, импульсном напряжении 50 В и длительности импульса 50 мкс. Второй этап проводился при частоте импульсов 3000 Гц, импульсном напряжении 25 В и длительности импульса 25 мкс. В качестве материала подложки были использованы диски из стали 30Х13.

Таблица 1 – Режимы нанесения покрытий FeCrNiCo-(Cu)

Покрытия	Этап	Частота импульсов, Гц	Импульсное напряжение, В	Длительность импульса, мкс	Количество проходов
FeCrNiCo-(Cu)	1	500	50	50	10
	2	3000	25	25	

2.2.2. Покрытия Ta(Zr)C-FeCrMoNi

Покрытия Ta(Zr)C-FeCrMoNi наносили при разной частоте электрических импульсов, импульсном напряжении и длительности импульса, параметры нанесения приведены в таблице 2. Покрытия TaC-FeCrMoNi и TaZrC-FeCrMoNi обозначены цифрами 1–3TaC и 4–6Ta(Zr)C, соответственно, начиная от наиболее энергетического до наименее энергетического режима. В качестве подложек использовались диски из нержавеющей стали X18H10T.

Таблица 2 – Режимы нанесения покрытий Ta(Zr)C-FeCrMoNi

№ и тип покрытия	Электрод	Режимы нанесения покрытий		
		Частота импульсов, Гц	Импульсное напряжение, В	Длительность импульса, мкс
1 TaC	TaC–MoNi	100	100	50
2 TaC		100	50	50
3 TaC		200	50	25
4 Ta(Zr)C	TaC–ZrC–MoNi	100	100	50
5 Ta(Zr)C		100	50	50
6 Ta(Zr)C		200	50	25

2.2.3. Покрyтия TaC-FeCrMoNi-(Ag/Cu)

Покрyтия TaC-FeCrMoNi-(Ag/Cu) наносили при следующих параметрах: частота электрических импульсов 100 Гц, импульсное напряжение 50 В, длительность импульса 50 мкс. В качестве подложки для нанесения покрyтий использовались стальные диски 30X13.

2.2.3. Покрyтия C-Ti-ПТФЭ

Для нанесения покрyтий C-Ti-ПТФЭ в качестве обрабатываемого материала были выбраны титановые диски (BT1-0) ($\varnothing 30 \times 3$ мм) с шероховатостью Ra 6,5 мкм. Электроискровое легирование осуществляли в среде этилена при давлении 5 Па. Обработка проводилась при катодной и анодной полярности электрода по отношению к подложке. Параметры обработки и соответствующие названия образцов приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Режимы нанесения покрyтий графитовым электродом с пропиткой и без

Электрод	Покрyтие	Частота импульсов, Гц	Напряжение импульса, В	Длительность импульса, мкс	Полярность электрода
C	C _K	100	100	50	K
C	C _A				A
C-ПТФЭ	C/CF _K				K
C-ПТФЭ	C/CF _A				A

2.3. Методики исследований покрyтий

2.3.1. Растровая электронная микроскопия

Исследование толщины, микроструктуры шлифов и поверхности покрyтий, после трибокоррозионных, коррозионных, ударно-динамических проводили с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) S-3400N (Hitachi, Япония). Изображения получали при первично и вторично рассеянных электронах с диапазоном напряжений от 3 до 30 кВ, с увеличением от $\times 50$ до $\times 300000$ крат и ускоряющим напряжением 15 кВ.

Элементный состав исследовали методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) с использованием энергодисперсионного детектора NORAN System 7 (Termo Scientific), установленного в микроскоп. Определение составов проводили, как в отдельных точках, так в

областях. Для исследования равномерности распределения элементов по поверхности покрытий использовали элементное картирование.

2.3.2. Просвечивающая электронная микроскопия

Для детального исследования микроструктуры покрытий использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа Titan Themis Cubed 60–300 с чувствительной технологией ChemiSTEM, работающего при 300 кВ (FEI), и микроскопа Tescan TF20 X-Twin FEG (FEI), работающего при 200 кВ. Двухлучевой микроскоп Helios NanoLab 660 с галлиевым источником ионов (FEI), оснащенный детектором EDX, использовался для изготовления ламелей ПЭМ и переноса ламелей на съемную сетку FIB.

2.3.3. Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав покрытий проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия). Исследование покрытий осуществляли с использованием монохроматизированного $\text{CuK}\alpha$ -излучения с длиной волны $\lambda=1.54 \text{ \AA}$, шагом $0,1^\circ$ и интервалом Брегговских углов 2θ составлял от 10 до 100° .

Определение межплоскостных расстояний (d) покрытий проводили с использованием аналитического метода по формуле Вульфа – Брэгга (формула 2)

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2)$$

где,

d – межплоскостное расстояние;

θ – угол скольжения;

n – порядок дифракционного максимума;

λ – длина волны.

2.3.4. Рентгеновская фотоэлектронная и спектроскопия комбинационного рассеяния света

Элементный и химический состав, а также электронное состояние атомов на поверхности покрытий исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). РФЭС-спектры записывали на спектрометре PHI 5000 VersaProbeII (ULVAC-PHI Inc.) с использованием монохроматического излучения $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu = 1486,6 \text{ эВ}$) при мощности 50 Вт.

Для минимизации повреждений химических связей поверхностные загрязнения удаляли сначала травлением кластерами Ag при 20 кВ в течение 10 мин, а затем при 10 кВ и 5 кВ в течение 5 мин. Базовое давление во время РФЭС составляло $4,7 \cdot 10^{-8}$ Па. Сканирование с высоким разрешением регистрировали при энергии прохода и ширине шага 23,5 эВ и 0,2 эВ, соответственно. Шкала энергий связи была предварительно откалибрована по уровням $Au_{4f\ 7/2}$ (84,0 эВ) и $Cu_{2p\ 3/2}$ (932,6 эВ). Идентификацию пиков проводились с использованием нелинейного метода подбора (методом наименьших квадратов) с использованием функции Гаусса-Лоренца и вычетом фона по методу Ширли.

Спектроскопию комбинационного рассеяния (КР), или Рамановскую спектроскопию проводили с использованием рамановского микроскопа DXR 2 (Thermo Scientific, Великобритания) с лазерным излучением 780 нм.

2.3.5. Электрохимические исследования

Электрохимические исследования покрытий и стальных подложек проводили в трехэлектродной ячейке с использованием потенциостата VoltaLab 50 (Radiometer Analytical). Испытания соответствуют ISO 16429 и ГОСТ Р ИСО 10993-15-2001. Выходные напряжение и сопротивление установки – 30 В и 10^{12} Ом, соответственно, максимальный ток 1 А.

Испытания проводились в искусственной морской воде, приготовленной в соответствии со стандартом ASTM D1141-98 (таблица 4) [162], с использованием электрода сравнения Ag/AgCl и вспомогательного Pt-электрода.

Таблица 4 – Элементный состав «Искусственной морской воды» в соответствии с стандартом ASTM D1141-98

Соединения	NaCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂	KCl	NaHCO ₃	KBr	H ₃ BO ₃	SrCl ₂	NaF
Масса, г/л	24,53	5,20	4,09	1,16	0,695	0,201	0,10	0,027	0,003	0,003

Для определения токов свободной коррозии поверхность образцов изолировали токонепроводящим лаком с рабочей площадью 1 см² (рисунок 5), для исключения воздействия материала подложки на электрохимические показатели. Исследуемые покрытия помещали в термостатированную электрохимическую ячейку, заполненную искусственной морской водой с температурой $35 \pm 0,5$ °С, поддерживаемой термостатом ТЖ-ТС-01.

Потенциал свободной коррозии (ПСК) измеряли как функцию времени в течение 30 мин. Измерения потенциодинамической поляризации проводились при потенциалах электродов в диапазоне от -200 до 800 мВ по отношению к ПСК при скорости сканирования 1 мВ/с. Все

измеренные потенциалы были пересчитаны относительно стандартного водородного электрода (СВЭ). Потенциал коррозии и плотность тока были рассчитаны с использованием экстраполяции кривых Тафеля.

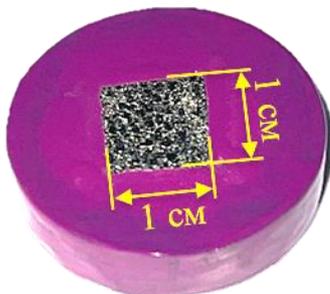


Рисунок 5 – Поверхность покрытия, изолированная токонепроводящим лаком, для проведения электрохимических исследований

Коррозионные испытания покрытий в реальных морских условиях проводились на северном берегу Черного моря в районе поселка Дивноморское (N 44°28'51,4", E 38°08'13,2"). Образцы фиксировались в гальке с помощью приваренных к ним специальных проволок. Для обеспечения интенсивной аэрации и перемешивания морской воды, покрытия устанавливались на 2 м от морского берега. Образцы были помещены в морскую воду на 21 день. По окончании эксперимента образцы извлекали, промывали дистиллированной водой, для удаления всех солей. Исследование поверхности образцов на наличие следов питтинговой коррозии проводили с помощью РЭМ.

2.4. Исследование механических и трибокоррозионных свойств

2.4.1. Трибокоррозионные и абразивные исследования

Стойкость покрытий к трибокоррозионному и абразивному истиранию оценивали с помощью трибометра Tribometer (CSM Instruments, Швейцария) оснащенного специальной трехэлектродной ячейкой (рисунок 6), позволяющей регистрировать электрохимический потенциал коррозии с использованием потенциостата «Voltalab PST-050» в процессе трибологических испытаний по схеме «шарик-диск». Испытания проводили в искусственной морской воде, а также в суспензии состоящей из искусственной морской воды и порошка SiO₂ 5 мкм (25 мг/10 мл). Трибологические испытания проводили при нагрузке 5 и 10 Н, дистанции 500 и 1000 м, и скорости скольжения 10 см/с. В качестве контр-тела во всех экспериментах в

морской воде и суспензии использовался шарик из оксида алюминия (Al_2O_3) диаметром 6 мм и шероховатостью 0,8 мкм.

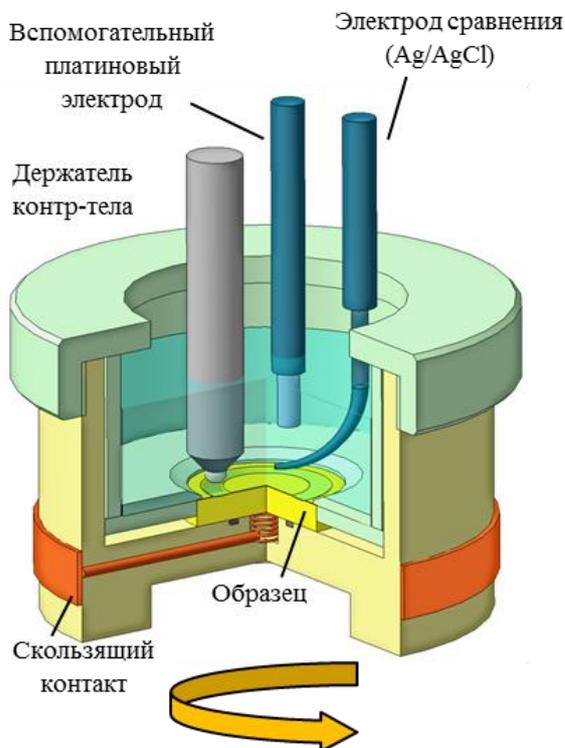


Рисунок 6 – Оригинальная трехэлектродная ячейка к трибометру, позволяющая регистрировать электрохимический потенциал коррозии в процессе трибологических испытаний

Измерение потенциалов коррозии во время трибологических испытаний происходило в 3 стадии. Исследуемые покрытия и стальные подложки, перед началом трения выдерживали во вращающейся коррозионной ячейке без контакта с контр-телом для получения значений потенциалов коррозии в потоке жидкости (стадия 1). После этого на контактирующее с поверхностью образцов контр-тело прикладывалась нагрузка, во время процесса трения фиксировался потенциал коррозии (стадия 2). После завершения трения контр-тело удалялось с поверхности образца, в результате чего происходило восстановление потенциалов (стадия 3).

Измерения трибокоррозионных и коррозионных испытаний проводились трижды на идентичных комплектах образцов.

Учитывая высокую шероховатость исследуемых покрытий, перед трибокоррозионными испытаниями, образцы предварительно полировали для определения и сравнения их скоростей износа. Покрытия шлифовали бумагой SiC (зернистость 1200), а затем полировали тканью (DP-Floc, Struers) с добавлением суспензии SiO_2 . После шлифовки и полировки средняя шероховатость покрытий (R_a) составила около 0,5 мкм. В результате удалялось 1–1,5 мкм, что составляло менее 15 % от толщины покрытия.

2.4.2. Механические исследования

Механические свойства (твердость (H) и модуль Юнга (E)) оценивали методами наноиндентирования и микроиндентирования.

Измерения наноиндентирования проводились на полированных шлифах и на поверхности покрытий с использованием нанотвердомера (CSM Instruments). Перед измерениями прибор калибровали по плавленому кварцу. Перед измерениями наконечник алмазного индентора Берковича был откалиброван по плавленому кварцу. Максимальная нагрузка на вдавливание была установлена на уровне 8 мН. Погрешность измерений не превышала 10%. Скорости нагружения и разгрузки составляли 1 мН/с, а время выдержки при наноиндентировании составляло 2 с.

Микроиндентирование проводили на поверхности покрытий с помощью автоматического микротвердомера DuraScan 70 (EMCO-TEST Prüfmaschinen GmbH, Австрия) путем расчета среднего значения десяти измерений. Максимальная нагрузка на вдавливание была соответствовала 0,5 Н.

2.4.3. Циклические ударно-динамические испытания

Стойкость покрытий к циклическим и ударно-динамическим нагрузкам изучали на приборе (СемеСоп). Испытания проводились в течение 10^5 циклов при постоянной частоте 50 Гц и нагрузке 500 Н с использованием шарика из твердого сплава WC-6Co диаметром 5 мм. Образцы были испытаны на воздухе и в искусственной морской воде.

2.4.4. Оптическая профилометрия

Исследование шероховатости, профилей дорожек износа, а также ИМПАКТ-кратеров осуществляли с использованием бесконтактного оптического профилометра WYKO-NT1100 (Veeco, США).

Скорость износа покрытий, после трибокоррозионных испытаний в искусственной морской воде и суспензии оценивали по профилям дорожек износа (формула 3).

$$WR = \frac{2 \cdot \pi \cdot R \cdot A}{P \cdot l} \quad (3)$$

где,

π – трансцендентное число ($\pi = 3,1415$);

- R – радиус дорожки износа, мм;
A – площадь поперечного сечения канавки износа, мм²;
P – нагрузка, Н;
l - пройденная шариком дистанция, м.

2.5. Биологические испытания

Антибактериальную активность покрытий, подложек и контрольных образцов оценивали в отношении двух типов грамположительных штаммов *Bacillus cereus* Arc30 и *Bacillus cereus* F. Бактериальные клетки выращивали в питательной среде Mueller Hinton Agar (HiMedia, Индия).

Перед экспериментом исследуемые образцы стерилизовали УФ-излучением (экспозиция 60 мин, расстояние от излучателя 15 см).

Для определения антибактериальной активности на планктонные клетки, образцы каждого типа помещали в отдельные лунки, наполненные 5 мл физиологического раствора. Затем одновременно во все лунки с образцами добавили по 0,03 мл суспензии 3-х часовой бульонной культуры тест-штамма в физиологическом растворе с концентрацией клеток 10⁸ (*B. cereus* F) и 10⁶ (*B. cereus* Arc30) колониеобразующих единиц в мл (КОЕ/мл). После инкубации при 37°C в течение 0, 3, 8 и 24 ч аликвоту по 0,04 мл каждой суспензии титровали, используя серийные 10-кратные бактериальные разведения для определения концентрации КОЕ. В качестве контроля использовалась одна лунка без пробы.

Определение концентрации КОЕ проводили методом десятичных разведений в 0,3 мл физиологического раствора. Взвесь бактерий по 0,01 мл из каждого разведения высевали в чашки Петри с питательной средой Mueller Hinton Agar (HiMedia, Индия) и сушили в закрытой чашке при комнатной температуре в течение 10 мин.

2.6. Измерение краевого угла смачивания, адгезии и кристаллизации капель воды

Для изучения смачиваемости покрытий, особенностей кристаллизации и адгезии замерзших капель воды была разработана оригинальная ячейка к прибору CAM-101 (KSV Instruments Ltd., Финляндия), для измерения краевого угла и поверхностного натяжения, позволяющая охлаждать образец до -10°C (рисунок 7). Держатель образца (5) соединяется с чиллером (1) с помощью специальных трубок (4) подачи хладагента, заполненных антифризным раствором.

На рисунке 7а показана ячейка, которая представляла собой струбцину с толстостенными медными губками, припаянными к U-образной медной трубке с одной стороны и выступающими концами для зажима исследуемого образца с другой стороны, и закрепленную на столике прибора САМ-101. Охлаждение ячейки осуществлялось при помощи проточного охладителя СЕМ МС-8Р со встроенным терморегулятором. В качестве охлаждающей жидкости использован автомобильный антифриз с температурой начала кристаллизации $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Исследуемый образец зажимался между медными пластинами и охлаждался до температуры $-5 \pm 0.2\text{ }^{\circ}$. Для контроля температуры поверхности образца использовали хромель-копелевую термопару.

Определение краевого угла смачивания проводили по методу лежащей капли с использованием программного обеспечения прибора САМ-101 исследовали капли объемом $10 \pm 1\text{ мкл}$ ($\approx 2,65\text{ мм}$). Измерение динамики изменения краевого угла смачивания и кристаллизации капли осуществляли в течение 2 минут с интервалом записи в 1 секунду.

Для измерения характера и усилия отрыва замороженной капли от поверхности ячейка была оснащена оригинальным устройством нагружения. В качестве примораживаемого пина был использован винт М1х3 мм с потайной головкой диаметром 2,5 мм и плоским шлицом (рисунок 7б). Резьбовая часть и шлиц являлись емкостями для удержания жидкости, которая при постановке на поверхность перемещалась под нижнюю плоскость головки винта и там кристаллизовалась. К верхней части пина была приварена петля из нихромовой проволоки, к которой затем подвязывалась капроновая нить. Мягкая нить и возможность самоцентрирования нити в петле обеспечивали равномерное нагружение площадки льда под головкой пина при его отрыве. Для определения усилия отрыва использовали электронный динамометр с функцией фиксации максимальной нагрузки. На динамометре автоматически фиксировалась максимальная нагрузка, соответствующая усилию отрыва винта. Время нагружения не превышало 5 секунд. Для каждого покрытия проводили 3 измерения и рассчитывали среднее значение краевого угла смачивания.

Для расчета прочности сцепления (P_{max} , МПа) использовали следующую формулу:

$$P_{\text{max}} = F_{\text{max}}/A \quad (4)$$

где,

F_{max} – нагрузка, при которой пин отрывается от поверхности, Н,

A – диаметр площади контакта пина, мм^2 .

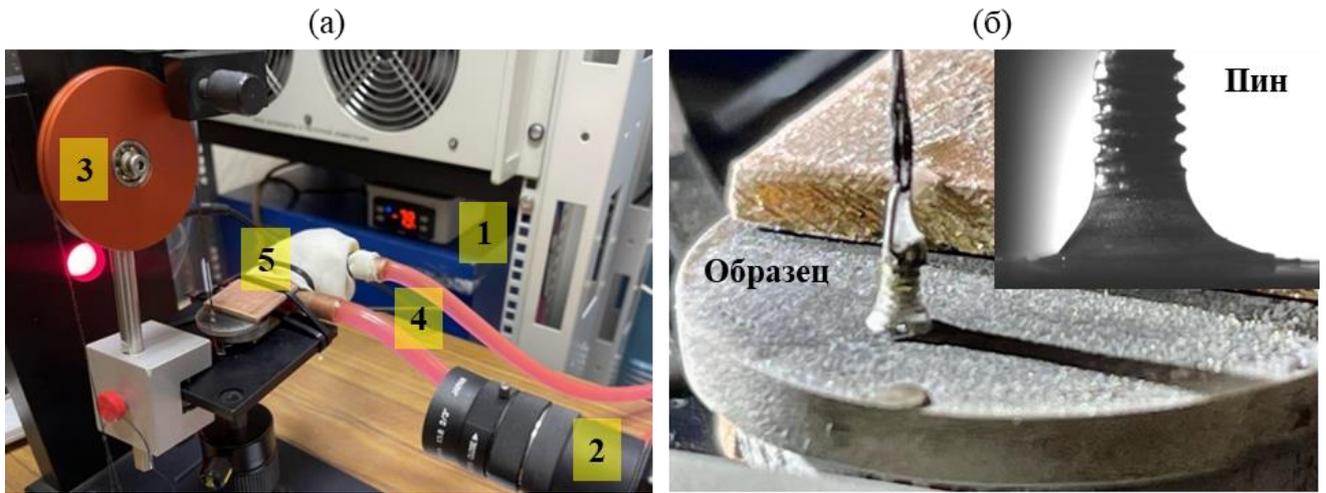


Рисунок 7 – Схема установки, используемой для измерения угла смачивания и адгезии льда (а), и увеличенное изображение охлажденного образца с замороженным пином, установленным в держателе (б). 1 – охладитель, 2 – камера для измерения угла смачивания, 3 – блок для соединения пина и динамометра, 4 – патрубки подачи охлаждающей жидкости, 5 – держатель охлаждаемой пробы

ГЛАВА 3. Разработка многокомпонентных покрытий в системе FeCrNiCo-(Cu)

3.1. Структура и состав электродов и покрытий

На рисунке 8 приведены РЭМ-изображения поперечных шлифов электродов CrNiCo и CrNiCo-Cu с соответствующими ЭДС картами. Обогащенная Fe область, наблюдаемая на торце электродов, является вторичной структурой, образующейся при переносе Fe с поверхности подложки. Нанесение покрытий осуществляется именно этим модифицированным слоем, а не электродом с исходным составом. Толщина вторичной структуры составляет примерно 80 (CrNiCo) и 130 мкм (CrNiCo-Cu), в областях максимальной толщины. Содержание Fe во вторичной структуре колеблется от 8 (CrNiCo) до 20 ат.% (CrNiCo-Cu). Распределение остальных элементов во вторичной и исходной структурах обоих электродов равномерное.

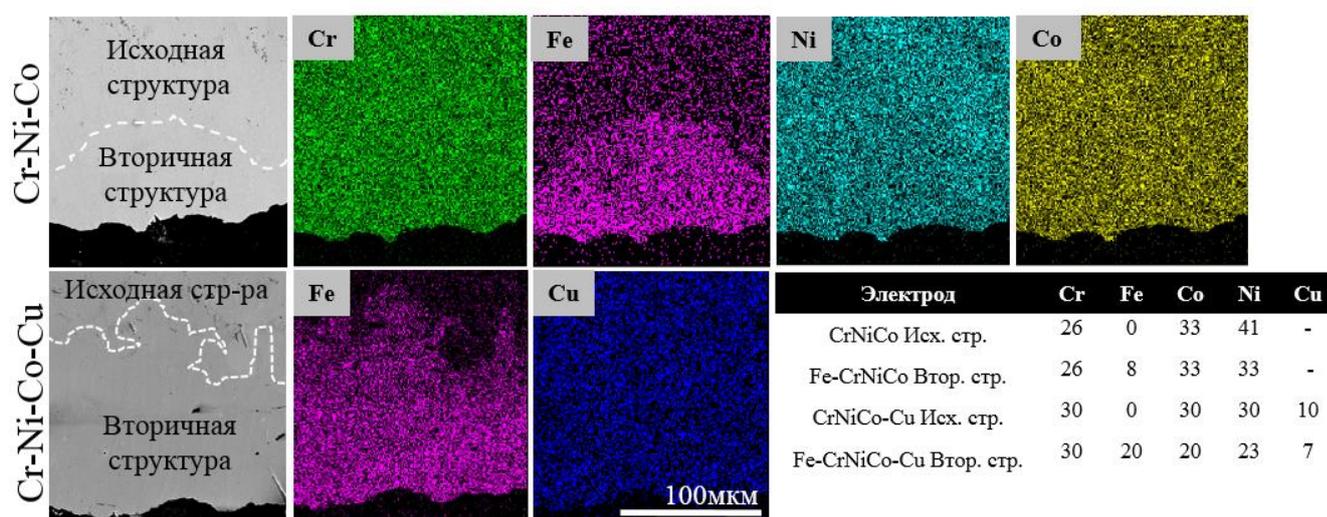


Рисунок 8 – РЭМ-изображения поперечных шлифов электродов CrNiCo и CrNiCo-Cu с соответствующими ЭДС картами элементов и химическим составом исходной и вторичной структуры

На рисунке 9а представлены РЭМ-изображения поперечных шлифов и поверхности покрытий FeCrNiCo-(Cu), а также соответствующий элементный состав (рисунок 9б). Как в объеме, так и на поверхности покрытий FeCrNiCo и FeCrNiCo-Cu трещин и пор не обнаружено, средняя шероховатость (R_a) составила примерно 4 мкм. Покрытие FeCrNiCo толщиной 55 мкм более однородно по сравнению с покрытием, легированным медью (~30 мкм). При ЭИЛ происходит плавление и перемешивание материалов электрода и подложки. Составы электродов рассчитывались таким образом, чтобы получить высокоэнтропийные Fe-

содержащие покрытия с учетом смешения материалов покрытия и подложки в расплаве. Элементный состав покрытий можно представить, как $\text{Fe}_{23}\text{Cr}_{23}\text{Ni}_{28}\text{Co}_{26}$ и $\text{Fe}_{30}\text{Cr}_{21}\text{Ni}_{19}\text{Co}_{17}\text{Cu}_{13}$.

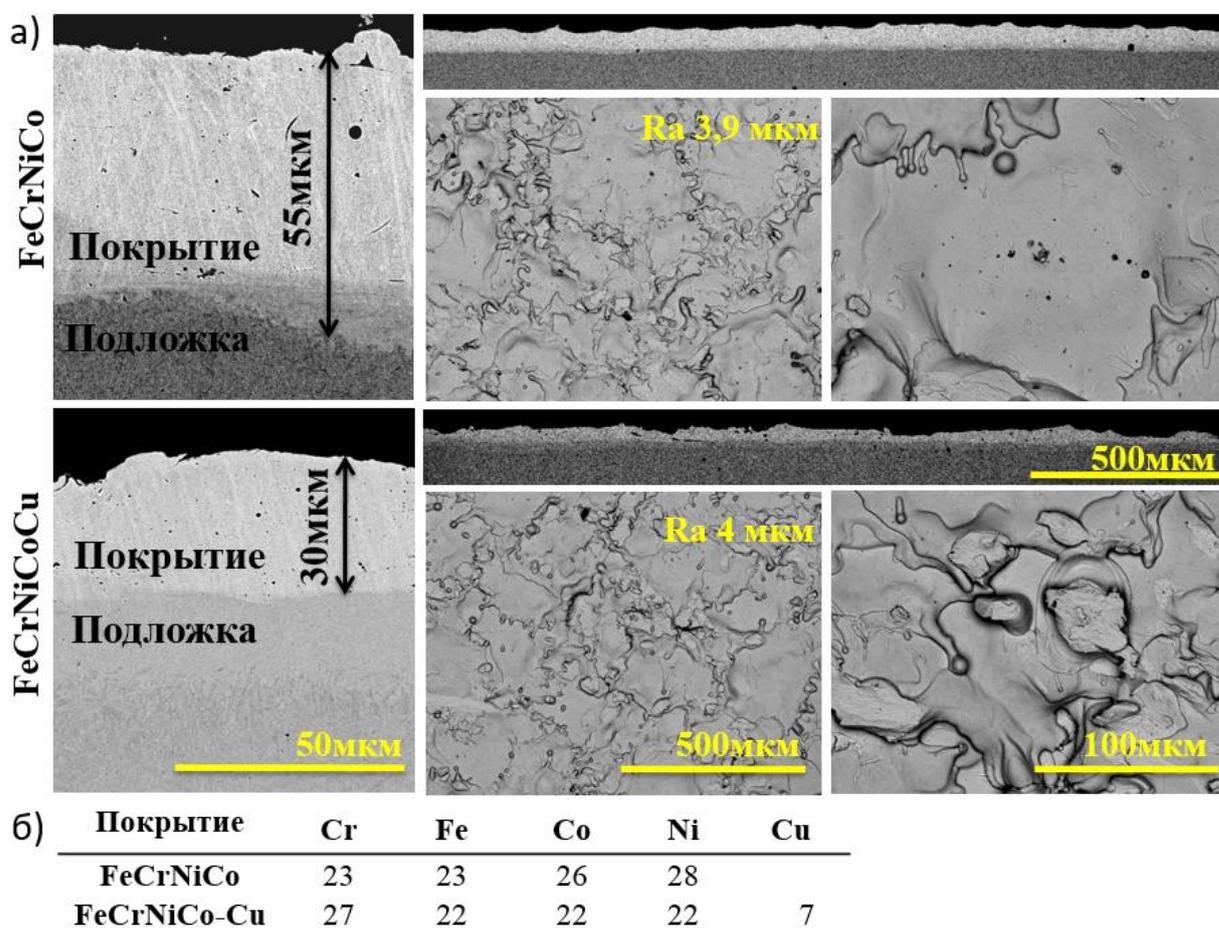


Рисунок 9 – РЭМ-изображения поперечного шлифа, поверхности (а), а также элементный состав покрытий FeCrNiCo-(Cu) (б)

На рисунке 10 представлены рентгенограммы покрытий FeCoCrNi и FeCoCrNi-Cu, а также стальной подложки и образцов Fe-Cr (феррит) и Fe-Cr-Ni (аустенит).

Оба покрытия обладают однофазной ГЦК-структурой, соответствующей твердому раствору всех металлических элементов (Fe, Cr, Ni, Co, Cu), что свидетельствует об образовании высокоэнтропийного сплава. Интересной особенностью является то, что пики (200) имеют высокую интенсивность, что свидетельствует о формировании текстуры покрытия при затвердевании. Рентгенофазовый анализ стальной подложки показывает, что это типичная ферритная сталь с ОЦК-структурой.

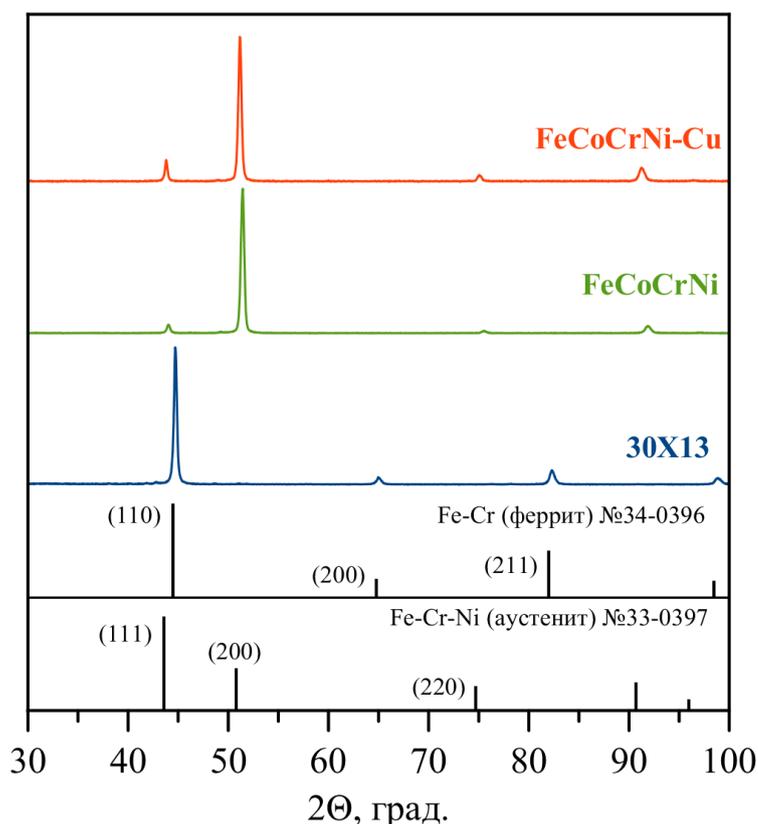


Рисунок 10 – Рентгенограммы покрытий FeCrNiCo-(Cu), стальной подложки и образцов Fe-Cr (феррит) и Fe-Cr-Ni (аустенит)

Более детально структура покрытия FeCrNiCo-Cu была изучена методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рисунки 11 - 13). Покрытие имеет столбчатую структуру с включениями оксидных наночастиц размером 30 - 50 нм (рисунок 11а, б). В столбчатых зёрнах диаметром до 300 нм обнаруживаются столбчатые субзерна диаметром 10-50 нм (рисунок 11в-д). На темнопольных изображениях видно, что субзёрна имеют чередующийся контраст с темными и светлыми слоями шириной в несколько нанометров (рисунок 11г, д). Для подтверждения этого наблюдения образцы были исследованы в разных осях: [031] и [100].

На рисунке 12 представлена структура металлической матрицы покрытия. Светлопольное ПЭМ изображение подтверждает формирование столбчатой структуры. Дифракционная картина соответствует ГЦК структуре с межплоскостными расстояниями 0,180 (200) и 0,126 нм (220). Диффузное изображение рефлексов (022) на дифракционной картине связано с разориентацией субзерен [163]. Максимальный угол разориентации θ составляет $2,5^\circ$. На рисунке 12 в показано цветное изображение субзерен (темнопольные изображения были окрашены в зеленый, красный и синий цвета), полученное от разных отражений. Видно, что только часть субзерен находится в отражающем положении.

