Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский государственный технологический университет
«СТАНКИН» (ФГАОУ ВО «МГТУ «СТАНКИН»)

На правах рукописи



ПОТАПОВ ПАВЕЛ ЮРЬЕВИЧ

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ИЗДЕЛИЙ МАШИНОСТРОЕНИЯ ПУТЕМ ОСАЖДЕНИЯ ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ СО СПЕЦИАЛЬНЫМ АДГЕЗИОННЫМ СУБСЛОЕМ РАЦИОНАЛЬНОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ

Специальность 2.5.5 – Технология и оборудование механической и физико-технической обработки

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, доцент
Верещака Алексей Анатольевич

Москва 2026

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ 4
ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ И СТОЙКОСТИ К КОРРОЗИИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ ПУТЕМ ОСАЖДЕНИЯ НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ 13
1.1 Актуальность и значимость вопросов повышения износостойкости и стойкости к коррозии изделий из нержавеющей стали 13
1.2 Применение нитридных PVD покрытий для повышения износостойкости изделий из нержавеющей стали 16
1.3 Модифицирующие покрытия, как способ повышения коррозионной стойкости нержавеющей стали 20
1.4 Повышение свойств материалов за счет включения в их состав слоев или частиц меди, хрома или никеля 34
1.5 Выводы по 1 главе 43
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ЦИРКОНИЯ 45
2.1 Повышение износостойкости изделий из нержавеющей стали путем осаждения модифицирующих покрытий на основе нитрида циркония с добавлением ниобия, гафния и титана 45
2.1.1 Исследование влияния параметров процесса осаждения адгезионного субслоя на скорость его осаждения и его свойства 45
2.1.2 Скретч-тест покрытий с различными адгезионными субслоями 49
2.1.3 Тест «шар на диске» 52
2.1.4 Микро- и нано- структура покрытий 56
2.2 Использование покрытий на основе системы ZrN для повышения коррозионной стойкости изделий из нержавеющей стали 61
2.2.1 Свойства субстрата AISI 321 61
2.2.2 Исследование механических свойств покрытий 64
2.2.3 Исследование коррозионного поведения образцов с нитридными покрытиями 66
2.2.4 Анализ характера распределения элементов на поверхности образцов с покрытиями после коррозионного воздействия 71

2.2.5 Анализ структуры, фазового и элементного состава поверхностных слоев образцов с покрытиями 72
2.3 Выводы по 2 главе 80
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ С ЧЕРЕДОВАНИЕМ СЛОЕВ ИЗ МАТЕРИАЛОВ С БОЛЬШИМ (МЕДЬ) И МЕНЬШИМ (ЦИРКОНИЙ) ЭЛЕКТРОДНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ 83
3.1 Концепция коррозионностойкого покрытия с чередованием слоев из материалов с большим и меньшим электродным потенциалом 83
3.2 Особенности использования медного катода в вакуумно-дуговых испарителях и выбор режима осаждения медного слоя 85
3.3 Выбор режимов осаждения медного слоя. Влияние величины тока дуги медного катода на толщину медного слоя при 30 минутах осаждения 90
3.4 Выводы по 3 главе 107
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ С ЧЕРЕДОВАНИЕМ СЛОЕВ ИЗ МАТЕРИАЛОВ С БОЛЬШИМ (НИКЕЛЬ, ХРОМ) И МЕНЬШИМ (ЦИРКОНИЙ) ЭЛЕКТРОДНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ 109
4.1 Особенности процесса осаждения PVD покрытий, включающих в свой состав никель и определение рациональных параметров процесса осаждения слоя никеля 109
4.2 Механические свойства покрытий с адгезионным субслоем, включающим слой никеля 114
4.3 Структура, элементный и фазовый состав покрытий с адгезионным субслоем, включающим слой никеля 117
4.4 Антикоррозионные свойства образцов с покрытиями с адгезионным субслоем, включающим слой никеля 125
4.5 Покрытие с адгезионным субслоем, включающим слой хрома 129
4.6 Общее сравнение рациональных параметров процесса осаждения и свойств покрытий с исследуемыми составами и структурами адгезионного субслоя 136
4.7 Выводы по Главе 4 138
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 141
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 144
Приложение 1. Акты внедрения 170

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Нержавеющие стали аустенитного класса широко применяются в современной промышленности в связи с их достаточно хорошей обрабатываемостью, конструкционными свойствами и высокой стойкостью к коррозии в сочетании с относительно невысокой стоимостью. Проведенные ведущими мировыми и российскими агентствами исследования показали, что рынок нержавеющей стали в ближайшие годы значительно вырастет из-за ее широкого использования в строительстве, пищевой промышленности и медицинском оборудовании. В связи с перспективностью расширения применения рассматриваемых материалов существует необходимость дополнительного повышения износостойкости и стойкости к коррозии различных деталей и изделий из нержавеющей стали, которые могут одновременно подвергаться механическому изнашиванию и коррозионному воздействию (например, в процессе эксплуатации в среде морской воды). Защита от коррозии изделий из нержавеющей стали обеспечивается за счет формирования плотной оксидной пленки на их поверхности. Если такая пленка будет разрушена (химическим, электролитическим или механическим воздействием), то может начаться активный коррозионный процесс. В оксидной пленке могут возникать микротрещины, являющиеся каналами для доступа электролита непосредственно к металлу. Часто на изделия из рассматриваемого материала одновременно воздействуют такие факторы, как механическое изнашивания и коррозия (например, в случае пар трения, функционирующих в морской воде). Таким образом, существуют необходимость обеспечить одновременную защиту как от коррозии, так и от механического (абразивного, кавитационного, эрозионного и т.д.) изнашивания. Настоящая работа рассматривает повышение эксплуатационных свойств машиностроительных изделий из нержавеющей стали в связи с их широким применением в энергетической и авиакосмической промышленности.

Степень разработанности. Значительный вклад создание теоретических основ и практического применения методов осаждения вакуумно-плазменных покрытий различного функционального назначения внесли российские и зарубежные ученые – Верещака А.С., Табаков В.П., Григорьев С.Н., Кабалдин Ю.Г., Верещака А.А., Внуков Ю.Н., Klocke F., Vetter J., Fox-Rabinovich G.S., Boxman R., Goldsmith S., Kumar C.S., Bouzakis K.-D., Yamamoto K., Veldhuis S.C., Kovalev A.I., Beake B.D., Veprek S. и ряд других. Их работы раскрывают механизмы процессов осаждения покрытий и специфические особенности их изнашивания при эксплуатации в широком диапазоне действующих нагрузок. На основе всестороннего анализа предшествующих работ были показаны направления и перспективы дальнейшего повышения функциональных свойств изделий с вакуумно-плазменными покрытиями посредством применения усовершенствованных процессов и оборудования для вакуумно-дугового осаждения. Несмотря на значительный объем имеющихся исследований и достигнутые результаты, вопросы выбора рационального состава и структуры адгезионного субслоя, а также параметров его осаждения остаются недостаточно изученными с учетом современных задач и уровня развития науки. В частности, малоизученными являются вопросы сочетания в составе адгезионного субслоя материалов как с отрицательным, так и с положительным электродным потенциалом с целью одновременного обеспечения высокой адгезии с субстратом и износостойким слоем покрытия, а также высокой стойкостью к воздействию агрессивных сред.

Цель работы – повышение стойкости к механическому изнашиванию и коррозии ответственных изделий машиностроения из нержавеющей стали на основе осаждения вакуумно-плазменных покрытий со специальным адгезионным субслоем с рационально подобранными составом, структурой и параметрами процесса осаждения.

Объектом исследований являются образцы из нержавеющей стали с вакуумно-пламенными покрытиями с адгезионным субслоем различного состава и структуры.

Предметом исследования являются процессы осаждения покрытий с рационально подобранным по составу и структуре адгезионным субслоем и эксплуатационные свойства таких покрытий.

Для достижения поставленной цели работы необходимо решить следующие **задачи**:

1. Исследовать особенности процесса осаждения на субстрат из нержавеющей стали модифицирующих покрытий с различным составом и структурой адгезионного субслоя.

2. Определить рациональные параметры процесса осаждения адгезионного субслоя, обеспечивающие высокую скорость осаждения в сочетании с высокой прочностью адгезии с субстратом.

3. Установить закономерности влияния параметров процесса осаждения адгезионного субслоя (ток дуги катода и напряжение смещения субстрата) на его скорость осаждения и прочность адгезионной связи с субстратом.

4. Провести комплексные экспериментальные исследования образцов из нержавеющей стали с адгезионным субслоем различного состава и структуры (стойкость к разрушению при скретч-тесте, износостойкость, стойкость к коррозионному воздействию соляного раствора).

5. Выявить влияние состава адгезионного субслоя на прочность интерфейса (адгезионную прочность) между субстратом и осаждаемым вакуумно-плазменным покрытием.

6. Установить влияние структуры адгезионного субслоя покрытия, сочетающей слои из материалов с более и менее отрицательными коррозионными потенциалами на коррозионную стойкость образцов с покрытием.

Методы исследования. Работа выполнена на основе использования фундаментальных положений теории резания материалов и физики твердого тела, методов статистического анализа результатов экспериментальных исследований. Изучение механизмов влияния параметров процесса осаждения и состав адгезионного субслоя покрытия на параметры интерфейса «субстрат – покрытие» выполняли с использованием современных методов металлографического и металлофизического анализов с применением вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), энергодисперсионной спектрометрии (ЭДС), сканирующей электронной (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) микроскопии.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Получены результаты впервые проведенных систематических исследований процесса осаждения вакуумно-плазменных покрытий с адгезионным субслоем, включающим слои металлов как с более отрицательным (Zr, Ti, Hf), так и с менее отрицательным (Cu, Ni, Cr) электродным потенциалом, на подложках из нержавеющей стали (п. 3).

2. Установлены закономерности влияния параметров процесса осаждения адгезионного субслоя (ток дуги катода и напряжение смещения субстрата) на скорость его осаждения и прочность адгезионной связи с субстратом (критическую нагрузку разрушения L_{C2} при скретч-тесте) для составов адгезионного субслоя Zr, Zr-Nb, Zr-Hf, Cu, Ni; определены рациональные значения параметров процесса осаждения (п. 2).

3. Выявлены особенности формирования интерфейса «субстрат – покрытие» для покрытий с адгезионными субслоями Zr-Cu-Zr, Zr-Ni-Zr, Cr-Cu-Cr, Cr-Ni-Cr, Zr-Cr-Zr и др. Обнаружено образование разряженных структур, нанополостей, интерметаллидных фаз ($CuZr_2$, $FeZr_2$, NiZr), а также интердиффузионные процессы между материалами покрытия и субстрата (Fe, Zr, Nb) (п. 3).

4. Впервые предложена и экспериментально подтверждена концепция повышения коррозионной стойкости изделий из нержавеющей стали за счёт создания многослойного покрытия с чередованием слоев, имеющих больший и меньший электродный потенциал (п. 3).

5. Установлено влияние состава адгезионного субслоя на адгезионную прочность и коррозионную стойкость в солевом растворе образцов из нержавеющей стали с вакуумно-пламенными покрытиями: наилучшее сочетание свойств обеспечивает покрытие с адгезионным субслоем Cr-Cu-Cr, а также Cr-Ni-Cr (п. 3).

Теоретическая значимость работы заключается в:

– развитии теоретических представлений о механизмах формирования адгезионного контакта при вакуумно-дуговом осаждении покрытий на субстрат нержавеющей стали;

– установлении связи между параметрами процесса осаждения (ток дуги катода и напряжение смещения субстрата), структурой и составом адгезионного субслоя покрытия и эксплуатационными свойствами (адгезионная прочность, износостойкость, коррозионная стойкость) образцов с покрытием;

– исследовании роли гальванической пары «слой с большим и с меньшим электродным потенциалом» в адгезионном субслое покрытия в подавлении коррозионных процессов;

– получении новых данных о диффузионных процессах на интерфейсе «покрытие–субстрат» для различных составов адгезионного субслоя.

Практическая значимость работы заключается в следующем.

1. Разработаны рекомендации по выбору рациональных составов и параметров осаждения адгезионного субслоя, обеспечивающих повышенную адгезионную прочность и коррозионную стойкость покрытий на изделиях из нержавеющей стали.

2. Определены рациональные режимы осаждения медных и никелевых слоев (диапазоны тока дуги, напряжения смещения), в том числе с использованием дуговых испарителей с пульсирующим магнитным полем (CAA-PVD) для стабилизации потока плазмы.

3. Предложена и опробована методика осаждения многослойных покрытий с чередующимися слоями металлов с разными электродными потенциалами, включая слои Cu, Cr и Ni.

4. Показано, что покрытие с адгезионным субслоем Cr-Cu-Cr обеспечивает рациональное сочетание высокой адгезионной прочности и отличной коррозионной стойкости в 3 %-ом растворе NaCl, что перспективно для защиты деталей, работающих в условиях одновременного механического изнашивания и коррозионного воздействия (морская вода, химические среды).

5. Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс ФГАОУ ВО «МГТУ «СТАНКИН» при подготовке магистров по направлениям 15.04.05 «Конструкторско-технологическое обеспечение машиностроительных производств» и 20.04.01 «Техносферная безопасность» в рамках преподавания дисциплины «Инновационные технологии машиностроительного производства».

6. Результаты диссертационной работы приняты для внедрения в производственную деятельность АО «Красноярский Машиностроительный Завод» и АО «Конструкторское бюро химавтоматики». Данная методика может быть использована для повышения стойкости к коррозии ответственных изделий из нержавеющей стали, применяемых в производственной деятельности предприятия. Внедрение указанной разработки позволит повысить стойкость к коррозии ответственных командных изделий корпусов клапанной группы пневмогидравлической системы жидкостных ракетных двигателей из нержавеющей стали аустенитного класса.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментальных исследований процесса осаждения модифицирующих покрытий с различным составом и структурой адгезионного субслоя на подложках из нержавеющей стали.

2. Рациональные параметры процесса осаждения адгезионного субслоя, обеспечивающие высокую скорость осаждения в сочетании с высокой прочностью адгезии с субстратом.

3. Закономерности влияния параметров процесса осаждения адгезионного субслоя (ток дуги катода и напряжение смещения субстрата) на скорость его осаждения и прочность адгезионной связи с субстратом для подслоев на основе Zr, Nb, Cu, Ni, Cr.

4. Результаты комплексных исследований эксплуатационных свойств (стойкость к разрушению при скретч-тесте, износостойкость, коррозионная стойкость в солевом растворе) образцов из нержавеющей стали AISI 321 с адгезионным субслоем различного состава и структуры.

5. Характер влияния состава и структуры адгезионного субслоя на прочность интерфейса (адгезионную прочность) между субстратом из нержавеющей стали AISI 321 и осаждаемым вакуумно-плазменным покрытием.

6. Концепция повышения коррозионной защиты изделий из нержавеющей стали путем применения покрытий с адгезионным субслоем, сформированным чередованием слоев материалов с более высоким и более низким электродным потенциалом, а также методика осаждения таких покрытий, включающих слои меди и никеля.

Достоверность полученных результатов. Достоверность выводов и положений диссертационной работы подтверждается большим количеством непротиворечивых и повторяемых результатов экспериментальных исследований, полученных с использованием современного оборудования и

аттестованных методик, а также применением статистических методов обработки полученных данных.

Личный вклад автора. Диссертация является научно-исследовательской работой, в которой обобщены результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Автору работы принадлежит основная роль в постановке задач, получении и обработке экспериментальных данных, анализе и обобщении полученных результатов. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы и обоснованы лично автором.

Апробация результатов работы. Результаты работы были доложены на следующих конференциях:

- VIII Международный симпозиум по трибофатике, 13 августа 2025 г., г. Харбин, КНР;
- Школа молодых ученых «Адаптивные материалы и покрытия для высокотехнологичных отраслей промышленности» 03-04 декабря 2025 г., ФГАОУ ВО «МГТУ «СТАНКИН», г. Москва;
- 53-я Международная Научно-Техническая Конференция Молодых Ученых, Аспирантов и Студентов, Институт нефти и газа ФГБОУ ВО УГНТУ в г. Октябрьском, 27-28 марта 2026 г.;
- Российско-китайской конференции по сотрудничеству и обмену, Чунцинском институте Харбинского Политехнического университета, 21 мая 2026 г.;
- Российско-китайская конференция по сотрудничеству и обмену, Вэньчжоуского центра международного инновационного сотрудничества Китая с Восточной Европой, 25 мая 2026 г.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на проведение научных исследований в рамках государственного задания (проект № FSFS-2025-0006).

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертационная работа представляет собой научное обоснование новых технических решений и средств реализации процессов физико-технической обработки поверхностей ответственных изделий, включая процессы вакуумно-плазменной обработки с наложением физических воздействий. Изучение связей и закономерностей в указанной области осуществляется для совершенствования технологий и определения оптимальных параметров поверхностной обработки образцов из нержавеющей стали, обеспечивающих улучшение функциональных свойств изделий при эксплуатации. По теме и содержанию материалов диссертационная работа соответствует научной специальности 2.5.5 – «Технология и оборудование механической и физико-технической обработки» в части п. 2 и п. 3 раздела «Области исследований» её паспорта.

Публикации. Основные теоретические и практические результаты диссертации опубликованы в 11 печатных работах, в том числе 6 статей в изданиях из перечня ВАК, 3 статьях в изданиях из базы цитирований Scopus и Web of Science.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений. Объем работы: основной текст содержит 169 страниц, включая 65 рисунков и 8 таблиц; список литературы включает 207 наименования.

ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ И СТОЙКОСТИ К КОРРОЗИИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ ПУТЕМ ОСАЖДЕНИЯ НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

1.1 Актуальность и значимость вопросов повышения износостойкости и стойкости к коррозии изделий из нержавеющей стали

Многие инженерные системы, в которых используются детали из нержавеющей стали, в том числе насосные станции, водошламовые насадки, очистные сооружения, горнодобывающее оборудование, трубопроводы и различные компоненты гидротурбин, в определенный момент срока службы могут испытывать быстрые и сильные формы износа [1]. Если этот износ не контролировать, это может привести к потере эффективности и значительным затратам [2,3]. В компонентах гидроэлектростанций, таких как рабочие и направляющие лопатки турбин Фрэнсиса или лопатки и форсунки турбин Пелтона, сильный эрозионный и абразивный износ во многих случаях вызывается наличием большого количества отложений в воде. Это сокращает срок службы компонентов, влияет на надежность работы и увеличивает частоту обслуживания и замены [4]. Мартенситные нержавеющие стали (в частности, AISI 420) находят широкое применение при изготовлении лопаток паровых турбин электростанций благодаря высокому пределу текучести, подходящей характеристике ползучести и высокой стойкости к коррозии при окислении. В условиях эксплуатации турбины эта сталь всегда подвергается эрозии из-за капель воды. Действительно, после агрегации друг с другом и вследствие их большого ускорения капли воды сталкиваются с подвижными лопастями, и это соударение вызывает постоянное удаление части поверхности материала и, следовательно, деградацию [5]. Из-за этих проблем срок службы этих лопастей сокращается, а их износ приводит к существенным потерям для большей части отрасли. Поэтому эрозию лопаток следует предотвращать

некоторыми методами. Эрозия – это прогрессирующая потеря материала с твердых поверхностей под действием скольжения или удара твердых тел, жидкостей, газов или комбинации этих веществ [6]. Попадание этих веществ в эрозионную среду вызывает потерю материала с последующим выходом из строя функционального компонента. Из-за высокого локального давления пузырьки образуются и взрываются в жидкости оборудования для работы с жидкостью, такого как рабочее колесо, турбина и насос [7]. Это сжатие приводит к образованию микроструй и ударных волн, которые многократно ударяются о поверхность компонентов с высоким давлением и, следовательно, приводят к потере функциональности и отказу компонентов [8]. В нефтегазовой промышленности песок обычно присутствует как побочный продукт при добыче нефти и газа [9]. Песок присутствует в жидкостях, которые воздействуют на поверхность компонентов, таких как трубопровод и буровой инструмент, и приводят к износу и выходу из строя всего оборудования. Коррозия также возникает на поверхности этих компонентов из-за присутствия коррозионно-активных веществ (Cl – в морской воде, CO2 и H2S в нефти и газе) в рабочей среде. Кроме того, синергетические эффекты эрозии и коррозии увеличивают потери материалов и ускоряют отказ оборудования.

Кавитационная эрозия является частой причиной выхода из строя таких механизмов, как гидротурбины, судовые гребные винты, насосы, клапаны и дизельные двигатели [10,11]. Локальные изменения давления внутри жидкости приводят к зарождению полостей и их последующему схлопыванию, генерируя ударные волны высокого давления и микроструи, вызывающие эрозию материала. Мартенситные нержавеющие стали обладают превосходной стойкостью к кавитационной эрозии, за ними следуют аустенитные и ферритные нержавеющие стали [12]. Однако в последние годы частота случаев сильной эрозии увеличилась из-за более высоких рабочих давлений и скоростей гидравлических систем, необходимых для

удовлетворения растущих потребностей в энергии. Защита поверхности материала слоем высокоэрозионно-стойких сплавов или композитов может быть способом борьбы с кавитационной эрозией.

В ряде публикаций сообщается, что несколько факторов, включая износ, коррозию и усталость, могут ускорить возникновение отказа лопаток турбины [13-16]. Учитывая важность долговечности энергетических систем, разработка материалов с улучшенными механическими свойствами для лопаток турбин стала одним из основных вкладов металлургических исследований в отрасль энергоснабжения. Благодаря высокой коррозионной стойкости, ударопрочности и пластичности мартенситная нержавеющая сталь марки AISI 420 широко используется для изготовления лопаток турбин [17]. Однако недостаточная твердость и плохая износостойкость ограничивают его применение в турбинных лопатках. Чтобы преодолеть эти ограничения, были предложены многочисленные методы, в основном основанные на модификации поверхности и методах нанесения покрытий.

Нержавеющие стали типа AISI 420 широко используются для изготовления стоматологических и хирургических инструментов несмотря на то, что они обладают умеренной коррозионной стойкостью по сравнению с аустенитными и дуплексными марками. Они используются там, где требуются режущие кромки, износостойкость и прочность, например, костные кюретки, стоматологические боры, зонды, щипцы, ретракторы, ортодонтические щипцы и скальпели. Более длительный срок службы этих инструментов может быть достигнут за счет обработки поверхности и нанесения покрытия при условии сохранения коррозионной стойкости и приемлемой адгезии [18].

Мартенситная нержавеющая сталь типа AISI 420 широко используется в производстве лопаток турбин из-за ее превосходных механических свойств и высокой коррозионной стойкости. Однако из-за низкой твердости и плохой износостойкости лопасти из мартенситной нержавеющей стали марки AISI 420 подвержены твердо-жидкостной двухфазной эрозионно-коррозионной

коррозии [19,20]. Что касается паровой турбины, то ее эрозионно-коррозионная обработка остается серьезной проблемой, особенно на последних лопатках на ее концевом конце. При работе паровой турбины на поверхности этих лопаток воздействует высокоскоростной поток воздуха, содержащий небольшое количество капель жидкости и твердых частиц, что приводит к тому, что поверхности этих лопаток постепенно размываются и отслаиваются. При этом значительно снижается прочность лопаток, ухудшается аэродинамика каскада, возможны даже внезапные поломки лопаток, представляющие серьезную угрозу безопасной эксплуатации паровой турбины [21,22].

1.2 Применение нитридных PVD покрытий для повышения износостойкости изделий из нержавеющей стали

Нержавеющие стали получают все более широкое применение в связи с высокой прочности и хорошей стойкости к коррозии [23-25]. При этом с точки зрения твердости и износостойкости они уступают ряду других материалов [26-29]. Повышение поверхностной твердости и износостойкости нержавеющих сталей может обеспечить дополнительное повышение характеристик (в частности, долговечности и надежности) изготавливаемых из них изделий. Одним из эффективных методов повышения поверхностных свойств является осаждение на поверхности деталей износостойких покрытий, осажденных методом физического осаждения (Physical Vapor Deposition, PVD) [26-31]. Износостойкость материалов в значительной степени определяется их твердостью в сочетании с ударной вязкостью, а для покрытий существенное значение имеет также прочность адгезии с субстратом [32-35]. Соответственно, при выборе наилучшего состава покрытий необходимо учитывать все указанные свойства.

Двухкомпонентные нитриды TiN, ZrN и HfN обладают хорошими упругими свойствами в сочетании с высокой твердостью. Согласно расчетам упругие свойства HfN являются лучшими из трех указанных покрытий, так как его объемный модуль упругости и модуль сдвига составляют 278 и 240 ГПа соответственно (у TiN 277 и 216 ГПа, а у ZrN 251 и 215 ГПА, соответственно) [36]. Более низкое значение плотности состояний на уровне Ферми обеспечивают более стабильную кристаллическую структура HfN по сравнению с TiN и ZrN [36]. Расчетная твердость TiN составляет 23,6 ГПа, у HfN 15,3 ГПа, а у ZrN 13,4 ГПа [36]. Твердость покрытия NbN составляет 33-42 ГПа [37-39].

Одним из путей повышения свойств покрытий является использование структур типа твердых растворов замещения с ГЦК решеткой, с тремя и более компонентами. В частности, исследовались свойства покрытия (Zr,Hf)N с Hf 0, 7, 12 , 21 об.% [40]. Были получены следующие данные по твердости покрытий в зависимости от содержания гафния: ZrN: 38 ± 2 ГПа, 7 % Hf: 37 ± 2 ГПа, 12% Hf: 38 ± 3 ГПа, 21% Hf: 40 ± 3 ГПа. Было установлено также, что повышение содержания Hf снижает стойкость к окислению при температуре 400 °C. Другое исследование тех же авторов показало, что HV покрытий Zr(Hf,N) не изменялось с увеличением содержания Hf в покрытии [41]. Данные, полученные традиционным методом нагружения и предложенным авторами [41] энергетическим методом, составили 37,0 и 21,0 ГПа. Твердость покрытия (Zr,Hf)N экспоненциально снижается от 19,5 до 15,0 ГПа при повышении его толщины [42]. Имеются также данные по зависимости твердости (Zr,Hf)N от скорости потока азота, максимальное значение твердости составило 22,0 ГПа [43]. При увеличении скорости потока азота твердость снижается до 16,0 ГПа. При этом модуль Юнга (Zr,Hf)N не имеет очевидной связи со скоростью потока азота и находится в пределах 260-285 ГПа. Было установлено, что добавление 12 и 21 мас.% Hf к ZrN улучшило адгезию между покрытием и подложкой, повышая износостойкость

покрытия [44-46]. Износ стальных шариков снизился примерно на 36 %, а износ шариков из Al_2O_3 – примерно на 28 % при трении о покрытие (Zr,12 мас.% Hf)N вместо покрытия ZrN [44]. Покрытие (Zr,Hf)N (22 ат.% Hf и 78 ат.% Zr) обладает высокой твердостью (31,63 ГПа) и износостойкостью. По указанным показателям данное покрытие, осажденное на субстрат титанового сплава, превосходит образцы с покрытиями ZrN, (Zr,Nb)N [47].

Другим примером трехкомпонентного покрытия является (Zr,Nb)N. Установлено, что при изменении соотношения Zr:Nb в покрытии (Zr,Nb)N от 0,07 до 0,41 твердость снижается от 18,2 ± 0,7 до 12,2 ± 0,4 ГПа, а средний модуль снижается от 203 ± 6 до 179 ± 4 ГПа, предел текучести также снижается от 16,1 до 8,4 ГПа [48]. С увеличением стехиометрического соотношения Zr:Nb средний размер зерна и постоянная решетки увеличиваются. По другим данным, при исследовании покрытий (Zr,Nb)N с соотношением Zr:Nb от 36:64 до 15:85 (ат.%), максимальная твердость составила 36 ГПа, а модуль упругости 425 ГПа при соотношении Zr:Nb 17:83 (ат.%), соответствующему также максимальному уровню остаточных напряжений [49]. В соответствии с данными Krysina и др. [50] твердость покрытия (Zr,Nb)N с градиентной структурой составляла 34,0-36,2 ГПа, а модуль Юнга 222,3-348,1 ГПа. Данное покрытие отличалось также высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения. Имеются также данные по осаждению покрытия (Zr,Nb)N при соотношении Zr:Nb от 36:64 до 52:48 [51]. Покрытия имеют твердость в диапазоне от 20 ± 2 до 31 ± 2 ГПа при модуле Юнга от 278 ± 28 до 318 ± 34, причем максимальная твердость наблюдалась у покрытия с соотношением Zr:Nb 36:64. При использовании дополнительного смещения субстрата в −60 В удалось достичь твердости 41 ± 3 ГПа (при соотношении Zr:Nb 44:56). Рассматривались также покрытия (Zr,Nb)N с добавлением 0,0–3,8 ат.% Nb [52]. Твердость покрытий повышается с 23,9 ± 0,7 ГПа до 28,4 ± 0,5 ГПа с повышенным содержанием Nb с 0 до 2,8 ат.%. Введение Nb также улучшает адгезию с субстратом. Твердость покрытия ZrN при введении

2,5 ат.% Nb составляла 30,5 ГПа, а модуль Юнга 385,3 ГПа, то при 7 ат.% Nb твердость составила 39,0 ГПа, а модуль Юнга 457 ГПа, при порядка 10 ат.% Nb твердость составила 39,0 ГПа, а модуль Юнга 401 ГПа [53]. По данным Tao и др., твердость покрытия (Zr,Nb)N с соотношением Zr:Nb 50:50 ат.% составила 23,9 ГПа [54]. Слой (Zr,Nb)N осаждался на стальной субстрат методом двухслойной плазменной обработки легированием-азотированием, что обеспечило заметный рост твердости (до 22,79 ГПа), износостойкости (от 600 в образце без покрытия до 30 $К/10^{-6}$ $мм^3$ $Н^{-1}$ $м^{-1}$ у образца с покрытием), стойкости к коррозии и биосовместимости.

На примере покрытия (Zr,Nb)N можно видеть, что имеет место существенный разброс значений твердости у различных авторов (рис. 1.1). Это связано с рядом объективных факторов: различия в параметрах процесса осаждения [42,43,51], влияние субстрата, влияние методики измерения [41,50]. Можно сказать, что разброс значений твердости в зависимости от соотношения Zr:Nb имеет практически стохастический характер. Данное обстоятельство предопределяет необходимость сравнения свойств покрытий различного состава, осажденных по идентичной технологии и исследованных с использованием идентичных методик и факторов.

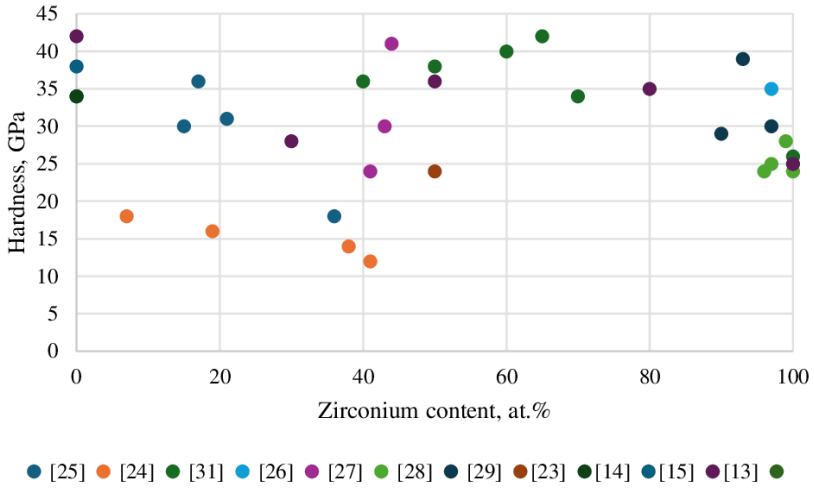


Рисунок 1.1 – Твердость покрытия в зависимости от соотношения Zr:Nb в его составе по данным различных авторов

Сравнение свойств покрытий (Ti,Zr)N, (Ti,Nb)N и (Zr,Nb)N показало, что тройные покрытия были значительно тверже любого из исходных бинарных нитридов [55]. Наибольшую твердость имел (Ti,Nb)N (25-50 ГПа, в зависимости от соотношения Ti:Nb), при этом твердость покрытия (Ti,Zr)N составляла 25-30 ГПа, в зависимости от соотношения Ti:Zr, а у (Zr,Nb)N твердость составляла 25-40 ГПа, в зависимости от соотношения Nb:Zr. Максимальная твердость достигалась при соотношении металлов, близкому к паритетному. В покрытиях (Ti,Zr)N с различным соотношением Ti:Zr твёрдость составила 25 ГПа (TiN), 30 ГПа (Ti 50: Zr 50), 33,5 (Ti 25: Zr 75) и 32 ГПа (ZrN) (все ±2 ГПа) соответственно [56].

Осаждение специального адгезионного слоя между износостойким слоем покрытия и субстратом позволяет дополнительно повысить адгезию между ними и таким образом повысить эксплуатационные свойства изделия [57-62]. Образцы с покрытиями Zr,Hf-(Zr,Hf)N и Zr,Nb-(Zr,Nb,Ti)N, осажденные на субстрат титанового сплава, показали лучшую износостойкость при контакте с индентором из Al2O3 по сравнению с образцами Zr–ZrN, Zr-(Zr,Ti)N, Zr,Nb-(Zr,Nb)N и Zr,Nb-(Ti,Zr,Nb)N, при этом в контакте со стальным индентором лучшую износостойкость показало покрытия Zr-ZrN и Zr,Hf-(Ti,Zr,Hf)N [62].

1.3 Модифицирующие покрытия, как способ повышения коррозионной стойкости нержавеющей стали

В нержавеющих сталях аустенитного класса помимо хрома добавлен никель, которых стабилизируют гранецентрированную кубическую структуру аустенита. Более того, в аустенитных сталях наряду с хромом и никелем могут находиться в твердом растворе или избыточных фазах и другие легирующие элементы: аустенитизаторы (углерод, азот, марганец) и ферритизаторы (титан, ниобий, молибден, вольфрам, кремний, ванадий), улучшающие указанные

служебные свойства и действующие на стабильность аустенитной структуры эквивалентно хрому и никелю [63-67]. Отметим, что одним из этапов термической обработка нержавеющих сталей аустенитного класса заключается в закалке при +1050…1100 °С. Нагрев до этих температур вызывает растворение карбидов хрома, а быстрое охлаждение фиксирует состояние пересыщенного твердого раствора. В результате такой закалки твердость сталей аустенитного класса несколько снижается, а коррозионная стойкость возрастает [67]. Известно, что нержавеющие стали подвержены различным формам коррозии в зависимости от воздействующей среды, в том числе: коррозионное растрескивание под напряжением, питтинговая, нитевидная, щелевая, межкристаллитная коррозия и др. [68-71].

Для решения существующих проблем в эксплуатации нержавеющих сталей в мире проводятся интенсивные исследования, сотни исследований публикуются в этом направлении за несколько месяцев. Ведущими научными центрами предлагается добиться повышения поверхностной твердости, трибологических свойств, уменьшения всех видов локальной коррозии для нержавеющих сталей.

Метод низкотемпературного азотирования и/или цементации давно и широко используется в поверхностной модификации нержавеющих сталей, при этом температура не должна превышать (500-550 °С) для подавления образование соединений с Cr и ухудшения пассивации. Атомы N и C диффундируют в сталь, сохраняются в твердом растворе в решетке аустенита выше предела растворимости и, таким образом, образуется пересыщенный твердый раствор. Известно, что образование модифицированных поверхностных слоев, состоящих в основном из пересыщенного аустенита, увеличивает твердость поверхности, улучшает трибологические свойства и повышает усталостную стойкость. Напротив, исследования коррозионной стойкости обработанных при низкой температуре аустенитных нержавеющих сталей в водных средах, растворах серной кислоты, дали противоречивые

результаты. Поверхностное легирование N и/или C не приводит к значительному изменению структуры пассивной пленки на поверхности нержавеющих сталей [72-76].

Распространенным в промышленности ионно-плазменным методом азотирования нержавеющих сталей, является метод, основанный на использовании аномального тлеющего разряда [76,77]. Преимуществом данного метода является относительная простота как устройств, так и реализации процесса. Основные его недостатки связаны с достаточно большим давлением, при котором он реализуется, что не позволяет проводить эффективную ионную очистку обрабатываемой поверхности в процессе азотирования, существенно увеличивая длительность обработки.

Известен эффект от воздействия направленных ультразвуковых колебаний на свойства стали AISI 420 [78]. Было установлено, что после ультразвуковой обработки сталь обладает более мелкозернистой и равномерно распределенной структурой. Детали после ультразвуковой обработки лучше сопротивляются образованию микротрещин и обладают большей долговечностью. Имеются экспериментальные данные наноструктурирующего выглаживания стали AISI 420 индентором из синтетического алмаза [79]. Установлено, что при обработке возникает область наноструктурированного слоя в несколько микрометров. При этом микротвёрдость повышается практически в 2 раза по сравнению с микротвердостью исходной стали, а шероховатость поверхности при этом не превышает 0,4…0,5 мкм. В работе [80] проводилось сравнение влияния различных технологий обработки нержавеющих стали AISI 420 на ее эксплуатационные свойства. В частности, сравнивали термическое упрочнение вольфрамовым электродом, объемную закалку с последующим отпуском, наплавку поверхностного слоя из стали 20. Основной результат получено примерно одинаковое увеличение твердости стали до 47…49 HRC.

Помимо низкоэнергетических методов модификации поверхности нержавеющих сталей применяются высокоэнергетические методы модификации поверхностных свойств нержавеющих сталей, к которым можно отнести: воздействие ионной имплантацией, импульсным электронным пучком, импульсно-лазерной обработкой, плазменными методами воздействия различного типа, ионно-плазменными и магнетронными осаждениями покрытий, высокотемпературной термомеханической обработкой, нанесением порошков газо-плазменным воздействием и др. [81-90]

Поскольку сама поверхность деталей из нержавеющих сталей будет находиться в непосредственном контакте с окружающей средой и механическими нагрузками при использовании материала в условиях сильного износа, усталости или коррозии, то повышение механических свойств (твердость поверхности, износостойкость) и коррозионной стойкости возможно за счет нанесения функциональных покрытий нитридов переходных металлов методами физического осаждения из газовой фазы (PVD), такими как напыление и катодная дуга [90].

Например, в работе [91] покрытие (Al,Cr,Ti,Mo,V)V из высокоэнтропийного нитрида осаждали на поверхность из нержавеющей стали 17-4PH (16,5Cr–4,0Ni–4,0Cu) с использованием катодно-дугового испарения. Результаты исследования [91] показывают, что покрытие (Al,Cr,Ti,Mo,V)N имеет однофазную структуру ГЦК твердого раствора, который обладает отличной термической стабильностью до 1000 °C, а твердость и модуль Юнга для покрытия (Al,Cr,Ti,Mo,V)N составляют 21,3 ГПа и 304 ГПа соответственно. Покрытие (Al,Cr,Ti,Mo,V)N имеет более низкую скорость износа, но более высокую скорость эрозии по сравнению с покрытием TiN [91]. В другом исследовании [92] для повышения коррозионной стойкости образцов из нержавеющей стали 17-4PH в 3,5 % растворе NaCl были нанесены многослойные нитридные покрытия CrN-(Cr,Al)N и TiN-(Ti,Al)N с использованием процесса физического

осаждения из катодной дуги. Оценка коррозионной стойкости методом потенциодинамической поляризацией показала, что E_{corr} сместился в сторону более положительного потенциала для всех исследуемых нитридных покрытий в сравнении с E_{corr} для нержавеющей стали 17-4PH. Однако образцы с покрытием CrN-(Cr,Al)N показали меньшие токи по сравнению с образцами с покрытием TiN/TiAlN в 3,5 %-ном растворе NaCl, что связано с образованием труднорастворимых оксидов хрома и пассивации [92]. Данное предположение подтверждено в работе [93], где осажденные на сталь 17-4PH методом физического осаждения из газовой фазы многослойные покрытия из нитрида титана и хрома с верхним слоем CrN имели компактную структуру и повышенную коррозионную стойкость в 3,5 %-ном растворе NaCl в сравнении с многослойным покрытием с верхним слоем TiN.

В исследовании [94] для улучшения коррозионно-износостойкости в морской среде на образцы из стали AISI 316 были нанесены покрытия (Cr,Y)N, (Ti,B)N и (Cr,Y)N-(Ti,B)N с помощью многодугового ионного напыления. Установлено, что в покрытии (Cr,Y)N-(Ti,B)N доминирует гранецентрированная кубическая фаза CrN, с включениями гексагонального TiB2 и аморфного BN. Электронная микроскопия скола показывает, что покрытия (Ti,B)N и (Cr,Y)N-(Ti,B)N имеют более компактную структуру, чем однослойное покрытие (Cr,Y)N. Покрытия (Cr,Y)N-(Ti,B)N показали самый низкий коэффициент гладкого трения в модельном растворе морской воды, а скорость износа в этой среде для покрытий возрастает в ряду (Ti,B)N < (Cr,Y)N-(Ti,B)N < (Cr,Y)N [94].

Наряду с нержавеющей сталью 316 в морских условиях широко используется сталь 316L с повышенной коррозионной стойкостью из-за меньшего содержания углерода в сплаве. Тем не менее, недавние случаи возникновения проблем коррозии, связанных с нержавеющей сталью 316L в морской воде, вызвали опасения по поводу пригодности стали 316L для судостроения в соответствии с международными стандартами [95].

Установлено, что такие факторы, как шероховатость поверхности и пассивирующая обработка, могут существенно повлиять на коррозионные свойства нержавеющей стали 316L в морской воде. В частности, шероховатость поверхности детали из нержавеющей стали 316L может привести к интенсивной коррозии в морской воде при длительном воздействии [95]. В качестве решения данной проблемы в работе [96] предлагаются многослойные покрытия Cr/Cr_2N с различной соотношением толщиной слоя Cr_2N и Cr, которые осаждались с помощью многодуговой системы ионного распыления на нержавеющую сталь 316L с помощью.

Результаты испытаний показали, что многослойные покрытия с более толстым отдельным слоем Cr2N имеют более высокую твердость за счет ударной вязкости, а покрытие с отношением толщины слоев Cr и Cr_2N на уровне 0,45 обладает как высокой твердостью, так и ударной вязкостью. Основным фактором, влияющим на коррозионную стойкость многослойного покрытия Cr/Cr_2N, являлись их пористость [96]. В другом исследовании [97] авторы сосредоточились на повышении коррозионностойких свойств нержавеющей стали 304 и 316L, которые используются в различных отраслях химической промышленности и промышленности удобрений. Детали из нержавеющей сталей 304 и 316L широко используются для обработки агрессивных сред при различных температурах. Однако стали 304 и 316L недостаточны легированы для обеспечения длительной защиты от коррозии в высокоагрессивных средах, что ведет к быстрому выходу из строя ответственного оборудования (смесители, концентраторы, испарители и др.).

Для преодоления этой проблемы авторы работы [97] предложили покрытия из нитрида хрома (CrN) и многослойные покрытия CrN/Cr(M−CrN), которые были нанесены на подложки из нержавеющей сталей 304 и 316L с использованием современного процесса физического осаждения из газовой фазы Advance Arc. Коррозионные свойства покрытий исследовали с помощью метода потенциодинамической поляризации в водном 1,0 М растворе HCl при

0–60 °C. Отмечено, что покрытие M-CrN на стали 316L (M-CrN/316L) демонстрирует максимальное значение энергии активации коррозионного процесса по сравнению с другими образцами, а сами покрытия CrN/Cr(M-CrN), нанесенные на нержавеющие стали AISI 304 и AISI 316L, действуют как ингибиторы коррозии в 1,0 М растворе HCl.

Двухслойные (TiN-Ti) и многослойные (TiN-Ti, CrN-Ti, TiN-CrN-Ti) покрытия со средней толщиной 2300 нм наносились на нержавеющую сталь 304 методом катодно-дугового осаждения в работе [98]. Анализ микрофотографий выявил наличие многочисленных макрочастиц и впадин, равномерно распределенных по поверхности двухслойного (TiN-Ti) и многослойных (TiN-Ti, CrN-Ti, TiN-CrN-Ti) покрытий. Двухслойное покрытие (TiN-Ti) показало более высокую адгезию к основе в сравнении с многослойными покрытия (TiN-Ti, CrN-Ti, TiN-CrN-Ti). На поляризационных потенциодинамической кривых для двухслойного (TiN-Ti) и многослойных (TiN-Ti, CrN-Ti, TiN-CrN-Ti) покрытий на нержавеющей стали AISI 304 наблюдается смещение E_{corr} в сторону более электроположительных потенциалов и уменьшение коррозионных токов в сравнении непокрытой основой из нержавеющей стали AISI 304. Кроме того, область полной пассивации на поляризационных потенциодинамической кривых значительно расширяется при использовании многослойных структур на основе TiN и CrN в сравнении с другими изученными покрытиями [98]. В работе [99] установлено, что покрытия (Ti,Cr,Ni)N и (Ti,Cr,Mo,Ni)N значительно повышает устойчивость изделий из стали AISI 420 к коррозии в морской воде.

Авторы исследования [100] сообщают об улучшении трибологических свойств поверхности деталей из аустенитной нержавеющей стали AISI 201 путем нанесения покрытия TiN методом физического осаждения из газовой фазы с последующим катодным плазменным азотированием. Исследование [101] с помощью метода стационарного потенциала, циклической вольтамперометрии и электрохимической импедансной

спектроскопии оценено влияние азотной плазменной ионной имплантации на механизмы коррозии аустенитных, дуплексных, мартенситных и ферритных нержавеющих сталей (НС). Азотированные НС обладали высокой твердостью (>1000 $HV_{0,01}$) и высокой коррозионной стойкостью, о чем свидетельствовали смещение потенциала перепассивации в электроположительную область и поляризационная сопротивление процессу коррозии (~10^6 Ом·см^2). Установлено, что расширенные после азотирования переходные фазы в сплавах способствовали развитию диффузии в пассивной пленке для аустенитной и дуплексной НС. В то время как нитриды железа обеспечивали барьер против коррозии, ингибируя локализованную коррозию на ферритной НС и вызывая равномерную коррозию на мартенситной НС [100].

В последние годы активно развиваются комплексные методы обработки поверхности деталей и изделий нержавеющих сталей. Одним из перспективных комплексных методов обработки является использование, дополнительно к азотированию, осаждение химически стойких и упрочняющих покрытий различного состава.

Исследования применения нитридных покрытий для повышения коррозионной стойкости нержавеющей стали проводятся по крайней мере с начала 1990-х. В частности, исследовалось повышение коррозионной стойкости аустенитной стали при осаждении покрытий TiN и ZrN [102]. В случае ZrN наилучшая коррозионная стойкость была достигнута у покрытия, состоящего из чередующихся слоев Zr и ZrN. Была исследована также коррозионная стойкость покрытий TiN и ZrN на субстрате нержавеющей стали AISI 304 в 0,5 N растворе NaCl [103]. Было установлено, что TiN является инертным, в то время как ZrN реагирует с агрессивной средой. Авторы высказали предположение, что азот в ZrN замещается кислородом, образуя пленку оксида циркония, которая обладает хорошей коррозионной стойкостью и повышает защиту от коррозии. Оксид циркония может не только образоваться самопроизвольно при контакте с кислородосодержащей средой,

но и формироваться в процессе осаждения покрытия. Было установлено, что включение в структуру покрытия оксидного слоя ZrO_2 обеспечивает снижение плотности тока коррозии в 3,5 мас.% растворах NaCl и 20 мас.% растворах HCl по сравнению с покрытием ZrN без оксидного слоя [104]. Авторы считают, что хорошие антикоррозионные свойства многослойного покрытия обусловлены комбинированным эффектом, включающим повышение прочности и снижение уровня напряжений благодаря многослойной конструкции и хорошей коррозионной стойкостью, обеспечиваемую подслоем ZrO_2.

Исследовалась коррозионная стойкость покрытий Zr, ZrN и ZrN/Zr, осажденных на субстрат стали AISI 304 [105]. Исследования проводились в электролите 0,5 М H_2SO_4. По сравнению с образцом без покрытия значения I_{corr} и I_p для образцов с двуслойным покрытием ZrN/Zr уменьшились как минимум на один порядок и оказалось заметно ниже по сравнению с образцами с покрытием Zr и ZrN. Авторы связывают такой результат с уменьшением плотности точечных дефектов в покрытиях с многослойной структурой. Наличие межслойных интерфейсов позволяет прервать прохождение канала коррозии через покрытия в металлическую подложку, минимизировать область воздействия и, таким образом, улучшить коррозионную стойкость.

Покрытия TiN и ZrN могут значительно повысить коррозионную стойкость нержавеющей стали 316L [106]. Плотность тока коррозии нержавеющей образцов с покрытием TiN и ZrN составляет 0,099 мкА/см^2 и 0,209 мкА/см^2 соответственно. Кривые EIS и поляризации показывают, что покрытие TiN имеет лучшую коррозионную стойкость, чем покрытие ZrN. При этом сравнение антикоррозионных свойств покрытий TiN, CrN и ZrN с тремя толщинами (0,1; 0,5 и 1,0 мкм) показали, что покрытие ZrN продемонстрировало наилучшую защиту от коррозии, в то время как эффективность покрытия TiN была самой низкой среди испытанных покрытий и толщин (ZrN > CrN > TiN > Без покрытия (от наибольшего к низшему) [107].

Было обнаружено, что увеличение толщины покрытия повышает коррозионную стойкость.

С целью снижения коррозии использовали также покрытия, сочетающие в своем составе TiN и ZrN. В частности, многослойное покрытие TiN/ZrN было нанесено на поверхность нержавеющей стали SS_3O_4 [108]. Результаты показали, что покрытие TiN/ZrN с нанокомпозитной структурой улучшило коррозионную стойкость примерно в шесть раз по сравнению с образцом без покрытия. Это покрытие также увеличивает коррозионный потенциал с −0,085 до 0,080 В, что заметно превышает результат для монолитных покрытий CrN и TiN. Исследовались также коррозионные свойства нанокристаллических покрытий (Ti,Zr)N на подложке из нержавеющей стали AISI 304 [109]. Ecorr образцов с покрытием лишь незначительно отличается от значения образца без покрытия. Авторы считают, что это указывает на то, что коррозия образцов с покрытием TiN или (Ti,Zr)N обусловлена главным образом растворением металлической подложки, а не непосредственно покрытиями TiN или (Ti,Zr)N. В то же время покрытия TiN или (Ti,Zr)N значительно снижают плотности тока коррозии I_{corr} образцов по сравнению с образцами без покрытия. I_{corr} линейно зависит от размера зерна покрытия. Уменьшение размера зерна приводит к увеличению межзеренных границ. Большее количество межзеренных границ увеличивает расстояние между коррозионной средой и стальным субстратом. Вторая фаза Ti,Zr в (Ti,Zr)N, снижающая коэффициент упаковки, препятствует проникновению коррозионной среды через покрытие. Добавление Zr может повысить коррозионную стойкость покрытий TiN.

Структура покрытия также оказывает заметное влияние на его коррозионную стойкость. В частности, в коррозионных средах монослойные, многослойные и градиентные покрытия ZrN значительно улучшили коррозионную стойкость, снизив плотность тока коррозии на 83,0 %, 99,8 % и 95,8 % соответственно [110]. Таким образом, использование градиентных и многослойных структур покрытия позволяет дополнительно повысить

коррозионную стойкость за счет повышения трещиностойкости и, таким образом, исключая каналы проникновения агрессивных сред. Структура покрытия может быть модифицирована при введении в его состав дополнительных элементов, например кремния (Si). Нанокомпозитное покрытие (Zr,Si)N, в котором наноразмерная кристаллизованная фаза ZrN внедрена в аморфную матрицу нитрида кремния использовалось для повышения коррозионной стойкости нержавеющей стали в 3,5 %-ном растворе NaCl [111]. Результаты показали, что покрытия (Zr,Si)N более однородны, чем ZrN, и демонстрируют лучшую коррозионную стойкость, по сравнению с ZrN и образцом без покрытия. Сталь с покрытием ZrN продемонстрировала локальную коррозию через поры в покрытии, а сталь с покрытием (Zr,Si)N продемонстрировала равномерную коррозию на границе раздела «покрытие - сталь» [112].

Дополнительное повышение стойкости к коррозии можно обеспечить за счет выбора оптимальных параметров процесса осаждения. Было установлено, что такой параметр, как давление азота, оказывает заметное влияние на коррозионную стойкость за счет изменения дефектности покрытия [113]. Покрытие ZrN, осажденное на субстрат из стали 316 L при оптимально подобранном давлении азота (3,5 Па) продемонстрировало повышенную коррозионную стойкость (E_{corr} = 0,307 В, I_{corr} = 2,085×10^{-7} А/см²), при этом дефекты структуры покрытия влияли на стойкость к коррозии. Исследовалось также влияние напряжения смещения субстрата на коррозионные свойства покрытия ZrN [114]. Коррозионная стойкость увеличивалась при смещении в диапазоне от 0 до −90 В, затем резко уменьшалась при −120 В, а затем снова увеличивалась при −150 В. Изменения свойств удельного сопротивления и коррозионной стойкости авторы связывают с изменением структуры покрытия из-за ионной бомбардировки, вызванной напряжением смещения. Дополнительное поствоздействие на образец с покрытие, например, отжиг в вакууме, также позволяет дополнительно повысить стойкость к коррозии. В

частности, исследовалась коррозионная стойкость отожженной в вакууме стали 304SS с покрытием ZrN [115]. Коррозионная стойкость отожженного образца с покрытием ZrN в растворе NaCl увеличилась как минимум в 100 раз по сравнению с коррозионной стойкостью образцов без покрытия. Отожженные образцы с покрытием ZrN показали также лучшую долговечность при испытании в солевом тумане.

Для дополнительного повышения антикоррозионных свойств покрытий эффективным оказалось применение покрытий с многослойной структурой. Исследовались свойства многослойного наноструктурного покрытия ZrN/CrN, которое обеспечило существенное повышение стойкости к воздействию агрессивной среды, что авторы связывают с повышенными барьерными свойствами многослойных структур [116,117]. Было установлено, что значения E_{corr} и i_{corr} у образца с покрытием существенно ниже, чем у образца без покрытия, а нанослойная структура покрытия создает барьер против коррозионных агентов.

Исследования коррозионной стойкости многослойного покрытия (Cr,Zr)N/ZrN с различным соотношением толщин нанослоев показали, что многослойные покрытия (Cr,Zr)N/ZrN демонстрируют лучшие антикоррозионные свойства по сравнению с однослойными покрытиями (Cr,Zr)N и ZrN [118]. Плотность тока коррозии многослойных покрытий (Cr,Zr)N/ZrN составила всего $2{,}078\times10^{-7}$ А/см², что вдвое ниже, чем у однослойного покрытия (Cr,Zr)N. Высокие коррозионные свойства многослойного покрытия авторы связывают с прочностью интерфейса, усиленной локальными когерентными интерфейсами. Соотношение толщин нанослоев покрытия также оказывает влияние на стойкость к коррозии. Потенциодинамические поляризационные испытания многослойных покрытий CrN/ZrN и CrN/(Cr,Al)N показали, что данные покрытия способны существенно повысить коррозионную стойкость нержавеющей стали [119]. При этом покрытие CrN/ZrN продемонстрировало самую низкую плотность

тока коррозии благодаря меньшей плотности дефектов и более высокой химической стабильности по сравнению с покрытием CrN/(Cr,Al)N. Многослойные покрытия CrN/ZrN (с числом периодов модуляции 1, 8, 15 и 30) были нанесены на подложки из стали AISI 420 [120]. Потеря массы после коррозионных испытаний составила около 40 мг в двухслойном покрытии, что выше, чем у покрытий с 15 периодами модуляции, у которого потеря массы составляла около 18 мг.

