

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

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

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва, 2023

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы:

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 составляют $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$, 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 износ- и коррозионная стойкость, стойкость к биообрастанию и обледенению, является актуальной задачей для развития морской и прибрежной инфраструктуры.

Актуальность работы подтверждается выполнением её в соответствии с тематическими планами университета по следующим проектам:

- 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.

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 мкА/см²) 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 ($4 \cdot 10^{-7}$ мм³/Н·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)».

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных и применением статических методов обработки результатов, а также сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов.

Основные 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 трибокорозионных 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 Международной конференции «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 имеются 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 и 2 патента РФ.

Личный вклад автора

Диссертация является законченной научной работой, в которой обобщены и описаны результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Основная роль автора работы – получение, обработка экспериментальных данных, анализ и обобщение результатов. Обсуждения и интерпретация полученных результатов проводилась совместно с соавторами публикаций и научным руководителем. Основные положения диссертационной работы написаны автором.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка использованных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описана актуальность проблемы, сформулированы основные цели и задачи диссертационной работы, обоснована научная новизна и практическая значимость, а также перечислены положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертационной работы представлен аналитический обзор литературы. В первой части рассмотрены виды разрушающих воздействий на изделия морской и прибрежной инфраструктуры, к которым относятся: трибо- и микробиологическая коррозия, а также обледенение. Синергетический эффект от износа и коррозии (трибокоррозии) приводит к более серьезному повреждению оборудования, чем воздействие коррозии или износа, по отдельности. Когда ключевые движущиеся части находятся в состоянии покоя, происходит обрастание их поверхностей бактериями и микроорганизмами. Метаболическая активность бактерий изменяет физические или химические свойства металлических поверхностей, что может вызывать микробиологическое (биохимическое) коррозионное воздействие. Помимо этого, для Арктических регионов, где температура может опускаться до -43°C , характерно обледенение поверхностей, которое приводит к неисправности антенн связи, а также ограничению доступа к неиспользуемому оборудованию, такому как энергосистемы, спасательные устройства и пожарное оборудование.

Во второй части обзора рассмотрены материалы, используемые для деталей морской инфраструктуры. К таким материалам относятся нержавеющие стали мартенситного класса и титановые сплавы, которые обладают высокой коррозионной стойкостью за счет образования на их поверхности тонкой оксидной пленки из Cr_2O_3 и TiO_2 , соответственно. Однако в условиях трения эта пленка постоянно удаляется, подвергая поверхность стали и Ti воздействию агрессивной коррозионной среды, приводящей к повышенному износу. Одним из эффективных методов защиты поверхности металлических изделий от износа и коррозии является нанесение защитных покрытий.

В третьей части обзора рассмотрены материалы, используемые для защиты стали и титановых сплавов. Анализ литературных источников позволил установить, что наиболее эффективным методом повышения износостойкости, является нанесение покрытий на основе бинарных и двойных карбидов и нитридов переходных металлов. Для повышения коррозионной стойкости сталей и сплавов эффективно использовать покрытия с высоким содержанием хрома (Cr) и молибдена (Mo), которые способствуют формированию плотной и устойчивой оксидной пленки Cr^{3+} и Mo^{6+} . Примером таких покрытий, являются

высокоэнтропийные покрытия, которые представляют собой тип однофазных металлических материалов, содержащих несколько основных элементов в равных или почти равных процентах (5–35 ат.%).

Легирование поверхности бактерицидными компонентами позволяет обеспечить долговременную антибактериальную активность за счет дестабилизации клеточной стенки бактерий путем образования активных форм кислорода, а также из-за высвобождения ионов Ag и Cu, возникающих в результате окислительных процессов в присутствии растворенного O₂ в водной среде.

Снижение обледенения поверхности можно достичь путем использования органических полимеров, таких как полидиметилсилоксан (ПДМС) и политетрафторэтилен (ПТФЭ), а также материалов на основе углерода, таких как DLC, DLC-F, графит и графен.

В четвертой части обзора рассмотрены методы нанесения покрытий. Наиболее эффективным методом нанесения трибокоррозионностойких покрытий с заданным составом, является метод электроискрового легирования (ЭИЛ) в вакууме, который основан на явлении электрической эрозии материалов при искровом разряде и переноса продуктов эрозии с поверхности электрода на подложку. Основным преимуществом данного метода является возможность получения толстых покрытий (до 200 мкм) с высокой адгезионной прочностью и минимальным содержанием нежелательных примесей в виде оксидов.

Во второй главе рассмотрены используемые в работе методы получения электродов, нанесения покрытий, а также экспериментальные методы их исследования.

Методом электроискрового легирования в вакууме с использованием электродов CoCrNi(Cu), Ta(Zr)C-MoNi, TaC-CrMoNi-(Ag/Cu) и C/ПТФЭ получены композитные покрытия FeCoCrNi(Cu), TaZrC-FeCrMoNi, TaC-FeCrMoNi-(Ag/Cu) и Ti-C-(ПТФЭ).

Перед нанесением покрытий FeCoCrNi(Cu), TaZrC-FeCrMoNi, TaC-FeCrMoNi-(Ag/Cu) 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, нанесение покрытий Ti-C-(ПТФЭ) осуществляли в среде этилена при давлении 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. В таблице 1 приведены параметры нанесения покрытий, которые наносили при варьировании частоты электрических импульсов, напряжении и длительности импульсов.

Таблица 1 – Режимы нанесения и обозначения покрытий

№ и тип покрытия	Этап	Частота импульсов, Гц	Напряжение импульсов, В	Длительность импульсов, мкс	Полярность
FeCrNiCo-(Cu)	1	500	50	50	К
	2	3000	25	25	
1 TaC и 4 Ta(Zr)C	-	100	100	50	
2 TaC и 5 Ta(Zr)C		100	50	50	
3 TaC и 6 Ta(Zr)C		200	50	25	
TaC-FeCrMoNi-(Ag/Cu)		100	50	50	
C _К и C/CF _К		100	100	50	
C _А и C/CF _А					А

Толщина, микроструктура и фазовый состав покрытий были изучены методами растровой (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Элементный состав покрытий исследовали методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС).