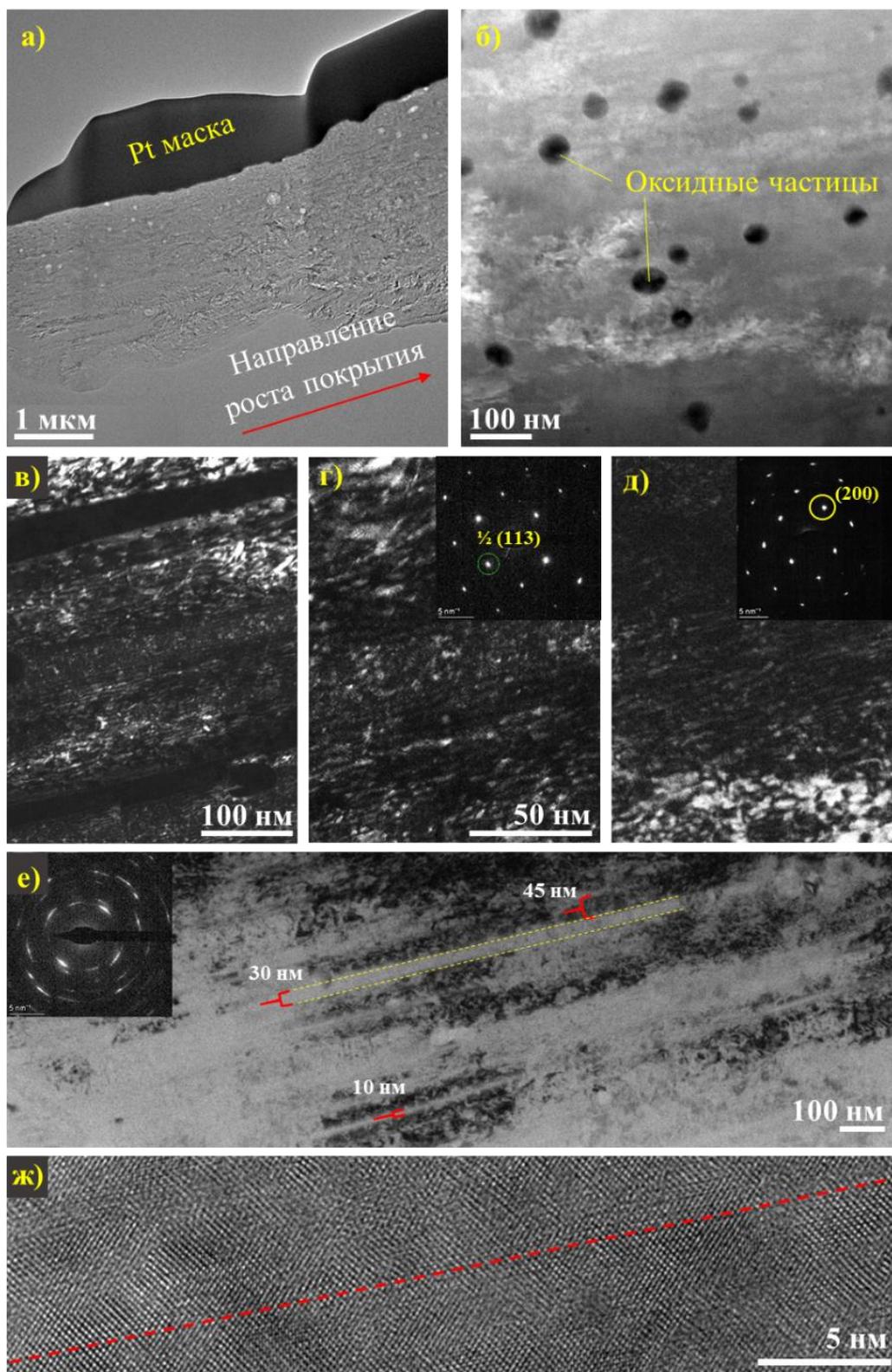


Рисунок 11 – Микроструктура покрытия FeCrNiCo-Cu. Изображение ламели при малом увеличении (а), темнопольное изображение, показывающее включения оксидных наночастиц (б), темнопольное изображение, демонстрирующее столбчатую структуру, полученную от отражений $\frac{1}{2}$ (113) и (200) (в, г, д), светлопольное изображение столбчатой структуры (е) с дифракцией (вставка) и ПЭМ изображение высокого разрешения одного столбца (ж)

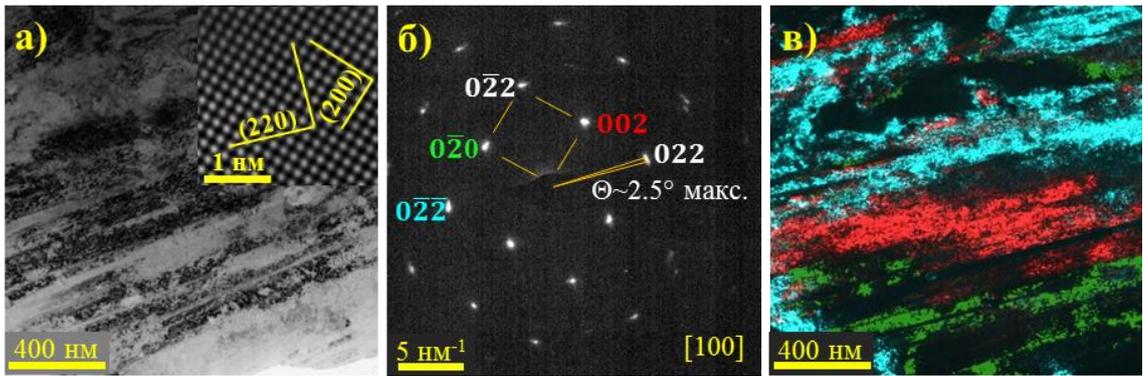


Рисунок 12 – Микроструктура металлической матрицы в покрытии FeCrNiCo-Cu. Светлопольное ПЭМ изображение и дифракционная картина (вставка) (а), дифракционная картина (б) и цветное изображение субзерен, полученное при разных отражения (в)

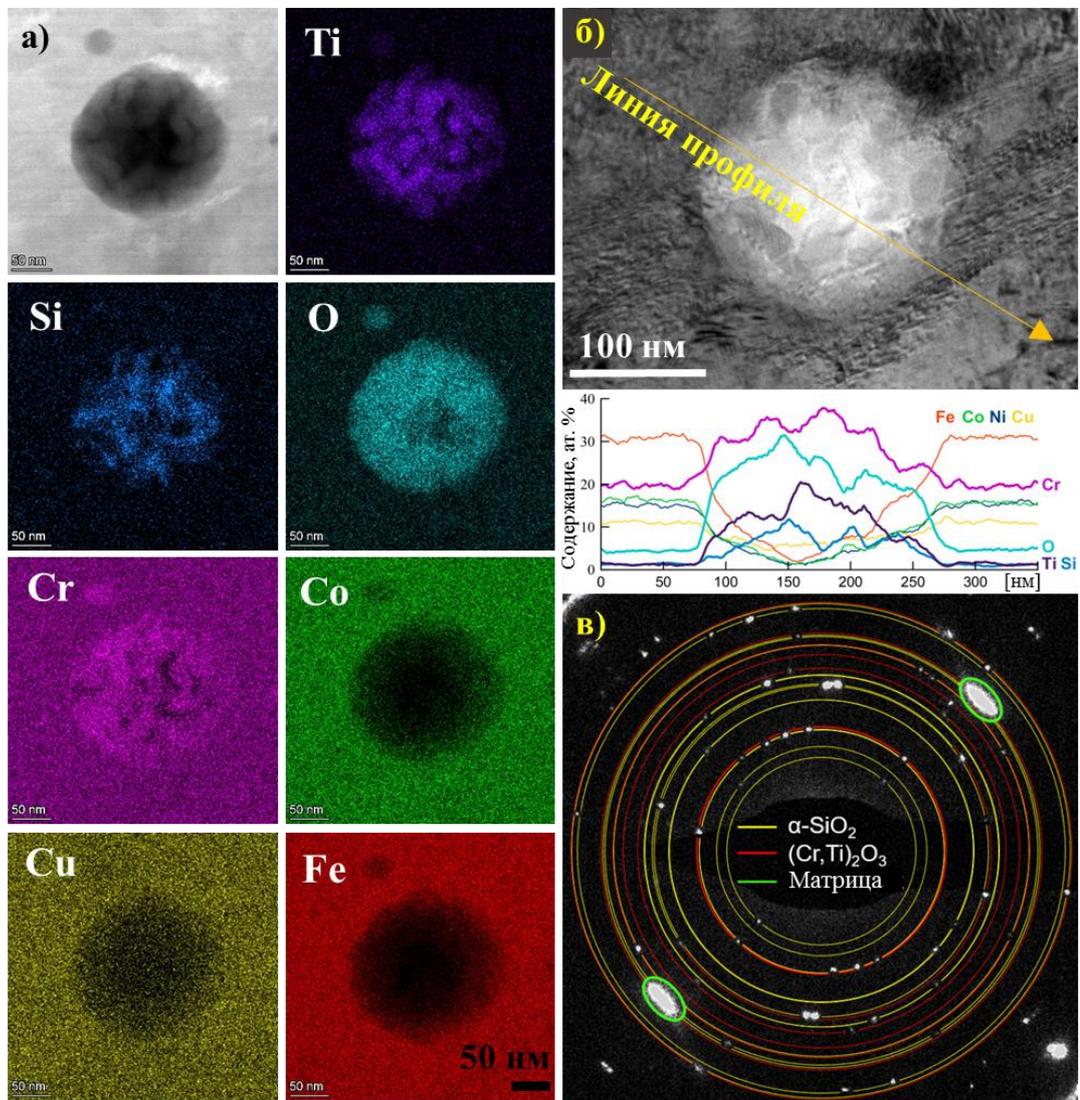


Рисунок 13 – Микроструктура оксидной частицы. Карты распределения элементов (а), светлопольное изображение с соответствующим профилем распределения элементов (б) и дифракционная картина (в)

На рисунке 13 приведена структура типичной оксидной наночастицы, находящейся в высокоэнтропийной матрице. Частица состоит из двух типов оксидных субзерен на основе Si и (Ti, Cr). Оксид кремния представляет собой высокотемпературную модификацию тридимит, а смешанный оксид титана и хрома - ромбический $(Cr, Ti)_2O_3$. Образование смеси оксидов на основе SiO_2 (тридимит) и Cr_2O_3 дополнительно подтверждается фазовой диаграммой SiO_2 -CrO-Cr (рисунок 14). Наличие Si и Ti в покрытии объясняется смешением материала электрода и подложки при электроискровом легировании. Сталь 30X13 содержит как Si, так и Ti (< 1 ат. %), и, по-видимому, эти элементы вместе с Cr реагируют с кислородом, растворенным в расплаве.

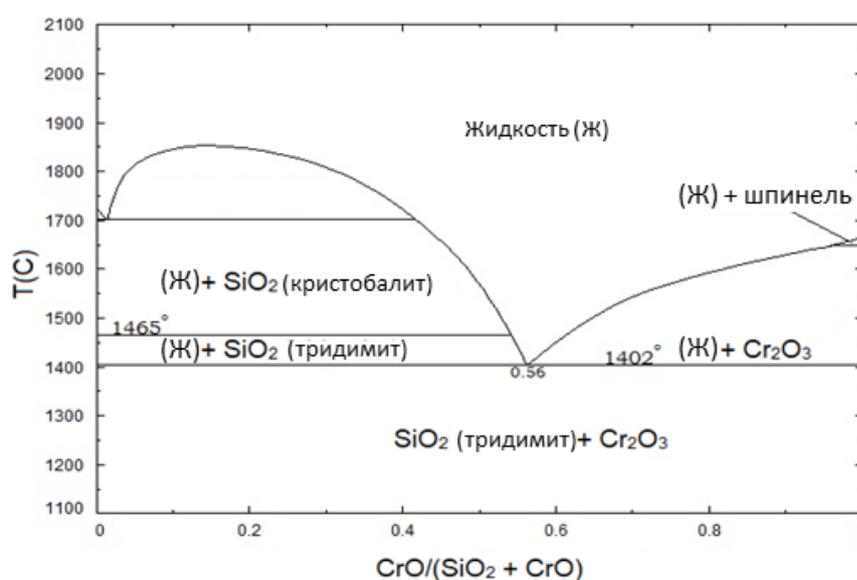


Рисунок 14 – SiO_2 -CrO-Cr фазовая диаграмма с подавленной газовой фазой. Данные из баз данных FToxid-ФАСТ

Следует отметить, что Cu не образует собственной фазы, а находится в металлической матрице в виде твердого раствора. Однако в покрытии наблюдалось несколько областей, с высоким содержанием Cu и Cr, но с низким содержанием Fe (рисунок 15).

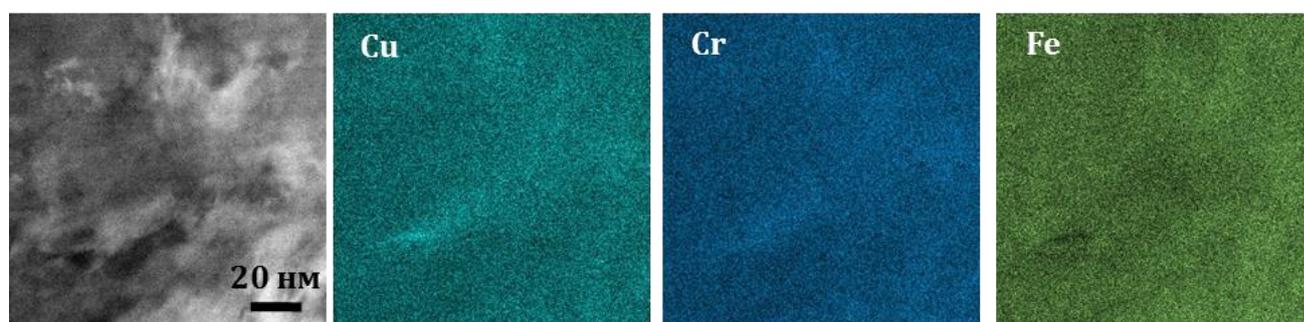


Рисунок 15 – ПЭМ изображение металлической матрицы, показывающее области, обогащенные Cu и Cr

3.2. Электрохимические исследования

Для оценки коррозионной стойкости покрытий и стальной подложки были проведены электрохимические испытания в искусственной морской воде. На рисунке 16 и в таблице 5 приведены значения потенциалов коррозии и плотности токов коррозии (ПТК). Видно, что потенциалы свободной коррозии (ПСК) и потенциалы нулевого тока хорошо коррелируются, что означает правильность электрохимических измерений.

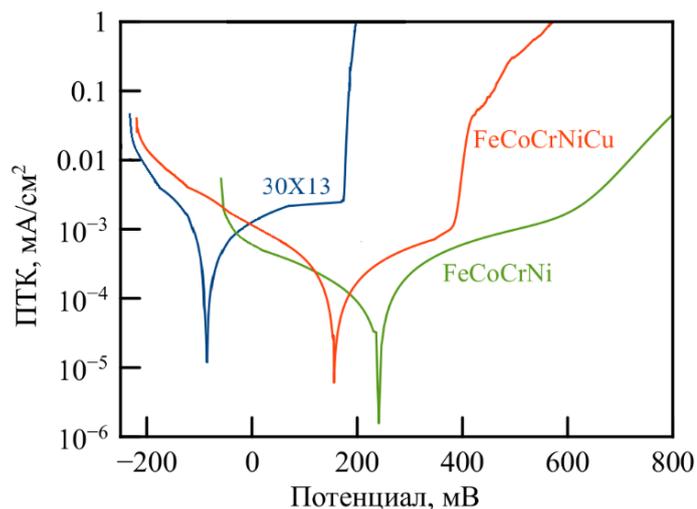


Рисунок 16 – График зависимости плотности тока коррозии от приложенного потенциала коррозии для покрытий FeCrNiCo-(Cu) и стальной подложки

Таблица 5 – Значения потенциалов свободной коррозии, потенциалов нулевого тока и плотности тока коррозии покрытий и стали, измеренные в ходе электрохимических экспериментов

Образец	Потенциал свободной коррозии, мВ	Потенциал нулевого тока, мВ	Плотность тока коррозии, мкА/см ²
30X13	-57±5	-64±5	0,96 ±0,06
FeCrNiCo	+180±2	+220±6	0,06±0,04
FeCrNiCo-Cu	+150±4	+160±2	0,25±0,03

Электрохимический потенциал коррозии (E_{corr}) стальной подложки составил -64 мВ, в то время как у покрытий FeCrNiCo-Cu и FeCrNiCo потенциал коррозии был более положительной и составил E_{corr} +160 и +220 мВ, соответственно. Плотность тока коррозии (ПТК) стальной подложки составила 0,96 мкА/см², а покрытия, легированного медью 0,25

мкА/см². ПТК покрытия FeCrNiCo составляет 0,06 мкА/см², что на порядок ниже ПТК покрытия FeCrNiCo-Cu и почти на 2 порядка, чем ПТК стальной подложки.

При анодной полярности у стальной подложки происходит увеличение ПТК при потенциале коррозии +180 мВ, что связано с разрушением пассивного оксидного слоя через питтинг. Покрытие FeCrNiCo-Cu также подверглось питтинговой коррозии, однако потенциал пробоя начинается в более положительной области (примерно 400 мВ). Электрохимическое поведение покрытия FeCrNiCo при поляризации характеризуется наименьшими значениями ПТК и отсутствием питтинга.

Высокая коррозионная стойкость покрытий в искусственной морской воде обусловлена более высоким содержанием хрома (21-23 ат. %) по сравнению со стальной подложкой (13 ат. %). Повышенное содержание Cr обеспечивает высокую долю катионов Cr ($[Cr]/[Cr + Fe]$) в пассивной пленке, что приводит к образованию более плотных оксидных слоев.

Введение Cu в покрытие FeCrNiCo приводит к ухудшению коррозионной стойкости по сравнению с базовым покрытием, не содержащим Cu, что согласуется с имеющимися литературными данными. Так, в работе [72] было изучено влияние Cu на коррозионное поведение ВЭС FeCrNiCoCu_x в 3,5 мас. % NaCl. Было выявлено, что снижение коррозионной стойкости таких сплавов происходит с увеличением содержания меди, за счет образования междендритных областей, вызванных сегрегацией меди, вдоль которых происходит локальная и питтинговая коррозия. Такой эффект вызван слабой прочностью связи Cu с другими элементами ВЭС. П. Муангтонг и др. [66] также исследовали влияние Cu на коррозионную стойкость ВЭС FeCrNiCo в растворе NaCl и обнаружили, что образование двух ГЦК-фаз, состоящих из FeCrNiCo и FeCrNiCo-Cu, приводит к снижению коррозионной стойкости из-за более интенсивного питтингообразования вдоль границ двух фаз.

В отличие от приведённых выше работ, разработанное покрытие FeCrNiCo-Cu характеризовалось однофазной структурой на основе твердого раствора с ГЦК решёткой. Поэтому причиной снижения коррозионной стойкости может быть образование менее плотного защитного оксидного слоя. Например, в работе [66] было выявлено, что в образующемся оксидном слое на поверхности ВЭС FeCrNiCo, весь Cr находится в форме Cr³⁺ (Cr₂O₃). Добавление Cu приводило к снижению эффективности образования оксида Cr₂O₃ (часть Cr находилась в металлическом состоянии) и способствовало образованию рыхлого и некоррозионностойкого оксида Cu₂O.

Исследование коррозионной стойкости покрытий FeCrNiCo-(Cu) и стальной подложки проводилось в августе 2021 года в морской воде на северном побережье Черного моря (Дивноморское). На рисунке 17 показано место проведения коррозионных испытаний и способ фиксации образцов в море. Образцы с приваренными проволоками прочно закреплялись в

гальке на расстоянии около 2 м от берега, что обеспечивает интенсивную циркуляцию морской воды у поверхности покрытий и их аэрацию. Через 21 день образцы извлекали и исследовали их поверхность методом РЭМ (рисунок 17). На поверхности покрытий FeCrNiCo и FeCrNiCo-Cu признаков коррозии не обнаружено. Напротив, на стальной подложке была обнаружена сильно корродированная поверхность, покрытая питтинговыми кавернами (рисунок 17).

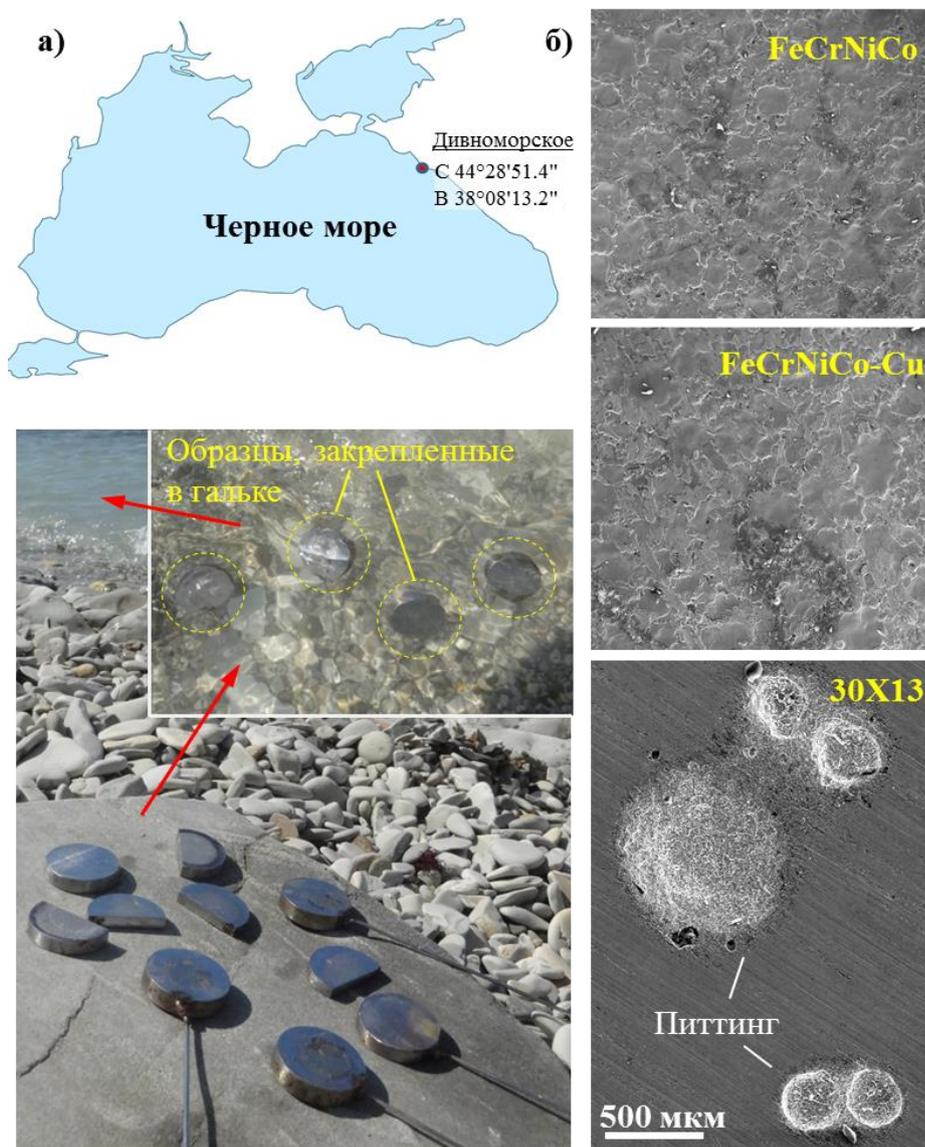


Рисунок 17 – Место проведения коррозионных экспериментов в Черном море и их расположение в морской воде (вставка) (а), РЭМ изображение поверхности покрытий и стальной подложки после 21 дневной выдержки в Черном море (б)

3.3. Трибокоррозионные исследования

Для изучения одновременного воздействия трения и коррозии на покрытия и стальную подложку, были проведены трибокоррозионный испытания в искусственной морской воде. Во

время трения с измерением коэффициента трения определяли потенциалы коррозии. Для выявления воздействия шероховатости поверхностей на трибокоррозионные характеристики покрытия были испытаны до и после полировки поверхности.

На рисунке 18 представлены зависимости коэффициента трения (КТ) от потенциалов коррозии во время трибокоррозионных испытаний в морской воде. С увеличением дистанции КТ двух покрытий постепенно увеличивается с 0,22 до 0,28 (FeCrNiCo) и до 0,26 (FeCrNiCo-Cu), а стальной подложки снижается с 0,33 до 0,27. Шероховатость покрытий не влияла на значения КТ, поэтому для каждого образца показана только одна кривая. Во время трения с поверхности образцов происходит постепенное удаление защитной пассивной пленки, что приводит к снижению потенциалов коррозии. Во время трения стальной подложки происходит резкое падение потенциалов до -300 мВ, в то время как значения потенциалов коррозии покрытий плавно снижаются от -110 и -150 мВ до -200 и -250 мВ для FeCrNiCo и FeCrNiCo-Cu, соответственно. Полировка поверхности покрытий приводит к стабилизации потенциалов коррозии, которые составили примерно -200 мВ.

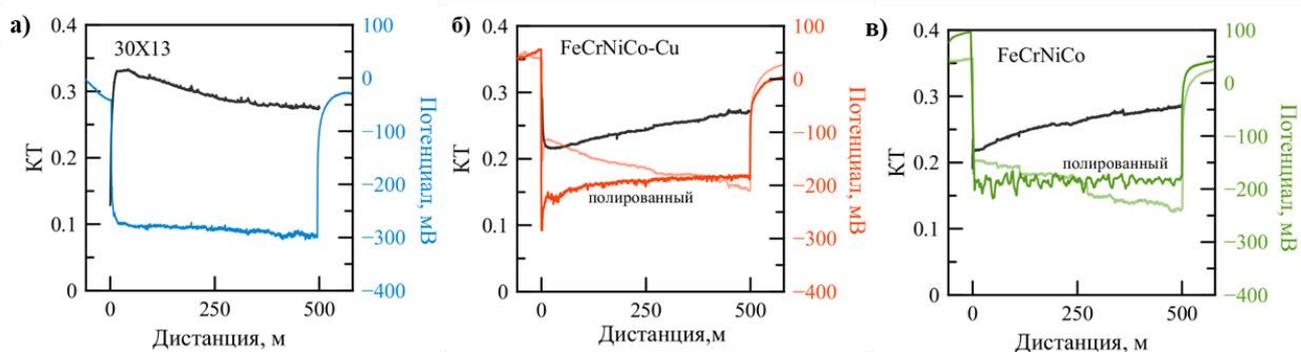


Рисунок 18 – Графики зависимости коэффициент трения и потенциала коррозии от дистанции трения покрытий FeCrNiCo-(Cu) (б, в) и стальной подложки (а) в искусственной морской воде

На рисунке 19 представлены оптические и соответствующие им 3D-изображения дорожек износа на полированных покрытиях FeCrNiCo-(Cu) и стали. Поскольку глубина дорожек износа, после трибокоррозионных испытаний в искусственной морской воде на неполированных покрытиях были соизмеримы с шероховатостью покрытий и расчёт приведенного износа был бы не корректен. Поэтому для определения износостойкости покрытий были проведены дополнительные трибокоррозионные испытания с полированными покрытиями шероховатость которых составила R_a 0,38-0,40 мкм (рисунок 19). Приведенный износ покрытий FeCrNiCo, FeCrNiCo-Cu и стальной подложки составил примерно $6,5 \cdot 10^{-6}$ мм³/Нм.

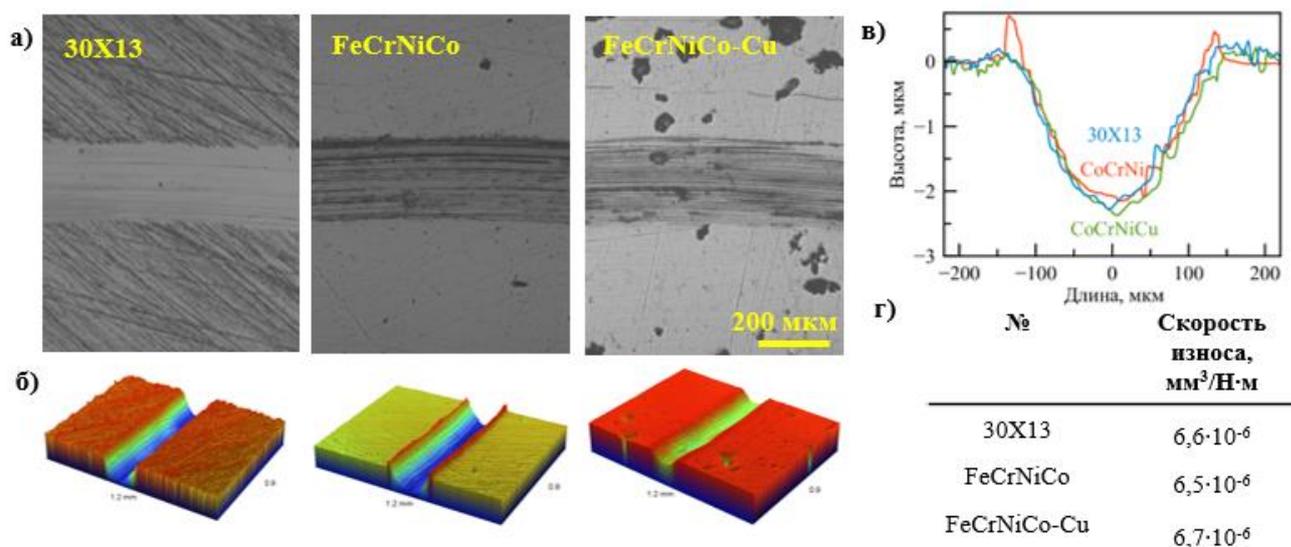


Рисунок 19 – Оптические (а) и 3D-изображения (б) и соответствующие 2D-профили (в) дорожек износа стальной подложки 30X13 и полированных покрытиях Fe-Co-Cr-Ni-(Cu), а также их приведенный износ (г)

В таблице 6 представлены механические свойства (твердость и модуль Юнга) покрытий FeCrNiCo-(Cu) и стальной подложки 30X13. Покрытия и сталь имеют близкие значения твердости и модуля Юнга в диапазонах 4,0-4,7 ГПа и 170-210 ГПа, соответственно. Твердость покрытий, полученных методом ЭИЛ в вакууме выше твердости, характерной для сплавов FeCrNiCo (2,6-3,6 ГПа) [78][83]. Вероятно, повышение твердости происходило за счет наличия оксидных наночастиц в объеме покрытия. В работе [83] показано, что тонкие пленки CoCrFeNi содержащие наночастицами Cr_2O_3 , образовавшиеся в результате внутреннего окисления, способствовали упрочнению пленки, увеличивая ее твердость на 14 % (с 3,6 до 4,2 ГПа), по сравнению с пленкой без частиц.

Таблица 6 – Механические свойства покрытий FeCrNiCo-(Cu) и стальной подложки

Образцы	Н, ГПа	Е, ГПа
FeCrNiCo	$4,7 \pm 0,4$	$201 \pm 2,1$
FeCrNiCo-Cu	$4,4 \pm 0,2$	$170 \pm 4,5$
30X13	$4,0 \pm 0,1$	$210 \pm 3,2$

3.4. Биологические исследования

Антибактериальную активность покрытий FeCrNiCo-(Cu) оценивали в отношении двух типов грамположительных штаммов *Bacillus cereus* Arc30 и *Bacillus cereus* F в искусственной морской воде путем подсчета количества КОЕ/мл (рисунок 20). В случае бактерий Arc30 как

покрытия, так и стальная подложка демонстрируют умеренный антибактериальный эффект. Однако покрытия проявляют более выраженную способность убивать бактерии с уменьшением КОЕ/мл примерно на 2 порядка после 6-ти часовой выдержки. Через 24 часа покрытие, легированное медью, демонстрирует еще более высокое снижение КОЕ/мл, соответствующее 99,9 % убитых бактерий. Для *B. cereus* F все протестированные материалы показали более заметный эффект со снижением КОЕ/мл через 6 часов на 3 и 4 порядка, для стали и покрытий FeCrNiCo, FeCrNiCo-Cu. После 24-ти часовой выдержки покрытия FeCrNiCo-Cu бактерий в кювете не обнаружено. Результаты показывают, что добавление меди оказывает положительное влияние на антибактериальную активность высокоэнтропийных покрытий FeCrNiCo [99].

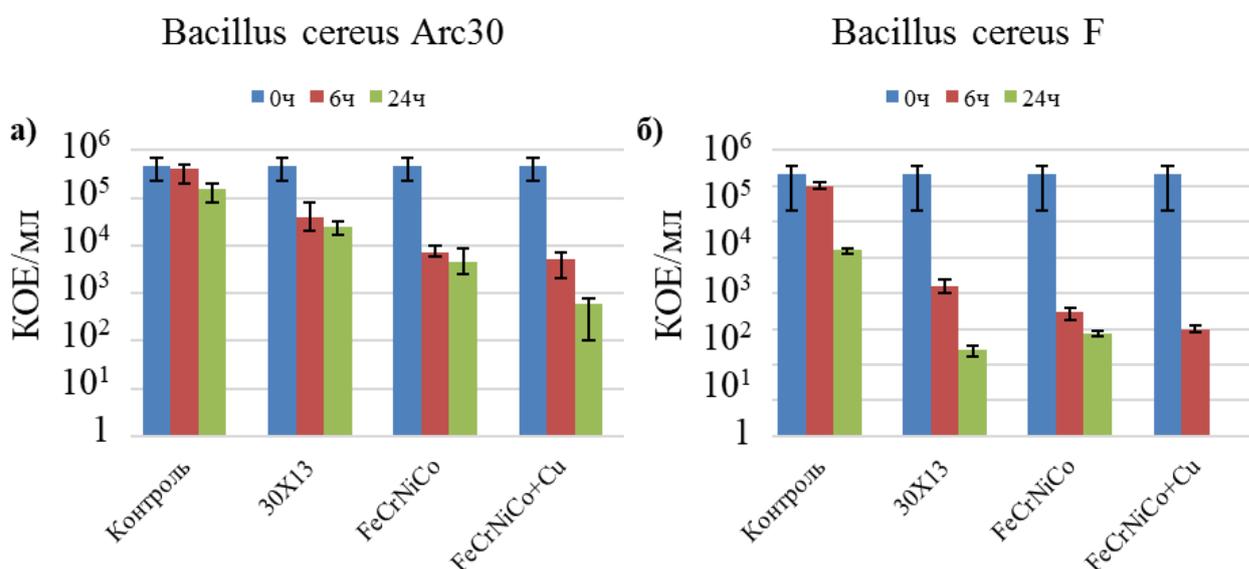


Рисунок 20 – Антибактериальная активность покрытий FeCrNiCo-(Cu) и стальной подложки в отношении штаммов *Bacillus cereus* Arc30 (а) и F (б) в искусственной морской воде

3.5. Выводы

Методом электроискрового легирования в вакууме с использованием электродов CrNiCo и CrNiCoCu получены высокоэнтропийные покрытия FeCrNiCo(Cu), обладающие высокими трибокоррозионными и антибактериальными свойствами.

Покрyтия FeCrNiCo-(Cu) толщиной 30–55 мкм, характеризуются столбчатой однофазной структурой на основе твердого раствора с ГЦК решёткой с оксидными включениями (размером 30–50 нм). Столбчатые зерна диаметром до 300 нм состоят из субзерен толщиной 10–50 нм. Наночастицы смешанного оксида SiO₂ + (Cr,Ti)₂O₃ равномерно распределены по всей металлической матрице ВЭС. Оксидные частицы образуются в

результате кристаллизации из расплава после смешения материала электрода и подложки с последующим взаимодействием с растворенным в расплаве кислородом.

Покрытие FeCrNiCo обладает повышенной коррозионной стойкостью в искусственной морской воде, плотность тока коррозии почти на 2 порядка ниже, чем у стальной подложки, за счет высокого содержания хрома (21-23 ат. %), который обеспечивает высокую долю катионов Cr ($[Cr]/[Cr + Fe]$) в пассивной пленке, что приводит к образованию более плотных оксидных слоев. После электрохимических испытаний и выдержки образцов в Черном море в течение 21 суток признаков питтинговой коррозии не наблюдалось.

Во время трибокоррозионных испытаний в искусственной морской воде покрытия показывают меньшее падение потенциалов до -200 мВ по сравнению со стальной подложкой (-300 мВ) из-за более быстрого восстановления пассивной пленки. Однако, не смотря на высокие коррозионные свойства во время трения, покрытия обладали низкой износостойкостью, соизмеримой со стальной подложкой ($6,5 \cdot 10^{-6}$ мм³/Нм), что связано с их низкой твердостью (4,5 ГПа).

При начальной концентрации 10^8 КОЕ/мл покрытие ВЭС FeCrNiCo-Cu через 24 часа уничтожало все клетки *V. cereus* F. Это покрытие также продемонстрировало умеренную антибактериальную активность в отношении штамма *V. cereus* Arc30 примерно 2-логарифмическим и 3-логарифмическим снижением КОЕ через 6 и 24 ч соответственно (при исходной концентрации 10^8 КОЕ/мл).

Таким образом, высокоэнтропийные покрытия FeCrNiCo-(Cu) обладают высокой коррозионной стойкостью, как в стационарных условиях, так и режиме трения в морской воде, а также высокой антибактериальной активностью. Существенным недостатком данных покрытий является недостаточная износостойкость и твердость. Для упрочнения металлической матрицы с целью одновременного достижения высокой износо- и коррозионной стойкости, а также механических свойств, покрытия будет легированы TaC и TaZrC.

ГЛАВА 4. Покрытия на основе карбидов TaC и TaZrC в коррозионностойкой металлической матрице

4.1 Разработка покрытий в системах TaC-FeCrMoNi и TaZrC-FeCrMoNi

4.1.1. Структура и состав электродов и покрытий

Структура и элементный состав электродов TaC–MoNi и TaC–ZrC–MoNi представлены на рисунке 21 и в таблице 7, соответственно. На изображениях РЭМ и соответствующих картах распределения элементов по поверхности электрода TaC–MoNi обнаружено наличие двух фаз: карбида TaC и матрицы (Mo, Ni) (рисунок 21а). Электрод TaC–ZrC–MoNi, в отличие от TaC–MoNi состоял из более мелких зерен TaC и ZrC включённых в металлическую матрицу (Mo,Ni) (рисунок 21б).