Достаточно активно исследовались также коррозионные свойства покрытия на основе NbN. В частности, многослойное покрытие TiN/NbN обеспечило лучшую защиту от коррозии по сравнению с однослойными покрытиями TiN и NbN [121-123]. Коррозионная стойкость многослойных покрытий улучшалось с увеличением общего числа интерфейсов в покрытиях. Эффективную защиту от коррозии обеспечивает покрытие CrN/NbN с нанослойной структурой [124]. Испытание на электрохимическую коррозию показывает, что коррозионная стойкость покрытия NbN имеет тенденцию к росту с увеличением мощности распыления [125]. Многослойные покрытия CrN/NbN демонстрирует низкую скорость коррозии в 3,5 %-ном растворах NaCl и эффективно защищает стальную подложку от коррозии [126-129]. Нанослойные покрытия CrN/NbN показали явное пассивирующее поведение с потенциалами питтинга в диапазоне от 230 мВ до 400 мВ в зависимости от их химического состава и уровня остаточных напряжений [129]. Количество дефектов в покрытии CrN/NbN уменьшалось, а коррозионная стойкость увеличивалась с увеличением напряжения смещения и повышением температуры поверхности субстрата [130]. Давление азота оказывает существенное влияние на коррозионную стойкость покрытия NbN [131]. Покрытие, нанесенное при относительно высоком PN (3,5 Па), показало самые низкие ICR и плотность тока коррозии 12,750 мОм·см^2 и 2,619×10^{-6} А/см^2 соответственно.

Исследовались коррозионные свойства покрытий NbN и (Nb,Al)N с различным содержанием Al [132]. Было установлено, что добавление Al к покрытиям NbN отрицательно влияет на коррозионную стойкость. Подложки с покрытием CrN/NbN показали лучшую коррозионную стойкость по сравнению с подложками с покрытием (Cr,Al,Ti)N [133]. При этом в работе [134] представлены данные, что введение 40 или 60 ат.% Al позволяет повысить стойкость покрытия к коррозии в 3,5 %-ном растворе NaCl за счет формирования пленки $Al(OH)_3$ наряду с пленкой Nb_2O_5.

Покрытия на основе HfN также эффективны при защите от коррозии. Многослойное покрытие Hf/HfN демонстрирует низкую плотность тока коррозии, а также небольшое количество коррозионных язв после 48-часового испытания в солевом тумане [135]. Многослойное покрытие HfN/VN с различной величиной периода модуляции исследовалось на стойкость к коррозии. Было установлено, что поляризационное сопротивление и скорость коррозии составили около 112,19 кОм·см² и $0{,}094\times10^{-3}$ мм/год соответственно, что в 172,6 раза лучше, чем у непокрытой стали 4140. Исследовалось покрытие HfN в состав которого был введен Y. Плотность тока коррозии у образца с покрытием (Hf,Y)N (от 9,8 ат.% до 18,5 ат.% Y) увеличивается на два порядка по сравнению с подложкой, достигая минимума $4{,}21\times10^{-8}$ А·см$^{-2}$ [136].

Проведенное сравнение образцов из титанового сплава Ti-6Al-4V с покрытиями показали особую эффективность покрытия (Zr,Hf)N для снижения коррозии [60]. В частности, было установлено, что введение Hf в ZrN позволяет подавить процесс коррозии в 3 % NaCl до скорости 0,118 мкА/см², тогда как добавление Nb в систему ZrN ускоряет коррозию в 3,5 раза (3,440 мкА/см²). При этом необходимо учитывать существенные различия в коррозионных процессах, характерных для титановых сплавов и нержавеющей стали. Титановые сплавы, подобные Ti-6Al-4V, характеризуются превосходной коррозионной стойкостью в 0,9 % и 3,0 % растворах NaCl, что обусловлено формированием на поверхности титанового

сплава плотной непроводящей оксидной пленки [137-140]. Коррозионная стойкость нержавеющих сталей в этих средах обусловлена явлением самопассивации поверхности при контакте с коррозионной средой. При этом переход поверхности нержавеющей стали в пассивное состояние сопровождается вытравливанием железной компоненты, а оставшийся хром (более 12 ат.%) и никель (более 9 ат.%) формируют плотный слой, который быстро пассивируется и предотвращает распространение коррозии внутрь [141]. В этом случае коррозионная стойкость нержавеющей стали определяет не химической стойкость основного элемента сплава, как в титановых сплавах, а содержанием легирующих компонентов (хром и никель). Более того, в отличие от титановых сплавов многие нержавеющие стали требует специальной обработки в окислительных средах для придания их пассивного состояния [142].

1.4 Повышение свойств материалов за счет включения в их состав слоев или частиц меди, хрома или никеля

Покрытия, включающие в свой состав медь, могут обладать высокими антикоррозионными свойствами в сочетании с супергидрофобностью и бактерицидным / антиобрастающим эффектом [143].

Рассматривалось осаждение алюминиево-медных покрытий методом дугового напыления для обеспечения как антикоррозионных, так и противообрастающих (против обрастания водорослями) свойств в морской воде [144]. Частицы меди были диспергированы в напыленных покрытиях, было обнаружено частичное взаимодействие частиц меди с алюминиевой матрицей во время нанесения покрытия. Химическая реакция с образованием Al_2Cu обеспечила эффект закрепления покрытия, предотвращая быстрое высвобождение частиц меди в водную среду. Противообрастающие свойства в

основном объясняются непрерывным высвобождением ионов меди из покрытий.

В настоящее время оксид меди (I) (Cu_2O) является одним из основных противообрастающих агентов, применяемых в самополирующихся противообрастающих покрытиях [145]. После погружения покрытия в морскую воду растворимые молекулы Cu_2O быстро окисляются с образованием более стабильных двухвалентных ионов меди (Cu^{2+}), которые накапливаются обладают бактерицидным действием [146]. Медь обладает также антибактериальными свойствами [147]. Антибактериальный эффект меди связывают, в частности, с образованием активных форм кислорода и деградацией генетического материала в вирусах.

Иерархически (нано-субмикро-микро) структурированное медное покрытие было получено на стальной подложке методом одностадийного электроосаждения [148]. Было установлено, что медное покрытие на воздухе гидроксилируеся, что способствует адсорбции углеводородов, что приводит к сверхгидрофобности. Медное покрытие показало также высокую химическую стабильность на воздухе и в водной среде. Низкая степень окисления медного покрытия и низкая скорость адсорбции углеводородов из воздуха способствуют высокой гидрофобности [149]. Воздух, захваченный структурой меди, уменьшает площадь контакта между жидкостью и твердым телом, что эффективно предотвращает массоперенос и перенос заряда в коррозионной среде.

Легирование медью и азотом (Cu, N_2) покрытия на основе эпоксидной смолы позволило обеспечить модуль импеданса $7{,}58\times10^7$ Ом·см² и эффективность защиты 95 % после 50 дней погружения в 3,5 мас.% раствор NaCl, что представляет собой улучшение на три порядка по сравнению с чистым эпоксидным покрытием [150]. Ионы меди образовали защитный слой in situ в местах повреждения металла и ингибировали электрохимический процесс коррозии, в то время как легирование азотом повысило

хелатирующую способность и эффективность переноса электронов углеродных квантовых точек, способствуя быстрой пассивации открытых металлических поверхностей.

Легирование медью углеродных квантовых точек может обеспечить модуляцию электронной структуры за счет большого количества электронов d-орбиталей и незаполненных орбиталей, что может значительно повысить пассивирующие свойства, изменяя поверхностный заряд и проводимость покрытия [151,152]. Высвобождающиеся ионы Cu^{2+} могут реагировать с коррозионной средой (например, Cl^- и H_2O) с образованием плотной пассивирующей пленки $Cu(OH)_2/CuO$ [152].

Антикоррозионные свойства этих никель-медно-фосфорных покрытий в растворах 1,0 N HCl или 20 % NaCl были выше, чем у никель-фосфорных покрытий без меди [153].

Изучалось влияние полимочевинного покрытия с добавлением 2 мас.% наночастиц меди на улучшение антикоррозионных и механических свойств стали A106 в 3,5%-ном растворе NaCl [154]. При осаждении данного покрытия на сталь ASTM A106 марки B имеет место снижение плотности тока коррозии с 1,761165 мкА·см$^{-2}$ до 0,014897 мкА·см$^{-2}$, при этом потенциал электрода увеличивается с −0,95963 мВ до −0,70043 мВ, а коррозионная стойкость возрастает с $6{,}86 \times 10^6$ Ом до $6{,}32 \times 10^9$ Ом, а скорость коррозии снижается с 0,16264 мпи$^{-1}$ до 0,01376 мпи$^{-1}$. Это означает, что плотность тока коррозии увеличилась в 118 раз, коррозионная стойкость − в 11,8 раз, а скорость коррозии − в 11,8 раз. Даже при наличии повреждений в покрытии основной металл остается защищенным, поскольку наночастицы меди активно взаимодействуют с хлоридами и образуют соединения, которые оседают на поверхности.

Нанокомпозиты, включающие медь и оксид меди, действовать в качестве ингибиторов коррозии стали AISI 360 в молярной H_2SO_4 [155, 156]. Молекулы

нанокомпозита адсорбировались на границе раздела металла, образуя защитный слой.

Электрохимические измерения показали, что покрытие Ag-CuO обладает превосходными ингибирующими свойствами с эффективностью 99,9 %, при этом усиливаются также гидрофобные свойства поверхности [157].

Биокомпозиты на основе целлюлозы и наночастиц меди (250 мМ) обладают более высокой антикоррозионной стойкостью по сравнению с чистой целлюлозной матрицей [158].

Наночастицы меди ингибируют коррозию, образуя защитный слой на поверхности подложки [154]. В покрытии наночастицы создают когерентный слой, который действует как барьер для диффузионных агентов коррозии. Например, предотвращается попадание влаги и ионов на нижележащий материал. Это действие снижает скорость коррозии на эффективно замедляя процесс деградации. Кроме того, наночастицы меди могут высвобождать медь в открытое пространство, что может дополнительно подавлять коррозию, реагируя с коррозионными веществами [159]. Результаты поляризации показали, что максимальное снижение i_{corr} наблюдалось при 0,5 мас.% Cu. Распространение коррозии под покрытием уменьшалось с увеличением процента Cu. Включение меди в состав покрытий позволяет протекать большему количеству катодных реакций, за счет чего расходуются доступные свободные электроны и нейтрализуется анодная коррозионная реакция. Таким образом общая плотность коррозионного тока снижается, что свидетельствует о более низкой скорости коррозионного процесса [160].

Покрытия Cu-Ni осаждались на нержавеющей стали 316L с целью повышения ее коррозионной стойкости [161]. Данное супергидрофобное покрытие Cu-Ni образует прочный барьер, блокирующий проникновение ионов хлора, что эффективно снижает коррозионное повреждение поверхности стали.

Сверхгидрофобная пленка на основе микрополосок меди с зигзагообразным профилем обеспечивает хорошую защиту от коррозии нижележащей подложки [162].

Рассматривалось также микроструктурированное покрытие Cu/Ni-W [163]. Кривая Тафеля демонстрирует выраженные антикоррозионные свойства данного покрытия.

Нанокомпозитные покрытия на основе медной матрицы, армированные наночастицами оксида графена (GO) и стабилизированного иттрием диоксида циркония (YSZ) были использованы для повышения коррозионной стойкости [164]. Коррозионная стойкость медной матрицы повышается за счет формирования преимущественной ориентации текстуры (220), что способствует образованию пассивной пленки медной матрицы в процессе анодного растворения. Данная пассивная пленка в значительной степени предотвращает дальнейшее растворение анода, ингибируя диффузионный процесс электролита.

Исследовалась серия покрытий CoCrW-xCu (x = 0, 2, 4, 8), нанесенных методом лазерной наплавки [165]. Добавление меди влияет на сегрегацию элементов Co, Cr и W между границами кристаллов и их внутренними областями, что приводит к образованию стабильной и плотной пассивирующей пленки с более высокими соотношениями O^{2-}/OH^{-} и более низким содержанием кобальта, благодаря чему покрытия CoCrW-2Cu демонстрируют самую низкую плотность тока самокоррозии (I_{corr}) и разность потенциалов Вольта, а также самое высокое сопротивление переносу заряда, и обладают оптимальной коррозионной стойкостью. Покрытия, содержащие медь, продемонстрировали также замечательные антибактериальные свойства.

Покрытия Cu-Zn с различной морфологией поверхности осаждались на стальную подложку [166]. Коррозионный потенциал (E_{corr}) положительно возрастает от −0,6517 В для стальной подложки до −0,2078 В для покрытия Cu-Zn. Согласно экстраполяции Тафеля, плотность коррозионного тока (i_{corr})

покрытия Cu-Zn составляет 4,3115 × 10^{-7} А/см², что на порядок меньше по сравнению с плотностью тока стальной подложки (1,4637 × 10^{-6} А/см²). Смещение E_{corr} в положительную сторону и заметное снижение i_{corr} свидетельствуют о том, что покрытие Cu-Zn значительно улучшает коррозионную стойкость стальной подложки.

Исследовалось сверхгидрофобное покрытие из наноигл $Cu(OH)_2$, полученных методов лазерного травления [167]. Электрохимические исследования показывают, что плотность коррозионного тока (I_{corr}) SHB/Cu250 снижается до 5,29 × 10^{-7} А/см², что представляет собой снижение на три порядка по сравнению с медной подложкой. Эффективность защиты от коррозии достигает 99,68 %.

Покрытия NiCr осаждались методом магнетронного распыления [168]. Результаты показывают, что потенциал самокоррозии аморфных покрытий NiCr сместился в сторону более положительных значений по сравнению с кристаллическим покрытием NiCr, что указывает на более высокую коррозионную стойкость аморфного покрытия NiCr.

Свойства покрытий на основе систем Zr-Ni и Cr-Ni могут представлять особый интерес, особенно с точки зрения защиты от коррозии. Было установлено, что нанокомпозитное покрытие Zr-Ni-N, полученное методом магнетронного напыления, представляют собой материал, состоящий из твердой фазы nc-ZrN и мягкой фазы Ni [169]. Рассматривалось осаждение квазикристаллического сплава $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ на субстрат нержавеющей стали [170]. Было установлено, что образец с указанным покрытием остается пассивным в измеренном диапазоне потенциалов до начала питтинговой коррозии при приблизительно 0,85 В, в то время как начало питтинговой коррозии у образца из нержавеющей стали без покрытия начинается при потенциалах выше примерно 0,5 В. Осаждение покрытия Ti-Zr-Ni также значительно замедляет развитие коррозии алюминиевых сплавов [171]. Присутствие никеля в составе Ti-Zr не только способствовало синергизму, но

и играло важную роль катализатора, помогая предотвратить дальнейшую деградацию материала. Присутствие катионов Ni в конверсионном растворе действовало как катализатор образования пленки, создавая более плотный и более коррозионно-защитный слой на поверхности металла. При этом присутствие фазы ZrO_2 в покрытиях Ti-Zr-Ni обуславливает снижение микротвердости и коррозионной стойкости [172]. Вопрос образования фазоновых дефектов в икосаэдрических квазикристаллах исследован для системы Ti-Zr-Ni в ряде работ [173,174]. Фазонные дефекты, наряду с классическими структурными дефектами, образуются в процессе изготовления в структуре квазикристаллических покрытий $Ti_{41}Zr_{41}Ni_{18}$, осажденных с использованием магнетрона [175]. Имеются также исследования свойств покрытий Cu-Zr-Ni, которые могут использоваться в медицине в качестве бактерицидных, так как снижают формирование биопленок [176]. При нанесении покрытия Cu-Zr-Ni наблюдалось формирование метастабильной фазы Zr_2Ni. Среди исследований свойств металлического покрытия Zr-Ni стоит отметить работу [177], в которой делается вывод о том, что улучшенная коррозионная стойкость конверсионного покрытия на основе циркония и никеля наблюдалось при наличии двух слоев, содержащих соединения оксида / гидроксида циркония и никеля, а не единого слоя оксида / гидроксида Zr-Ni [177].

Имеется ряд работ, рассматривающих свойства покрытия Cr-Ni. Было установлено, что покрытие Cr-Ni обладает большей коррозионной стойкостью в 5 %-ном растворе NaCl и большей твердостью, чем чистое хромовое покрытие [178]. Исследовалось покрытие Cr-Ni с различным массовым соотношением Cr и Ni. Наилучшая коррозионная стойкость в солевом тумане и электрохимическая коррозионная стойкость наблюдается у покрытия с массовым соотношением Cr и Ni 24:76 [179]. Было установлено, что покрытия Cr-Ni состоят из однофазных металлов Cr и Ni и их соединений в различной стехиометрии, при этом пористость покрытий Cr-Ni увеличивается с

увеличением содержания Cr [180]. Износостойкость покрытий Cr-Ni при высоких температурах возрастает с увеличением содержания Cr, при этом минимальная скорость износа наблюдается у покрытия Cr:Ni = 24:76. Покрытие Cr-Ni, состоящее из чередующихся тонких слоев Cr и Ni обеспечивает лучшую защиту, чем покрытия из смеси Cr-Ni [181], что аналогично представленным ранее результатам исследования свойств покрытия Zr-Ni [177]. В ряде работ исследовались свойства нитридов Cr-Ni-N. Тройные покрытия Cr-Ni-N демонстрировали структуру твердого раствора [182]. Добавление Ni способствовало росту с преимущественной ориентацией <200>. Нанотвердость и модуль Юнга, так же, как и износостойкость, снижались с увеличением содержания никеля. Покрытия Cr-Ni-N, полученные методом магнетронного напыления, состояли из смешанных фаз Cr_2N, CrN и металлического Ni [183]. Добавление Ni в диапазоне 20–40 ат.% позволяет улучшить трещиностойкость и износостойкость по сравнению с бинарным покрытием Cr-N. Исследовались покрытия Cr-Ni-N с содержанием никеля от 0 до 6,3 ат.% [184]. Было установлено, что Ni внедрялся в кристаллы CrN в виде твердых растворов, в то время как избыток Ni осаждался в виде нанокристаллических фаз на границах зерен CrN. Вязкость покрытий Cr-Ni-N значительно улучшалась с увеличением содержания никеля. Наибольшая износостойкость была получена у образца с содержанием никеля 2,7 ат.%.

Исследования также покрытия Fe-Cr-Ni [185]. Соотношение Cr/Ni в покрытии не оказывало существенного влияния на его твердость. Коррозионная стойкость покрытий из сплава Fe-Cr-Ni значительно превосходила стойкость стали без покрытия, она снижалась с уменьшением соотношения Cr/Ni. Покрытие Fe-Cr-Ni показало свою эффективность при защите от коррозии и эрозионного износа [186]. Покрытие Fe-Cr-Ni проявляло пассивирующее поведение в насыщенном растворе NaCl, но при 60 °C наблюдалось явление перепассивации [187]. Введение в структуру покрытия слоя никеля или металлического никеля позволяет заметно повысить свойства.

Введение никеля уменьшает размер кристаллитов TiN со 100–120 до 15–18 нм [188]. В диапазоне концентраций от 0 до 12–13 ат. % никель в покрытиях рентгеноаморфен. Дальнейшее увеличение содержания никеля приводит к образованию интерметаллической фазы TiNi, что, в свою очередь, сопровождается образованием пор в структуре покрытия. В никелевых плёнках, полученных электронно-лучевым PVD (EB PVD), было обнаружено, что нанопоры представляют собой бимодальную систему с характерными размерами примерно 1–3 нм и 20–30 нм [189]. Предполагается, что более мелкие поры образуются в результате коалесценции отдельных вакансий. Микроструктура пористой никелевой плёнки после осаждения часто характеризуется столбчатой структурой зёрен, на границах которых наблюдаются открытые поры вытянутой формы, проходящие через всю толщину. Слой никеля толщиной 50 нм в системе Cu-Ni заметно улучшил адгезию меди к субстрату [190]. Исследование влияния промежуточного слоя никеля на коррозионное поведение PVD-покрытия CrN, нанесённого на сталь, были проведено в работе [191]. Двухслойная система CrN/Ni значительно повысила коррозионную стойкость стали. Промежуточный слой никеля помогает снизить пористость PVD-покрытия, что ограничивает доступ коррозионно-агрессивной среды к материалу подложки. Кроме того, никель обладает более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с самим CrN, что дополнительно усиливает защиту. Добавление пластичного никеля в структуру твердого нитридного покрытия способствует снижению уровня сжимающих макронапряжений в материале, что, однако, не приводит к снижению твердости и износостойкости [192]. Введение никеля также положительно влияет на термостойкость покрытия, которое успешно защищает материал подложки от окисления при температурах до 700 °C.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

– присутствие катионов Ni может действовать, как катализатор образования оксидной пленки, создавая плотный коррозионно-защитный слой на поверхности металла;

– улучшенная коррозионная стойкость конверсионного покрытия на основе циркония / хрома и никеля наблюдалось при наличии двух слоев циркония / хрома и никеля, а не единого слоя циркония / хрома и никеля;

– промежуточный слой никеля помогает снизить пористость покрытия, что ограничивает доступ коррозионно-агрессивной среды к материалу подложки;

– в то же время при высоком содержании никеля может снижаться твердость и износостойкость покрытия.

1.5 Выводы по 1 главе

По результатам проведенного анализа литературных данным можно сделать следующие выводы:

1. Покрытия с износостойкими слоями ZrN, NbN, и HfN позволяют повысить коррозионную стойкость изделий из нержавеющей стали.

2. Оптимизированные параметры процесса осаждения (в частности, давления азота, напряжения смещения и температура поверхности субстрата) позволяют дополнительно повысить стойкость к коррозии образцов с покрытиями.

3. Введение дополнительных элементов и использование многослойных структур покрытий является способом дальнейшего повышения стойкости к коррозии.

4. Введение Al в состав покрытий как правило негативно влияет на их коррозионную стойкость.

5. Нержавеющие стали аустенитного класса обладают высокой стойкостью к коррозии в различных средах, дополнительное повышения их

антикоррозионных свойств является важной задачей, особенно с учетом ужесточающихся требований к конструкционным материалам и интенсифицирующихся режимах их эксплуатации.

6. При том, что покрытия на основе нитридов ванадия и циркония обладают достаточно высокой стойкостью к коррозии, наилучшие антикоррозионные показатели обеспечивают трех- и более компонентные покрытия на основе твердого раствора замещения, формирующего ГЦК решетку.

7. Состав адгезионного субслоя оказывает существенное влияние на прочность связи покрытия и субстрата, что в свою очередь определяет общую эффективность применения покрытий.

8. Введение в состав адгезионного субслоя слоев таких металлов, как медь, никель или хром, имеющих менее отрицательные электродные потенциалы по сравнению с основным материалом покрытия и материалом субстрата, может повысить коррозионную стойкость покрытия и изделия с таким покрытием.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ЦИРКОНИЯ

2.1 Повышение износостойкости изделий из нержавеющей стали путем осаждения модифицирующих покрытий на основе нитрида циркония с добавлением ниобия, гафния и титана

Задачей настоящей части исследований является сравнение износостойкости покрытий ZrN с адгезионными субслоями Zr,Hf, Zr,Nb, Zr,Nb,Hf, Ti,Zr и Zr, осажденных на субстрат нержавеющей стали.

2.1.1 Исследование влияния параметров процесса осаждения адгезионного субслоя на скорость его осаждения и его свойства

Исследовалось влияние параметров процесса осаждения адгезионного субслоя Zr, Zr-Hf и Zr-Nb (тока дуги катода Icat и напряжение смещения на субстрате U_{sub}) на толщину адгезионного субслоя и величину критической нагрузки разрушения L_{C2}. Полученные зависимости для адгезионного субслоя Zr-Nb представлены на рис. 2.1 – 2.3.

Для всех трех материалов адгезионного субслоя наибольшая скорость осаждения и наилучшая прочность разрушения при скретч-тесте обеспечиваются при напряжении смещения $U_{sub} = -100$ В. При этом величина тока дуги катода, обеспечивающая наилучшие показатели, отличается для разных материалов адгезионного субслоя. Если для субслоя Zr и Zr-Nb рациональным значением тока дуги катода является 65 А, то для адгезионного субслоя Zr-Hf данная величина составляет 75 А.

Для понимания причин такого различия рассмотрим основные характеристики элементов (табл. 2.1), используемых при осаждении адгезионного субслоя, а также основного элемента субстрата (железа). Все

элементы адгезионного субслоя имеют близкие значения температуры плавления (4377-4742 °C), однако гафний имеет существенно большую атомную массу и плотность. Можно предположить, что для эффективного испарения гафния необходима большая величина тока дуги катода. В свою очередь, можно предположить, что в рассматриваемом диапазоне толщин, большая толщина адгезионного слоя обеспечивает лучшую прочность разрушения при скретч-тесте.

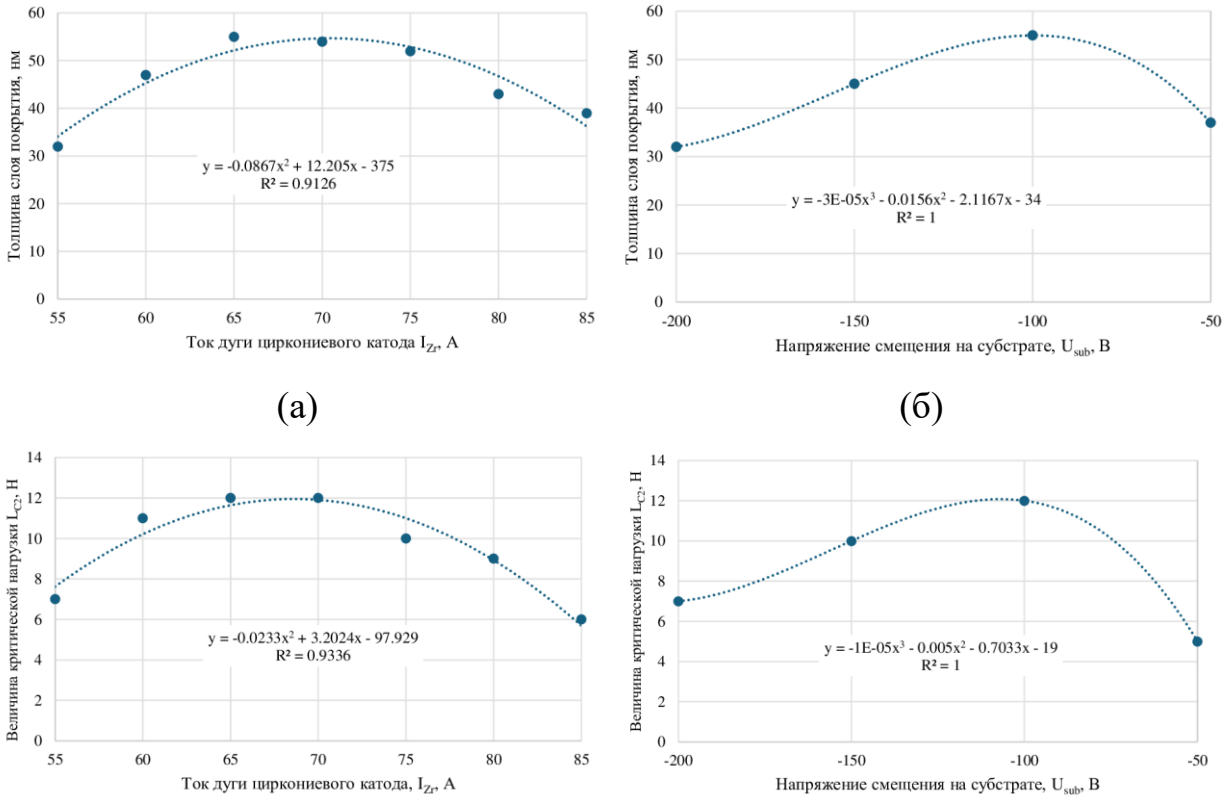


Рисунок 2.1 – Исследование влияния параметров процесса осаждения адгезионного субслоя Zr на его свойства (адгезионный субслой осаждался в течение 8 минут, износостойкий слой ZrN толщиной 3 мкм осаждался в течение 45 минут): а,б – влияние соответственно тока дуги циркониевого катода I_{Zr} и напряжения смещения на субстрате U_{sub} на толщину адгезионного субслоя; в,г – влияние соответственно тока дуги циркониевого катода I_{Zr} и напряжения смещения на субстрате U_{sub} на величину критической нагрузки разрушения L_{C2}

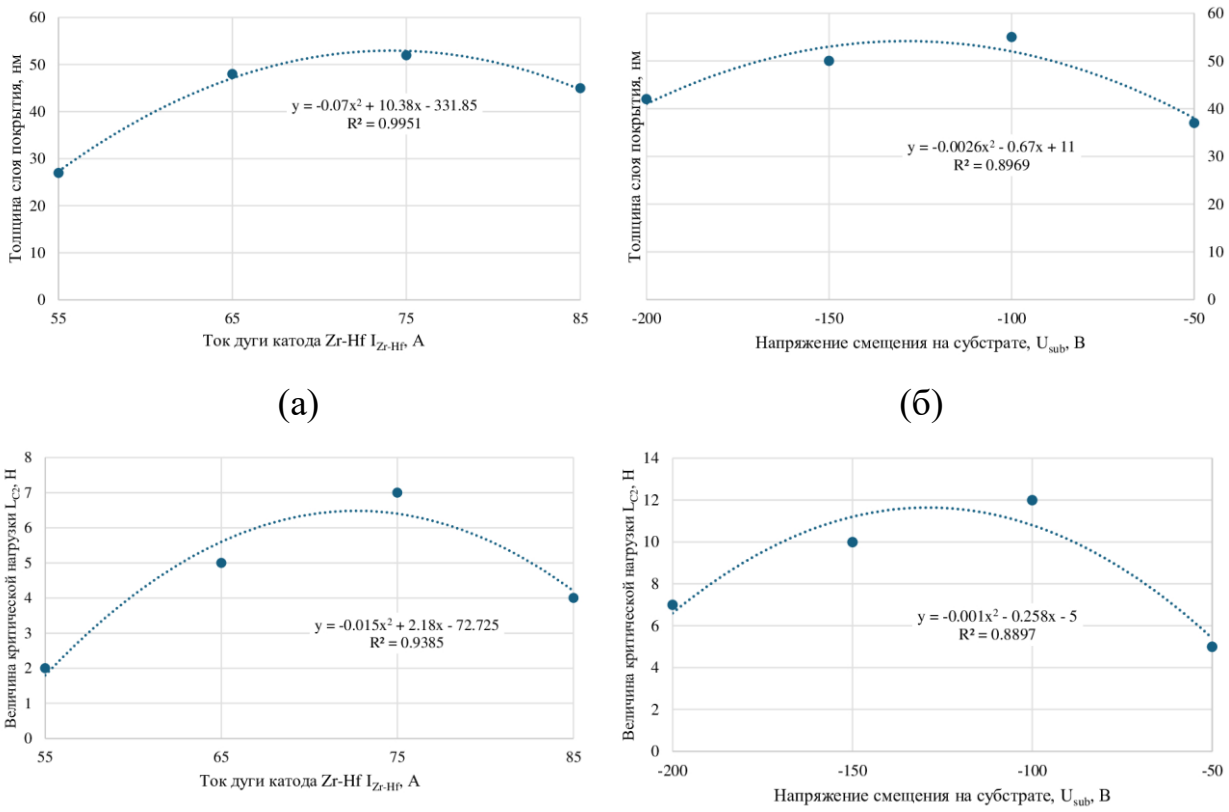


Рисунок 2.2 – Исследование влияния параметров процесса осаждения адгезионного субслоя Zr-Hf на его свойства (адгезионный субслой осаждался в течение 8 минут, износостойкий слой ZrN толщиной 3 мкм осаждался в течение 45 минут): а,б – влияние соответственно тока дуги циркониевого катода $I_{Zr\text{-}Hf}$ и напряжения смещения на субстрате U_{sub} на толщину адгезионного субслоя; в,г – влияние соответственно тока дуги циркониевого катода $I_{Zr\text{-}Hf}$ и напряжения смещения на субстрате U_{sub} на величину критической нагрузки разрушения L_{C2}

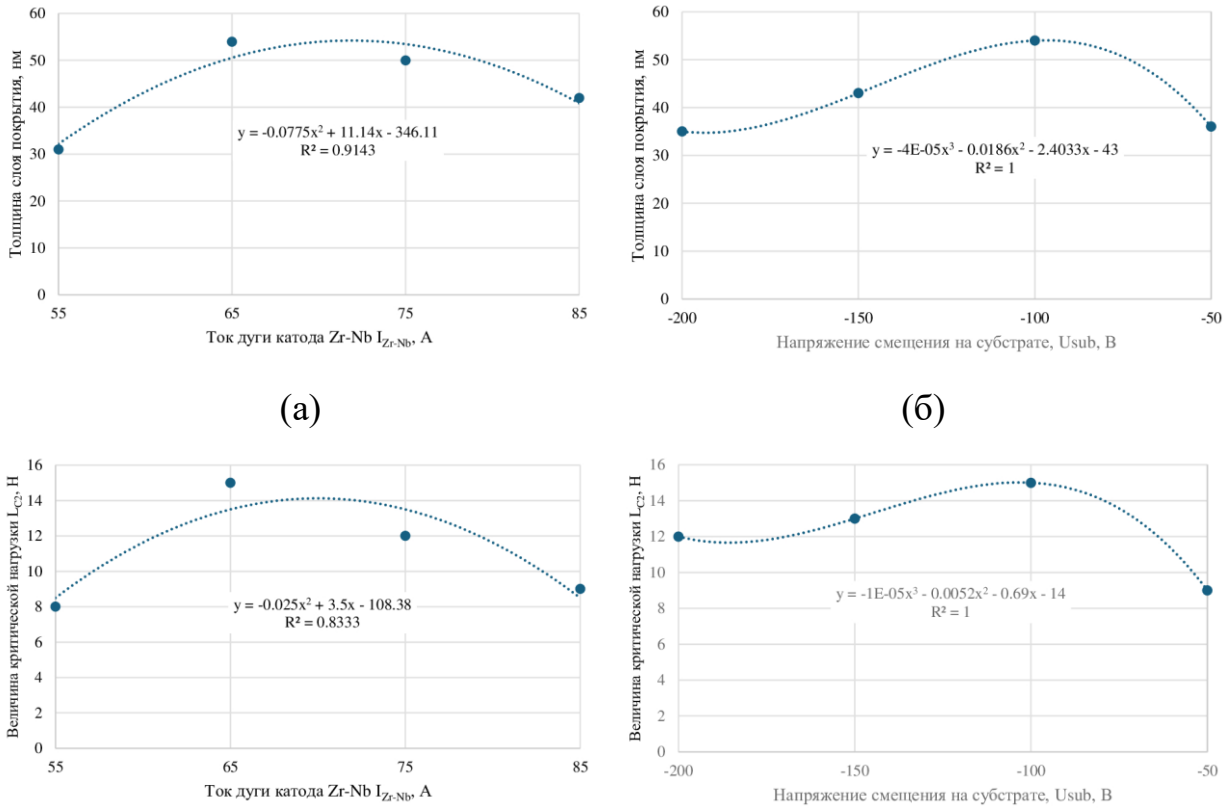


Рисунок 2.3 – Исследование влияния параметров процесса осаждения адгезионного субслоя Zr-Nb на его свойства (адгезионный субслой осаждался в течение 8 минут, износостойкий слой ZrN толщиной 3 мкм осаждался в течение 45 минут): а,б – влияние соответственно тока дуги циркониевого катода $I_{Zr\text{-}Nb}$ и напряжения смещения на субстрате U_{sub} на толщину адгезионного субслоя; в,г – влияние соответственно тока дуги циркониевого катода $I_{Zr\text{-}Nb}$ и напряжения смещения на субстрате U_{sub} на величину критической нагрузки разрушения L_{C2}

Таблица 2.1 – Некоторые свойства материалов изучаемых покрытий и субстрата

	Zr	**Nb**	**Hf**	**Fe**
Температура плавления °С	1852	2468	2233	1538
Температура кипения °С	4377	4742	4603	2861
Теплопроводность (300 К) Вт/(м·К)	22,7	53,7	23,0	80,4
Атомная масса, а.е.м.	91,22	92,90	178,49	55,84
Плотность, г/см^3	6,50	8,57	13,31	7,87

Структура области интерфейса покрытия и субстрата представлена на рис. 2.4.

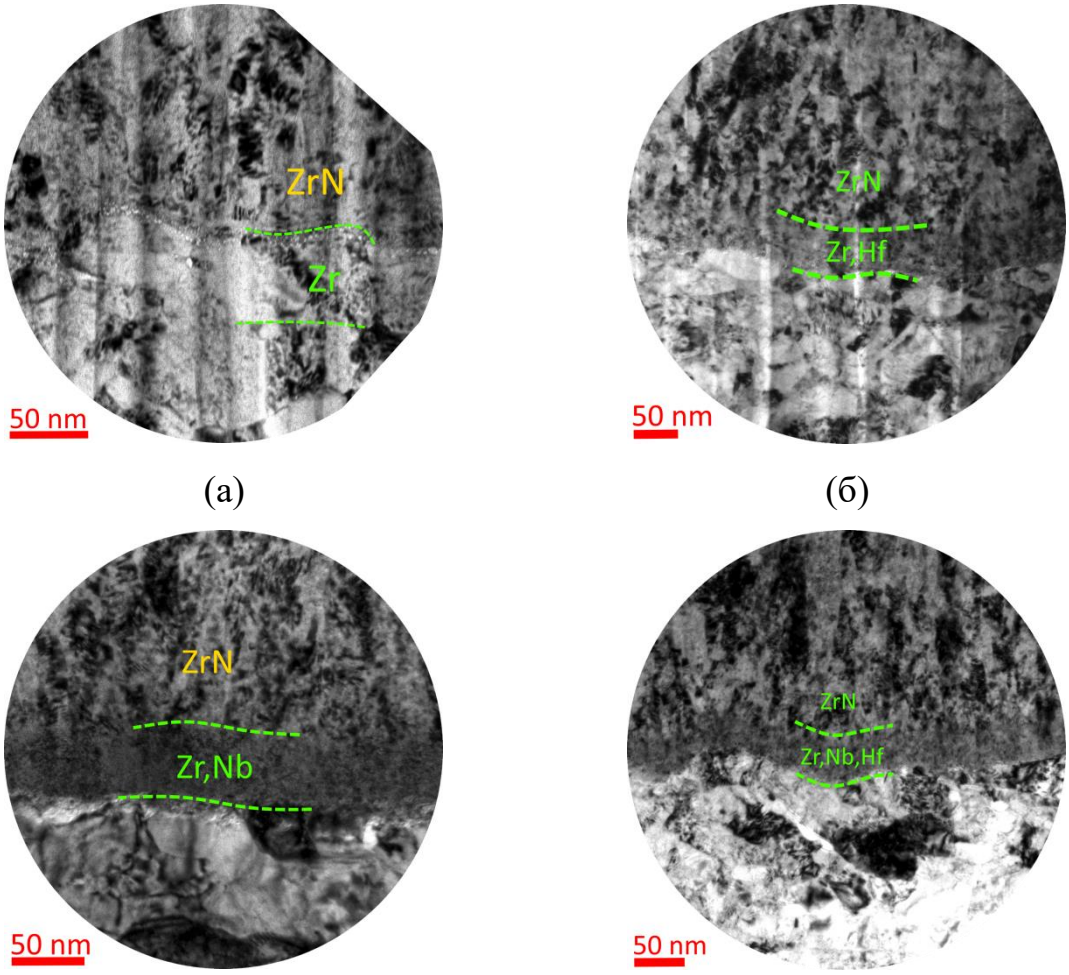
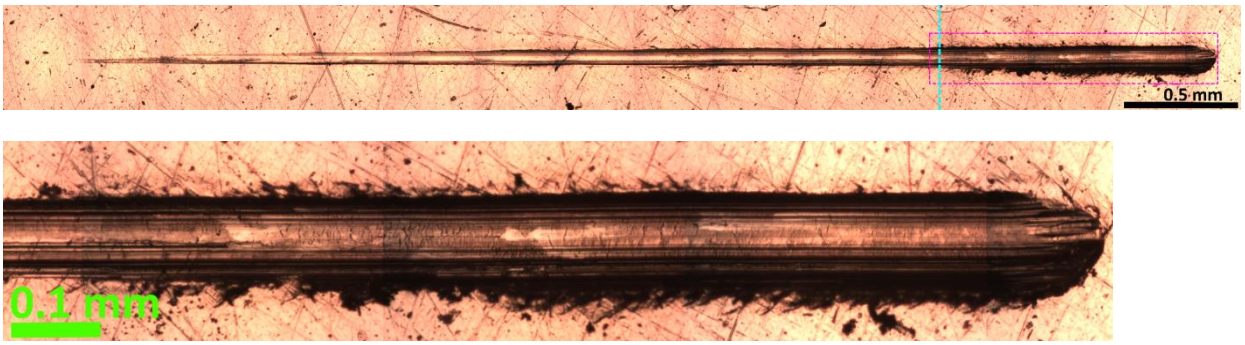


Рисунок 2.4 – Структура адгезионного субслоя (а) Zr, (б) Zr,Hf, (в) Zr,Nb, (г) Zr,Nb,Hf исследуемых покрытий (ТЭМ)

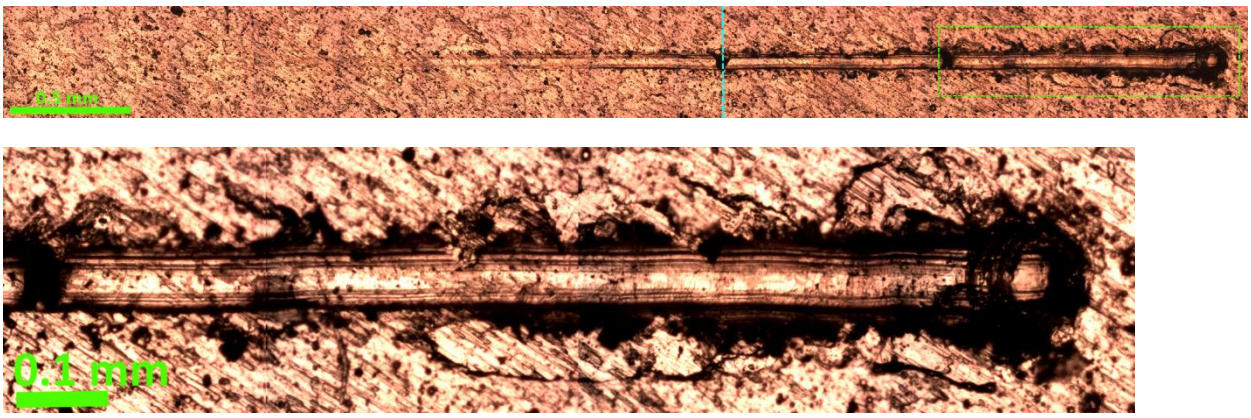
2.1.2 Скретч-тест покрытий с различными адгезионными субслоями

Исследование величины предельной нагрузки разрушения при скретч-тесте (рис. 2.5) для данных образцов было связано с определенными трудностями. В связи с существенном различии в твердости покрытия и субстрата, при определенных нагрузках острая алмазная игла может прорезать структуру достаточно тонкого покрытия, внедряясь в субстрат. Фактически,

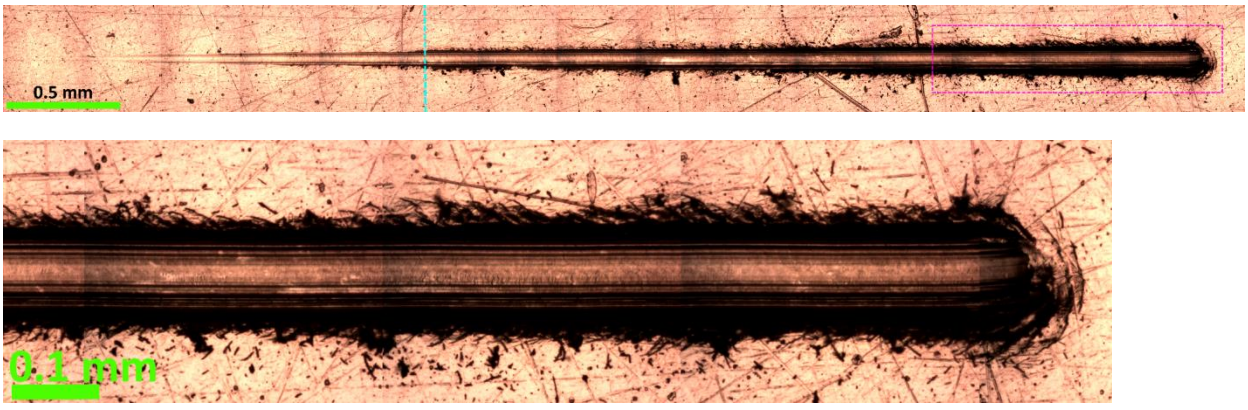
только для одного покрытия с адгезионным субслоем Zr можно говорить об отслоении покрытия от субстрата, в остальных случаях имеет место прорезание покрытия и внедрение индентора в субстрат, при этом признаков отслоения покрытия не наблюдалось. Таким образом, наилучшее сопротивление разрушению при скретч-тесте показали образцы с адгезионным субслоем Zr,Nb (L_{C2} = 15 Н) и Zr (L_{C2} = 12 Н) (рис. 2.6).



Zr,Nb



Zr



Zr,Hf

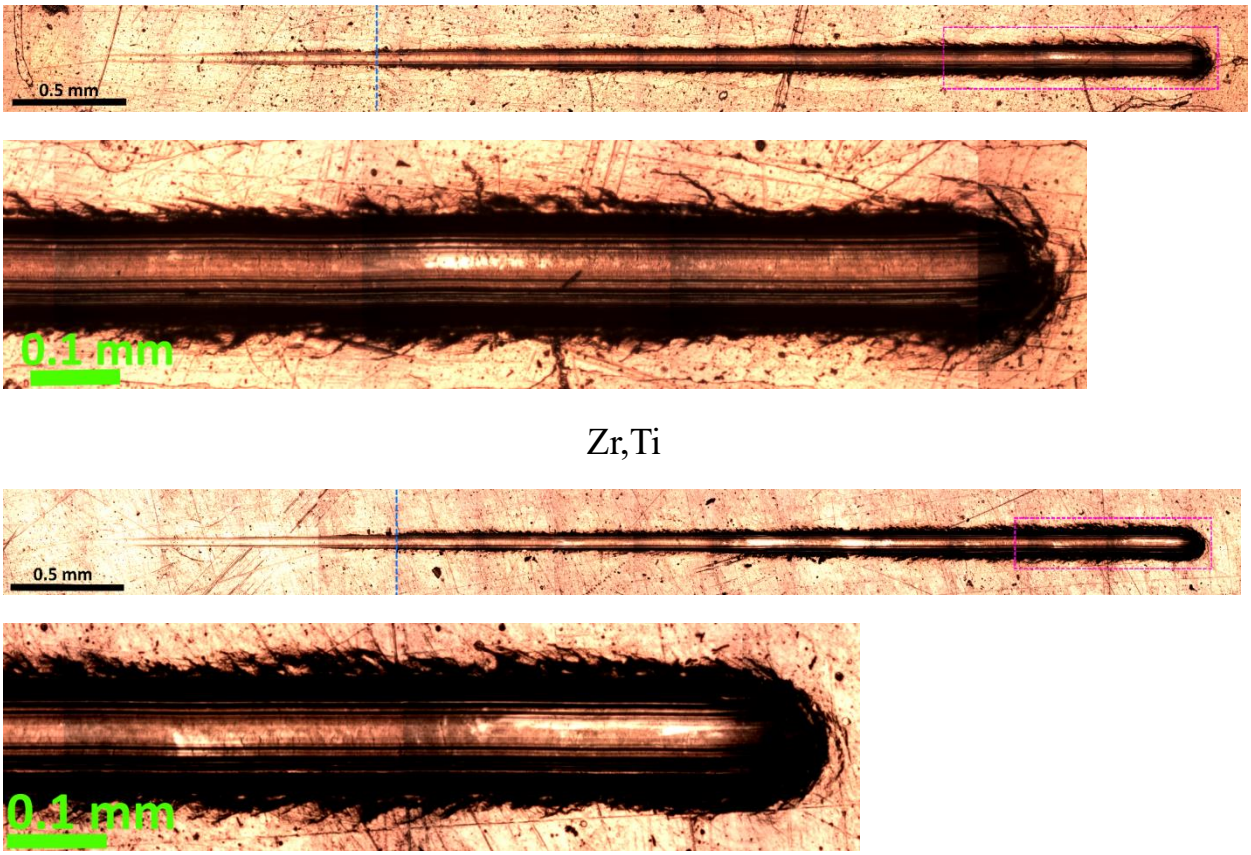


Рисунок 2.5 – Вид борозд скрайбирования покрытий с различными адгезионными субслоями при скретч-тесте

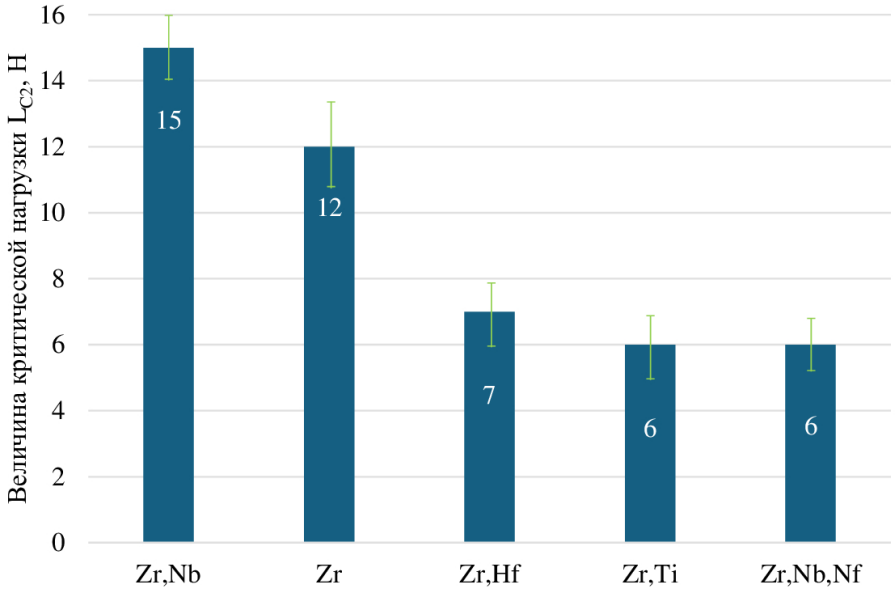


Рисунок 2.6 – Величины критической нагрузки разрушения L_{C2} для образцов с исследуемыми покрытиями

2.1.3 Тест «шар на диске»

Тест «шар на диске» позволяет намного более адекватно (по сравнению, например, со скретч-тестом) моделировать реальные условия контактирования и изнашивания. Наилучшую износостойкость примерно первые 16 000 секунд показал образ с адгезионным субслоем Zr,Nb, однако в итоге износ данного образца заметно активизировался и после 20 000 секунд испытаний наименьшая степень износа наблюдалась у образца с адгезионным субслоем Zr,Nb,Hf (рис. 2.7,a). Таким образом, образцы с адгезионным субслоем Zr,Nb показали лучшую износостойкость. В течении первых примерно 9 000 секунд хорошую износостойкость показывал также образец с адгезионным субслоем Zr,Hf, однако после 9 000 секунд интенсивность изнашивания данного образца повысилась. Худшее сопротивление изнашиванию показали образцы с адгезионными субслоями Zr и, особенно, Zr,Ti. Образец с адгезионным субслоем Zr,Ti изнашивался даже заметно интенсивнее образца без покрытия. Повышение интенсивности изнашивания у образцов с покрытиями может быть связана с повышением адгезии между покрытием и индентором.

С точки зрения коэффициента трения наибольшее снижение данного параметра обеспечивают покрытия с адгезионным субслоем Zr,Nb,Hf и Zr (коэффициент трения ~0,20-0,21). Покрытие с адгезионным субслоем Zr,Nb первые 16 000 секунд демонстрировало достаточно высокое значение коэффициента трения (~0,35), но после этого периода произошло резкое снижение коэффициент трения до ~0,21 (рис. 2.7,b). Стоит отметить, что одновременно со снижением коэффициента трения у образца с данным покрытием наблюдается интенсификация процесса изнашивания. Образец с покрытием с адгезионным субслоем Zr,Hf первые 10 000 секунд показывал значение коэффициента трения ~0,35, однако после данного периода наблюдается снижение коэффициент трения до ~0,3. Одновременно с этим наблюдается интенсификация изнашивания. Таким образом, подобный феномен (снижение коэффициента трения с одновременной интенсификацией

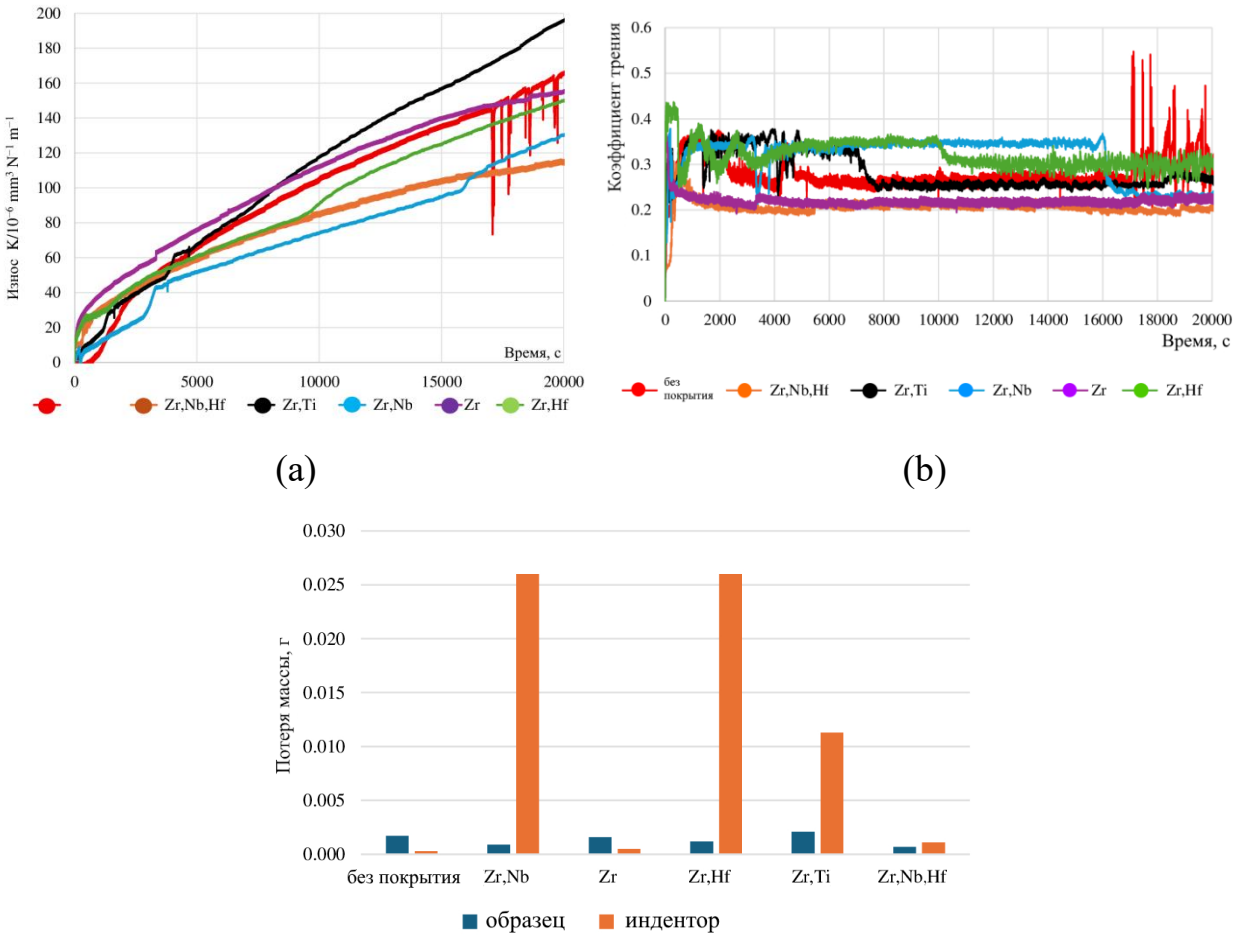


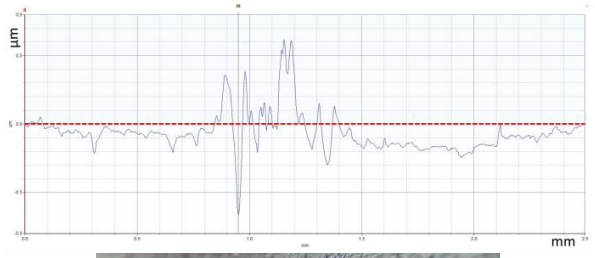
Рисунок 2.7 – Результаты теста «шар на диске»: a – износостойкость; b – коэффициент трения; c – финальная потеря массы образцами и индентором

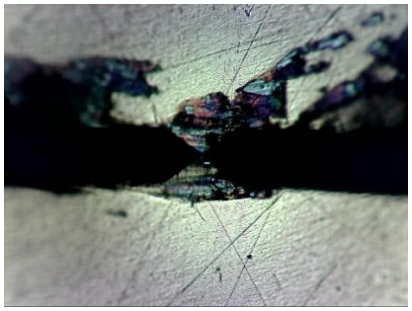
изнашивания) наблюдается сразу у двух образцов – с покрытиями с адгезионным субслоем Zr,Nb и Zr,Hf. При этом период данных изменений достаточно короткий (300-500 с), затем величина коэффициента трения и интенсивность изнашивания стабилизируются на другом уровне. У образца с покрытием с адгезионным субслоем Zr,Ti также наблюдается резкое снижение коэффициента трения после ~7 000 с (от ~0,35 до ~0,25), однако заметной интенсификации изнашивания в этом временном интервале не наблюдается.