Электрохимические характеристики покрытий исследовали потенциодинамическим методом. Трибокоррозионные испытания в искусственной морской воде проводили с использованием трибометра, оснащенного специальной трехэлектродной ячейкой, позволяющей регистрировать электрохимический потенциал с использованием потенциостата в процессе трибологических испытаний. Механические свойства (твёрдость (Н) и модуль Юнга (Е)) оценивали методами нано- и микроиндентирования. Стойкость покрытий к циклическим ударно-динамическим нагрузкам изучали методом импакт-тестирования. Исследование шероховатости, профилей дорожек износа, а также импакт-кратеров осуществляли с использованием бесконтактного оптического профилометра. Определение антибактериальной активности на покрытиях проводили с использованием штаммов бациллы цереус *B. cereus* Arc30 и *B. cereus* F. Исследования краевого угла смачивания (КУС) проводили по методу лежащей капли. Для изучения особенностей кристаллизации и адгезии замерзших капель на поверхности покрытий была изготовлена оригинальная ячейка к прибору измерения краевого угла смачивания САМ. Также были проведены исследования коррозионной стойкости ряда образцов в морской воде на северном побережье Черного моря в течении 21 дня.

В третьей главе приведены результаты исследований структуры, элементного и фазового состава многокомпонентных покрытий FeCrNiCo(Cu). Также изучены

механические, трибокоррозионные, электрохимические и бактерицидные свойства покрытий.

Исследование структуры, элементного и фазового состава покрытий методами РЭМ, ПЭМ и РФА, показало, что покрытия FeCrNiCo и FeCrNiCo-Cu толщиной 30–55 мкм не содержат трещин и пор, как в объеме, так и на поверхности, и состоят из столбчатых зерен диаметром до 300 нм и субзерен размером 10-50 нм с равномерно распределенными по всей металлической матрицы оксидными включениями $\text{SiO}_2 + (\text{Cr,Ti})_2\text{O}_3$ размером 30–50 нм. Наночастицы смешанного оксида, образовывались в результате кристаллизации из расплава после смешивания материала электрода и подложки с последующей реакцией с растворенным в расплаве кислородом (рисунок 1а). Дифракционная картина соответствует ГЦК структуре с межплоскостными расстояниями 0,180 (200) и 0,126 нм (220). Размытое (диффузное) изображение рефлексов (022) на дифракционной картине связано с разориентацией субзерен. Максимальный угол разориентации θ составляет $2,5^\circ$ (рисунок 1в). Элементный состав покрытий можно представить, как $\text{Fe}_{23}\text{Cr}_{23}\text{Ni}_{28}\text{Co}_{26}$ и $\text{Fe}_{30}\text{Cr}_{21}\text{Ni}_{19}\text{Co}_{17}\text{Cu}_{13}$.

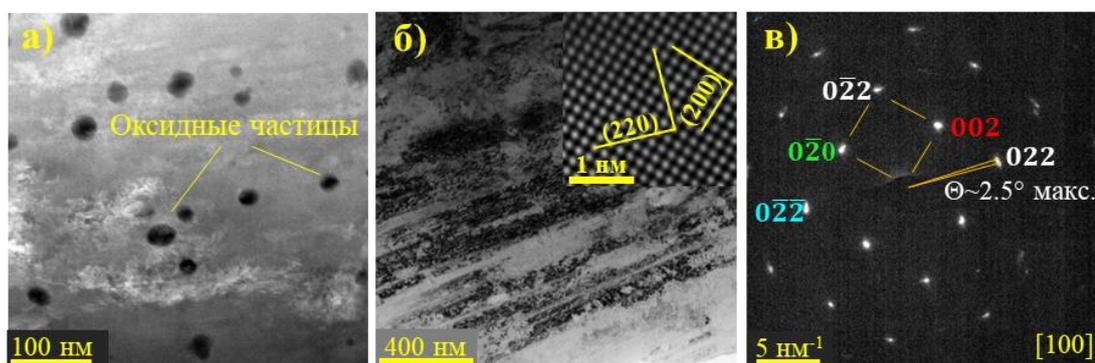


Рисунок 1 – Микроструктура металлической матрицы в покрытии FeCrNiCo-Cu. Темнопольное изображение, показывающее включения оксидных наночастиц (а), светлопольное изображение и дифракционная картина (вставка) (б), дифракционная картина (в)

Максимальной коррозионной стойкостью в искусственной морской воде обладает покрытие FeCrNiCo, значения потенциалов (+220 мВ) и плотности тока коррозии ($0,06 \text{ мкА/см}^2$) которого выше, чем у стальной подложки (-64 мВ и $0,96 \text{ мкА/см}^2$) и покрытия FeCrNiCo-Cu (+160 мВ и $0,25 \text{ мкА/см}^2$). Более того, при анодной полярности, у стальной подложки наблюдается увеличение ПТК при потенциале коррозии +180 мВ, что связано с разрушением пассивного оксидного слоя посредством питтинговой коррозии. Покрытие FeCrNiCo-Cu также подвергся питтинговой коррозии, однако потенциал пробоя смещается в более положительную область (примерно 400 мВ). Электрохимическое

поведение покрытия FeCrNiCo при поляризации характеризуется наименьшими значениями ПТК и отсутствием питтинга (рисунок 2).

Высокая коррозионная стойкость покрытий в искусственной морской воде обусловлена более высоким содержанием хрома (21-23 ат. %) по сравнению со стальной подложкой (13 ат. %), что обеспечивает образование более плотных оксидных слоев. Добавление Cu приводило к снижению эффективности образования оксида Cr₂O₃ (часть Cr находилась в металлическом состоянии) и способствовало образованию рыхлого и некоррозионностойкого оксида Cu₂O.