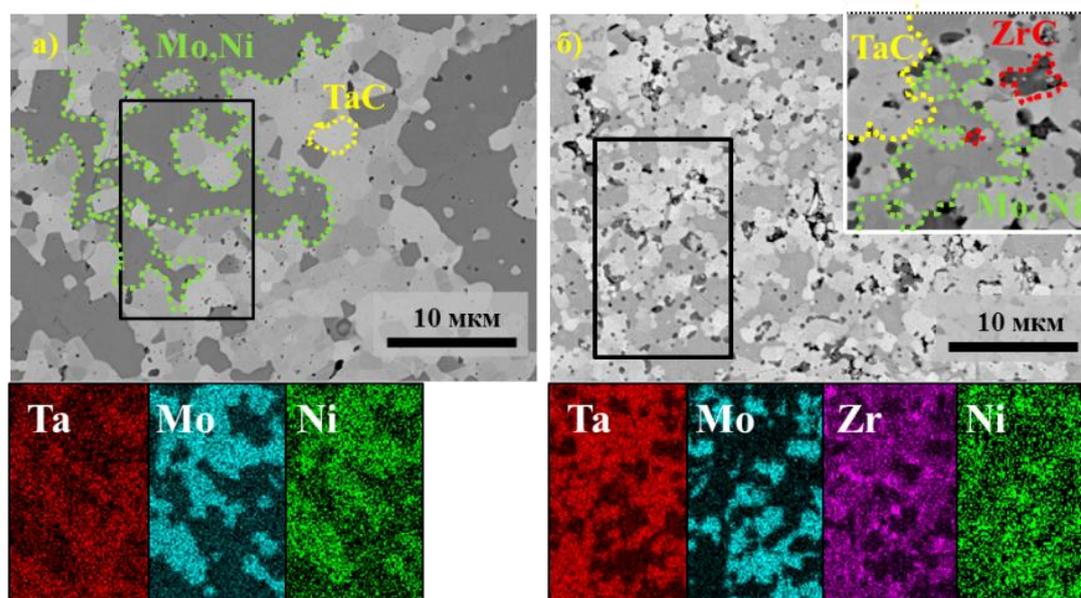


Рисунок 21 – РЭМ изображения электродов TaC–MoNi (а) и TaC–ZrC–MoNi (б) и соответствующие карты распределения элементов на их поверхности

Таблица 7 – Элементный состав электродов TaC–MoNi и TaC–ZrC–MoNi (ат.%)

Электрод	Ta	Zr	C	Mo	Ni
TaC–MoNi	34	–	38	21	7
TaC–ZrC–MoNi	19	16	37	22	6

На рисунках 22 и 23 представлены РЭМ изображения поверхности покрытий TaC-FeCrMoNi и TaZrC-FeCrMoNi, их поперечных шлифов и шероховатости. Поверхность покрытий TaC-FeCrMoNi и TaZrC-FeCrMoNi, полученных при высокоэнергетическом режиме (покрытие 1 TaC), и при низкоэнергетическом режиме нанесения (покрытие 6 Ta(Zr)C), соответственно, не имеет видимых дефектов, таких как пор и трещин (рисунок 22, рисунок 23). Покрытия, полученные при других режимах нанесения, характеризовались наличием сетки из трещин.

Для двух типов покрытий, без ZrC и легированных ZrC, с увеличением энергетических режимов во время обработки шероховатость поверхности постепенно возрастала от 1,5–2,3 до 4,6–4,7 мкм (рисунок 22, рисунок 23в). Толщина покрытий TaC-FeCrMoNi была выше, чем у и TaZrC-FeCrMoNi (18–34 мкм и 9–28 мкм) и увеличивалась с увеличением энергии обработки.

На изображениях поперечного шлифа покрытий выделены три характерные фазы, различающиеся по контрасту (рисунок 22, рисунок 23). Области светло-серого цвета, наблюдаемые по всей толщине покрытия, размером до 4 мкм, представляют собой крупные зерна карбидов (TaC и TaZrC), которые переносились непосредственно с поверхности электродов. Более темные и равномерно распределенные участки серого цвета представляют собой мелкие зерна TaC и TaZrC (размером 50–200 нм), выделившиеся из расплава при кристаллизации покрытия (рисунок 23а, вставка). Темные области относятся к металлической матрице в покрытии или подложке.

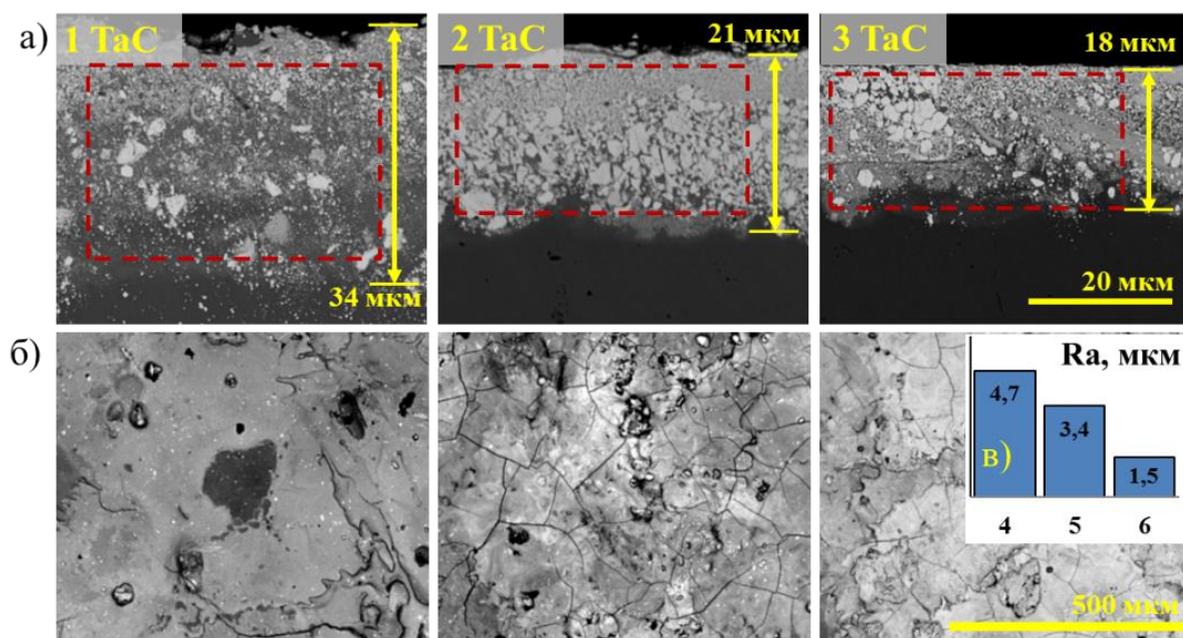


Рисунок 22 – РЭМ изображения поверхности (а), поперечных шлифов (б) покрытий TaC-FeCrMoNi и шероховатости покрытий (в)

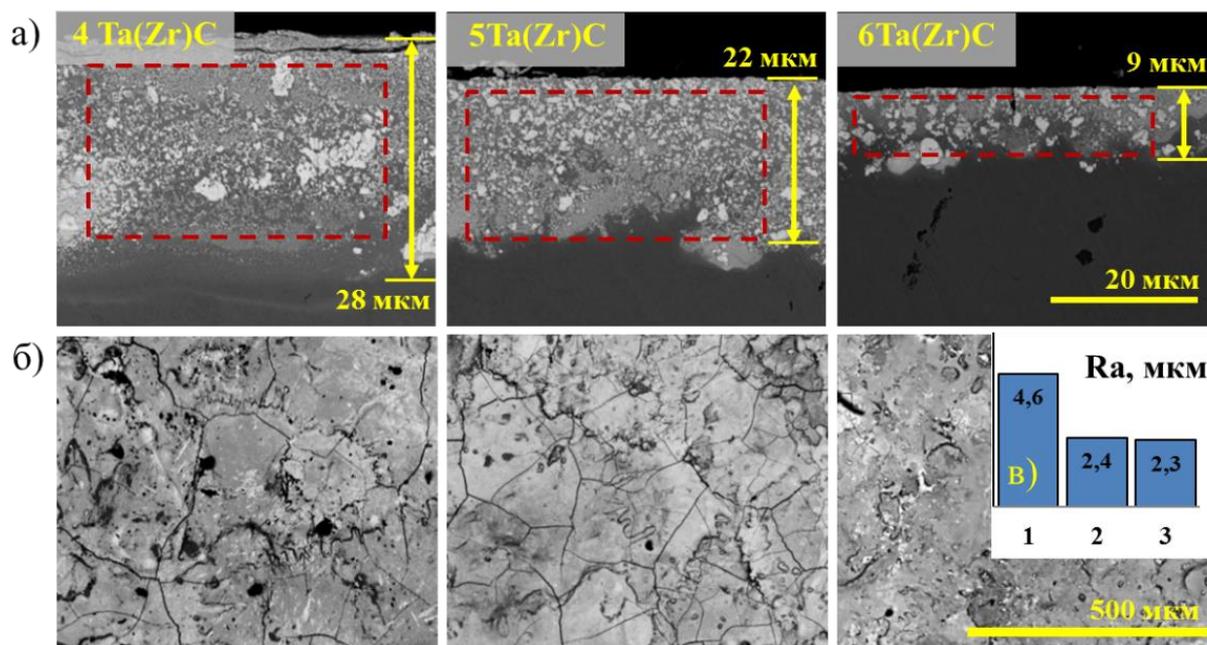


Рисунок 23 – РЭМ изображения поверхности (а), поперечных шлифов (б) покрытий и TaZrC-FeCrMoNi и шероховатости покрытий (в)

В таблице 8 представлен элементный состав с поверхности и с шлифов покрытий TaC-FeCrMoNi и TaZrC-FeCrMoNi, а также отношение карбидов к металлической матрице. Обнаружена корреляция между содержанием карбидов на поверхности покрытий и энергией их нанесения. С увеличением энергии режимов осаждения происходило увеличение отношения $Ta(Zr)C/\Sigma Me$ с 0,63 до 1,04 (TaC-FeCrMoNi) и с 0,52 до 1,27 (TaZrC-FeCrMoNi). Однако, в объеме покрытий наблюдалась другая зависимость. Максимальное количество карбидов, в своих группах, наблюдались у покрытий 2TaC (1,7) и 5TaZrC (0,7), полученных при среднеэнергетическом режиме нанесения.

В таблице 9 приведен состав металлических матриц с поверхности и со шлифа покрытий (в ат.%). Состав металлической матрицы с поверхности покрытий можно представить как Fe(56–64)-Cr(16–20)-Ni(10–13)-Mo(6–16), что характерно для молибденсодержащих высоколегированных нержавеющей сталей с высокой коррозионной стойкостью в хлоридсодержащих растворах [164]. Максимальное содержание коррозионноустойчивых металлических элементов в объеме покрытия обнаружено у 2 TaC (20 ат.%Cr и 10ат.%Mo). Как в объеме, так и на поверхности покрытий, полученных при низкоэнергетических режимах нанесения (3 TaC и 6 Ta(Zr)C), металлическая матрица практически не изменилась. У покрытий 4 и 5 Ta(Zr)C металлическая матрица была близка по составу, в объеме покрытий наблюдалось большее содержания Fe (63-67 ат.%) и меньше Ni (8-11 ат.%), Mo (6-9 ат.%), в отличие от их поверхности.

Таблица 8 – Элементный состав покрытий Ta(Zr)C-FeCrMoNi

Покрытия	Ta	Zr	C	Fe	Cr	Ni	Mo	Ta(Zr)C/ΣMe
Поверхность покрытия								
1 TaC	24	–	27	30	9	5	5	1,04
2 TaC	24	–	25	30	10	6	5	0,96
3 TaC	19	–	20	39	12	6	4	0,63
4 Ta(Zr)C	16	11	29	25	7	5	7	1,27
5 Ta(Zr)C	14	12	29	27	8	4	6	1,19
6 Ta(Zr)C	7	8	19	38	11	9	8	0,52
Шлиф покрытия								
1 TaC	18	–	21	43	9	3	6	0,64
2 TaC	29	-	34	20	6	3	8	1,70
3 TaC	24	-	29	27	8	6	6	1,12
4 Ta(Zr)C	10	5	17	45	13	5	4	0,47
5 Ta(Zr)C	12	8	21	37	10	7	5	0,70
6 Ta(Zr)C	10	6	21	39	10	7	7	0,58

Таблица 9 – Элементный состав металлических матриц в покрытиях TaC-FeCrMoNi, TaZrC-FeCrMoNi и подложке из нержавеющей стали (ат.%)

Покрытия	Fe	Cr	Ni	Mo
Поверхность покрытия				
1 TaC	61	18	11	10
2 TaC	60	20	10	10
3 TaC	64	20	10	6
4 Ta(Zr)C	56	16	12	16
5 Ta(Zr)C	59	17	10	14
6 Ta(Zr)C	58	17	13	12
Шлиф покрытия				
1 TaC	70	15	5	10
2 TaC	54	16	8	22
3 TaC	56	16	13	15
4 Ta(Zr)C	67	19	8	6
5 Ta(Zr)C	63	17	11	9
6 Ta(Zr)C	59	17	12	12
X18H10T	70,3	21,8	7,9	–

На рисунке 24 представлены рентгенограммы покрытий TaC-FeCrMoNi и TaZrC-FeCrMoNi, нанесенных при различных энергетических режимах. У покрытий TaC-FeCrMoNi (1–3 TaC) наблюдаются характерные пики, соответствующие межплоскостным расстояниям (d) 0,253, 0,221 и 0,156 нм ГЦК - фазы TaC (карточка № 89-3831). В случае покрытий TaZrC-FeCrMoNi эти пики смещены в сторону меньших углов 2θ ($d = 0,261, 0,226$ и $0,160$ нм),

приближаясь к значениям, характерным для ГЦК фазы ZrC (карточка № 65-0973). Наблюдаемые сдвиги пиков можно объяснить образованием ГЦК твердого раствора TaZrC, в котором часть атомов Ta замещена атомами Zr. По данным РФА железо присутствует в обоих типах покрытий в двух формах: α -Fe (феррит) и γ -Fe (аустенит). Однако количество γ -Fe увеличивается с уменьшением энергии осаждения.

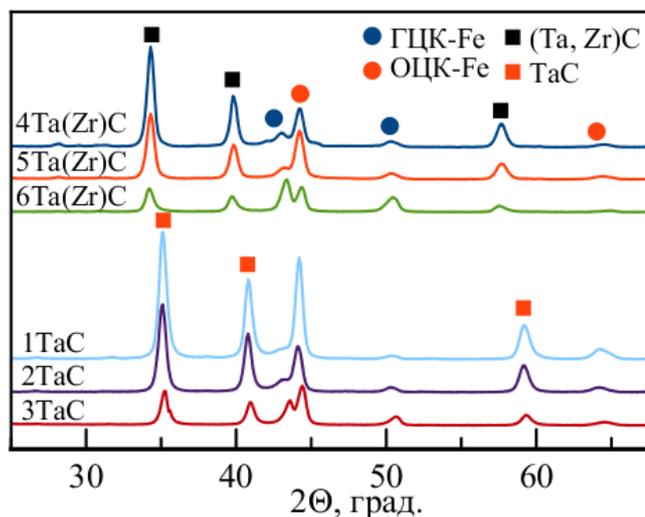


Рисунок 24 – Рентгенограммы покрытий TaC-FeCrMoNi и TaZrC-FeCrMoNi

Для детального структурного исследования методом ПЭМ было выбрано покрытие 4 Ta(Zr)C (рисунок 25). Результаты исследования показывают, что покрытие состоит из двух основных зон: (1) металлическая матрица на основе Fe с сеткой частиц (Ta,Zr)C и кристаллитами (Ta,Zr)C со структурой типа ядро-оболочка (ядро Zr(Ta)C и оболочка Ta(Zr)C) размером 80–150 нм и (2) нанокompозитная структура на основе Fe с кристаллитами размером до 5 нм, разделенными неонакристаллитными прослойками (рисунок 25б, г). Электронограмма, полученная из зоны 2, показывает два широких дифракционных кольца, соответствующих плоскостям (022) и (111) ГЦК Fe. По результатам ЭДС анализа зона 2 содержит Fe, Cr и Ni и следы Ta, Zr и Mo.

Анализ нано-дифракции малых областей внутри зоны 1 показал, что металлическая матрица содержит как ОЦК, так и ГЦК Fe (рисунок 25а, две дифрактограммы слева), что согласуется с результатами РФА (рисунок 24). На рисунке 25с представлен кристаллит (Ta,Zr)C размером от 50 до 150 нм внедренный в металлическую матрицу и имеющий структуру ядро-оболочка (рисунок 25в). Нано-дифракция малых областей, полученная из ядра частицы, имеет ГЦК структуру с межплоскостными расстояниями, близкими к ZrC (соответствующие рефлексы РФА отмечены желтым цветом). Другие рефлексы исходят от оболочки (обозначены красным) окруженной матрицей на основе ГЦК Fe (отмечена зеленым цветом) (рисунок 25а,

вторая дифрактограмма справа). Оболочка состоит из субзерен трапециевидной формы. Соответствующая нано-дифракция малых областей (рисунок 25а, крайний справа) указывает на то, что эти субзерна характеризуются межплоскостными расстояниями, близкими для ГЦК ТаС. Дополнительный ЭДС анализ позволил оценить элементный состав частиц ядро-оболочка: ядро содержало большое количество Zr (Zr,Ta)C, а оболочка большое количество Ta (Zr,Ta)C. Формирование наночастиц ядро-оболочка (Ta,Zr)C можно объяснить наличием щели несмешиваемости на фазовой диаграмме ZrC–TaC [164]. При охлаждении до температуры ниже 950 °C пересыщенный твердый раствор (Ta,Zr)C частично или полностью распадается на обогащенную Zr и Ta ГЦК - фазу.

В металлической матрице Fe(Cr,Ni,Mo) наблюдается хорошо развитая сетчатая структура (рисунок 25в). ЭДС карты показывают, что эти прослойки толщиной примерно 5 нм состоят из большого количества Zr, Ta и C, и маленького количества Fe. Это указывает на формирование сетки (Ta,Zr)C внутри металлической матрицы на основе Fe.

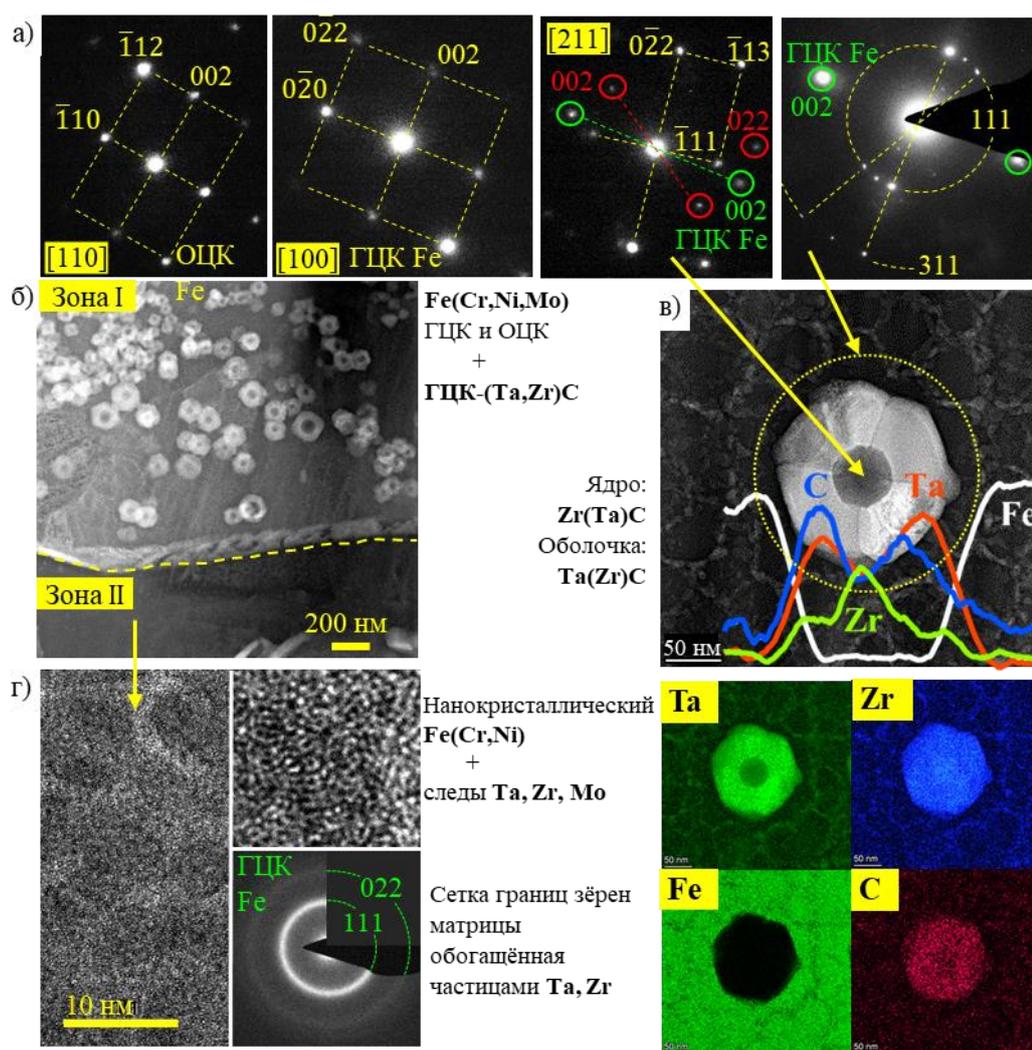


Рисунок 25 – ПЭМ-изображения, картины дифракции электронов выбранной области и соответствующие карты элементов покрытия TaC-FeCrMoNi и TaZrC-FeCrMoNi

4.1.2. Механические свойства

На рисунке 26а представлены результаты измерения нанотвердости покрытий 1–3 TaC и 4–6 TaZrC, которые проводили на поперечных шлифах по линии (в направлении от подложки к поверхности). Стальная подложка имела твердость 4,5 ГПа, измеренную в области, не подвергшейся электроискровой обработке. Покрытия 1–3 TaC обладают более высокими значениями твердости по сравнению с покрытиями 4–6 TaZrC. Установлена связь между энергетическими режимами нанесения покрытий и значениями твердости, с уменьшением энергии обработки (с 1 по 3 и с 4 по 6 режим), для покрытий TaC-FeMoNi наблюдалось увеличение твердости с 7,5 до 21 ГПа и с 11 до 17 ГПа, для покрытия TaZrC-FeMoNi.

Распределение твердости по всей толщине покрытий неоднородно и связано с структурой покрытий в которой встречаются области с карбидами, поэтому для более корректного исследования механических свойств композиционных покрытий была измерена микротвердость с их поверхности (рисунок 26б). С увеличением содержания карбидов в покрытиях TaC-FeMoNi (с 0,6 до 1,0) и TaZrC-FeMoNi (с 0,5 до 1,3) происходило увеличение твердости от 7,2 до 8,1 ГПа, для 3–1 TaC и от 5,9 до 9,5 ГПа для 6-4 TaZrC.

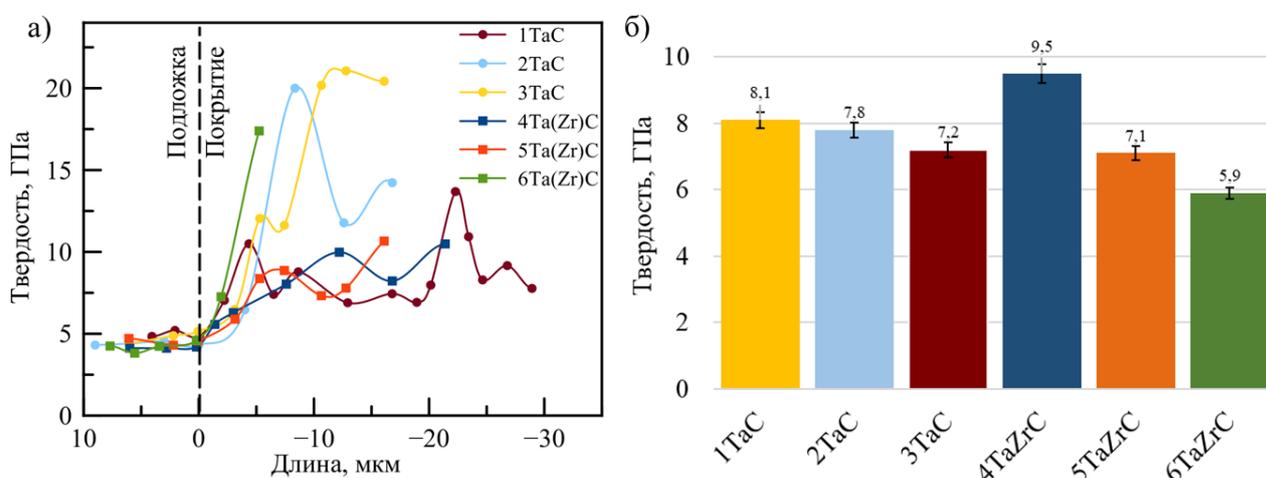


Рисунок 26 – Распределение нано-твердости по высоте покрытий Ta(Zr)C-FeCrMoNi (а), микротвердость покрытий (б)

4.1.3. Трибокоррозионные исследования

Трибокоррозионные свойства покрытий определяли в искусственной морской воде с абразивными частицами SiO₂ и без них (рисунок 27а, г). Во время трения, после начальной стадии приработки (КТ = 0,5–0,55), покрытие 2 TaC показало наиболее стабильный коэффициент трения (КТ), который составил 0,32. Более длительный этап приработки (более

200 м), был обнаружен у покрытия 6 Ta(Zr)C, после которого КТ также снизился до 0,32. Коэффициент трения покрытия 1 TaC изменялся в широком диапазоне 0,32–0,5 и на протяжении всего эксперимента был не стабильным.

Коэффициент трения покрытий, легированных Zr, снижался с 0,55 до 0,2 (покрытие 4 Ta(Zr)C) и до 0,25 (покрытие 5 Ta(Zr)C) в течение 100–150 м, а затем постепенно увеличивался. КТ покрытия 6 Ta(Zr)C постоянно снижался на протяжении всего испытания с 0,55 до 0,3. Нержавеющая сталь показала незначительное увеличение КТ с 0,5 до 0,55.

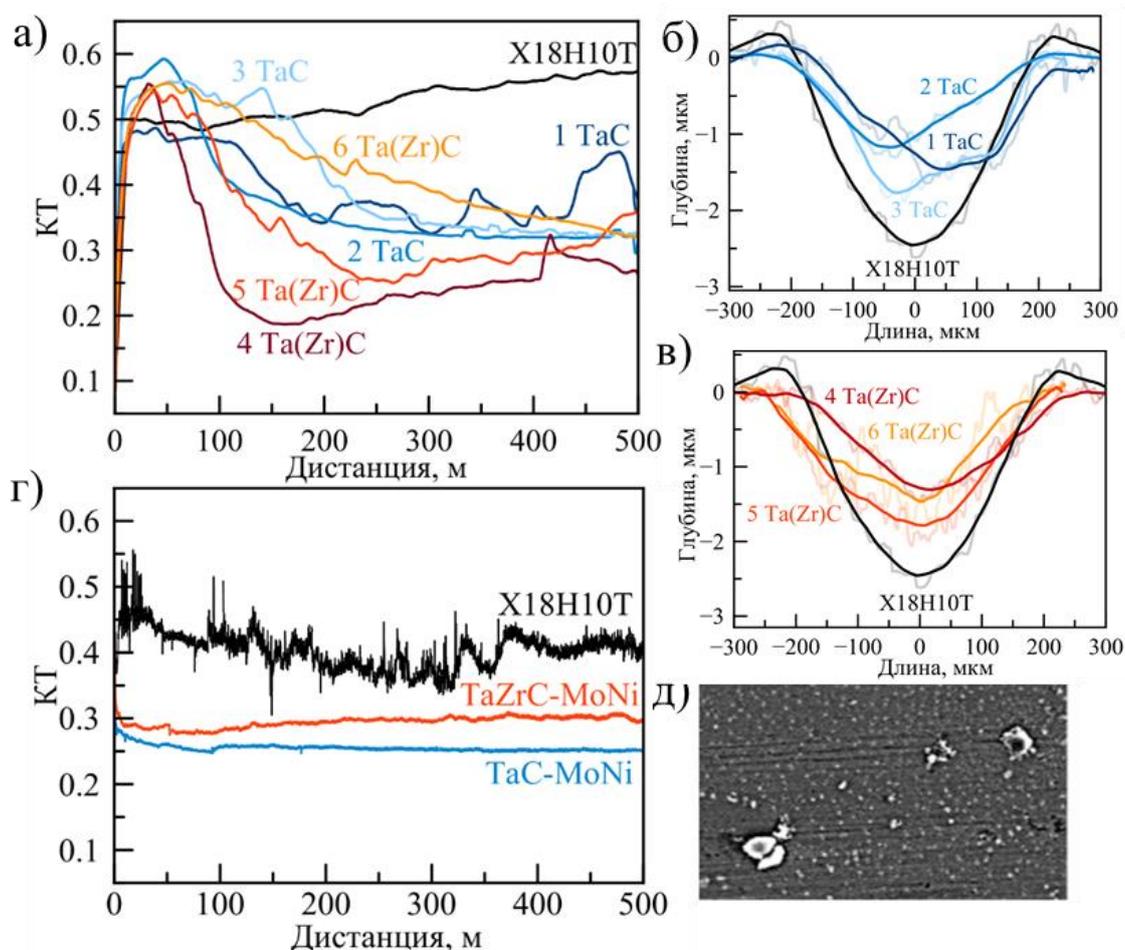


Рисунок 27 – Коэффициенты трения (а) и профили износа покрытий Ta(Zr)C-FeCrMoNi и нержавеющей стали, испытанные искусственной морской воде (б, в) и коэффициенты трения в суспензии: морская вода + SiO₂ (г), дорожка износа, после трибологических испытаний в морской воде (д)

Все покрытия показали высокую износостойкость в результате трения в искусственной морской воде. Минимальным приведенным износом обладало покрытие 2 TaC ($2,0 \cdot 10^{-6}$ мм³/Нм). Скорость износа покрытий 1 TaC, 4 Ta(Zr)C, 6 Ta(Zr)C находилась в пределах $2,2\text{--}2,8 \cdot 10^{-6}$ мм³/Нм (таблица 10), что примерно в 2 раза ниже, чем у стальной подложки. Четкой зависимости скорости износа покрытий от их толщины, твердости, наличия поверхностных

трещин и параметров обработки не наблюдалось. Профили следов износа (рисунок 27б, в), указывают на отсутствие прилипания продуктов износа и образования трибослоя в дорожке трения, что характерно для абразивного износа. На рисунке 27д представлено РЭМ-изображение дорожки износа, после трибологических испытаний в искусственной морской воде. На дорожке износа отчетливо видны царапины, вызванные абразивными частицами, прилипшими дорожке износа. Твердые частицы карбидов и оксидов, образующиеся при износе покрытий Ta(Zr)C и контр-тела из Al₂O₃, приводят к ускорению их износа.

Таблица 10 – Приведенный износ и коэффициенты трения покрытий Ta(Zr)C–MoNi и нержавеющей стали, испытанных в искусственной морской воде и суспензии морская вода + SiO₂

Покрyтия	Приведенный износ, · 10 ⁻⁶ мм ³ /Нм		КТ	
	Морская вода	+SiO ₂	Морская вода	+SiO ₂
1 TaC	2,6 ± 0,2	93 ± 5	0,35	0,25
2 TaC	2,0 ± 0,1		0,32	
3 TaC	3,0 ± 0,2		0,33	
4 Ta(Zr)C	2,8 ± 0,2	100 ± 8	0,2–0,25	0,3
5 Ta(Zr)C	4,1 ± 0,3		0,25–0,3	
6 Ta(Zr)C	2,5 ± 0,2		0,35–0,4	
X18H10T	4,7 ± 0,3	76 ± 4	0,5–0,6	0,4–0,45

На рисунке 28 представлены РЭМ-изображения дорожек износа покрытий 2 TaC и 5 TaZrC. После трибологических испытаний исходная шероховатость поверхности выровнялась не полностью, то есть в дорожке износа видны полости (темно-серый контраст), оставшиеся от рельефа исходной шероховатости поверхности. При большем увеличении на РЭМ-изображениях выявляется исходная двухфазная микроструктура покрытий: частицы TaC или (Ta,Zr)C и металлическая матрица на основе Fe. На внутренней части дорожки, продуктов износа не было обнаружено, тогда как частицы износа (смесь материалов покрытия и шарика) в основном скапливались в полостях и на внешнем краю дорожки износа. Высокое содержание кислорода в продуктах износа (рисунок 28в) свидетельствует о наличии оксидов металлов.

Покрyтия 2 TaC и 5 TaZrC были подвержены трибокоррозионным испытаниям в суспензии: морская вода + SiO₂. Оба покрyтия показали стабильные и низкие значения КТ без стадии приработки, однако меньшим значением КТ обладало покрyтие TaC-FeCrMoNi (~0,25),

КТ покрытия TaZrC-FeCrMoNi составил ~0,3 (рисунок 27г). КТ стальной подложки был нестабильным и колебался в пределах 0,35–0,45.

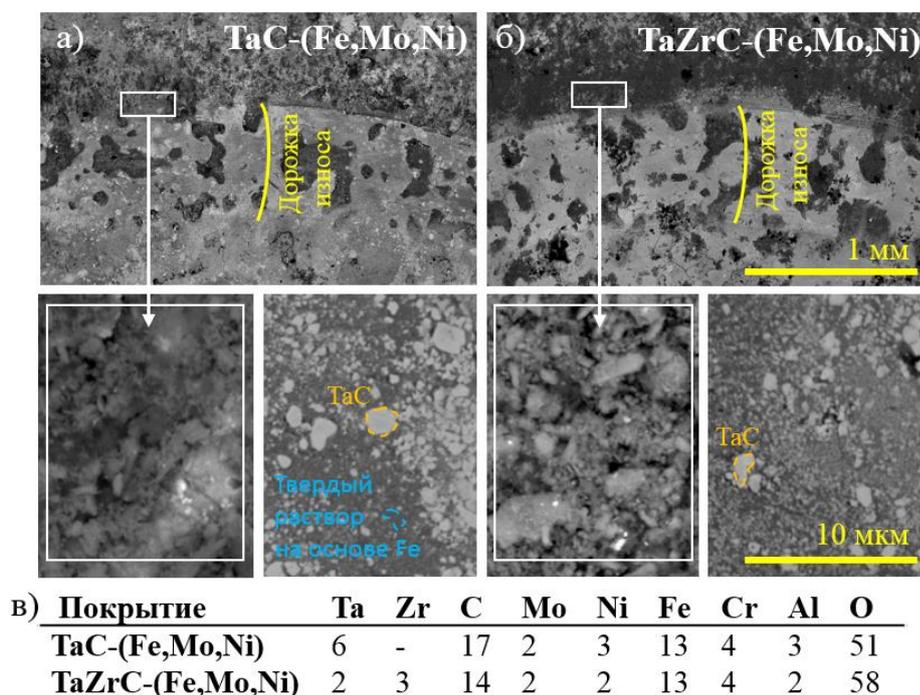


Рисунок 28 – РЭМ-изображения дорожек износа покрытий TaC-FeCrMoNi (а) и TaZrC-FeCrMoNi (б) после трибологических испытаний искусственной морской воде. Элементный состав продуктов износа в отмеченных областях (в)

Добавление абразивных частиц SiO_2 к искусственной морской воде привело к увеличению скорости износа. Анализ дорожек износа показал наличие узких канавок, оставленных абразивными частицами SiO_2 . В случае стали глубина царапин достигала 30 мкм (рисунок 29а). Твердые частицы SiO_2 внедрялись в металлическую матрицу и образовывали высокоабразивный трибослой. Это приводило к более интенсивному износу контр тела Al_2O_3 . На рисунке 29а (вставка) показано, что профили дорожек износа на стальной подложке и поверхности шарика (Al_2O_3) идеально совпадают, что свидетельствует о повышенном износе в местах прилипания продуктов износа. Покрытия TaC-FeCrMoNi и TaZrC-FeCrMoNi оказались более износостойкими. Приведенный износ покрытий и стальной подложки приведены в таблице 10. Трехмерные оптические изображения показывают, что большая часть износа покрытий произошла за счет истирания шероховатости поверхности. В случае покрытия TaC-FeCrMoNi глубина дорожки износа сопоставима с исходной шероховатостью поверхности (рисунок 29б). Более заметный износ наблюдался на поверхности покрытия TaZrC-FeCrMoNi, но глубина дорожки износа не превышала 10 мкм (рисунок 29в).