Потеря массы у образца без покрытия заметно превышает потерю массы индентора (рис. 2.7,c). Это закономерно, так как твердость материала образца

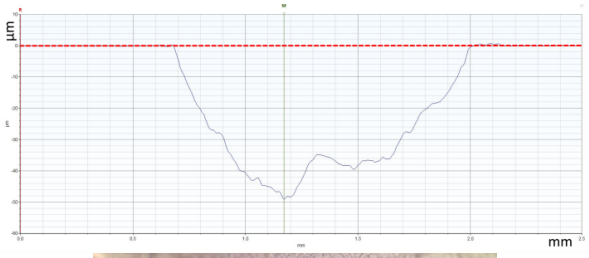
(нержавеющая сталь AISI 321, твердость НВ 130-190) существенно ниже твердости материала индентора (подшипниковая сталь ASTM 52100, твердость НВ 248-331 при этом плотность данных материалов практически идентична (7,90 г/см³ и 7,81 г/см^3 соответственно). При том, что любое из рассматриваемых покрытий существенно тверже материала индентора, потеря массы индентора при контакте с образцами с адгезионным субслоем Zr и Zr,Nb,Hf меньше потери массы образцом. Данные образцы также имеют самую низкую величину коэффициента трения, что может объяснить низкое изнашивание индентора за счет малой величины трения. Покрытие с адгезионным субслоем Zr показало склонность к хрупкому разрушению при скретч-тесте, что также может быть причиной его достаточно интенсивного изнашивания при низком значении коэффициента трения. Покрытие с адгезионным субслоем Zr,Nb,Hf обеспечивает самую низкую величину коэффициента трения, интенсивность изнашивания, а также наименьшую потерю массы образцом при незначительной потере массы индентором. В контакте с образцами с адгезионным субслоем Zr,Hf, Zr,Nb и Zr,Ti наблюдается достаточно интенсивное изнашивание индентора, причем в контакте с образцом с адгезионным субслоем Zr,Ti наблюдается одновременно интенсивное изнашивание как образца, так и индентора.

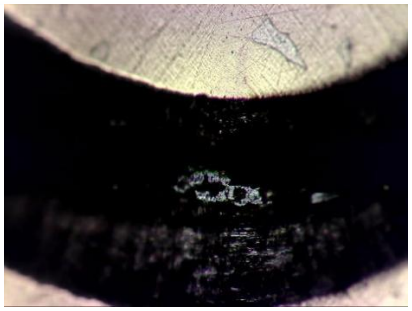
Анализ профиля изношенной поверхности образцов (рис. 2.8) показывает наличие явно выраженной борозды износа у образцов с адгезионным субслоем Zr (глубина до 50 мкм), с адгезионным субслоем Zr,Ti (глубина до 80 мкм) и без порытия (глубина до 80 мкм). У образцов с адгезионным субслоем Zr,Nb и Zr,Hf борозда износа не сформировалась, присутствуют только выбоины (трещины) глубиной до 6 мкм, а также налип (возможно, материал индентора) высотой до 2 мкм. У образца с покрытием с адгезионным субслоем Zr,Nb,Hf борозда износа также не сформировалась, наблюдаются незначительные выбоины глубиной не более нескольких десятков нм, а также налип высотой до 2,5 мкм.



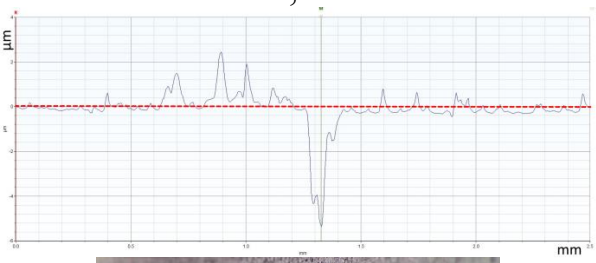


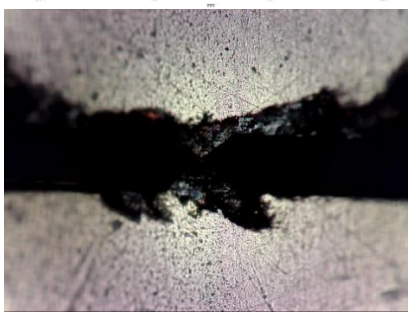
Zr,Nb



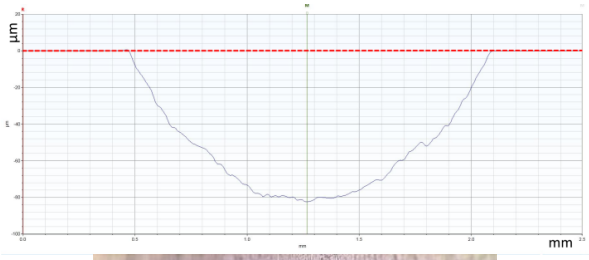


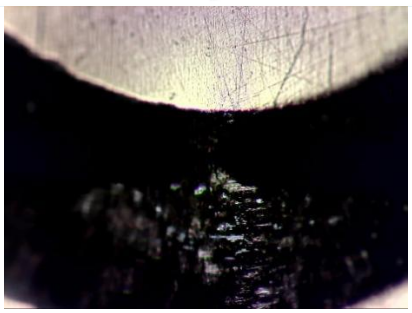
Zr



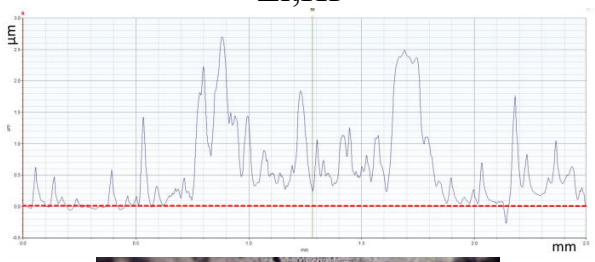


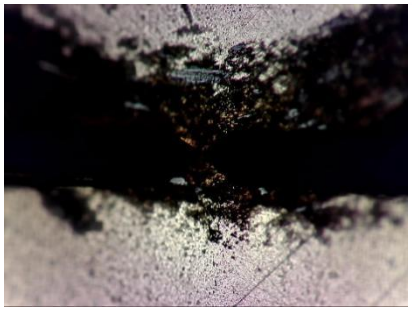
Zr,Hf



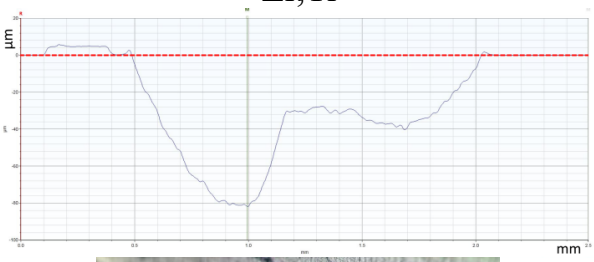


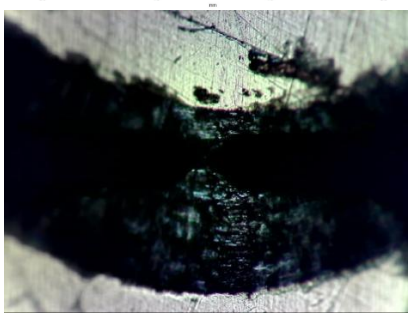
Zr,Ti





Zr,Nb,Hf





без покрытия

Рисунок 2.8 – Поперечный профиль дорожки износе исследуемых образцов

Красной пунктирной линией обозначен начальный уровень поверхности.

2.1.4 Микро- и нано- структура покрытий

Рассмотрим микро- и наноструктуру покрытий, уделяя особое внимание их интерфейсу с субстратом.

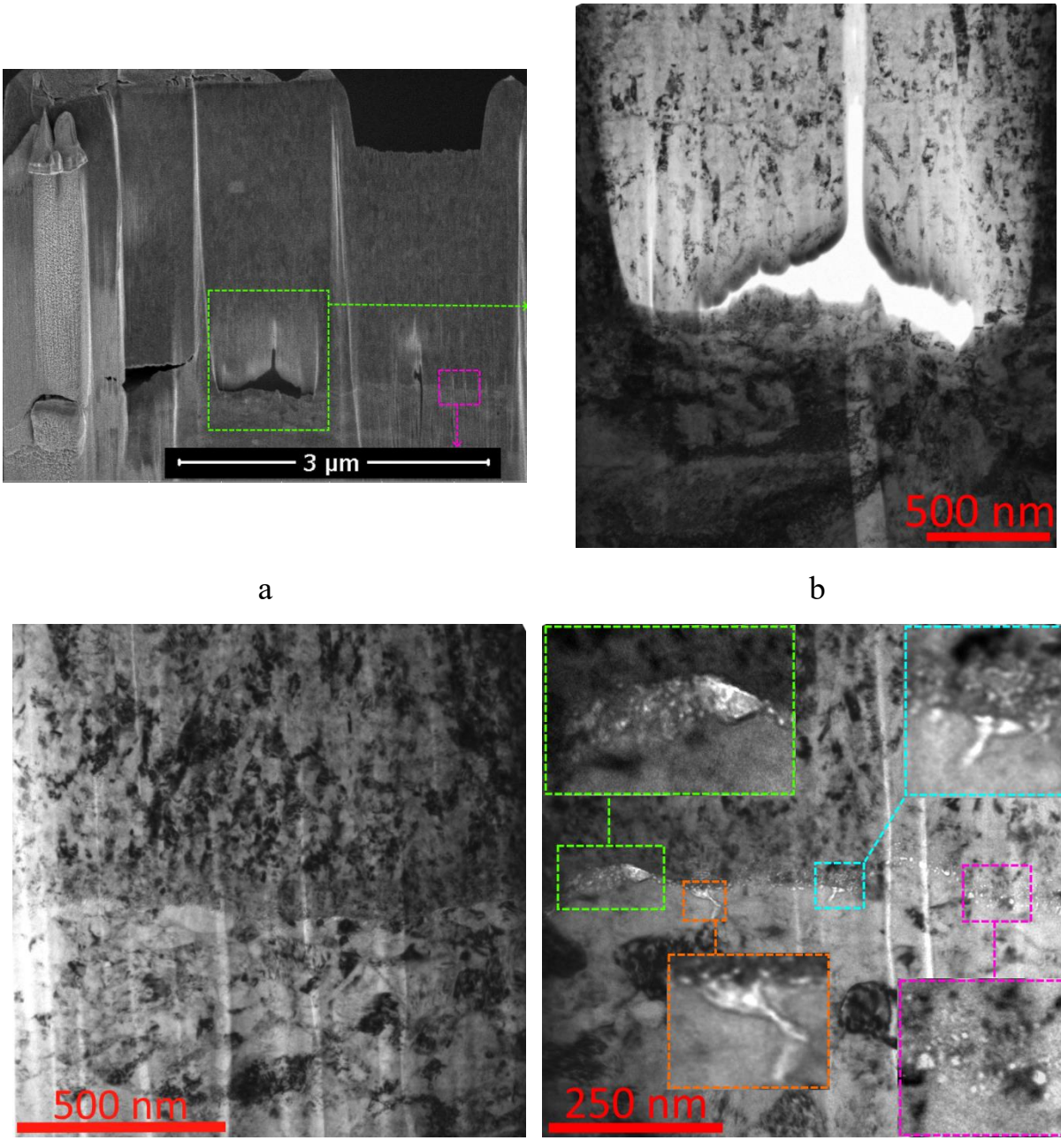
Покрытие с адгезионным субслоем Zr,Hf

В структуре покрытия с адгезионным субслоем Zr,Hf наблюдаются разрывы сплошности (полости) между покрытием и субстратом (рис. 2.9,a,b). Изучение интерфейса между субстратом и покрытием (рис. 2.9,c,d) показало наличие пенообразной структуры толщиной 20-30 нм. В данном слое наблюдаются светлые по контрасту «пузырьки» (возможно, нанополости) размерами 5-10 нм (рис. 2.9,d). С подобными дефектами в области интерфейса может быть связана достаточно низкая стойкость к разрушению при скретч-тесте и износостойкость при тесте «шар на диске».

Покрытие с адгезионным субслоем Ti,Zr

Формирование пенообразного слоя в области интерфейса наблюдается также у покрытия с адгезионным субслоем Ti,Zr (рис. 2.10,a,b). Анализ элементного состава данной области интерфейса показывает ее диффузионный характер, в ней присутствуют как элементы покрытия (Ti и Zr), так и элементы субстрата (Fe, Ni и Cr). Можно наблюдать снижение содержание хрома в области, примыкающей к интерфейсу, со стандартного для стали AISI 321 содержания (17-19 ат.% до 10-12 ат.%. При этом содержание Ni остается в пределах 8-12 ат.%, что практически соответствует нормативному (9-12 ат.%). Диффузия циркония в субстрат наблюдается на глубину до 150 нм, при этом глубина диффузии Fe, Ni и Cr в покрытие составляет до 50 нм. Формирование явно выраженного слоя с «пенообразной» структурой и заметными полостями между субстратом и покрытием (рис. 2.10,b) может

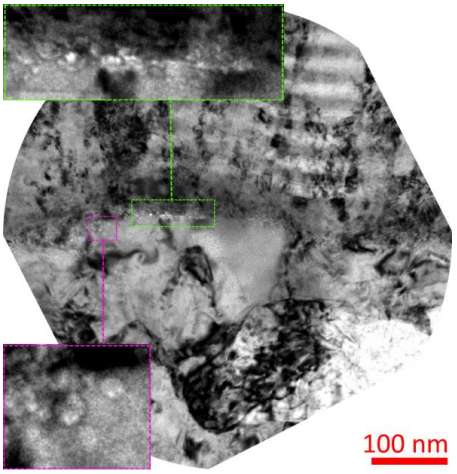
определять низкую стойкость к разрушению при скретч-тете и низкую износостойкость данного покрытия.



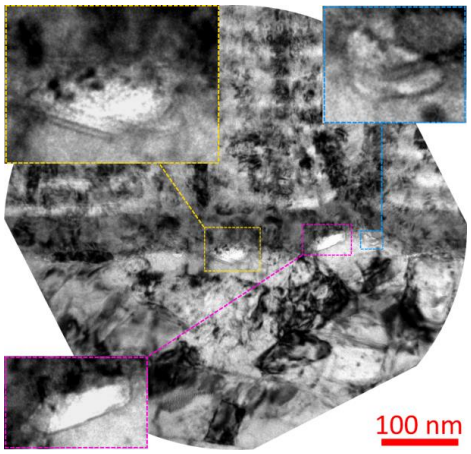
a b

c d

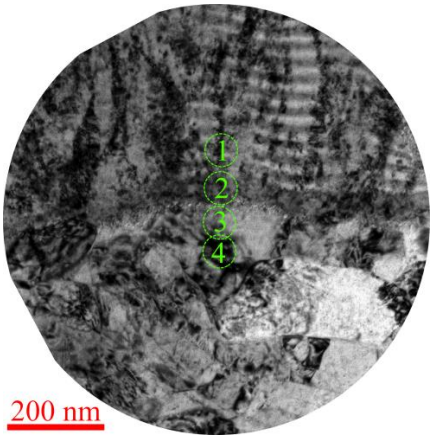
Рисунок 2.9 – Структура покрытия с адгезионным субслоем Zr,Hf: a – общая структура покрытия; b – локальный разрыв (полость) между покрытием и субстратом; c – область интерфейса покрытия и субстрата; d – структура интерфейса



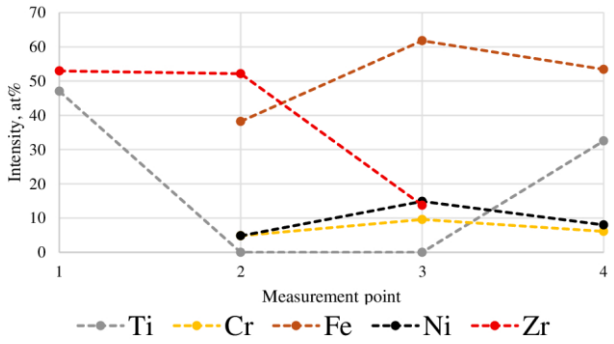
a



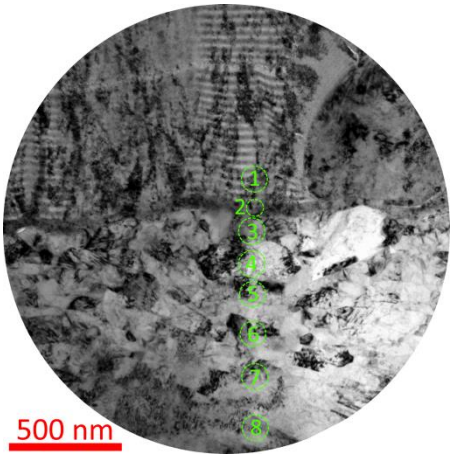
b



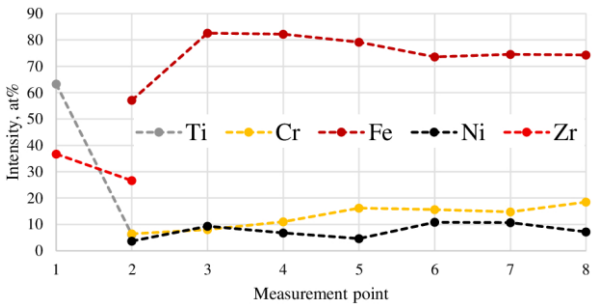
c



d



e



f

Рисунок 2.10 – Структура покрытия с адгезионным субслоем Ti,Zr:

a,b – область интерфейса покрытия и субстрата;

c-f – изменение элементного состава в области интерфейса

Покрытие с адгезионным субслоем Zr,Nb,Hf

Область интерфейса с субстратом покрытия с адгезионным субслоем Zr,Nb,Hf имеет некоторые отличия от рассмотренных ранее. Пенообразная структура фиксируется только в некоторых областях, при этом размеры «пузырьков» (полостей) заметно меньше и составляют 2-5 нм (рис. 2.11). Точный характер рассматриваемых «пузырьков» трудно установить используемыми методами, так как их состав не имеет существенного отличия от состава прилегающих областей.

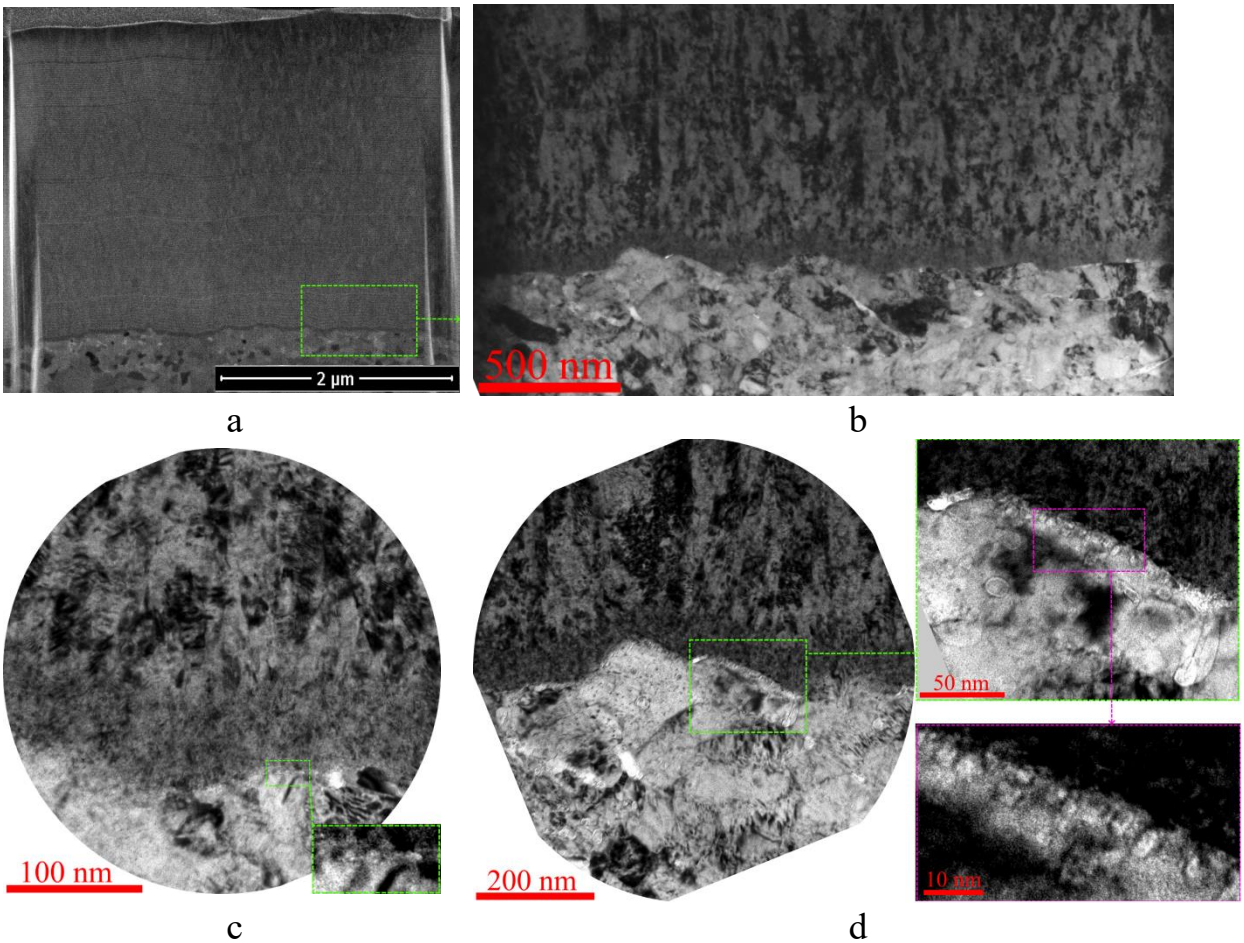


Рисунок 2.11 – Структура покрытия с адгезионным субслоем Zr,Nb,Hf: a – общая структура покрытия; b – область интерфейса покрытия и субстрата; c,d – наноструктура интерфейса

Диффузионные процессы на границе субстрата и покрытия с адгезионным субслоем Zr,Nb,Hf также имеют некоторые отличия от

рассматриваемых выше. В частности, наблюдается диффузия Fe в покрытие на глубину до 500 нм, при отсутствии заметных признаков диффузии Ni и Cr (рис. 2.12). Заметная диффузия элементов покрытия (Zr,Nb и Hf) в субстрат также не наблюдается. Содержание Cr в поверхностных слоях субстрата (~12 ат.%) также ниже нормативной.

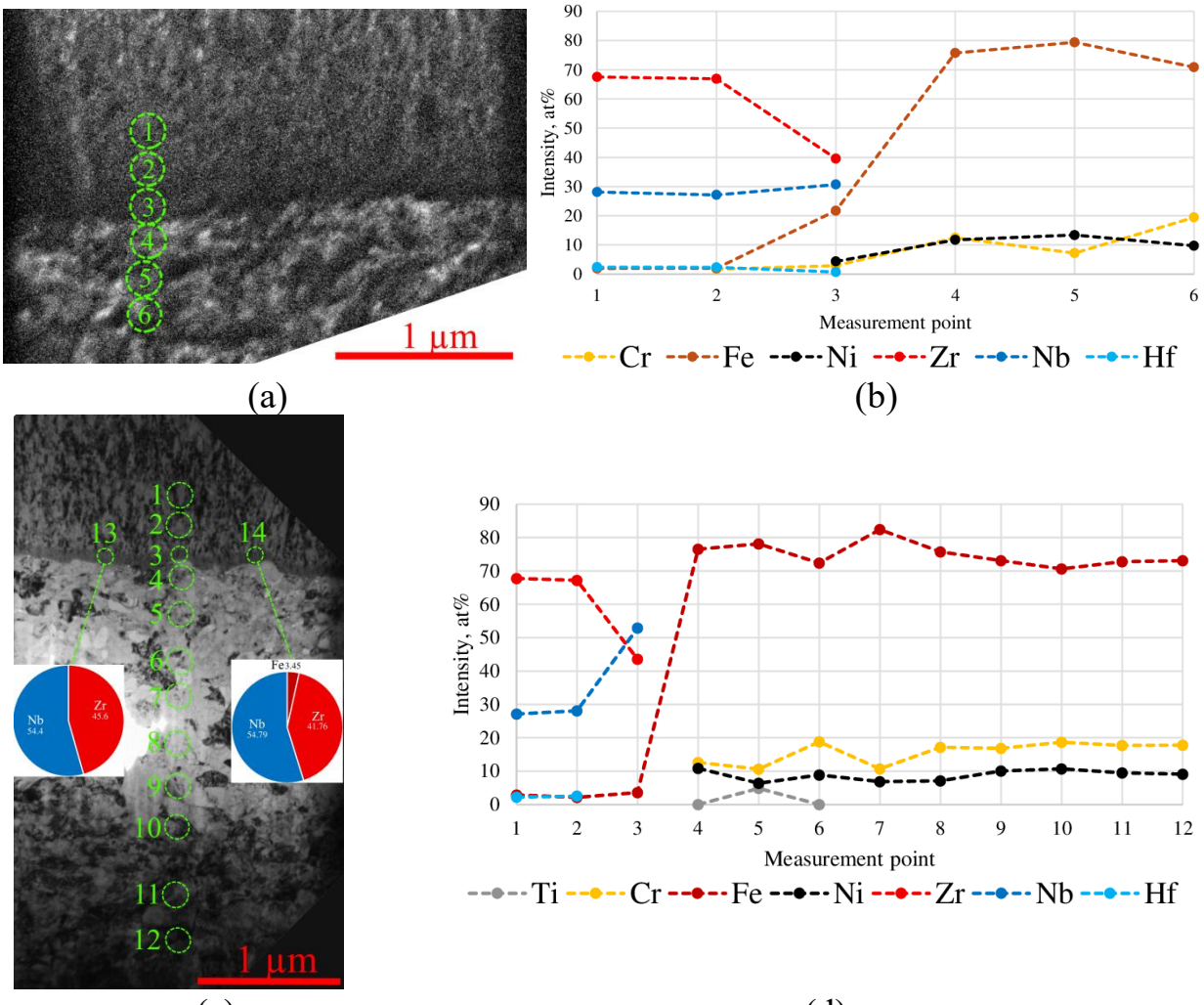


Рисунок 2.12 – Исследование элементного состава в области интерфейса покрытия с адгезионным субслоем Zr,Nb,Hf (a,b) и субстрата (c,d)

Покрытие с адгезионным субслоем Zr,Nb

В области интерфейса покрытия с адгезионным субслоем Zr,Nb и субстрата наблюдается выраженная пенообразная структура с большим количеством вытянутых вдоль интерфейса «пузырьков» (полостей) с

размерами до 20 нм (рис. 2.13,а). Имеет место диффузия железа в покрытие на глубину до 500 нм. Диффузия элементов покрытия в субстрат, а также диффузия Ni и Cr в покрытие не наблюдается. Несмотря на присутствие явно выраженного «пеновидного» слоя и наличие возможных нанополостей в данном слое, данное покрытие показало лучшую стойкость к разрушению при скретч-тесте и высокую износостойкость в тесте «шар на диске». Таким образом, наличие «пеновидного» слоя и нанополостей между покрытием и субстратом не всегда определяет низкую стойкость к разрушению при скретч-тесте и плохую износостойкость.

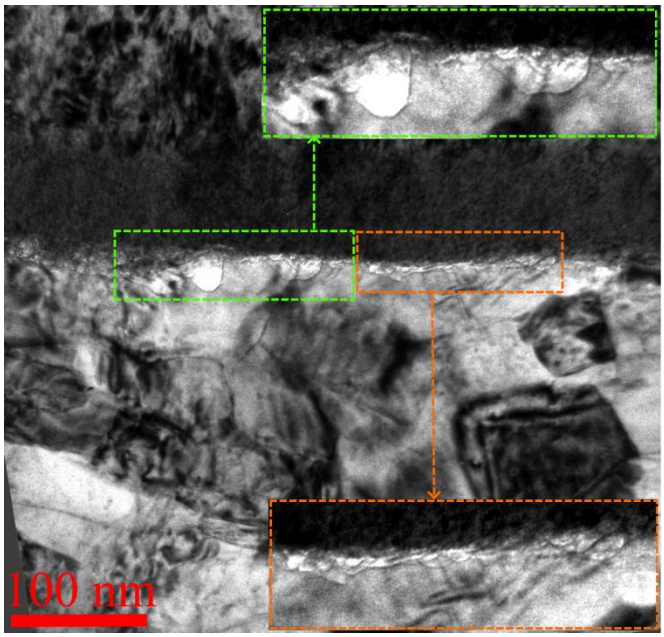
Покрытие с адгезионным субслоем Zr

Интерфейс между покрытием с адгезионным субслоем Zr и субстратом выглядит достаточно плотным, в его структуре не наблюдаются заметные полости или отслоения (рис. 2.14). Данное покрытие показало хорошую стойкость к разрушению при скретч-тесте, однако его износостойкость при тесте «шар на диске» была не очень высокой.

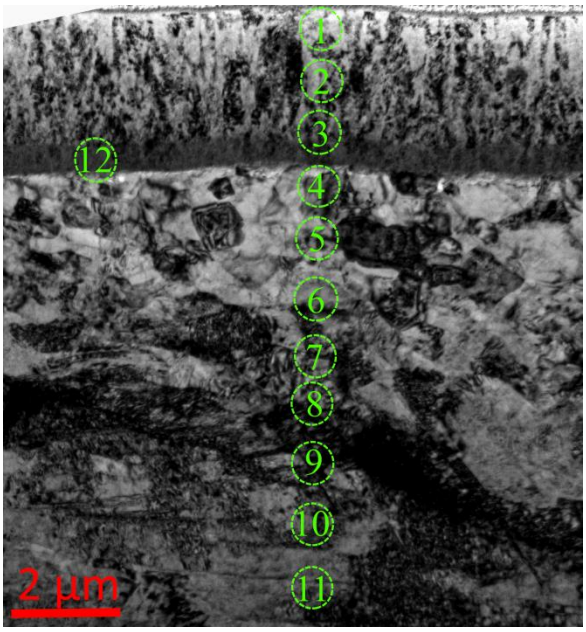
2.2 Использование покрытий на основе системы ZrN для повышения коррозионной стойкости изделий из нержавеющей стали

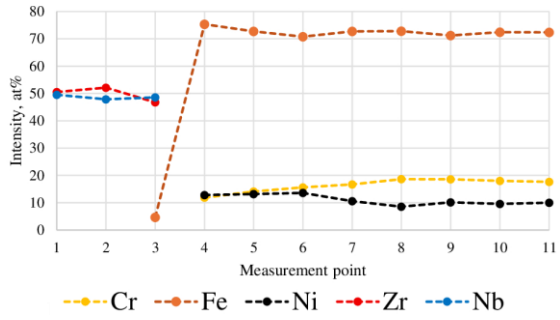
2.2.1 Свойства субстрата AISI 321

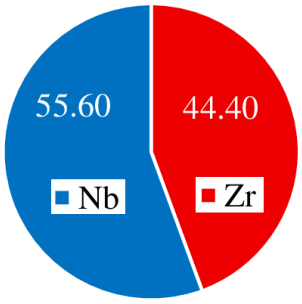
AISI 321 является аустенито-ферритной нержавеющей сталью. Рентгено-фазовый анализ показывает, что в образцах без покрытия содержатся две фазы: аустенит (Fm3m, A1) и феррит или альфа-железо (Im3m, A2), примерно в равных количествах. В этом данные X-ray phase analysis (XRD) согласуются с данными Selected area electron diffraction (SAED) (рис. 2.15). Аустенит стабилизируется никелем, так как это высокотемпературная фаза. Судя по интенсивностям рентгеновских пиков в исходном образце альфа-железа немного больше по содержанию по сравнению с образцом после коррозии.



a







b c

Рисунок 2.13 – Структура интерфейса покрытия с адгезионным субслоем Zr,Nb и субстрата (a), анализ элементного состава в области интерфейса (b,c)

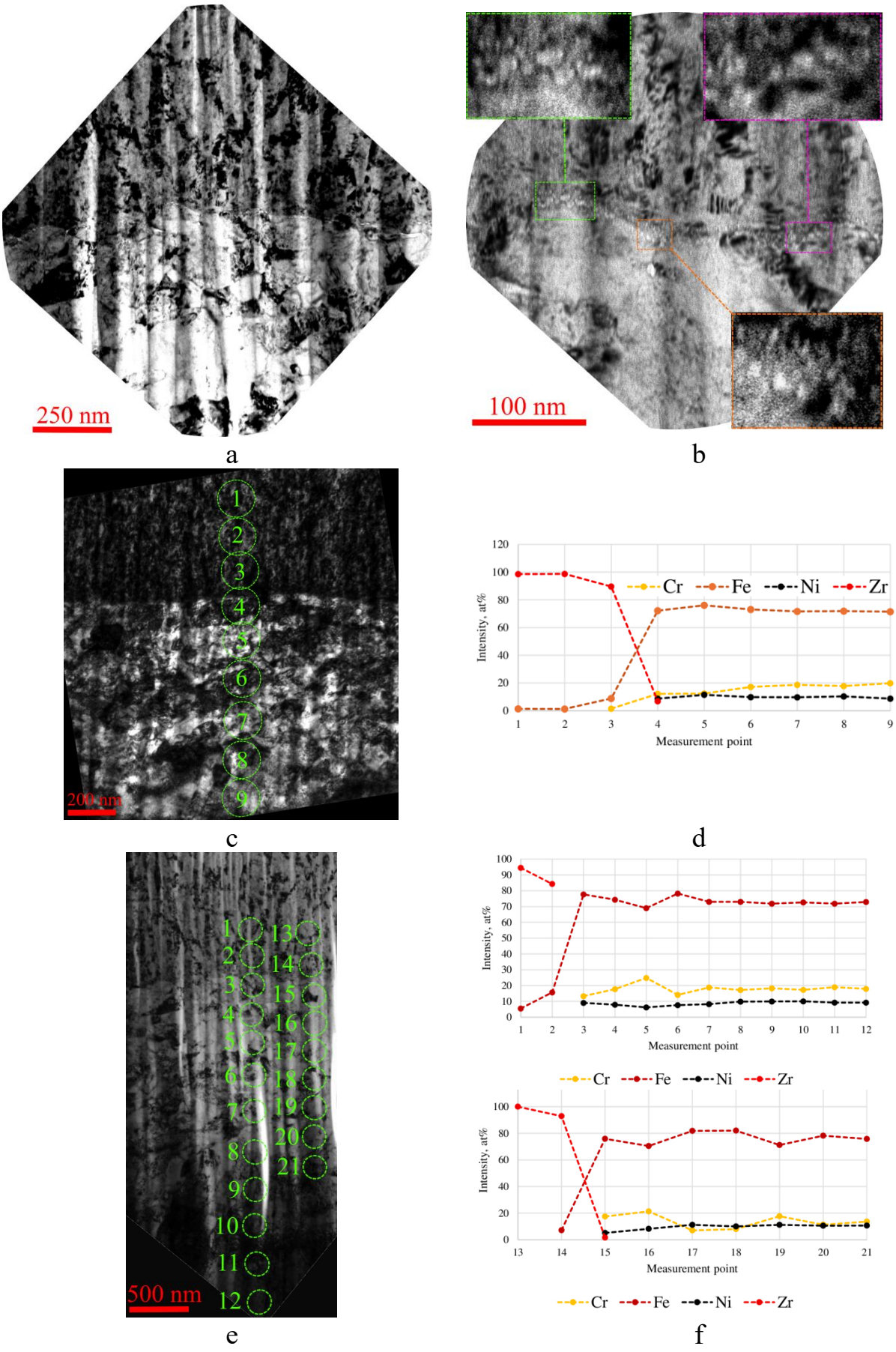
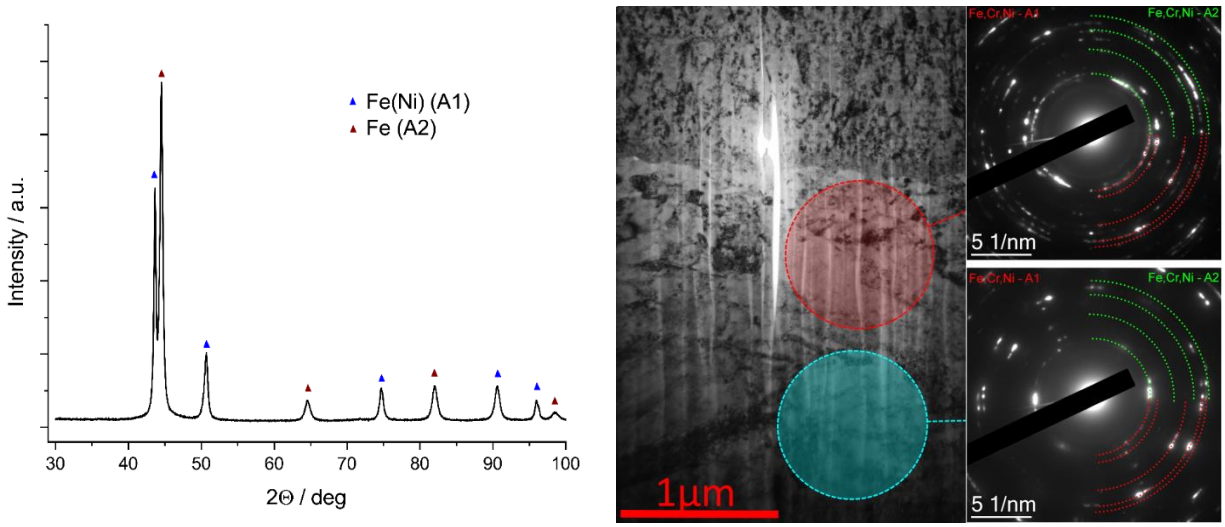


Рисунок 2.14 – Характер интерфейса покрытия с адгезионным субслоем Zr (a) и субстрата (b), анализ элементного состава в области интерфейса (c-f)



(a) (b)

Рисунок 2.15 – Фазовый анализ (XRD) образца из стали AISI 321 без покрытия (a) и дифракция электронов (SAED) в выбранной области (b)

2.2.2 Исследование механических свойств покрытий

В табл. 2.2 представлены основные характеристики покрытий. С точки зрения состава, при осаждении с использованием двух катодов одноэлементного состава (Zr и Ti) и двухкомпонентного покрытия Zr-Nb (50:50) формируются покрытия, состав которых близок эквивалентному (50:50), но в случае с катодом Zr-Hf, при том, что в составе катода соотношение элементов составляет 50:50, в составе покрытия наблюдается доминирование циркония при существенно меньшем содержании гафния. Это может быть связано с существенно большим атомным весом гафния по сравнению с цирконием (178,49 и 91,224 г/моль, соответственно). Атому гафния требуется существенно больше энергии для достижения поверхности субстрата, поэтому часть их оседает на стенках камеры и оснастке, в то время как более легкие атомы циркония достигают субстрата в большем количестве. Аналогичный процесс имеет место для покрытия с адгезионным субслоем Zr,Nb,Hf, при осаждении которого использовались катоды Zr-Hf (50:50) и Zr-Nb (50:50).

Наибольшую твердость имеет покрытие с адгезионным субслоем Zr,Hf, а наименьшую –Zr,Nb. Наилучшую прочность адгезии с субстратом (величина полного разрушения покрытия, L_{C2}) показало покрытие с адгезионным субслоем Zr,Nb, достаточно высокое значение L_{C2} показало покрытие с адгезионным субслоем Zr, остальные покрытия показали достаточно низкую прочность адгезии с субстратом. Стоит отметить, что такая, достаточно невысокая, прочность адгезии (измеренная методом скретч-теста) связана как с большой разницей в показателях твердости покрытия и субстрата, так и использовании «реалистичного» субстрата (без специальной обработки поверхности, например, полировки). Такие свойства субстрата были связаны с необходимости обеспечить условия эксплуатации реальных изделий в среде морской воды.

Таблица 2.2 – Основные характеристики изучаемых покрытий

Состав адгезионного субслоя	Содержание элемента, ат.%				Твердость	Прочность адгезии с субстратом, L_{C2} (Н)
	Zr	Nb	Hf	Ti		
Zr,Nb	50,5	49,5	–	–	HV 2336 ± 115	15
Zr	100	–	–	–	HV 2993 ± 145	12
Zr,Hf	76,12	–	23,88	–	HV 3350 ± 120	7
Zr,Ti	46,58	–	–	53,42	HV 2727 ± 86	6
Zr,Nb,Hf	72,07	24,87	3,05	–	HV 2860 ± 95	6

Проводившиеся ранее исследования стальных образцов с исследуемыми покрытиями показали, что наилучшую износостойкость при тесте шарик-диск обеспечило покрытие с адгезионным субслоем Zr,Hf (износ в 1,5 раза ниже по сравнению с образцом без покрытия). Данное покрытие обеспечило также наибольшее снижение коэффициента трения.

2.2.3 Исследование коррозионного поведения образцов с нитридными покрытиями

Поляризационные исследования коррозионного поведения нитридных покрытий на поверхности стали AISI 321 были выполнены методом снятия анодной и катодной поляризационной кривых для образцов из стали AISI 321 с различными нитридными слоистыми покрытиями в 3 % NaCl при 25 °C (рис. 2.16). Общий вид анодной кривой непокрытого образца из стали AISI 321 в 3 % NaCl при 25 °C указывает на возможность самопассивации данной стали в кислородсодержащей среде. Анодная кривая для стали AISI 321 в 3 % NaCl имеет области растворения от –0,77 до –0,29 В и область пассивации (–0,29…0,00 В). При дальнейшем росте потенциала на анодной кривой (см. рис. 2.16) наблюдается резкое увеличение плотности тока, что характерно для процессов выделения кислорода и растворения субстрата.

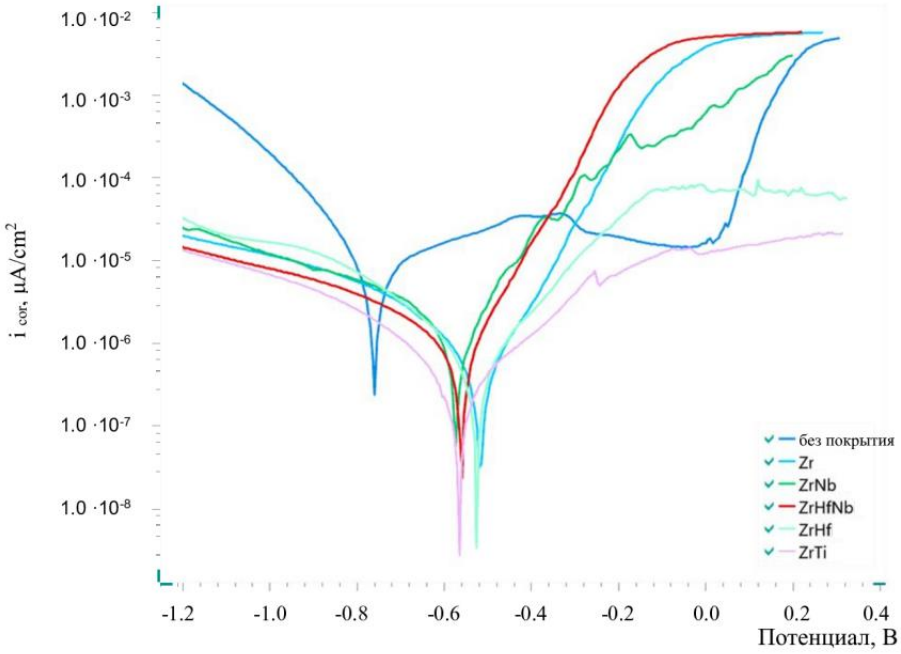


Рисунок 2.16 – Суперпозиция потенциодинамических кривых образцов из стали AISI 321 с различными нитридными покрытиями в 3 % водном растворе NaCl при 25 °C (Vp = 1 мВ/с)

Нанесение покрытий с адгезионным субслоем Zr, Zr,Nb, Zr,Hf, Zr,Hf,Nb, Zr,Ti и общей толщиной порядка 3 мкм на поверхность стали AISI 321 смещает потенциал коррозии на 0,20-0,25 В в более электроположительную область (см. рис. 2.16). Это указывает на активное взаимодействие покрытий с коррозионной средой и формирование на поверхности покрытий характерных для данного процессе оксонитридных слоев с повышенным электрическим сопротивлением. Более того, область пассивации, характерная для непокрытой стали AISI 321, исчезает на всех анодных поляризационных кривых для образцов из стали AISI 321 с покрытиями, что также указывает на блокировку процесса коррозионного растворения стали AISI 321.

Учитывая наблюдаемые при потенциале коррозии в 3 % водном растворе NaCl при 25 °C минимальные токи коррозии как непокрытой стали AISI 321, так и стали AISI 321 с покрытиями в настоящем исследовании проведена оценка плотность тока коррозии в программном пакете Nova 2.0 методом экстраполяции тафелевский участков анодной и катодной поляризационной кривых (табл. 2.3) и методом определения поляризационного сопротивления в области потенциала коррозии (табл. 2.4).

Таблица 2.3 – Результаты расчета коррозионного процесса на образцах из стали AISI 321 с различными покрытиями в 3 % водном растворе NaCl при 25 °C в программе Nova 2.0 по методу определения поляризационного сопротивления в области потенциала коррозии в 3 % водном растворе NaCl при 25 °C

№	Состав адгезионного субслоя	E_{corr}, В	Метод поляризационного сопротивления		
			i_{corr}, μA/см^2	П, мкм/год	R_0, кΩ см^2
1	Без покрытия	–0,759	4,77	55,4	5,5
3	Zr	–0,516	0,34	3,9	77,8
4	Zr,Nb	–0,571	0,84	9,7	31,1
8	Zr,Hf	–0,523	0,34	3,9	76,9
9	Zr,Hf,Nb	–0,559	0,57	6,6	45,8
10	Zr,Ti	–0,563	0,17	2,0	154,4

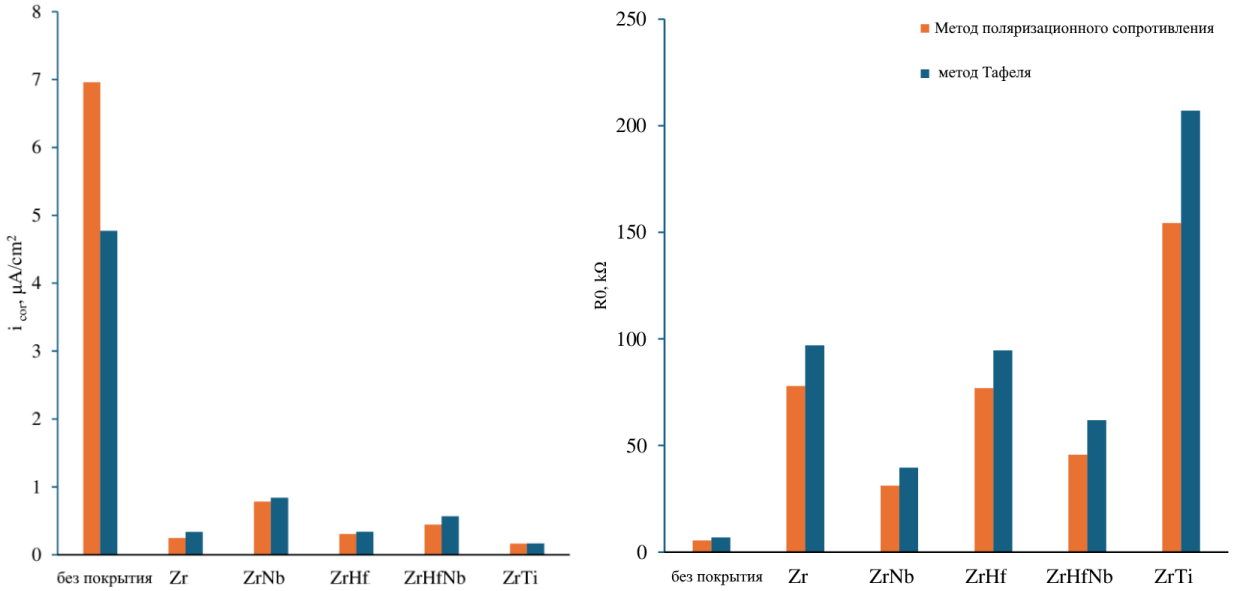
Таблица 2.4 – Результаты математического моделирования коррозионного процесса на образцах из стали AISI 321 с различными покрытиями в 3 % водном растворе NaCl при 25 °C, в программе Nova 2.0 методом экстраполяции тафелевский участков анодной и катодной поляризационной кривых

№	Состав адгезионного субслоя	E_{corr}, В	Метод экстраполяции тафелевских участков					
			i_{corr}, μА/см^2	П, μм/год	βc, В/дек.	βa, В/дек.	$E_{рас.кор}$, В	R_0, кΩ
1	Без покрытия	–0,759	6,96	80,8	0,15	0,45	–0,767	6,9
3	Zr	–0,516	0,25	2,9	0,11	0,11	–0,519	98,0
4	Zr,Nb	–0,571	0,78	9,1	0,19	0,11	–0,565	39,6
8	Zr,Hf	–0,523	0,31	3,6	0,15	0,12	–0,517	94,6
9	Zr,Hf,Nb	–0,559	0,45	5,2	0,16	0,10	–0,562	61,9
10	Zr,Ti	–0,563	0,16	1,9	0,15	0,16	–0,563	207,0

При этом следует отметить, что величины плотностей тока для стали AISI 321 с покрытиями, рассчитанные методом экстраполяции тафелевский участков анодной и катодной поляризационной кривых (см. табл. 2.3) несколько больше таких же величин плотностей тока, рассчитанных по методу определения поляризационного сопротивления в области потенциала коррозии (см. табл. 2.4) и находятся в пределах 0,17-0,84 мкА/см^2. Относительно малые значения плотностей токов коррозии указывают на более адекватное применение метода определения поляризационного сопротивления для нитридных покрытий для корректной оценки скорости коррозии, как это сообщалось в статьях.

Особый интерес представляет значения поляризационного сопротивления коррозионному процессу, которое для стали AISI 321 с покрытиями находится в пределах 31,1-154,4 кΩ см^2, что указывает на большую применимость формулы расчета поляризационного сопротивления нежели уравнения Тофеля.

В месте с этим сравнение значений плотностей тока и поляризационного сопротивления, полученных для процесса коррозии стали AISI 321 с покрытиями в 3 % водном растворе NaCl при 25 °C (рис. 2.17), указывает на расхождение 3-27 %, что в большей степени отражает общую погрешность электрохимических методов оценки коррозионной стойкости.



(a) (b)

Рисунок 2.17 – Сравнительные диаграммы для величин плотности токов коррозии (а) и поляризационного сопротивления (б) коррозионного процесса на образцах из стали AISI 321 с различными нитридными покрытиями в 3 % водном растворе NaCl при 25 °C по методу определения поляризационного сопротивления в области потенциала коррозии, рассчитанные методом экстраполяции тофелевских участков анодной и катодной поляризационной кривых

В связи с вышеизложенным для оценки коррозионной стойкости стали AISI 321 с покрытиями с различным составом адгезионного субслоя далее будем использовать данные, полученные по методу определения поляризационного сопротивления в области потенциала коррозии. Однако коррозионное поведение непокрытой стали AISI 321 в 3 % водном растворе

NaCl при 25 °C в большей мере характеризуется уравнением Тофеля с достаточно большой величиной тока коррозии 6,96 мкА/см^2.

Высокая коррозионная стойкость образцов из стали AISI 321 с покрытиями с адгезионным субслоем Zr,Ti, Zr, Zr,Hf в 3 % водном растворе NaCl при 25 °C характеризуется плотностями токов коррозии 0,17-0,34 мкА/см^2 и поляризационными сопротивлениями 76,9-154,4 кΩ см^2, что более чем на порядок превосходит поляризационное сопротивление непокрытой стали AISI 321 (6,9 кΩ см^2). Такое свойство покрытий с адгезионным субслоем Zr,Ti, Zr, Zr,Hf в первую очередь обусловлено наличием переходного слоя Zr, который блокирует распространение процесса коррозии вглубь покрытия из-за за образования оксидного слоя, состоящего из ZrO_2. Образцы с покрытием с адгезионным субслоем Zr,Ti продемонстрировала наименьшие токи коррозии, равные 0,17 мкА/см^2, что обусловлено более быстрым растворение TiN с образованием на поверхности труднорастворимого оксида титана нестехиометрического состава следующим образом:

$$2TiN + 2yH_2O \longrightarrow 2TiNxOy + (1 - x)\,N_2 + 4yH^+ + 4ye^- \qquad (2.1)$$

$$2TiN_xO_y + 2H_2O \longrightarrow 2Ti^{3+} + (y{+}1)\,O_2 + xN_2 + 4H^+ + 10e^- \qquad (2.2)$$

$$Ti^{3+} + xH_2O \longrightarrow TiO_x + 2xH^+ + (2x - 3)\,e^- \qquad (2.3)$$

Введение гафния в состав покрытия не привело к значительному изменению коррозионной стойкости, т.к. образующиеся в ходе коррозии оксиды ZrO_2 и HfO_2 имеют схожие химические свойства.