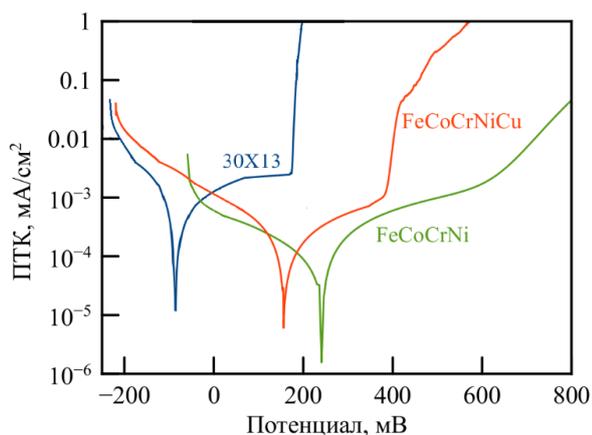


Рисунок 2 – График зависимости плотности тока коррозии от приложенного потенциала коррозии для покрытий FeCrNiCo-(Cu) и стальной подложки

Дополнительное исследование коррозионной стойкости покрытий FeCrNiCo-(Cu) и стальной подложки проводилось в морской воде на северном побережье Черного моря в течении 21 дня. На поверхности покрытий FeCrNiCo и FeCrNiCo-Cu признаков коррозии не обнаружено, стальная подложка характеризовалась сильно повреждённой поверхностью со следами питтинговой коррозии.

Исследование трибокоррозионных свойств, показало, что покрытия и стальная подложка обладали соизмеримыми значениями коэффициента трения (0,2 - 0,3). Однако, 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. Как покрытия (FeCrNiCo, FeCrNiCo-Cu) так и сталь обладали одинаковым приведенным износом, который составил $6,5 \cdot 10^{-6}$ мм³/Нм.

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), за счет наличия оксидных наночастиц в объеме покрытия.

Результаты исследований антибактериальной активности покрытий FeCrNiCo-(Cu) показали, что покрытия, так и стальная подложка демонстрируют умеренный антибактериальный эффект по отношению к штамму Arc30. 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 *V. 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 покрытий FeCrNiCo.

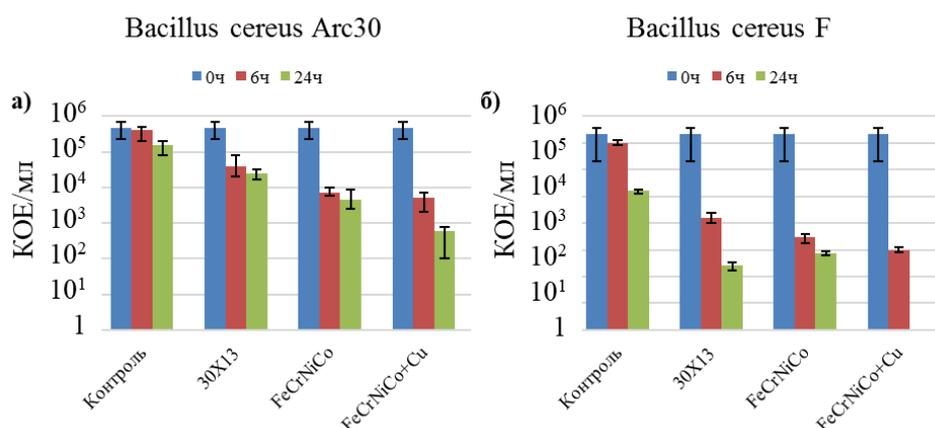


Рисунок 3 – Антибактериальная активность покрытий FeCrNiCo-(Cu) и стальной подложки в отношении штаммов *V. cereus* Arc30 (а) и F (б) в искусственной морской воде

В четвертой главе исследованы структурные характеристики покрытий TaC-FeCrMoNi и TaZrC-FeCrMoNi и подобраны энергетические режимы их нанесения. Также исследованы механические, электрохимические и трибокоррозионные свойства покрытий в искусственной морской воде с и без абразивных частиц. Изучено влияние легирования покрытий TaC-(FeCrMoNi) серебром и медью на его структурные, механические, трибологические и антибактериальные характеристики.

Согласно результатам исследований шлифов покрытий, методом РЭМ, толщина покрытий увеличивалась с увеличением энергии импульсов с 18 до 34 мкм (TaC) и с 9 до 28 мкм (Ta(Zr)C) (рисунок 4а, б). Также 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 ($TaZrC-FeCrMoNi$) (рисунок 4г).

Методом РФА установлено, что структура покрытий состоит из металлической матрицы, в которой содержится смесь твердых растворов на основе $\alpha-Fe$ и $\gamma-Fe$, а также зерен карбидов TaC и $TaZrC$ на основе ГЦК фазы, для покрытий $TaC-FeCrMoNi$ и $TaZrC-FeCrMoNi$, соответственно (рисунок 4в). Результаты исследований элементного состава показали, что состав металлической матрицы у поверхности покрытий близок к составу высоколегированной нержавеющей стали X18H10T (ат.%): $Fe(56-64)-Cr(16-20)-Ni(10-13)-Mo(6-16)$.