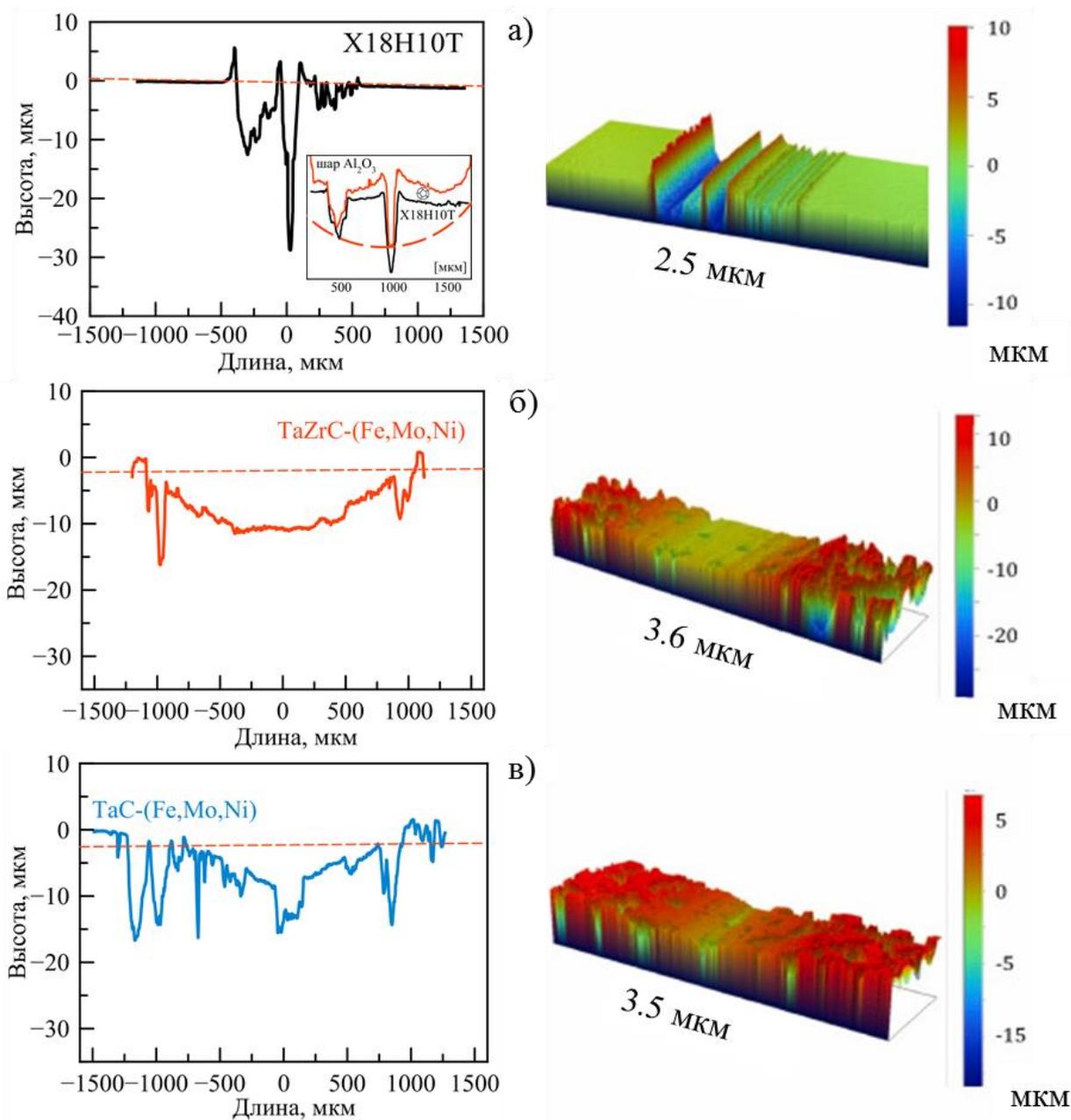


Рисунок 29 – Профили дорожек износа стали (а), TaC-FeCrMoNi (б) и TaZrC-FeCrMoNi (в) и их трехмерные оптические изображения, после трибокоррозионных испытаний в абразивной суспензии. На вставке (а) показаны профили дорожки износа и контр тела. Штриховая линия показывает начальное положение поверхности шара

На рисунке 30 представлены РЭМ изображения дорожек износа стальной подложки, покрытий TaC-FeCrMoNi (2) и TaZrC-FeCrMoNi (5). Края дорожки износа у стали были полностью покрыта продуктами износа, в составе которых обнаружено большое количество присутствие Si и небольшое количество Al. В случае покрытий 2 TaC и 5 TaZrC их шероховатость в результате трения сглаживалась не полностью и все остаточные полости заполнялись частицами SiO₂, присутствующими в суспензии.

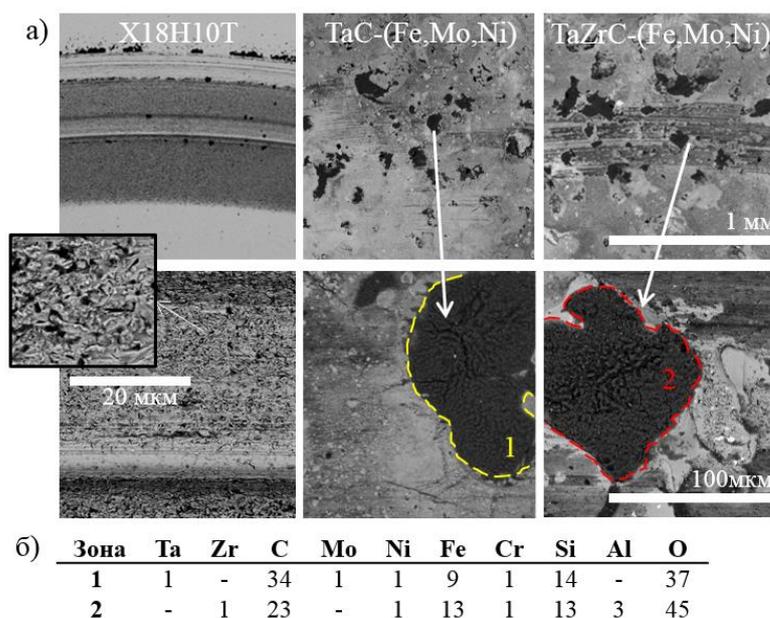


Рисунок 30 – РЭМ изображения дорожек износа подложки и покрытий TaC-Fe,Cr,Mo,Ni и TaZrC-Fe,Cr,Mo,Ni после трибологических испытаний в суспензии из искусственной морской воды и SiO₂ (а). Элементный состав продуктов износа в соответствующих областях (б)

4.1.4. Электрохимические исследования

На рисунке 31 представлены поляризационные кривые покрытий TaZrC-FeCrMoNi и стальной подложки, полученные при низких и высоких приложенных потенциалах.

Потенциал свободной коррозии (ПСК), плотность тока коррозии (ПТК), рассчитанные с использованием уравнения Тафеля, а также потенциалы коррозии покрытий и стали, измеренные в ходе трибокоррозионных экспериментов в суспензии и морской воде, приведены в таблице 11.

При низкой поляризации все покрытия показали более низкие значения ПСК и более высокие значения ПТК по сравнению со сталью (рисунок 31а). Покрытия 2 TaC и 5 Ta(Zr)C продемонстрировали лучшие электрохимические свойства (ПСК = 170 и 180 мВ, ПТК = 37 и 31 нА/см², соответственно), по сравнению с значениями, полученными на стальной подложке (ПСК = 203 мВ, ПТК = 30 нА/см²). Покрытия 1 TaC и 4 Ta(Zr)C с большим содержанием карбидной фазы показали умеренные коррозионные свойства (рисунок 31в). Покрытия, полученные при низкоэнергетичном режиме осаждения (3 TaC и 6 Ta(Zr)C), показали наименьшую коррозионную стойкость. Лучшая коррозионная стойкость покрытий 1,2 TaC и 4,5 Ta(Zr)C обусловлена более высоким содержанием карбидов Ta(Zr)C обладающих более отрицательным потенциалом коррозии и действующих как анод по отношению к металлической матрице, реализуя тем самым ее катодную защиту [165].

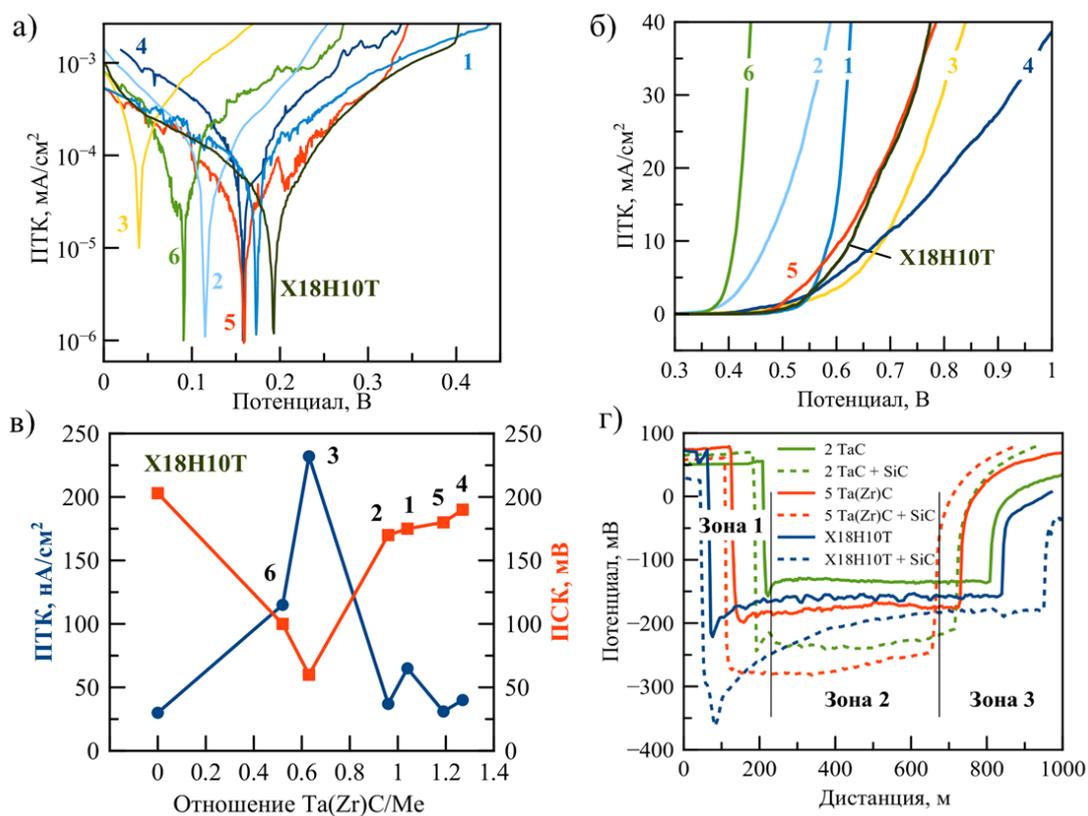


Рисунок 31 – Плотность тока коррозии покрытий Ta(Zr)C-FeCrMoNi и стальной подложки из нержавеющей стали в зависимости от низких (а) и высоких (б) приложенных потенциалов, зависимости значений ПСК и ПТК от отношения карбидов к матрице (в) и потенциала коррозии от расстояния (г). Для наглядности кривые на графике (г) смещены относительно друг друга по оси x

Таблица 11 – Результаты электрохимических исследований покрытий Ta(Zr)C-FeCrMoNi и подложки из нержавеющей стали

Покрытия	Потенциал свободной коррозии, мВ	Плотность тока коррозии, $\text{нА}/\text{см}^2$	Потенциал коррозии, мВ (начало/конец)		
			Морская вода	Трение в морской воде	Абразивное трение в суспензии с SiO_2
1 TaC	175	65			
2 TaC	170	37	56	133	-208
3 TaC	60	232			
4 Ta(Zr)C	190	40			
5 Ta(Zr)C	180	31	80	175	-230
6 Ta(Zr)C	100	115			
X18H10T	203	30	76(30)	220/-160	-350/-180

При высокой поляризации ($>0,5$ В) значения ПТК покрытия 5 TaC были аналогичны значениям стальной подложки (рисунок 41б). Наиболее отрицательный потенциал пробоя был обнаружен у покрытий 3 TaC и 4 Ta(Zr)C. Покрытия 2 TaC, 1 TaC и 6 Ta(Zr)C обладали более высоким потенциал пробоя, чем стальная подложка. В области высоких потенциалов карбиды TaC и Ta(Zr)C, а также высоколегированная металлическая матрица находятся в пассивном состоянии из-за образования защитного оксидного слоя и коррозионное поведение образцов определяется растворением менее коррозионностойких компонентов.

Покрытия (2 TaC и 5 Ta(Zr)C), обладающие лучшей износо- и коррозионной стойкостью, были сравнены со стальной подложкой во время трибокоррозионных исследований в морской воде и суспензии из морской воды и 2,5 % SiO₂.

Значения потенциалов коррозии в стационарных условиях (без трения) (зона 1 на рисунок 31 г) составляли 50 мВ (покрытие 2 TaC) и 75 мВ (X18H10T и покрытие 5 Ta(Zr)C). В процессе трения, (зона 2) у всех образцов происходило резкое падение потенциалов коррозии, вызванное удалением защитного оксидного слоя с их поверхности. Значения потенциалов коррозии во время трения в искусственной морской воде составили -135 (покрытие 2 TaC), -160 (X18H10T) и -180 мВ (покрытие 5 Ta(Zr)C). Во время трения в суспензии с SiO₂ значения потенциалов коррозии покрытий я были более отрицательными, чем при испытаниях без абразивных частиц: -240 (покрытие 2 TaC) и -280 мВ (покрытие 5 Ta(Zr)C). Во время трибологических испытаний (зона 2) значения потенциалов коррозии покрытий 2 TaC и 5 Ta(Zr)C были стабильны как в искусственной морской воде, так и в суспензии морская вода + SiO₂. У стальной подложки во время трения в абразивной суспензии потенциал коррозии резко снизился до -350 мВ, а затем постепенно увеличивался до конца трения.

После завершения трения (зона 3) происходило резкое повышение значений потенциалов коррозии до исходных значений, за счет пассивации материала покрытий и стали. Оба покрытия показали более высокие значения потенциалов коррозии по сравнению с стальной подложкой.

4.1.5. Выводы

Методом электроискрового легирования в вакууме с использованием электродов TaC-MoNi и (Ta,Zr)C-MoNi при варьировании технологических параметров нанесения: частоты, напряжения и длительности импульса, получены композитные покрытия TaC-FeCrMoNi и TaZrC-FeCrMoNi. Была установлена зависимость, что толщина покрытий напрямую зависит от энергетики режимов нанесения. С увеличением энергии нанесения покрытий происходило увеличение их толщины от 18 до 34 мкм для покрытий TaC-FeCrMoNi и от 9 до 28 мкм, для

покрытий TaZrC-FeCrMoNi. Структура покрытий состоит из металлической матрицы, в которой содержится смесь твердых растворов на основе α -Fe и γ -Fe, а также зерен карбидов TaC и TaZrC на основе ГЦК фазы, для покрытий TaC-FeCrMoNi и TaZrC-FeCrMoNi, соответственно.

Установлено, что с увеличением содержания карбидов в покрытиях TaC-FeMoNi (с 0,6 до 1,0) и TaZrC-FeMoNi (с 1,3 до 0,5) происходило увеличение твердости от 7,2 до 8,1 ГПа, для 1–3 TaC и от 5,9 до 9,5 ГПа для 4–6 TaZrC.

По сравнению со сталью, покрытия TaC-FeCrMoNi и TaZrC-FeCrMoNi обладали более низким коэффициентом трения и повышенной износостойкостью, как в искусственной морской воде, так и в абразивной суспензии. Однако, покрытия TaC-FeCrMoNi характеризовались наиболее стабильным КТ, без длительного этапа приработки, как у TaZrC-FeCrMoNi. Минимальным приведенным износом обладало покрытие TaC-FeCrMoNi, полученное при среднеэнергетическом режиме нанесения (в морской воде $2,0 \cdot 10^{-6}$ мм³/Нм, в суспензии $9,3 \cdot 10^{-5}$ мм³/Нм).

Электрохимические характеристики лучших покрытий были сопоставимы с характеристиками нержавеющей стали. При трибокоррозионных испытаниях в суспензии из морской воды и SiO₂ значения плотности тока коррозии без трения были более положительными по сравнению со сталью. В условиях износа и трибокоррозии покрытие TaC-FeCrMoNi превзошло аналог, легированный Zr.

Таким образом, наилучшими трибокоррозионными свойствами, как в морской воде, так и в суспензии обладало покрытие TaC-FeCrMoNi, поэтому, отработав методику и подобрав режимы нанесения покрытий, дальнейшая работа по приданию поверхностям бактерицидных свойств будут проводиться с покрытиями на основе монокарбидов (TaC). Для повышения антибактериальных характеристик в покрытия TaC-FeCrMoNi будут введены Ag и Cu.

4.2. Разработка покрытий в системе TaC-FeCrMoNi-(Ag/Cu)

4.2.1. Структура и состав электродов и покрытий

При обработке поверхности подложки электродом часть расплава, представляющего собой смесь материалов подложки и электрода, кристаллизуется на конце электрода, образуя вторичную структуру. Дальнейшее нанесение покрытия в основном осуществляется путем массообмена этой вторичной структуры. На рисунке 32 представлены РЭМ-изображения поперечных шлифов электродов TaC-CrMoNi-(Cu/Ag) после электроискрового осаждения в вакууме с соответствующими картами распределения элементов по поверхности, полученных методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Во всех электродах можно

выделить 2 характерные зоны, соответствующие исходной структуре после спекания (зона А) и вторичной структуре (зона Б), которая сформировалась после нанесения покрытий. У всех электродов в зоне А структура характеризуется зернами TaC размером 1–5 мкм, расположенными в металлической матрице. Кроме того, в зоне А наблюдаются агломераты Cr и Mo. В зоне Б размер карбидных зерен значительно меньше (0,25–1,5 мкм). По сравнению с исходной структурой распределение всех элементов в зоне Б более равномерное за счет многократного плавления и смешения материалов электрода и подложки, и последующего выделения вторичных карбидов из расплава. Содержание железа во вторичной структуре находится в пределах 28 - 38 ат.% (таблица 12).

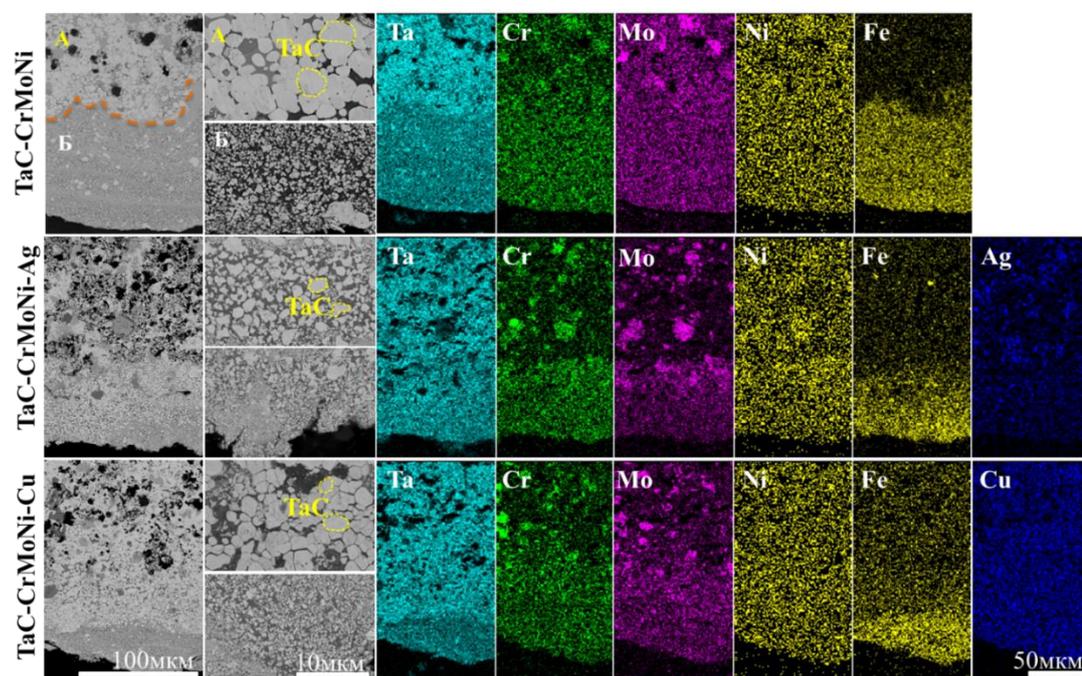


Рисунок 32 – РЭМ-изображения исходной и вторичной структуры электродов TaC-CrMoNi-(Cu/Ag) с соответствующими ЭДС-картами распределения элементов. Элементный состав в отмеченных областях представлен в таблице 3.7.

На рисунке 33 представлены РЭМ изображения поверхности и шлифов покрытий TaC-FeCrMoNi, TaC-FeCrMoNi-Ag, TaC-FeCrMoNi-Cu, обозначенных как TaC-M, TaC-M-Ag и TaC-M-Cu, соответственно, где М – металлическая матрица, состоящая из FeCrMoNi. Покрытия имеют плотную микроструктуру без видимых дефектов (рисунок 33 а, б). Покрытие TaC-M толщиной около 54 мкм состоит из карбидных зерен размером до 0,2 мкм, которые равномерно распределены в металлической матрице на основе железа. На отдельных участках наблюдаются более крупные зерна TaC размером до 5 мкм, окруженные более мелкими зернами карбида (рисунок 33в, г). Покрытия TaC-M-Ag и TaC-M-Cu имеют большую толщину около 75 мкм и

более крупные карбидные зерна размером 0,5–2 мкм. В верхней части покрытия TaC-M-Ag зерна TaC имеют дендритная форму.

Таблица 12 – Элементный состав электродов TaC-CrMoNi-(Cu/Ag) (ат. %)

Электрод	Структура	Ta	C	Mo	Ni	Fe	Cr	Ag	Cu
TaC-CrMoNi	Исходная	37	38	9	5	-	11	-	-
	Вторичная	21	22	4	4	38	11	-	-
TaC-CrMoNi-Ag	Исходная	36	37	4	4	-	9	10	-
	Вторичная	23	24	4	3	30	8	8	-
TaC-CrMoNi-Cu	Исходная	36	37	8	4	-	9	-	6
	Вторичная	21	23	5	4	28	7	-	12

В таблице 13 приведены сравнения элементных составов с поверхности и шлифа покрытий TaC-M, TaC-M-Ag и TaC-M-Cu, а также подложки 30X13, определенных методом ЭДС. Содержание TaC на поверхности покрытий TaC-M и TaC-M-Ag было практически одинаковым (32 ат.%), при обработке Cu-содержащим электродом содержание TaC снижается (24 ат.%). На шлифе покрытий TaC-M и TaC-M-Ag обнаружено примерно 58 ат.% TaC, а у покрытия TaC-M-Cu, содержание TaC составило 44 ат.%. В объеме покрытия содержится почти в 2 раза меньше железа (48-51 ат.% Fe), чем на поверхности соответствующих покрытий (24-38 ат.% Fe).

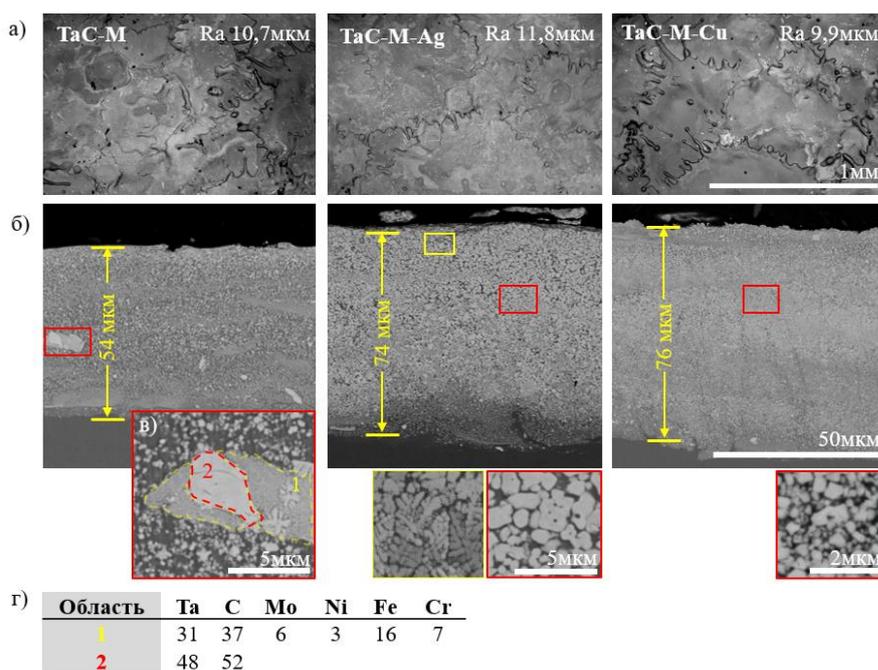


Рисунок 33 – РЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного сечения (б, в) покрытий TaC-FeCrMoNi-(Cu/Ag). Элементный состав в областях 1 и 2 (в) представлен в таблице (г)

Также стоит отметить, что состав металлической матрицы на поверхности покрытий примерно одинаков (3-5 ат.% Mo, 3-4 ат.% Ni, 15-17 ат.% Cr), однако на шлифе покрытий, за счет снижения содержания железа происходило увеличение содержания коррозионностойких элементов металлической матрицы (7-9 ат.% Mo, 4-7 ат.% Ni, 16-18 ат.% Cr) (таблица 14). Состав металлической матрицы покрытий пересчитывали на 100 % без учета Ta и C.

Таблица 13 – Элементный состав покрытий TaC-FeCrMoNi-(Cu/Ag) и подложки 30X13 (ат. %)

Образец	Ta	C	Mo	Ni	Fe	Cr	Cu	Ag
Поверхность покрытий								
TaC-M	16	18	3	2	50	11	-	-
TaC-M-Ag	15	16	2	2	48	10	-	7
TaC-M-Cu	11	13	3	3	51	13	6	-
Шлиф покрытий								
TaC-M	27	29	4	2	30	8	-	-
TaC-M-Ag	28	30	4	3	24	8	-	1
TaC-M-Cu	21	23	4	2	38	9	3	-
30X13	-	-	-	1	86	13	-	-

Таблица 14 – Элементный состав металлической матрицы покрытий TaC-FeCrMoNi-(Cu/Ag) (ат. %)

Покрyтия	Fe	Cr	Ni	Mo	Cu	Ag
Поверхность покрытий						
TaC-M	75	17	3	5	-	-
TaC-M-Ag	69	15	3	3	-	10
TaC-M-Cu	67	17	4	4	8	-
Шлиф покрытий						
TaC-M	68	18	5	9	-	-
TaC-M-Ag	61	20	7	10	-	2
TaC-M-Cu	68	16	4	7	5	-

При анализе поперечного сечения покрытия TaC-M-Ag серебра обнаружено не было, поэтому соответствующие изображения не приводятся, однако на поверхности покрытия наблюдались частицы Ag размером 1–4 мкм (рисунок 34а). Атомы серебра обладают высокой подвижностью и низкой реакционной способностью, поэтому не реагируют с элементами покрытия [166]. В процессе ЭИЛ атомы Ag диффундируют к поверхности, образуя частицы [167][168]. В покрытии TaC-M-Cu медь находилась как на поверхности в виде несплошного

металлического слоя, так и была равномерно распределена по объёму всего покрытия (рисунок 346).

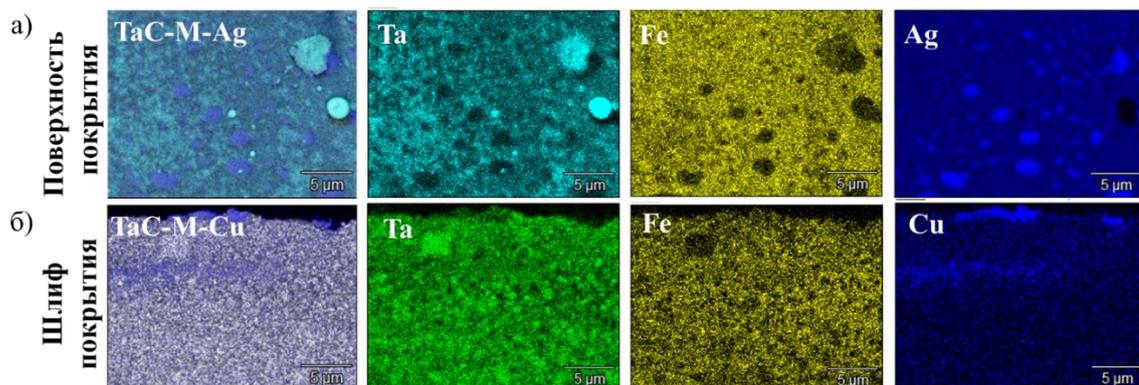


Рисунок 34 – ЭДС-карты распределения элементов по поверхности покрытий TaC-M-Ag (а) и поперечного сечения TaC-M-Cu (б)

На рисунке 35 представлены рентгенограммы покрытий TaC-M, TaC-M-Ag, TaC-M-Cu. У всех покрытий наблюдаются пики в положениях $34,9^\circ$ и $40,5^\circ$ 2θ , соответствующие плоскостям (111) и (200) ГЦК фазы TaC (карточка № 89-3831), а также пики в положении $44,5^\circ$, соответствующие твёрдому раствору на основе Fe (α -Fe(Cr,Ni,Mo)). Дополнительный пик в покрытии TaC-M-Ag при $38,2^\circ$ 2θ возникает в результате отражения рентгеновских лучей от плоскостей (111) металлического Ag (карточка № 87-0720). Пики при $43,3^\circ$ и $50,4^\circ$ 2θ в покрытии TaC-M-Cu соответствуют плоскостям (111) и (200) металлической Cu (карточка № 04-0836).

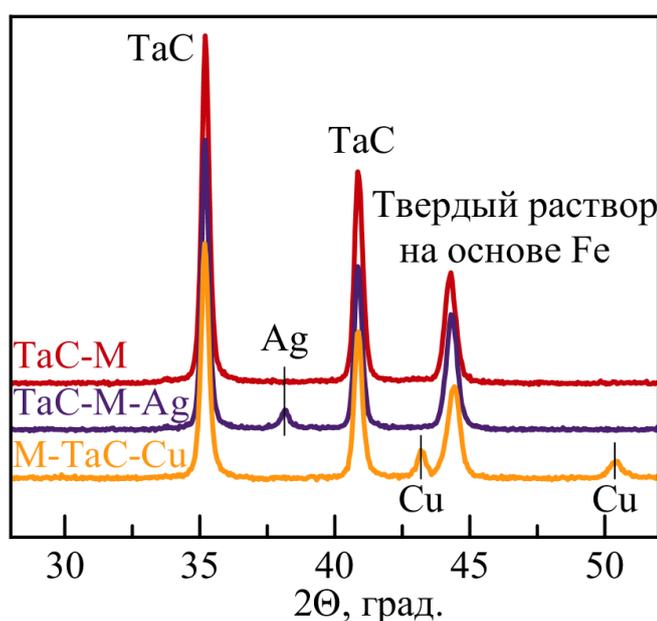


Рисунок 35 – Рентгенограммы покрытий TaC-FeCrMoNi-(Cu/Ag)

Значения нано-, микро-твердости (Н) и модуля Юнга (Е) покрытий TaC-FeCrMoNi-(Cu/Ag) и подложки из нержавеющей стали (30X13) представлены в таблице 15. Измерение механических свойств проводили с поверхности покрытий. Стальная подложка имеет твердость 3,7 ГПа и модуль упругости 210,6 ГПа. Максимальная нанотвердость и модуль упругости наблюдались у покрытия TaC-M, которые составили 10,3 и 278 ГПа, соответственно. Введение в покрытие Ag, Cu приводило к снижению твердости и модуля упругости до 5,9 и 244 ГПа (TaC-M-Ag) и до 8,6 и 250 ГПа (TaC-M-Cu).

Микро- и нанотвердость покрытий TaC-M и TaC-M-Cu близки и составляют 10,8 и 9,5 ГПа, соответственно. У покрытия TaC-M-Ag значения нано- и микротвердости существенно отличались (5,9 и 8,6 ГПа), такое различие обусловлено тем, что в покрытии TaC-M-Ag все серебро продифундировало на его поверхность (рисунок 34) и при измерении нанотвердости Ag оказывало существенный вклад в снижение твердости [99].

Таблица 15 – Нано- и микро-твердость (Н) и модуль Юнга (Е) покрытий TaC-FeCrMoNi-(Cu/Ag)

Образцы	Нано- твердость, ГПа	Модуль Юнга, ГПа	Микро- твердость, ГПа
30X13	4,7±0,1	210±3,2	3,9±0,3
TaC-M	10,3±0,7	278±4,3	10,8±0,5
TaC-M-Ag	5,9±0,6	244±2,2	8,6±0,7
TaC-M-Cu	8,6±0,8	250±3,4	9,5±0,2

4.2.2. Трибокоррозионные исследования

На рисунке 36 представлены зависимости коэффициентов трения и потенциалов коррозии (ПК) от дистанции пробега во время трибокоррозионных испытаний покрытий TaC-M, TaC-M-Ag, TaC-M-Cu и стальной подложки 30X13, при нагрузке 5 Н. В состоянии покоя покрытия (до начала трения) покрытия TaC-M, TaC-M-Ag и TaC-M-Cu показали положительные значения ПК +50, +40 и +60 мВ соответственно, в то время как потенциал коррозии подложки был более отрицательным (~ 0 В). С началом трения наблюдается резкое падение потенциалов в отрицательную сторону за счет удаления пассивной пленки [169]. Покрытие TaC-M-Ag показало наименьшее падение потенциала до -65 мВ, в то время как ПК

остальных покрытий сместился более заметно до -160 (TaC-M) и -130 мВ (TaC-M-Cu). Потенциал коррозии подложки 30X13 во время трения составлял -280 мВ.

Для изучения процесса восстановления пассивной плёнки во время эксперимента делали остановки продолжительностью около 10 минут, в течении которых фиксировали изменение значений ПК. У всех исследуемых образцов потенциал коррозии увеличивается до исходных значений, что свидетельствует о полном восстановлении пассивной пленки. Однако скорости пассивации покрытий и стальной подложки были разными. При прекращении трения у покрытий TaC-M-Ag и TaC-M-Cu наблюдается быстрое восстановление ПК. Однако у покрытия TaC-M-Ag потенциал коррозии увеличивался до значений $0-10$ мВ, а затем в течении нескольких секунд снижался примерно до -40 мВ. Вероятно, первоначальное увеличение потенциала связано с наличием на поверхности активных частиц Ag, имеющих положительный потенциал $+200$ мВ. Затем на серебре быстро формировалась пленка хлорида серебра, и дальнейшее формирование пассивной пленки на покрытии происходило практически без его участия. Покрытие TaC-M и подложка 30X13 показали постепенное увеличение ПК до исходных значений в течение 10 мин, что связано с меньшей скоростью пассивации.

Коэффициент трения стальной подложки и покрытия TaC-M составил $0,3-0,34$. Введение Cu и Ag в состав покрытия привело к снижению КТ до $0,27-0,3$ и $0,2-0,25$, соответственно.