Введение в состав покрытия ниобия несколько увеличило значения плотностей коррозионных токов до 0,84 и 0,57 мкА/см^2, соответственно. Это обусловлено растворением NbN с образованием нестехиометрического состава сложных оксидов NbO_x с повышенной растворимостью в воде за счет кислотно-щелочного взаимодействия. При этом наблюдается частичное разрушение слоя из продуктов коррозии NbO_x и развитие коррозионного процесса внутри переходного слоя из Zr и Nb.

2.2.4 Анализ характера распределения элементов на поверхности образцов с покрытиями после коррозионного воздействия

Анализ карт распределения элементов на поверхности образцов с покрытием после коррозионных испытаний (рис. 2.18) показывает, некоторое различие в интенсивности кислорода. Так как все рассматриваемые покрытия включают Zr, данный элемент был выбран в качестве идентификатора наличия покрытия в исследуемой области поверхности образцов 25 × 25 мкм. Соответственно, содержание кислорода указывают преимущественно на окислительные процессы именно на поверхности покрытия. Можно видеть, что наибольшая интенсивность кислорода наблюдается на поверхности образцов с покрытиями с адгезионным субслоем Zr,Nb и Zr,Hf,Nb, то есть, покрытиями, содержащими ниобий. Данные результаты хорошо коррелируют с данными, полученными выше.

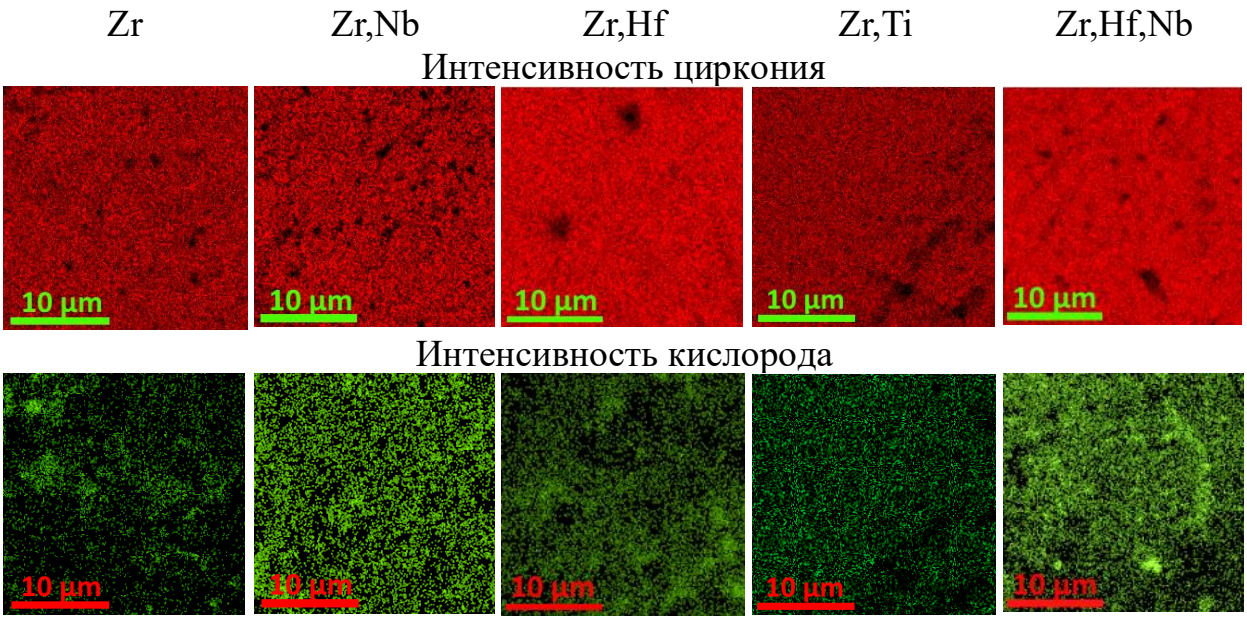
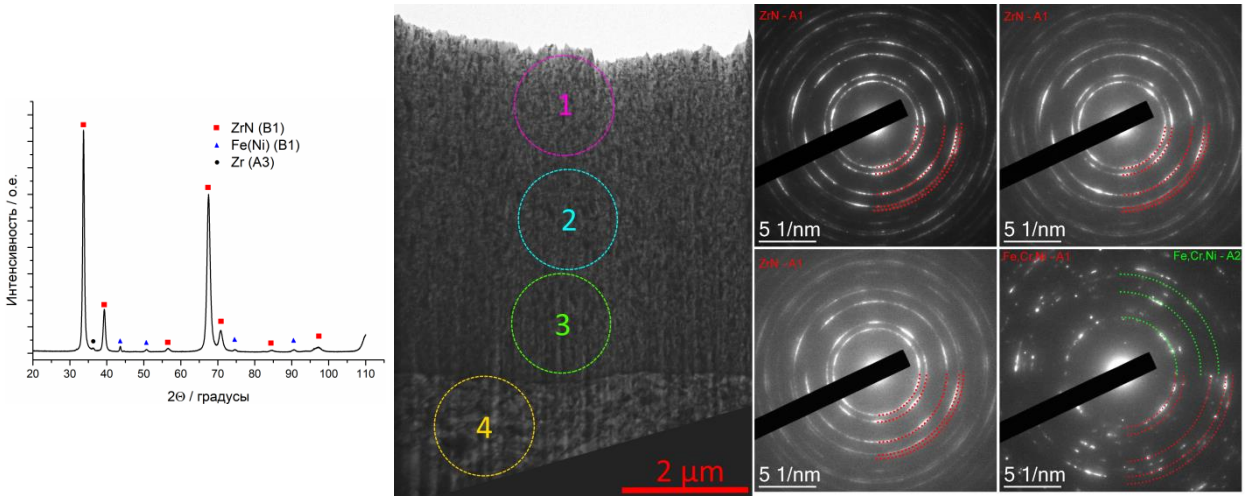


Рисунок 2.18 – Интенсивность распределения циркония и кислорода в локальных областях поверхности покрытий на образцах из стали AISI 321 после выдержки в течение 7 дней в 3 % водном растворе NaCl при 25 °C (эквивалентные области поверхности образцов 25 × 25 мкм)

2.2.5 Анализ структуры, фазового и элементного состава поверхностных слоев образцов с покрытиями

Покрытие с адгезионным субслоем Zr

Данные XRD показали, что в подложке более заметны по интенсивности пики от гцк фазы железа (A1) (рис. 2.19). По SAED видно, что структура ближе к краю подложки более дисперсная. Так же это видно и по изображениям. Количество фаз, судя по SAED, примерно одинаковое.

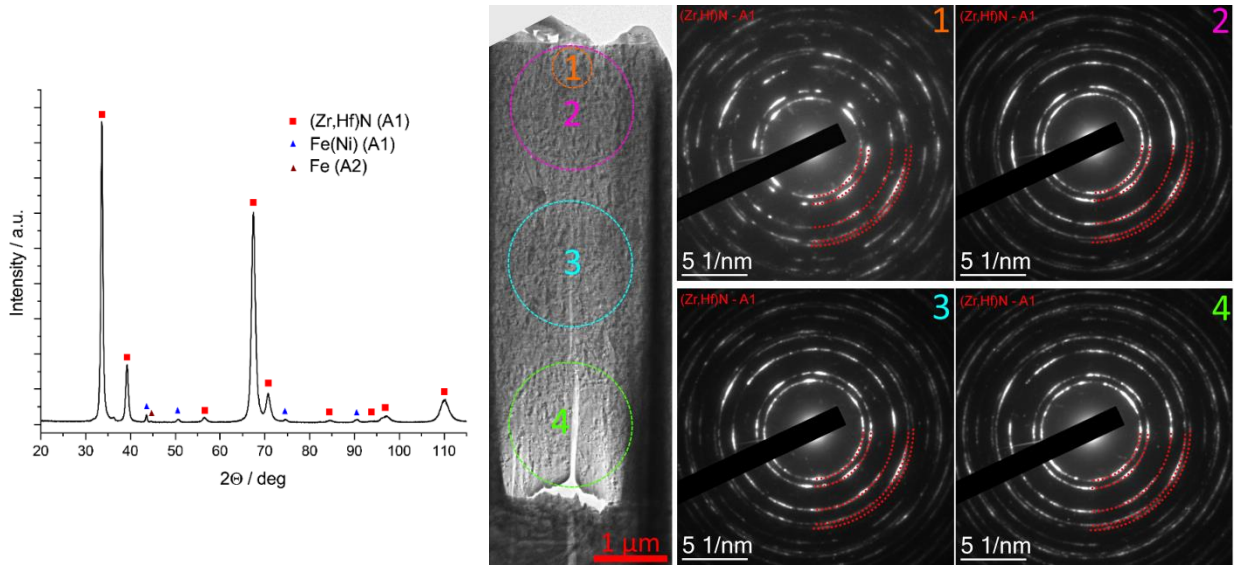


(a) (b)

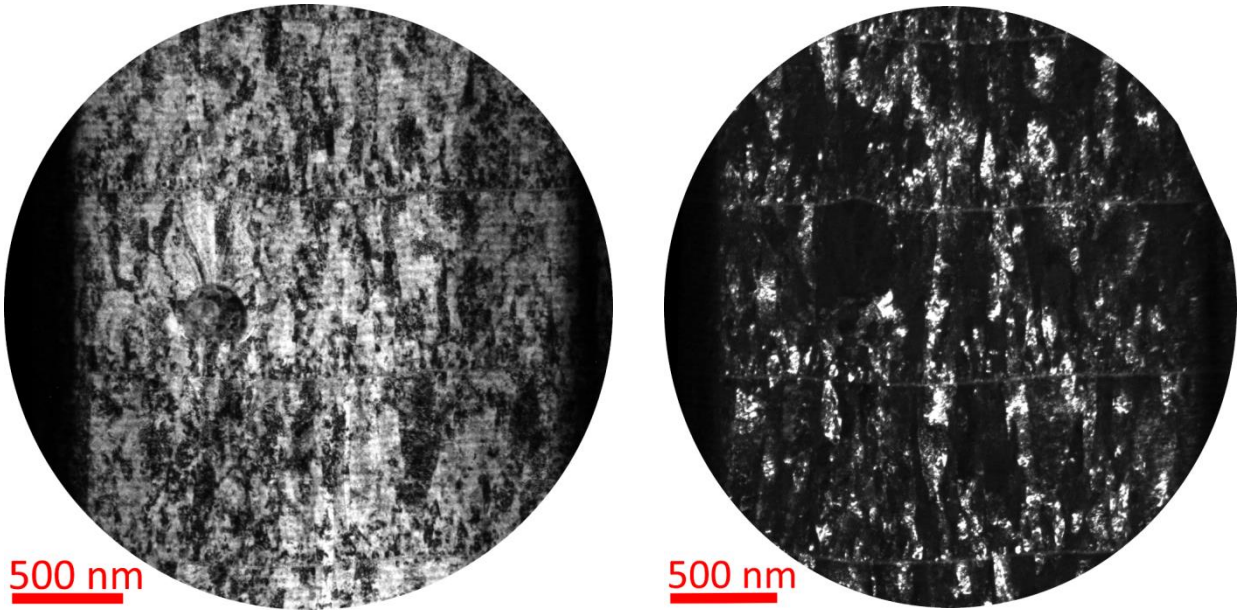
Рисунок 2.19 – Покрытие с адгезионным субслоем Zr: a – XRD; b – SAED

Покрытие с адгезионным субслоем Zr,Hf

Анализ данных XRD для образца с покрытием с адгезионным субслоем Zr,Hf показывает (рис. 2.20), что в подложке более заметны по интенсивности пики от гцк фазы железа (A1). По анализу SAED можно сделать такой же вывод, что A1 фазы больше. Дисперсность структуры, что видно и по изображениям, и по SAED, на поверхности образца существенно меньше, чем в объеме.



(a) (b)

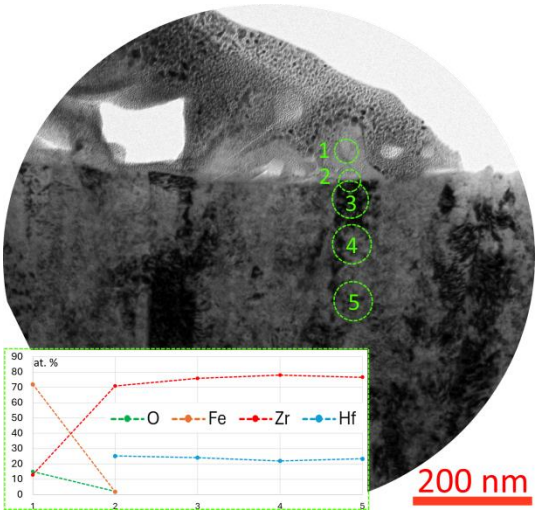


(c) (d)

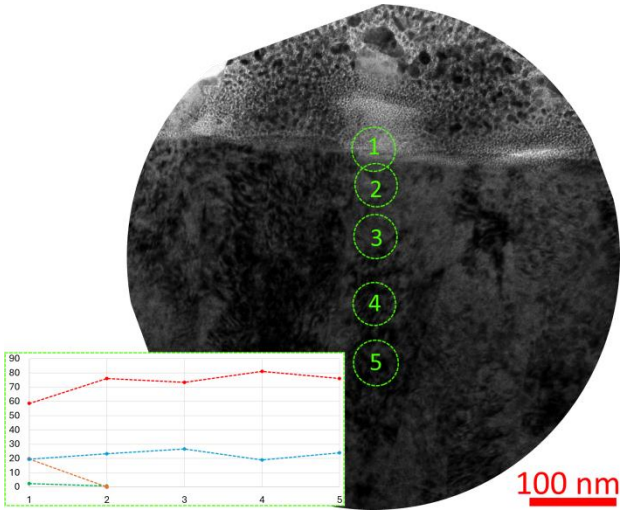
Рисунок 2.20 – Анализ фазового состава покрытия с адгезионным субслоем Zr,Hf: a – XRD; b – SAED; c,d – структура покрытия в светлопольном и темнопольном контрасте соотвественно

Исходя из данных EDX, ближе к поверхности субстрата наблюдается уменьшение содержания хрома (рис. 2.21). На поверхности покрытия заметно

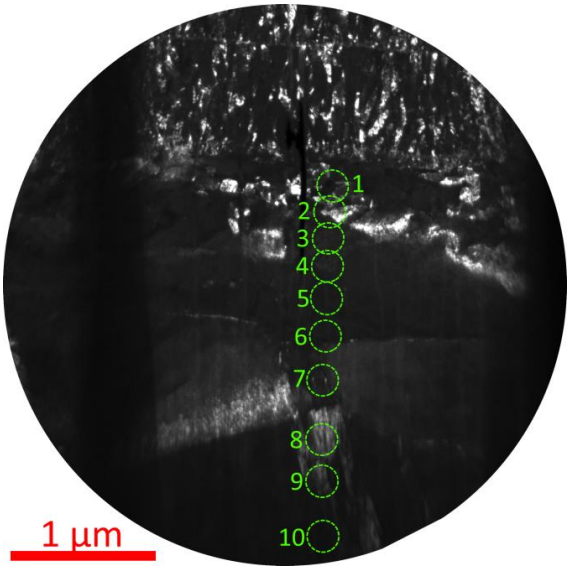
наличие частиц оксида железа (исходя из содержания кислорода и железа), при этом признаков существенного окисления покрытия в данном случае не наблюдается. В то же время в некоторых областях измерения (области 2 на рис. 2.21, a,b,c) присутствует как кислород, так и элементы покрытия, что может свидетельствовать о формировании оксидов и оксонитридов циркония и, возможно, гафния.

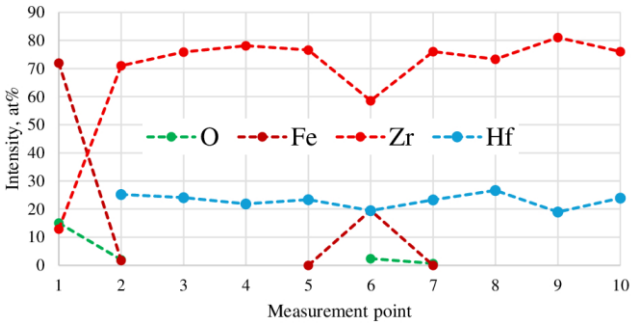


(a)



(b)



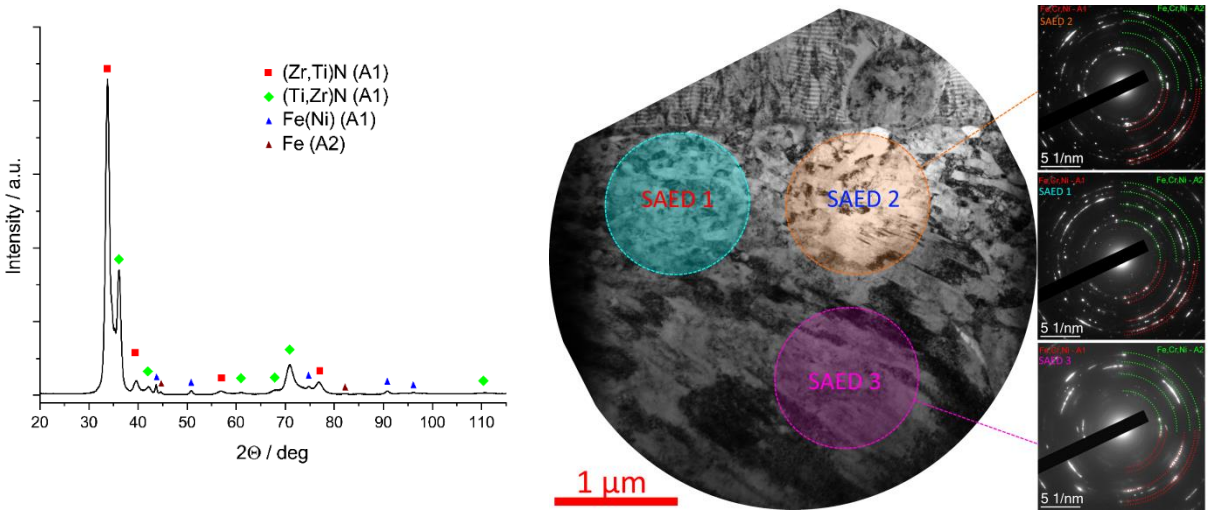


(c)

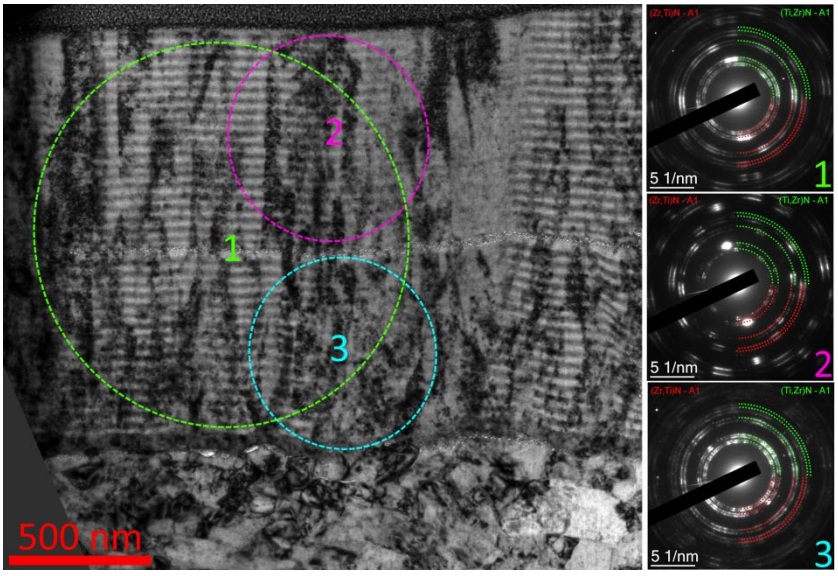
Рисунок 2.21 – Анализ элементного состава (EDX) внешних слоев покрытия с адгезионным субслоем Zr,Hf после коррозионного теста

Покрытие с адгезионным субслоем Ti,Zr

Данные XRD показывают, что в подложке более заметны пики от ГЦК фазы железа (A1) (рис. 2.22). Исходя из SAED видно, что структура ближе к краю подложки более дисперсная. На изображениях это даже более заметно. Количество ГЦК фазы железа (A1), судя по SAED, больше.



(a) (b)



(c)

Рисунок 2.22 – XRD (a) и SAED (b,c) анализ фазового состава субстрата (b) и покрытия с адгезионным субслоем Ti,Zr (c)

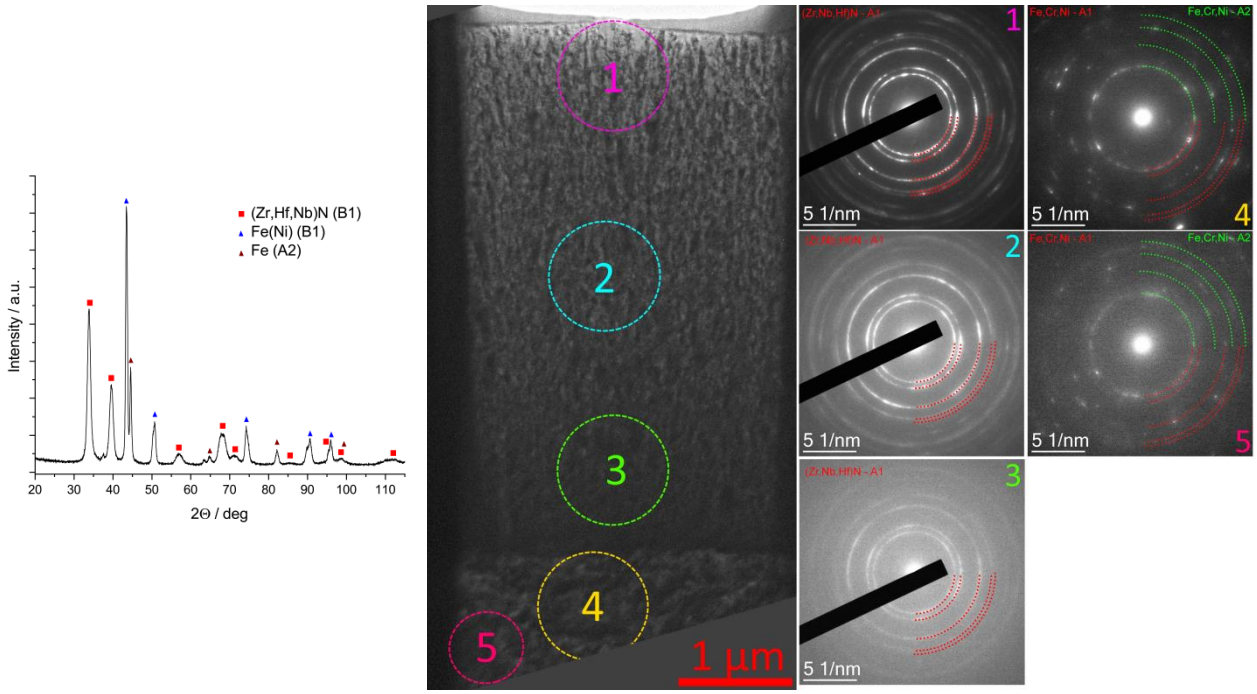
Покрытие с адгезионным субслоем Zr,Nb,Hf

Исходя из анализа данных XRD видно, что количество ГЦК фазы железа (A1) существенно больше, чем ОЦК фазы (рис. 2.23). Судя по интенсивности рефлексов на SAED, можно сделать следующие выводы по количественному соотношению: ближе к краю подложки фазы A2 больше, чем A1, но на большей глубине доминирует по количеству A1 фаза. Дисперсность структуры не изменяется в видимом диапазоне подложки, SAED это тоже подтверждают. Несмотря на признаки окисления поверхности покрытия, обнаруженные ранее при картировании, ПЭМ исследования не выявили оксидного слоя. Данный слой может быть слишком тонким или он мог разрушиться при изготовлении ламеллы.

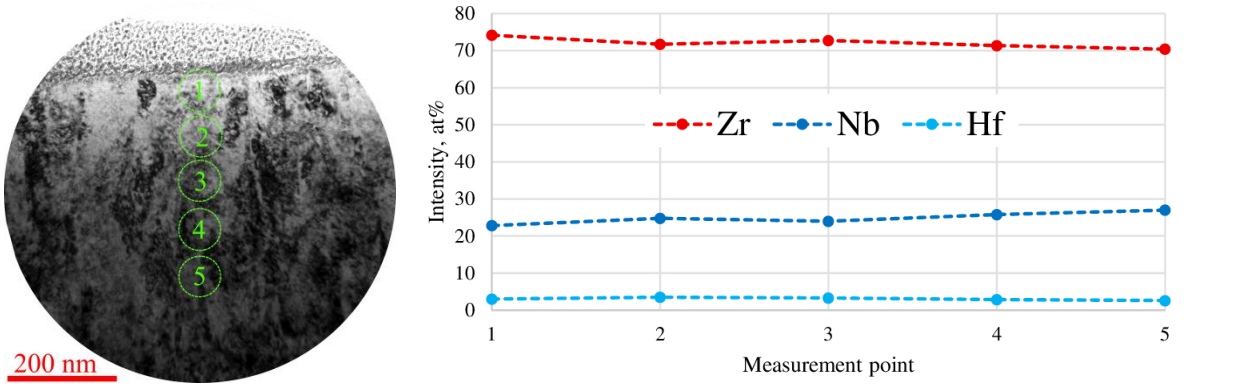
Покрытие с адгезионным субслоем Zr,Nb

Данные XRD показывают, что количество ГЦК фазы железа (A1) больше, чем ОЦК фазы (рис. 2.24). Судя по интенсивности рефлексов на SAED, можно сказать то же самое, что больше ГЦК A1 фазы ближе к поверхности. Дисперсность структуры изменяется к краю подложки.

Антикоррозионные свойства образцов с покрытиями в существенной степени связаны с прочностью адгезии между покрытием и субстратом. Рассмотрим дополнительно особенности интерфейса между стальным субстратом и покрытиями различного состава. Проводившиеся ранее исследования свойств покрытий, осажденных на стальной субстрат, показывает наличием переходной зоны между покрытием и подложкой, образованной в результате диффузии и воздействия высокоэнергетических ионов, обеспечивающего перемешиванию элементов в зоне интерфейса. При отслоении покрытия от субстрата в образовавшиеся полости может проникать агрессивная среда и начинаться активная коррозия субстрата. В свою очередь, прочность адгезионной связи между покрытием и субстратом в существенной степени обусловлена свойствами субстрата (зернистость, фазы, твердость, шероховатость поверхности). В частности, снижение шероховатости



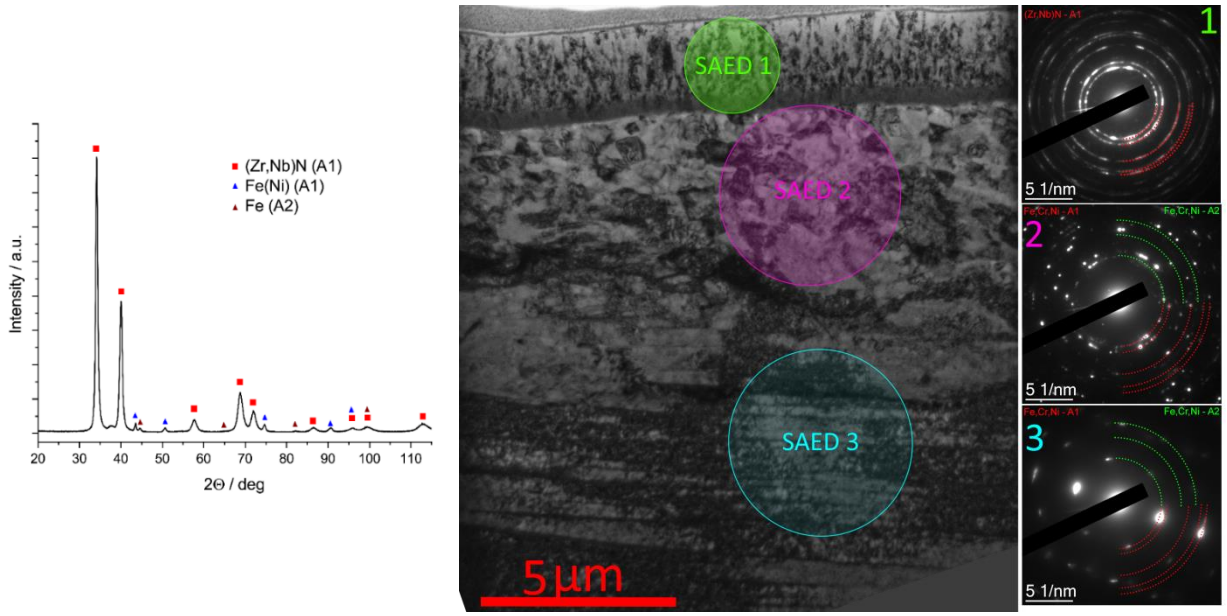
(a) (b)



(c) (d)

Рисунок 2.23 – Элементный и фазовый анализ покрытия с адгезионным субслоем Zr,Nb,Hf: a – XRD; b – SAED

поверхности субстрата нержавеющей стали ведет к повышению адгезии покрытия и повышению стойкости к коррозии в солевых средах. Градиент остаточных напряжений в области интерфейса покрытие-подложка и дефекты на поверхности подложки существенно влияют на эксплуатационные характеристики и характер разрушения покрытия. Скорость износа покрытия



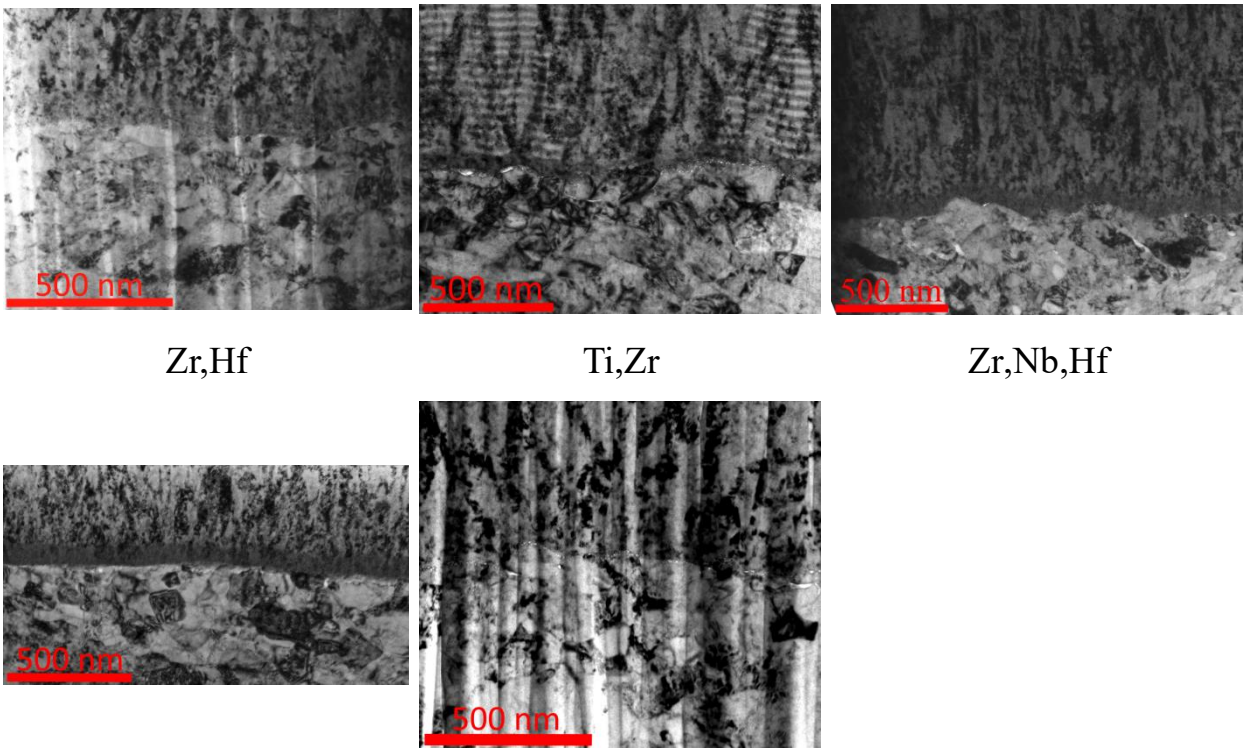
(a) (b)

Рисунок 2.24 – Элементный и фазовый анализ покрытия с адгезионным субслоем Zr,Nb: a – XRD; b – SAED

увеличилась до 72 % за счет увеличения шероховатости интерфейса. Модифицированные лазером интерфейсы значительно снижают размер зерен осажденных покрытий, ослабляют их кристаллографическую текстуру и снижают остаточные напряжения, что приводит не только к повышению адгезии, но и к росту стойкости к коррозии. Аналогичный эффект обеспечивает плазменное и плазменно-лазерное текстурирование субстрата перед осаждением покрытий. Прочность адгезии границе раздела покрытие-подложка зависит от таких факторов, как тип межатомных связей и как несущая способность подложки (твердость), а также – прочности внешних слоев субстрата. Наличие дефектов в покрытиях связывалось со значениями шероховатости подложки, при этом количество поверхностных дефектов является ключевым параметром, влияющим на скорость износа покрытия. При этом поверхностные дефекты покрытия являются очагами концентрации

напряжений, приводящими к преждевременному разрушению покрытия в процессе эксплуатации.

В рассматриваемых образцах наблюдается достаточно плотный интерфейс между покрытиями и субстратом, без признаков отслоений (рис. 2.25). При этом наибольшая стойкость к разрушению при скретч-тесте наблюдается у покрытия с адгезионным субслоем Zr,Nb, а покрытия с адгезионным субслоем Ti,Zr, Zr,Hf и Zr,Nb,Hf, наоборот, отличаются относительно низкой прочностью разрушения. В то же время покрытие с адгезионным субслоем Zr,Hf,Nb обеспечило наилучшую износостойкость и минимальный коэффициент трения при тесте шар-по-диску, что было установлено при ранее проведенных исследованиях. Таким образом, покрытие с адгезионным субслоем Ti,Zr, хотя и не обеспечивает наилучшую прочность адгезионной связи с субстратом, в наилучшей степени сопротивляется



Zr,Hf Ti,Zr Zr,Nb,Hf

Zr,Nb Zr

Рисунок 2.25 – Характер интерфейса между покрытием и субстратом у изучаемых образцов с различным составом адгезионного субслоя

коррозии. Можно предположить, что в рассматриваемом случае ключевое значение в коррозионной стойкости обусловлено беспористой структурой наносимых многослойных покрытий, в которых основную коррозионно-защитную роль играют плотные поверхностные пленки из оксидов и оксонитридов циркония. Добавление к Zr-ZrN нитрида Ti привело к выраженному уменьшению плотностей токов коррозии. Тогда как введение Nb вызвало увеличение скорости коррозии и уменьшение поляризационного сопротивления процессу коррозии, а Hf не оказал влияние на коррозионно-защитные свойства исследуемых нитридных покрытий. При том, что возможное присутствие поверхностного оксидного слоя можно наблюдать только у образца с покрытием с адгезионным субслоем Zr,Hf, он также присутствует у других образцов, исходя из данных картирования. В процессе дальнейших исследований предполагается увеличить время выдержки образцов в соляном растворе, а также повышение температуры проведения экспериментов с целью получения более выраженного оксидного слоя, позволяющего провести его более подробные исследования.

2.3 Выводы по 2 главе

С целью повышения износостойкости на субстрат нержавеющей стали AISI 321 осаждались покрытия с адгезионным субслоем Zr,Nb, Zr,Hf, Zr,Ti и Zr,Nb,Hf. Проведенные исследования показали, что:

1. Наилучшее сопротивление разрушению при скретч-тесте показали образцы с адгезионным субслоем Zr,Nb (L_{C2} = 15 Н) и Zr (L_{C2} = 12 Н).

2. Наилучшую износостойкость первые 16 000 секунд показал образ с адгезионным субслоем Zr,Nb, однако в итоге износ данного образца заметно активизировался и после 20 000 секунд испытаний наименьшая степень износа наблюдалась у образца с адгезионным субслоем Zr,Nb,Hf. Данное покрытие обеспечило снижение интенсивности изнашивания в 1,5 раза по сравнению с

образцом без покрытия. Покрытие с адгезионным субслоем Zr,Nb,Hf обеспечило также низкую степень износа индентора.

3. Исследование слоя интерфейса между покрытием и субстратом показало сложное строение данного слоя, активную интердиффузию элементов покрытия и субстрата. В слое интерфейса может формироваться «пенообразная» структура с возможными полостями («пузырьками») размерами от 10 до 40 нм. Характер данной структуры требует дополнительного изучения.

4. Несмотря на присутствие явно выраженного «пеновидного» слоя и наличие возможных нанополостей в данном слое, покрытие с адгезионным субслоем Zr,Nb показало лучшую стойкость к разрушению при скретч-тесте и высокую износостойкость в тесте «шар на диске». Таким образом, наличие «пеновидного» слоя и нанополостей между покрытием и субстратом, а также твердость покрытия не всегда определяют стойкость к разрушению при скретч-тесте и износостойкость. Износостойкость покрытия определяется сочетанием различных факторов.

5. Таким образом, покрытие с адгезионным субслоем Zr,Nb,Hf (72,07 ат.% Zr, 24,87 ат.% Nb и 3,05 ат.% Hf) обеспечило лучшую износостойкость в сочетании с низким коэффициентом трения.

6. Наиболее активно в состав покрытия из субстрата диффундирует железо (на глубину до 500 нм), ванадий диффундирует из покрытия в субстрат на аналогичную глубину. Диффузия других элементов покрытия (Zr и Nb) в субстрат практически отсутствует.

7. Наилучшую прочность адгезии с субстратом (величина полного разрушения покрытия, L_{C2}) показало покрытие с адгезионным субслоем Zr,Nb, достаточно высокое значение L_{C2} показало покрытие с адгезионным субслоем Zr, остальные покрытия показали достаточно низкую прочность адгезии с субстратом.

8. Применение покрытий ZrN с различными адгезионными субслоями на субстрате стали AISI 321 позволило уменьшить плотности токов коррозии в 3 % водном растворе NaCl при 25°C более чем 10 раз с 6,96 до 0,17 мкА/см^2.

9. Добавление к ZrN нитрида Ti привело к выраженному уменьшению плотностей токов коррозии. Тогда как введение Nb вызвало увеличение скорости коррозии и уменьшение поляризационного сопротивления процессу коррозии, а Hf не оказал влияние на коррозионно-защитные свойства исследуемых нитридных покрытий.

10. При том, что покрытие с адгезионным субслоем Zr,Hf,Nb обеспечило наилучшую износостойкость и минимальный коэффициент трения при тесте шар-по-диску, что было установлено при ранее проведенных исследованиях, данное покрытие не является предпочтительным для защиты от коррозии. С точки зрения коррозионной стойкости наилучшие результаты обеспечили покрытия с адгезионным субслоем Zr,Ti, Zr, Zr,Hf. Таким образом, с точки зрения одновременно хорошей стойкости к коррозии в сочетании с высокой износостойкостью может быть рекомендовано покрытие с адгезионным субслоем Zr,Hf. В случае отсутствия заметного механического изнашивания для защиты от коррозии в растворах NaCl (например, морская вода или физиологический раствор) наилучшим образом применимо покрытие с адгезионным субслоем Zr,Ti.

11. Покрытие Zr-ZrN имеет простой двухкомпонентный состав и не включает в свой состав таких достаточно редких и дорогостоящих элементов, как Nb и Hf. При этом данное покрытие показало одновременно хорошее сопротивление изнашиванию и коррозии. Таким образом данное покрытие было выбрано в качестве основы для проведения дальнейших экспериментов.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ С ЧЕРЕДОВАНИЕМ СЛОЕВ ИЗ МАТЕРИАЛОВ С БОЛЬШИМ (МЕДЬ) И МЕНЬШИМ (ЦИРКОНИЙ) ЭЛЕКТРОДНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

3.1 Концепция коррозионностойкого покрытия с чередованием слоев из материалов с большим и меньшим электродным потенциалом

Научная идея данной части исследований состоит в разработке методики комплексной поверхностной модификации изделий из нержавеющих сталей путем предварительной подготовки поверхности субстрата воздействием плазмы тлеющего разряда с реализацией эффекта полого катода и последующего физического осаждения из газовой фазы многослойного покрытия состоящего из коррозионностойкого подслоя из металлов (медь, никель или хром) с более электроположительным потенциалом, чем коррозионным потенциал основы, адгезионно-переходного металлического подслоя (цирконий) и износостойкого наноструктурированного слоя на основе нитрида циркония, обладающего высокой твердостью и износостойкостью в сочетании с высокой стойкостью к коррозии (рис. 3.1).

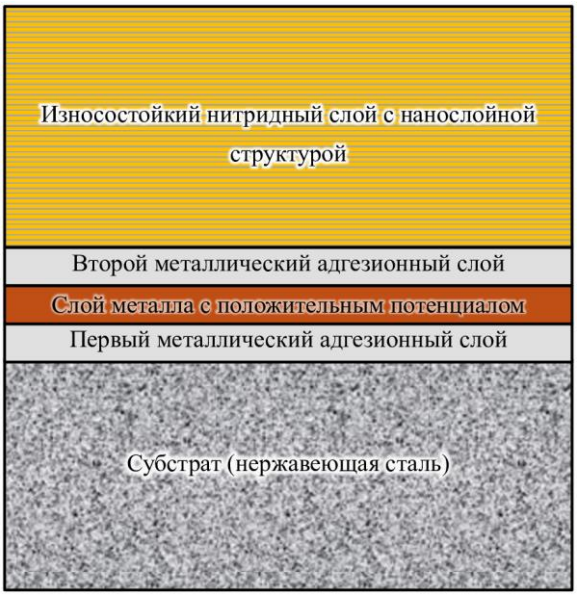


Рисунок 3.1 – Концепция коррозионностойкого покрытия с чередованием слоев из материалов с большим и меньшим электродным потенциалом

Износостойкий слой, контактирующий с агрессивными средами, состоит из сложных нитридов циркония, ниобия, гафния или тантала и обладает высокой износостойкостью и коррозионной стойкостью. Адгезионно-переходной слой обеспечивает постепенный переход к коррозионностойкому подслою, определяя высокую адгезию износостойкого слоя. Увеличение адгезионной прочности также обеспечивается предварительной плазменной обработкой, формирующей на его поверхности необходимые параметры микро- и наношероховатости, волнистости, а также для уменьшения остаточных напряжений в области перехода «нитрид – металлическая фаза». Коррозионностойкий слой из меди, никеля или хрома с более электроположительным потенциалом (табл. 3.1), чем коррозионный потенциал стальной основы (или подслоя), что обеспечивает сохранение пассивного состояния для нержавеющей стали (или подслоя) в случае нарушения целостности верхних слоев, что предотвращает коррозионные процессы, характерные для непокрытых нержавеющих сталей в агрессивных средах.

Таблица 3.1 – Электродный потенциал исследуемых металлов

Металл	Cu	Cr	Ni	Zr	Ti	Hf	Nb	Fe
Электродный потенциал	0,159	−0,407	−0,257	−1,45	−1,37	−1,724	−1,099	−0,44

Таким образом, поверхностная модификация изделий из нержавеющих сталей и титановых сплавов предусматривает определенный подход как к выбору структуры, так и к выбору состава многослойного покрытия, состоящего из коррозионно-защитного гальванического подслоя из меди, никеля или хрома и износостойких слоев на основе нитридов переходных металлов. При этом контактирующий с агрессивными средами износостойкий слой из сложных нитридов переходных металлов обладает высокой

химической и коррозионной стойкостью, что затрудняет проникновению коррозионных процессов вглубь покрытия. Коррозионно-защитный слой имеет более электроположительный потенциал, чем коррозионный потенциал основы, что обуславливает сохранение пассивного состояния субстрата и подавление процессов коррозии даже в случае частичного разрушения нанесенного многослойного покрытия (или формирования в нем сквозных трещин – каналов для коррозионной среды). Для улучшения комплекса защитных свойств разрабатываемого покрытия важно учитывать не только химическую природу и структуру субстрата и покрытия, но и в целом систему основа – защитное многослойное покрытие – среда. Поэтому формирование понимания и создание комплексной поверхностной модификации нитридными и гальваническими покрытиями нержавеющих сталей и титановых сплавов.

Блок-схема плана проведения экспериментов по исследованию влияния состава адгезионного субслоя с чередованием слоев металлов с более и менее отрицательным электродным потенциалом представлена на рис. 3.2.

В настоящей Главе исследуются покрытия с адгезионным субслоем, включающим слой меди. Покрытия с адгезионным субслоем, включающим слои никеля и хрома, будут исследованы в Главе 4.

3.2 Особенности использования медного катода в вакуумно-дуговых испарителях и выбор режима осаждения медного слоя

Эрозионные характеристики меди в вакуумном дуговом разряде представлены ниже:

1. Напряжение горения «свободного» (без внешнего магнитного поля) дугового разряда –20,5 В.

2. Величина «критического» тока (минимального тока погасания разряда) Iкр – 160-170 А.

3. Коэффициент эрозии m – 0,9 $x10^{-4}$ г/Кл.

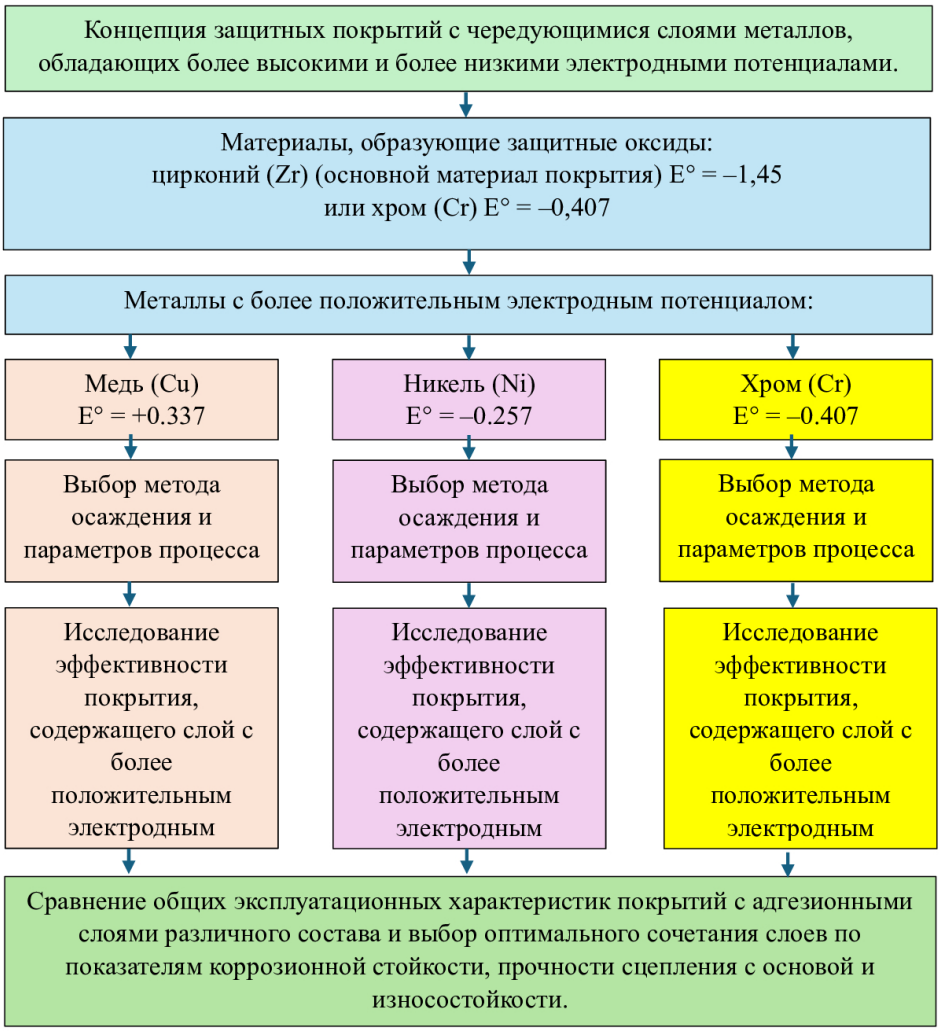


Рисунок 3.2 – Блок-схема плана проведения экспериментов по исследованию влияния состава адгезионного субслоя с чередованием слоев металлов с более и менее отрицательным электродным потенциалом

Скорость испарения меди: M = I × m – например: если ток дуги равен 80 А, то скорость испарения меди M = 80 × 0,9 × 0,0001 = 0,0072 г/с.

4. Отношение полного ионного тока к величине тока дуги 5,1 %.

На рис. 3.3 представлен вид катодного узла с медным катодом, подверженным эрозии в процессе испарения. В процессе испарения меди в стандартном испарителе формируется поток плазмы в форме «блуждающего» жгута, характеризующегося хаотичным изменение направления потока (рис. 3.4). В таких условиях невозможно обеспечить осаждения упорядоченного слоя меди унифицированной толщины.



Рисунок 3.3 – Вид поверхности медного катода после осаждения покрытия

Такой видимый эффект характерен для неподвижных или очень малоподвижных одиночных неделящихся катодных пятен. Подобный характер движения катодных пятен присущ материалам катодов с очень высокой теплопроводностью в отсутствии внешних магнитных полей. В меньшей степени скорость перемещения катодного пятна зависит от величины температуры плавления и теплоты плавления материала катода. Кроме того, скорость перемещения зависит от наличия и величины магнитного поля у поверхности катода, более точно – его тангенциальной составляющей.

Вакуумные дуговые устройства, в которых реализуется режимы с неподвижным или малоподвижными катодными пятнами на поверхности катодов, изготовленных из определенных материалов (например, медь), создают проблемы для нанесения покрытий. Такое поведение катодных пятен предопределяет сильный нагрев локальной области катода и увеличение объема перегретого расплава этой области, что приводит к резкому увеличению выхода в плазменный поток микрочастиц материала катода, снижающих качество наносимых покрытий.

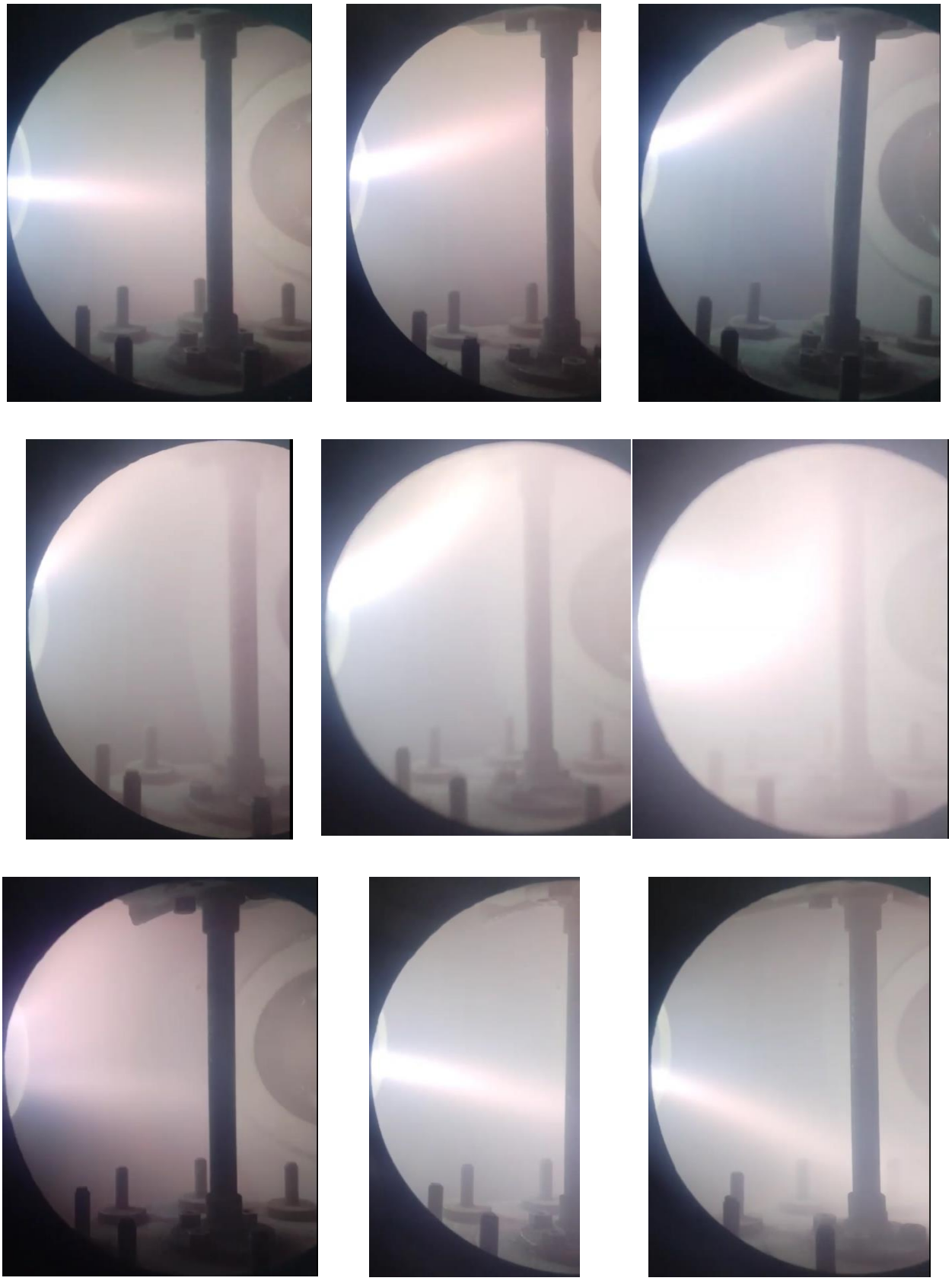


Рисунок 3.4 – Характер отклонения пучка плазмы в вакуумной камере при испарении медного катода

Малоподвижное катодное пятно в течение продолжительного времени является точечным источником испаряемого материала катода, что определяет относительно небольшую зону нанесения покрытий с приемлемой по толщине равномерностью, а стохастический скачкообразный характер перемещения пятна не позволяет получать стабильные покрытия с удовлетворительной повторяемостью равномерности их толщины.

При значительном увеличении упорядоченной скорости движения пятна по всей поверхности катода указанные недостатки удается устранять, поскольку в этом случае источник является не точечным, а имеет конечный геометрический размер (диаметр катода).

Эффективным способом достижения упорядоченного движения катодного пятна является наложение внешнего магнитного поля, имеющего тангенциальную к поверхности катода составляющую. При применении медных катодов для достижения приемлемых скоростей движения катодного пятна тангенциальная составляющая внешнего поля должна иметь значения индукции не менее 0,010-0,015 Тл. Однако при таких значениях тангенциального поля существенно возрастает величина отрицательного прикатодного потенциала, в результате чего происходит не только к снижению энергии генерируемых ионов металла катода, но и возникает препятствие выходу низкоэнергетичных ионов в плазменный поток, что в итоге приводит к снижению скорости нанесения покрытий.