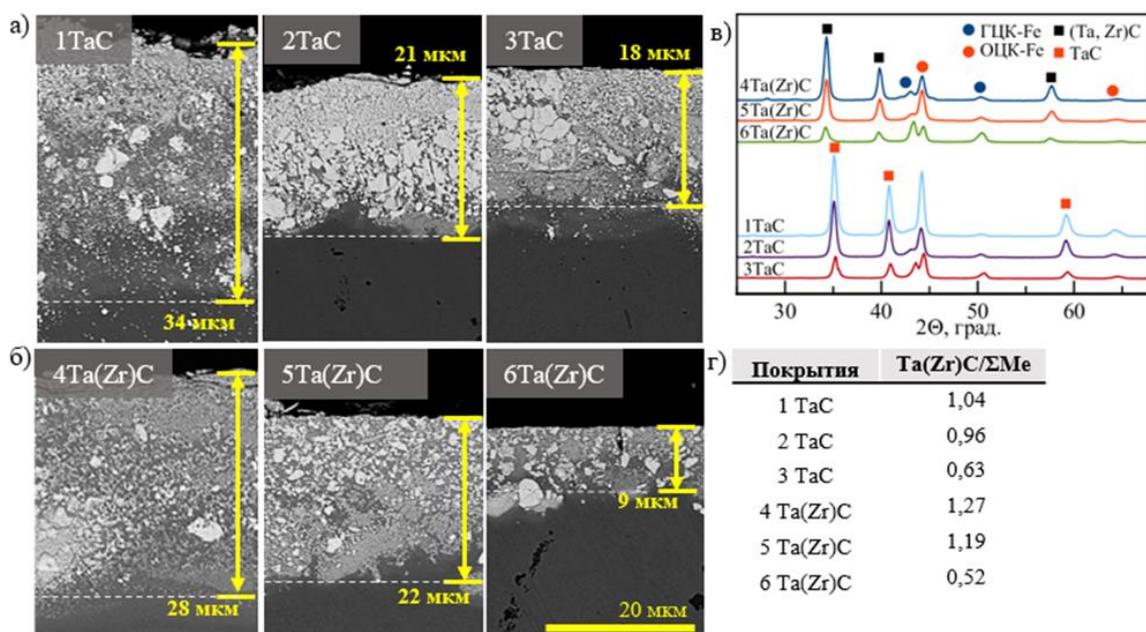


Рисунок 4 – РЭМ изображения поперечного шлифа покрытий $TaC-FeCrMoNi$ (а), $TaZrC-FeCrMoNi$ (б), их рентгенограммы (в) и отношения $Ta(Zr)C$ к металлической матрице (г)

Более детально структура покрытия $TaZrC-FeCrMoNi$ была изучена методом ПЭМ. По результатам исследований были обнаружены две характерные зоны: (I) 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 (II) нанокомпозитная структура на основе Fe с кристаллитами размером 5 нм, разделенными аморфными прослойками.

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 $TaZrC$.

Исследование трибокоррозионных свойств покрытий в искусственной морской воде показали, что после этапа приработки, которая составила 100 м, значения КТ покрытий 1-3 TaC были примерно 0,35, а у покрытий 4-6 TaZrC с увеличением режимов нанесения происходило увеличение КТ с 0,2 до 0,4. КТ покрытий 2TaC и 5TaZrC, при трении в суспензии с абразивными частицами составили 0,25 и 0,3, соответственно. Минимальным приведенным износом, после трения в искусственной морской воде обладало покрытие 2 TaC ($2,0 \cdot 10^{-6}$ мм³/Нм), что примерно в 2 раза ниже, чем у стальной подложки. Скорость износа остальных покрытий находилась в пределах $2,5 - 4,1 \cdot 10^{-6}$ мм³/Нм. Добавление абразивных частиц SiO₂ к искусственной морской воде привело к увеличению скорости износа покрытий TaC-FeCrMoNi ($9,3 \cdot 10^{-5}$ мм³/Нм), TaZrC-FeCrMoNi ($10 \cdot 10^{-5}$ мм³/Нм) и стали ($7,6 \cdot 10^{-5}$ мм³/Нм). Износ покрытий происходил, в основном, за счет истирания шероховатости поверхности, глубина дорожки износа не превышала 10 мкм. В случае стали глубина царапин достигала 30 мкм.

Исследование трибокоррозионных свойств покрытий в искусственной морской воде и абразивной суспензии показали, что установившиеся значения потенциала коррозии покрытий TaC-FeCrMoNi и TaZrC-FeCrMoNi были более положительными, по сравнению со сталью. В искусственной морской воде потенциал коррозии покрытия 2 TaC составил -135 мВ, у стали -160 мВ. При трении в абразивной суспензии ПК покрытий были более отрицательными, чем при испытаниях без абразивных частиц: -240 (покрытие 2 TaC) и -280 мВ (покрытие 5 Ta(Zr)C), у стальной подложки ПК резко снизился до -350 мВ, а затем постепенно увеличивался до конца трения.

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 α -Fe/ γ -Fe в металлической матрице.

Во **второй части четвертой главы** представлены результаты исследований покрытий TaC-FeCrMoNi, TaC-FeCrMoNi-Ag, TaC-FeCrMoNi-Cu, полученных при среднеэнергетическом режиме нанесения на подложки из стали 30X13.

Анализ РЭМ изображений показывает, что покрытия обладают плотной микроструктурой без видимых дефектов (трещин и пор) (рисунок 5а, б). Также в структуре покрытий наблюдалось равномерное распределение зерен TaC по всему объему покрытия. Толщина покрытия TaC-M составила 54 мкм, а у покрытий TaC-M-Ag и TaC-M-Cu около 75 мкм.

Наибольшее содержание зерен TaC, как на поверхности (32 ат.%), так и в объеме (58 ат.%), наблюдалось у покрытий TaC-M и TaC-M-Ag. Состав металлической матрицы

покрытий пересчитывали на 100 % без учета Ta и C, содержание коррозионостойких металлических элементов в объёме покрытий составило (7-9 ат.% Mo, 4-7 ат.% Ni, 16-18 ат.% Cr)

Все серебро в покрытии TaC-M-Ag находилось на его поверхности в виде частиц размером 1–4 мкм. Атомы серебра обладают высокой подвижностью и низкой реакционной способностью, поэтому не реагируют с элементами покрытия и диффундируют к поверхности, образуя частицы (рисунок 5в). 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 5г).

По данным РФА все покрытия состоят из твёрдого раствора на основе Fe (α -Fe(Cr,Ni,Mo)) и ГЦК фазы TaC. В структуре покрытий TaC-M-Ag и TaC-M-Cu обнаружены пики металлических Ag и Cu, соответственно.

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 имели близкие значения, которые составляли 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 и при измерении нанотвердости Ag оказывало существенный вклад в снижение твердости.

Максимальное падение потенциала коррозии наблюдается для стали (-280 мВ), так как по сравнению с покрытиями содержание хрома, как основного пассивирующего элемента, минимально. В покрытиях скорость восстановления пассивной плёнки определяется активностью катодных частиц в 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 (до -160 мВ) (рисунок 6а). Наличие частиц меди в дорожке износа ускоряет процесс пассивации поверхности после износа, что приводит к меньшему сдвигу потенциалов коррозии. Минимальный сдвиг потенциалов коррозии наблюдается для покрытий с серебром (-65 мВ), поскольку серебро обладает более положительным потенциалом, чем медь (более эффективный катод).

