



УДК 620.193.2, 621.793

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-19-29>Научная статья
Research article

Высокоэнтропийные покрытия в системе FeCrNiCo–Mo_x с повышенной коррозионной и трибокоррозионной стойкостью в морской воде

К. А. Купцов , М. Н. Фатыхова, А. Н. Шевейко, Р. Т. Исламов,
А. А. Зайцев, Д. В. Штанский

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1

 kuptsov.k@gmail.com

Аннотация. Для решения актуальной проблемы защиты стальных изделий морской и прибрежной инфраструктуры от коррозии и трибокоррозии были разработаны высокоэнтропийные покрытия в системе FeCrNiCo–Mo_x, получаемые методом автоматизированного электроискрового легирования в вакууме с использованием специальной установки. В качестве подложек применялись диски диаметром 30 мм из стали 30X13. Для нанесения покрытий использовались электроды CrNiCo–xMo, где $x = 0, 5, 10$ и 15 ат. %, полученные методом порошковой металлургии. Структуру, элементный и фазовый составы покрытий оценивали методами РФА, СЭМ и ЭДС. За счет переплава материала подложки и электрода были получены покрытия FeCrNiCo–Mo_x. Покрытия с умеренной долей молибдена (2–5 ат. %) представляют собой однофазный твердый раствор с ГЦК-решеткой. При содержании Mo около 7 ат. % наблюдается формирование второй фазы на основе молибдена с ОЦК-решеткой. Толщина покрытий FeCrNiCo составляла 45 мкм, введение молибдена в состав покрытий приводило к ее снижению до 32–34 мкм. Оценка коррозионной и трибокоррозионной стойкости покрытий осуществлялась в искусственной морской воде электрохимическими и трибологическими методами. В стационарных коррозионных условиях покрытие с 2 ат. % Mo характеризовалось наибольшей коррозионной стойкостью: коррозионный потенциал составлял 50 мВ, плотность тока коррозии – 2 мкА/см². В трибокоррозионных условиях наибольшей износостойкостью на уровне $2 \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м) обладало покрытие с 5 ат. % молибдена.

Ключевые слова: электроискровое легирование, вакуум, покрытия, морская вода, электрохимия, износостойкость, коррозионная стойкость, трибокоррозия

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-79-10104-П.

Для цитирования: Купцов К.А., Фатыхова М.Н., Шевейко А.Н., Исламов Р.Т., Зайцев А.А., Штанский Д.В. Высокоэнтропийные покрытия в системе FeCrNiCo–Mo_x с повышенной коррозионной и трибокоррозионной стойкостью в морской воде. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2024;18(5):19–29.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-19-29>

High-entropy coatings in the FeCrNiCo–Mo_x system with enhanced corrosion and tribocorrosion resistance in seawater

K. A. Kuptsov[✉], M. N. Fatykhova, A. N. Sheveyko, R. T. Islamov,
 A. A. Zaitsev, D. V. Shtansky

National University of Science and Technology “MISIS”
 1 Bld, 4 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

✉ kuptsov.k@gmail.com

Abstract. To tackle the pressing challenge of protecting steel products in marine and coastal infrastructure from corrosion and tribocorrosion, high-entropy coatings in the FeCrNiCo–Mo_x system were developed using automated vacuum electrospark deposition with specialized equipment. Discs with a diameter of 30 mm made from 30Kh13 steel were used as substrates. The coatings were applied using FeCrNiCo–Mo_x electrodes, where $x = 0, 5, 10,$ and 15 at. %, produced by powder metallurgy. The structure, elemental, and phase compositions of the coatings were evaluated using XRD, SEM, and EDS methods. FeCrNiCo–Mo_x coatings were obtained through the remelting of the substrate and electrode material. Coatings with a moderate molybdenum content (2–5 at. %) formed a single-phase solid solution with an FCC lattice. At a Mo content of around 7 at. %, the formation of a second phase based on molybdenum with a BCC lattice was observed. The thickness of the FeCrNiCo coatings was 45 μm , while the addition of molybdenum to the coatings reduced this thickness to 32–34 μm . The corrosion and tribocorrosion resistance of the coatings was assessed in artificial seawater using electrochemical and tribological methods. Under stationary corrosion conditions, the coating with 2 at. % Mo exhibited the highest corrosion resistance, with a corrosion potential of 50 mV and a corrosion current density of 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Under tribocorrosion conditions, the coating with 5 at. % molybdenum demonstrated the highest wear resistance, with a value of $2 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$.