В данной работе для нанесения покрытий меди и других металлов использовались испарители с диаметром катодов 80 мм, в конструкции которых заложены пути преодоления указанных проблем. Стабилизация на поверхности катода и управление движением катодных пятен в этих устройствах осуществляется за счет внешнего периодически изменяемого во времени, как по величине, так и по направлению, магнитного поля. Стабилизация также связана с изменяемой топографией магнитных силовых линий, пересекающих поверхность катода (углом пересечения). За счет

изменяемой во времени топографии неоднородного осевого магнитного поля катодные пятна осуществляют упорядоченное движение по спиральным траекториям от центра катода к периферии и обратно.

В качестве субстрата использовалась сталь AISI 304 широко применяемая на химических и пищевых предприятиях. Из неё делают оборудование для производства, хранения и транспортировки различных пищевых и непищевых продуктов, а также химических реактивов, из стали AISI 304 изготавливают кухонные и столовые принадлежности, трубы различного назначения, металлоконструкции в архитектуре.

3.3 Выбор режимов осаждения медного слоя. Влияние величины тока дуги медного катода на толщину медного слоя при 30 минутах осаждения

Было исследовано влияние параметров процесса осаждения (величин тока дуги медного катода и напряжения смещения на субстрате) на скорость осаждения медного слоя. С этой целью была измерена толщина медного слоя после 30 минут осаждения при различных параметрах. При формировании медного слоя использовались представленные выше дуговые испарители с пульсирующим магнитным полем CAA-PVD, обеспечивающие стабильность потока медной плазмы в камере.

В данной работе проводились исследования поведения образцов с покрытиями и без покрытия в коррозионной среде (3% NaCl) путем погружения образцов Steel AISI 304 и выдержке в течение 14 суток при 25 ºС. После выдержки в течении 14 дней в 3 % растворе NaCl полученные после коррозии растворы анализировали на содержание ионов железа методом вольт амперометрического титрования. Вольт амперометрический анализ проводили после окисления всех ионов железа 3 % раствором пероксида водорода путем каталитического восстановления комплексов Fe (III) с триэтаноламином (ТЭА) на висмутовом электроде в трехэлектродной ячейке согласно методике Metrohm. Измерения проводили с использованием потенциостата IPC-Pro MF.

В качестве индикаторного электрода использован точечный висмутовый электрод. Электрод сравнения – хлоридсеребряный в 3 М KCl. Вспомогательный электрод – точечный платиновый. Рабочий раствор: 1 М NaOH + 0,1 М ТЭА + 0,04 М $KBrO_3$.

Волна каталитического восстановления комплексов Fe (III) отмечается на вольтамперограмме при катодной развертке в области потенциалов от –0,9 до –1,0 В. Высота волны использовалась в качестве аналитического сигнала. Определение проводилось методом добавок. В ячейку помещали 10 мл дистиллированной воды и 1 мл рабочего раствора и перемешивали. Затем в ячейку добавлялось 0,2 мл стандартного раствора железа с содержанием 1 мг/л и регистрировались вольтамперограммы по той же программе. Затем в ячейку добавлялось от 0,1 до 1,0 мл анализируемого раствора с железом и опять снимались вольтамперограммы. В процессе измерений регистрировалось четкое увеличение катодной волны восстановления железа в области потенциалов от –0,9 до –1,0 В. Для повышения точности измерений проводились измерения не с одной, а с двумя добавками. Кроме того, для каждого анализируемого раствора измерения повторялись минимум 3 раза. Для корректного выделения высоты волны проводилась аппроксимация серии вольтампреограмм полученных в методе добавок на основе уравнений, учитывающих фоновый ток восстановления водорода и кислорода, а также уравнения волны в виде классического уравнения полярографической волны Гейровского–Ильковича.

Полученные значения концентраций железа использовали для расчета скорости коррозии *Km (г/м²×ч)* по формуле:

$$Km = \Delta m / (S \times t), \quad (3.1)$$

где Δm – потеря массы образца (г); S – площадь поверхности образца (м²); t – время испытания (ч).

Для расчета глубинного показателя П *(мм/год)* использовали формулу:

$$\prod = 8{,}76 \times v / \rho, \quad (3.2)$$

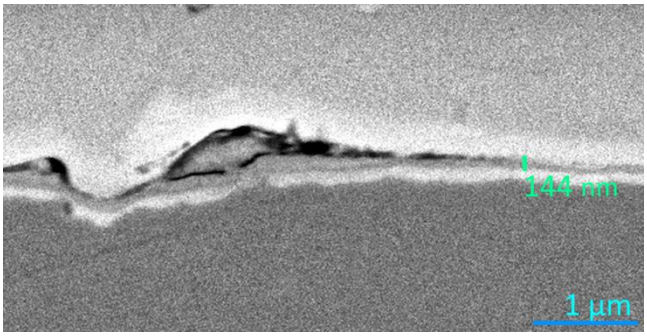
где 8,76 – коэффициент пересчета (число часов в году, деленное на 1000), v – скорость (г/м²×ч), ρ – плотность металла (г/см³).

Плотность тока коррозии i (А/м²) определяли по формуле:

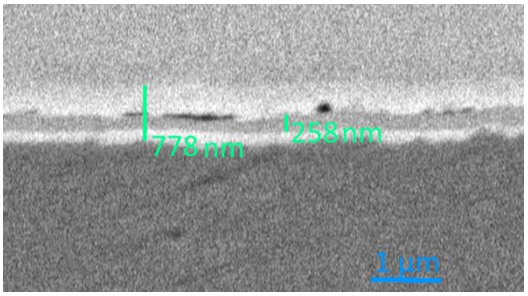
$$i = Km / Z, \quad (3.3)$$

где Z = n·M/F (г/Кл) – электрохимический эквивалент металла; n – число электронов; M – молекулярная масса (г/моль); F – постоянная Фарадея (F = 96485,338 Кл/моль).

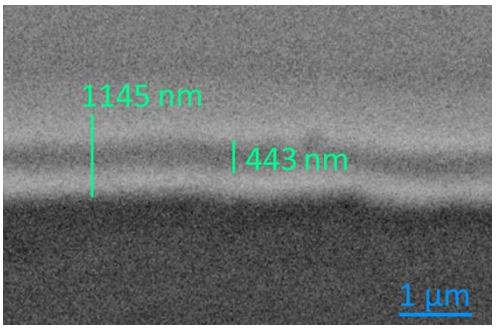
При том, что применение испарителей с пульсирующим магнитным полем позволило решить проблему со стабильностью плазменного пучка при осаждении меди, скорость такого осаждения была достаточно низкой по сравнению с другими металлами (например, цирконием или хромом). С целью обеспечения наибольшей скорости осаждения была проведена серия экспериментов с различными величинами ключевых параметров процесса (ток дуги медного катода I_{cat} и напряжение смещения на субстрате U_{sub}). Осаждалось покрытие Zr-Cu-Zr, при этом параметры осаждения слоев циркония не изменялись для всех образцов, менялись только параметры осаждения слоя меди. После проведения экспериментов были изготовлены поперечные шлифы и определена толщина медного слоя для каждого из образцов (рис. 3.5). Кроме очевидного изменения толщины медного слоя, меняется также характер интерфейса между слоями покрытия. При I_{cat} = 65 А наблюдается существенное отслоение второго слоя Zr от слоя Cu, при этом не наблюдается отслоение слоя Cu от первого слоя Zr. Данная особенность может быть связана с тем, что при меньшем токе дуги снижается температура поверхности образца с осаждаемым покрытием. При I_{cat} = 75 А существенного межслойного расслоения не наблюдается, однако заметные продольные полости между слоями Cu и Zr. При I_{cat} = 85 А и 95 А расслоение между слоями Cu и Zr не наблюдается, сами межслойные границы выглядят более диффузными.



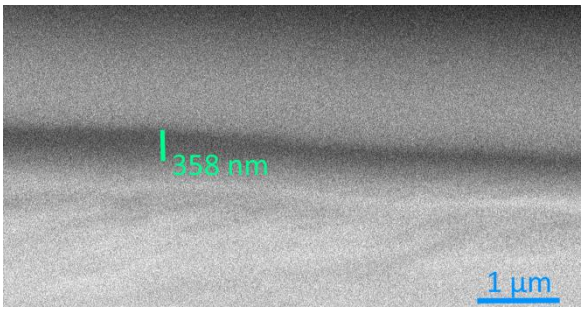
Ток дуги I_{cat} = 65 А



Ток дуги I_{cat} = 75 А



Ток дуги I_{cat} = 85 А



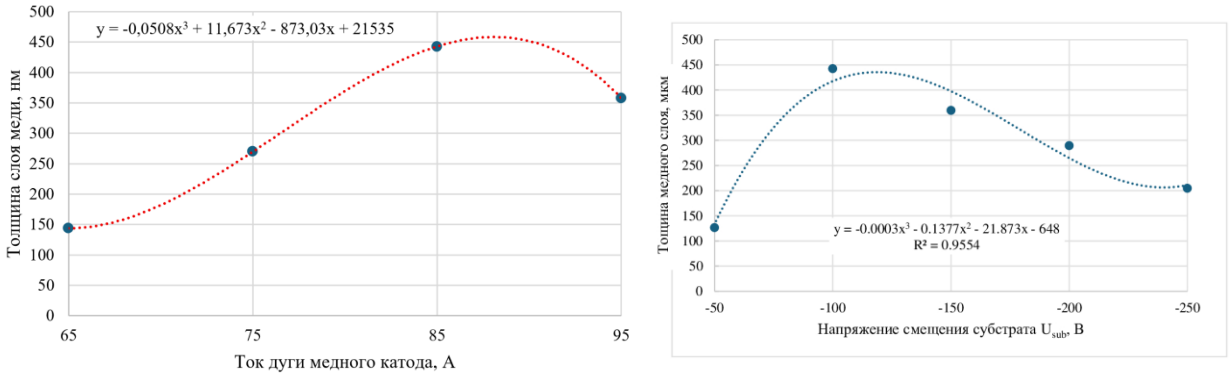
Ток дуги I_{cat} = 95 А

Рисунок 3.5 – Исследование толщины медного слоя при различных параметрах процесса осаждения (СЭМ)

По результатам измерения были построены графики зависимости толщины медного слоя от величин тока дуги медного катода I_{cat} и напряжения смещения на субстрате U_{sub} (рис. 3.6).

Установлено (рис. 3.6, а), что с ростом тока дугового разряда практически линейно возрастает и скорость осаждения меди, однако при достижении тока 95 А наблюдается отклонение от линейной зависимости и наблюдается замедление скорости осаждения. Возможно, этот эффект связан с увеличением образования фракции микрочастиц, имеющей направление преимущественного разлета не вдоль оси катода, а в область пространственного телесного угла 30–35 градусов. С увеличением отрицательного потенциала субстрата, начиная с величины –150 В, наблюдается снижение скорости роста слоя медного покрытия (рис. 3.6, б). Это можно объяснить тем, что медь имеет высокий коэффициент распыления и

относится к легко распыляемым металлам с низкой пороговой энергией. С ростом отрицательного потенциала субстрата пропорционально увеличивается энергия падающих ионов, что приводит к возрастающему процессу распыления осаждаемого покрытия.



(а) (б)

Рисунок 3.6 – Влияние величины тока дуги медного катода I_{cat} (а) и напряжение смещения субстрата U_{sub} (б) на толщину слоя меди при 30 минутах осаждения

Были определены аппроксимирующие формулы, наиболее точно описывающие закономерности влияния параметров процесса осаждения на толщину медного слоя. Было установлено, что зависимость толщины медного слоя от величины тока дуги медного катода практически идеально ($R^2 = 1$) описывается полиномом третьей степени:

$$y = -0{,}0508x^3 + 11{,}673x^2 - 873{,}03x + 21535 \quad (3.4)$$

где x – величина тока дуги I_{cat}, y – толщина медного слоя.

Зависимость толщины медного слоя от величины напряжения смещения субстрата с высокой достоверностью аппроксимации ($R^2 = 0{,}9554$) описывается полиномом третьей степени:

$$y = -0{,}0003x^3 - 0{,}1377x^2 - 21{,}873x - 648 \quad (3.5)$$

где x – величина напряжение смещения субстрата U_{sub}, y – толщина медного слоя.

Были проведены исследования фазового состава образцов с использованием рентгеновской дифрактометрии (XRD), а также элементного состава методом энергодисперсионной спектроскопии EDX и структуры образцов с использованием методов просвечивающей микроскопии (ТЭМ). При анализе образца с покрытием с адгезионным субслоем Zr-Cu-Zr с использованием XRD было выявлено наличие достаточно сложного фазового состава: кроме нитрида циркония, меди, циркония и железа наблюдаются также фазы нержавеющей стали (альфа и гамма-железо) и сформировавшаяся в процессе осаждения покрытия фаза $CuZr_2$ (рис. 3.7).

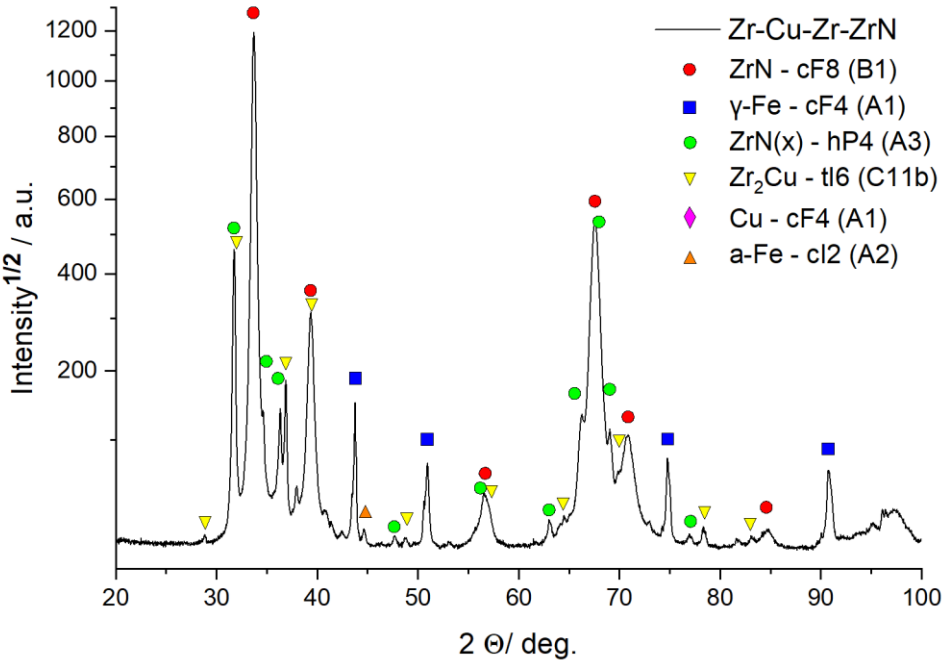


Рисунок 3.7 – Результаты исследования фазового состава образца с адгезионным субслоем Zr-Cu-Zr, полученные с использованием XRD

Анализ структуры адгезионного субслоя Zr-Cu-Zr показывает наличие ряда межслойных границ, характер которых имеет определенные отличия (рис. 3.8). На границе субстрата и слоя циркония формируется зона толщиной порядка 45 нм, который выглядит менее плотным по сравнению с субстратом и цирконием (рис. 3.8, а,б). Граница между слоями циркония и меди менее

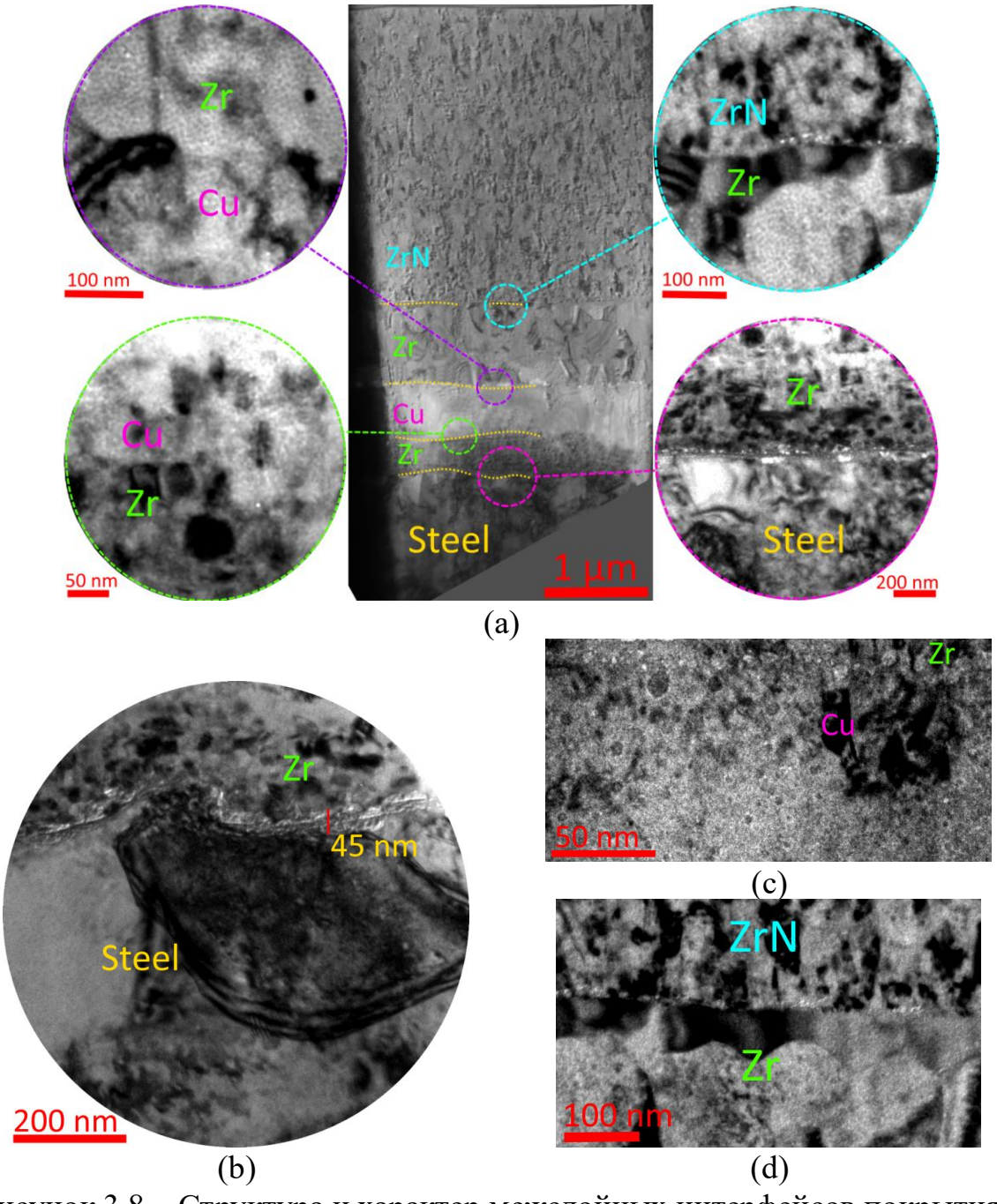


Рисунок 3.8 – Структура и характер межслойных интерфейсов покрытия с адгезионным субслоем Zr-Cu-Zr: a – общий характер структуры адгезионного субслоя; b – граница между субстратом и первым слоем циркония; c – граница между слоями меди и циркония; d – граница между слоем циркония и нитридом циркония

выражена (рис. 3.8, а,в), вероятно имеет место смешивание двух металлов с возможным формированием интерметаллидных соединений (в частности, фазы $CuZr_2$). Граница второго слоя циркония и слоя ZrN явно выражена, при

этом на границе этих двух слоев, в слое циркония, заметно формирование тонкого субслоя, что, возможно, может быть связано с диффузией азота и азотированием на глубину до 50 нм.

Исследования фазового состава методом SAED в области интерфейса «покрытие-субстрат» показало наличие интерметаллидной фазы $CuZr_2$ (C11b), обнаруженной также методом EDX (рис. 3.9). Наблюдается также фаза металлической меди (A1). Стоит отметить, что цирконий присутствует либо в составе интерметаллида $CuZr_2$, либо в твердом растворе внедрения металлического циркония (ZrNx). Из-за малой области формирования SAED в тонких слоях, и, следовательно, малого количества рефлексов на SAED идентификацию фаз проводили с учетом XRD, поэтому на SAED указали фазу ZrN_x, но из-за малой точности в этом методе разделить ZrN_x и Zr невозможно, следовательно, однозначно идентифицировать и локализовать фазу ZrN_x невозможно. Слой чистой меди не формируется, максимальное содержание меди составляет 40-45 ат.% (точки 5 и 6). То есть, формируется область смешивания между медью и цирконием. Интердиффузии элементов между субстратом и покрытием не наблюдается.

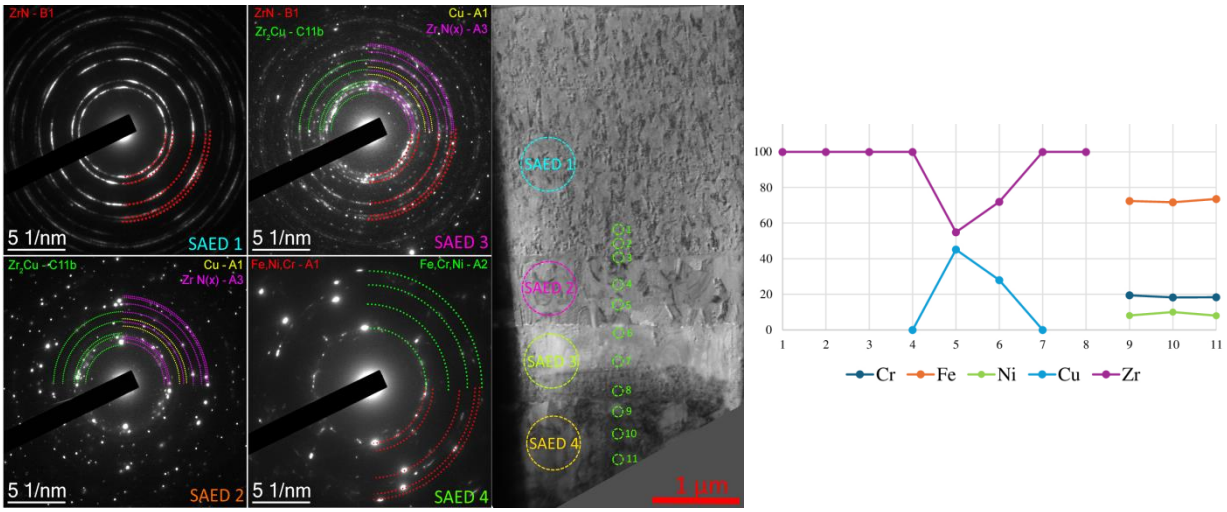


Рисунок 3.9 – Анализ элементного и фазового (SAED) состава покрытия с адгезионным субслоем Zr-Cu-Zr в области интерфейса «покрытие-субстрат»

Фазовый EDX анализ образца с покрытием с адгезионным субслоем Cr-Cu-Cr показывает наличие фаз нержавеющей стали (альфа и гамма-железо), меди и фаз внешнего слоя покрытия (CrN и Cr_2N) (рис. 3.10). Как известно, в системе Cu-Cr в твердом состоянии могут присутствовать две фазы: твердый раствор на основе меди (Cu) и твердый раствор на основе хрома (β). Однако, поскольку растворимость меди в хроме в твердом состоянии ничтожно мала, β-фаза является практически чистым хромом (Cr). Растворимость хрома в меди резко уменьшается с 0,73 до 0,02 % с понижением температуры от эвтектической до 400 °C.

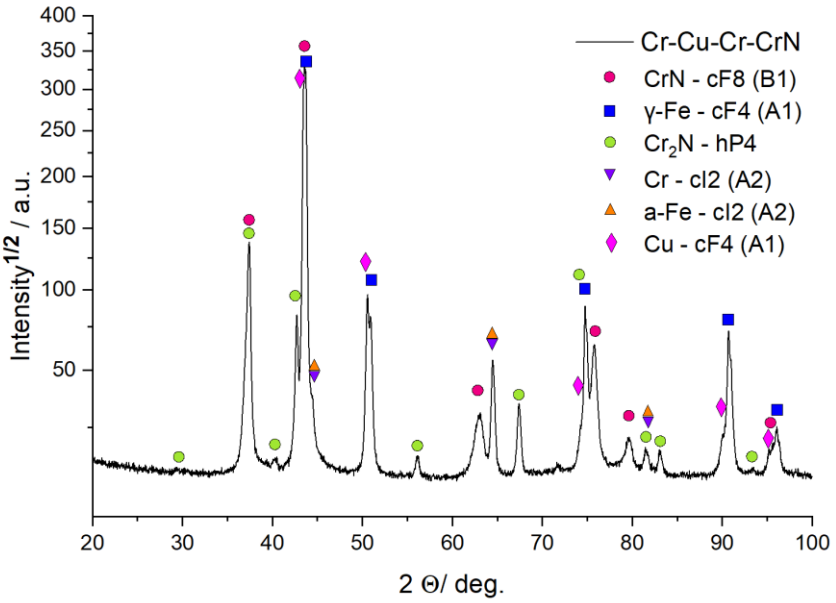


Рисунок 3.10 – Результаты исследования фазового состава образца с адгезионным субслоем Cr-Cu-Cr, полученные с использованием XRD

Исследования структуры адгезионного субслоя Cr-Cu-Cr (рис. 3.11) показывают наличие разных по характеру интерфейсов между слоями металлов, субстратом и слоем нитрида. Между субстратом и слоем хрома формируется слой толщиной порядка 60 нм со структурой, отличной как от структуры хрома, так и от структуры субстрата. Стоит отметить присутствие хрома как в составе стали, так и в адгезионном слое, возможно формирование

сложных интерметаллидов, но, так как толщина данного слоя мала (порядка 60 нм) его фазовый анализ затруднен. На границе слоев меди и хрома формируется переходный слой толщиной 30-35 нм. В рассматриваемом слое интерфейса наблюдается формирование сферических объектов размерами 5-20 нм. В данной области также возможно формирование интерметаллидов, но их идентификация затруднена в связи с малыми размерами области. Между слоями Cr и ZrN наблюдается формирование тонкого (порядка 20 нм) слоя, аналогичному рассмотренному выше, между Zr и ZrN. Данный слой также может быть вызван поверхностным азотированием хрома при осаждении нитридного слоя.

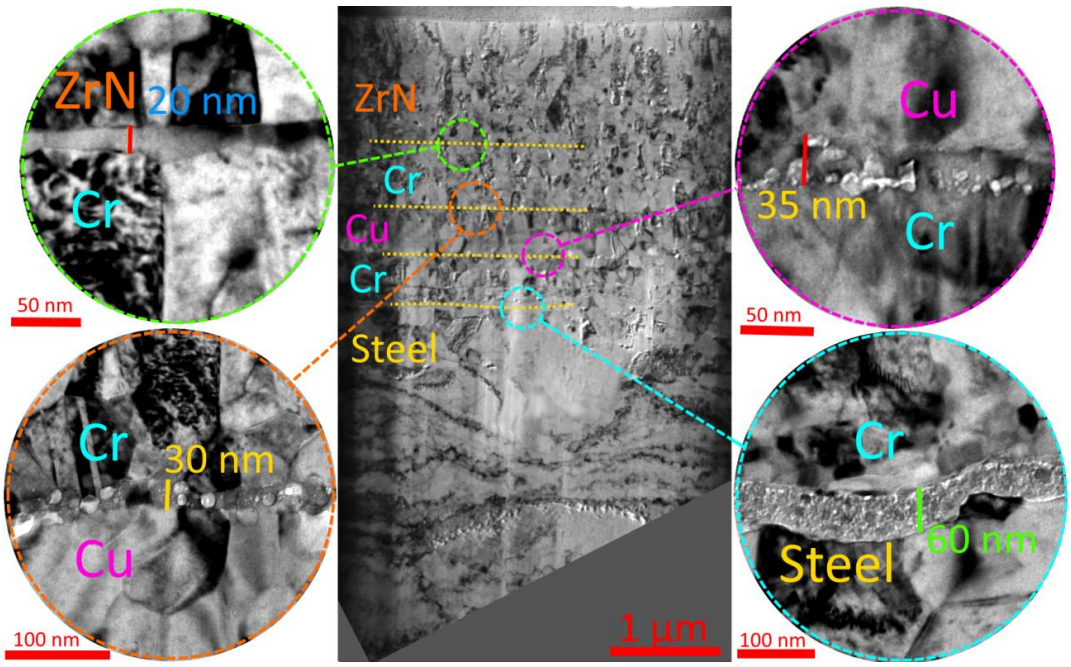


Рисунок 3.11 – Структура и характер межслойных интерфейсов покрытия с адгезионным субслоем Cr-Cu-Cr

Анализ фазового состава покрытия с адгезионным субслоем Cr-Cu-Cr не выявил интерметаллидных фаз Cr-Cu, что также коррелирует с данными XRD (рис. 3.12). Присутствуют металлические фазы Cr и Cu, а также нитридные фазы и фазы субстрата. Так же, как и в предыдущем случае, слой чистой меди не формируется, наблюдается слой смешения хрома и меди при

доминирующем содержании меди (точка 7). Распределение элементов по толщине интерфейса «покрытие – субстрат имеет сложный характер. Можно видеть две области с высоким содержанием меди: непосредственно медный слой (см. рис. 3.12, точка 7), но достаточно высокое содержание меди наблюдается также в области 12, но достаточно высокое содержание меди наблюдается также на границе покрытия и субстрата (в точке измерения 12), причем значительное содержание меди наблюдается и в прилегающих областях (точках 11 и 13). Слой, проходящий через область 12 можно видеть на рис. 3.12. Его толщина составляет порядка 40 нм, а структура выглядит менее плотной, чем у прилегающих слоев. По составу данный слой представляет практически эквивалентное содержание меди (35 ат.%), хрома (36 ат.%) и железа (29 ат.%).

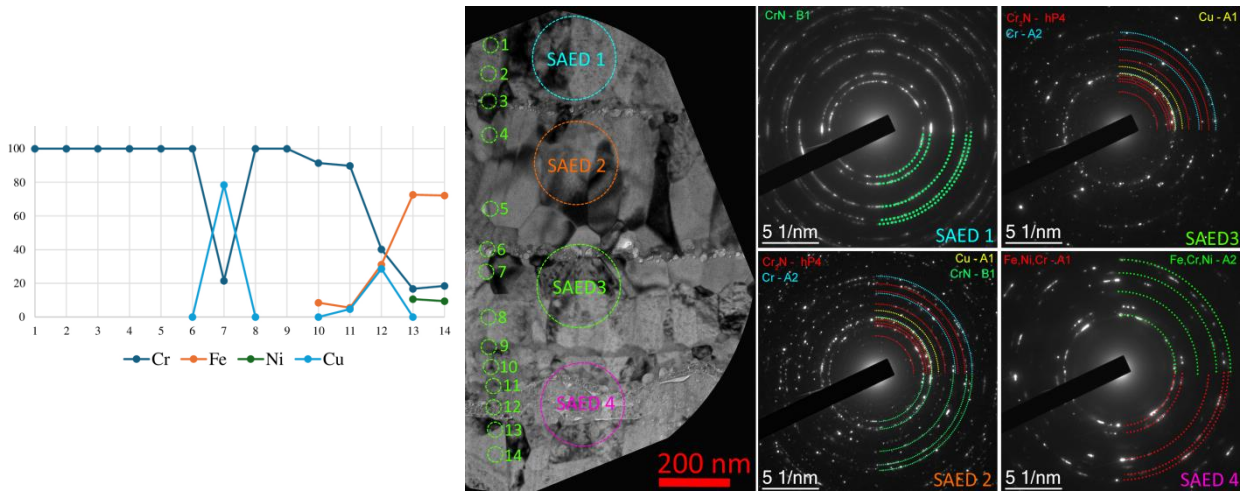


Рисунок 3.12 – Анализ элементного и фазового (SAED) состава покрытия с адгезионным субслоем Cr-Cu-Cr в области интерфейса «покрытие-субстрат»

При температурах ниже 500 °C Cr практически нерастворим в Cu. Фазовая диаграмма Cu–Cr показывает монотектическую систему с разницей несмешиваемости между 40 и 95 мас.% Cr. Поэтому материал Cu–Cr фактически представляет собой ложный сплав, состоящий из двух фаз: Cu и Cr. Формирование вторичного слоя с высоким содержанием меди может быть

связано с активной диффузией меди через слой хрома при торможении такой диффузии на границе субстрата (железо) и слоя хрома. Если содержание меди в данном слое (точка 12) составляет порядка 35 ат.%, то в прилегающем слое хрома (точка 11) содержание меди составляет порядка 13 ат.%, а в поверхностном слое субстрата (точка 13) – порядка 5 ат.%.

Таким образом можно предположить, что интерфейс между субстратом и слоем хрома является барьером, тормозящем диффузию меди. В связи с этим медь активно диффундирует через слой хрома, но тормозится на границе субстрата, накапливаясь в прилегающем слое хрома. Причина данного феномена требует дополнительного изучения, так как основные свойства железа и хрома достаточно близки, но у железа немного большая плотность (7,87 г/см^3 при 7,19 у хрома г/см^3) и меньший ковалентный радиус (117 пм, при 118 пм у хрома, что не очень существенно).

Железо из субстрата диффундирует в прилегающий слой хрома на глубину до 200 нм. Диффузию хрома в субстрат трудно оценить, так как данный элемент присутствует также в составе нержавеющей стали. Однако можно предположить, что она незначительна, так как на поверхности субстрата не наблюдается заметного повышения содержания хрома.

У образца с покрытием с адгезионным субслоем Cu-Zr наблюдаются фазы стального субстрата (альфа и гамма-железо) и нитридного слоя покрытия (ZrN), а также ряд фаз, связанных с адгезионным субслоем покрытия: Cu, $CuZr_3$ и $FeZr_2$ (рис. 3.13).

Исследование структуры покрытия с адгезионным субслоем Cu-Zr показало крайне плохое сцепление данного покрытия с субстратом. Существенная часть покрытия отслоилась еще до начала испытаний, а анализ сохранившихся участков покрытия показывает наличие обширных расслоений между слоем меди и стальной основой (рис. 3.14). Таким образом, субслой Cu-Zr не обеспечивает достаточной для успешной эксплуатации покрытия адгезии с субстратом.

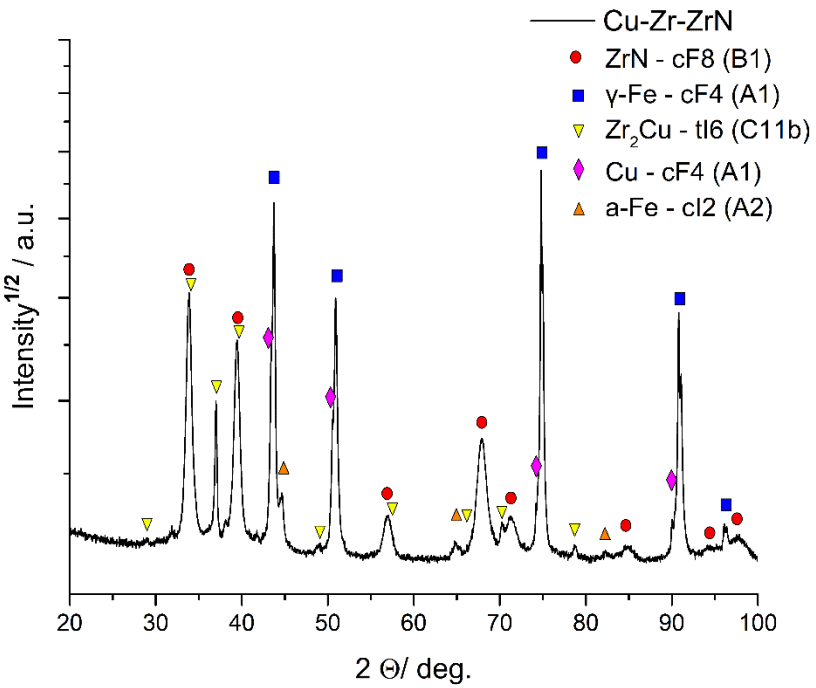
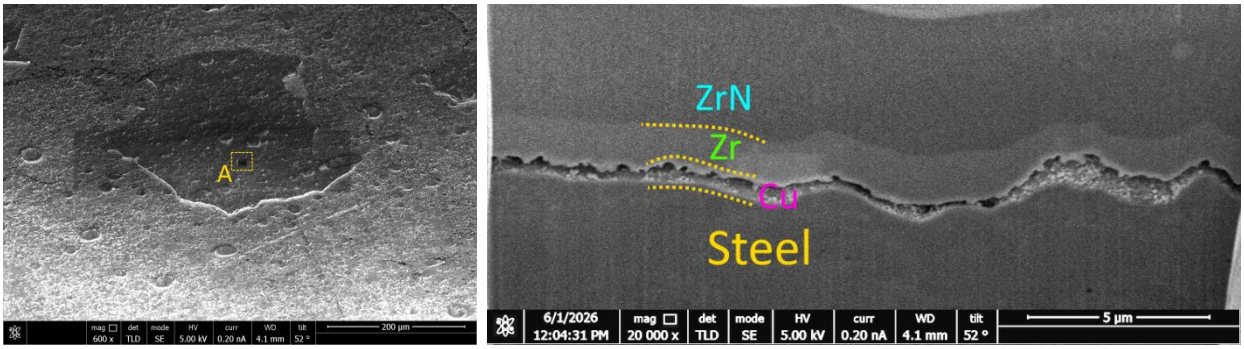


Рисунок 3.13 – Результаты исследования фазового состава образца с адгезионным субслоем Cu-Zr, полученные с использованием XRD

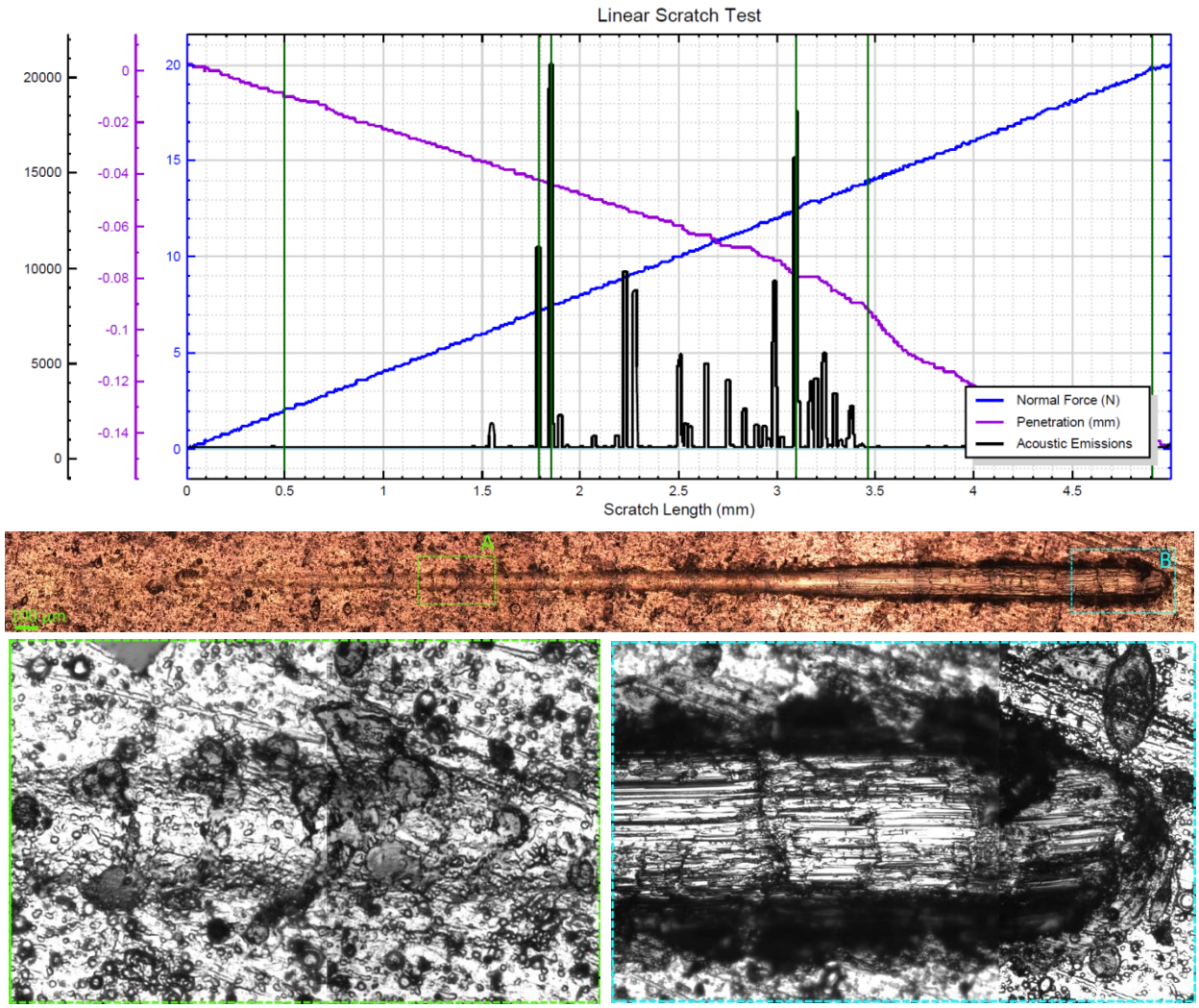


(а) (б)

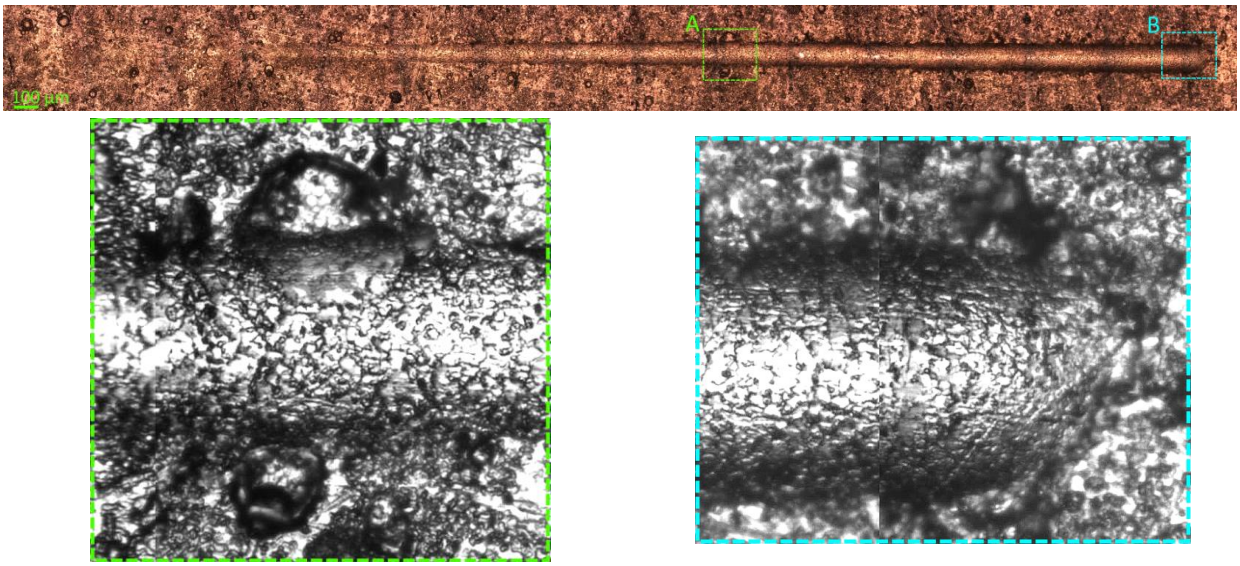
Рисунок 3.14 – Характер структуры интерфейса покрытия с адгезионным субслоем Cu-Zr: а – общий вид области исследования с локализацией места поперечного шлифа; б – поперечный шлиф области интерфейса

При скретч-тесте разрушение покрытия с адгезионным субслоем Zr-Cu-Zr наблюдается при нагрузке в 7 Н (точка L_{C1}) (рис. 3.15). Полное разрушение данного покрытия происходит при нагрузке в 12 Н (на основании анализа данных акустической эмиссии и визуального анализа борозды скрайбирования). При этом отслоение покрытия носит локальный характер и

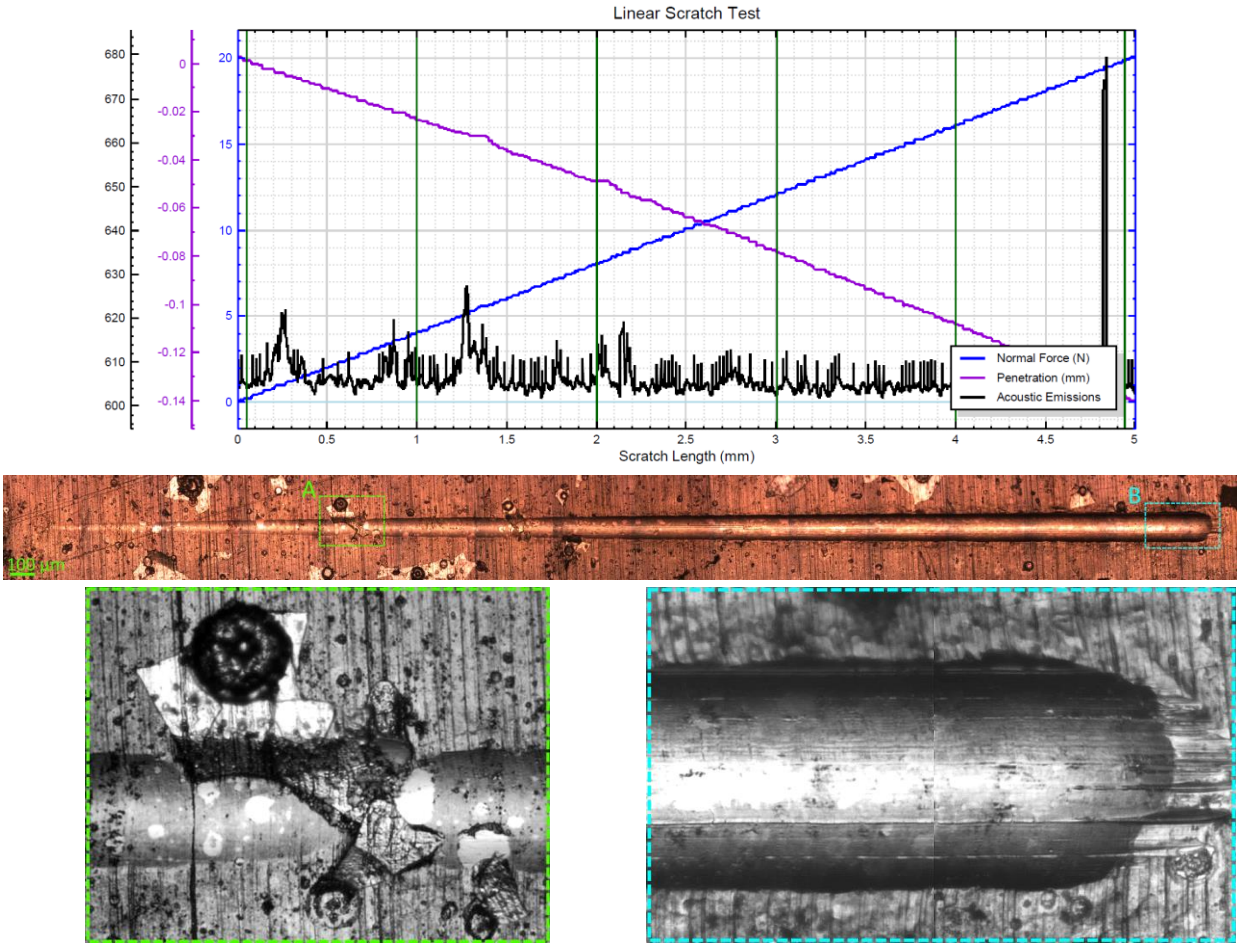
наблюдается только в областях, непосредственно примыкающих к борозде скрайбирования. Покрытие с адгезионным субслоем Cr-Cu-Cr с точки зрения анализа данных акустической эмиссии начинает разрушаться при нагрузке в 11 Н (точка L_{C1}), а полное разрушение наступает при нагрузке 14 Н (точка L_{C2}) (см. рис. 3.15). При этом анализ борозды скрайбирования не показал признаков отслоения покрытия от субстрата, имеет место продавливание покрытия индентором. Покрытие с адгезионным субслоем Cu-Zr начинает разрушаться уже при незначительных нагрузках, при этом наблюдаются явные признаки отслоения покрытия от субстрата с формирование зон деламинации протяженностью до 100 мкм от границы борозды скрайбирования (см. рис. 3.15).



Zr-Cu-Zr



Cr-Cu-Cr



Cu-Zr

Рисунок 3.15 – Анализ характера разрушения при скретч-тесте покрытий с адгезионным субслоем: а – Zr-Cu-Zr; б – Cr-Cu-Cr; в – Cu-Zr

С целью исследования влияния слоя меди на прочность адгезии с субстратом были проведены сравнительные испытания с покрытиями, имеющими аналогичный состав и структуру, но не имеющие слоя меди в адгезионном субслое. Соответственно, были исследованы покрытия Zr-ZrN и Cr-ZrN, имеющие адгезионные слои Zr и Cr. Данные скретч-теста показали, что введение слоя меди несколько снижает прочность адгезионной связи с субстратом, но при этом данная прочность достаточно высокая для выполнения покрытием своих функций в большинстве случаев (рис. 3.16). В частности, введение слоя меди в адгезионный субслой Zr-Cu-Zr снижает прочность разрушения (L_{C2}) в среднем на 1 Н, а введение меди в субслой Cr-Cu-Cr снижает величину L_{C2} в среднем на 7 Н. В первом случае имеет место незначительное снижение, близкое к величине погрешности измерений. В случае адгезионного субслоя Cr-Cu-Cr имеет место заметное снижение прочности при скретч-тесте, которое, несомненно, будет влиять на эксплуатационные свойства покрытия.

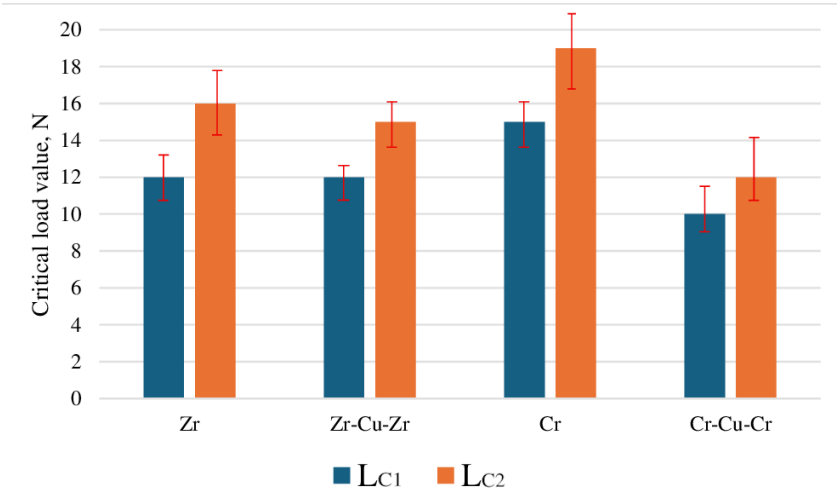


Рисунок 3.16 – Результаты исследования прочности разрушения покрытий с различным составом адгезионного субслоя при скретч-тесте (величина L_{C1} – начало разрушения покрытия, точка L_{C2} – полное отслоение покрытия от основы)

Исследования коррозионной стойкости образцов с покрытиями (рис. 3.17, табл. 3.2) показали, что осаждение покрытий (кроме покрытия с адгезионным субслоем Cu-Zr) заметно повышает коррозионную стойкость образцов. Покрытие с адгезионным субслоем Cr-Cu-Cr обеспечило наилучшую стойкость к коррозии в 3,0 % растворе NaCl с рассчитанным током коррозии 0,15 мкА/см^2.

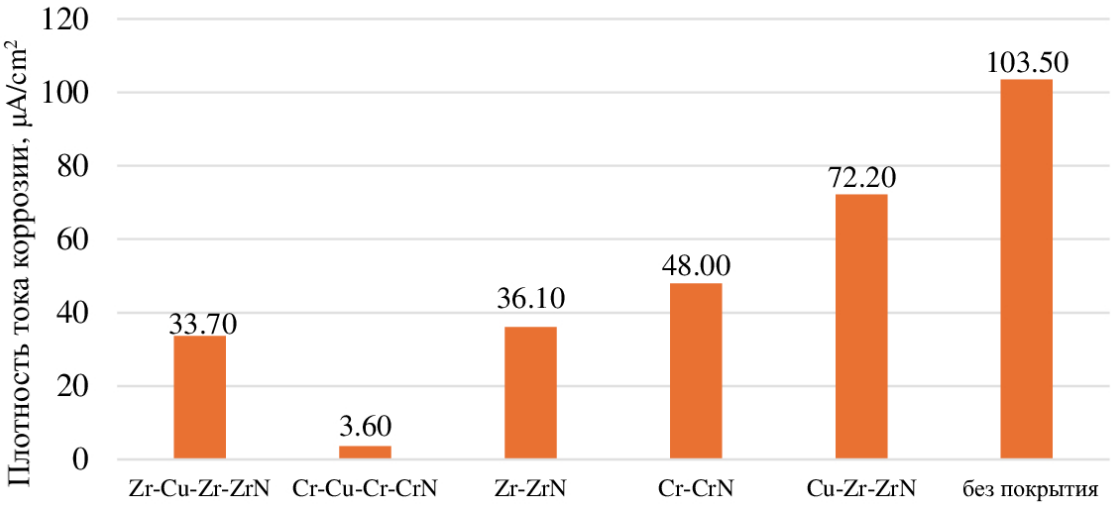


Рисунок 3.17 – Диаграмма сравнения плотности тока коррозии ($i_{кор}$) для образцов с покрытиями, рассчитанной по результатам ресурсных испытаний в течении 14 дней в 3,0 % растворе NaCl при 25 °С

Таблица 3.2 – Параметры коррозии по результатам ресурсных испытаний образцов из стали AISI 304 с различными в течении 14 дней выдержки в 3 % NaCl при 25 °С

Образец	Покрытие	Площадь образца, см^2	Количество растворив-шегося железа, мг	Km, мг/м^{2}ч	$i_{кор}$, мкА/см^2	Скорость коррозии, мм/год
1	Zr-Cu-Zr-ZrN	12,1	1,40	34,43	33,7	0,03925
2	Cr-Cu-Cr-CrN	12,1	0,15	3,68	3,6	0,00419
3	Zr-ZrN	12,1	1,50	36,86	36,1	0,04202
4	Cr-CrN	12,1	0,20	4,91	48,0	0,05590
5	Cu-Zr-ZrN	12,1	3,00	73,71	72,2	0,08403
6	без покрытия	12,1	4,30	105,65	103,5	0,12044

Стоит отметить, что в качестве объекта сравнения использовался образец из нержавеющей стали, обладающей достаточно высокими антикоррозионными свойствами. Покрытия, включающие слой меди, показали несколько лучшую стойкость к коррозии по сравнению с покрытиями без меди. В частности, введение медного слоя в адгезионный слой Zr-Cu-Zr позволило дополнительно снизить скорость коррозии в 3 раза в сравнении с исходным образцом из стали AISI 304. А введение слоя меди в покрытие с адгезионным субслоем Cr-Cu-Cr позволило дополнительно снизить скорость коррозии в 30 раз при сравнении с исходным образцом из стали AISI 304.