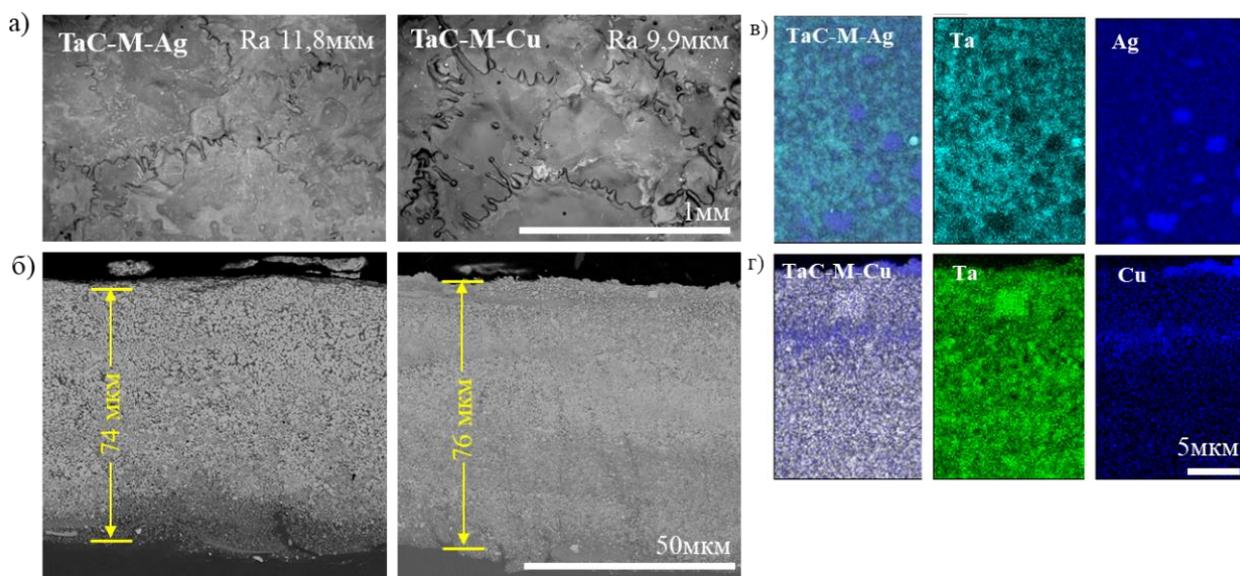


Рисунок 5 – РЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного сечения (б) покрытий TaC-FeCrMoNi-(Cu/Ag), а также карты распределения элементов на поверхности (в) и шлифе покрытий

Во время трибокоррозионных испытаний в морской воде при нагрузке 5Н, коэффициент трения стальной подложки и покрытия TaC-M составил 0,3-0,34. Введение в состав покрытия Cu и Ag привело к снижению КТ до 0,28 и 0,23, соответственно. При трении в суспензии с нагрузкой 10 Н минимальный КТ обнаружен у покрытия TaC-M-Ag (0,25), у покрытий TaC-M и TaC-M-Cu КТ составил 0,3 (рисунок 6а).

Приведенный износ покрытий TaC-M и TaC-M-Cu, после трения в морской воде, имеет близкие значения $6 - 8 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/\text{Нм}$. Максимальной износостойкостью обладало покрытие TaC-M-Ag, его приведенный износ составил $4 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/\text{Нм}$. Приведенный износ стальной подложки на порядок выше и составляет $4 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Нм}$ (рисунок 6б). Наилучшие трибологические свойства покрытия TaC-M-Ag объясняются наличием на поверхности Ag, 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.

Приведенный износ покрытий TaC-M, TaC-M-Ag и TaC-M-Cu, после трения в суспензии, отличался незначительно и составил $4,4 \cdot 10^{-5}$, $5,4 \cdot 10^{-5}$ и $7,7 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Нм}$, соответственно (рисунок 6в).

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 TaC-M. 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, могут быть 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 ($0,75 \text{ мкА/см}^2$) и сильный питтинг. Ag-содержащее покрытие обладало минимальной плотность тока коррозии ($0,17 \text{ мкА/см}^2$) и отсутствием питтинговой коррозии за счет экранирования частиц Ag пленкой хлорида.