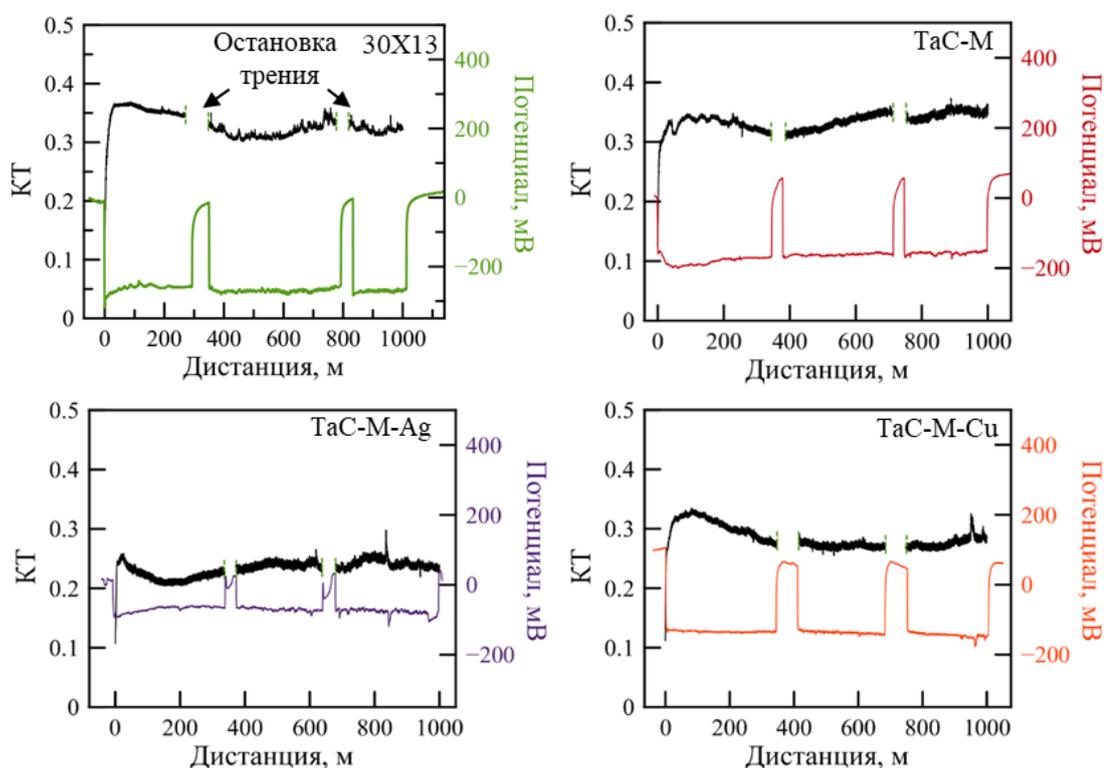


Рисунок 36 – Коэффициент трения и потенциал коррозии покрытий TaC-FeCrMoNi-(Cu/Ag) и стальной подложки в зависимости от расстояния трения

На рисунке 37 представлены РЭМ-изображения дорожек износа покрытий и стальной подложки в условиях трибокоррозии, их 2D профили с соответствующими значениями приведённого износа, а также ЭДС карта распределения серебра в покрытии TaC-M-Ag. Дорожки износа несплошные и содержат как участки с трибослоем, так и участки полного износа покрытия, в которых наблюдаются исходные зерна TaC, внедренные в металлическую матрицу на основе Fe (рисунок 37б). Покрытия TaC-M и TaC-M-Cu имеют близкие скорости износа $6 \cdot 10^{-7}$ и $8 \cdot 10^{-7}$ мм³/Нм, соответственно. Максимальной износостойкостью обладало покрытие TaC-M-Ag, его приведенный износ составил $4 \cdot 10^{-7}$ мм³/Нм. Приведенный износ стальной подложки на порядок выше и составляет $9 \cdot 10^{-6}$ мм³/Нм. Наилучшие трибологические свойства покрытия TaC-M-Ag объясняются наличием на поверхности Ag (рисунок 37д), выступающего в роли твердой смазки при трении. Вероятно, при трении мягкий металл (Ag) образует на дорожке износа трибослой, состоящий из серебра и продуктов коррозии в морской воде, что благоприятно влияет на снижение коэффициента трения за счет синергетического действия твердых/жидких смазок [170].

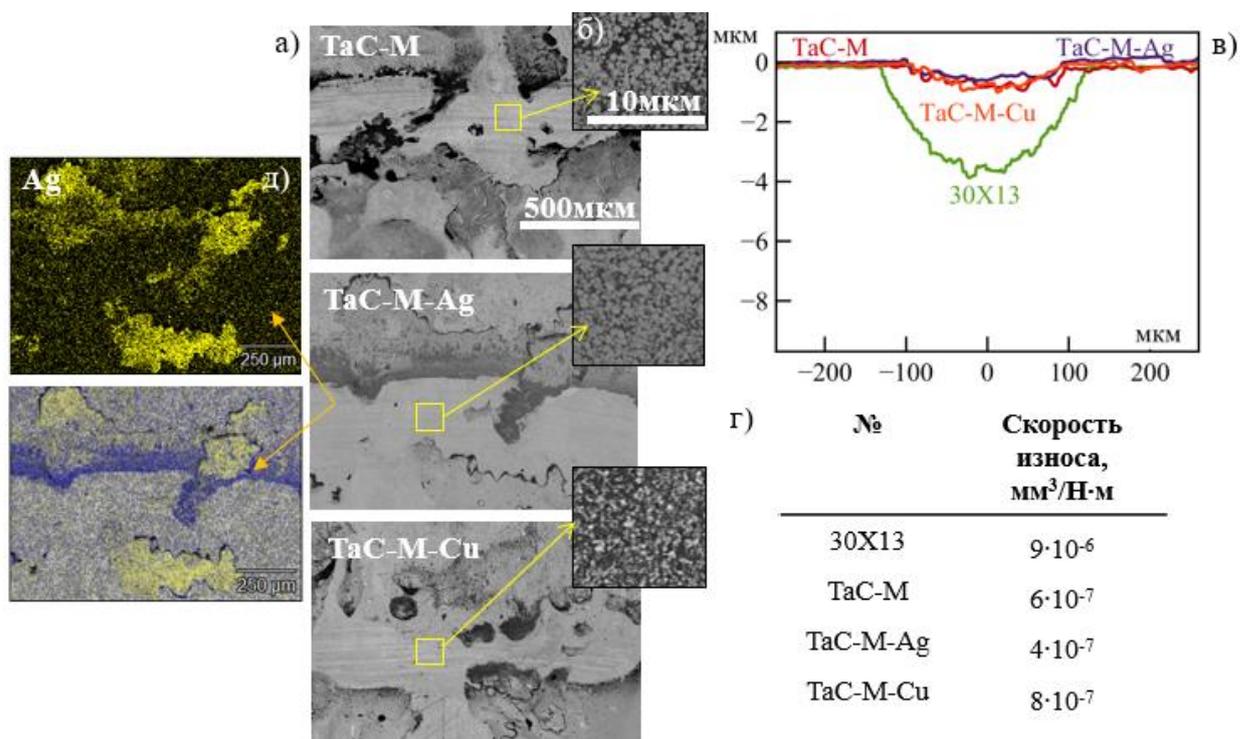


Рисунок 37 – РЭМ-изображения дорожек износа (а, б) и 2D-профилей (в) покрытий TaC-M, TaC-M-Ag и TaC-M-Cu, после трибокоррозионных испытаний в искусственной морской воде с соответствующими значениями скорости износа (г). ЭДС-карты распределения Ag на покрытии TaC-M-Ag (д)

На рисунке 38а представлены зависимости коэффициента трения от дистанции пробега во время трибокоррозионных испытаний покрытий TaC-M, TaC-M-Ag и TaC-M-Cu в

абразивной суспензии с частицами SiO_2 , при нагрузке 10 Н. Минимальный коэффициент трения обнаружен у покрытия TaC-M-Ag (0,25), у покрытий TaC-M и TaC-M-Cu коэффициент трения составил 0,3. Приведенный износ покрытий TaC-M, TaC-M-Ag и TaC-M-Cu отличался незначительно и составил $4,4 \cdot 10^{-5}$, $5,4 \cdot 10^{-5}$ и $7,7 \cdot 10^{-5}$ $\text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$, соответственно.

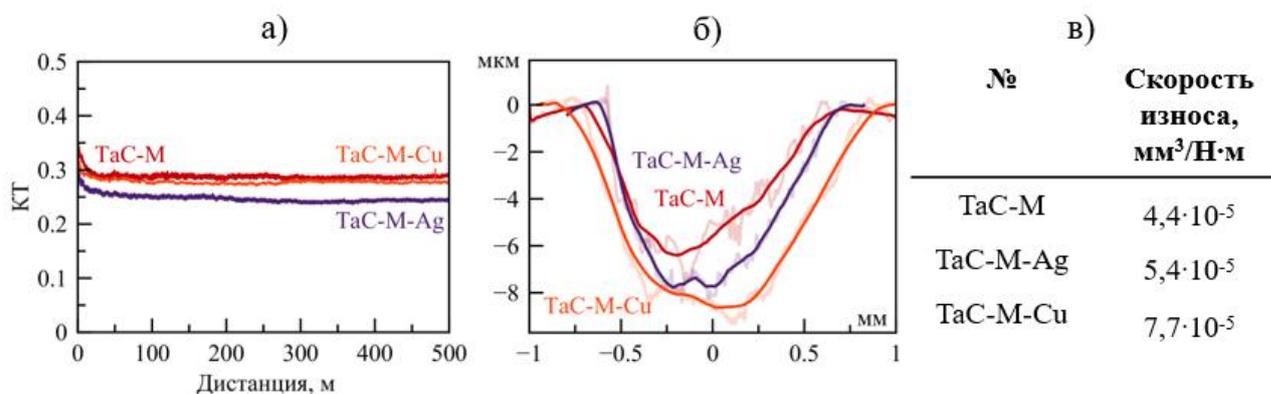


Рисунок 38 – Коэффициент трения покрытий TaC-FeCrMoNi-(Cu/Ag) в зависимости от дистанции (а), 2D-профили дорожек износа (б) покрытий, после трибокоррозионных испытаний в суспензии с соответствующими значениями скорости износа (в)

4.2.3. Электрохимические исследования

Для определения потенциалов и плотности тока коррозии (ПТК) покрытий и стальной подложки были проведены электрохимические исследования с последующей экстраполяцией по Тафелю. Полученные результаты представлены на рисунке 39 и в таблице 15. На начальном этапе электрохимических испытаний покрытия находятся в пассивном состоянии. Несмотря на то, что расчеты по Тафелю имеют ограничения и могут давать погрешность [171], при расчете плотности тока и потенциала коррозии на кривых наблюдается почти линейный участок в области нулевого тока, что косвенно свидетельствует о правильности расчетов.

Потенциалы коррозии исследуемых образцов можно расположить в следующий ряд, начиная с наиболее положительного потенциала: покрытие TaC-M-Ag (-43 мВ), стальная подложка (-63 мВ), покрытие TaC-M (-87 мВ) и покрытие TaC-M-Cu (-97 мВ). У покрытия TaC-M-Ag наблюдалась минимальная ПТК $0,17 \text{ мкА}/\text{см}^2$. ПТК покрытий TaC-M и TaC-M-Cu составили $0,72$ и $0,75 \text{ мкА}/\text{см}^2$ соответственно, что ниже, чем у стали ($1,0 \text{ мкА}/\text{см}^2$). При анодной поляризации сталь начинает активно растворяться при потенциале выше +300 мВ. Покрытия TaC-M-Ag и TaC-M-Cu также демонстрируют увеличение ПТК при достижении потенциалов растворения Ag (+250 мВ) и Cu (+150 мВ). Покрытие TaC-M, без Ag и Cu, при поляризации более +200 мВ демонстрирует минимальные значения ПТК. Для покрытий TaC-M-Ag, TaC-M-Cu и стальной подложки изгиб на логорифмических кривых, наблюдаемый в

диапазоне потенциалов 200 - 230 мВ, может свидетельствовать о начале питтингового пробоя (Таблица 16). У покрытия ТаС-М изгиба на потенциодинамической кривой не наблюдалось.

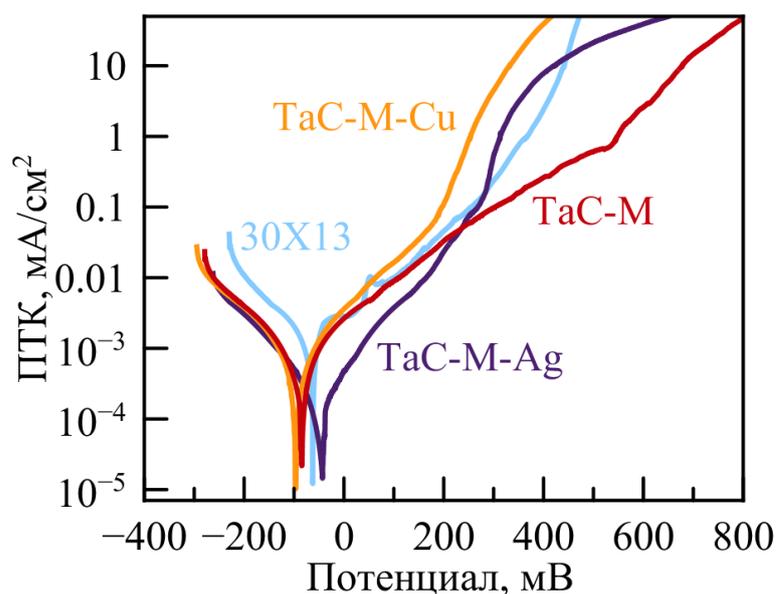


Рисунок 39 – Поляризационные кривые покрытий ТаС-FeCrMoNi-(Cu/Ag) и стальной подложки 30X13

Таблица 16 – Потенциал и плотность тока коррозии испытанных покрытий и стальной подложки

Образцы	Потенциал свободной коррозии, мВ	Потенциал нулевого тока, мВ	Плотность тока коррозии, мкА/см ²	Потенциал питтингового пробоя, мВ
30X13	-56±5	-63±5	1,03 ±0,07	200
ТаС-М	-82±6	-87±7	0,72 ±0,06	-
ТаС-М-Аg	-35±4	-43±5	0,17 ±0,04	260
ТаС-М-Сu	-96±9	-97±8	0,75 ±0,05	210

При отсутствии трибологического воздействия (трения) лучшей коррозионной стойкостью обладают покрытия, на поверхности которых присутствуют частицы меди и серебра за счёт формирования более качественной пассивной плёнки по сравнению с покрытием ТаС-М. Однако характер распределения катодных частиц на поверхности покрытий различается. Серебро представлено мелкими частицами (до 2 мкм), равномерно распределёнными по поверхности. Медь присутствует как в виде более крупных частиц (до 10 мкм) на поверхности, так и в объёме покрытия. Помимо этого, необходимо учитывать, что частицы серебра, в отличие от меди, экранированы плотной плёнкой хлорида серебра.

Присутствие частиц Ag и Cu приводит к образованию прочной пассивной пленки на поверхности покрытия. Однако, избыточный катодный потенциал на границе раздела (Ag, Cu)/матрица может привести к пробое пассивной пленки и возникновению питтинговой коррозии. Крупные частицы Cu на границе раздела образуют большую разность потенциалов, что приводит к пробое пассивной пленки и растворению матрицы вокруг частиц. Поэтому у покрытия TaC-M-Cu наблюдается относительно высокая плотность тока коррозии и сильный питтинг. Ag-содержащее покрытие обладало минимальной плотностью тока коррозии и отсутствием питтинговой коррозии за счет экранирования частиц Ag пленкой хлорида.

В условиях трибологического воздействия происходит постоянное удаление пассивной плёнки с поверхности покрытия, с периодичностью несколько раз в секунду для каждой точки дорожки износа. Измеряемый потенциал определяется потенциалом металлической матрицы без пассивной плёнки и вклад пассивных участков минимален. В условиях трибоккоррозии скорость коррозии определяется скоростью восстановления пассивной плёнки после её удаления контр-телом. Максимальное падение потенциала коррозии наблюдается для стали, так как по сравнению с покрытиями содержание хрома, как основного пассивирующего элемента, минимально. В покрытиях скорость восстановления пассивной плёнки определяется активностью катодных частиц на дорожке износа. В базовом покрытии TaC-M из-за близких потенциалов между карбидом (-58 мВ) и матрицей (-87 мВ) эффективность карбидных частиц как катодов минимальна, поэтому это приводит к максимальному падению потенциалов коррозии среди покрытий. Наличие частиц меди на дорожке износа ускоряет процесс пассивации поверхности после износа, что приводит к меньшему сдвигу потенциалов коррозии. Минимальный сдвиг потенциалов коррозии наблюдается для покрытий с серебром, поскольку серебро обладает более положительным потенциалом, чем медь (более эффективный катод), а экранирующая в стационарных условиях хлоридная плёнка постоянно удаляется, что в результате приводит к максимальной скорости восстановления пассивной плёнки [172].

На рисунке 40 представлены РЭМ-изображения покрытий и стальной подложки после выдержки в морской воде в течение 20 дней. Признаки питтинговой коррозии наблюдаются как на поверхности покрытий TaC-M и TaC-M-Cu, так и в стальной подложке, однако характерный размер питтинговых дефектов на поверхности покрытий TaC-M и TaC-M-Cu был значительно меньше (300 и 100 мкм, соответственно), чем на стали (1000 мкм). На поверхности покрытия TaC-M-Ag следов питтинговой коррозии не обнаружено.

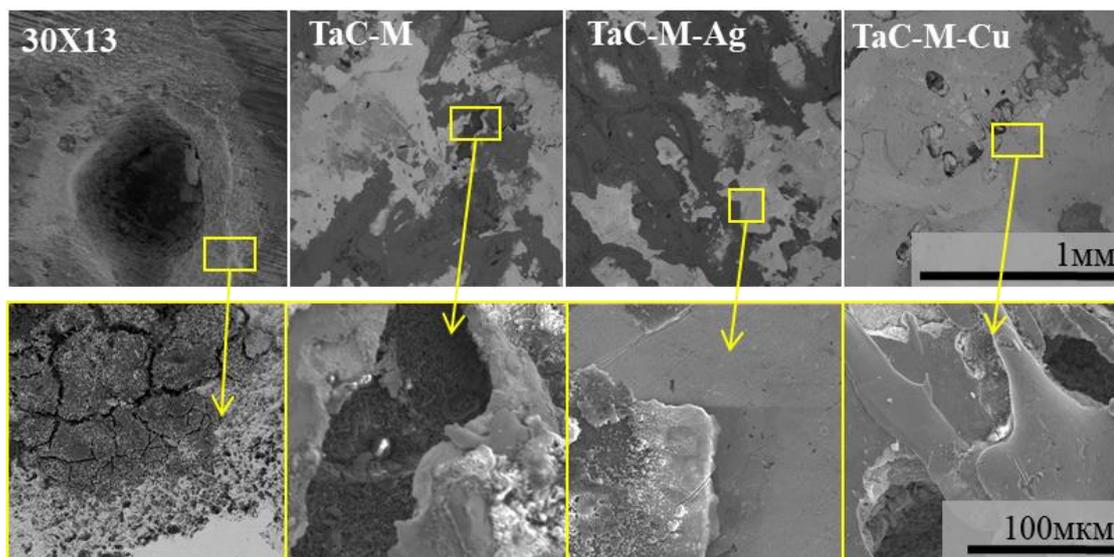


Рисунок 40 – РЭМ-изображения поверхности покрытий TaC-M, TaC-M-Ag, TaC-M-Cu и стальной подложки после выдержки в морской воде в течении 20 суток

4.2.4. Ударно-динамические испытания

На рисунке 41 и 42 представлены РЭМ-изображения и 2D-профили кратеров износа покрытий и стальной подложки, после ударно-динамических испытаний на воздухе и в искусственной морской воде при нагрузке 500 Н в течение 10^5 циклов. Трещин, расслоений и сколов на краях и внутри кратеров не наблюдается. Размеры радиуса и глубины лунок износа представлены в таблице 16. Увеличение размеров кратеров, и как следствие снижение стойкости к ударным нагрузкам, наблюдается в следующем ряду: TaC-M → TaC-M-Cu → TaC-M-Ag → 30X13, что согласуется с уменьшением твердости покрытий и стали в этом ряду (10,3 → 8,6 → 5,9 → 3,7 ГПа).

Минимальные радиусы, при глубине кратеров 9 мкм обнаружены у покрытия TaC-M, как при испытаниях на воздухе (280 мкм), так и морской воде (270 мкм). Размер кратеров износа и их глубина, во время испытания на воздухе у покрытия TaC-M-Ag составила 300 и 14 мкм, а у покрытия TaC-M-Cu 290 и 9 мкм, и в морской воде 340 и 18 мкм (TaC-M-Ag) и 300 и 10 мкм (TaC-M-Cu). Максимальные размеры кратеров наблюдались у стальной подложки: 400 мкм (радиус) и 28 мкм (глубина), после испытаний на воздухе и 430 и 32 мкм, после испытаний в морской воде.

При испытаниях в искусственной морской воде более интенсивный износ наблюдался у образцов с меньшей твердостью (сталь и покрытия TaC-M-Ag и TaC-M-Cu), а более твердое покрытие TaC-M продемонстрировало высокую стойкость к ударно-динамическим нагрузкам, как на воздухе, так и в морской воде. После испытаний на воздухе в кратерах были обнаружены

налипшие частицы продуктов износа, состоящие из оксидов металлов (окисленные частицы металлической матрицы) и карбида вольфрама (продукты износа контр тела). После испытаний в искусственной морской воде продукты износа не обнаружены. Вероятно, во время испытаний в морской воде продукты износа не налипают на дно кратера, а образуют суспензию вследствие гидродинамического воздействия [160].

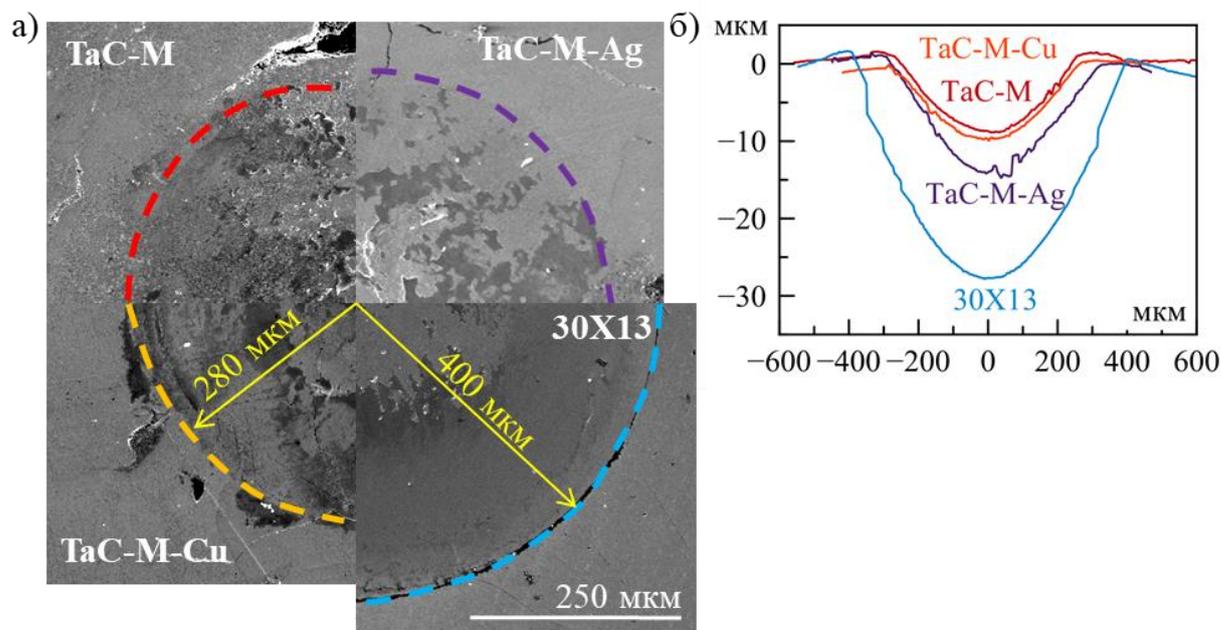


Рисунок 41 – РЭМ - изображения (а) и 2D-профили (б) кратеров износа покрытий и стальной подложки, после ударно-динамических испытаний на воздухе

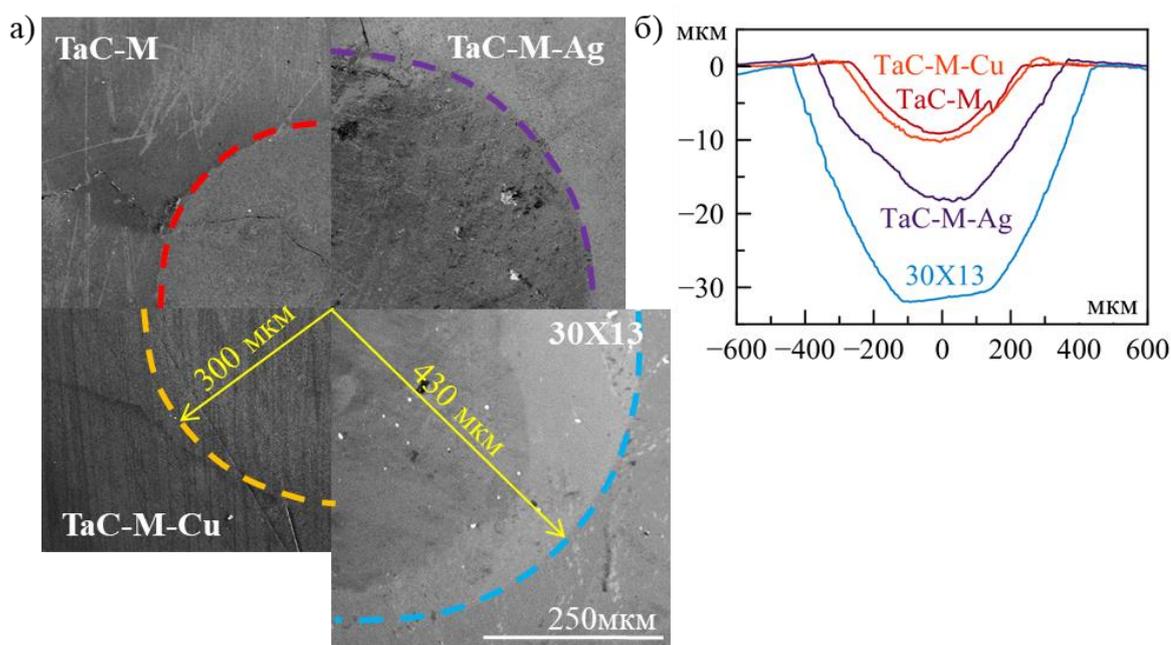


Рисунок 42 – РЭМ-изображения (а) и 2D-профили (б) кратеров износа покрытий и стальной подложки, после ударно-динамических испытаний в искусственной морской воде

Таблица 17 – Радиус (R) и глубина (h) кратеров износа покрытий и стальной подложки (30X13) после ударно-динамических испытаний на воздухе и в искусственной морской воде

Образцы	Воздух		Морская вода	
	R, мкм	h, мкм	R, мкм	h, мкм
30X13	400	28	430	32
TaC-M	280	8,5	270	9
TaC-M-Ag	300	14	340	18
TaC-M-Cu	290	9,5	300	10,2

4.2.5. Натурные испытания деталей с покрытием TaC-FeCrMoNi

Испытания на герметичность затвора стальных задвижек с выдвигным шпинделем типа DN 15 PN 16 с покрытием TaC-FeCrMoNi разработанным в Научно-учебном центре СВС МИСиС-ИСМАН, проводилась на натуральных деталях в соответствии с ГОСТ 33257, программой и методикой испытаний ПС.3741-001 ПТМ «Задвижки клиновые с выдвигным шпинделем DN 15-250 мм PN до 250 кгс/см² (25,0 МПа) max» и с учетом требований ТУ 3741-001-22986183-2009. Задвижки испытывались на аттестованном стенде с использованием контрольно-измерительных средств, обеспечивающих заданные условия испытаний и точность измерения. Испытательная среда - вода по ГОСТ Р 51232 с температурой 20±5°С. Давление испытательной жидкости составляло 18,0 МПа. Испытания проводились непрерывно до достижения максимального количества циклов «открыто-закрыто» по критерию начала протечки затвора (потери герметичности).

Запорный орган задвижки для изделия с покрытием TaC-FeCrMoNi выдержал 5100 циклов, а для стального изделия без покрытия предельная наработка составила 3000 циклов. Таким образом клиновые задвижки с покрытием TaC-FeCrMoNi, полученным методом электроискрового легирования в вакууме, обладают повышенным на 70 % ресурсом работы при сохранении высокого качества детали.

4.2.6. Биологические исследования

Исследование антибактериальной активности образцов проводили в Государственном научном центре прикладной микробиологии и биотехнологии (г. Оболенск) с использованием штамма бактерии *Bacillus cereus* Arc30. На рисунке 43 представлены значения КОЕ/мл, после инокуляции в течение 0, 3, 8 и 24 часов для стальной подложки (30X13), контрольного образца (К) и покрытий TaC-M, TaC-M-Ag, TaC-M-Cu.

Высевы на контрольном образце К1 показали небольшое снижение уровня КОЕ/мл с 10^6 до 10^5 после 8 ч инкубации с сохранением на этом уровне в течение 24 ч.

Все исследуемые покрытия и стальная подложка обладают выраженным бактерицидным.

После 3-х и 8-ми часовой инокуляции бактерий на покрытиях и стальной подложке снижение КОЕ/мл составляло 2-log (погибло 90% бактерий) и 3-log (погибло 99,9 %), соответственно. После 24-часовой выдержки покрытия ТаС-М и ТаС-М-Аg проявляли максимальную бактерицидную активность (погибло 99,99% бактерий). Эти результаты показывают, что добавление Аg и Сu не приводит к значительному увеличению бактерицидной активности в отношении штамма *Bacillus cereus* Arc30.

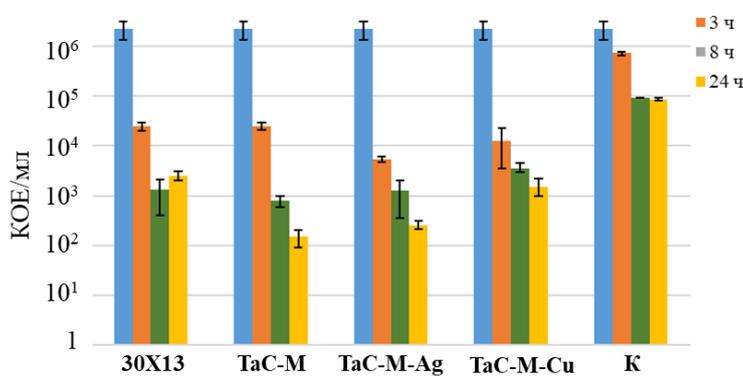


Рисунок 43 – Антибактериальные свойства образцов в отношении штамма *B. cereus* Arc30, представленная в виде зависимости КОЕ/мл от времени, для стальной подложки, покрытий ТаС-М, ТаС-М-Аg, ТаС-М-Сu, лунка без образца К

4.2.6. Выводы

Методом электроискрового легирования в вакууме с использованием электродов ТаС-СrМоNi, ТаС-СrМоNi-Аg и ТаС-СrМоNi-Сu получены износ- и коррозионностойкие композитные покрытия ТаС-FeСrМоNi-(Аg/Сu) с высоким бактерицидным эффектом. Структура покрытий состоит из металлической матрицы на основе Fe, в которой равномерно распределены зерна ТаС размером 0,2–5,0 мкм. В структуре покрытий ТаС-М-Аg и ТаС-М-Сu обнаружено металлические Аg и Сu, соответственно.

Повышенная коррозионная стойкость покрытий обусловлена высоким содержанием Сr в металлической матрице покрытия, а также за счет незначительной разницы потенциалов между зернами ТаС и матрицей на основе Fe. Покрытие, легированное Аg, продемонстрировало наиболее положительные значения потенциалов коррозии и минимальную плотность тока коррозии ($0,17 \text{ мкА/см}^2$), а также не имело признаков питтинговой коррозии после выдержки в искусственной морской воде в течение 20 суток. Высокая коррозионная стойкость покрытия

TaC-M-Ag связан с образованием на поверхности покрытия более устойчивой пассивной пленки, а также за счет экранирования частиц Ag пленкой хлорида.

Покрyтия обладали высокой твердостью (до 10,8 ГПа) и износостойкостью, как в морской воде, так и суспензии по сравнению с стальной подложкой. Минимальным коэффициентом трения (0,2–0,25) и максимальной износостойкостью в искусственной морской воде ($0,4 \cdot 10^{-6}$ мм³/Нм), обладало покрытие TaC-M-Ag, за счет того, что частицы Ag находящиеся на поверхности покрытия, во время трения действовали как твердая смазка. Минимальным приведенным износом ($4 \cdot 10^{-5}$ мм³ / Нм) в суспензии, а также высокой стойкостью к ударно-динамическим нагрузкам, как на воздухе, так и в морской воде продемонстрировало покрытие TaC-M с самой высокой твердостью.

Все покрытия проявляли выраженное бактерицидное действие в отношении штамма *Bacillus cereus* Arc30, при этом наилучшие характеристики наблюдались у покрытий TaC-M и TaC-M-Ag.

ГЛАВА 5. Разработка гидрофобных покрытий с добавками полимера

5.1. Структура и состав покрытий

На рисунке 44 представлены РЭМ изображения поверхности полученных покрытий и соответствующие ЭДС - карты распределения элементов. Поверхность покрытия S_k , полученного при катодной полярности графитового электрода по отношению к подложке, состояла из углеродного слоя (до 99 ат. %) и характеризовалась наличием сетки из трещин (рисунок 44а). Равномерно распределенные серые и светло-серые области на поверхности покрытия состоят из зерен TiC размером от 0,5 до 5 мкм (рисунок 44а, вставка). Покрытие C/CF_k , полученное с использованием электрода $C/ПТФЭ$, демонстрирует аналогичную морфологию поверхности, однако содержит меньшее количество зерен TiC (рисунок 44в). Кроме того, поверх углеродного слоя наблюдается прерывистый слой со светло-серым контрастом, обогащенный F , который, вероятно, соответствует CF_n .

Покрытие S_A , полученное при анодной полярности графитового электрода, характеризовалось однородной, без видимых дефектов (трещин и пор) структурой (рисунок 44б). Содержание углерода и титана в покрытии составило 47 и 52 ат.% соответственно, что указывает на образование сплошного слоя TiC с небольшим количеством чистого титана. На изображении с большим увеличением зерна TiC имеют слоистую структуру (рисунок 44б, вставка). Покрытие C/CF_A обладает неоднородной морфологией с двумя областями, различающимися по контрасту: темно-серой областью с большим содержанием фтора (65 ат. %), и светло-серой, характеризующейся высоким содержанием Ti и низким содержанием F (рисунок 44г). Углерод равномерно распределен по обеим областям, и его содержание не превышает 5-7 ат.%.

На рисунке 45 представлены РЭМ изображения поперечных сечений покрытий. Покрытия, полученные при катодной полярности электрода, S_k и C/CF_k , имеют двухслойную морфологию, слои которых различались по контрасту (рисунок 45а, в). Верхний слой (I) с пластинчатой структурой состоял в основном из углерода (91 - 96 ат.%) (таблица 18). Помимо углерода верхние слои обоих покрытий содержат 4 ат.% титана. Исследование элементного состава показало, что области со светло-серым контрастом состоят из смеси мелких зерен TiC и Ti , распределенных по всей толщине верхнего слоя (рисунок 45а, вставка). Еще одной особенностью покрытий C/CF_k является наличие участков с большим содержанием фтора (III), которые расположены преимущественно на поверхности покрытия (рисунок 45в, вставка, таблица 18). Эти участки относятся к оставшемуся или частично разложившемуся ПТФЭ. Толщина верхнего слоя (с высоким содержанием углерода) составляла 15 - 20 мкм для

покрытия C_K и 30 - 35 мкм для покрытия C/CF_K . Нижний слой (II) характеризовался неравномерной толщиной до 15 мкм, повышенным содержанием Ti (63-70 ат.%) и пониженным содержанием C (30-37 ат.%) (таблица 18). В слое наблюдаются две характерные области разной контрастности: темно-серая и светло-серая, соответствующие зернам TiC и титану.