Таким образом, покрытие с адгезионным субслоем Cr-Cu-Cr в 25-30 раз снижает скорость коррозии в сравнении с непокрытым образцом. Покрытие с адгезионным слоем Zr-Cu-Zr также весьма эффективно, позволяя снизить скорость коррозии в 3 раза в сравнении с непокрытым образцом.

3.4 Выводы по 3 главе

Предложена и апробирована концепция повышения коррозионной стойкости изделий из нержавеющей стали путем осаждения на их поверхности модифицирующих покрытий, включающих материалы с положительным и отрицательным электродным потенциалом, при рационально подобранных параметрах процесса осаждения. Исследовались свойства покрытий с внешним слоем на основе нитрида циркония (ZrN), с адгезионно-коррозионностойкими слоями Zr-Cu-Zr, Cr-Cu-Cr и Cu-Zr. В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. При осаждении меди целесообразно использовать испарители с пульсирующим магнитным полем, обеспечивающие стабильность потока плазмы от медного катода.

2. Наибольшая скорость осаждения слоя меди достигается при величинах тока дуги медного катода I_{cat} = 85 А и напряжении смещения субстрата U_{sub} = –100 В.

3. В связи с плохой адгезией с субстратом у покрытия с адгезионным субслоем Cu-Zr наблюдается отслоение покрытия по границе субстрата и слоя меди. Таким образом, промежуточные слои циркония или хрома между субстратом и слоем меди играют важную роль в обеспечении достаточной адгезии покрытия и субстрата.

4. Применение предложенных покрытий позволяют снизить интенсивность коррозии до 30 раз по сравнению с образцом без покрытия и до 3 раз по сравнению с покрытиями с адгезионным слоем без меди (только цирконий или только хром). Покрытие с адгезионным субслоем Cr-Cu-Cr обеспечило наилучшую стойкость к коррозии в 3,0 % растворе NaCl с рассчитанным током коррозии i_{cor} 0,15 мкА/см^2.

5. Образец с адгезионным субслоем Cr-Cu-Cr обладает лучшей стойкостью к коррозии, однако прочность адгезионной связи с субстратом у него не очень высокая, а образец с адгезионным субслоем Zr-Cu-Zr показал высокую адгезионную прочность при достаточно высокой стойкости к коррозии.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ С ЧЕРЕДОВАНИЕМ СЛОЕВ ИЗ МАТЕРИАЛОВ С БОЛЬШИМ (НИКЕЛЬ, ХРОМ) И МЕНЬШИМ (ЦИРКОНИЙ) ЭЛЕКТРОДНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

4.1 Особенности процесса осаждения PVD покрытий, включающих в свой состав никель и определение рациональных параметров процесса осаждения слоя никеля

Осаждение слоя никеля, или слоя, содержащего никель, представляет определенную проблему с учетом ферромагнитных свойств данного металла. Рассмотрим параметры процесса осаждения, применявшиеся при нанесении покрытий, включающих данный металл. Осаждение слоя Cu-Ni проводилось методом PVD [190]. Использовался держатель образцов с радиочастотным питанием (13,56 МГц, 80–120 Вт). Использовались различные напряжения смещения субстрата, однако лучшая адгезия была достигнута при U_{sub} = –50 В. Использование больших (–100 и –150) по модулю величин напряжения смещения вызывает высокую температуру и напряжение на границе раздела, снижая прочность адгезии. При осаждении сплава Al-Ni на субстрат нержавеющей стали использовалось U_{sub} = –150 В при применении метода дугового ионного напыления (катодный ток = 50 А); U_{sub} = –100 В при применении метода ионного напыления с электронно-лучевым испарением и U_{sub} = 0 В при применении метода ионного напыления методом распыления [193]. При осаждении слоя TiN-Ni из катода никелида титана (Ti/Ni 50/50 %) использовалось напряжение смещения U_{sub}, изменяющееся от –80 до –160 В (при токе дуги катода от 120 до 160 А) [188]. Покрытие, состоящее из наночастиц Ni дендритной морфологии, было получено с использованием высокочастотного PVD с использованием катода Ni@NF-PVD, обладающего низким наклоном Тафеля [194]. Осаждение слоя никеля на титановый субстрат осуществляли методом PVD с предварительной бомбардировкой ионами никеля при U_{sub} = –1000 В [195]. Температура субстрата поддерживалась на

уровне не более 350 °С. Было установлено, что при быстрой скорости осаждения никеля формируется интерметаллид Ti_2Ni, оказывающий негативное влияние на свойства покрытия. При более медленном осаждении данный интерметаллид не формируется. Покрытие Ti-Al-Mo-Ni-N осаждалось методом arc-PVD [196]. Использовался катод Ti–Ni (ат.%: 50Ti + 50Ni) при токе дуги 120 А и напряжении смещения U_{sub} = –140 В. Покрытия из никеля и его оксида (NiO) осаждались с использованием метода магнетронного PVD с сильноточной импульсной системой [197]. Авторам удалось таким образом решить проблему шунтирования магнитного поля при распылении ферромагнитных материалов, к которым относится никель. Это позволяет повысить плотность ионизованных частиц и увеличить скорость осаждения. Скорость осаждения увеличивалась пропорционально мощности распыления.

Сложность использования никелевых катодов в вакуумно-дуговых испарителях заключается в том, что никель является ярко выраженным ферромагнетиком, его относительная магнитная проницаемость составляет $\mu \geq 1100$ [192]. При взаимодействия стационарного внешнего осевого магнитного поля, значительно усиленного высокой магнитной проницаемость никеля, и собственного магнитного поля, создаваемого током дуги катодное пятно (КП) имеет постоянную, неподвижную «привязку» к какой-либо точке поверхности катода или (при наличие тангенциальной составляющей внешнего магнитного поля) крайне низкую подвижность по поверхности катода по узкой кольцевой траектории. Данный эффект может быть связан с искажением магнитного поля вблизи границы области, непосредственно окружающей КП. Внутри этой области, при интенсивном тепловыделении в КП, температура поверхности превышает температуру точки Кюри и материал теряет магнитные свойства, таким образом величина магнитного поля резко снижается.

За пределами границы данной области температура значительно ниже, при этом сохраняется магнитная проницаемость с более высокими значения

магнитного поля, что и тормозит выход КП за границы этой рассматриваемой области. При некоторой длительности работы в результате испарении катода в месте привязки КП образуется локальная лунка и при достижении определенной ее глубины вакуумно-дуговой разряд прекращает свое существование.

Ранее в ряде работ был предложен способ (который был также реализован авторами данной статьи), исключающий локальную привязку КП на поверхности катода. Способ заключается в нагреве катода выше температуры точки Кюри (для никеля 627 K) [198,199]. Указанный способ для материалов с высокой магнитной проницаемостью в ряде случаев оправдывает применение, но является труднореализуемым и энергозатратным, а в некоторых случаях неприменим за счет большого лучистого теплового потока с нагретой поверхности катода, который может перегреть обрабатываемые изделия.

Ранее были проведены исследования с испарителем специальной конструкции, имеющим внешнее стационарное арочное магнитное поле [200,201] (описание процесса – [202,203]). Такие конструкции имеют серьезные недостатки. Движения КП при стационарном магнитном поле арочной конфигурации осуществлялось под вершиной арочного поля, по узкой кольцевой траектории, где тангенциальная составляющая магнитного поля максимальна и при достижении некоторого времени вырабатывалась узкая кольцевая канавка на поверхности катода. При достижении глубины эрозионной канавки 3–5 мм наблюдается повышение напряжения дугового до 36 Вольт и выше, возникает нестабильность работы испарителя, а в дальнейшем погасание разряда. Устранить указанный недостаток удается за счет смещения арки магнитного поля различными способами [204-206]. Однако у всех устройств с арочным полем есть общий недостаток. Наличие арочного магнитного поля у поверхности катода вызывает значительное увеличение прикатодного отрицательного потенциала, который тормозит

поток ионов и препятствует выходу в плазменный поток низкоэнергетичных ионов, что приводит к снижению скорости нанесения покрытий.

Кроме того, за счет шунтирования арочного магнитного поля никелевым катодом при разумных размерах источника магнитного поля толщина катода ограничена. В нашем случае максимальная толщина катодов составляла 10–11 мм.

В.В. Зеленковым апробирован и предложен более простой и экономичный способ использования катодов из ферромагнитных материалов. Способ заключается в создании не стационарного, а переменного по величине и знаку внешнего магнитного поля с изменяемой топографией, исключающего возникновение локальных привязок КП на поверхности катода, подробно устройство описано в работе [207]. Данный катодный узел использовался в настоящей работе.

Таким образом, задачей настоящей работы является исследование параметров процесса осаждения покрытий с чередованием слоев цирконий/хром и никель, а также исследование влияния присутствия слоя никеля на структуру и коррозионные свойства покрытий.

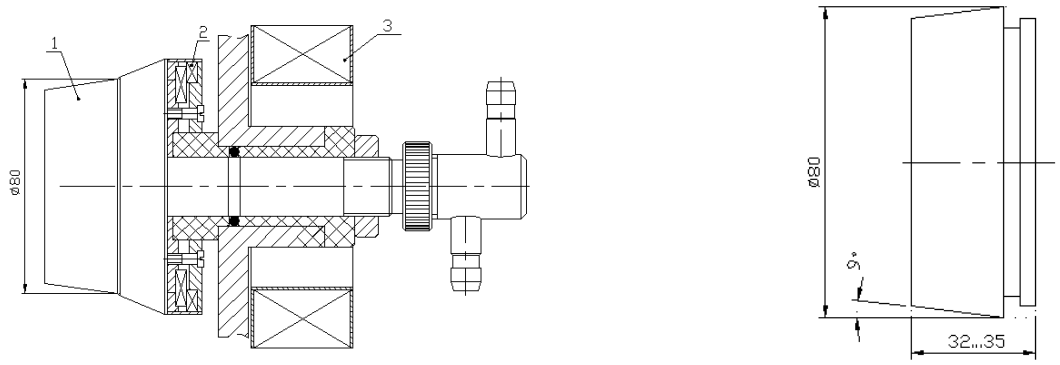
Сравнивались свойства покрытий с адгезионным подслоем Zr-Ni-Zr и Cr-Ni-Cr.

В качестве объекта сравнения при коррозионных испытаниях использовались образцы без покрытия, а также с покрытиями аналогичной структуры, но без слоя никеля: Zr-ZrN и Cr-CrN.

Схема испарителя controlled accelerated arc deposition system представлена на рис. 4.1, а. На поверхности катода 1 с помощью магнитной системы 2 создается постоянное осевое либо слабо расходящееся магнитное поле. Электромагнитной катушкой 3, подключенной к импульсному блоку питания, создается переменное по величине и полярности магнитное поле.

При прохождении через электромагнитную катушку 3 изменяемого во времени по величине и знаку тока, например, синусоидального тока, на

поверхности катода создается за счет суперпозиции полей источника 2 и поля электромагнитной катушки 3 суммарное магнитное поле с изменяемыми величиной индукции и угла наклона вектора индукции к поверхности катода. Это, в свою очередь, обеспечивает перемещение КП по всей поверхности катода и исключает образование даже кратковременных локальных привязок КП.



(a) (b)

Рисунок 4.1 – Схема испарителя с переменным по величине и знаку внешним магнитным полем (а), чертеж используемого никелевого катода (b)

В данной конструкции испарителя толщина катода не лимитируется шунтированием тангенциальной составляющей, как в случае арочного магнитного поля, а определяется только геометрией электромагнитной катушки, создающей необходимую топографию осевого расходящегося магнитного поля. По предварительным оценкам толщина катода для данного дугового испарителя для надежного управления движением КП может составлять 32–35 мм (рис. 4.1, б).

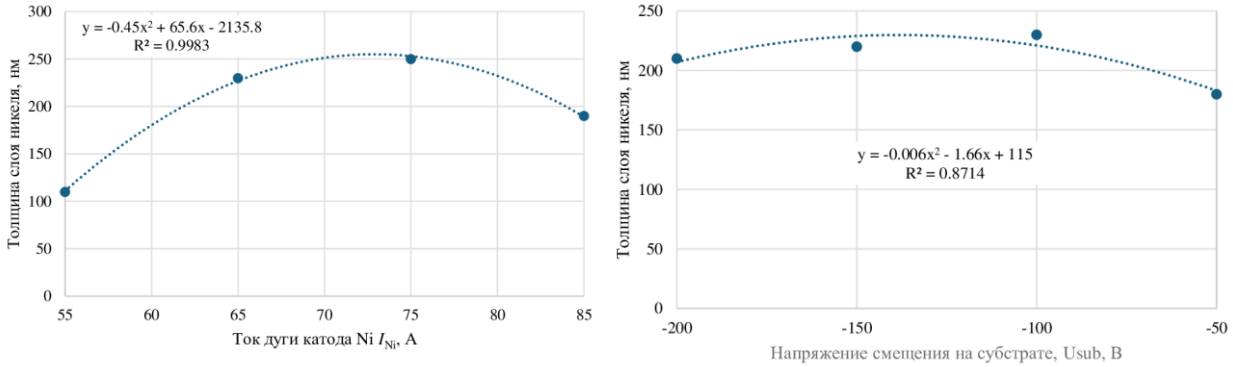
Для вакуумно-дуговых испарителей, применяемых в технологических процессах одной из важнейших задач, является снижение выхода в плазменный поток микрокапельной фракции, ухудшающей качество наносимых покрытий. Как известно, выход капельной фракции зависит от

нескольких факторов, в основном, от материала катода, его температуры, силы тока дугового разряда, а также в меньшей степени от скорости перемещения катодных пятен. Снижение величины тока дуги приводит одновременно и к уменьшению температуры поверхности катода, что благотворно влияет на уменьшение микрокапельной фракции. С другой стороны, скорость движения КП зависит от величины тока дугового разряда и индукции внешнего магнитного поля, точнее от величины его тангенциальной составляющей. С ростом этих параметров увеличивается и скорость перемещения КП по поверхности катода и при некоторых значениях индукции поля достигает предела.

Таким образом, при заданной величине внешнего магнитного поля на поверхности катода вероятно есть оптимальные значения тока дуги определяющие приемлемые температуру катода и скорость перемещения КП для каждого конкретного материала и конструкции дугового испарителя. Поскольку, на наш взгляд, более значительным фактором является величина тока дуги. Однако при значительном снижении тока дугового разряда происходит резкое замедление скорости КП и ухудшение его управляемости. Так, в нашем случае, эффект резкого замедления движения КП и ухудшение его управляемости наблюдался при токах дугового разряда ниже 50–55 А. Исходя из выше указанного авторами для проведения экспериментальных технологических работ по нанесению никелевых покрытий был выбран диапазон тока дугового разряда 65–75 А (рис. 4.2).

4.2 Механические свойства покрытий с адгезионным субслоем, включающим слой никеля

Значения твердости и модуля упругости изучаемых покрытий со слоем никеля представлены в табл. 4.1.



(а) (б)

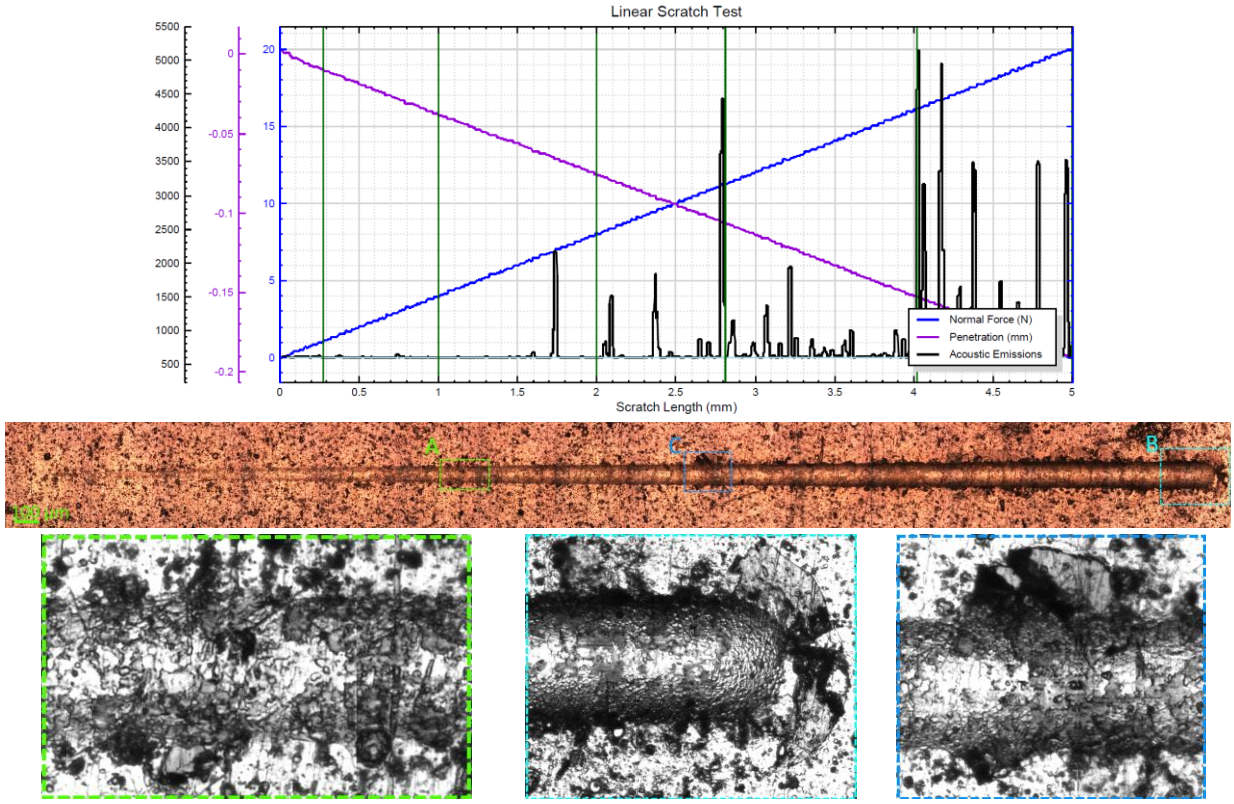
Рисунок 4.2 – Влияние величины тока дуги медного катода I_{cat} (а) и напряжение смещения субстрата U_{sub} (б) на толщину слоя никеля при 7 минутах осаждения

Таблица 4.1 – Механические свойства покрытий

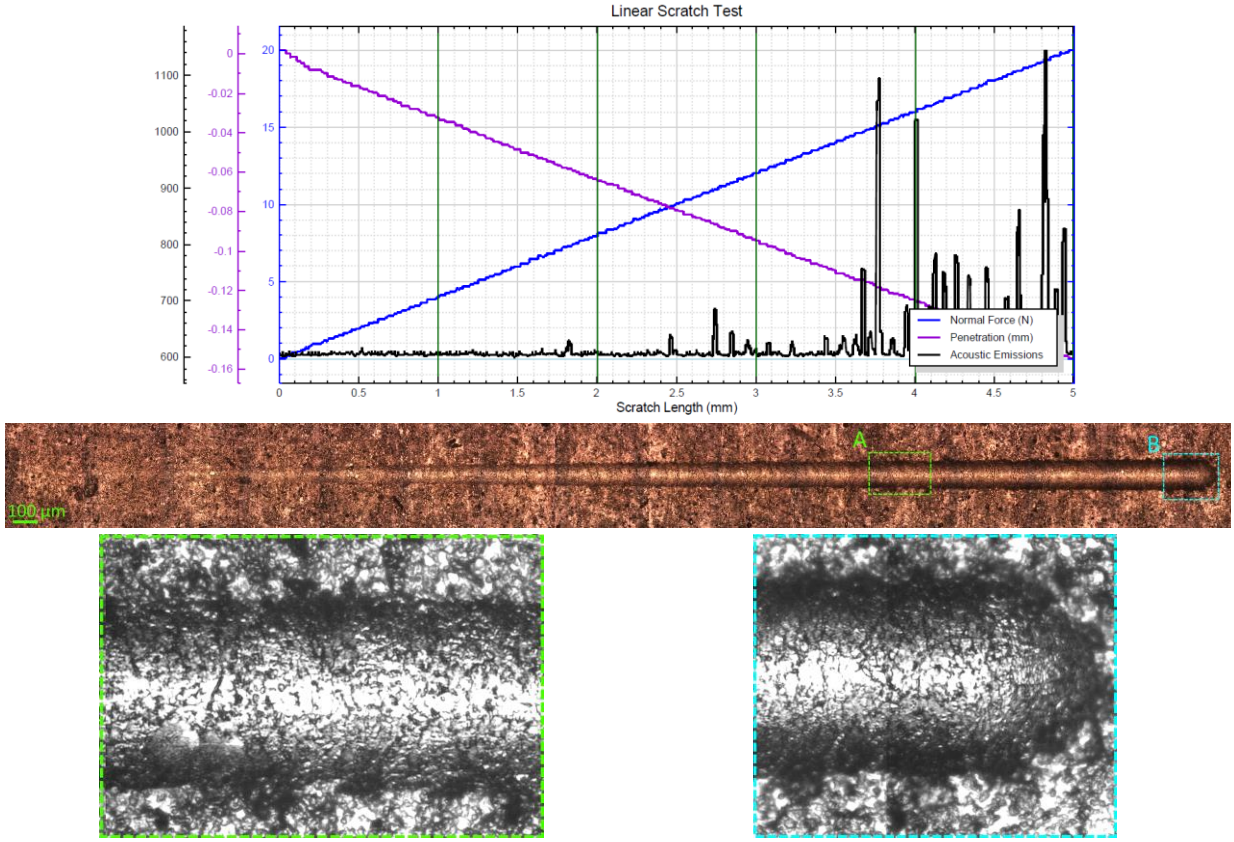
Покрытие	Твердость HV	Модуль упругости
Zr-Ni-Zr-ZrN	2698 ± 124	225 ± 25
Cr-Ni-Cr-CrN	2577 ± 96	252 ± 38

У покрытия с адгезионным субслоем Zr-Ni-Zr разрушение начинается при нагрузке 7 Н (точка L_{C1}) (рис. 4.3), при этом анализ борозды скрайбирования показывает наличие областей отслоения покрытия на расстоянии до 50 мкм от границы борозды скрайбирования. При нагрузке в 11 Н начинается полное разрушение покрытия (точка L_{C2}), формируются области отслоения размерами до 70 мкм от границы борозды скрайбирования.

Покрытие с адгезионным субслоем Cr-Ni-Cr показало лучшую стойкость к разрушению, начальные признаки разрушения отмечаются (на основе данных акустической эмиссии) при нагрузке в 15 Н (точка L_{C1}), а полное разрушение покрытия происходит при нагрузке 19 Н (точка L_{C2}). При этом заметного отслоения покрытия от субстрата не наблюдается во всем диапазоне нагрузок.



Zr-Ni-Zr-ZrN



Cr-Ni-Cr-CrN

Рисунок 4.3 – Результаты исследования прочности покрытий к разрушению при скретч-тесте

4.3 Структура, элементный и фазовый состав покрытий с адгезионным субслоем, включающим слой никеля

Образец с покрытием Zr-Ni-Zr-ZrN

При анализе образца с покрытием с адгезионнным субслоем Zr-Ni-Zr была выявлена фаза стального субстрата – ГЦК γ-Fe, фазы внешнего слоя покрытия ZrN, а также фазы металлического никеля и интерметаллидных фаз ZrNi, Zr_2Ni и Zr_3Fe (рис. 4.4).

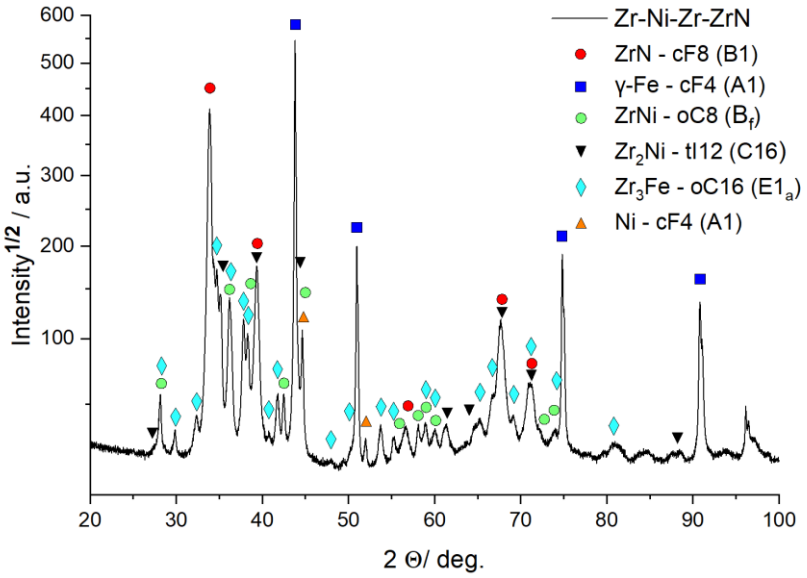
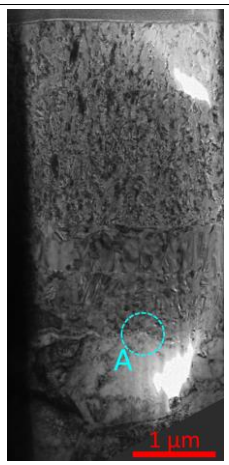
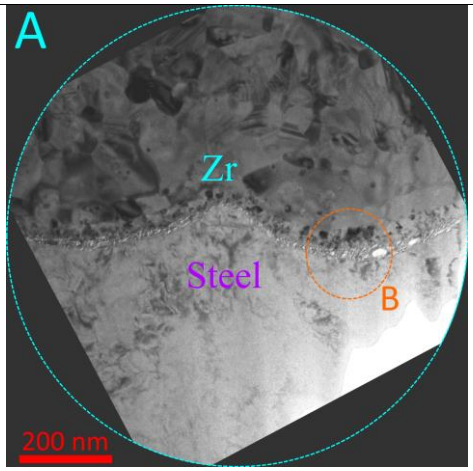


Рисунок 4.4 – Результаты исследования фазового состава образца с покрытием Zr-Ni-Zr-ZrN, полученные методом рентгенофазового анализа (XRD)

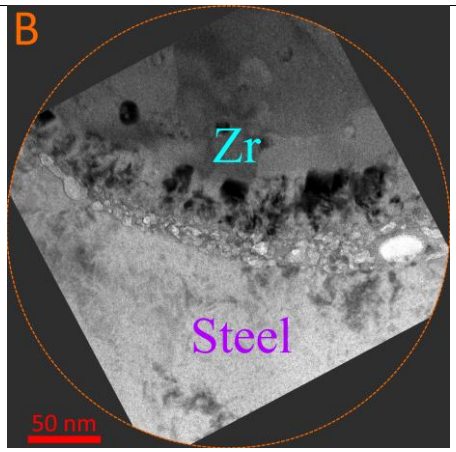
На границе субстрата и слоя Zr формируется «пузырчатая» структура с размером светлых по контрасту объектов сферической формы порядка 10-30 нм (рис. 4.5,b,c). Аналогичные структуры наблюдаются также на границе слоя никеля и слоя циркония (рис. 4.5,e) и в меньшей степени на границе слоя циркония и нитридного слоя (рис. 4.5,f).



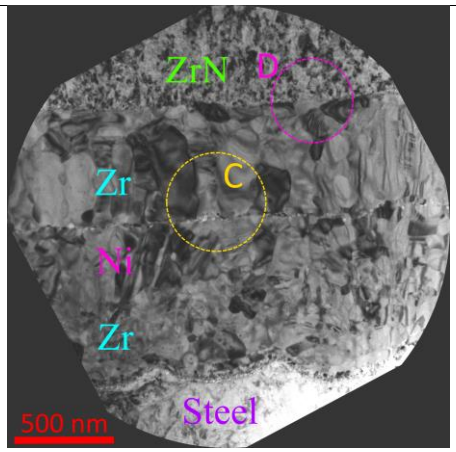
a



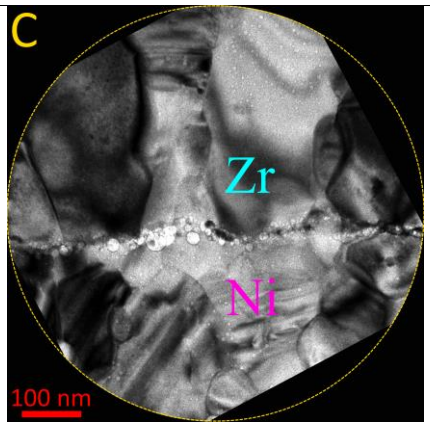
b



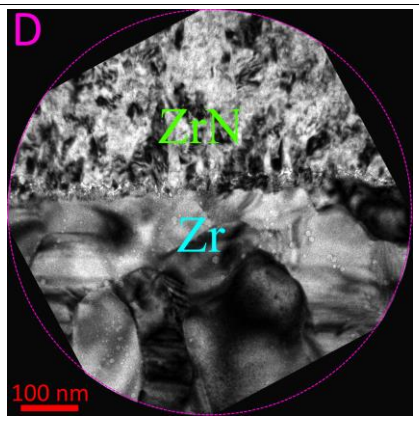
c



d



e



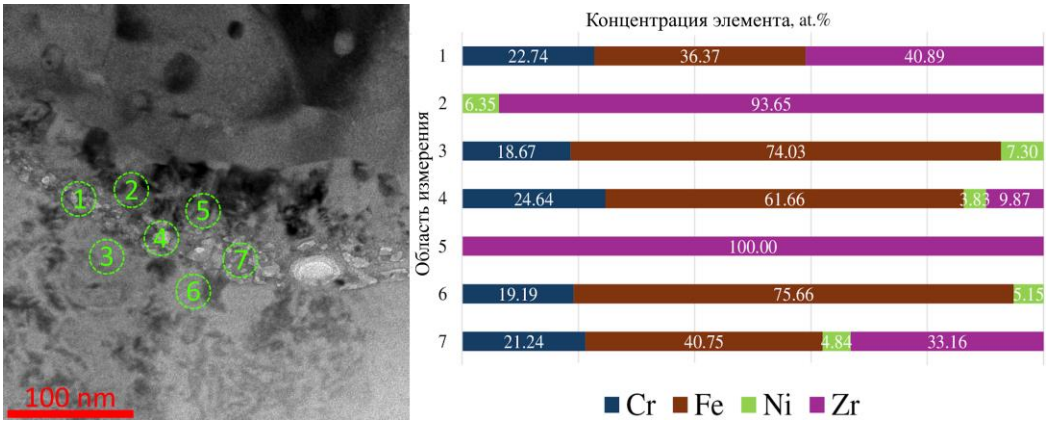
f

Рисунок 4.5 – Структура адгезионного субслоя покрытия Zr-Ni-Zr-ZrN: a – общий вид ламеллы; b,c – граница субстрата и первого слоя циркония; d – структура адгезионного субслоя; e – граница слоя никеля и второго слоя циркония; f – граница второго слоя циркония и нитридного слоя

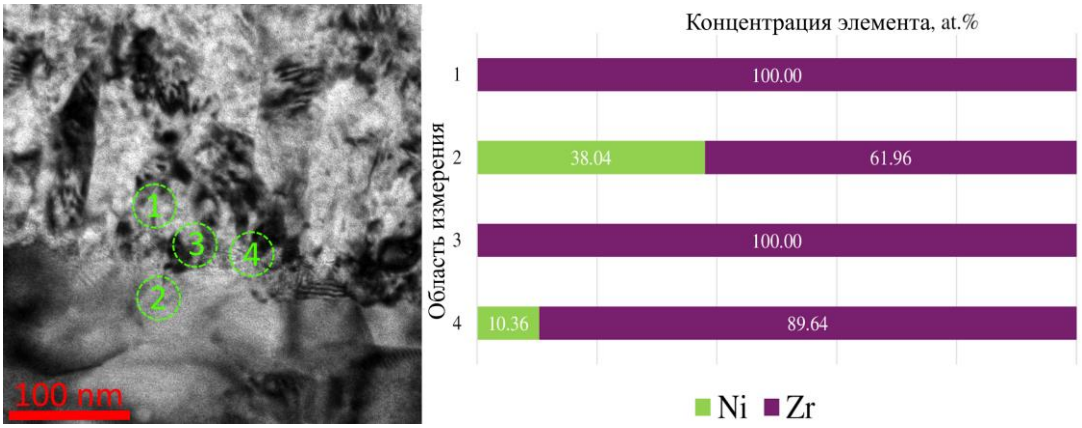
Имеет место весьма активная интердиффузия никеля и циркония, таким образом невозможно установить точные границы соответствующих слоев. Рассматривая изменение элементного состава, можно выделить область внешнего нитридного слоя ZrN (рис. 4.6,d, области 1 и 2), зону с доминированием циркония (рис. 4.6,d, области 3 – 5), зону с доминированием никеля (рис. 4.6,d, области 6 и 7) и вторую зону с доминированием циркония (рис. 4.6,d, области 8 и 9), затем идет субстрат (рис. 4.6,d, области 10 и 11). В области 9 наблюдается смешивание циркония с материалом субстрата (Fe и Cr). Данные SAED коррелируют с ранее рассматриваемыми данными XRD, также показывающими формирование интерметаллидов и не обнаруживающими присутствие фаз чистого циркония.

Исследование фазового состава области адгезионного субслоя методом SAED (рис. 4.7) показывает присутствие кубической фазы нитрида хрома (CrN - B1) в верхнем слое (SAED 1) покрытия и фаз α-Fe (Fe,Ni,Cr (A1)) и γ-Fe (Fe,Cr,Ni (A2)) в субстрате (SAED 4). В области адгезионного субслоя наблюдается формирование достаточно тонких слоев (≈ 200–300 нм) ряда интерметаллидных фаз: ZrNi (B1), Zr_2Ni (C16), Zr_3Fe (E1a), а также металлической фазы Ni (Al). Стоит отметить, что фаза чистого металлического циркония не наблюдается при использовании данного метода, при том, что в изучаемой области имеется достаточно высокое содержание циркония. Данный факт может свидетельствовать о том, что основная масса циркония формирует интерметалличные соединения с никелем или железом.

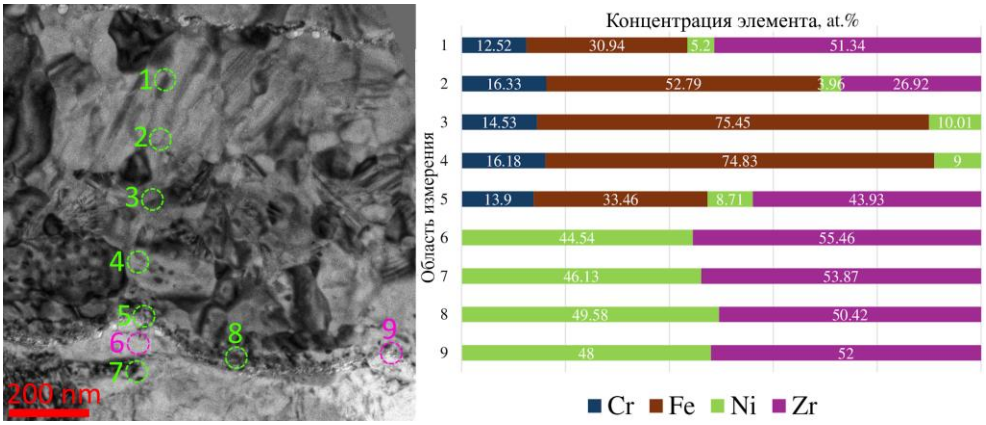
Известно, что при действии воды или пара на сплавы циркония в первую очередь разрушаются включения Zr_2Ni. На месте их разрушения образуются микроскопические каналы в окисной плёнке, через которые водород в значительном количестве проникает в сплав, что приводит к его наводороживанию. При этом интерметаллиды цирконий-железо (в частности, $ZrFe_2$), наоборот, имеют высокую стойкость к окислению.



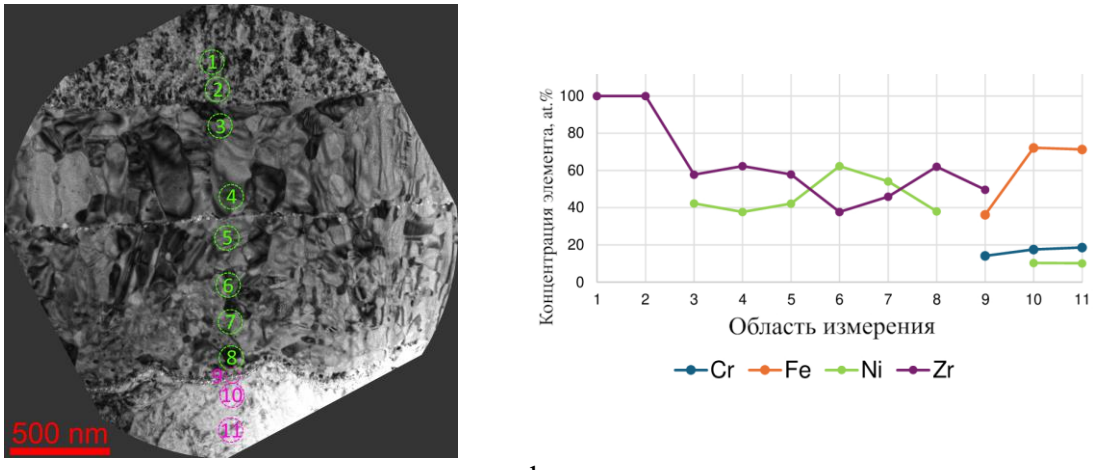
a



b



c



d

Рисунок 4.6 – Исследование элементного состава покрытия Zr-Ni-Zr-ZrN

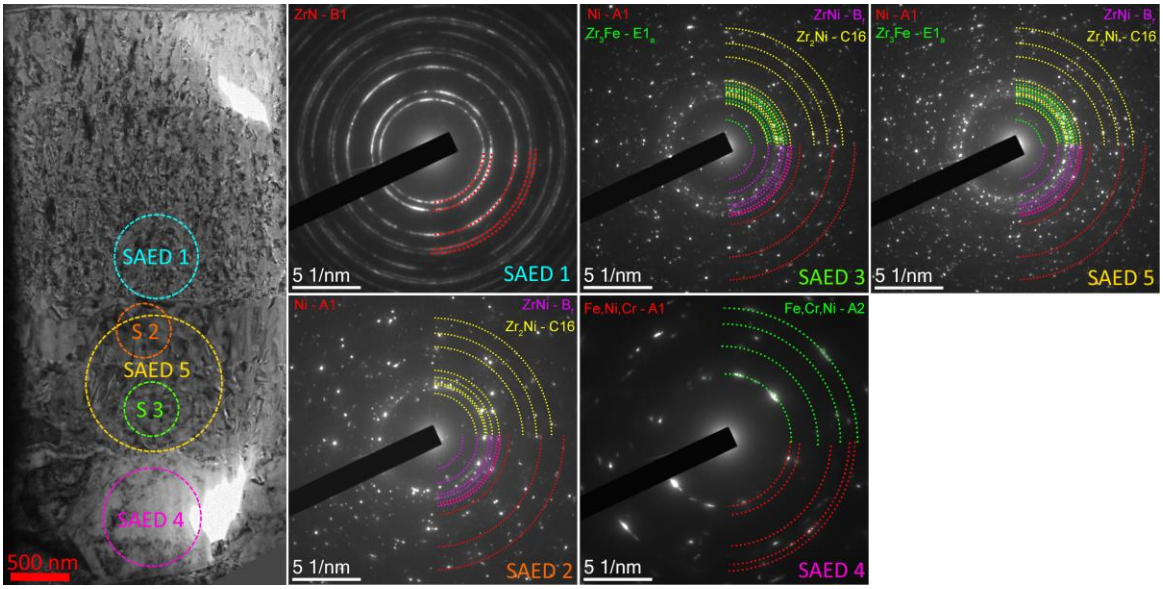


Рисунок 4.7 – Исследование фазового состава (SAED) покрытия Zr–Ni–Zr–ZrN

Образец с покрытием Cr–Ni–Cr–CrN

У образца с покрытием с адгезионным субслоем Cr-Ni-Cr наблюдается многофазный состав (рис. 4.8): наряду с фазами субстрата (Fe) и нитридного слоя покрытия (CrN, Cr_2N) присутствует металлические фазы (Cr и Ni), которые теоретически могут быть связаны как с субстратом (нержавеющая сталь), так и с покрытием, так как и в субстрате и в покрытии присутствуют Cr и Ni.

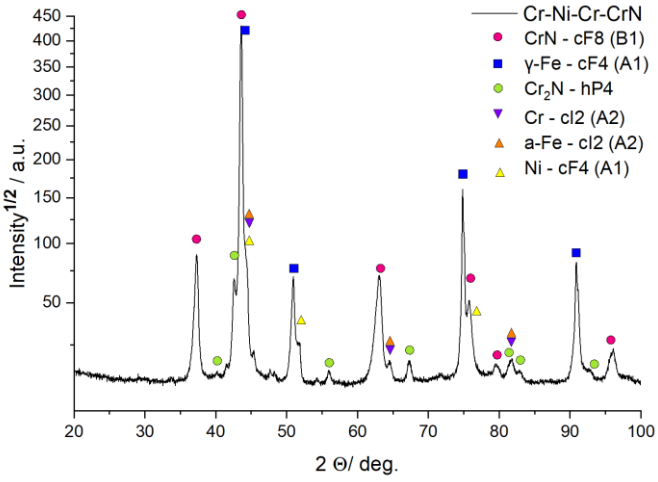


Рисунок 4.8 – Результаты исследования фазового состава образца с покрытием Cr–Ni–Cr–CrN, полученные методом рентгенофазового анализа (XRD)

Анализ структуры покрытия (СЭМ) показывает наличие явно выраженного слоя никеля (светлый по контрасту) (рис. 4.9,a). По сравнению с рассмотренным выше покрытием Zr–Ni–Zr–ZrN межслойные интерфейсы покрытий Cr–Ni–Cr–CrN выглядят более плотными (рис. 4.9,c-f), пузырчатые структуры здесь не наблюдаются. Между субстратом и первым слоем хрома наблюдается область интерфейса толщиной порядка 50 нм (рис. 4.9,e).

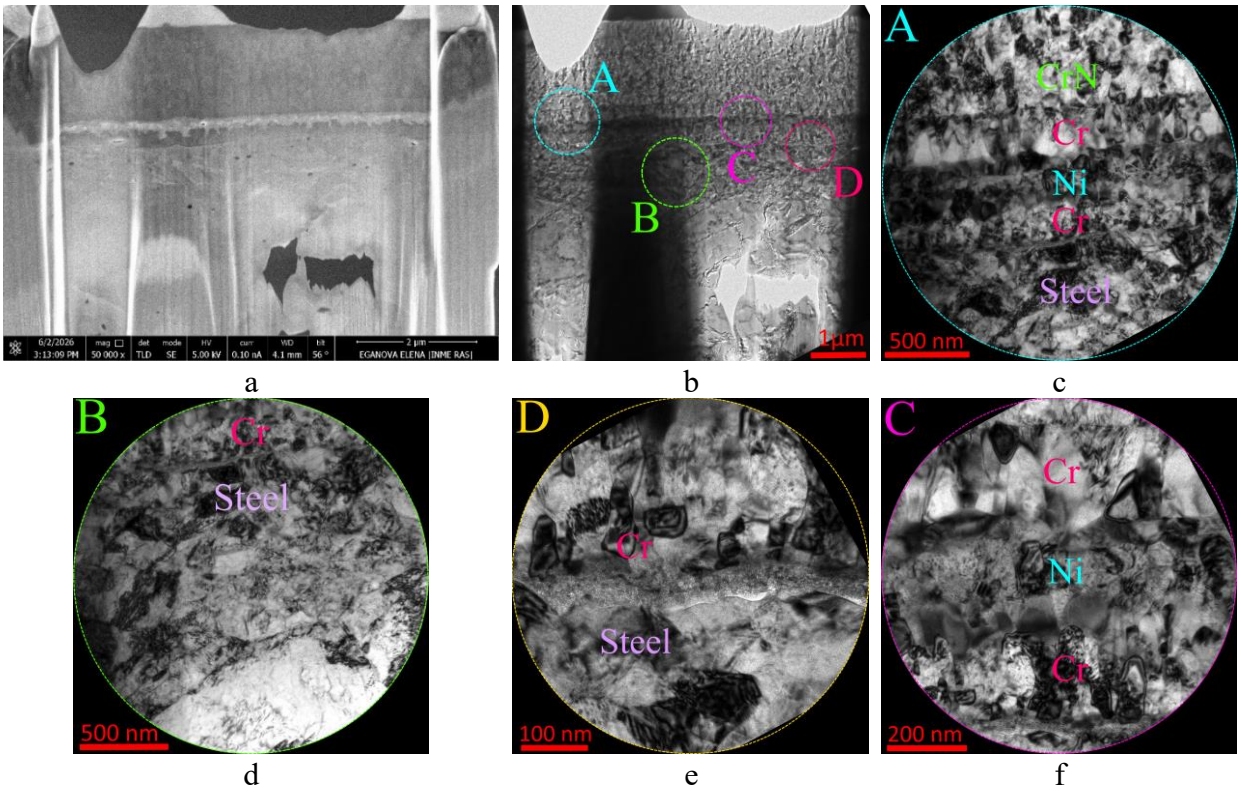


Рисунок 4.9 – Структура адгезионного субслоя покрытия Cr–Ni–Cr–CrN: a – общая структура покрытия и адгезионного субслоя (СЭМ); b – общий вид ламеллы и локализация областей исследования; c – структура адгезионного субслоя; d,e – граница субстрата и первого слоя хрома; f – граница слоев хрома и слоя никеля

Исследование структуры покрытия показали наличие внешнего нитридного слоя (рис. 4.10,c, области 1 – 3; рис. 4.10,a область 1), слоя металлического хрома (рис. 4.10,c, области 4 и 5; рис. 4.10,a, область 1), слоя никеля в смешении с хромом (рис. 4.10,c, области 6 – 8; рис. 4.10,a, области 3 и 4), ближний к субстрату слой хрома (рис. 4.10,c, области 9 и 10; рис. 4.10,a,

область 5), область интерфейса между субстратом и слоем хрома (рис. 4.10,c, область 11) и субстрата (рис. 4.10,c, области 12 и 13; рис. 4.10,a, область 6). Исследование области интерфейса между субстатом и первым слоем хрома показывает непостоянный состав данного слоя (рис. 4.10,b, области 6, 3 и 7). Имеет место активная интердиффузия и смешение материала субстрата (также

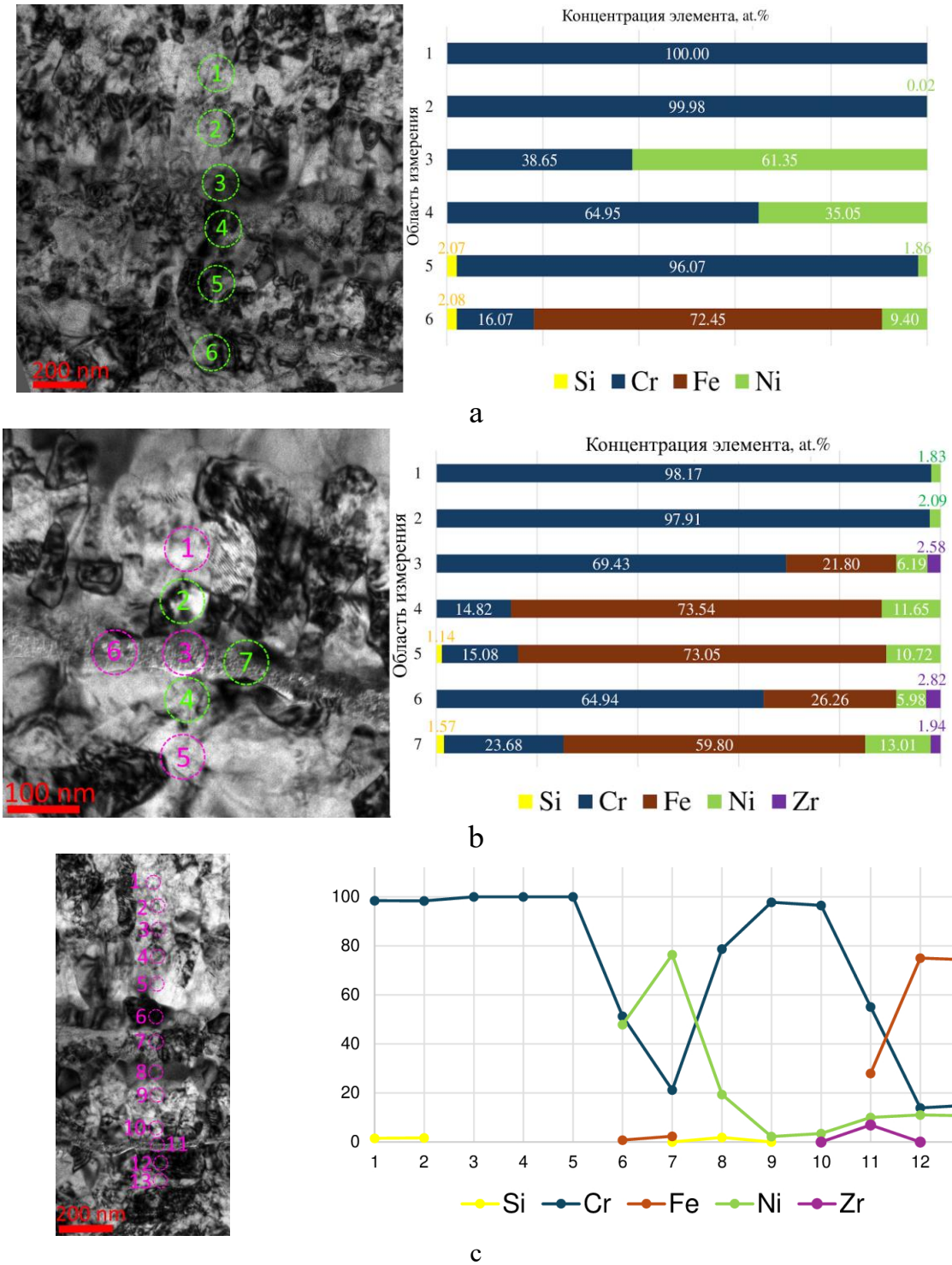


Рисунок 4.10 – Исследование элементного состава покрытия Cr–Ni–Cr–CrN

содержащего хром) и хрома из осажденного слоя. При этом в различных зонах этого переходного слоя может наблюдаться как доминирование хрома (63-69 ат.% – области 6 и 3), так и доминирование железа (60 ат.% – область 7).

Исследование методом электронной дифракции в TEM (SAED) фазового состава в верхнем нитридном слое (рис. 4.11) показывает присутствие кубической фазы CrN (B1) (SAED 1) и фаз α-Fe (Fe,Ni,Cr (A1)) и γ-Fe (Fe,Cr,Ni (A2)) в субстрате (SAED 3). Непосредственно с адгезионном субслое наблюдаются металлические фазы A1-Ni иA2-Cr, а также нитридная фаза $P\bar{3}1m$-Cr_2N (SAED 2 и SAED 4). Несмотря на то, что теоретически хром и никель могут формировать интерметаллиды (например, хромдиникель с химической формулой Ni_2Cr, при этом данное соединение имеет большую область гомогенности, что позволяет варьировать содержание хрома), в изучаемом покрытии Cr-Ni-Cr-CrN данный интерметаллид не обнаружен. При этом имеется область диффузии/смешивания данных металлов, в которой

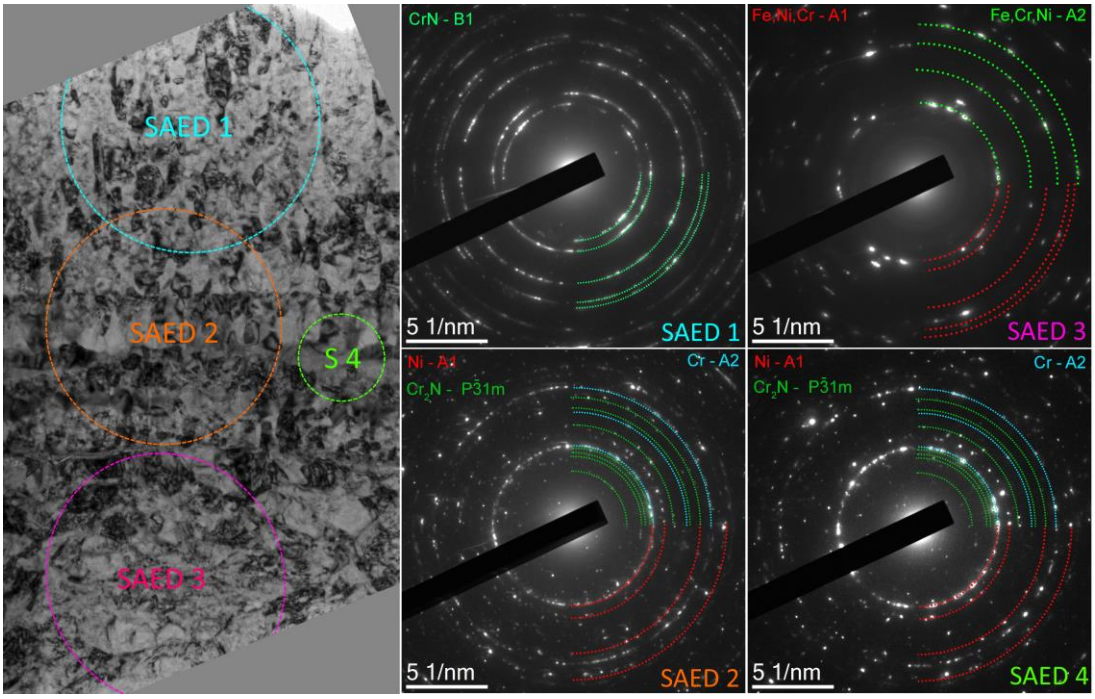


Рисунок 4.11 – Исследование фазового состава (SAED) покрытия Cr–Ni–Cr–CrN

соотношение элементов варьируется от доминирования никеля (до 80 ат.%) до доминирования хрома (до 80 ат.%). Возможно, интерметаллид Ni_2Cr присутствует в незначительных количествах и не может быть обнаружен используемыми методами. В любом случае интерметаллид Ni_2Cr (даже в случае его формирования в незначительных количествах) вряд ли оказывает существенное влияние на свойства покрытия и интерфейса «покрытие – субстрат». Исследование не выявило также формирования интерметаллидов железо-хром.

Как известно, в системе железо-хром при температурах ниже 830 °C могут формироваться интерметаллиды FeCr (s-фаза), однако при температурах ниже 440 °C область, ограничивающая s-фазу, замыкается, и в равновесии находятся твёрдые растворы на основе железа (α-фаза) и хрома (α′-фаза), что образует область несмешиваемости.

В адгезионном субслое наблюдается формирование двойной нитрида хрома Cr_2N ($P\bar{3}1m$), что может быть связано с диффузией азота. При этом непосредственно в нитридном слое присутствует одинарный нитрид CrN (B1).

4.4 Антикоррозионные свойства образцов с покрытиями с адгезионным субслоем, включающим слой никеля

Примеры поляризационных кривых исследуемых образцов из стали AISI 304 с покрытиями Zr-ZrN, Cr-CrN, Zr-Ni-Zr-ZrN, Cr-Ni-Cr-CrN в 3 % водном растворе NaCl при 25 °C представлены на рис. 4.12.