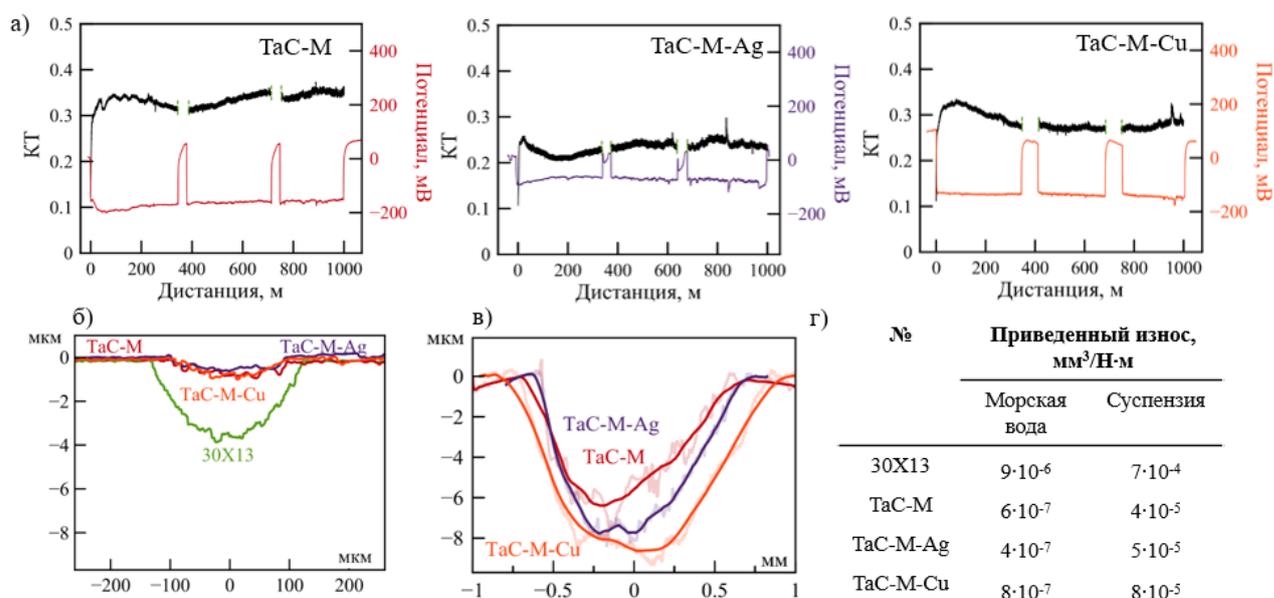


Рисунок 6 – Коэффициент трения и потенциалы коррозии покрытий в зависимости от дистанции (а), 2D-профили дорожек износа покрытий, после трибокоррозионных испытаний в искусственной морской воде (б) и суспензии с абразивными частицами SiO₂ (в) с соответствующими значениями приведенного износа (г)

Исследование стойкости покрытий к циклическим ударно-динамическим нагрузкам в морской воде и на воздухе показали, что 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.

Все исследуемые покрытия и стальная подложка обладают выраженным бактерицидным эффектом. 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.

В пятой главе приведены результаты исследований структуры, элементного и фазового состава покрытий С-Тi-ПТФЭ, которые были получены при катодной и анодной полярности электродов по отношению к подложке. Были изучены трибокоррозионные и антиобледенительные свойства покрытий.

Анализ РЭМ изображений поверхности и шлифов покрытий С_к и С/СF_к, полученных при катодной полярности по отношению к подложке с использованием графитового электрода без и с пропиткой ПТФЭ, соответственно, показал, что покрытия характеризовались наличием сетки из трещин и состояли из двух слоев. Верхний слой (I), толщиной от 15 - 20 мкм для покрытия С_к и 30 - 35 мкм для покрытия С/СF_к, имел пластинчатую структуру и состоял в основном из углерода (91 - 96 ат.%) и смеси мелких зерен ТiС и Тi (рисунок 7а, б). Особенностью покрытий С/СF_к является наличие участков с большим содержанием фтора (III), которые расположены преимущественно на поверхности покрытия (рисунок 7г). Нижний слой (II) характеризовался неравномерной толщиной до 15 мкм, состоящий из зерен ТiС и титана.

Покрытие С_а, полученное при анодной полярности графитового электрода, характеризовалось однородной, без видимых дефектов (трещин и пор) структурой, а также обладало однослойной морфологией толщиной от 7 до 17 мкм (рисунок 7б). Элементный состав покрытия был близок к составу нижних слоев покрытий С_к и С/СF_к. Покрытие С/СF_а, толщиной до 20 мкм, характеризовалось неоднородной морфологией, состоящей из областей, насыщенных фтором (65 ат. %) и высоким содержанием Тi и низким содержанием F (рисунок 7г). Углерод равномерно распределен по обеим областям, и его содержание не превышает 5-7 ат.%.

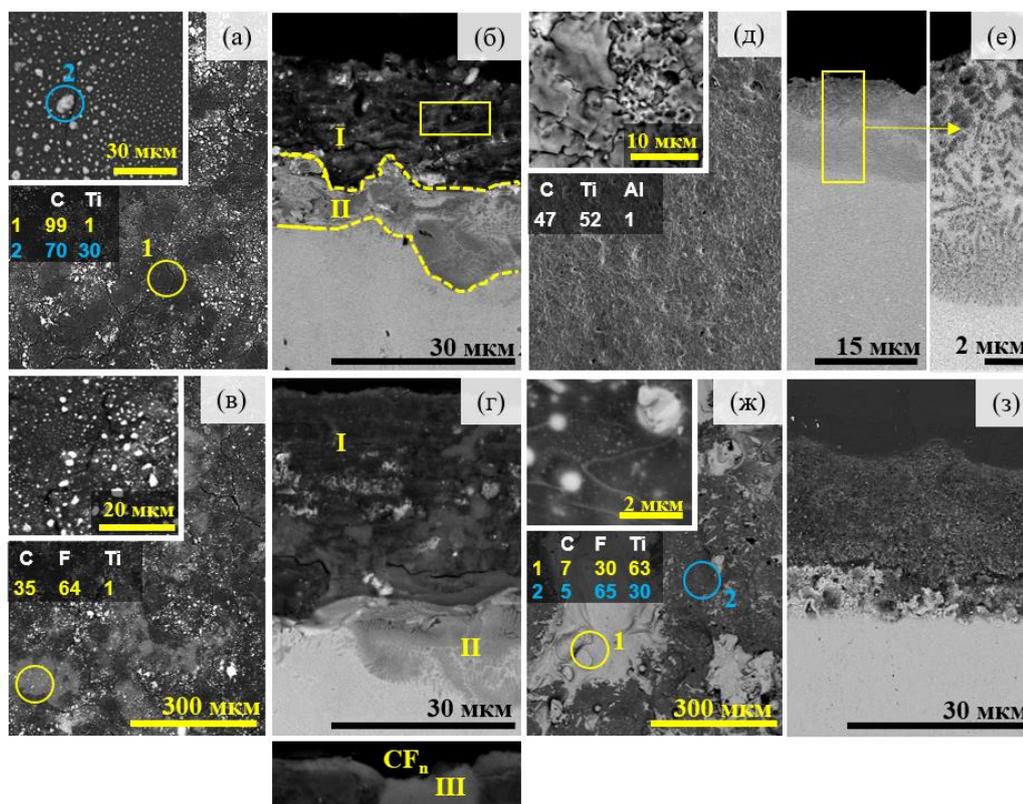


Рисунок 7 – РЭМ изображения поверхности и шлифов покрытий C_K (а) (б), C/CF_K (в) (г), C_A (д) (е), C/CF_A (ж) (з), с соответствующими составами в отмеченных областях

Более детально структуру покрытий C - Ti - $ПТФЭ$ исследовали методами РФА, спектроскопией комбинационного рассеяния и РФЭС. Установлено, что покрытия C_K и C/CF_K состоят из графита и ГЦК TiC . Особенностью покрытия C/CF_K является наличие связей $(C_2F_4)_n$. Оценочная концентрация $ПТФЭ$ не превышает 2 %. Структура покрытий C_A и C/CF_A состоит из субмикронных зерен ГЦК TiC в матрице α - Ti (C_A) или из соли TiF_3 с продуктами деструкции $ПТФЭ$ (C/CF_A) и α - Ti .