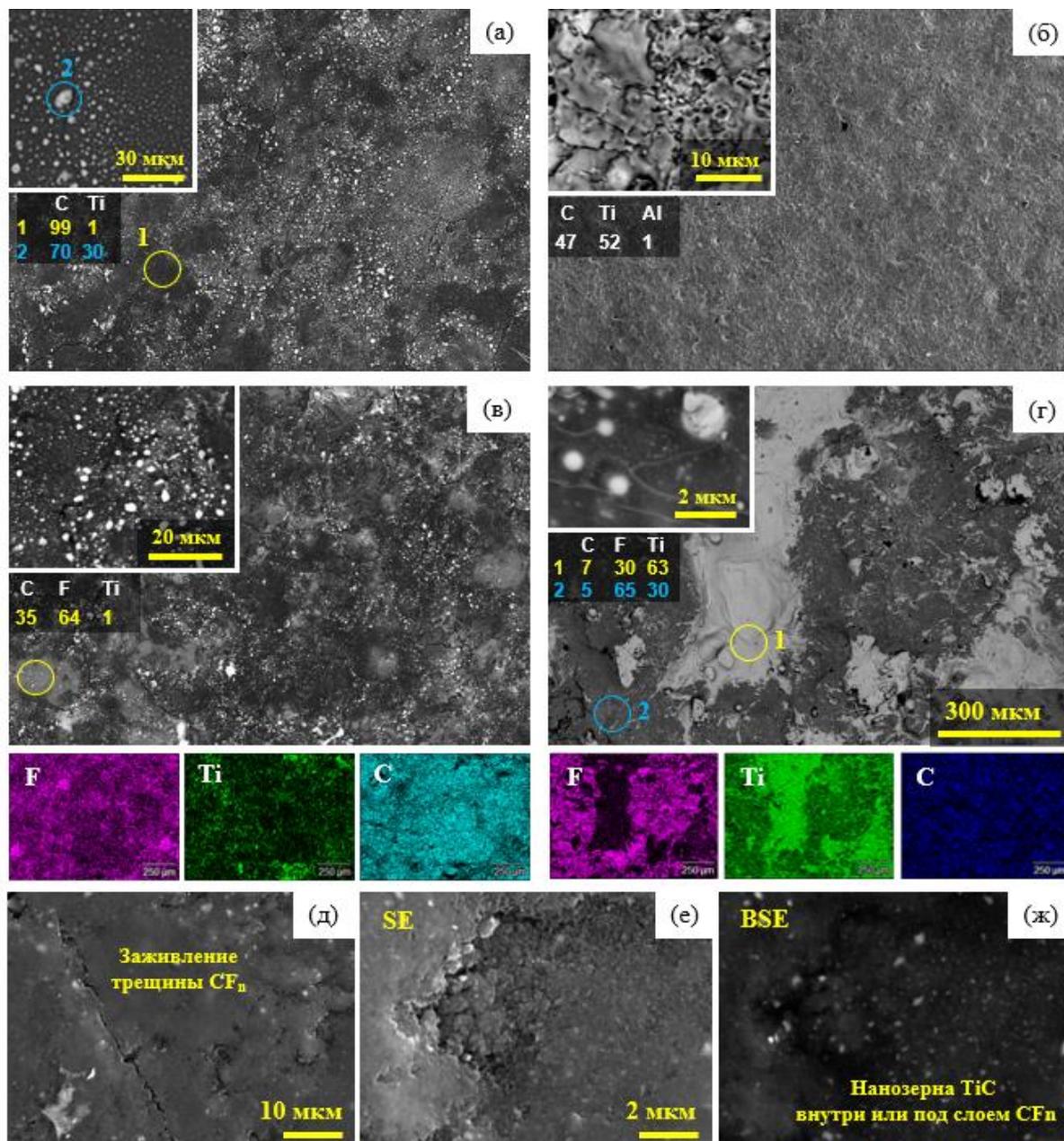


Рисунок 44 – РЭМ изображения поверхностей покрытий C_K (а), C_A (б), C/CF_K (в), C/CF_A (г) с соответствующими составами в отмеченных областях и картами распределения элементов по поверхности (д), (е), (ж)

В отличие от покрытий, полученных при катодной полярности, покрытие C_A , полученное при анодной полярности электрода, имело однослойную морфологию толщиной от 7 до 17 мкм. Элементный состав покрытия близок к составу нижних слоев покрытий C_K и

C/CF_K. Покрытие состоит из зерен TiC размером 0,2–1 мкм, равномерно распределенных в титановой матрице (рисунок 45б, вставка). Однослойное покрытие C/CF_A с высоким содержанием фтора (F 55 ат. %) толщиной до 20 мкм обладало плотной, однородной морфологией и широкой переходной зоной 5 мкм (рисунок 45г).

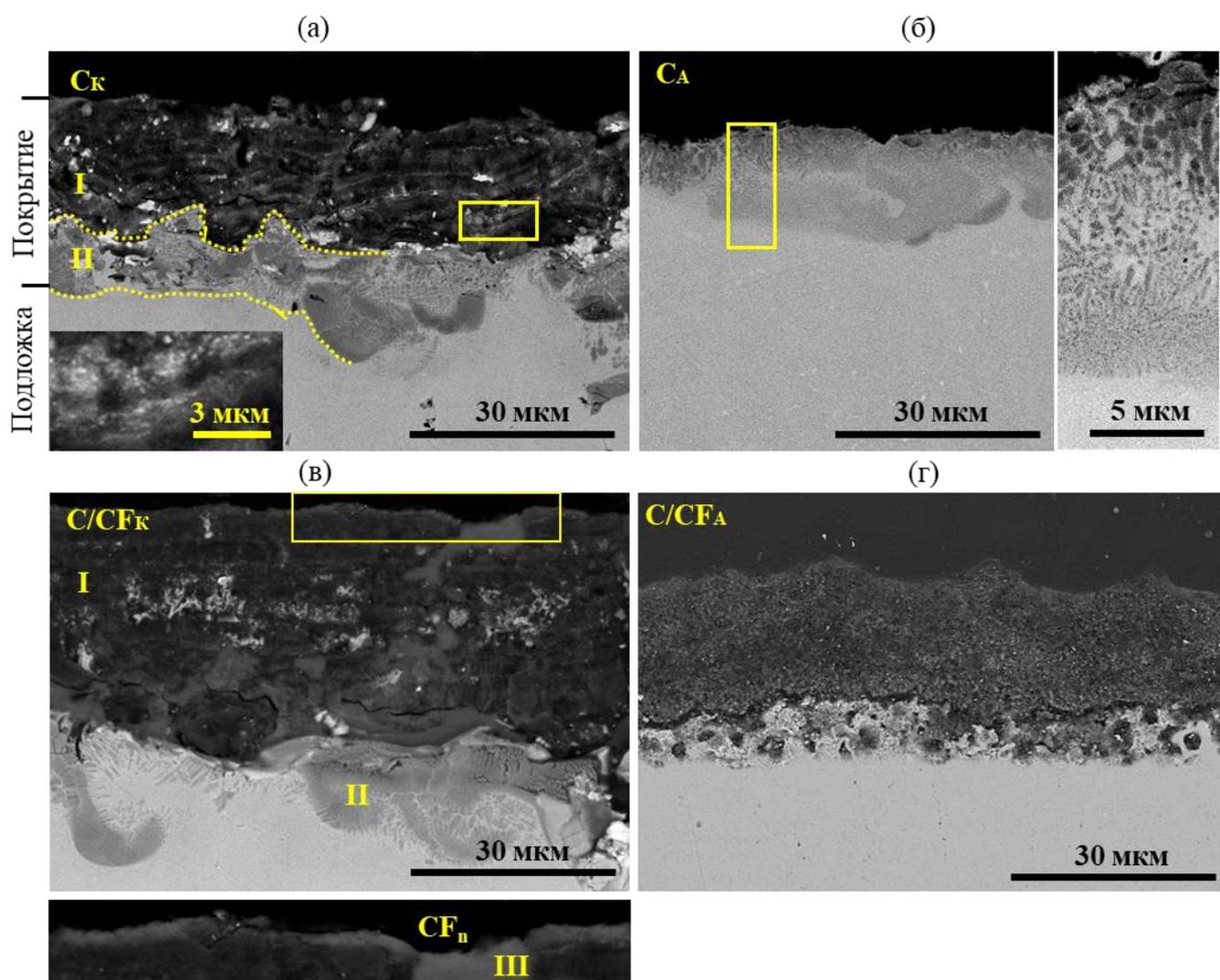


Рисунок 45 – РЭМ изображения поперечного сечения покрытий C_K (а), C_A (б), C/CF_K (в) и C/CF_A (г). На вставках (а), (б) и (в) показаны отмеченные области при большем увеличении

Таблица 18 – Элементный состав покрытий, измеренный на поперечных сечениях

Покрытия	Область	С	F	Ti
C _K	I	96	-	4
	II	30	-	70
C _A		32	-	68
C/CF _K	I	91	5	4
	II	37	-	63
	III	33	63	4
C/CF _A		26	55	19

На рисунке 46 представлены рентгенограммы покрытий С-Тi-ПТФЭ, полученные при анодной и катодной полярности. Покрытия C_K и C/CF_K обладали схожими рентгенограммами, содержащими набор острых пиков при 2θ 35,9, 41,7 и 60,5°, которые соответствуют рефлексам от плоскостей (111), (200) и (220) ГЦК TiC (карточка № 71-0298) и асимметричный пик расположенный на 27°, который соответствует отражению (002) графита (карточка №41-1487). Пик графита разложен с использованием 2 гауссовых кривых с межплоскостным расстоянием 3,4 и 3,3 нм, соответствующих турбостратному (t-G) и кристаллическому графиту [114]. Особенностью покрытия C/CF_K является наличие небольшого пика при 18°, относящегося к рефлексу (100) от $(C_2F_4)_n$ (карточка № 47-2217) [173][174]. Оценочная концентрация ПТФЭ не превышает 2 %.

Рентгенограмма покрытия C_A содержит два набора пиков, соответствующих чистому α -Ti (карточка №89-4893) и ГЦК TiC. Пики TiC характеризуются асимметричной формой из-за наложения двух пиков, соответствующих разным зернам TiC с межплоскостным расстоянием 0,2479 и 0,2493 нм и полушириной 0,14 и 0,28° 2θ , предположительно из-за разной стехиометрии и размера. Структура покрытия C/CF_A представлена комбинацией пиков чистого α -Ti и TiF_3 (карточка № 85-0478).

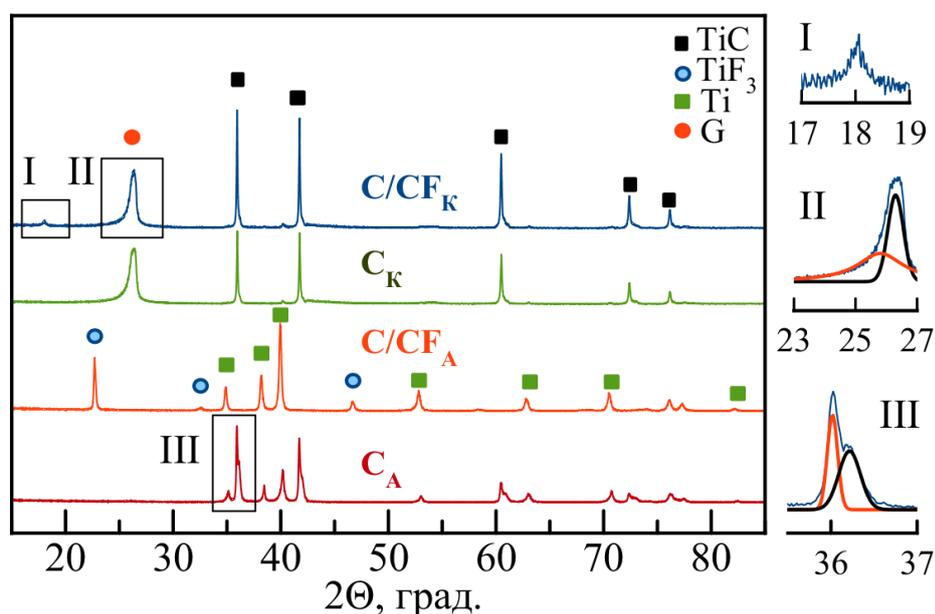


Рисунок 46 – Рентгенограммы покрытий C_K , C_A , C/CF_K , C/CF_A . Увеличенные участки областей отмечены черными прямоугольниками (I, II, III)

На рисунке 47 представлены спектры покрытий, полученные методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. На спектрах покрытий C_K и C/CF_K , полученных при

катодной полярности присутствуют пики в двух характерных областях: рассеяния первого ($1000\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) и второго порядка ($2300\text{--}3300\text{ см}^{-1}$). Два острых D и G пика в положениях 1353 и 1558 см^{-1} соответствуют графитовой структуре [175]. G пики у покрытий C_K и C/CF_K имеют слегка асимметричную форму из-за активного D_2 пика при 1630 см^{-1} , который соответствует неупорядоченной sp^2 -решетке, характерной для слабокристаллического графита [176]. Значения I_D/I_G составляют $0,7$ (C_K) и $1,0$ (C/CF_K), что характерно для слегка неупорядоченного графита [175]. Области второго порядка, характерные для кристаллического графита, имеют несколько пиков при 2460 ($D + D''$), 2698 ($2D$), 2950 ($D + D_2$) и 3230 ($2D_2$) см^{-1} . Пик D'' – это неактивный фон, расположенный на частоте 1083 см^{-1} [177]. Расщепления $2D$ пика характерного для бездефектного графита не обнаружено. Ширина $2D$ пика составляет 78 см^{-1} , что характерно для турбостратного графита [178].

Покрyтия C_A и C/CF_A демонстрируют широкие и перекрывающиеся пики в области рассеяния первого порядка и малоинтенсивное рассеяние в области второго порядка. Разложение D и G пиков показывает, что значения ширины D и G пиков увеличиваются примерно в два раза по сравнению с покрытиями C_K и C/CF_K , что свидетельствует о более неупорядоченной углеродной фазе. Положения D и G пиков покрытия C/CF_A сместились в сторону 1390 и 1570 см^{-1} , что указывает на сильно разупорядоченное или аморфное состояние углерода [175]. Положение D и G пиков у покрытия C_A соответствует положению пиков у покрытий C_K и C/CF_K , характерных для углерода в sp^2 состоянии.

Стоит отметить, что в области $200\text{--}600\text{ см}^{-1}$ пиков от TiC для всех покрытий не обнаружено, что свидетельствует о отсутствии дефектов в кристаллической решетке TiC. Особенностью спектров КР, полученных для покрытий C/CF_A и C/CF_K , является наличие пика при 732 см^{-1} характерного CF_2 связям [179].

На рисунке 48 представлены РФЭС спектры C 1s, Ti 2p и F 1s покрытий C_K , C_A , C/CF_K , C/CF_A . Покрyтия C_A и C/CF_A демонстрируют интенсивный сигнал в области Ti 2p, в то время как большинство связей у покрытий C_K и C/CF_K представлено в области C 1s (рисунок 49а).

Спектр C 1s покрытия C_K представлял собой пик с энергией связи $284,5\text{ эВ}$, характерный для графита асимметричной формы [180]. Небольшой пик при $281,8\text{ эВ}$ соответствует связям C–Ti карбида титана. Спектр Ti 2p содержал два пика низкой интенсивности, соответствующих энергиям связи $455,4$ ($2p_{1/2}$) и $460,4$ ($2p_{3/2}$) эВ, характерных для TiC [181].

Помимо интенсивного пика графита и небольшого пика C–Ti, в спектре C 1s у покрытия C/CF_K присутствует пик, расположенный при $291,4\text{ эВ}$, который соответствует связям $(CF_2\text{--}CF_2)_n$ от ПТФЭ [182][183]. Спектр Ti 2p у покрытия C/CF_K низкой интенсивности был математически разложен с использованием двух дублетов и двух одиночных гауссовских пиков. Первый дублет с асимметричными пиками $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ при $455,2$ и $451,2\text{ эВ}$,

соответственно относится к связям Ti–C. Второй дублет, значительно сдвинутый в сторону более высоких энергий связи, аппроксимируется с помощью симметричных пиков при 460,2 и 465,8 эВ, образованных связями Ti–F, типичными для фторида титана TiF₃ [184]. Спектр фтора F 1s покрытия C/CF_K представляет собой комбинацию перекрывающихся пиков, относящихся к связям F–C (688 эВ) и F–Ti в TiF₃ (685,6 эВ) [185][184].

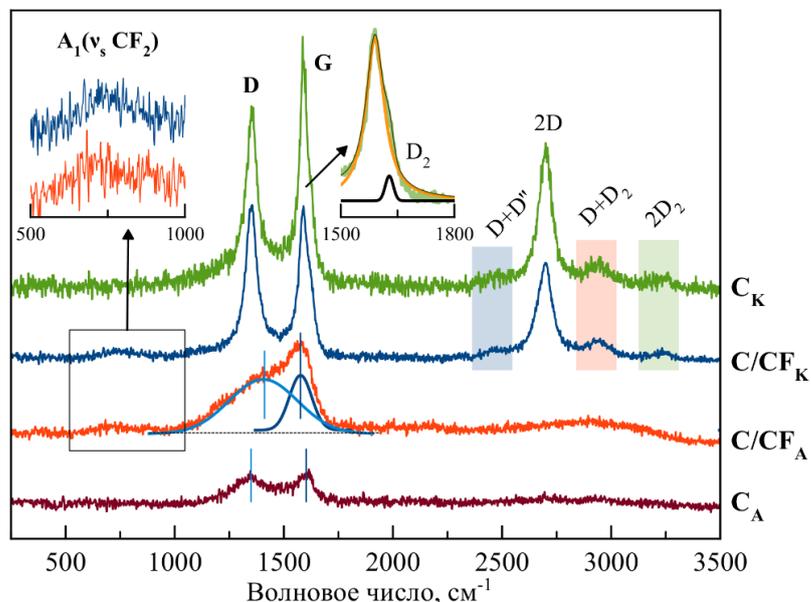


Рисунок 47 – Спектры комбинационного рассеяния света для покрытий C_K, C_A, C/CF_K, C/CF_A

У покрытия C_A спектр C 1s содержит два пика, соответствующих связям C–Ti (281,9 эВ) и C=C (284,6 эВ). В отличие от покрытия C_K у покрытия C_A наблюдается симметричный пик C=C, соответствующий аморфному углероду. Ti 2p-область в покрытии C_A состоит из дублета с асимметричными пиками, типичными для связей Ti–C.

В отличие от покрытия C_A спектр углерода у покрытия C/CF_A состоит из трех пиков, соответствующих связям Ti–C, C=C и –CF–. Наличие пика –CF– при 290,4 эВ связано с деструкцией ПТФЭ во время нанесения покрытий методом ЭИЛ. Также, высокие температуры, возникающие при нанесении покрытий, приводят к частичному разрушению и испарению цепи –CF₂– с образованием других летучих частиц, которые впоследствии реполимеризуются и могут образовывать различные олигомерные группы, такие как –CF₃–, –CF– и C–CF_n [186]. Спектр Ti 2p покрытия C/CF_K был разложен аналогично спектру покрытия C/CF_A, который состоял из Ti–C и Ti–F (в TiF₃), а также набора сателлитных пиков. Спектр фтора F 1s покрытия C/CF_A представлен одиночным высокоинтенсивным пиком, расположенным при 685,5 эВ, который соответствует связям F–Ti в TiF₃. Отчетливого сигнала от связей F–C не наблюдается

из-за того, что энергия связей F–C в цепи –CF– смещается в сторону меньших значений по сравнению с –CF₂– и перекрывается с интенсивным сигналом от фторидных связей [185].

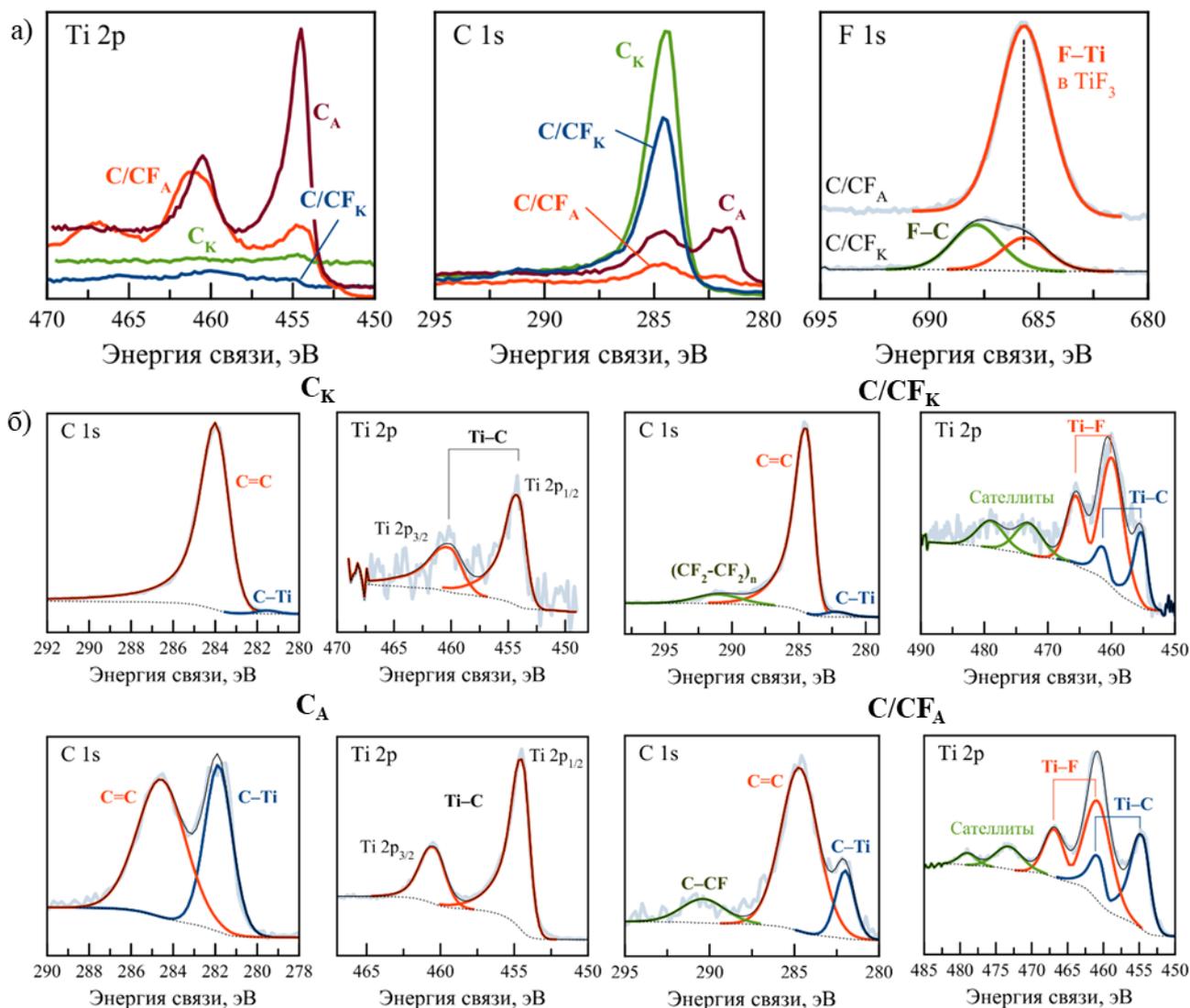


Рисунок 48 – РФЭС спектры Ti 2p, C 1s, и F 1s с покрытий C_K, C_A, C/CF_K, C/CF_A (а), спектры C 1s и Ti 2p каждого покрытия (б)

5.2. Трибокоррозионные исследования

На рисунке 49 представлены графики зависимости коэффициента трения и потенциала коррозии (ПК) от дистанции пробега, полученные в ходе трибокоррозионных испытаний покрытий и титановой подложки в искусственной морской воде. Перед началом процесса трения значения потенциалов коррозии (ПК) покрытий и подложки стабилизировались на уровне +1,1 (C_K), +1,0 (C/CF_K), +0,5 (C_A), +0,0 (C/CF_A) и -0,1 В (Ti).

С началом процесса трения у покрытий, полученных при катодном нанесении, в течение первых 200 (C_K) и 400 (C/CF_K) м, происходит плавное снижение потенциалов коррозии

до значений примерно +0,15 В. Оба покрытия на протяжении всей дистанции обладают низкими значениями КТ в диапазоне от 0,1 до 0,12, что свидетельствует о том, что введение ПТФЭ не повлияло на трибологические свойства.

В отличие от C_K и C/CF_K покрытие C_A с началом трения показало резкое падение потенциалов коррозии до значения -0,2 В, которое оставалось постоянным до конца эксперимента. Коэффициент трения покрытия C_A постепенно снижался с 0,27 до 0,2 в течение первых 100 м. Покрытие C/CF_A и титановая подложка показали схожее трибокоррозионное поведение, наблюдалось резкое падение потенциалов коррозии до -0,8 (титановая подложка) и до -0,9 (C/CF_A) В, а также относительно высокий КТ 0,45.

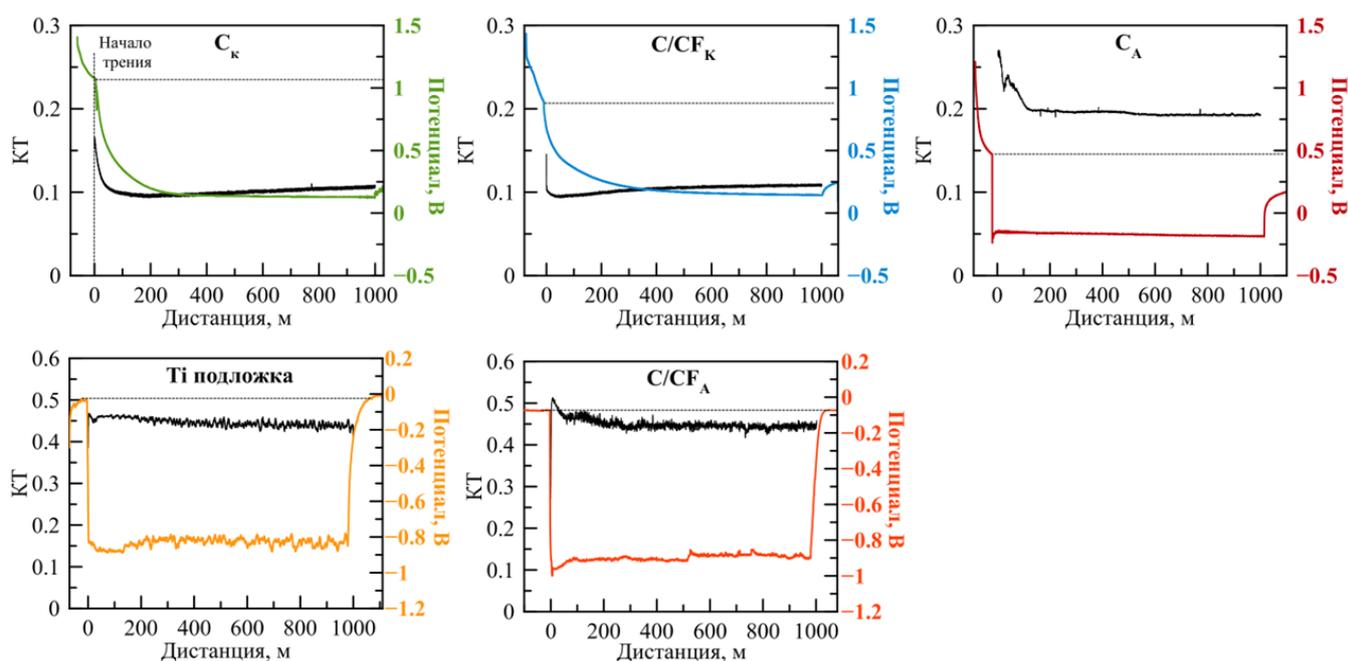


Рисунок 49 – Коэффициент трения и потенциал коррозии покрытий C_K , C_A , C/CF_K , C/CF_A в зависимости от расстояния трения

На рисунке 50 представлены РЭМ изображения, 2D- и 3D-профили дорожек износа покрытий и титановой подложки, после трибокоррозионных исследований. Приведенный износ, рассчитанный по 2D профилям дорожек износа, представлен в таблице 19. Дорожка износа покрытия C_A , представленная на 2D и 3D профилях (рисунок 50в, м) малозаметна, что свидетельствует о высокой износостойкости покрытия. Приведенный износ покрытия $< 1,0 \cdot 10^{-6}$ мм³/Нм. На РЭМ изображении дорожки износа на сером фоне видны несколько светлых участков, образовавшихся в результате сглаживания шероховатости покрытия (рисунок 50а). Пример такого износа представлен на рисунке 50б. Слева представлена исходная структура покрытия, не подвергшаяся износу, а справа показан изношенный пик шероховатости, состоящий из зерен TiC, заключенных в матрице Ti.

На поверхности покрытия C_K наблюдается более выраженная дорожка износа глубиной до 4 мкм. Внутри дорожки износа наблюдаются изношенные частицы TiC (рисунок 50д). Дорожка износа покрытия C/CF_K , исходная шероховатость которого была выше, характеризуется более неоднородной морфологией, которая отличается по контрасту на РЭМ изображениях (рисунок 50з). Области со светло-серым контрастом, соответствуют зернам TiC в Ti матрице. Приведенный износ покрытий серии К был в диапазоне $1,2-1,9 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Нм}$.

Как покрытие C/CF_A , так и Ti подложка обладают низкой износостойкостью. Глубина их дорожек износа достигает 40 мкм, а приведенный износ составляет $5,4-5,9 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3/\text{Нм}$. Карта распределения элементов на поверхности покрытия C/CF_A свидетельствует о том, что во время трения происходило удаление слоя, богатого фтором до Ti подложки (рисунок 50к, вставка).

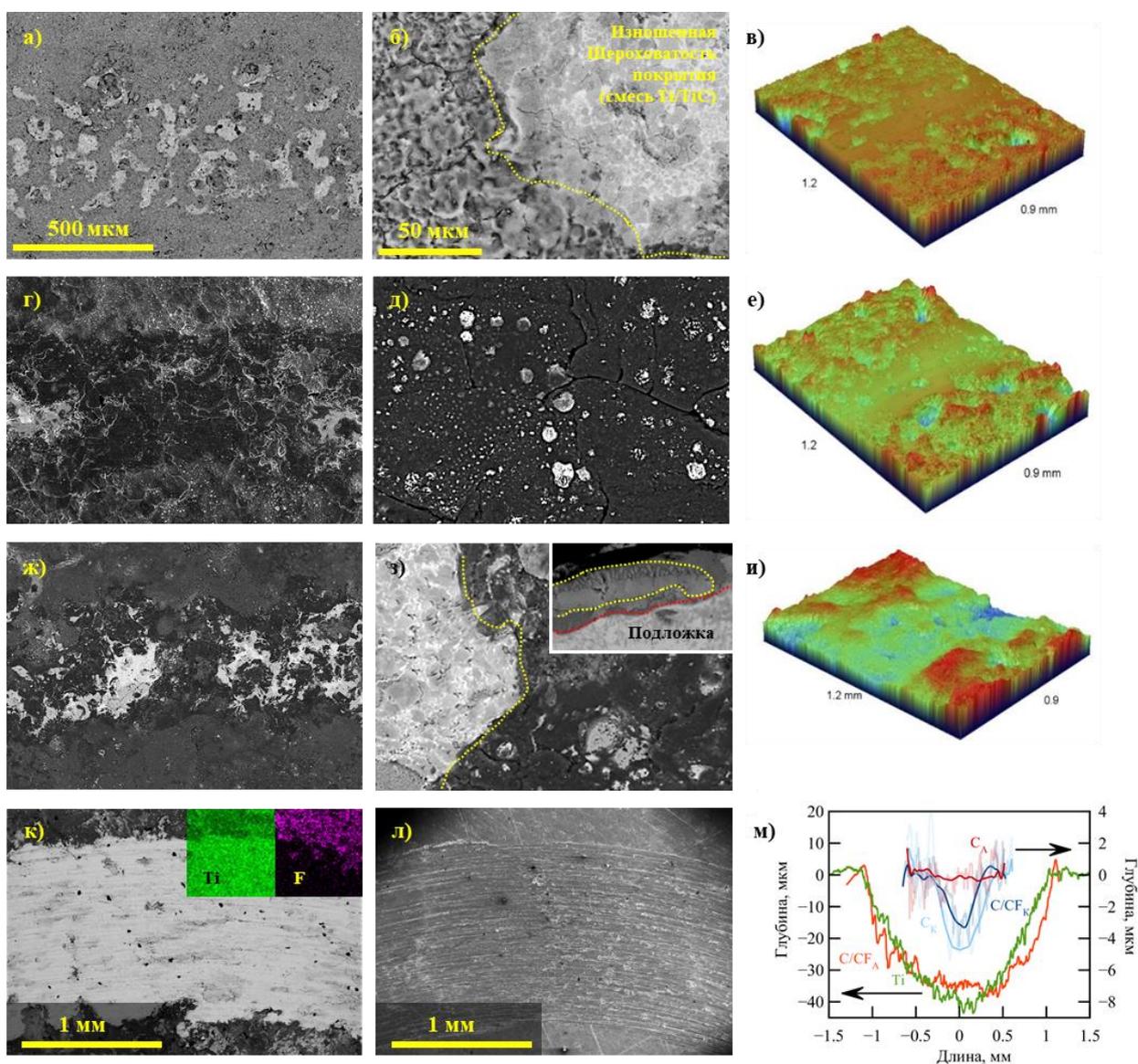


Рисунок 50 – РЭМ изображения следов дорожек износа покрытий C_A (а, б), C_K (г, д), C/CF_K (ж, з), C/CF_A (к) и Ti подложки (л) с соответствующими 2D (м) и 3D профилями C_A (в), C_K (е) и C/CF_K (и)

Таблица 19 – Приведенный износ покрытий и сплава

Покрытия	Приведенный износ, мм ³ /(Н·м)
С _к	1,9·10 ⁻⁵
С _А	<10 ⁻⁶
С/СF _к	1,2·10 ⁻⁵
С/СF _А	5,4·10 ⁻⁴
Ti	5,9·10 ⁻⁴

Таким образом, низкая износостойкость [187], высокий КТ и резкое падение потенциалов коррозии титановой подложки во время трения связаны с ее активным растворением в искусственной морской воде, за счет удаления плотной защитной пленки TiO₂. Схожее трибокоррозионное поведение покрытия С/СF_А связано с быстрым повреждением и изнашиванием нерастворимой в воде соли TiF₃, из которой состоит покрытие.

Покрытия серии К в основном состоят из графита и их потенциал коррозии в морской воде в стационарных условиях определяется реакцией разложения воды [114]. При трении значения ПК покрытий постепенно снижаются за счет постоянного износа пассивной пленки, образующейся на зернах TiC (в покрытии С_к) и участках TiC/Ti (в покрытии С/СF_к). Однако, покрытие С/СF_к дополнительно покрыто защитным пассивным слоем ПТФЭ, который во время трения размазывается по всей дорожке износа, залечивая дефекты и изолируя изношенные участки на основе титана, что удлиняет спад потенциала коррозии.

Покрытие С_А состоящее из мелких зерен TiC, плотно распределенных в матрице Ti. Такая композитная структура имеет ряд преимуществ в условиях трения в морской воде. Во-первых, TiC — коррозионностойкий материал с высоким потенциалом коррозии, который выступает в качестве эффективного катода по отношению к Ti, способствуя формированию и восстановлению пассивной пленки. Во-вторых, зерна TiC защищают пассивную пленку на поверхности Ti матрицы от износа.

5.3. Исследование краевого угла смачивания, адгезии и кристаллизации капель воды

На рисунке 51 представлены изображения капель воды на покрытиях и Ti-подложке, сразу после высадки капель на поверхность (примерно через 1 с) и после их полного замерзания, а также изображения льда (ледяных пластин), оставшихся на поверхности покрытий и подложки, после отрыва пина. На рисунке 51а, б и в также приведены соответствующие значения краевого угла смачивания, времени замерзания капель и предельной нагрузки отрыва.

Наблюдалась четкая зависимость между краевым углом смачивания (КУС) и временем кристаллизации (ВК) капель: с увеличением КУС увеличивается и время кристаллизации капель. Измеряемые значения КУС и ВК постепенно увеличиваются в ряду: $Ti \rightarrow C_A \rightarrow C_K \rightarrow C/CF_A \rightarrow C/CF_K$ от 65° до 130° и от 5 до 65 с, соответственно. Можно выделить три группы материалов: гидрофильные Ti (65°), слабогидрофобные покрытия C_A (93°) и C_K (99°) и гидрофобные покрытия C/CF_A (110°) и C/CF_K (130°), легированные ПТФЭ.

Адгезия льда к поверхности покрытий и титановой подложке или критическая нагрузка отрыва, также имеет четкую зависимость от значений КУС (рисунок 51в). После отрыва пина на поверхности титановой подложки наблюдается большая пластина льда, а на поверхности покрытия C_A обнаруживается тонкая ледяная корка, что говорит о разрушении примерзшей ледяной капли. На поверхности остальных покрытий капля отрывается без остатков льда на поверхности. Максимальная критическая нагрузка отрыва капли обнаружена у Ti подложки (1,2 МПа) и покрытия C_A (1 МПа), что соответствует пределу прочности льда [188]. Таким образом, прочность сцепления льда с Ti и покрытием C_A выше предела прочности льда на растяжение, поскольку разрушение капли происходит через слой льда, а не через границу раздела пин/лед или покрытие/лед. Остальные покрытия обладают более низкими значениями критической нагрузки отрыва льда от поверхности от 0,38 (C/CF_K) до 0,52 МПа (C_K).

Таким образом, максимальным краевым углом смачивания поверхности (КУС) обладали покрытия C_K , C/CF_A и C/CF_K , состоящие из графитового слоя и ПТФЭ или его продуктов деструкции. Такой эффект связан с отсутствием полярных связей в их структуре. Известно, что карбид титана обладает низкой гидрофобностью (КУС около 60°) [189], за счет наличия полярных связей, взаимодействующих с полярными молекулами воды. Однако, покрытие C_A , состоящее из смеси TiC/Ti , обладает слишком высоким краевым углом смачивания, что, вероятно, связано с наличием тонкого аморфного слоя углерода, обнаруженного методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и РФЭС.