Анодная поляризационная кривая (рис. 4.12) для образца из стали AISI 304 в 3 % NaCl характеризуется наличием области активного растворения от –0,25 до –0,20 В, которая переходит в пассивную область (–0,2 … +0,1 В). При потенциалах больших +0,1 В на поляризационной кривой для образца из стали AISI 304 наблюдается увеличение плотности тока, что указывает на разрушение пассивной пленки и начала процесса активного растворения стали. Нанесение нитридных покрытий (Zr-ZrN, Cr-CrN, Zr-Ni-Zr-ZrN,

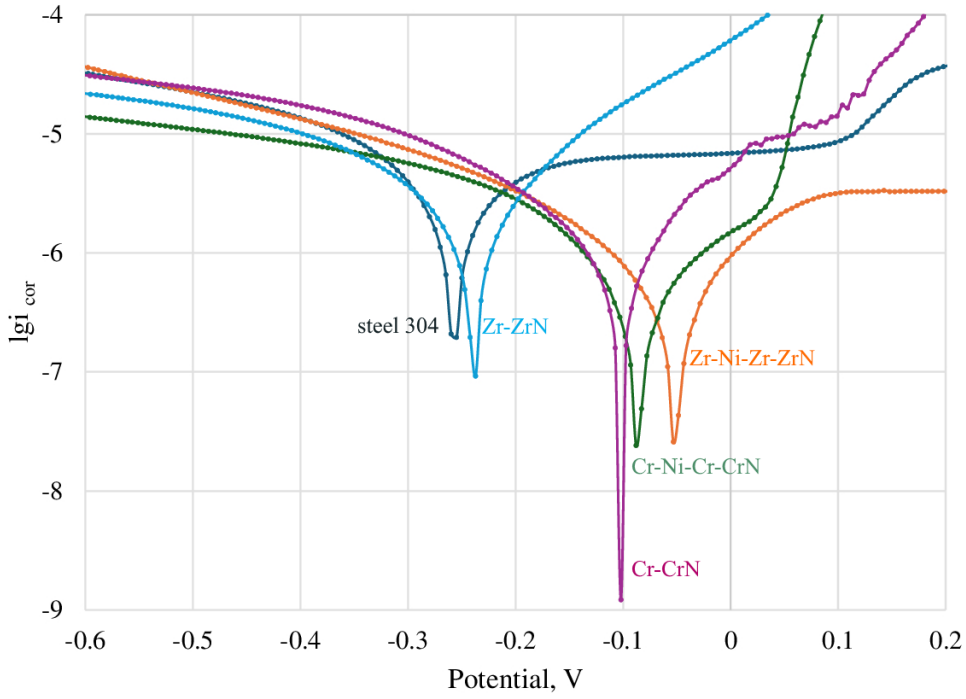


Рисунок 4.12 – Наложение потенциодинамических кривых образцов из стали AISI 304 без покрытия (1) и с покрытиями Zr-Ni-Zr-ZrN (2), Cr-Ni-Cr-CrN (3), Zr-ZrN (4), Cr-CrN (5) в 3 % водном растворе NaCl при 25 °C (Vp = 10 mV/s)

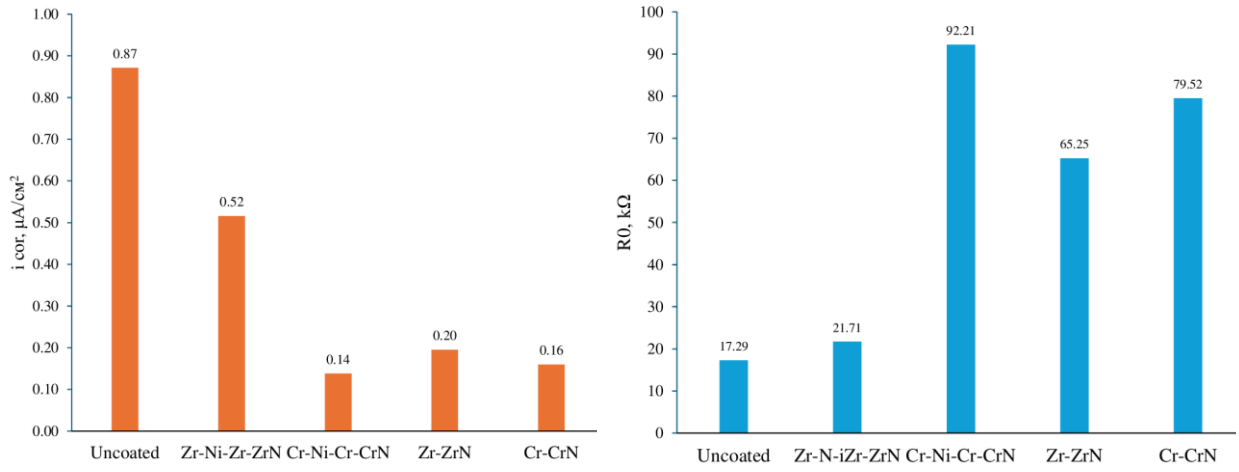
Cr-Ni-Cr-CrN) позволяет сместить потенциал начала коррозии в электроположительную область (см. рис. 4.12). Область пассивации, характерная для непокрытой стали 304, наблюдается только для образцов с Zr-Ni-Zr-ZrN после +0,1 В, что в большей степени обусловлено влиянием никелевой компоненты на процесс первичной коррозии системы субстрат-покрытие. Когда более электроположительный никелевый подслой инициирует самопассивацию как циркониевого слоя, так и основы при наличии дефектов покрытия. При этом, плотность тока коррозии, рассчитанная методом экстраполяции тафелевский участков анодной и катодной поляризационной кривых (табл. 4.2), уменьшается с 0,87 мкА/см^2 (сталь 304) до 0,52 мкА/см^2 для образца с покрытием Zr-Ni-Zr-ZrN. В этом случае, вероятно, пассивировании никелем последний переходной слой Zr блокирует распространение процесса коррозии до поверхности образца.

Данный эффект наблюдается также на образце стали 304 с покрытием Zr-ZrN, для которого плотность тока коррозии составляет 0,20 мкА/см^2, что, вероятно, обусловлено образованием оксонитридов циркония и ZrO_2 на поверхности покрытия при контакте с коррозионной среды и сталью 304 в дефектах покрытия. Таким образом, сформированы защитный слой на поверхности покрытий Zr-Ni-Zr-ZrN и Zr-ZrN определят повышенное сопротивление процессу коррозии равное 22 и 65 кΩ (рис. 4.13), соответственно. Относительно низкая стойкость к коррозии образцов может быть связана также с формированием интерметаллидов Zr_2Ni. Следует отметить, что для стали 304 также наблюдается начало самопассивации в коррозионной среде 3 % NaCl в связанная с влиянием хромовой и никелевой компоненты сплава, при этом формируется защитная пленка из оксидов хрома (Cr_2O_3) и никеля (NiO) с сопротивлением процессу коррозии, равное 17,29 кΩ. Значение коэффициента b_a для уравнения Тафеля для образцов с циркониевыми покрытиями составляет 0,04–0,05 В на декаду, что, вероятно, указывает на замедленный химических процесс при начале коррозии, связанный с растворением оксидов и гидроксидов циркония в присутствии хлорид ионов.

Таблица 4.2 – Результаты математического моделирования коррозионного процесса на образцах из стали 304 различными нитридными покрытиями в 3 % водном растворе NaCl при 25 °С методом экстраполяции тафелевский участков анодной и катодной поляризационной кривых для 5 независимых опытов

	Покрытие	E_{cor}, В	Параметры коррозии по методу экстраполяции тафелевских участков			
			i_{cor}, мкА/см^2	b_c, В/декада	b_a, В/декада	R_0, kΩ
1	без покрытия	–0,25±0,02	0,87±0,05	0,08±0,01	0,06±0,01	17±1
2	Zr–Ni–Zr– ZrN	–0,05±0,02	0,52±0,03	0,06±0,01	0,05±0,01	22±1
3	Cr–Ni–Cr–CrN	–0,09±0,02	0,14±0,01	0,06±0,01	0,06±0,01	92±7
4	Zr–ZrN	–0,24±0,02	0,20±0,01	0,04±0,01	0,04±0,01	65±3
5	Cr–CrN	–0,10±0,02	0,16±0,01	0,05±0,01	0,05±0,01	80±5

С другой стороны, нанесение покрытия Cr-CrN на сталь 304 позволяет полностью исключить никелевую компоненту из коррозионного процесса, что смещает потенциал коррозии с –0,25 В (сталь 304) в положительную область до –0,1 В. При этом наблюдается локальный минимум тока при –0,1 В, который, вероятно, связан с быстрым процессом пассивации самого хромового подслоя. Однако, плотность тока коррозии, рассчитанная по методу экстраполяции тафелевских участков, для начала процесса коррозии для образцов с покрытиями Cr-CrN и Cr-Ni-Cr-CrN составляет 0,16 и 0,14 мкА/см^2 соответственно, что, вероятно, обусловлено ингибирующим влиянием более электроположительного никеля на развивающийся процесс коррозии. Таким образом, использование покрытия Cr-Ni-Cr-CrN и Cr-CrN позволяет уменьшить плотности токи коррозии по сравнению с исходным образцом в 6,7 и 5,4 раза соответственно (рис. 4.13).



a b

Рисунок 4.13 – Сравнительные диаграммы для величин плотности токов коррозии (а) и поляризационного сопротивления (б) коррозионного процесса на образцах из стали 304 различными нитридными покрытиями в 3 % водном растворе NaCl при 25^{o}C

Можно предположить, что применение никеля в качестве подслоя, вероятно, позволяет инициировать процесс самопассивации хрома уже на

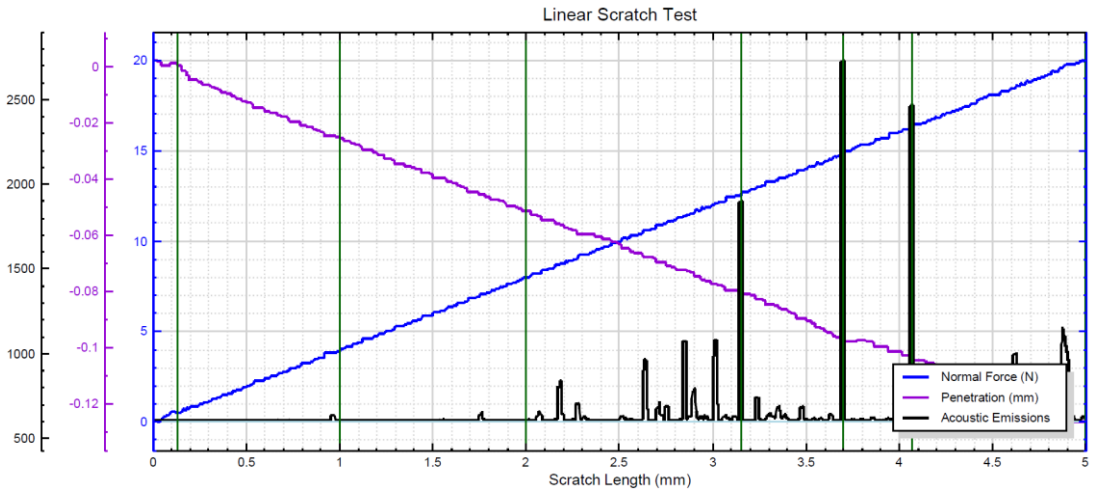
стадии коррозии покрытия, что повышает сопротивление процессу коррозии с 80 kΩ (Cr-CrN) до 92 kΩ (Cr-Ni-Cr-CrN). Значение коэффициента b_a для уравнения Тафеля для исходного образца и образцов с хромовыми покрытиями составляет 0,05–0,06 В на декаду, что указывает на замедленную стадию переноса заряда при окислении металла.

Таким образом, применение слоя Ni для улучшения коррозионной стойкости стали 304 с покрытиями на основе систем Cr-CrN и Zr-ZrN привело к снижению плотностей токов коррозии в 3 % водном растворе хлорида натрия только для образца с покрытием Cr-Ni-Cr-CrN, а для образца с покрытием Zr-Ni-Zr-ZrN вызвало увеличение скорости коррозии и уменьшение поляризационного сопротивления процессу коррозии в сравнении с Zr-ZrN. Относительно низкая стойкость к коррозии образцов с покрытиями на основе системы Zr-Ni может быть связана также с формированием интерметаллидов Zr_2Ni, наличие которых может ускорять коррозионные процессы за счет их быстрого коррозионного разрушения.

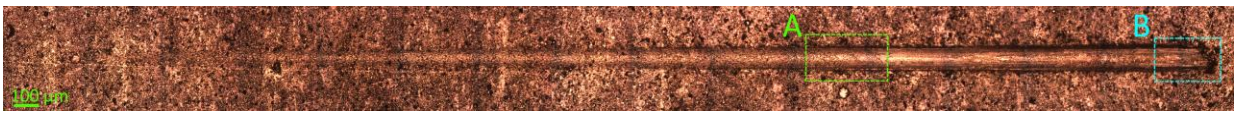
4.5 Покрытие с адгезионным субслоем, включающим слой хрома

Для покрытия Zr-Cr-Zr-ZrN характерно хорошее сопротивление разрушению при скретч-тесте (рис. 4.14). Заметных отслоений покрытия от субстрата не наблюдается. С точки зрения данных акустической эмиссии разрушения покрытия начинается при 12 Н (точка L_{C1}), а полное разрушение покрытия (точка L_{C2}) натупает при нагрузке в 15 Н. При этом при изучении борозды скрайбирования признаков отслоения покрытия не наблюдается, разрушение происходит за счет продавливания покрытия индентором на достаточно мягком субстрате.

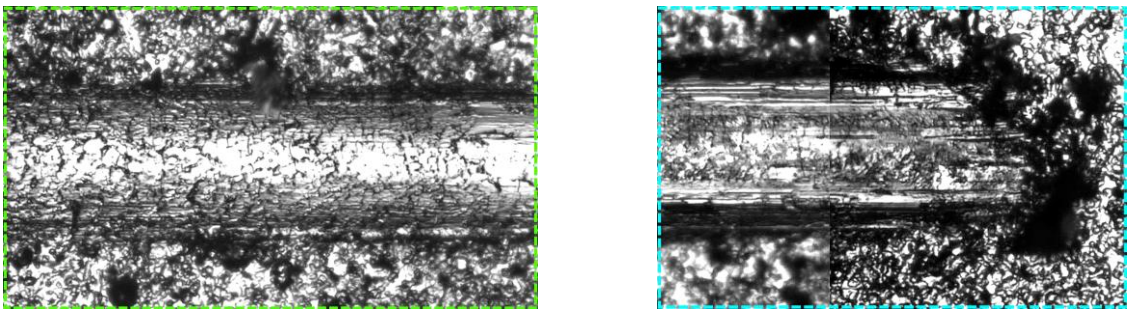
Анализ фазового состава XRD показывает (рис. 4.15) наличие фаз субстрата (γ-Fe cF4 (A1) и α-Fe cl2) (A2), хрома (Cr - cl2 (A2)) и нитридных фаз ZrN (cF8 (B1) и ZrNx (hP4 (A2)). Хром присутствует как в составе субстрата, так и в составе адгезионного субслоя.



a



b



c d

Рисунок 4.14 – Исследование процесса разрушения покрытия Zr-Cr-Zr-ZrN при скретч-тесте: a – сигнал акустической эмиссии; b – панорама борозды скрайбирования с обозначением характерных участков; c – начало разрушения покрытия; d – окончание борозды скрайбирования

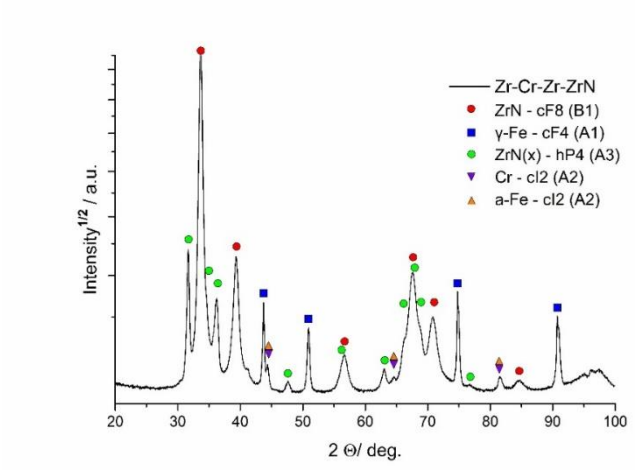
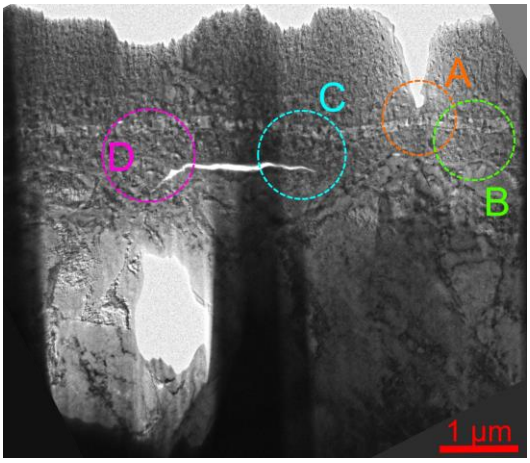


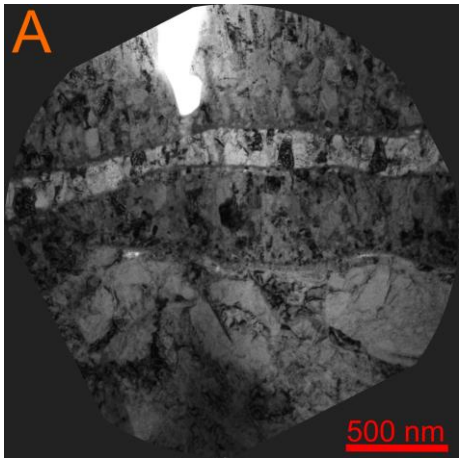
Рисунок 4.15 – Результаты рентгенофазового анализа образца с покрытием Zr-Cr-Zr-ZrN

Анализ структуры адгезионного субслоя (рис. 4.16) показывает четко структурированный слой хрома (светлый по контрасту) толщиной 130-180 нм. На границе слоев Zr и Cr (как с внутренним, так и с внешним слоем циркония) наблюдается формирование переходной зоны толщиной порядка 30 мм (рис. 4.16,с). Предположительно эта зона формируется в результате интердиффузии и смешивания хрома и циркония, с возможным формированием интерметаллидов (возможные интерметаллиды − $ZrCr_2$ или с участием железа из субстрата $Zr_3Fe_4Cr_2$). Интерметаллид $ZrCr_2$ имеет область гомогенности в интервале концентрации 64-65 ат.% Cr и существует в трех модификациях. При температуре −1622 °C высокотемпературная модификация γ-$ZrCr_2$ переходит в среднетемпературную модификацию β-$ZrCr_2$, причем характер этого перехода требует уточнения. Температура перехода β-$ZrCr_2$ в α-$ZrCr_2$ (низкотемпературная модификация) изменяется по кривой максимумом в зависимости от состава. Максимальная температура перехода составляет 1592 °C при содержании 67 ат.% Cr. В системе кристаллизуются две эвтектики, имеют место две эвтектоидые реакции и одна каталектическая реакция. Хром позволяет стабилизировать высокотемпературную фазу циркония при комнатной температуре.

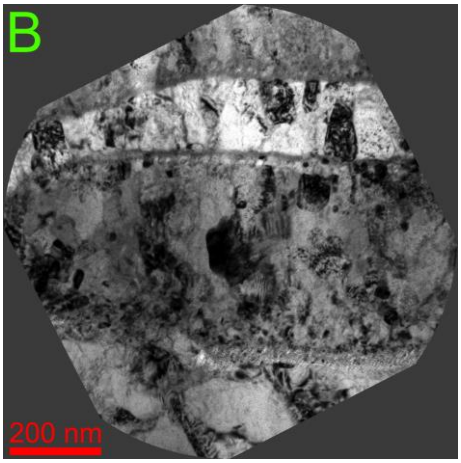
Анализ элементного состава (EDX) по толщине адгезионного субслоя (рис. 4.17) показывает наличие слоя хрома (содержание Cr порядка 90 ат.%), однако в данном слое также наблюдается незначительное присутствие циркония (порядка 10 ат.%) (область 4, рис. 4.17), что может быть связано с диффузией циркония и возможным формированием интерметаллидов. При этом диффузия хрома в слои циркония наблюдается на глубину до 150 нм (области 3 и 5, рис. 4.17). В слое циркония, примыкающем к субстрату, диффузия хрома возможна как из субстрата, так и из последующего слоя хрома.



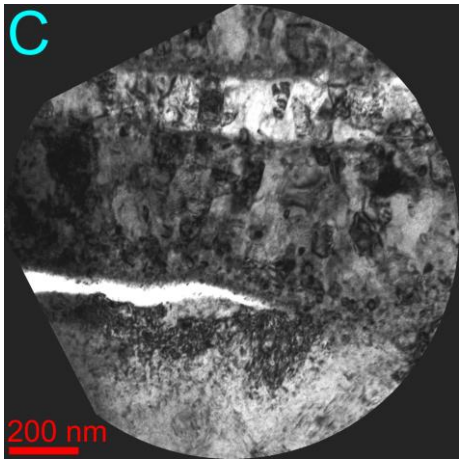
a



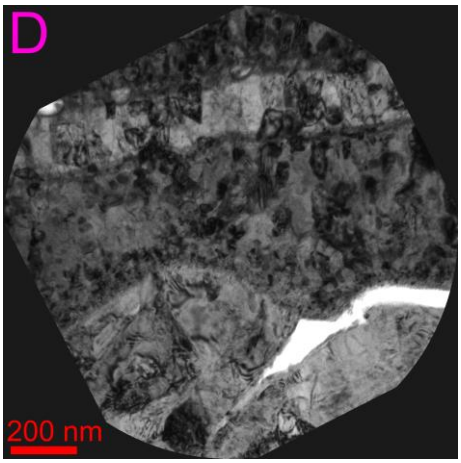
b



c

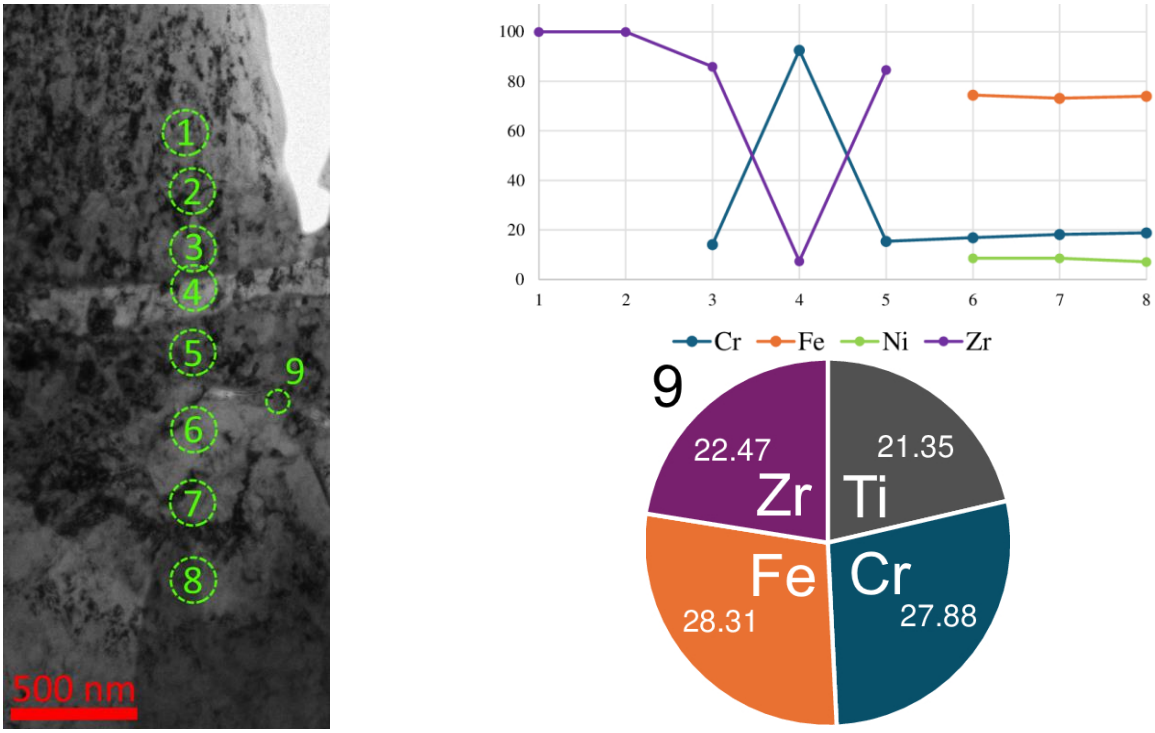


d



e

Рисунок 4.16 – Общий вид структуры адгезионного субслоя в поперечном сечении и локализация зон увеличения (a), анализ структуры адгезионного субслоя (b-e)



a b

Рисунок 4.17 – Анализ элементного состава адгезионного субслоя (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX). (a) локализация областей измерения, (b) результаты оценки элементного состава в указанных областях

В результате проведения анализа фазового состава (SAED) было установлено присутствие двух фаз субстрата γ-Fe(Cr,Ni) cF4 (A1) и α-Fe(Cr,Ni) cl2 (A2) (рис. 4.18). В адгезионном субслое наблюдается наличие двух фаз – фазы хрома Cr (A2) и нитридной фазы циркония ZrN_x (A3). Внешний нитридный слой сформирован нитридами ZrN_x (A3) и ZrN (hP4 (B1)). Полученные данные соответствуют рассмотренным выше данным XRD анализа.

Осаждение покрытия Zr-Cr-Zr-ZrN на сталь AISI 304 позволяет исключить никелевую компоненту из коррозионного процесса, что смещает потенциал коррозии в положительную область. Плотность тока коррозии, рассчитанная по методу экстраполяции тафелевских участков, для начала процесса коррозии для образцов с покрытиями Cr-ZrN и Zr-Cr-Zr-ZrN (рис. 4.19,а) составляет 12,1 и 10,2 мкА/см^2 соответственно, что, вероятно,

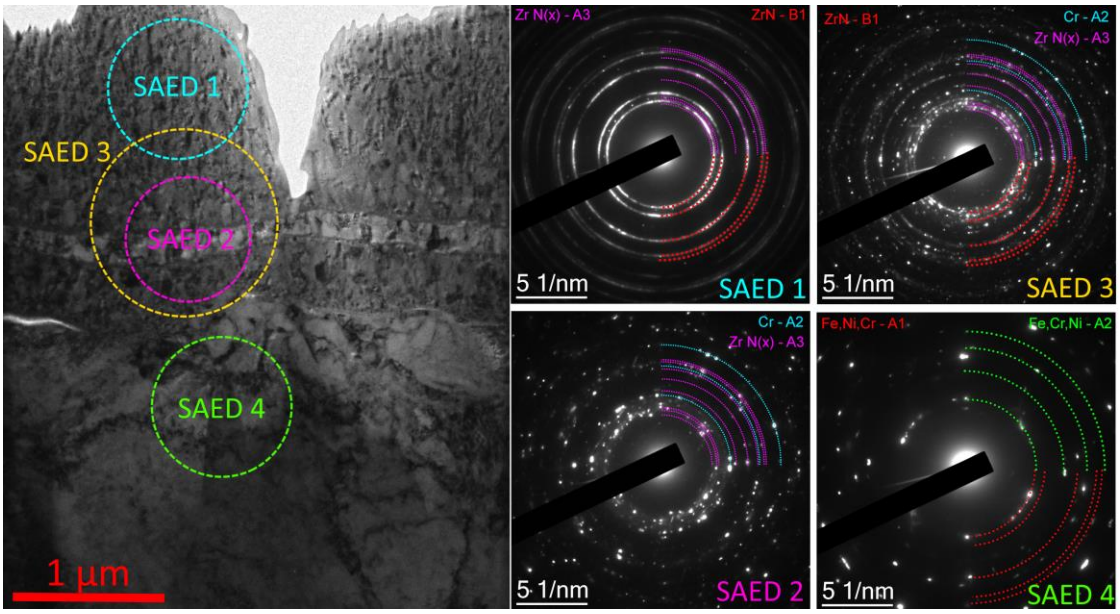
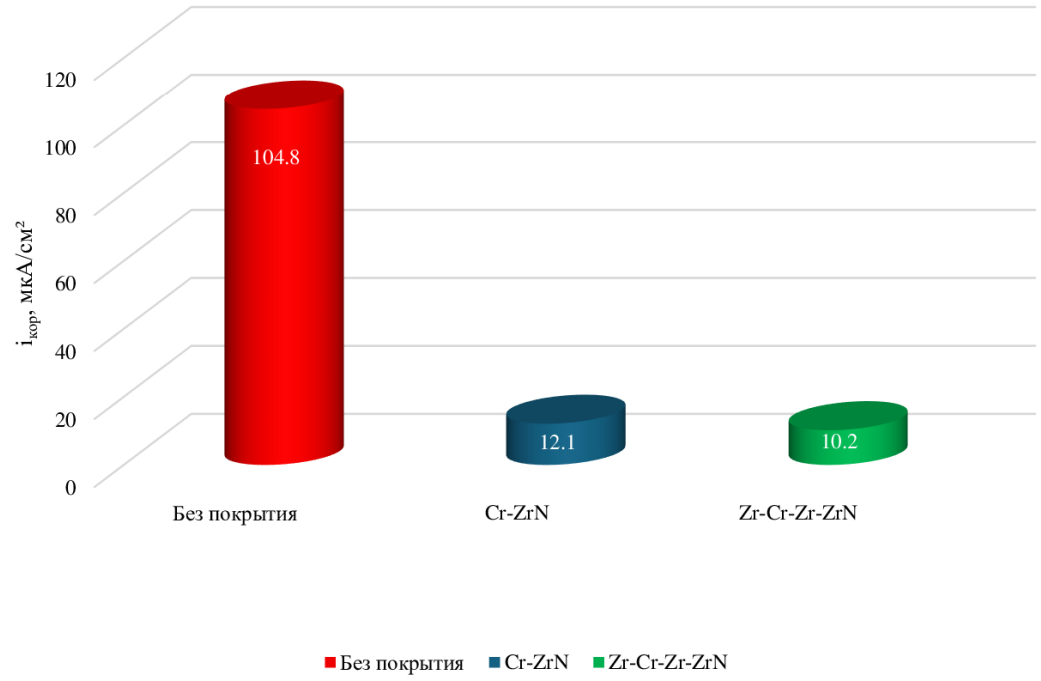
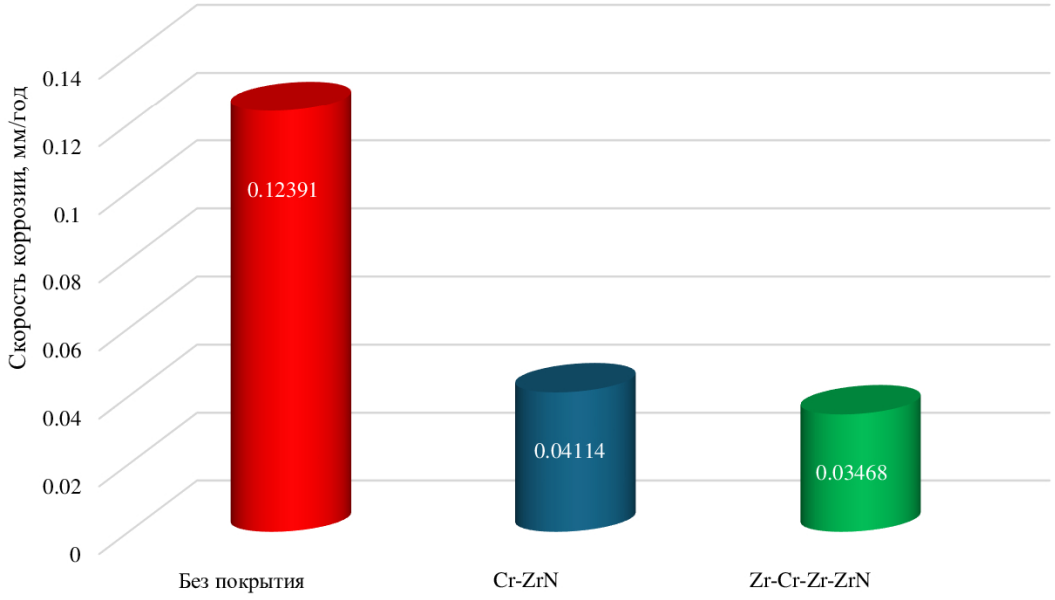


Рисунок 4.18 – Анализ элементного и фазового (SAED) состава покрытия Zr-Cr-Zr-ZrN в зоне границы раздела «покрытие – подложка»

обусловлено ингибирующим влиянием более электроположительного хрома на развивающийся процесс коррозии. Таким образом, использование покрытия Zr-Cr-Zr-ZrN и Cr-ZrN позволяет уменьшить плотности токи коррозии по сравнению с исходным образцом в 8,7 и 10,2 раза соответственно. Покрытие со сложной структурой адгезионного субслоя позволило уменьшить плотности токи коррозии на 23 % по сравнению с образцом с покрытием, адгезионный слой которого состоял из чистого хрома. При этом скорость коррозии была снижена в 3,0-3,6 раза, соответственно для образцов с покрытиями Cr-ZrN и Zr-Cr-Zr-ZrN по сравнению с образцом без покрытия (рис. 4.19,б). Введение слоя хрома в структуру адгезионного субслоя позволило дополнительно снизить скорость коррозии на 16 % по сравнению с покрытием с адгезионным субслоем из чистого хрома.



(а)



(б)

Рисунок 4.19 – Результаты исследования коррозионной стойкости образцов с адгезионным субслоем, включающим слой хрома и слои циркония, только слой хрома и без покрытия после ресурсных испытаний в течении 14 дней в 3,0 % растворе NaCl: а – скорости коррозии; б– величина тока коррозии $i_{кор}$

4.6 Общее сравнение рациональных параметров процесса осаждения и свойств покрытий с исследуемыми составами и структурами адгезионного субслоя

Величина тока дуги катода, позволяющая обеспечить наибольшую скорость осаждения слоя, зависит от состава осаждаемого металла, при этом величина напряжения смещения на субстрате, обеспечивающая наибольшую скорость осаждения слоя, существенно не зависит от состава слоя (по крайней мере, для данного набора составов) (рис. 4.20).

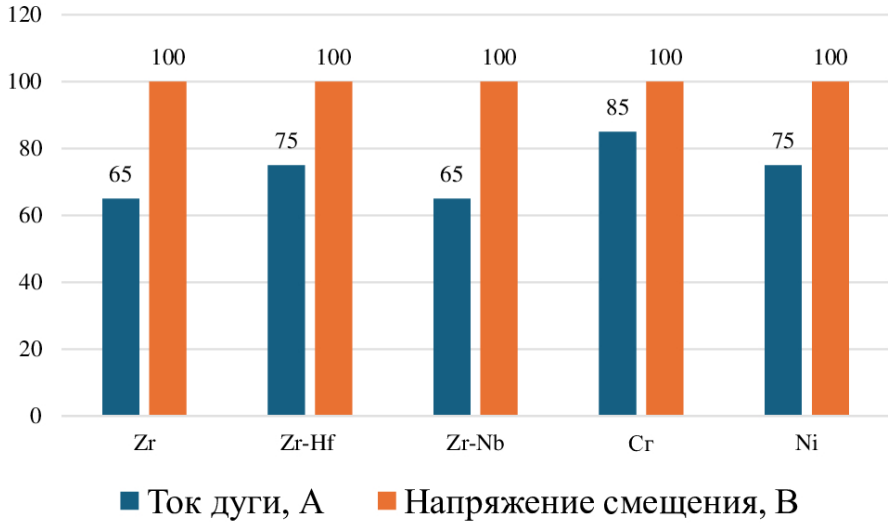


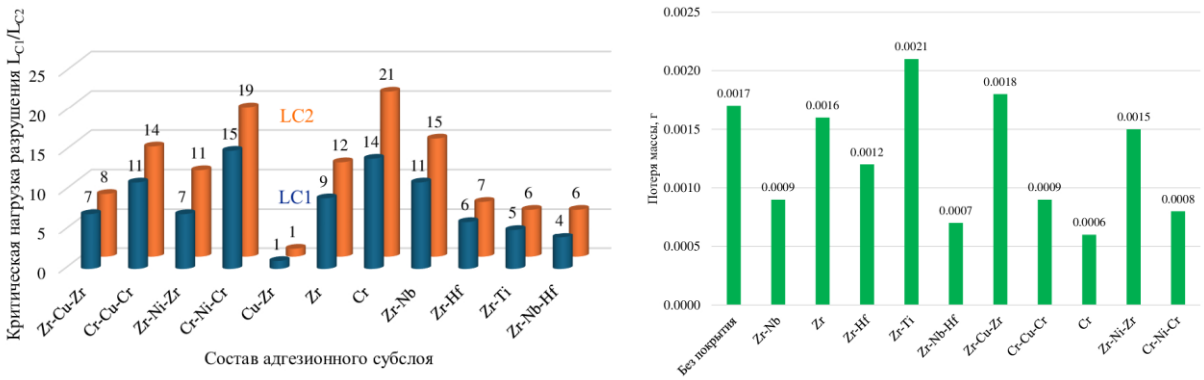
Рисунок 4.20 – Величина тока дуги катода и напряжения смещения на субстрате, позволяющие обеспечить наибольшую скорость осаждения слоя

Наилучшую стойкость к разрушению при скретч-тесте показали покрытия с адгезионным субслоем Cr, Cr-Ni-Cr и Cr-Cu-Cr (рис. 4.21а).

Тесты «шар по диску» (рис. 4.21б) показали, что лучшей износостойкостью обладает образец с покрытием с адгезионным субслоем Cr (потеря массы 0,0006 г) и Zr-Nb-Hf (потеря массы 0,0007 г), высокую износостойкость обеспечили также покрытия с адгезионным субслоем Cr-Ni-Cr (потеря массы 0,0008 г) и Cr-Cu-Cr (потеря массы 0,0009 г). Покрытие с

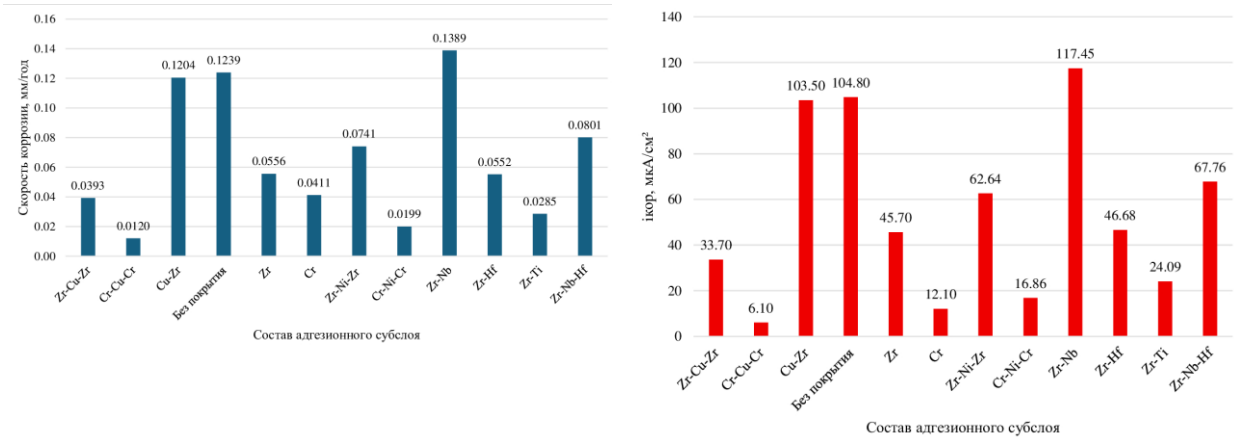
адгезионным субслоем Zr-Nb-Hf показало достаточно низкую стойкость к разрушению при скретч-тесте, при этом оно хорошо сопротивляется изнашиванию при тесте «шар по диску». Такое различие может быть связано с существенной разницей в характере данных тестов. Достаточно хорошей износостойкостью обладает также покрытие с адгезионным субслоем Zr-Nb (потеря массы 0,0009 г). Стоит отметить, что покрытия с износостойким субслоем Cr, Cr-Ni-Cr, Cr-Cu-Cr и Zr-Nb показали также высокую прочность адгезии при скретч-тесте.

С точки зрения стойкости к коррозии в 3 % водном растворе NaCl наилучшую стойкость показал образец с покрытием Cr-Cu-Cr, хорошей коррозионной стойкостью обладает также образец с покрытием Cr-Ni-Cr (рис. 4.22). Важно отметить тот факт, что образец с адгезионным субслоем Cr (без слоев Cu или Ni) обладает худшей коррозионной стойкостью, что свидетельствует о положительном эффекте от введения слоев металлов с менее отрицательным электродным потенциалом.



(а) (б)

Рисунок 4.21 – Сравнение стойкости к разрушению при (а) скретч-тесте и (б) исследовании износостойкости методом «шар по диску» покрытия ZrN с различными составами адгезионного субслоя



(а) (б)

Рисунок 4.22 – Результаты исследования коррозионной стойкости образцов с покрытиями и без покрытия после ресурсных испытаний в течении 14 дней в 3,0% растворе NaCl. (а) скорости коррозии, (б) величина тока коррозии, $i_{кор}$

4.7 Выводы по Главе 4

1. У покрытия Zr-Ni-Zr-ZrN разрушение начинается при нагрузке 7 Н (точка L_{C1}), при нагрузке в 11 Н начинается полное разрушение покрытия (точка L_{C2}), формируются области отслоения размерами до 70 мкм от границы борозды скрайбирования. Покрытие Cr-Ni-Cr-CrN показало лучшую стойкость к разрушению, начальные признаки разрушения отмечаются при нагрузке в 15 Н (точка L_{C1}), а полное разрушение покрытия происходит при нагрузке 19 Н (точка L_{C2}). При этом заметного отслоения покрытия от субстрата не наблюдается во всем диапазоне нагрузок.

2. У образца с покрытием Zr-Ni-Zr-ZrN на границе субстрата и слоя Zr формируется «пузырчатая» структура с размером светлых по контрасту объектов сферической формы порядка 10-30 нм. Аналогичные структуры наблюдаются также на границе слоя никеля и слоя циркония. Имеет место весьма активная интердиффузия никеля и циркония, таким образом невозможно установить точные границы соответствующих слоев.

3. По сравнению с покрытием Zr-Ni-Zr-ZrN межслойные интерфейсы покрытий Cr-Ni-Cr-CrN выглядят более плотными, пузырчатые структуры

здесь не наблюдаются. Между субстратом и первым слоем хрома наблюдается область смешивания/диффузии толщиной порядка 50 нм.

4. В адгезионном субслое Zr-Ni-Zr формируются интерметаллидные фазы ZrNi, Zr_2Ni, а также (при диффузии элементов субстрата) Zr_3Fe. При этом в адгезионном субслое Cr-Ni-Cr формирование интерметаллидных фаз не наблюдается, при том, что наблюдается зона активного смешивания и диффузии Cr-Ni.

5. В результате анализ поляризационных кривых для исследованных образцов из стали AISI 304 с нитридными многослойными покрытиями установлено, что покрытиями Zr-ZrN и Cr-Ni-Cr-CrN обеспечивают минимальные значения плотности тока коррозии 0,20 и 0,14 мкА/см² соответственно, что может быть обусловлено формированием оксидных и оксонитридных пленок, которые затрудняют распространение процесса коррозии в 3 % водном растворе NaCl.

6. Использование никелевого подслоя в системе Zr-Ni-Zr-ZrN приводит к некоторому снижению коррозионной стойкости в сравнении с системой Zr-ZrN, что связано с формированием интерметаллидов Zr_2Ni, ускоряющих коррозионные процессы за счет их быстрого коррозионного разрушения. Тогда как в системах Cr-Ni-Cr-CrN никель способствует ускоренной пассивации и увеличению защитных свойств в сравнении с системой Cr-CrN.

7. Покрытия Cr-Ni-Cr-ZrN характеризуется хорошим сопротивлением разрушению при скретч-тесте. Заметных отслоений покрытия от субстрата не наблюдается. Разрушения покрытия начинается при 11 Н (точка L_{C1}), а полное разрушение покрытия (точка L_{C2}) натупает при нагрузке в 15 Н. данное покрытие обладает также хорошей стойкостью к изнашиванию.

8. Анализ элементного состава по толщине адгезионного субслоя показывает область смешивания циркония и хрома, что может быть связано с диффузией циркония и возможным формированием интерметаллидов. Диффузия хрома в слои циркония наблюдается на глубину до 150 нм.

9. Использование покрытия Cr-ZrN и Cr-Cu-Cr-ZrN позволяет уменьшить плотности токи коррозии по сравнению с исходным образцом в 8,7 и 10,2 раза соответственно. Покрытие со сложной структурой адгезионного субслоя позволило уменьшить плотности токи коррозии на 23 % по сравнению с образцом с покрытием, адгезионный слой которого состоял из чистого хрома.

10. Скорость коррозии была снижена в 3,0–3,6 раза, соответственно для образцов с покрытиями Cr-ZrN и Cr-Cu-Cr-ZrN по сравнению с образцом без покрытия. Введение слоя хрома в структуру адгезионного субслоя позволило дополнительно снизить скорость коррозии на 16 % по сравнению с покрытием с адгезионным субслоем из чистого хрома.

11. Образец с покрытием с адгезионным субслоем Cr-Cu-Cr показал рациональное сочетание достаточно высокой адгезионной прочности в сочетании с отличной стойкостью к коррозии. Данное покрытие является наиболее перспективным для применения для защиты изделий, одновременно подвергающихся механическому изнашиванию и коррозионному воздействию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В диссертационной работе на основании выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения, имеющие существенное значение для развития машиностроительной отрасли и обеспечивающие повышение функциональных свойств изделий из нержавеющей стали посредством осаждения вакуумно-плазменных покрытий с рационально подобранным режимами осаждения, составом и структурой адгезионного субслоя.

2. Выполненные экспериментальные исследования процесса осаждения модифицирующих покрытий с различным составом и структурой адгезионного субслоя позволили выявить ряд эффектов, наблюдающихся при осаждении адгезионного субслоя из различных материалов (цирконий, хром, медь, никель, титан и их комбинации). Обнаружено образование разряженных структур, нанополостей, интерметаллидных фаз ($CuZr_2$, $FeZr_2$, NiZr), а также интердиффузионные процессы между материалами покрытия и субстрата (Fe, V, Zr, Nb).

3. Анализ результатов определения рациональных параметров процесса осаждения для различных составов слоя металлов показывает, что величина тока дуги катода, позволяющая обеспечить наибольшую скорость осаждения слоя, зависит от состава осаждаемого металла и находится в пределах 65–85 А, при этом величина напряжения смещения на субстрате, обеспечивающая наибольшую скорость осаждения слоя, существенно не зависит от состава слоя (по крайней мере, для данного набора составов) и составляет –100 В.

4. В результате обработки и обобщения полученных экспериментальных данных был получен ряд полиномиальных формул, описывающих зависимость скорости осажденного слоя от параметров процесса осаждения (величин тока дуги катода и напряжения смещения субстрата).

5. Исследование стойкости к разрушению при скретч-тесте покрытий с различным составом адгезионного субслоя показало, что наилучшая адгезионная прочность характерна для покрытий с адгезионным субслоем Cr-Ni-Cr (L_{C2} = 19 Н) и Cr (L_{C2} = 21 Н). Достаточно высокая прочность адгезионной связи с субстратом наблюдается также у покрытия с адгезионным слоем Cr-Cu-Cr (L_{C2} = 14 Н). Анализ результатов исследования износостойкости покрытий методом «шар по диску» показывает аналогичную тенденцию. Покрытия с износостойким субслоем Cr, Cr-Ni-Cr, Cr-Cu-Cr и Zr-Nb обеспечили низкие значения потери массы (потеря массы 0,0006 г, 0,0008 г и 0,0009 г соответственно).

6. С точки зрения стойкости к коррозии в 3 % водном растворе NaCl наилучшую стойкость показал образец с покрытием Cr-Cu-Cr (ток коррозии в 17,0 раз, а скорость коррозии в 10,3 раза ниже, чем у образца без покрытия), хорошей коррозионной стойкостью обладает также образец с покрытием Cr-Ni-Cr (ток коррозии в 10,3 раз, а скорость коррозии в 6,2 раза ниже, чем у образца без покрытия).

7. Образец с покрытием с адгезионным субслоем Cr-Cu-Cr показал рациональное сочетание достаточно высокой адгезионной прочности (L_{C2} = 14 Н), износостойкости (потеря массы 0,0009 г) в сочетании с отличной стойкостью к коррозии (скорость коррозии 0,012 мм/год). Данное покрытие является наиболее перспективным для применения для защиты изделий, одновременно подвергающихся механическому изнашиванию и коррозионному воздействию.

8. Предложена и подтверждена концепция повышения коррозионной защиты изделий путем применения покрытий с чередованием слоев с большими и меньшими электродными потенциалами, разработана и опробована методика осаждения таких покрытий, в том числе – включающих слои меди и никеля. Образцы с адгезионным субслоем Cr-Cu-Cr и Cr-Ni-Cr имеет скорость коррозии, соответственно, в 3,4 и 2,0 раза ниже, чем у образца

с адгезионным слоем Cr (без слоев Cu или Ni), что свидетельствует о положительном эффекте от введения слоев металлов с менее отрицательным электродным потенциалом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keshavamurthy, R. Wear behaviour of hard chrome and tungsten carbide HVOF coatings / R. Keshavamurthy, J. M. Sudhan, A. Kumar et al. // Materials Today: Proceedings. – 2018. – V. 5, Is. 11. – P. 24587–24594.

2. Stachowiak, A. W. Engineering Tribology / A. W. Stachowiak, G. W. Batchelor. – 3rd ed. – Amsterdam: Elsevier, 2005. – 801 p.

3. Song, B. Dry sliding wear behaviour of HVOF thermal sprayed WC-CoCr and WC-CrxCy-Ni coatings / B. Song, J. W. Murray, R. G. Wellman et al. // Wear. – 2020. – V. 442–443. – Art. No. 203114.

4. Guangjie, P. Abrasion predictions for Francis turbines based on liquid-solid two-phase fluid simulations / P. Guangjie, W. Zhengwei, X. Yexiang et al. // Engineering Failure Analysis. – 2013. – V. 33. – P. 327–335.

5. Byeong-Eun, L. Development of a water droplet erosion model for large steam turbine blades / L. Byeong-Eun, K. Riu-J., S.-H. Shin, K. Won // KSME International Journal. – 2003. – V. 17. – P. 114–121.

6. Ramesh, M. R. Solid particle erosion of HVOF sprayed WC-Co/NiCrFeSiB coatings / M. R. Ramesh, S. Prakash, S. K. Nath, P. K. Sapra, B. Venkataraman // Wear. – 2010. – V. 269, Is. 3–4. – P. 197–205.

7. Kwok, C. T. Developments in laser-based surface engineering processes: with particular reference to protection against cavitation erosion / C. T. Kwok, H. C. Man, F. T. Cheng, K. H. Lo // Surface and Coatings Technology. – 2016. – V. 291. – P. 189–204.

8. Duraiselvam, M. Liquid impact erosion characteristics of martensitic stainless steel laser clad with Ni-based intermetallic composites and matrix composites / M. Duraiselvam, R. Galun, S. Siegmann, V. Wesling, B. L. Mordike // Wear. – 2006. – V. 261. – P. 1140–1149.

9. Parsi, M. A comprehensive review of solid particle erosion modeling for oil and gas wells and pipelines applications / M. Parsi, K. Najmi, F. Najafifard,

S. Hassani, B. S. McLaury, S. A. Shirai // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2014. – V. 21. – P. 850–873.

10. Karimi, A. Cavitation erosion of materials / A. Karimi, J. L. Martin // International Metals Reviews. – 1986. – V. 31, Is. 1. – P. 1–26.

11. Zhou, Y. K. Cavitation erosion of diesel engine wet cylinder liners / Y. K. Zhou, J. G. He, F. G. Hammitt // Wear. – 1982. – V. 76, Is. 3. – P. 321–328.

12. Heathcock, C. J. Cavitation erosion of stainless steels / C. J. Heathcock, B. E. Protheroe, A. Ball // Wear. – 1982. – V. 81, Is. 2. – P. 311–327.

13. Mukhopadhyay, N. An investigation of the failure of low pressure steam turbine blades / N. Mukhopadhyay, S. Ghosh Chowdhury, G. Das et al. // Engineering Failure Analysis. – 1998. – V. 5, Is. 3. – P. 181–193.

14. Mann, B. HVOF coating and surface treatment for enhancing droplet erosion resistance of steam turbine blades / B. Mann, V. Arya // Wear. – 2003. – V. 254. – P. 652–667.

15. Katolicky, J. Droplets deposition in steam piping connecting steam generator and steam turbine in nuclear plant / J. Katolicky, M. Jicha, R. Mares // Nuclear Engineering and Design. – 2007. – V. 237. – P. 1534–1549.

16. Otieno-Alego, V. The pitting of low alloy turbine disc steel / V. Otieno-Alego et al. // Corrosion Science. – 1993. – V. 35. – P. 103–109.

17. Alphonsa, I. A study of martensitic stainless steel AISI 420 modified using plasma nitriding / I. Alphonsa et al. // Surface and Coatings Technology. – 2002. – V. 150. – P. 263–268.

18. Dearnaley, G. Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review / G. Dearnaley, J. H. Arps // Surface and Coatings Technology. – 2005. – V. 200, Is. 7. – P. 2518–2524.

19. Ahmad, M. An empirical approach to predict droplet impact erosion in low-pressure stages of steam turbines / M. Ahmad, M. Schatz, M. V. Casey // Wear. – 2018. – V. 402–403. – P. 57–63.

20. Xi, Y. T. Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature / Y. T. Xi, D. X. Liu, D. Han // Surface and Coatings Technology. – 2008. – V. 202. – P. 2577–2583.

21. Ilieva, G. I. Erosion failure mechanisms in turbine stage with twisted rotor blade / G. I. Ilieva // Engineering Failure Analysis. – 2016. – V. 70. – P. 90–104.

22. Aliabadi, M. A. F. Numerical investigation of effects polydispersed droplets on the erosion rate and condensation loss in the wet steam flow in the turbine blade cascade / M. A. F. Aliabadi, E. Lakzian, A. Jahangiri, I. Khazaei // Applied Thermal Engineering. – 2020. – V. 164. – Art. No. 114478.

23. Lollini, F. Corrosion behaviour of stainless steel reinforcement in concrete / F. Lollini, M. Carsana, M. Gastaldi, E. Redaelli // Corrosion Reviews. – 2019. – V. 37, Is. 1. – P. 3–19.

24. Sun, J. Effects of Alloying Elements and Microstructure on Stainless Steel Corrosion: A Review / J. Sun, H. Tang, C. Wang, Z. Han, S. Li // Steel Research International. – 2022. – V. 93, Is. 5. – Art. No. 2100450.

25. Panagopoulos, A. Stainless Steel in Thermal Desalination and Brine Treatment: Current Status and Prospects / A. Panagopoulos, M. Loizidou, K.-J. Haralambous // Metals and Materials International. – 2020. – V. 26, Is. 10. – P. 1463–1482.

26. Katiyar, J. K. Physico-tribo-mechanical and adhesion behaviour of plasma treated steel and its alloys: A critical review / J. K. Katiyar, V. K. Patel // Reviews of Adhesion and Adhesives. – 2019. – V. 7, Is. 1. – P. 1–32.

27. Dogan, H. Comparative study of wear mechanism of surface treated AISI 316L stainless steel / H. Dogan, F. Findik, A. Oztarhan // Industrial Lubrication and Tribology. – 2003. – V. 55, Is. 2-3. – P. 76–83.