Исследование трибокоррозионных свойств покрытий в морской воде показало, что покрытия C_K , C/CF_K обладали высокой коррозионной стойкостью (ПК во время трения +0,15 В), низким коэффициентом трения 0,1 и умеренной износостойкостью ($1,2-1,9 \times 10^{-5}$ мм³/Нм), что обеспечивалось структурой покрытий, состоящей из плотного графитового слоя с мелкими карбидными включениями. Введение $ПТФЭ$ не повлияло на трибологические свойства, однако позволило замедлить спад потенциала коррозии во время трения, за счет залечивая дефектов и изолирования изношенных участков на основе титана.

Покрытие C_A состоящее из мелких зерен TiC , плотно распределенных в матрице Ti , обладало умеренной коррозионной стойкостью во время трения (-0,2 В), которая обеспечивалась зернами TiC , обладающими высоким потенциалом коррозии и

выступающими в качестве эффективного катода по отношению к Ti. Также во время трения, зерна TiC эффективно защищают поверхность покрытия от износа ($1,0 \times 10^{-6}$ мм³/Нм).

Покрытие C/CF_A и титановая подложка обладали низкой износостойкостью ($5,4-5,9 \times 10^{-4}$ мм³/Нм), высоким КТ (0,45) и сильным падением потенциалов коррозии во время трения до -0,8 (титановая подложка) и до -0,9 (C/CF_A) В. Схожее трибокоррозионное поведение покрытия C/CF_A с Ti связано с быстрым повреждением и изнашиванием нерастворимой в воде соли TiF₃, из которой состоит покрытие.

Результаты исследований гидрофобных и антиобледенительных свойств покрытий и титановой подложки показали, что значения КУС (краевого угла смачивания) и ВК (времени кристаллизации капли) постепенно увеличиваются в ряду: Ti → C_A → C_K → C/CF_A → C/CF_K от 65 до 130° и от 5 до 65 с, соответственно. Выделено 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.

Установлено, что увеличение КУС приводило к значительному снижению критической нагрузки отрыва льда от поверхности. Минимальными значениями критической нагрузки отрыва льда от поверхности обладают покрытия C/CF_K (0,38 МПа), C/CF_A (0,4 МПа) и C_K (0,52 МПа), что в 2 и 3 раза меньше, чем у Ti подложки (1,2 МПа) и покрытия C_A (1 МПа).

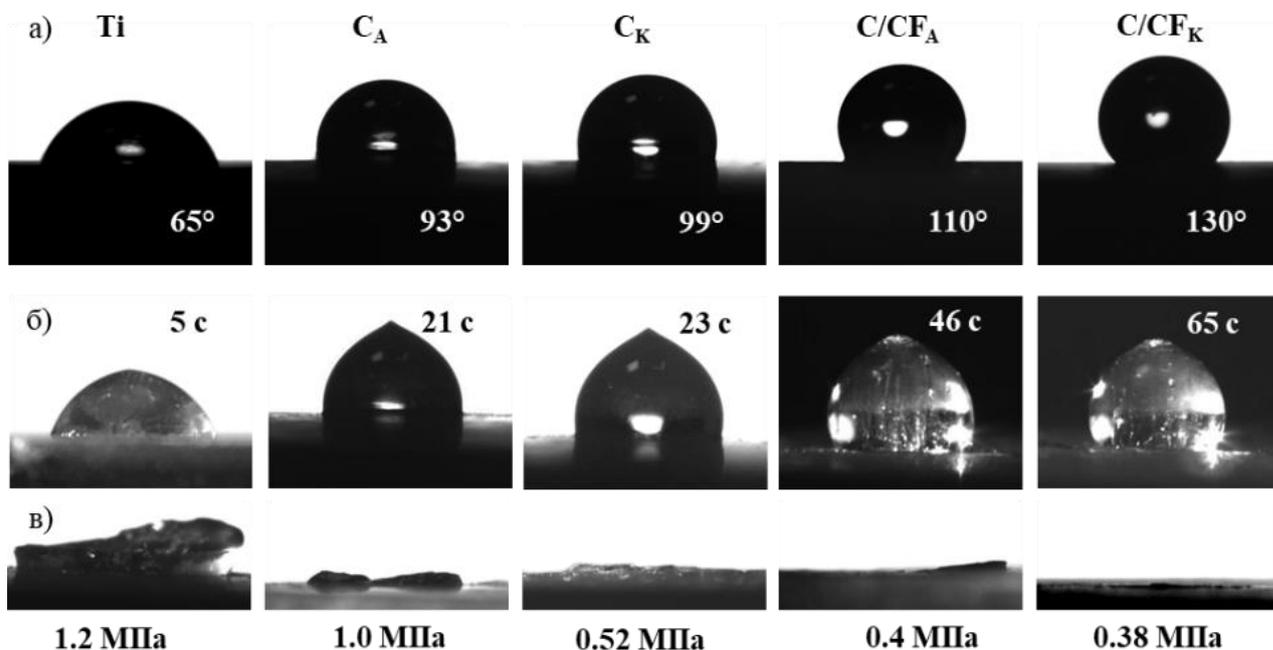


Рисунок 9 – Изображения капель до замерзания и их краевой угол смачивания (а) и после замерзания (б), изображение капли после отрыва и соответствующие предельные напряжения отрыва от поверхности покрытий C_K, C_A, C/CF_K, C/CF_A и Ti подложки (в)

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 длительности) 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 α -Fe/ γ -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/ Σ 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) нанокompозитная 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 зёрнами TaC размером 0,2–5,0 мкм, обладающие высокой износ- 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 объёме 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 зёрнами 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. Трибокоррозионные 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)_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 (2·10⁻⁵ 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 ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и входящие в базы данных Web of Science и Scopus:

1. Kuptsov K.A., **Antonyuk M.N. (Fatykhova M. N.)**, Bondarev A.V., Sheveyko A.N., Shtansky D.V. 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) 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 electrospark deposition using PTFE-impregnated graphite electrode // Surface and Coatings Technology 465 (2023) 129621. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2023.129621](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129621)

Результаты интеллектуальной деятельности:

1. 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)».