Keywords: electrospark deposition, vacuum, coatings, seawater, electrochemistry, wear resistance, corrosion resistance, tribocorrosion

Acknowledgments: The research was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 20-79-10104-П.

For citation: Kuptsov K.A., Fatykhova M.N., Sheveyko A.N., Islamov R.T., Zaitsev A.A., Shtansky D.V. High-entropy coatings in the FeCrNiCo–Mo_x system with enhanced corrosion and tribocorrosion resistance in seawater. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(5):19–29. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-19-29>

Введение

В настоящее время свыше 50 % мирового населения проживает в пределах 60 км от береговой линии [1]. Более 80 % общемировой товарной торговли осуществляется по морю [2; 3]. Хозяйственная деятельность человека в морской и прибрежной зоне неразрывно связана с созданием и эксплуатацией морских транспортных средств и прибрежной инфраструктуры. Сталь, благодаря своей высокой удельной прочности, широкой доступности и приемлемым экономическим показателям, является одним из основных применяемых для этих задач конструкционных материалов [4; 5]. Однако сложность эксплуатации конструкционных сталей в условиях воздействия морской воды обусловлена не только коррозионным воздействием, но и таким явлением, как трибокоррозия, сочетающим в себе механический износ и коррозионное разрушение [6; 7]. Наибольший урон трибокоррозионное разрушение металла наносит парам трения – таким, как подшипники, валы, штоки, вертлюги и т.д. [8]. Это приводит к значительному сокращению срока службы конструкций, что влечет за собой значительные экономические потери. Так,

в промышленно развитых странах доля экономической нагрузки от трибокоррозионного воздействия составляет до 3–4 % от ВВП [9; 10].

Основным методом борьбы с коррозией в морских условиях является легирование стали хромом и молибденом ввиду их способности образовывать на поверхности плотную пассивную пленку [11–13]. Она выполняет роль барьера, предотвращая контакт металла с агрессивной средой и его дальнейшее разрушение. Однако не так давно открытый класс высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) превзошел по стойкости к трибокоррозионному воздействию традиционные нержавеющие стали, обогащенные хромом и молибденом [14–16]. ВЭС на основе железа (Fe–Cr–Ni–Co–X) являются перспективными материалами для использования в морской промышленности благодаря высоким механическим и коррозионным свойствам. Хром способствует образованию стабильной и плотной пассивной пленки, его высокое содержание улучшает стойкость материала к питтинговой коррозии. Никель влияет на стойкость как к общей, так и локальной коррозии, а также является стабилизатором аустенита. Кобальт также имеет определенный эффект на стабилизацию оксидной

пленки. Однако основным элементом, обеспечивающим образование плотной и качественной пассивной пленки, особенно в присутствии хрома, является молибден.

Стоимость высокоэнтروпийных сплавов достаточно высока ввиду высокого содержания дорогостоящих легирующих элементов и сложной технологии изготовления. Кроме того, ряд высокоэнтропийных сплавов показал склонность к хрупкому поведению при разрушении [17].

Наиболее перспективным применением высокоэнтропийных сплавов в целях борьбы с коррозией является не изготовление конструкционных изделий целиком из ВЭС, а их нанесение на поверхность в качестве покрытия. На текущий момент покрытия на основе ВЭС получают в основном методами лазерной наплавки, электроискрового легирования, магнетронного распыления и т.д. [18; 19].

Электроискровое легирование (ЭИЛ) в вакууме на установках с числовым программным управлением (ЧПУ) за счет улучшенной равномерности и чистоты является одним из наиболее многообещающих методов получения износостойких и коррозионно-стойких покрытий на различных сталях [20]. ЭИЛ характеризуется возможностью получать относительно толстые покрытия с толщиной до 200 мкм [18; 21], с превосходной адгезионной прочностью за счет микрометаллургических реакций между электродом и подложкой. Помимо этого, данная технология нанесения характеризуется относительной простотой, экономичностью, производительностью, легкостью автоматизации процесса и возможностью локального нанесения покрытия. В процессе электроискрового легирования, проводимого в вакууме, одновременно реализуются массоперенос материала электрода на подложку и импульсное катодно-дуговое испарение электрода,

иницируемое искровым пробоем. Это повышает эффективность процесса, а также способствует лучшей смачиваемости поверхности, что обеспечивает меньшую шероховатость покрытия [10].