28. Reza Kashyzadeh, K. The Influence of Nanocoatings on the Wear, Corrosion, and Erosion Properties of AISI 304 and AISI 316L Stainless Steels:

A Critical Review Regarding Hydro Turbines / K. Reza Kashyzadeh, W. K. M. Ridha, S. Ghorbani // Corrosion and Materials Degradation. – 2025. – V. 6, Is. 1. – Art. No. 6.

29. Esfandiari, M. Plasma surface engineering of precipitation hardening stainless steels / M. Esfandiari, H. Dong // Surface Engineering. – 2006. – V. 22, Is. 2. – P. 86–92.

30. Li, Y. Corrosion characteristics and mechanisms of ceramic coatings in subcritical and supercritical aqueous systems / Y. Li, Q. Wang, W. Zhu, S. Ding, L. Xing, Z. Bai, Y. Wang // Ceramics International. – 2025. – V. 51, Is. 15. – P. 19743–19760.

31. Abdullah, M. Prospects and challenges of thin film coating materials and their applications / M. Abdullah, M. M. Hosain, M. M. Hassan Parvez, M. S. Haque Motayed // Inorganic Chemistry Communications. – 2025. – V. 175. – Art. No. 114117.

32. Moore, M. A. The relationship between the abrasive wear resistance, hardness and microstructure of ferritic materials / M. A. Moore // Wear. – 1974. – V. 28, Is. 1. – P. 59–68.

33. Efremov, L. V. Modeling the relationship between the hardness and wear resistance of materials during their comparative testing by the "block-on-ring" method / L. V. Efremov, A. V. Tikalov // Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics. – 2021. – V. 21, Is. 2. – P. 297–302.

34. Jeong, D. H. The relationship between hardness and abrasive wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni-P coatings / D. H. Jeong, U. Erb, K. T. Aust, G. Palumbo // Scripta Materialia. – 2003. – V. 48, Is. 8. – P. 1067–1072.

35. Bai, H. A review on wear-resistant coating with high hardness and high toughness on the surface of titanium alloy / H. Bai, L. Zhong, L. Kang, J. Liu, W. Zhuang, Z. Lv, Y. Xu // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 882. – Art. No. 160645.

36. Wang, J. First-principles study on mechanical properties of IVB-group transition-metal nitrides TiN, ZrN, and HfN / J. Wang, Z. Chen, C. Li, F. Wang, Y. Zhong // Advanced Materials Research. – 2012. – V. 415–417. – P. 1451–1456.

37. Zhitomirsky, V. N. Structure and properties of cathodic vacuum arc deposited NbN and NbN-based multi-component and multi-layer coatings / V. N. Zhitomirsky // Surface and Coatings Technology. – 2007. – V. 201, Is. 13. – P. 6122–6130.

38. Andrievski, R. A. Structure and microhardness of TiN compositional and alloyed films / R. A. Andrievski, I. A. Anisimova, V. P. Anisimov // Thin Solid Films. – 1991. – V. 205, Is. 2. – P. 171–175.

39. Zhitomirsky, V. N. Structure and mechanical properties of vacuum arc-deposited NbN coatings / V. N. Zhitomirsky, I. Grimberg, L. Rapoport, N. A. Travitzky, R. L. Boxman, S. Goldsmith, A. Raihel, I. Lapsker, B. Z. Weiss // Thin Solid Films. – 1998. – V. 236. – P. 134.

40. Atar, E. The effect of oxidation on the structure and hardness of (Zr,Hf)N coatings / E. Atar, E. S. Kayali, H. Cimenoglu // Defect and Diffusion Forum. – 2010. – V. 297–301. – P. 1395–1399.

41. Atar, E. Hardness characterisation of thin Zr(Hf,N) coatings / E. Atar, H. Cimenolu, E. S. Kayali // Surface and Coatings Technology. – 2003. – V. 162, Is. 2-3. – P. 167–173.

42. Prathumsit, J. The effect of thickness on the properties of Zr-Hf-N thin films prepared by reactive co-magnetron sputtering / J. Prathumsit, G. Gitgeatpong, W. Phae-Ngam, C. Chananonnawathorn, T. Lertvanithphol, M. Horprathum // AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2279. – Art. No. 120004.

43. Phae-ngam, W. Structural, morphological, and chemical composition of ternary ZrHfN thin films deposited by reactive co-magnetron sputtering / W. Phae-ngam, G. Gitgeatpong, J. Prathumsit, M. Horprathum, T. Lertvanithphol, N. Triamnak, H. Nakajima // Materials Chemistry and Physics. – 2024. – V. 328. – Art. No. 129940.

44. Atar, E. Sliding wear behaviour of ZrN and (Zr, 12 wt% Hf)N coatings / E. Atar, E. S. Kayali, H. Cimenoglu // Tribology International. – 2006. – V. 39, Is. 4. – P. 297–302.

45. Atar, E. An investigation of fretting wear behaviour of a ternary (Zr,Hf)N coating / E. Atar, H. Cimenoglu, E. S. Kayali // Proceedings of the World Tribology Congress III 2005. – 2005. – P. 395–396.

46. Atar, E. Reciprocating wear behaviour of (Zr, Hf)N coatings / E. Atar, E. S. Kayali, H. Cimenoglu // Wear. – 2004. – V. 257, Is. 5-6. – P. 633–639.

47. He, T. Influence of niobium and hafnium doping on the wear and corrosion resistance of coatings based on ZrN / T. He, Z. Valery, A. Vereschaka, A. Keshin, Y. Huo, F. Milovich, C. Sotova, A. Seleznev // Journal of Materials Research and Technology. – 2023. – V. 27. – P. 6386–6399.

48. Qian, J. Optimization of deposition parameters and performance analysis of Nb-Zr-N composite films / J. Qian, F. Zhou, K. Li, Q. Wang, J. Kong, Z. Zhou // Surface and Coatings Technology. – 2023. – V. 466. – Art. No. 129641.

49. Zhang, S. Influence of sputtering power on the structure and mechanical properties of Zr-Nb-N nanocomposite coatings prepared by Multi-target Magnetron Co-sputtering / S. Zhang, D. J. Li, L. Dong, H. Q. Gu, R. X. Wan // Key Engineering Materials. – 2013. – V. 537. – P. 307–310.

50. Krysina, O. V. Multi-layered gradient (Zr,Nb)N coatings deposited by the vacuum-arc method / O. V. Krysina, N. A. Prokopenko, Y. F. Ivanov, O. S. Tolkachev, V. V. Shugurov, E. A. Petrikova // Surface and Coatings Technology. – 2020. – V. 393. – Art. No. 125759.

51. Klostermann, H. Zr-Nb-N hard coatings deposited by high power pulsed sputtering using different pulse modes / H. Klostermann, F. Fietzke, R. Labitzke, T. Modes, O. Zywitzki // Surface and Coatings Technology. – 2009. – V. 204, Is. 6-7. – P. 1076–108.

52. Wu, Z. T. Influence of niobium addition on microstructure, mechanical properties and oxidation resistance of ZrN coatings / Z. T. Wu, Z. B. Qi, W. F. Jiang, Z. C. Wang, B. Liu // Thin Solid Films. – 2014. – V. 570, Pt. B. – P. 256–261.

53. Krysina, O. V. Influence of Nb addition on the structure, composition and properties of single-layered ZrN-based coatings obtained by vacuum-arc deposition method / O. V. Krysina, Y. F. Ivanov, N. A. Prokopenko, V. V. Shugurov, E. A. Petrikova, Y. A. Denisova, O. S. Tolkachev // Surface and Coatings Technology. – 2020. – V. 387. – Art. No. 125555.

54. Ni, R. Effect of Nb–Zr–N Alloying Layer on Surface Mechanical Properties and Biocompatibility of Medical 316L Matrix / R. Ni, H. Wu, Z. Fan, Y. Wei, L. Yu, F. Jiang // Coatings. – 2023. – V. 13, Is. 8. – Art. No. 1346.

55. Boxman, R. L. Structure and hardness of vacuum arc deposited multi-component nitride coatings of Ti, Zr and Nb / R. L. Boxman, V. N. Zhitomirsky, I. Grimberg, L. Rapoport, S. Goldsmith, B. Z. Weiss // Surface and Coatings Technology. – 2000. – V. 125, Is. 1-3. – P. 257–262.

56. Knotek, O. Arc-deposited Ti-Zr-N coatings on cemented carbides for use in interrupted cutting / O. Knotek, F. Loffler, G. Kramer // Surface and Coatings Technology. – 1991. – V. 49. – P. 325–329.

57. Верещака, А. А. Повышение режущих свойств твердосплавного инструмента путём рационального выбора состава, структуры и свойств наноразмерных износостойких комплексов: дис. … канд. техн. наук: 05.02.07 / Верещака Алексей Анатольевич. – М., 2010. – 254 с.

58. Верещака, А. А. Повышение износостойкости твердосплавных режущих инструментов путем управления параметрами функциональных слоев наноструктурированных покрытий: дис. … д-ра техн. наук: 2.5.5 / Верещака Алексей Анатольевич. – М., 2021. – 559 с.

59. Vereschaka, A. Effect of adhesion and the wear-resistant layer thickness ratio on mechanical and performance properties of ZrN - (Zr,Al,Si)N coatings / A. Vereschaka, V. Tabakov, S. Grigoriev, A. Aksenenko, N. Sitnikov, G. Oganyan, A.

Seleznev, S. Shevchenko // Surface and Coatings Technology. – 2019. – V. 357. – P. 218–234.

60. Pischow, K. A. The influence of titanium interlayers on the adhesion of PVD TiN coatings on oxidized stainless steel substrates / K. A. Pischow, L. Eriksson, E. Harju, A. S. Korhonen, E. O. Ristolainen // Surface and Coatings Technology. – 1993. – V. 58, Is. 3. – P. 163–172.

61. Luo, Y. Investigation of adhesion performance and failure behavior of PVD nitride coatings on RAFM steel/ Y. Luo, X. Wang, J. Liu, Q. Wang, G. Zhou // Surface Topography: Metrology and Properties. – 2026. – V. 14, Is. 2. – Art. No. 025011.

62. Grigoriev, S. Wear Resistance and Failure Mode of Coatings Based on the ZrN System with the Introduction of Ti, Nb, and Hf Deposited on a Titanium Alloy Substrate / S. Grigoriev, C. Sotova, A. Metel, V. Zhylinski, F. Milovich, A. Seleznev et al. // Metals. – 2025. – V. 15, Is. 2. – Art. No. 163.

63. Kaladhar, M. Machining of austenitic stainless steels - A review / M. Kaladhar, K. Venkata Subbaiah, C. H. Srinivasa Rao // International Journal of Machining and Machinability of Materials. – 2012. – V. 12, Is. 1-2. – P. 178–192.

64. Diener, M. Fatigue and corrosion fatigue of high-nitrogen austenitic stainless steel / M. Diener, M. O. Speidel // Materials and Manufacturing Processes. – 2004. – V. 19, Is. 1. – P. 111–115.

65. Иванов, Ю. Ф. Закаленная конструкционная сталь: структура и механизмы упрочнения / Ю. Ф. Иванов, Е. В. Корнет, Э. В. Козлов, В. Е. Громов. – Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2010. – 174 с.

66. Бернштейн, М. Л. Термомеханическая обработка стали / М. Л. Бернштейн, В. А. Займовская, Л. М. Капуткина. – Москва: Металлургия, 1983. – 480 с.

67. Washko, S. D. Wrought Stainless Steels / S. D. Washko, G. W. Aggen // ASM Handbook. V. 1. – Materials Park, OH, USA: ASM International, 1997. – P. 841–907.

68. Asami, K. Importance of initial surface film in the degradation of stainless steels by atmospheric exposure / K. Asami, K. Hashimoto // Corrosion Science. – 2003. – V. 45. – P. 2263–2283.

69. Jiang, R. Effect of time on the characteristics of passive film formed on stainless steel / R. Jiang, Y. Wang, X. Wen, C. Chen, J. Zhao // Applied Surface Science. – 2017. – V. 412. – P. 214–222.

70. Saadi, S. A. Passivity breakdown of 316L stainless steel during potentiodynamic polarization in NaCl solution / S. A. Saadi, Y. Yi, P. Cho, C. Jang, P. Beeley // Corrosion Science. – 2016. – V. 111. – P. 720–727.

71. Wang, Z. Chloride-induced alterations of the passive film on 316L stainless steel and blocking effect of pre-passivation / Z. Wang, A. Seyeux, S. Zanna, V. Maurice, P. Marcus // Electrochimica Acta. – 2020. – V. 329. – Art. No. 135159.

72. Michal, G.M. Paraequilibrium Carburization of Duplex and Ferritic Stainless Steels / G.M. Michal, X. Gu, W.D. Jennings // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2009. – V. 40. – P. 1781–1790.

73. Adachi, S. Formation of Expanded Austenite on a Cold-Sprayed AISI 316L Coating by Low-Temperature Plasma Nitriding / S. Adachi, N. Ueda // Journal of Thermal Spray Technology. – 2015. – V. 24. – P. 1399–1407.

74. Adachi, S. Formation and Properties of Nitrocarburizing S-Phase on AISI 316L Stainless Steel-Based WC Composite Layers by Low-Temperature Plasma Nitriding / S. Adachi, T. Yamaguchi, N. Ueda // Metals. – 2021. – V. 11. – Art. No. 1538.

75. Fossati, A. Improvement of corrosion resistance of austenitic stainless steels by means of glow-discharge nitriding / A. Fossati, E. Galvanetto, T. Bacci, F. Borgioli // Corrosion Reviews. – 2011. – V. 29. – P. 209–221.

76. Luo, Q. From Micro to Nano Scales - Recent Progress in the Characterization of Nitrided Austenitic Stainless Steels / Q. Luo, S. Yang // International Journal of Nanomedicine and Nanosurgery. – 2015. – V. 1. – P. 1–11.

77. Арзамасов, Б. Н. Ионная химико-термическая обработка сплавов / Б. Н. Арзамасов, А. Г. Братухин, Ю. С. Елисеев, Т. А. Панайоти. – Москва: Издательство МГТУ, 1999. – 400 с.

78. Королев, А. В. Исследование влияния ультразвуковых колебаний на структурные изменения стали 20Х13 / А. В. Королев, Д. В. Куприянов // Инновационное развитие современной науки: сборник научных трудов по материалам X Международной научно-практической конференции. – 2019. – С. 37–44.

79. Савельев, В. А. Влияние технологии обработки на структуру и свойства запорной арматуры из стали 20Х13 / В. А. Савельев, Т. П. Сорогина // Вестник КГУ. – 2010. – № 1. – С. 106.

80. Wang, Z. Modulation of dry tribological property of stainless steel by femtosecond laser surface texturing / Z. Wang, Q. Zhao, C. Wang, Y. Zhang // Applied Physics A. – 2015. – V. 119. – P. 1155–1163.

81. Мешков, В. В. Трансформация структуры стали 20Х13 при интенсивном фрикционном взаимодействии / В. В. Мешков, Д. А. Зоренко, И. А. Барабонова, Л. Е. Афанасьева // Трение и износ. – 2017. – Т. 38, № 1. – С. 11–17.

82. Gachot, C. A critical assessment of surface texturing for friction and wear improvement / C. Gachot, A. Rosenkranz, S. M. Hsu, H. L. Costa // Wear. – 2017. – V. 372–373. – P. 21–41.

83. Zhang, J. Laser surface texturing of stainless steel - effect of pulse duration on texture's morphology and frictional response / J. Zhang, D. Yang, A. Rosenkranz, J. Zhang, L. Zhao, C. Song, Y. Yan, T. Sun // Advanced Engineering Materials. – 2019. – V. 21. – Art. No. 1801016.

84. Иванов, Ю. Ф. Низкоэнергетические электронные пучки субмиллисекундной длительности: получение и некоторые аспекты применения в области материаловедения / Ю. Ф. Иванов, Н. Н. Коваль // Структура и свойства перспективных металлических материалов / под общ.

ред. А. И. Потекаева. – Томск: Изд-во НТЛ, 2007. – Гл. 13. – С. 345–382. – 580 с.

85. Silva, H. R. Effect of cobalt alloy addition in erosive wear and cavitation of coatings welds / H. R. Silva, V. A. Ferraresi // Wear. – 2019. – V. 426–427. – P. 302–313.

86. Lavigne, S. Cavitation erosion behavior of HVOF CaviTec coatings / S. Lavigne, F. Pougoum, S. Savoie, L. Martinu, R. Schulz // Wear. – 2017. – V. 386–387. – P. 90–98.

87. Nagentrau, M. The influence of welding condition on the microstructure of WC hardfacing coating on carbon steel substrate / M. Nagentrau, A. L. Mohd Tobi, M. Sambu, S. Jamian // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2019. – V. 82. – P. 43–57.

88. Zhong, M. Laser surface cladding: the state of the art and challenges / M. Zhong, W. Liu // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science. – 2010. – V. 224. – P. 1041–1060.

89. Saeedi, R. Optimization and characterization of laser cladding of NiCr and NiCr–TiC composite coatings on AISI 420 stainless steel / R. Saeedi, R. Shoja Razavi, S. R. Bakhshi, M. Erfanmanesh, A. Ahmadi Bani // Ceramics International. – 2021. – V. 47, Is. 3. – P. 4097–4110.

90. Ardila-Téllez, L. C. Review of Nitride-Based Multifunctional PVD-Deposited Coatings / L. C. Ardila-Téllez, G. Orozco-Hernández, F. Estupiñan-Mongui, C. M. Moreno-Téllez, J. J. Olaya-Flórez // Revista Científica. – 2023. – V. 46, Is. 1. – P. 162–176.

91. Lothrop, A. Microstructure, Mechanical Properties, Wear and Erosion Performance of a Novel High Entropy Nitride (AlCrTiMoV)N Coating Produced by Cathodic Arc Evaporation / A. Lothrop, Q. Yang, X. Huang // Coatings. – 2023. – V. 13, Is. 3. – Art. No. 619.

92. Olia, H. Corrosion study of TiN, TiAlN and CrN multilayer coatings deposit on martensitic stainless steel by arc cathodic physical vapour deposition /

H. Olia, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, F. Ashrafizadeh, I. Ebrahimzadeh // Materials Research Express. – 2019. – V. 6, Is. 4. – Art. No. 046425.

93. Olia, H. Comparative study of corrosion and corrosion-wear behavior of TiN and CrN coatings on UNS S17400 stainless steel / H. Olia, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, F. Ashrafizadeh, I. Ebrahimzadeh // Corrosion Reviews. – 2018. – V. 36, Is. 4. – P. 403–412.

94. Yu, Y. Effect of CrYN/TiBN coating on friction performance and corrosion resistance of 316 stainless steel in artificial seawater / Y. Yu, M. Li, C. Zou, C. Tian, Y.-T. Xiang // Materials Research Express. – 2023. – V. 10, Is. 3. – Art. No. 036506.

95. Jung, R. Enhancing Corrosion Resistance of Type 316L Stainless Steel in Marine Environments: Role of Surface Roughness and Organic Acid Passivation / R. Jung, H. S. Lim, H.-J. Kim // Meeting Abstracts. – 2024. – V. MA2024-02, Is. 13. – Art. No. 1575.

96. Guan, X. Toward high load bearing capacity and corrosion resistance Cr/Cr2N nano-multilayer coatings against seawater attack / X. Guan, Y. Wang, Q. Xue, L. Wang // Surface and Coatings Technology. – 2015. – V. 282. – P. 78–85.

97. Mundotia, R. Study of corrosion properties of CrN and multilayer CrN/Cr coating at different electrolyte temperatures deposited on stainless steel by vacuum arc process / R. Mundotia, N. J. Thorat, A. N. Kale, U. Mhatre, D. C. Kothari, T. Kovács, T. Ghorude // AIP Conference Proceedings. – 2019. – V. 2115. – Art. No. 030313.

98. Huy, V. V. Evaluation of Corrosion Resistance of TiN and CrN Films Coated on SS304 Stainless Steel Using Cathodic Arc Deposition / V. V. Huy, N. B. Rodionov, V. A. Karpov, N. T. Binh, D. T. Van, N. T. K. Thanh // Tribology in Industry. – 2024. – V. 46, Is. 3. – P. 511–525.

99. Sergevnin, V. S. Electrochemical stability of nitride coatings for a steel – carbon fiber tribopair under conditions of imitation of a marine environment / V. S. Sergevnin, A. V. Anisimov, A. V. Chernogor, A. O. Volkhonskii, A. P. Demirov,

I. V. Lishevich, M. Y. Sobolev, S. D. Kayamutdinov // AIP Conference Proceedings. – 2021. – V. 1954, Is. 1. – Art. No. 012040.

100. Babur, M. Z. Comparative study of PVD titanium nitride coating with cathodic cage plasma nitriding of austenitic 201 stainless steel for enhanced tribological properties / M. Z. Babur, Z. Iqbal, M. Shafiq, M. Y. Naz, M. M. Makhlouf // Applied Physics A. – 2021. – V. 127, Is. 12. – P. 1–10.

101. Luiz, L. A. Effect of nitrogen plasma immersion ion implantation on the corrosion protection mechanisms of different stainless steels / L. A. Luiz, B. C. E. S. Kurelo, G. B. de Souza, J. de Andrade, C. E. B. Marino // Materials Today Communications. – 2021. – V. 28. – Art. No. 102655.

102. Wiiala, U. K. Improved corrosion resistance of physical vapour deposition coated TiN and ZrN / U. K. Wiiala, I. M. Penttinen, A. S. Korhonen, J. Aromaa, E. Ristolainen // Surface and Coatings Technology. – 1990. – V. 41, Is. 2. – P. 191–204.

103. Brown, R. Effect of composition and thickness on corrosion behavior of TiN and ZrN thin films / R. Brown, M. N. Alias, R. Fontana // Surface and Coatings Technology. – 1993. – V. 62, Is. 1-3. – P. 467–473.

104. Lei, Z. Corrosion performance of ZrN/ZrO2 multilayer coatings deposited on 304 stainless steel using multi-arc ion plating / Z. Lei, Q. Zhang, X. Zhu, D. Ma, F. Ma, Z. Song, Y. Q. Fu // Applied Surface Science. – 2018. – V. 431. – P. 170–176.

105. Chou, W.-J. Corrosion resistance of ZrN films on AISI 304 stainless steel substrate / W.-J. Chou, G. P. Yu, J.-H. Huang // Surface and Coatings Technology. – 2003. – V. 167, Is. 1. – P. 59–67.

106. Yi, P. Corrosion and interfacial contact resistance of 316L stainless steel coated with magnetron sputtered ZrN and TiN in the simulated cathodic environment of a proton-exchange membrane fuel cell / P. Yi, L. Zhu, C. Dong, K. Xiao // Surface and Coatings Technology. – 2019. – V. 363. – P. 198–202.

107. Dur, E. Effect of manufacturing process sequence on the corrosion resistance characteristics of coated metallic bipolar plates / E. Dur, Ö. N. Cora, M. Koç // Journal of Power Sources. – 2014. – V. 246. – P. 788–799.

108. Lin, M.-T. Enhanced corrosion resistance of SS304 stainless steel and titanium coated with alternate layers of TiN and ZrN in a simulated O_2-rich environment of a unitized regenerative fuel cell / M.-T. Lin, C.-H. Wan, W. Wu // International Journal of Electrochemical Science. – 2014. – V. 9, Is. 12. – P. 7832–7845.

109. Lin, Y.-W. Microstructure and corrosion resistance of nanocrystalline TiZrN films on AISI 304 stainless steel substrate / Y.-W. Lin, J.-H. Huang, G.-P. Yu // Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2010. – V. 28, Is. 4. – P. 774–778.

110. Xi, Y. Improvement of erosion-corrosion behavior of AISI 420 stainless steel by ion-assisted deposition ZrN coatings / Y. Xi, L. Wan, J. Hou, Z. Wang, L. Wang, D. Yang, D. Liu, S. Lei // Metals. – 2021. – V. 11, Is. 11. – Art. No. 1811.

111. Das Mercês Reis De Castro, M. Corrosion performance evaluation of ZrN and ZrSiN coatings deposited on steel surface by magnetron sputtering / M. Das Mercês Reis De Castro, C. P. Ferreira, B. P. Da Silva, E. K. Tentardini, V. De Freitas Cunha Lins // European Corrosion Congress Eurocorr 2016. – 2016. – V. 2. – P. 1417–1424.

112. Ferreira, C. P. Silicon influence on corrosion resistance of magnetron sputtered ZrN and ZrSiN thin films / C. P. Ferreira, M. D. M. R. D. Castro, E. K. Tentardini, V. D. F. C. Lins, P. A. Saliba // Surface Engineering. – 2020. – V. 36, Is. 1. – P. 33–40.

113. Zhang, Z. Effect of nitrogen pressure on the microstructure, conductivity, and corrosion resistance of ZrN-coated stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell / Z. Zhang, M. Chen, G. Gyawali, T. F. Zhang, S. Zhang // Ceramics International. – 2024. – V. 50, Is. 21. – P. 44678–44688.

114. Huang, J.-H. Effect of substrate bias on the structure and properties of ion-plated ZrN on Si and stainless steel substrates / J.-H. Huang, C.-Y. Hsu, S.-S. Chen, G.-P. Yu // Materials Chemistry and Physics. – 2003. – V. 77, Is. 1. – P. 14–21.

115. Huang, J.-H. Oxidation behavior and corrosion resistance of vacuum annealed ZrN-coated stainless steel / J.-H. Huang, K.-L. Kuo, G.-P. Yu // Surface and Coatings Technology. – 2019. – V. 358. – P. 308–319.

116. Samim, P. M. A study on the corrosion resistance of ZrN/CrN multilayer nanostructured coating applied on AISI 304 stainless steel using Arc-PVD method in 3.5 wt% NaCl solution / P. M. Samim, A. Fattah-Alhosseini, H. Elmkhah, O. Imantalab // Materials Research Express. – 2019. – V. 6, Is. 12. – Art. No. 126426.

117. Mohamadian Samim, P. Structure and corrosion behavior of ZrN/CrN nano-multilayer coating deposited on AISI 304 stainless steel by CAE-PVD technique / P. Mohamadian Samim, A. Fattah-Alhosseini, H. Elmkhah, O. Imantalab // Journal of Asian Ceramic Societies. – 2020. – V. 8, Is. 2. – P. 460–469.

118. Guan, X. CrZrN/ZrN multilayer coatings on 316L stainless steel towards anticorrosion application / X. Guan, M. Zhao, H. Shi, Y. Wang, Z. Wang, Y. Cheng, M. Liu // Thin Solid Films. – 2022. – V. 755. – Art. No. 139330.

119. Rajabi, T. Nanometric CrN/CrAlN and CrN/ZrN multilayer physical vapor deposited coatings on 316L stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells / T. Rajabi, M. Atapour, H. Elmkhah, S. M. Nahvi // Thin Solid Films. – 2022. – V. 753. – Art. No. 139288.

120. De Sánchez, N. A. Fracture resistant and wear corrosion performance of CrN/ZrN bilayers deposited onto AISI 420 stainless steel / N. A. De Sánchez, H. E. Jaramillo, Z. Vivas, W. Aperador, C. Amaya, J. C. Caicedo // Advanced Materials Research. – 2008. – V. 38. – P. 63–75.

121. Barshilia, H. C. Corrosion behavior of nanolayered TiN/NbN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering process

/ H. C. Barshilia, M. S. Prakash, A. Poojari, K. S. Rajam // Thin Solid Films. – 2004. – V. 460, Is. 1-2. – P. 133–142.

122. Subramanian, B. Enhancement of biocompatibility of metal implants by nanoscale TiN/NbN multilayer coatings / B. Subramanian // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2013. – V. 13, Is. 7. – P. 4565–4572.

123. Barshilia, H. C. Structure and properties of reactive DC magnetron sputtered TiN/NbN hard superlattices / H. C. Barshilia, K. S. Rajam // Surface and Coatings Technology. – 2004. – V. 183, Is. 2-3. – P. 174–183.

124. Purandare, Y. P. Velocity effects on erosion-corrosion of CrN/NbN superlattice PVD coatings / Y. P. Purandare, M. M. Stack, P. Eh. Hovsepian // Surface and Coatings Technology. – 2006. – V. 201, Is. 1-2. – P. 361–370.

125. Chen, J. Effects of phase transformation on the corrosion resistance and conductivity of NbN coatings for metal bipolar plates / J. Chen, S. Zhang, J. Li, Z. Chen, D. Sun // Surface and Coatings Technology. – 2025. – V. 497. – Art. No. 131800.

126. Monticelli, C. Corrosion and tribocorrosion behaviour of cermet and cermet/nanoscale multilayer CrN/NbN coatings / C. Monticelli, A. Balbo, F. Zucchi // Surface and Coatings Technology. – 2010. – V. 204, Is. 9-10. – P. 1452–1460.

127. Purandare, Y. A study of the erosion-corrosion of PVD CrN/NbN superlattice coatings in aqueous slurries / Y. Purandare, M. M. Stack, P. Hovsepian // Wear. – 2005. – V. 259, Is. 1-6. – P. 256–262.

128. Hovsepian, P. Eh. Corrosion resistance of CrN/NbN superlattice coatings grown by various physical vapour deposition techniques / P. Eh. Hovsepian, D. B. Lewis, Q. Luo, A. Farinotti // Thin Solid Films. – 2005. – V. 488, Is. 1-2. – P. 1–8.

129. Hovsepian, P. E. Combined cathodic arc/unbalanced magnetron grown CrN/NbN superlattice coatings for corrosion resistant applications / P. E. Hovsepian, D. B. Lewis, W. D. Münz, S. B. Lyon, M. Tomlinson // Surface and Coatings Technology. – 1999. – V. 120-121. – P. 535–541.

130. Lewis, D. B. The role of the growth defects on the corrosion resistance of CrN/NbN superlattice coatings deposited at low temperatures / D. B. Lewis, S. J. Creasey, C. Wüstefeld, A. P. Ehiasarian, P. Eh. Hovsepian // Thin Solid Films. – 2006. – V. 503, Is. 1-2. – P. 143–148.

131. Chen, M. Corrosion resistance and conductivity of NbN-coated 316L stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells / M. Chen, J. C. Ding, S.-H. Kwon, Q. Wang, S. Zhang // Corrosion Science. – 2022. – V. 196. – Art. No. 110042.

132. Carvalho, R. G. Corrosion resistance of NbN and Nb_xAl_yN coatings on stainless steel / R. G. Carvalho, R. M. Fonseca, V. D. F. C. Lins, M. D. M. R. D. Castro, E. K. Tentardini // Surface Engineering. – 2021. – V. 37, Is. 12. – P. 1579–1585.

133. Huang, W. Investigation of the tribological and biomechanical properties of CrAlTiN and CrN/NbN coatings on SST 304 / W. Huang, E. Zalnezhad, F. Musharavati, P. Jahanshahi // Ceramics International. – 2017. – V. 43, Is. 11. – P. 7992–8003.

134. Fonseca, R. M. Corrosion behavior of magnetron sputtered NbN and Nb1-xAlxN coatings on AISI 316L stainless steel / R. M. Fonseca, R. B. Soares, R. G. Carvalho, E. K. Tentardini, V. F. C. Lins, M. M. R. Castro // Surface and Coatings Technology. – 2019. – V. 378. – Art. No. 124987.

135. Zhang, D. Microstructure and corrosion behaviors of conductive Hf/HfN multilayer coatings on magnesium alloys / D. Zhang, Z. Qi, B. Wei, H. Shen, Z. Wang // Ceramics International. – 2018. – V. 44, Is. 8. – P. 9958–9966.

136. Bian, S. Improvement of structures and properties of hafnium nitride coatings by yttrium introduction / S. Bian, C. Chen, L. Yu, G. Lu, J. Xu // Surface and Coatings Technology. – 2024. – V. 478. – Art. No. 130358.

137. Tao, H. Comparison of the Mechanical Properties and Corrosion Resistance of the Cr-CrN, Ti-TiN, Zr-ZrN, and Mo-MoN Coatings / H. Tao,

V. Zhylinski, A. Vereschaka, V. Chayeuski, H. Yuanming, F. Milovich, C. Sotova, A. Seleznev, O. Salychits // Coatings. – 2023. – V. 13, Is. 4. – Art. No. 750.

138. Takahashi, M. Corrosion resistance of dental Ti-Ag alloys in NaCl solution / M. Takahashi, M. Kikuchi, Y. Takada, O. Okuno // Materials Transactions. – 2010. – V. 51, Is. 4. – P. 762–766.

139. Nichul, U. Electrochemical Behaviour of Textured Beta C Titanium Alloy in 3.5% NaCl Solution / U. Nichul, P. Tambe, V. Hiwarkar // Archives of Metallurgy and Materials. – 2024. – V. 69, Is. 2. – P. 571–577.

140. Wang, H. Corrosion behavior of three titanium alloys in 3.5%NaCl solution / H. Wang, J. Wang, X. Peng, C. Shan // Journal of the Chinese Society of Corrosion and Protection. – 2015. – V. 35, Is. 1. – P. 75–80.

141. Grigoriev, S. Increasing the Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steel Products by Depositing Vanadium Nitride-Based Coatings on Their Surface / S. Grigoriev, M. Volosova, V. Zhylinski, C. Sotova, F. Milovich, A. Seleznev, H. Pianka, K. Makarevich, P. Potapov, A. Vereschaka // Journal of Composites Science. – 2025. – V. 9. – Art. No. 498.

142. Olsson, C. O. A. Passivation of Stainless Steels and Other Chromium Bearing Alloys / C. O. A. Olsson // Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry. –2018. – P. 357–364.

143. Tsygankova, L. E. Anti-corrosion effectiveness of superhydrophobic coatings on metals. Overview / L. E. Tsygankova, M. Vigdorowitsch // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2022. – V. 11, Is. 3. – P. 889–940.

144. Fang, L. Cored-wire arc spray fabrication of novel aluminium-copper coatings for anti-corrosion/fouling hybrid performances / L. Fang, J. Huang, Y. Liu, B. Zhang, H. Li // Surface and Coatings Technology. – 2019. – V. 357. – P. 794–801.

145. Tian, J. Durable self-polishing antifouling Cu-Ti coating by a micron-scale Cu/Ti laminated microstructure design / J. Tian, K. Xu, J. Hu, S. Zhang, G. Cao, G. Shao // Journal of Materials Science and Technology. – 2021. – V. 79. – P. 62–74.

146. Xie, L. Y. Comprehensive design and research of marine antifouling polymer materials / L. Y. Xie, F. Hong, J. H. Liu, G. Z. Zhang, Q. Wu // Acta Polymerica Sinica. – 2012. – V. 1. – P. 1–13.

147. Ramos-Zúñiga, J. Toxicity Mechanisms of Copper Nanoparticles and Copper Surfaces on Bacterial Cells and Viruses / J. Ramos-Zúñiga, N. Bruna, J. M. Pérez-Donoso // International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – V. 24, Is. 13. – Art. No. 13.

148. Peng, Y. Theoretical and experimental study of spontaneous adsorption-induced superhydrophobic Cu coating with hierarchical structures and its anti-scaling property / Y. Peng, P. Li, H. Li, L. Xin, J. Ding, X. Yin, S. Yu // Surface and Coatings Technology. – 2022. – V. 441. – Art. No. 128557.

149. Wang, T. Airborne hydrocarbon induced multifunctional coating towards bouncing characteristics, icing delaying, hot-water repellency, and anti-corrosion on copper / T. Wang, H. Cao, Y. Min, Q. Xu // Vacuum. – 2023. – V. 216. – Art. No. 112447.

150. Zhang, L. Cu, N. Co-doped carbon quantum dots empowering waterborne epoxy coatings: synergistic anti-corrosion and self-healing performance / L. Zhang, D. Zhang, Z. Fan, H. Liu, K. Sun, H. Yang // Surfaces and Interfaces. – 2025. – V. 73. – Art. No. 107495.

151. Lv, Y. Constructing the interface of g-C3N4/epoxy composites using carbon quantum dots to achieve self-repairing, early corrosion monitoring and superior anticorrosion performance / Y. Lv, W. Zhao, Y. Qiang, J. Zhao // Corrosion Science. – 2023. – V. 225. – Art. No. 111601.

152. Lin, L. Metal ions doped carbon quantum dots: synthesis, physicochemical properties, and their applications / L. Lin, Y. Luo, P. Tsai, J. Wang, X. Chen // TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 2018. – V. 103. – P. 7–101.

153. Liu, Y. Study of electroless Ni-Cu-P coatings and their anti-corrosion properties / Y. Liu, Q. Zhao // Applied Surface Science. – 2004. – V. 228, Is. 1–4. – P. 57–62.

154. Siddiqui, Z. A. Improving anti-corrosion and mechanical properties of mild steel pipelines by using polyurea with nanoparticles / Z. A. Siddiqui, A. Wakeel, M. A. Nasir, M. Zubair, M. Ammar // International Journal of Thermofluids. – 2024. – V. 23. – Art. No. 100729.

155. El-Lateef, H. M. A. Novel nanocomposites of nickel and copper oxide nanoparticles embedded in a melamine framework containing cellulose nanocrystals: material features and corrosion protection applications / H. M. A. El-Lateef, M. Gouda // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – V. 342. – Art. No. 116960.

156. Ansari, F. A. Chapter 12 - Anticorrosive properties of copper oxide nanomaterials in aggressive media / F. A. Ansari, D. S. Chauhan // Smart Anticorrosive Materials / ed. C. Verma, V. Srivastava, T. W. Quadri, C. Mustansar Hussain, E. E. Ebenso. – Elsevier, 2023. – P. 229–249.

157. Abdel-karim, A. M. Ag-CuO/epoxy hybrid nanocomposites as anti-corrosive coating and self-cleaning on copper substrate / A. M. Abdel-karim, Y. M. Ahmed, M. M. El-Masry // Scientific Reports. – 2023. – V. 13, Is. 1. – Art. No. 19248.

158. Muthulakshmi, L. Preparation of cellulose/copper nanoparticles bionanocomposite films using a bioflocculant polymer as reducing agent for antibacterial and anticorrosion applications / L. Muthulakshmi, A. Varada Rajalu, G. S. Kaliaraj, S. Siengchin, J. Parameswaranpillai, R. Saraswathi // Composites Part B: Engineering. – 2019. – V. 175. – Art. No. 107177.

159. Hegazy, M. A. Influence of copper nanoparticles capped by cationic surfactant as modifier for steel anti-corrosion paints / M. A. Hegazy, A. M. Badawi, S. S. Abd El Rehim, W. M. Kamel // Egyptian Journal of Petroleum. – 2013. – V. 22, Is. 4. – P. 549–556.

160. Grecu, R. Copper corrosion inhibitors based on polyvinyl alcohol and silver nanoparticles / R. Grecu, A. Samide, G. E. Iacobescu, N. Cioateră, A. Popescu

// Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly. – 2019. – V. 25, Is. 3. – P. 267–275.

161. Liu, E. Fabrication of a biomimetic hierarchical superhydrophobic Cu-Ni coating with self-cleaning and anti-corrosion properties / E. Liu, X. Yin, J. Hu, S. Yu, Y. Zhao, W. Xiong // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2020. – V. 586. – Art. No. 124223.

162. Liu, L. Hierarchical growth of Cu zigzag microstrips on Cu foil for superhydrophobicity and corrosion resistance / L. Liu, W. Liu, R. Chen, X. Li, X. Xi // Chemical Engineering Journal. – 2015. – V. 281. – P. 804–812.

163. Hu, F. Superhydrophobic and anti-corrosion Cu microcones/Ni-W alloy coating fabricated by electrochemical approaches / F. Hu, P. Xu, H. Wang, U. Kang, A. Hu, M. Li // RSC Advances. – 2015. – V. 5, Is. 126. – P. 103863–103868.

164. Li, B. Preparation and characterization of Cu-GO and Cu-GO-YSZ nanocomposite coating by electrochemical deposition for improved mechanical and anti-corrosion properties / B. Li, Z. Yuan, F. Chang, W. Zhang, Z. Zhang, S. Chen // Surface and Coatings Technology. – 2022. – V. 439. – Art. No. 128441.

165. Dong, Q. Effect of copper addition on the microstructure, wear resistance, anti-corrosion and antibacterial behavior of laser cladding CoCrW coatings in marine environment / Q. Dong, S. Zheng, Y. An, J. Pu // Surface and Coatings Technology. – 2025. – V. 502. – Art. No. 131966.

166. Li, H. Modifier-free fabrication of durable superhydrophobic electrodeposited Cu-Zn coating on steel substrate with self-cleaning, anti-corrosion and anti-scaling properties / H. Li, S. Yu, J. Hu, X. Yin // Applied Surface Science. – 2019. – V. 481. – P. 872–882.

167. Pei, W. Multiscale structuring-enabled robust superhydrophobic Cu(OH)2/Cu surfaces: Enhanced anti-corrosion, antifouling performance and protection mechanisms / W. Pei, X. Pei, S. Liu, Q. Zhang, L. Li, Y. Li // Applied Surface Science. – 2026. – V. 729. – Art. No. 166267.

168. Armyanov, S. Electroless deposition of Ni-Cu-P alloys in acidic solutions / S. Armyanov, J. Georgieva, D. Tachev, E. Valova, N. Nyagolova, S. Mehta, D. Leibman, A. Ruffini // Electrochemical and Solid-State Letters. – 1999. – V. 2, Is. 7. – P. 323.

169. Pakula, D. Investigations of the structure and properties of PVD coatings deposited onto sintered tool materials / D. Pakula, M. Staszuk, L. A. Dobrzanski // Archives of Materials Science and Engineering. – 2012. – V. 58, Is. 2. – P. 219–226.

170. Bandyopadhyay, P. P. Corrosion behavior of vacuum plasma sprayed Ti-Zr-Ni quasicrystal coatings / P. P. Bandyopadhyay, P. Kern, S. Siegmann // Journal of Materials Science. – 2004. – V. 39, Is. 19. – P. 6101–6104.

171. Ahmadi, P. New hybrid organic-inorganic conversion coating applied on the Al2024 substrate: Electrochemical, adhesion and surface study / P. Ahmadi, E. Darvish, M. H. Shahini, H. Eivaz Mohammadloo, M. Behzadnasab, R. Ghamsarizade // Journal of Alloys and Compounds. – 2025. – V. 1010. – Art. No. 177033.

172. Seok, H. K. Microstructure and properties of plasma spray coatings prepared from Ti-Zr-Ni quasicrystalline powders / H. K. Seok, Y. C. Kim, F. Prima, E. Fleury // Materials Science Forum. – 2007. – V. 534-536, Pt. 1. – P. 89–92.

173. Vasiliu, F. Electron Microscopy and Synchrotron Radiation Powder Diffraction Study of Icosahedral ti-zr-ni Alloys / F. Vasiliu, A. Jianu, R. Nicula, E. Burkel // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. – 2000. – V. 8. – P. 33–36.

174. Malykhin, S. V. Features of structure, substructure, and residual stress of Ti41.5Zr41.5Ni17 quasicrystals quenched from liquid state / S. V. Malykhin, N. V. Konotopska, L. E. Konotopsky, S. V. Surovitskiy, V. V. Starikov, V. V. Grevzov // Problems of Atomic Science and Technology. – 2024. – V. 149. – P. 89–93.

175. Malykhin, S. V. X-ray diffraction study of substructure and phase transformation in quasicrystals of Ti–Zr–Ni system / S. V. Malykhin,

V. V. Kondratenko, E. N. Zubarev, I. A. Kopylets, L. E. Konotopsky, A. V. Fedchenko, V. V. Hrevtsov // Materials Chemistry and Physics. – 2025. – V. 344. – Art. No. 131174.

176. Aldhameer, A. Synthesis, and characterization of metallic glassy Cu-Zr-Ni powders decorated with big cube Zr2Ni nanoparticles for potential antibiofilm coating applications / A. Aldhameer, M. S. El-Eskandarany, M. Banyan, F. Alajmi, M. Kishk // Scientific Reports. – 2022. – V. 12, Is. 1. – Art. No. 13163.

177. Asemani, H. R. Electrochemical and morphological properties of zirconium conversion coating in the presence of nickel ions on galvanized steel / H. R. Asemani, A. A. Sarabi, H. Eivaz Mohammadloo, M. Sarayloo // Journal of Coatings Technology and Research. – 2016. – V. 13, Is. 5. – P. 883–894.

178. Moniruzzaman, M. Cr-Ni alloy electrodeposition and comparison with conventional pure Cr coating technique / M. Moniruzzaman, M. M. Rakib, F. T. Matin // International Journal of Automotive and Mechanical Engineering. – 2012. – V. 6, Is. 1. – P. 36–47.

179. Jiahong, L. Effects of mass ratios on salt spray corrosion and electrochemical corrosion behaviors of laser cladded Cr–Ni coatings / L. Jiahong, K. Dejun // Anti-Corrosion Methods and Materials. – 2019. – V. 66, Is. 3. – P. 352–359.

180. Jiahong, L. Micro-structures and high-temperature friction-wear performances of laser cladded Cr-Ni coatings / L. Jiahong, K. Dejun // Materials. – 2018. – V. 11, Is. 1. – Art. No. 137.

181. Fernandez, E. Behaviour of laser treated Cr, Ni coatings in the oxidative atmosphere of a steam boiler / E. Fernandez, J. R. Garcia, J. M. Cuetos, V. Higuera // Surface and Coatings Technology. – 2005. – V. 195, Is. 1. – P. 1–7.

182. Zhang, Z. G. Influence of Ni content on the structure and properties of Cr-Ni-N coatings prepared by direct current magnetron sputtering / Z. G. Zhang, O. Rapaud, N. Allain, D. Mercs, V. Brien, C. Dong, C. Coddet // Thin Solid Films. – 2009. – V. 517, Is. 11. – P. 3304–3309.

183. Cheng, W. L. Effect of Ni addition on the structure and properties of Cr-Ni-N coatings deposited by closed-field unbalanced magnetron sputtering ion plating / W. L. Cheng, Z. F. Zhou, P. W. Shum, K. Y. Li // Surface and Coatings Technology. – 2013. – V. 229. – P. 84–89.

184. Kim, D. H. Microstructure and mechanical properties of Cr–Ni–N coatings deposited by HiPIMS / D. H. Kim, T. F. Zhang, J. H. Shin, M. C. Kang, K. H. Kim // Surface Engineering. – 2016. – V. 32, Is. 4. – P. 314–320.

185. Zhou, L. Microstructure and properties of Fe-Cr-Ni alloy coatings on T10 steel by laser cladding / L. Zhou, Y. Liu, Z. Li, L. Zhu, Y. Li, A. Xiong // Materials Research Express. – 2019. – V. 7, Is. 1. – Art. No. 016513.

186. Garcia, J. R. Laser surface melting Cr-Ni coatings, in the erosive-corrosive atmosphere of boilers / J. R. Garcia, J. M. Cuetos, E. Fernandez, V. Higuera // Tribology Letters. – 2007. – V. 28, Is. 1. – P. 99–108.

187. Xi, Y.-J. Electrochemical corrosion behavior of electrodeposited Fe-Cr-Ni coating / Y.-J. Xi, Z.-X. Liu, Y.-J. Wang, J.-B. Lu // Corrosion and Protection. – 2008. – V. 29, Is. 7. – P. 375–377.

188. Blinkov, I. V. Nanostructuring and property modification of arc PVD TiN coatings by nickel / I. V. Blinkov, A. O. Volkhonsky, D. S. Belov, V. I. Blinkov, E. A. Skryleva, N. V. Shvyndina // Inorganic Materials. – 2015. – V. 51, Is. 2. – P. 122–128.

189. Ustinov, A. I. Structure and properties of porous nickel and copper films produced by vacuum deposition from the vapour phase / A. I. Ustinov, T. V. Melnichenko, K. V. Liapina, A. E. Shishkin // Vacuum. – 2017. – V. 141. – P. 272–280.

190. Wang, B. Metallization of a liquid crystal polymer by PVD using a nickel interlayer / B. Wang, W. Eberhardt, S. Tian, H. Kuck // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2006. – V. 20, Is. 2-3. – P. 175–182.

191. Steyer, P. Effect of Ni interlayer on corrosion behaviour of CrN PVD coating deposited onto plastic mould steels / P. Steyer, J.-P. Millet, S. Anderbouhr, P. Jacquot // Surface Engineering. – 2001. – V. 17, Is. 4. – P. 327–331.

192. Sergevnin, V. S. Nickel Effect on the Structure and Properties of Adaptive Wear-Resistant Arc-PVD Ti–Al–Mo–N Coatings / V. S. Sergevnin, I. V. Blinkov, A. O. Volkhonskii, D. S. Belov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2020. – V. 61, Is. 4. – P. 466–474.

193. He, J. L. A comparative study of the cyclic thermal oxidation of PVD nickel aluminide coatings / J. L. He, C. H. Yu, A. Leyland, A. D. Wilson, A. Matthews // Surface and Coatings Technology. – 2002. – V. 155, Is. 1. – P. 67–79.

194. Poimenidis, I. A. Ni deposition on nickel foam via the use of high-frequency currents for enhanced hydrogen evolution reaction in alkaline media / I. A. Poimenidis, M. Liapakis, A. Klini, M. Farsari, S. D. Moustaizis, P. A. Loukakos, M. Konsolakis // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2025. – V. 207. – Art. No. 112930.

195. Elrefaey, A. Vacuum brazing titanium using thin nickel layer deposited by PVD technique / A. Elrefaey, L. Wojarski, J. Janczak-Rusch, W. Tillmann // Materials Science and Engineering: A. – 2013. – V. 565. – P. 180–186.

196. Posadowski, W. Effect of pulsed magnetron sputtering process for the deposition of thin layers of nickel and nickel oxide / W. Posadowski, A. Wiatrowski, G. Kapka // Materials Science Poland. – 2018. – V. 36, Is. 1. – P. 69–74.

197. Gehrmann, B. Nickel-iron alloys with special soft magnetic properties for specific applications / B. Gehrmann // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2005. – V. 290–291, Pt. 2. – P. 1419–1422.

198. Раховский, В. И. Физические принципы переключения электронного тока в вакууме / В. И. Раховский. – М.: Наука, 1970. – 536 с.

199. Аксенов, И. И. Потоки частиц и массообмен в вакуумной дуге: обзор / И. И. Аксенов, В. М. Хороших. – М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 1984.

200. Саблев, Л. П. Управление движением катодного пятна вакуумной дуги / Л. П. Саблев // Приборы и методы эксперимента. – 1979. – № 4. – С. 268–269.

201. Саксаганский, Г. Л. Электрофизические вакуумные насосы / Г. Л. Саксаганский. – М.: Энергоиздат, 1988. – 280 с.

202. Korzhimanov, A. V. Numerical modeling of two magnetized counter-propagating weakly collisional plasma flows in arch configuration / A. V. Korzhimanov, S. A. Koryagin, A. D. Sladkov, M. E. Viktorov // Physics of Plasmas. – 2025. – V. 32, Is. 5. – Art. No. 052305.

203. Stenson, E. V. Magnetically Driven Flows in Arched Plasma Structures / E. V. Stenson, P. M. Bellan // Physical Review Letters. – 2012. – V. 109. – Art. No. 075001

204. Саблев, Л. П. Электродуговой испаритель металлов с магнитным удержанием катодного пятна / Л. П. Саблев, Ю. И. Долотов, Р. И. Ступак, В. А. Осипов // Приборы и техника эксперимента. – 1976. – № 4. – С. 247–249.

205. Аксёнов, И. И. Формирование потоков металлической плазмы: обзор / И. И. Аксёнов, В. Г. Падалка, В. М. Хороших. – М.: ЦНИИатоминформ, – 1984. – 83 с.

206. Lang, W. C. Study on cathode spot motion and macroparticles reduction in axisymmetric magnetic field-enhanced vacuum arc deposition / W. C. Lang, J. Q. Xiao, J. Gong, C. Sun, R. F. Huang, L. S. Wen // Vacuum. – 2010. – V. 84, Is. 9. – P. 1111–1117.

207. Петров, Л. М. Вакуумно-дуговой источник плазмы: пат. RU 2482217 C1 / Л. М. Петров, В. В. Зеленков, В. В. Плихунов. – Опубл. 20.05.2013.

Приложение 1. Акты внедрения

АО КОНСТРУКТОРСКОЕ БЮРО ХИМАВТОМАТИКИ
ИНТЕГРИРОВАННАЯ СТРУКТУРА НПО ЭНЕРГОМАШ

Госкорпорация «Роскосмос»
Акционерное общество
«Конструкторское бюро химавтоматики»
(АО КБХА)

Ворошилова 20, Воронеж, Россия, 394055
Тел.: +7 (473) 234-65-65, +7 (473) 263-36-80
Факс: +7 (473) 263-41-00
E-mail: info_kb@kbkhavrn.ru; http://kbkha.ru

ОКПО 29691226, ОГРН 1043600062725
ИНН/КПП 3665046177/366501001

от 18.09.2026 № 7565-44/430
На № _____ от _____

«УТВЕРЖДАЮ»
Заместитель начальника
испытательного комплекса – главный
инженер АО "КБХА"
_____ В.А.Волгин
М.П.

А К Т
внедрения результатов диссертационной работы Потапова П. Ю.
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Настоящим АО "КБХА" подтверждает, что предложенная Потаповым П.Ю. методика повышения коррозионной стойкости изделий из нержавеющей стали путем осаждения на их поверхности специальных покрытий с чередованием слоев циркония, хрома и меди и нитридным внешним слоем обладает актуальностью, представляет практический интерес и может быть использована для повышения стойкости к коррозии ответственных изделий из нержавеющей стали, применяемых в производственной деятельности предприятия.

Внедрение указанной разработки позволит повысить стойкость к коррозии следующих ответственных командных деталей:

- корпусов пневмогидравлической системы жидкостных ракетных двигателей;
- запорно-регулирующей арматуры пневмогидравлической системы подачи компонентов топлива огневых испытательных стендов жидкостных ракетных двигателей;
- запорно-регулирующей арматуры системы оборотного водоснабжения огневых испытательных стендов жидкостных ракетных двигателей.

Заместитель начальника испытательного комплекса по испытаниям Д.В. Мамаев

КРАСМАШ

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«КРАСНОЯРСКИЙ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫЙ ЗАВОД»

Проспект имени газеты «Красноярский рабочий», д. 29,
г. Красноярск, Красноярский край, Российская Федерация, 660123
Тел.:(391)264-66-01 e-mail: info@krskmz.ru
Факс:(391)264-48-91, (391)264-66-36 web-site: www.krskmz.ru

«УТВЕРЖДАЮ»

Первый заместитель генерального
директора – технический директор
АО "Красмаш",
кандидат технических наук

№ _____от ___ _____ 2026 г. _____ О.П. Якубович

М.П.

А К Т

внедрения результатов диссертационной работы Потапова П. Ю. на соискание ученой степени кандидата технических наук

Настоящим АО "Красмаш" подтверждает, что разработанная Потаповым П.Ю. методика повышения коррозионной стойкости изделий из нержавеющей стали путем осаждения на их поверхности специальных покрытий с чередованием слоев циркония, хрома и меди и нитридным внешним слоем представляет практический интерес и может быть использована для повышения стойкости к коррозии ответственных изделий из нержавеющей стали, применяемых в производственной деятельности предприятия. Внедрение указанной разработки позволит повысить стойкость к коррозии ответственных командных деталей корпусов клапанной группы пневмогидравлической системы жидкостных ракетных двигателей из нержавеющих сталей аустенитного класса.

Первый заместитель главного технолога А.И. Глотов