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

Публикации в материалах научно-технических конференций:

1. **Антонюк (Фатыхова) М. Н.**, Купцов К. А., Шейвейко А. Н., Штанский Д. В. Разработка износостойких покрытий TaC-Cr-Mo-Ni-(Cu/Ag) с высокой коррозионной стойкостью в искусственной морской воде // Сборник тезисов VII Всероссийского молодежного научного форума «Open Science 2020» (18–20 ноября 2020 г.). – г. Гатчина, 2020. – С. 68.

2. **Антонюк (Фатыхова) М. Н.**, Купцов К. А., Шейвейко А. Н., Штанский Д. В. Улучшение трибологических и электрохимических свойств нержавеющей стали X18H10T за счет осаждения покрытий Ta(Zr)C-Mo-Ni // VIII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (5-9 октября 2020 г.) / ИМЕТ РАН. – г. Суздаль, 2020. – С. 93. ISBN 978-5-6043996-5-1

3. **Антонюк (Фатыхова) М. Н.**, Купцов К. А., Шейвейко А. Н., Штанский Д. В. Коррозионные и трибологические свойства покрытий Fe-Co-Cr-Ni-Cu в морской воде // VII международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии»

Лаз-2021 (23-26 марта 2021 г.). – г. Москва, 2021. – С. 173-174. ISBN: 978-5-7262-2767-2

4. **Антонюк (Фатыхова) М. Н.** Электроискровые покрытия Fe-Co-Cr-Ni-Cu для защиты стали от трибокоррозионного износа в морской воде // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021» (12-23 апреля 2021 г.) / [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2021. ISBN 978-5-317-06593-5

5. **Антонюк (Фатыхова) М. Н.,** Купцов К. А., Шевейко А. Н., Штанский Д. В. Электроискровые покрытия TaC–Cr–Mo–Ni, предназначенные для защиты стали от трибокоррозионного износа в морской воде // Сборник докладов 12-го Международного симпозиума «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка» (7-9 апреля 2021 г.). – г. Беларусь, 2021. – С. 181-191 ISBN: 978-985-08-2709-8

6. Купцов К. А., **Антонюк (Фатыхова) М. Н.,** Шевейко А. Н., Штанский Д. В. Высокоэнтропийные покрытия Fe-Cr-Ni-Co-(Cu) для защиты стали от трибокоррозионного воздействия в условиях морской воды // Тезисы докладов Международной научной конференции Современные Материалы и Передовые Производственные Технологии (СМПТТ 2021) (21 – 23 сентября 2021 г.). – г. Санкт-Петербург, 2021. – С. 9-11.

7. Шевейко А. Н., Купцов К. А., **Антонюк (Фатыхова) М. Н.,** Штанский Д. В. Трибокоррозионные свойства аморфных металлических покрытий FeCrMoCoYCB в морской воде // Тезисы докладов Международной научной конференции Современные Материалы и Передовые Производственные Технологии (СМПТТ 2021) (21 – 23 сентября 2021 г.). – г. Санкт-Петербург, 2021. – С. 15-17.

8. **Антонюк (Фатыхова) М. Н.,** Купцов К. А., Шевейко А. Н., Штанский Д. В. Трибокоррозионные и приотвобрастающие свойства покрытий TaC-Cr-Mo-Ni-(Cu/Ag) в морской воде, полученных методом электроискрового легирования в вакууме // Сборник тезисов Девятой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (22–26 ноября 2021 г.). – г. Москва, 2021. – С. 29 ISBN 978-5-907227-96-5

9. **Антонюк (Фатыхова) М. Н.,** Купцов К. А., Шевейко А. Н., Штанский Д. В. Электроискровые покрытия Fe-Co-Cr-Ni-(Cu) для защиты стали от трибокоррозионного износа и биологического обрастания в морской воде // Сборник тезисов VIII Всероссийского молодежного научного форума «Open Science 2021» (17–18 ноября 2021 г.). – г. Гатчина, 2021. – С. 99-100.

10. **Антонюк (Фатыхова) М. Н.**, Купцов К. А., Шевейко А. Н., Штанский Д. В. Повышение износо- и коррозионной стойкости электроискровых покрытий TaC-Fe-Cr-Mo-Ni в морской воде путем нанесения финишного DLC слоя // Сборник научных трудов VIII Международной конференции «Лазерные, плазменные исследования и технологии» ЛаПлаз-2022 (22-24 марта 2022 г.). – М.: НИЯУ МИФИ, 2022. – С. 194.

11. **Антонюк (Фатыхова) М. Н.**, Купцов К. А., Шевейко А. Н., Штанский Д. В. Высокоэнтропийные покрытия Fe-Co-Cr-Ni-(Cu) с высокой износо- и коррозионной стойкостью в морской воде // XIX конференция молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии» (28 – 29 июня 2022 г.). – г. Питер, 2022.

12. **Антонюк (Фатыхова) М. Н.**, Купцов К. А., Шевейко А. Н., Штанский Д. В. Электроискровые покрытия TiC/C-(PTFE) с высокими трибокоррозионными и антиобледенительными характеристиками в морской воде // Материалы VI Всероссийской научно-практической конференции с международным участием (10–14 октября 2022 г.). – г. Пермь. – С. 49-52. ISBN 978-5-398-02796-9.