Время кристаллизации капли определяется площадью контакта капли с охлаждаемой поверхностью, которая в свою очередь зависит от КУС [190]. Минимальное время кристаллизации капли (5 с) и самый низкий КУС (65°) наблюдались у титановой подложки, в то время как у покрытия C/CF_K обнаружены самые высокие значения ВК и КУС, равные 65 с и 130° , соответственно.

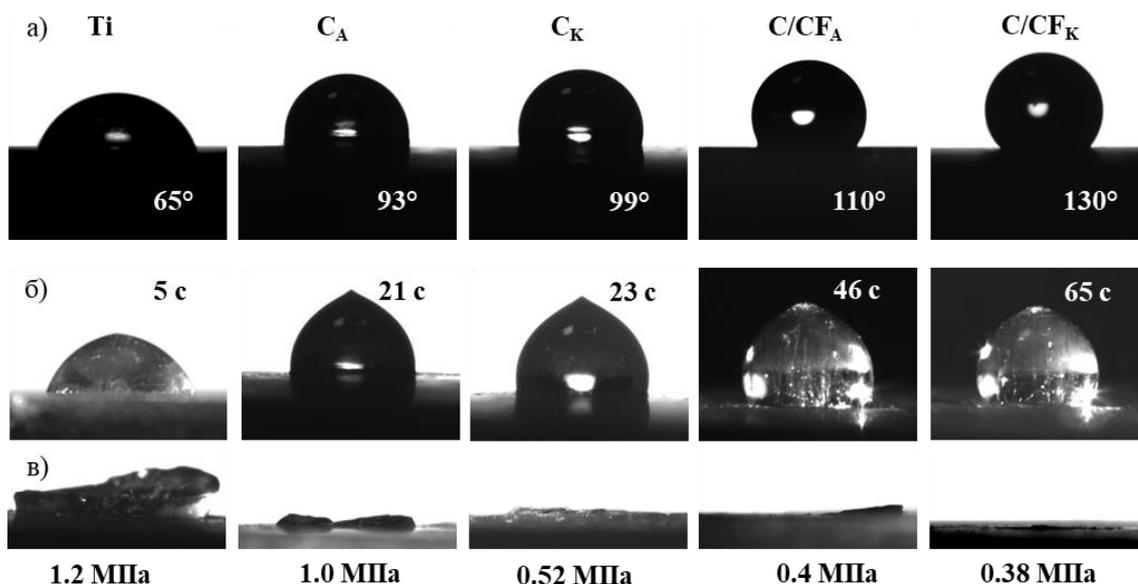


Рисунок 51 – Изображения капель воды до (а) и после (б) замерзания, фотографии капли льда после отрыва пина (в)

5.4. Выводы

Методом ЭИЛ в вакууме получены износо- и коррозионностойкие покрытия С-(Ti)-ПТФЭ с повышенными гидрофобными и антиобледенительными свойствами. Показано, что полярность электрода во время нанесения покрытий оказывала существенное влияние на структуру покрытий и сохранение $-CF_2-$ связей. Покрытия, полученные при катодной полярности, толщиной 30-40 мкм имели двухслойную структуру с верхним графитовым слоем и нижним TiC/Ti подслоем. Верхний слой характеризуется наличием равномерно распределенных частиц TiC и покрыт прерывистым слоем ПТФЭ. Такая структура позволила увеличить гидрофобность поверхности (краевой угол смачивания 130°), что привело к значительному снижению критической нагрузки отрыва льда и увеличению времени замерзания капель воды более чем в 10 раз по сравнению с титаном. Графитосодержащие покрытия показали высокую коррозионную стойкость (ПК во время трения +0,15 В), низкий коэффициент трения 0,1 и умеренную износостойкость ($1,2-1,9 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Нм}$).

Покрытие, полученное при анодной полярности с использованием графитового электрода, состояло из смеси TiC/Ti, что позволило значительно повысить износостойкость. Однако оно обладало более высоким КТ 0,2 и более низким ПК во время трения -0,2 В. Структура покрытия, полученного при анодной полярности графитового электрода с ПТФЭ, в основном состояла из соли TiF_3 в результате деструкции ПТФЭ и интенсивной реакции между F и Ti и небольшого количества полимерных связей ($-CF-$), что приводило к образованию гидрофобной поверхности (КУС 110°).

ВЫВОДЫ

1) Методом электроискрового легирования в вакууме с использованием электродов CrNiCo и CrNiCoCu получены плотные, однородные покрытия FeCrNiCo-(Cu), обладающие высокой коррозионной стойкостью, как в стационарных условиях, так и в условиях трибокоррозии в морской воде, а также антибактериальными свойствами в отношении штаммов бациллы цереус (*B. cereus* F и *B. cereus* Arc30). Установлено, что покрытия FeCrNiCo-(Cu) толщиной 30–55 мкм не содержат поверхностных трещин и состоят из столбчатых зерен диаметром до 300 нм и субзерен размером 10-50 нм твердого раствора с ГЦК решёткой, с оксидными включениями размером 30–50 нм. Наночастицы смешанного оксида $\text{SiO}_2 + (\text{Cr,Ti})_2\text{O}_3$, образовавшиеся в результате кристаллизации из расплава после смешивания материала электрода и подложки с последующей реакцией с растворенным в расплаве кислородом, равномерно распределены по всей металлической матрице. Покрытие FeCrNiCo обладает повышенной коррозионной и трибокоррозионной стойкостью в искусственной морской воде по сравнению с нержавеющей сталью 30X13: плотность тока коррозии почти на 2 порядка ниже, а падение потенциала коррозии в 1,5 раза меньше (-200 мВ против -300 мВ у стали). После электрохимических испытаний и выдержки образцов в Черном море в течение 21 суток признаков питтинговой коррозии в покрытиях не наблюдалось. Покрытия FeCrNiCo-Cu обладали 100% и 99,9 % антибактериальным эффектом, соответственно, в отношении штаммов бациллы цереус *B. cereus* F и *B. cereus* Arc30.

2) Методом электроискрового легирования в вакууме при различных характеристиках импульсов (частоте, напряжении и длительность) получены композиционные покрытия TaC-FeCrMoNi и TaZrC-FeCrMoNi на поверхности нержавеющей стали X18H10T с составом металлической матрицы покрытий близким к составу высоколегированной нержавеющей стали (ат.%): Fe(56–64)-Cr(16–20)-Ni(10–13)-Mo(6–16), обеспечивающие пониженные значения коэффициента трения до 0,25 и повышенную износостойкость $2 \cdot 10^{-6}$ мм³/Нм, как в искусственной морской воде, так и в абразивной суспензии при сохранении коррозионной стойкости, сопоставимой с нержавеющей сталью. При трибокоррозионных испытаниях в искусственной морской воде и абразивной суспензии, установившиеся значения потенциала коррозии покрытий были более положительными по сравнению со сталью. Покрытие TaZrC-FeCrMoNi лучше себя проявило в условиях стационарной коррозии, тогда как покрытие TaC-FeCrMoNi показало лучшие результаты в условиях одновременного износа и коррозии, что объясняется различным отношением $\alpha\text{-Fe}/\gamma\text{-Fe}$ в металлической матрице.

3) Выявлены особенности структуры и свойств покрытий Ta(Zr)C-FeCrMoNi в зависимости от состава и режима осаждения. Показано, что увеличение энергии осаждения

приводило к увеличению отношения $Ta(Zr)C/\Sigma Me$ с 0,63 до 1,04 в покрытиях TaC-FeCrMoNi и с 0,52 до 1,27 в покрытиях TaZrC-FeCrMoNi, а содержание карбидной фазы определяло твердость материалов. Металлическая матрица покрытий состояла из смеси твердых растворов на основе α -Fe и γ -Fe, причем с увеличением режимов осаждения происходило снижение доли γ -Fe. В покрытиях TaZrC-FeCrMoNi наблюдались две характерные зоны: (I) металлическая матрица на основе Fe с сеткой частиц $(Ta,Zr)C$, расположенных по границам раздела зёрен, и кристаллитами $(Ta,Zr)C$ со структурой типа ядро-оболочка (ядро $Zr(Ta)C$ и оболочка $Ta(Zr)C$) размером 80–150 нм и (II) нанокомпозитная структура на основе Fe с кристаллитами размером 5 нм, разделенными аморфными прослойками.

4) Методом электроискрового легирования в вакууме с использованием электродов TaC-FeCrMoNi, TaC-FeCrMoNi-Ag и TaC-FeCrMoNi-Cu получены композиционные покрытия в системе TaC-FeCrMoNi-(Ag/Cu) на поверхности нержавеющей стали 30X13, состоящие из металлической матрицы с равномерно распределенными в ней зернами TaC размером 0,2–5,0 мкм, обладающие высокой износо- и коррозионной стойкостью, а также выраженным бактерицидным эффектом в отношении штамма бациллы цереус (*B. Cereus*) Arc30. Серебро в покрытии TaC-FeCrMoNi-Ag находится на поверхности в виде частиц размером 1–4 мкм, а медь в покрытии TaC-FeCrMoNi-Cu расположена как на поверхности в виде несплошного слоя, так и в объеме покрытия. По сравнению со стальной подложкой покрытия обладали повышенной твердостью (до 10,8 ГПа) и выдерживали 10^5 циклов испытаний при нагрузке 500 Н как на воздухе, так и в искусственной морской воде. Покрытие, легированное серебром, показало минимальные коэффициент трения (0,2–0,25) и приведённый износ ($4 \cdot 10^{-7}$ мм³/Нм) в искусственной морской воде, за счет того, что поверхностные частицы Ag действовали как твердая смазка.

5) Показано, что повышенная коррозионная стойкость покрытий TaC-FeCrMoNi-(Ag/Cu) обусловлена высоким содержанием Cr в металлической матрице, а также незначительной разницей потенциалов между зернами TaC и металлической матрицей. Покрытие, легированное Ag, продемонстрировало наиболее положительные значения потенциалов коррозии и минимальную плотность тока коррозии (0,17 мкА/см²), а также не имело признаков питтинговой коррозии после выдержки в искусственной морской воде в течение 20 суток. Высокая коррозионная стойкость покрытий TaC-FeCrMoNi-Ag связана с образованием на их поверхности более устойчивой пассивной пленки. Трибокорозионные испытания показали, что снижение коррозионного потенциала, связанное со снятием пассивной пленки с поверхности при трении, для Ag-содержащего покрытия было в 2–2,5 раза меньше, чем для других испытываемых материалов. Скорости пассивации материалов также различались:

почти мгновенная пассивация покрытий, легированных Ag и Cu, и медленная пассивация в течение нескольких минут у покрытия TaC-FeCrMoNi.

б) Методом электроискрового легирования в вакууме с использованием графитового (С) и пористого графитового электрода, пропитанного политетрафторэтиленом (С/ПТФЭ), получены гидрофобные покрытия на основе графита, карбида и фторида титана. Показано, что при катодной полярности верхний слой покрытия состоит из смесей фаз графит + TiC (С электрод) и графит + TiC + ПТФЭ (электрод С/ПТФЭ). При смене полярности формируются покрытия на основе смесей фаз Ti+TiC (С) и Ti + TiF₃ + (-CF-)_n (С/ПТФЭ) с небольшим количеством аморфного углерода на поверхности. Покрытие на основе смеси графита и TiC обладало умеренной гидрофобностью (краевой угол смачивания (КУС) 99°), повышенной стойкостью в условиях трибокоррозии (электрохимический потенциал +0,2 В против -0,8 В у Ti), низким коэффициентом трения (0,1) и относительно низким износом ($2 \cdot 10^{-5}$ мм³/Нм). Добавление ПТФЭ в состав покрытия позволило повысить гидрофобность (КУС=130°), значительно увеличить время замерзания капли воды с 23 с до 65 с, и уменьшить прочность сцепления со льдом с 0,52 до 0,38 МПа при сохранении трибокоррозионных характеристик.

Список использованных источников

- [1] Y. Li, C. Ning, Latest research progress of marine microbiological corrosion and bio-fouling, and new approaches of marine anti-corrosion and anti-fouling, *Bioactive Materials*. 4 (2019) 189–195. <https://doi.org/10.1016/J.BIOACTMAT.2019.04.003>.
- [2] R. Johnson, C.B. Von Der Ohe, Tribocorrosion in marine environments, *Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings*. (2011) 441–474. <https://doi.org/10.1533/9780857093738.3.441>.
- [3] P.J. Blau, Interpretations of the friction and wear break-in behavior of metals in sliding contact, *Wear*. 71 (1981) 29–43. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(81\)90137-X](https://doi.org/10.1016/0043-1648(81)90137-X).
- [4] A. López-Ortega, R. Bayón, J.L. Arana, A. Arredondo, A. Igartua, Influence of temperature on the corrosion and tribocorrosion behaviour of High-Strength Low-Alloy steels used in offshore applications, *Tribology International*. 121 (2018) 341–352. <https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2018.01.049>.
- [5] R.J.K. Wood, Marine wear and tribocorrosion, *Wear*. 376–377 (2017) 893–910. <https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2017.01.076>.
- [6] E. Korkut, M. Atlar, An experimental investigation of the effect of foul release coating application on performance, noise and cavitation characteristics of marine propellers, *Ocean Engineering*. 41 (2012) 1–12. <https://doi.org/10.1016/J.OCEANENG.2011.12.012>.
- [7] J. Duan, S. Wu, X. Zhang, G. Huang, M. Du, B. Hou, Corrosion of carbon steel influenced by anaerobic biofilm in natural seawater, *Electrochimica Acta*. 54 (2008) 22–28. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2008.04.085>.
- [8] P. Zhang, D. Xu, Y. Li, K. Yang, T. Gu, Electron mediators accelerate the microbiologically influenced corrosion of 304 stainless steel by the *Desulfovibrio vulgaris* biofilm, *Bioelectrochemistry*. 101 (2015) 14–21. <https://doi.org/10.1016/J.BIOELECHEM.2014.06.010>.
- [9] M. Arroussi, J. Zhao, C. Bai, S. Zhang, Z. Xia, Q. Jia, K. Yang, R. Yang, Evaluation of inhibition effect on microbiologically influenced corrosion of Ti-5Cu alloy against marine *Bacillus vietnamensis* biofilm, *Bioelectrochemistry*. 149 (2023) 108265. <https://doi.org/10.1016/J.BIOELECHEM.2022.108265>.
- [10] I. Betova, M. Bojinov, O. Hyökyvirta, T. Saario, Effect of sulphide on the corrosion behaviour of AISI 316L stainless steel and its constituent elements in simulated Kraft digester conditions, *Corrosion Science*. 52 (2010) 1499–1507. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2009.12.034>.
- [11] B.W.A. Sherar, I.M. Power, P.G. Keech, S. Mitlin, G. Southam, D.W. Shoesmith, Characterizing the effect of carbon steel exposure in sulfide containing solutions to microbially induced corrosion, *Corrosion Science*. 53 (2011) 955–960.

<https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2010.11.027>.

[12] D. Starosvetsky, J. Starosvetsky, R. Armon, Y. Ein-Eli, A peculiar cathodic process during iron and steel corrosion in sulfate reducing bacteria (SRB) media, *Corrosion Science*. 52 (2010) 1536–1540. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2010.01.013>.

[13] J.O. Park, H. Böhni, Local pH measurements during pitting corrosion at MnS inclusions on stainless steel, *Electrochemical and Solid-State Letters*. 3 (2000) 416–417. <https://doi.org/10.1149/1.1391164>.

[14] Y. Ren, G. Hou, Y. An, X. Zhao, Y. Wang, H. Zhou, J. Chen, Influence of atomic migration mode at different temperatures on the microstructure, mechanical and cavitation erosion behaviors of Co-based alloy coating, *Journal of Alloys and Compounds*. 866 (2021) 158989. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.158989>.

[15] E.A. Brujan, G.S. Keen, A. Vogel, J.R. Blake, The final stage of the collapse of a cavitation bubble close to a rigid boundary, *Physics of Fluids*. 14 (2002) 85–92. <https://doi.org/10.1063/1.1421102>.

[16] Z.X. Li, L.M. Zhang, I.I. Udoh, A.L. Ma, Y.G. Zheng, Deformation-induced martensite in 304 stainless steel during cavitation erosion: Effect on passive film stability and the interaction between cavitation erosion and corrosion, *Tribology International*. 167 (2022) 107422. <https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2021.107422>.

[17] B. Ding, H. Wang, X. Zhu, R. Chen, Q. Liao, Water droplet impact on superhydrophobic surfaces with various inclinations and supercooling degrees, *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 138 (2019) 844–851. <https://doi.org/10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2019.04.106>.

[18] K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai, Recent developments in stainless steels, *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 65 (2009) 39–104. <https://doi.org/10.1016/J.MSER.2009.03.001>.

[19] J. Lai, C. Shek, K. Lo, *Stainless steels: An introduction and their recent developments*, (2012). https://books.google.com/books?hl=ru&lr=&id=ERLva3XscicC&oi=fnd&pg=PP1&ots=KoGp8WmPn_&sig=ywlaUVyKUIEyEfn3NZm-hzhGJt8 (accessed January 17, 2023).

[20] D.D. Macdonald, The Point Defect Model for the Passive State, *Journal of The Electrochemical Society*. 139 (1992) 3434–3449. <https://doi.org/10.1149/1.2069096>.

[21] W.H. Dickinson, F. Caccavo, Z. Lewandowski, The ennoblement of stainless steel by manganic oxide biofouling, *Corrosion Science*. 38 (1996) 1407–1422. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(96\)00031-5](https://doi.org/10.1016/0010-938X(96)00031-5).

[22] C.O.A. Olsson, D. Landolt, Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth, *Electrochimica Acta*. 48 (2003) 1093–1104. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00841-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00841-1).

- [23] Z. Wang, Z. Yao, C. Li, J. Lv, H. Fu, Z.P. Mourelatos, A new fluctuation assessment method for the step response signals of pressure sensors, *Mechanical Systems and Signal Processing*. 118 (2019) 1–12. <https://doi.org/10.1016/J.YMSSP.2018.08.035>.
- [24] C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, R. Losada, X.R. Nóvoa, G. Pena, M.C. Pérez, Comparative study of passive films of different stainless steels developed on alkaline medium, *Electrochimica Acta*. 49 (2004) 3049–3056. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2004.01.064>.
- [25] K.A. Kuptsov, A.N. Sheveyko, E.I. Zamulaeva, D.A. Sidorenko, D. V. Shtansky, Two-layer nanocomposite WC/a-C coatings produced by a combination of pulsed arc evaporation and electro-spark deposition in vacuum, *Materials & Design*. 167 (2019) 107645. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2019.107645>.
- [26] D. Du, D. Liu, X. Zhang, J. Tang, D. Xiang, Characterization and mechanical properties investigation of TiN-Ag films onto Ti-6Al-4V, *Applied Surface Science*. 365 (2016) 47–56. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.01.005>.
- [27] M. Zhang, F. Zhou, Q. Wang, Y. Fu, Z. Zhou, Tribocorrosion characteristics of CrMoSiCN/Ag coatings on Ti6Al4V alloys in seawater, *Ceramics International*. 47 (2021) 31780–31797. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2021.08.060>.
- [28] H. Nady, M.M. El-Rabiei, M. Samy, Corrosion behavior and electrochemical properties of carbon steel, commercial pure titanium, copper and copper–aluminum–nickel alloy in 3.5% sodium chloride containing sulfide ions, *Egyptian Journal of Petroleum*. 26 (2017) 79–94. <https://doi.org/10.1016/J.EJPE.2016.02.008>.
- [29] C. Verma, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, Corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys in ionic sodium chloride solutions: A review, *Journal of Molecular Liquids*. 248 (2017) 927–942. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2017.10.094>.
- [30] A.B. Samui, A.S. Patankar, J. Rangarajan, P.C. Deb, Study of polyaniline containing paint for corrosion prevention, *Progress in Organic Coatings*. 47 (2003) 1–7. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(02\)00117-0](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(02)00117-0).
- [31] H.M. Oleiwi, Y. Wang, M. Curioni, X. Chen, G. Yao, L. Augustus-Nelson, A.H. Ragazzon-Smith, I. Shabalin, An experimental study of cathodic protection for chloride contaminated reinforced concrete, *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*. 51 (2018). <https://doi.org/10.1617/S11527-018-1273-1>.
- [32] N. Priyantha, P. Jayaweera, A. Sanjurjo, K. Lau, F. Lu, K. Krist, Corrosion-resistant metallic coatings for applications in highly aggressive environments, *Surface and Coatings Technology*. 163–164 (2003) 31–36. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00590-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00590-X).
- [33] S. Bin Humam, G. Gyawali, A. Amanov, T.H. Kim, S.W. Lee, Microstructure, interface, and nanostructured surface modifications to improve mechanical and tribological

performance of electrodeposited Ni-W-TaC composite coating, *Surface and Coatings Technology*. 419 (2021) 127293. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2021.127293>.

[34] Q. Wang, S. Luo, S. Wang, H. Wang, C.S. Ramachandran, *Wear, erosion and corrosion resistance of HVOF-sprayed WC and Cr₃C₂ based coatings for electrolytic hard chrome replacement, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 81 (2019) 242–252. <https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2019.03.010>.

[35] J.B. Santaella-González, J. Hernández-Torres, J. Morales-Hernández, N. Flores-Ramírez, C. Ferreira-Palma, R.C. Rodríguez-Jiménez, L. García-González, Effect of the number of bilayers in Ti/TiN coatings on AISI 316L deposited by sputtering on their hardness, adhesion, and wear, *Materials Letters*. 316 (2022) 132037. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2022.132037>.

[36] J. Fang, D.G. Piliptsov, R. Bekarevich, A. V. Rogachev, X. Jiang, E. Kulesh, Effect of the alloying elements in TiN sublayer on the structure and mechanical properties of carbon coatings, *Thin Solid Films*. 755 (2022) 139324. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2022.139324>.

[37] J. Deng, M. Braun, Tribological behavior of TiN, TiC_xN_y and TiC coatings prepared by unbalanced magnetron sputtering techniques, *Surface and Coatings Technology*. 70 (1994) 49–56. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(94\)90074-4](https://doi.org/10.1016/0257-8972(94)90074-4).

[38] J. Deng, J. Liu, Z. Ding, M. Niu, Unlubricated friction and wear behaviors of ZrN coatings against hardened steel, *Materials & Design*. 29 (2008) 1828–1834. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2008.03.007>.

[39] K.A. Kuptsov, A.N. Sheveyko, O.S. Manakova, D.A. Sidorenko, D. V. Shtansky, Comparative investigation of single-layer and multilayer Nb-doped TiC coatings deposited by pulsed vacuum deposition techniques, *Surface and Coatings Technology*. 385 (2020) 125422. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2020.125422>.

[40] S.R. Bakshi, V. Musaramthota, D.A. Virzi, A.K. Keshri, D. Lahiri, V. Singh, S. Seal, A. Agarwal, Spark plasma sintered tantalum carbide–carbon nanotube composite: Effect of pressure, carbon nanotube length and dispersion technique on microstructure and mechanical properties, *Materials Science and Engineering: A*. 528 (2011) 2538–2547. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2010.12.017>.

[41] D.-D. Zhuang, W.-W. Tao, B. Du, S.-H. Zhang, X.-L. Lian, F. Wang, Microstructure and properties of TiC-enhanced CrMnFeCoNi high-entropy alloy coatings prepared by laser cladding, *Tribology International*. 180 (2023) 108246. <https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2023.108246>.

[42] M. Tang, L. Zhang, N. Zhang, Microstructural evolution, mechanical and tribological properties of TiC/Ti6Al4V composites with unique microstructure prepared by SLM, *Materials Science and Engineering: A*. 814 (2021) 141187. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2021.141187>.

[43] A. Pogrebnyak, V. Ivashchenko, O. Maksakova, V. Buranich, P. Konarski, V.

Bondariev, P. Zukowski, P. Skrynskyy, A. Sinelnichenko, I. Shelest, N. Erdybaeva, P. Galaszkievicz, T.N. Koltunowicz, Comparative measurements and analysis of the mechanical and electrical properties of Ti-Zr-C nanocomposite: Role of stoichiometry, *Measurement*. 176 (2021) 109223. <https://doi.org/10.1016/J.MEASUREMENT.2021.109223>.

[44] H. Kindlund, D.G. Sangiovanni, I. Petrov, J.E. Greene, L. Hultman, A review of the intrinsic ductility and toughness of hard transition-metal nitride alloy thin films, *Thin Solid Films*. 688 (2019) 137479. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2019.137479>.

[45] D. Demirskyi, H. Borodianska, T.S. Suzuki, Y. Sakka, K. Yoshimi, O. Vasylkiv, High-temperature flexural strength performance of ternary high-entropy carbide consolidated via spark plasma sintering of TaC, ZrC and NbC, *Scripta Materialia*. 164 (2019) 12–16. <https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2019.01.024>.

[46] M. Braic, V. Braic, M. Balaceanu, A. Vladescu, C.N. Zoita, C.P. Lungu, C.E.A. Grigorescu, E. Grigore, C. Logoftu, (Ti,Cr,Nb)CN coatings deposited on nitrated high-speed steel by cathodic arc method, *Surface and Coatings Technology*. 205 (2011) S209–S213. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2011.03.030>.

[47] H. Wang, H. Zeng, Q. Li, J. Shen, Superlattice supertoughness of TiN/MN (M = V, Nb, Ta, Mo, and W): First-principles study, *Thin Solid Films*. 607 (2016) 59–66. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2016.03.061>.

[48] D.R. Dhakal, G. Gyawali, Y.K. Kshetri, J.H. Choi, S.W. Lee, Microstructural and electrochemical corrosion properties of electroless Ni-P-TaC composite coating, *Surface and Coatings Technology*. 381 (2020) 125135. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2019.125135>.

[49] A. Markström, D. Andersson, K. Frisk, Combined ab-initio and experimental assessment of $A_{1-x}B_xC$ mixed carbides, *Calphad*. 32 (2008) 615–623. <https://doi.org/10.1016/J.CALPHAD.2008.07.014>.

[50] H. Holleck, Material selection for hard coatings, *Journal of Vacuum Science and Technology*. 4 (1986) 2661–2669. <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-0022489379&origin=inward&txGid=38d0d7c18856fe681648e13519705e4e> (accessed February 20, 2023).

[51] M.G. Rodríguez-Hernández, O. Jiménez, F. Alvarado-Hernández, M. Flores, E. Andrade, C.E. Canto, C. Ávila, F. Espinoza-Beltrán, The effect of C content on the mechanical properties of Ti–Zr coatings, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 49 (2015) 269–276. <https://doi.org/10.1016/J.JMBBM.2015.05.004>.

[52] D.R.N. Correa, F.B. Vicente, T.A.G. Donato, V.E. Arana-Chavez, M.A.R. Buzalaf, C.R. Grandini, The effect of the solute on the structure, selected mechanical properties, and biocompatibility of Ti–Zr system alloys for dental applications, *Materials Science and Engineering: C*.

34 (2014) 354–359. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2013.09.032>.

[53] B. Wen, F. Zhu, Z. Li, P. Zhang, X. Lin, M. Dard, The osseointegration behavior of titanium–zirconium implants in ovariectomized rabbits, *Clinical Oral Implants Research*. 25 (2014) 819–825. <https://doi.org/10.1111/CLR.12141>.

[54] T. Dash, B.B. Nayak, Tungsten carbide – Titanium carbide composite preparation by arc plasma melting and its characterization, *Ceramics International*. 45 (2019) 4771–4780. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2018.11.170>.

[55] N. Joy, B. Sai Venkatesh, S. Dilip Kumar, Microstructure and corrosion behavior of Cr-Cu and Cr-Ag composite coatings for industrial applications, *Materials Today: Proceedings*. 44 (2021) 3697–3700. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.11.044>.

[56] J.B. Lee, Effects of alloying elements, Cr, Mo and N on repassivation characteristics of stainless steels using the abrading electrode technique, *Materials Chemistry and Physics*. 99 (2006) 224–234. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2005.10.016>.

[57] A. Dalmau, C. Richard, A. Igual – Muñoz, Degradation mechanisms in martensitic stainless steels: Wear, corrosion and tribocorrosion appraisal, *Tribology International*. 121 (2018) 167–179. <https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2018.01.036>.

[58] J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang, Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes, *Wiley Online Library*. 6 (2004) 299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>.

[59] A.S. Rogachev, Structure, Stability, and Properties of High-Entropy Alloys, *Physics of Metals and Metallography*. 121 (2020) 733–764. <https://doi.org/10.1134/S0031918X20080098>.

[60] Z. Li, S. Zhao, R.O. Ritchie, M.A. Meyers, Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys, *Progress in Materials Science*. 102 (2019) 296–345. <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2018.12.003>.

[61] M.N. Hasan, Y.F. Liu, X.H. An, J. Gu, M. Song, Y. Cao, Y.S. Li, Y.T. Zhu, X.Z. Liao, Simultaneously enhancing strength and ductility of a high-entropy alloy via gradient hierarchical microstructures, *International Journal of Plasticity*. 123 (2019) 178–195. <https://doi.org/10.1016/J.IJPLAS.2019.07.017>.

[62] Z. Tang, T. Yuan, C.W. Tsai, J.W. Yeh, C.D. Lundin, P.K. Liaw, Fatigue behavior of a wrought Al_{0.5}CoCrCuFeNi two-phase high-entropy alloy, *Acta Materialia*. 99 (2015) 247–258. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2015.07.004>.

[63] S. Chen, W. Li, X. Xie, J. Brechtel, B. Chen, P. Li, G. Zhao, F. Yang, J. Qiao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Nanoscale serration and creep characteristics of Al_{0.5}CoCrCuFeNi high-entropy alloys, *Journal of Alloys and Compounds*. 752 (2018) 464–475.

<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2018.04.137>.

[64] Y. Shi, B. Yang, P.L.- Металлы, undefined 2017, Коррозионностойкие высокоэнтропийные сплавы: обзор, Mdpi.Com. (2017). doi.org/10.3390/met7020043.

[65] A. Aliyu, C. Srivastava, Corrosion behavior and protective film constitution of AlNiCoFeCu and AlCrNiCoFeCu high entropy alloy coatings, Surfaces and Interfaces. 27 (2021) 101481. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2021.101481>.

[66] P. Muangtong, A. Rodchanarowan, D. Chaysuwan, N. Chanlek, R. Goodall, The corrosion behaviour of CoCrFeNi-x (x = Cu, Al, Sn) high entropy alloy systems in chloride solution, Corrosion Science. 172 (2020) 108740. doi.org/10.1016/J.CORSCI.2020.108740.

[67] C.P. Lee, C.C. Chang, Y.Y. Chen, J.W. Yeh, H.C. Shih, Effect of the aluminium content of Al_xCrFe1.5MnNi0.5 high-entropy alloys on the corrosion behaviour in aqueous environments, Corrosion Science. 50 (2008) 2053–2060. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2008.04.011>.

[68] Y. Li, Y. Shi, Microhardness, wear resistance, and corrosion resistance of Al_xCrFeCoNiCu high-entropy alloy coatings on aluminum by laser cladding, Optics & Laser Technology. 134 (2021) 106632. doi.org/10.1016/J.OPTLASTEC.2020.106632.

[69] A. Aliyu, C. Srivastava, Microstructure-corrosion property correlation in electrodeposited AlCrFeCoNiCu high entropy alloys-graphene oxide composite coatings, Thin Solid Films. 686 (2019) 137434. doi.org/10.1016/J.TSF.2019.137434.

[70] J. Xu, S. Peng, Z. Li, S. Jiang, Z.H. Xie, P. Munroe, H. Lu, Remarkable cavitation erosion–corrosion resistance of CoCrFeNiTiMo high-entropy alloy coatings, Corrosion Science. 190 (2021) 109663. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2021.109663>.

[71] J. Wang, Y. Chen, Y. Zhang, Y. Zhang, J. Li, J. Liu, Y. Liu, W. Li, Microstructure evolution and acid corrosion behavior of CoCrFeNiCu_{1-x}Mox high-entropy alloy coatings fabricated by coaxial direct laser deposition, Corrosion Science. 198 (2022) 110108. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2022.110108>.

[72] Y.J. Hsu, W.C. Chiang, J.K. Wu, Corrosion behavior of FeCoNiCrCu_x high-entropy alloys in 3.5% sodium chloride solution, Materials Chemistry and Physics. 92 (2005) 112–117. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2005.01.001>.

[73] M.A. Hassan, I.M. Ghayad, A.S.A. Mohamed, A.E. El-Nikhaily, O.A. Elkady, Improvement ductility and corrosion resistance of CoCrFeNi and AlCoCrFeNi HEAs by electroless copper technique, Journal of Materials Research and Technology. 13 (2021) 463–485. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2021.04.083>.

[74] G. Ren, L. Huang, K. Hu, T. Li, Y. Lu, D. Qiao, H. Zhang, D. Xu, T. Wang, T. Li, P.K. Liaw, Enhanced antibacterial behavior of a novel Cu-bearing high-entropy alloy, Journal of Materials

Science & Technology. 117 (2022) 158–166. <https://doi.org/10.1016/J.JMST.2022.02.001>.

[75] C. Chen, J. Chen, S. Yuan, W. Li, W. Wang, X. Li, W. Zhang, R. Wei, S. Guan, T. Wang, T. Zhang, N. Lei, F. Li, Microstructure, mechanical properties, corrosion resistance and anti-bacterial behavior of novel Co-free high entropy alloys, *Journal of Alloys and Compounds*. 902 (2022) 163714. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.163714>.

[76] J. Liu, X. Guo, Q. Lin, Z. He, X. An, L. Li, P.K. Liaw, X. Liao, L. Yu, J. Lin, L. Xie, J. Ren, Y. Zhang, Excellent ductility and serration feature of metastable CoCrFeNi high-entropy alloy at extremely low temperatures, *Science China Materials*. 62 (2019) 853–863. <https://doi.org/10.1007/S40843-018-9373-Y>.

[77] P.L.J. Conway, T.P.C. Klaver, J. Steggo, E. Ghassemali, High entropy alloys towards industrial applications: High-throughput screening and experimental investigation, *Materials Science and Engineering: A*. 830 (2022) 142297. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2021.142297>.

[78] G. Bracq, M. Laurent-Brocq, C. Varvenne, L. Perrière, W.A. Curtin, J.M. Joubert, I. Guillot, Combining experiments and modeling to explore the solid solution strengthening of high and medium entropy alloys, *Acta Materialia*. 177 (2019) 266–279. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2019.06.050>.

[79] B. Han, Y. Chen, C. Tan, M. Jiang, J. Bi, J. Feng, X. Chen, L. Chen, L. Zhang, X. Liu, L. Cao, G. Bi, Microstructure and wear behavior of laser clad interstitial CoCrFeNi high entropy alloy coating reinforced by carbon nanotubes, *Surface and Coatings Technology*. 434 (2022) 128241. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2022.128241>.

[80] A. Aliyu, C. Srivastava, Phase constitution, surface chemistry and corrosion behavior of electrodeposited MnFeCoNiCu high entropy alloy-graphene oxide composite coatings, *Surface and Coatings Technology*. 429 (2022) 127943. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2021.127943>.

[81] D. Jiang, H. Cui, H. Chen, X. Zhao, G. Ma, X. Song, Wear and corrosion properties of B4C-added CoCrNiMo high-entropy alloy coatings with in-situ coherent ceramic, *Materials & Design*. 210 (2021) 110068. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2021.110068>.

[82] P.F. Jiang, C.H. Zhang, S. Zhang, J.B. Zhang, J. Chen, Y. Liu, Fabrication and wear behavior of TiC reinforced FeCoCrAlCu-based high entropy alloy coatings by laser surface alloying, *Materials Chemistry and Physics*. 255 (2020) 123571. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2020.123571>.

[83] S. Lee, D. Chatain, C.H. Liebscher, G. Dehm, Structure and hardness of in situ synthesized nano-oxide strengthened CoCrFeNi high entropy alloy thin films, *Scripta Materialia*. 203 (2021) 114044. <https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2021.114044>.

[84] B. Zhang, Y. Yu, S. Zhu, Z. Zhang, X. Tao, Z. Wang, B. Lu, Microstructure and wear properties of TiN–Al₂O₃–Cr₂B multiphase ceramics in-situ reinforced CoCrFeMnNi high-entropy

alloy coating, *Materials Chemistry and Physics*. 276 (2022) 125352. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2021.125352>.

[85] Y. Shi, B. Yang, P.K. Liaw, Corrosion-Resistant High-Entropy Alloys: A Review, *Metals* 2017, Vol. 7, Page 43. 7 (2017) 43. <https://doi.org/10.3390/MET7020043>.

[86] M. Cloutier, D. Mantovani, F. Rosei, Antibacterial Coatings: Challenges, Perspectives, and Opportunities, *Trends in Biotechnology*. 33 (2015) 637–652. <https://doi.org/10.1016/J.TIBTECH.2015.09.002>.

[87] X. Su, D. Hao, Z. Li, X. Guo, L. Jiang, Design of hierarchical comb hydrophilic polymer brush (HCHPB) surfaces inspired by fish mucus for anti-biofouling, *Journal of Materials Chemistry B*. 7 (2019) 1322–1332. <https://doi.org/10.1039/C8TB03278E>.

[88] J.R. Etheridge, F. Birgand, M.R. Burchell, B.T. Smith, Addressing the Fouling of In Situ Ultraviolet-Visual Spectrometers Used to Continuously Monitor Water Quality in Brackish Tidal Marsh Waters, *Journal of Environmental Quality*. 42 (2013) 1896–1901. <https://doi.org/10.2134/JEQ2013.02.0049>.

[89] I. Banerjee, R.C. Pangule, R.S. Kane, Antifouling coatings: Recent developments in the design of surfaces that prevent fouling by proteins, bacteria, and marine organisms, *Advanced Materials*. 23 (2011) 690–718. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201001215>.

[90] D.M. Yebra, S. Kiil, K. Dam-Johansen, Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings, *Progress in Organic Coatings*. 50 (2004) 75–104. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2003.06.001>.

[91] J.S. Price, A.F. Tencer, D.M. Arm, G.A. Bohach, Controlled release of antibiotics from coated orthopedic implants, *Journal of Biomedical Materials Research*. 30 (1996) 281–286. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(199603\)30:3<281::AID-JBM2>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(199603)30:3<281::AID-JBM2>3.0.CO;2-M).

[92] H. Qiu, I. Hölken, A. Gapeeva, V. Filiz, R. Adelung, M. Baum, Development and characterization of mechanically durable silicone-polythiourethane composites modified with tetrapodal shaped ZnO particles for the potential application as fouling-release coating in the marine sector, *Materials*. 11 (2018) 65. <https://doi.org/10.3390/MA11122413>.

[93] J. Lv, X. Yao, Y. Zheng, J. Wang, L.J. Jiang Lv, X. Yao, Y. Zheng, J. Wang, L. Jiang, J. Lv, Antiadhesion Organogel Materials: From Liquid to Solid, *Advanced Materials*. 29 (2017) 1703032. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201703032>.

[94] S. Chernousova, M. Epple, Silver as Antibacterial Agent: Ion, Nanoparticle, and Metal, *Angewandte Chemie International Edition*. 52 (2013) 1636–1653. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201205923>.

[95] S. Sonak, Implications of organotins in the marine environment and their prohibition, *Journal of Environmental Management*. 90 (2009) 1–3.

<https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2008.08.012>.

[96] C.M. Crisan, T. Mocan, M. Manolea, L.I. Lasca, F.A. Tăbăran, L. Mocan, Review on Silver Nanoparticles as a Novel Class of Antibacterial Solutions, *Applied Sciences* 2021, Vol. 11, Page 1120. 11 (2021) 1120. <https://doi.org/10.3390/APP11031120>.

[97] C. Calabrese, V. La Parola, M.L. Testa, L.F. Liotta, Antifouling and antimicrobial activity of Ag, Cu and Fe nanoparticles supported on silica and titania, *Inorganica Chimica Acta*. 529 (2022) 120636. <https://doi.org/10.1016/J.ICA.2021.120636>.

[98] T. Bruna, F. Maldonado-Bravo, P. Jara, N. Caro, Silver Nanoparticles and Their Antibacterial Applications, *International Journal of Molecular Sciences*. 22 (2021) 7202. <https://doi.org/10.3390/IJMS22137202>.

[99] H.D. Mejía, A.M. Echavarría, G. Bejarano G., Influence of Ag-Cu nanoparticles on the microstructural and bactericidal properties of TiAlN(Ag,Cu) coatings for medical applications deposited by Direct Current (DC) magnetron sputtering, *Thin Solid Films*. 687 (2019) 137460. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2019.137460>.

[100] J.H. Hsieh, C. Li, Y.C. Lin, C.H. Chiu, C.C. Hu, Y.H. Chang, Antibacteria and anti-wear TaN-(Ag,Cu) nanocomposite thin films deposited on polyether ether ketone, *Thin Solid Films*. 584 (2015) 277–282. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2015.02.063>.

[101] C. Dang, J. Li, Y. Wang, J. Chen, Structure, mechanical and tribological properties of self-toughening TiSiN/Ag multilayer coatings on Ti6Al4V prepared by arc ion plating, *Applied Surface Science*. 386 (2016) 224–233. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.06.024>.

[102] L. Pan, Z. Liu, O. Kızıltaş, L. Zhong, X. Pang, F. Wang, Y. Zhu, W. Ma, Y. Lv, Carbon fiber/poly ether ether ketone composites modified with graphene for electro-thermal deicing applications, *Composites Science and Technology*. 192 (2020) 108117. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2020.108117>.

[103] Z. Zhao, H. Chen, X. Liu, Z. Wang, Y. Zhu, Y. Zhou, The development of electric heating coating with temperature controlling capability for anti-icing/de-icing, *Cold Regions Science and Technology*. 184 (2021) 103234. <https://doi.org/10.1016/J.COLDREGIONS.2021.103234>.

[104] Y. Wang, Y. Xu, Q. Huang, Progress on ultrasonic guided waves de-icing techniques in improving aviation energy efficiency, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 79 (2017) 638–645. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2017.05.129>.

[105] A.R. Siddiqui, R. Maurya, P.K. Katiyar, K. Balani, Superhydrophobic, self-cleaning carbon nanofiber CVD coating for corrosion protection of AISI 1020 steel and AZ31 magnesium alloys, *Surface and Coatings Technology*. 404 (2020) 126421. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2020.126421>.

[106] M.J. Kreder, J. Alvarenga, P. Kim, J. Aizenberg, Design of anti-icing surfaces: smooth,

textured or slippery?, *Nature Reviews Materials* 2016 1:1. 1 (2016) 1–15. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.3>.

[107] J.A. Syed, S. Tang, X. Meng, Super-hydrophobic multilayer coatings with layer number tuned swapping in surface wettability and redox catalytic anti-corrosion application, *Scientific Reports*. 7 (2017). <https://doi.org/10.1038/S41598-017-04651-3>.

[108] R. Menini, M. Farzaneh, Elaboration of Al₂O₃/PTFE icephobic coatings for protecting aluminum surfaces, *Surface and Coatings Technology*. 203 (2009) 1941–1946. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2009.01.030>.

[109] M. He, H. Li, J. Wang, Y. Song, Superhydrophobic surface at low surface temperature, *Applied Physics Letters*. 98 (2011) 12350. <https://doi.org/10.1063/1.3558911>.

[110] C. Dong, X. Wei, Z. Li, W. Shi, Z. Wang, Experimental study on surface element composition and hydrophobic properties of DLC coating, *Key Engineering Materials*. 764 (2018) 58–67. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/KEM.764.58>.

[111] G. Wang, B. Wang, J. Park, J. Yang, X. Shen, J. Yao, Synthesis of enhanced hydrophilic and hydrophobic graphene oxide nanosheets by a solvothermal method, *Carbon*. 47 (2009) 68–72. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2008.09.002>.

[112] Y. Tian, Y. Xu, Z. Zhu, Y. Liu, J. Xie, B. Zhang, H. Zhang, Q. Zhang, Hierarchical micro/nano/porous structure PVDF/hydrophobic GO photothermal membrane with highly efficient anti-icing/de-icing performance, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 651 (2022) 129586. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2022.129586>.

[113] L. Liu, W. Tang, Q. Ruan, Z. Wu, C. Yang, S. Cui, Z. Ma, R.K.Y. Fu, X. Tian, R. Wang, Z. Wu, P.K. Chu, Robust and durable superhydrophobic F-DLC coating for anti-icing in aircrafts engineering, *Surface and Coatings Technology*. 404 (2020) 12350. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2020.126468>.

[114] K.A. Kuptsov, A.N. Sheveyko, D.A. Sidorenko, D. V. Shtansky, Electro-spark deposition in vacuum using graphite electrode at different electrode polarities: Peculiarities of microstructure, electrochemical and tribological properties, *Applied Surface Science*. 566 (2021) 150722. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2021.150722>.

[115] K.A. Kuptsov, M.N. Antonyuk, A. V. Bondarev, A.N. Sheveyko, D. V. Shtansky, Electrospark deposition of wear and corrosion resistant Ta(Zr)C-(Fe,Mo,Ni) coatings to protect stainless steel from tribocorrosion in seawater, *Wear*. 486–487 (2021) 204094. <https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2021.204094>.

[116] P. Aubry, C. Blanc, I. Demirci, C. Gorny, H. Maskrot, Analysis of a Ni-Fe-Cr-Mo-Si hardfacing alloy manufactured by laser cladding: influence of the iron content on the wear resistance properties, *Procedia CIRP*. 74 (2018) 210–213. <https://doi.org/10.1016/J.PROCIR.2018.08.096>.

- [117] X. Wen, X. Cui, G. Jin, Y. Liu, Y. Zhang, X. Zhang, E. Liu, H. Tian, Y. Fang, Corrosion and tribo-corrosion behaviors of nano-lamellar Ni_{1.5}CrCoFe_{0.5}Mo_{0.1}Nb_x eutectic high-entropy alloy coatings: The role of dual-phase microstructure, *Corrosion Science*. 201 (2022) 110305. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2022.110305>.
- [118] L. Hu, S. Li, C. Li, G. Fu, J. He, Y. Dong, Y. Yang, H. Zhao, Y. Qin, F. Yin, Deposition and properties of plasma sprayed NiCrCoMo–TiC composite coatings, *Materials Chemistry and Physics*. 254 (2020) 123502. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2020.123502>.
- [119] J.A. Picas, S. Menargues, E. Martin, M.T. Baile, Cobalt free metallic binders for HVOF thermal sprayed wear resistant coatings, *Surface and Coatings Technology*. 456 (2023) 129243. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2023.129243>.
- [120] L. Liao, R. Gao, Z.H. Yang, S.T. Wu, Q. Wan, A study on the wear and corrosion resistance of high-entropy alloy treated with laser shock peening and PVD coating, *Surface and Coatings Technology*. 437 (2022) 128281. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2022.128281>.
- [121] K.R. Sriraman, S. Brahim, J.A. Szpunar, J.H. Osborne, S. Yue, Tribocorrosion behavior of Zn, Zn–Ni, Cd and Cd–Ti electrodeposited on low carbon steel substrates, *Surface and Coatings Technology*. 224 (2013) 126–137. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2013.03.010>.
- [122] Y. Hamlaoui, L. Tifouti, F. Pedraza, On the corrosion resistance of porous electroplated zinc coatings in different corrosive media, *Corrosion Science*. 52 (2010) 1883–1888. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2010.02.024>.
- [123] C. Atkinson, C.L. Sansom, H.J. Almond, C.P. Shaw, Coatings for concentrating solar systems – A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 45 (2015) 113–122. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2015.01.015>.
- [124] U. Suresh, P. Kuppusami, R. Ramaseshan, S. Dhanalakshmi, Structural, nanomechanical and electrochemical properties of TiC and TiN films prepared by pulsed DC magnetron sputtering technique, *Materials Today: Proceedings*. 47 (2021) 1091–1098. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.07.124>.
- [125] M. Schwander, K. Partes, A review of diamond synthesis by CVD processes, *Diamond and Related Materials*. 20 (2011) 1287–1301. <https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2011.08.005>.
- [126] R.J.K. Wood, J.A. Wharton, Coatings for tribocorrosion protection, *Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings*. (2011) 296–333. <https://doi.org/10.1533/9780857093738.2.296>.
- [127] Z. Li, Y. He, T. Liu, B. Yang, P. Gao, J. Wang, Q. Wang, Structural modifications induced by ultrasonic vibration during plasma spray deposition Ni coating on Al substrate, *Surface and Coatings Technology*. 441 (2022) 128600. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2022.128600>.
- [128] X. Guo, M.P. Planche, J. Chen, H. Liao, Relationships between in-flight particle characteristics and properties of HVOF sprayed WC–CoCr coatings, *Journal of Materials Processing*

Technology. 214 (2014) 456–461. <https://doi.org/10.1016/J.JMATPROTEC.2013.09.029>.

[129] J.A. Picas, M. Punset, M.T. Baile, E. Martín, A. Forn, Effect of oxygen/fuel ratio on the in-flight particle parameters and properties of HVOF WC-CoCr coatings, *Surface and Coatings Technology*. 205 (2011) S364–S368. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2011.03.129>.

[130] L. Zhao, M. Maurer, F. Fischer, E. Lugscheider, Study of HVOF spraying of WC–CoCr using on-line particle monitoring, *Surface and Coatings Technology*. 185 (2004) 160–165. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2003.12.024>.

[131] K. Padilla, A. Velásquez, J.A. Berríos, E.S. Puchi Cabrera, Fatigue behavior of a 4140 steel coated with a NiMoAl deposit applied by HVOF thermal spray, *Surface and Coatings Technology*. 150 (2002) 151–162. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01447-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01447-5).

[132] T. Miller, L. Pirolli, F. Deng, C. Ni, A. V. Teplyakov, Structurally different interfaces between electrospark-deposited titanium carbonitride and tungsten carbide films on steel, *Surface and Coatings Technology*. 258 (2014) 814–821. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2014.07.076>.

[133] R.E. Kim, E.S. Kim, G.M. Karthik, G.H. Gu, S.Y. Ahn, H. Park, J. Moon, H.S. Kim, Heterostructured alloys with enhanced strength-ductility synergy through laser-cladding, *Scripta Materialia*. 215 (2022) 114732. <https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2022.114732>.

[134] W. Jiang, S. Wang, Y. Deng, X. Guo, Microstructure stability and high temperature wear behavior of an austenite aging steel coating by laser cladding, *Materials Characterization*. 184 (2022) 111700. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2021.111700>.

[135] T.Y. Yin, S. Zhang, Z.Y. Wang, C.H. Zhang, Y. Liu, J. Chen, Effect of laser energy density on microstructural evolution and wear resistance of modified aluminum bronze coatings fabricated by laser cladding, *Materials Chemistry and Physics*. 285 (2022) 126191. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2022.126191>.

[136] L. Wang, S. Chen, X. Sun, J. Chen, J. Liang, M. Wang, Effects of Y₂O₃ on the microstructure evolution and electromagnetic interference shielding mechanism of soft magnetic FeCoSiMoNiBCu alloys by laser cladding, *Additive Manufacturing*. 55 (2022) 102811. <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2022.102811>.

[137] X. Han, C. Li, X. Chen, S. Jia, Numerical simulation and experimental study on the composite process of submerged arc cladding and laser cladding, *Surface and Coatings Technology*. 439 (2022) 128432. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2022.128432>.

[138] C.M. Grohol, Y.C. Shin, A. Frank, Laser cladding of aluminum alloys with concurrent cryogenic quenching for improved microstructure and hardness, *Surface and Coatings Technology*. 439 (2022) 128460. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2022.128460>.

[139] J. Yuan, J. Wang, Y. Gao, J. Mao, W. Hu, Preparation and magnetic properties of Ni-Co-P-Ce coating by electroless plating on silicon substrate, *Thin Solid Films*. 632 (2017) 1–9.

<https://doi.org/10.1016/J.TSF.2017.04.038>.

[140] W. Sassi, H. Boubaker, S. Bahar, M. Othman, A. Ghorbal, R. Zrelli, J.Y. Hihn, A challenge to succeed the electroplating of nanocomposite Ni–Cr alloy onto porous substrate under ultrasonic waves and from a continuous flow titanium nanofluids, *Journal of Alloys and Compounds*. 828 (2020) 154437. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2020.154437>.

[141] S. Mosayebi, M. Rezaei, Z. Mahidashti, Comparing corrosion behavior of Ni and Ni–Mo electroplated coatings in chloride mediums, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 594 (2020) 124654. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2020.124654>.

[142] T.S.N.S. Narayanan, K. Krishnaveni, S.K. Seshadri, Electroless Ni–P/Ni–B duplex coatings: preparation and evaluation of microhardness, wear and corrosion resistance, *Materials Chemistry and Physics*. 82 (2003) 771–779. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(03\)00390-0](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(03)00390-0).

[143] T. V. Byk, T. V. Gaevskaya, L.S. Tsybulskaya, Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings, *Surface and Coatings Technology*. 202 (2008) 5817–5823. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2008.05.058>.

[144] R.L. Twite, G.P. Bierwagen, Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys, *Progress in Organic Coatings*. 33 (1998) 91–100. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(98\)00015-0](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(98)00015-0).

[145] F. V. Hackbarth, D. Maass, A.A.U. de Souza, V.J.P. Vilar, S.M.A.G.U. de Souza, Removal of hexavalent chromium from electroplating wastewaters using marine macroalga *Pelvetia canaliculata* as natural electron donor, *Chemical Engineering Journal*. 290 (2016) 477–489. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.01.070>.

[146] W. Liu, H. Pan, Q. Wang, C.W. Yao, F. Cao, Z. Wu, Microstructures and corrosion behaviors of nickel-based coating prepared by laser cladding and electroplated hard chromium coating, *Engineering Failure Analysis*. 140 (2022) 106612. <https://doi.org/10.1016/J.ENGFAILANAL.2022.106612>.

[147] A.A. Burkov, S.A. Pyachin, Formation of WC–Co coating by a novel technique of electrospark granules deposition, *Materials & Design*. 80 (2015) 109–115. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2015.05.008>.

[148] Yusuf Kayali, Şükrü Talaş, Investigation on Wear Behavior of Steels Coated with WC by ESD Technique, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 57 (2021) 106–112. <https://doi.org/10.1134/S2070205120060131>.

[149] Y. Kayalı, E. Kanca, A. Günen, Effect of boronizing on microstructure, high-temperature wear and corrosion behavior of additive manufactured Inconel 718, *Materials Characterization*. 191 (2022) 112155. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2022.112155>.

[150] M.N. Antonyuk, K.A. Kuptsov, A.N. Sheveyko, D. V. Shtansky, Antibacterial TaC-

(Fe,Cr,Mo,Ni)-(Ag/Cu) Composite Coatings with High Wear and Corrosion Resistance in Artificial Seawater, *Lubricants* 2022, Vol. 10, Page 320. 10 (2022) 320. <https://doi.org/10.3390/LUBRICANTS10110320>.

[151] Л. С. Палатник, Фазовые превращения при электроискровой обработке металлов и опыт установления критерия наблюдаемых взаимодействий, ДАН СССР, 1953.

[152] A. V. Ribalko, O. Sahin, A modern representation of the behaviour of electrospark alloying of steel by hard alloy, *Surface and Coatings Technology*. 201 (2006) 1724–1730. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2006.02.044>.

[153] K. Korkmaz, Investigation and characterization of electrospark deposited chromium carbide-based coating on the steel, *Surface and Coatings Technology*. 272 (2015) 1–7. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2015.04.033>.

[154] T. Cao, S. Lei, M. Zhang, The friction and wear behavior of Cu/Cu-MoS₂ self-lubricating coating prepared by electrospark deposition, *Surface and Coatings Technology*. 270 (2015) 24–32. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2015.03.023>.

[155] Верхотуров А.Д., Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании, Владивосток: Дальнаука, 1995.

[156] M.A. Béjar, W. Schnake, W. Saavedra, J.P. Vildósola, Surface hardening of metallic alloys by electrospark deposition followed by plasma nitriding, *Journal of Materials Processing Technology*. 176 (2006) 210–213. <https://doi.org/10.1016/J.JMATPROTEC.2006.03.162>.

[157] S. Tang, T. Nguyen, Y.Z.-W. Materials transfer in electro-spark deposition of TiCp/Ni metal-matrix composite coating on Cu substrate, *Journal*, undefined. (2010) 23.

[158] F. Tang, Q. Du, Y.J. Liu, Plasmacytoid dendritic cells in antiviral immunity and autoimmunity, *Science China Life Sciences*. 53 (2010) 172–182. <https://doi.org/10.1007/S11427-010-0045-0/METRICS>.

[159] Лазаренко Н.И., Технологический процесс изменения исходных свойств металлических поверхностей электрическими импульсами, АН СССР, 1960.

[160] K.A. Kuptsov, P. V. Kiryukhantsev-Korneev, A.N. Sheveyko, D. V. Shtansky, Comparative study of electrochemical and impact wear behavior of TiCN, TiSiCN, TiCrSiCN, and TiAlSiCN coatings, *Surface and Coatings Technology*. 216 (2013) 273–281. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2012.11.058>.

[161] A.N. Sheveyko, K.A. Kuptsov, P. V. Kiryukhantsev-Korneev, Y.Y. Kaplansky, A.S. Orekhov, E.A. Levashov, Protective coatings for LPBF Ni-based superalloys using a combination of electrospark deposition and pulsed arc evaporation methods, *Applied Surface Science*. 581 (2022) 152357. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2021.152357>.

[162] H. Ma, L. Sun, H. Luo, X. Li, Hydrogen embrittlement of high-strength marine steel as

a weld joint in artificial seawater under cathodic polarization, *Engineering Failure Analysis*. 134 (2022) 106044. <https://doi.org/10.1016/J.ENGFAILANAL.2022.106044>.

[163] W. Wu, M. Song, S. Ni, J. Wang, Y. Liu, B. Liu, X. Liao, Dual mechanisms of grain refinement in a FeCoCrNi high-entropy alloy processed by high-pressure torsion, *Scientific Reports* 2017 7:1. 7 (2017) 1–13. <https://doi.org/10.1038/srep46720>.

[164] J.M. Bastidas, C.L. Torres, E. Cano, J.L. Polo, Influence of molybdenum on passivation of polarised stainless steels in a chloride environment, *Corrosion Science*. 44 (2002) 625–633. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00072-5](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00072-5).

[165] P. Guzmán, W. Aperador, L. Yate, Enhancement of the Pitting Corrosion Resistance of AISI 316LVM Steel with Ta-Hf-C/Au Bilayers for Biomedical Applications, *Journal of Nanomaterials*. 2017 (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/6825250>.

[166] J. Hu, H. Li, J. Li, Q. Wu, J. Huang, J. Kong, Y. Shi, G. Zhang, D. Xiong, Effect of Ag target power on structure, mechanical properties of TaC–Ag films, *Ceramics International*. 48 (2022) 11718–11728. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2022.01.030>.

[167] A. V. Bondarev, P. V. Kiryukhantsev-Korneev, E.A. Levashov, D. V. Shtansky, Tribological behavior and self-healing functionality of TiNbCN-Ag coatings in wide temperature range, *Applied Surface Science*. 396 (2017) 110–120. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.10.188>.

[168] I. V. Sukhorukova, A.N. Sheveyko, A. Manakhov, I.Y. Zhitnyak, N.A. Gloushankova, E.A. Denisenko, S.Y. Filippovich, S.G. Ignatov, D. V. Shtansky, Synergistic and long-lasting antibacterial effect of antibiotic-loaded TiCaPCON-Ag films against pathogenic bacteria and fungi, *Materials Science and Engineering: C*. 90 (2018) 289–299. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2018.04.068>.

[169] Y. Fu, F. Zhou, Q. Wang, M. Zhang, Z. Zhou, Electrochemical and tribocorrosion performances of CrMoSiCN coating on Ti-6Al-4V titanium alloy in artificial seawater, *Corrosion Science*. 165 (2020) 108385. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2019.108385>.

[170] S. Zhu, Y. Yu, J. Cheng, Z. Qiao, J. Yang, W. Liu, Solid/liquid lubrication behavior of nickel aluminum-silver alloy under seawater condition, *Wear*. 420–421 (2019) 9–16. <https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2018.12.039>.

[171] E. McCafferty, Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method, *Corrosion Science*. 47 (2005) 3202–3215. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2005.05.046>.

[172] L. Zhong, Y. Luo, Y. Li, Y. Yang, X. Wang, T. Zhou, M. Liu, Y. Zhao, X. Lai, J. Bi, D. Gao, Realization of improved electrochemical performance for ZnCo₂O₄/C nanosheets through Ag coating, *Ceramics International*. 48 (2022) 16206–16214. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2022.02.168>.

[173] A.S. Smolyanskii, E.D. Politova, O.A. Koshkina, M.A. Arsentyev, P.P. Kusch, L.V.

Moskvitin, S.V. Slesarenko, D.P. Kiryukhin, L.I. Trakhtenberg, Structure of Polytetrafluoroethylene Modified by the Combined Action of γ -Radiation and High Temperatures, *Polymers* 2021, Vol. 13, Page 3678. 13 (2021) 3678. <https://doi.org/10.3390/POLYM13213678>.

[174] K. Sato, Y. Tominaga, Y. Imai, T. Yoshiyama, Y. Aburatani, Deformation capability of poly(tetrafluoroethylene) materials: Estimation with X-ray diffraction measurements, *Polymer Testing*. 113 (2022) 107690. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMERTESTING.2022.107690>.

[175] A. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Physical Review B*. 61 (2000) 14095. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>.

[176] O. Beyssac, J.-N. Rouzaud, B. Goffé, F. Brunet, C. Chopin, O. Beyssac, J.-N. Rouzaud, B. Goffé, F. Brunet, C. Chopin, Graphitization in a high-pressure, low-temperature metamorphic gradient: a Raman microspectroscopy and HRTEM study, *CoMP*. 143 (2002) 19–31. <https://doi.org/10.1007/S00410-001-0324-7>.

[177] M. Couzi, J.L. Bruneel, D. Talaga, L. Bokobza, A multi wavelength Raman scattering study of defective graphitic carbon materials: The first order Raman spectra revisited, *Carbon*. 107 (2016) 388–394. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2016.06.017>.

[178] C. Binder, T. Bendo, G. Hammes, G.O. Neves, R. Binder, J.D.B. de Mello, A.N. Klein, Structure and properties of in situ-generated two-dimensional turbostratic graphite nodules, *Carbon*. 124 (2017) 685–692. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2017.09.036>.

[179] E. Schmäzlin, B. Moralejo, M. Rutowska, A. Monreal-Ibero, C. Sandin, N. Tarcea, J. Popp, M.M. Roth, Raman Imaging with a Fiber-Coupled Multichannel Spectrograph, *Sensors* 2014, Vol. 14, Pages 21968-21980. 14 (2014) 21968–21980. <https://doi.org/10.3390/S141121968>.

[180] D.Q. Yang, E. Sacher, Carbon is X-ray photoemission line shape analysis of highly oriented pyrolytic graphite: The influence of structural damage on peak asymmetry, *Langmuir*. 22 (2006) 860–862. <https://doi.org/10.1021/LA052922R>.

[181] M. Stüber, H. Leiste, S. Ulrich, H. Holleck, D. Schild, Microstructure and properties of low friction TiC/C nanocomposite coatings deposited by magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*. 150 (2002) 218–226. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01493-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01493-1).

[182] X.L. Zhu, S.B. Liu, B.Y. Man, C.Q. Xie, D.P. Chen, D.Q. Wang, T.C. Ye, M. Liu, Analysis by using X-ray photoelectron spectroscopy for polymethyl methacrylate and polytetrafluoroethylene etched by KrF excimer laser, *Applied Surface Science*. 253 (2007) 3122–3126. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2006.07.002>.

[183] T. Nobuta, T. Ogawa, Depth profile XPS analysis of polymeric materials by C60+ ion sputtering, *Journal of Materials Science*. 44 (2009) 1800–1812. <https://doi.org/10.1007/S10853-009-3274-5>.

[184] G. Ramanath, J.E. Greene, J.R.A. Carlsson, L.H. Allen, V.C. Hornback, D.J. Allman, W

deposition and titanium fluoride formation during WF₆ reduction by Ti: Reaction path and mechanisms, *Journal of Applied Physics*. 85 (1999) 1961. <https://doi.org/10.1063/1.369174>.

[185] G. Chen, J. Zhang, S. Yang, Fabrication of hydrophobic fluorinated amorphous carbon thin films by an electrochemical route, *Electrochemistry Communications*. 10 (2008) 7–11. <https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2007.10.006>.

[186] C. Liu, R.G. Fairhurst, L. Ren, S.M. Green, J. Tong, R.D. Arnell, Co-deposition of titanium/polytetrafluoroethylene films by unbalanced magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*. 149 (2002) 143–150. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01443-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01443-8).

[187] G.D. Revankar, R. Shetty, S.S. Rao, V.N. Gaitonde, Wear resistance enhancement of titanium alloy (Ti–6Al–4V) by ball burnishing process, *Journal of Materials Research and Technology*. 6 (2017) 13–32. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2016.03.007>.

[188] A.M.A. Mohamed, M. Farzaneh, An experimental study on the tensile properties of atmospheric ice, *Cold Regions Science and Technology*. 68 (2011) 91–98. <https://doi.org/10.1016/J.COLDREGIONS.2011.06.012>.

[189] X. Liu, S. Zhang, Low-Temperature Preparation of Titanium Carbide Coatings on Graphite Flakes from Molten Salts, *Journal of the American Ceramic Society*. 91 (2008) 667–670. <https://doi.org/10.1111/J.1551-2916.2007.02184.X>.

[190] M. He, J. Wang, H. Li, Y. Song, Super-hydrophobic surfaces to condensed micro-droplets at temperatures below the freezing point retard ice/frost formation, *Soft Matter*. 7 (2011) 3993–4000. <https://doi.org/10.1039/C0SM01504K>.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А. АКТЫ ИСПЫТАНИЙ ПОКРЫТИЙ



ПРЕДПРИЯТИЕ
«СЕНСОР»

общество с ограниченной ответственностью

Россия, 640027, г. Курган,
ул. Омская, 78А
тел./факс: (3522) 54-52-37
<http://www.sensor45.ru>
E-mail: priem-sensor@mail.ru

КУРГАНСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ №8599
ПАО СБЕРБАНК Г. КУРГАН
р/с 40702810632000103101, к/с 30101810100000000650
БИК 043735650 ИНН 4501005800
ОКОНХ 71110 ОКПО 22986183



"УТВЕРЖДАЮ"

Генеральный директор, д-р техн. наук

В.П. Кузнецов

26 апреля 2023 г.

АКТ ИСПЫТАНИЙ

клиновой задвижки с выдвигным шпинделем на герметичность затвора

Место и время проведения испытаний: ООО "Предприятие "Сенсор" в период с 10 апреля 2023 г. по 22 апреля 2023 г.

Испытываемый объект: Задвижки стальные с выдвигным шпинделем типа DN 15 PN 16 с покрытием TaC-FeCrMoNi на клине и седлах запорного органа, полученным в Научно-учебном центре СВС НИТУ МИСИС методом электроискрового легирования в вакууме в рамках диссертационной работы м.н.с. Фатыховой Марии Николаевны. Для сравнения были испытаны аналогичные детали без покрытия.

Цель испытаний: Определение ресурса работы клиновой задвижки с покрытием на деталях затвора.

Применяемое оборудование и условия испытаний: Испытания на герметичность затвора проводились на натуральных деталях в соответствии с ГОСТ 33257, программой и методикой испытаний ПС.3741-001 ПМ «Задвижки клиновые с выдвигным шпинделем DN 15–250 мм PN до 250 кгс/см² (25,0 МПа) max» и с учетом требований ТУ 3741-001-22986183-2009. Задвижки испытывались на аттестованном стенде с использованием контрольно-измерительных средств, обеспечивающих заданные условия испытаний и точность измерения. Испытательная среда – вода по ГОСТ Р 51232 с температурой 20±5°C. Давление испытательной жидкости составляло 18,0 МПа. Испытания проводились непрерывно до достижения максимального количества циклов «открыто-закрыто» по критерию начала протечки затвора (потери герметичности).

Результаты испытаний: Запорный орган задвижки для изделия с покрытием выдержал 5100 циклов до протечки; для изделия без покрытия предельная наработка составила 3000 циклов.

Заключение: Клиновые задвижки с исследуемым покрытием обладают повышенным на 70 % ресурсом работы при сохранении высокого качества детали. Таким образом, покрытия состава TaC-FeCrMoNi и технология их нанесения могут быть рекомендованы для упрочнения поверхностей запорных устройств задвижек трубопроводов, применяемых на технологических линиях нефтегазодобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности.

Председатель комиссии:

Директор по качеству, к.т.н.



26.04.23

Воропаев В.В.

Члены комиссии:

Начальник цеха
по производству фланцев,
запорной арматуры и НСО



Архипов А.Ф.

Бригадир участка сборки



Агеев И.В.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. АКТЫ БИОЛОГИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР ПРИКЛАДНОЙ
МИКРОБИОЛОГИИ И BIOTEХНОЛОГИИ
(ФБУН ГНЦ ПМБ)

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФБУН ГНЦ ПМБ

акад. РАН, д-р мед. наук, проф.

И.А. Дятлов

2023 г.



АКТ ИСПЫТАНИЙ

Проведены испытания бактерицидного эффекта высокоэнтропийных покрытий FeCrNiCo и FeCrNiCo(Cu), полученных в Национальном исследовательском технологическом университете МИСИС. В ФБУН ГНЦ ПМБ на испытания было передано 2 группы образцов по 3 образца в каждой группе:

Группа 1: Стальные подложки с покрытием FeCrNiCo, полученным методом электроискрового легирования в вакууме.

Группа 2: Стальные подложки с покрытием FeCrNiCo(Cu), полученным методом электроискрового легирования в вакууме.

Образцы предварительно стерилизовали УФ-излучением с экспозицией 60 мин на расстоянии 15 см от излучателя. Культивирование микроорганизмов проводили в стерильном культуральном 12-луночном планшете «Corning® Costar®». Микробную взвесь исследуемого штамма готовили путем выращивания на плотной питательной среде Mueller Hinton Agar (HiMedia, Индия) и жидкой питательной среде ГРМБ (ФБУН ГНЦ ПМБ, Оболенск, Россия).

Бактерицидную активность образцов изучали для штаммов *Bacillus cereus* Arc30 и *Bacillus cereus* F.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что:

1. Все испытуемые группы образцов оказали бактерицидное действие в отношении штамма *Bacillus cereus* F после 6 и 24 часовой выдержки.
2. Группа 2 убила все клетки штамма *Bacillus cereus* F после 24 часовой выдержки.
3. Все испытуемые группы образцов оказали бактерицидное действие в отношении штамма *Bacillus cereus* Arc30.
4. Группа 2 показала 99,9 % снижение КОЕ штамма *Bacillus cereus* Arc30, после 24 часовой выдержки.

Руководитель НИР,
гл. науч. сотр.,
д-р биол. наук



С.Г. Игнатов

Бактерицидную активность образцов изучали для штамма *Bacillus cereus* Arc30.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что:

1. Группа 1, 2, 3 показали 99,9 % снижение КОЕ штамма *Bacillus cereus* Arc30, после 3 и 8 часовой выдержки.
2. Группа 1 и 2 показали 99,99% снижение КОЕ штамма *Bacillus cereus* Arc30, после 24 часовой выдержки.

Руководитель НИР,
гл. науч. сотр.,
д-р биол. наук



С.Г.Игнатов

ПРИЛОЖЕНИЕ Г. ПАТЕНТЫ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2797563

Способ вакуумного нанесения слоистых покрытий комбинацией методов электроискрового легирования и катодно-дугового испарения и устройство для его осуществления (варианты)

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСИС" (RU)*

Авторы: *Штанский Дмитрий Владимирович (RU), Левашов Евгений Александрович (RU), Шейко Александр Николаевич (RU), Купцов Константин Александрович (RU), Фатыхова Мария Николаевна (RU)*

Заявка № 2022125733

Приоритет изобретения **03 октября 2022 г.**

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **07 июня 2023 г.**

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **03 октября 2042 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2797562

Способ нанесения слоистых покрытий и устройство для его осуществления (варианты)

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСИС" (RU)*

Авторы: *Штанский Дмитрий Владимирович (RU), Левашов Евгений Александрович (RU), Шевейко Александр Николаевич (RU), Купцов Константин Александрович (RU), Фатыхова Мария Николаевна (RU)*

Заявка № 2022125732

Приоритет изобретения 03 октября 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 07 июня 2023 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 03 октября 2042 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