Целью настоящего исследования являлось изучение влияния молибдена на структуру, коррозионные и трибокоррозионные свойства покрытий на основе высокоэнтропийного сплава FeCrNiCo–Mo_x.

Материалы и методы исследований

Нанесение покрытий FeCrNiCo–Mo_x осуществлялось с использованием специальной вакуумной установки для электроискрового легирования, оснащенной трехкоординатным столиком с вращающимся держателем электродов [22]. Электроды для нанесения покрытий изготавливали методами порошковой металлургии из базовой эквиатомной смеси CrNiCo, в которую было добавлено 5, 10 и 15 ат. % Мо. Железо вводилось в состав покрытий за счет перемешивания материала подложки и электрода при ЭИЛ.

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения металлических порошков Cr (ПХ-1С, <63 мкм), Ni (ПНК-0Т2, <20 мкм), Co (ПК-1у, <1,2 мкм) и Mo (PM99.95, <5 мкм) высокой чистоты (>99%), из которых была приготовлена исходная шихта для производства электродов. Порошки смешивали в шаровой вращающейся мельнице в течение 4 ч. Из шихты были получены заготовки методом холодного прессования и последующего спекания в вакуумной печи при температуре 1300 °С в течение 60 мин (остаточное давление в вакуумной камере не превышало $1 \cdot 10^{-2}$ Па). После спекания электродные заготовки шлифовали до получения стержней длиной 60 мм и диаметром 6 мм.

Перед нанесением покрытий вакуумную камеру откачивали до давления $5 \cdot 10^{-3}$ Па, после чего в нее

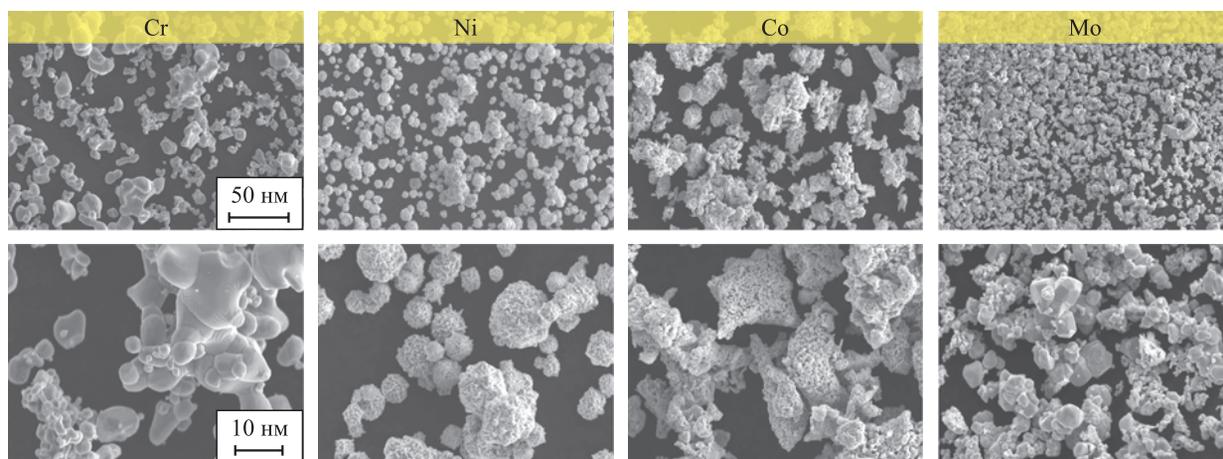


Рис. 1. СЭМ-изображения порошков, используемых для изготовления электродов

Fig. 1. SEM images of powders used for electrodes production

подавали Ar (99,993 %) с поддержанием рабочего давления 20 Па. Осаждение покрытий проводили при следующих параметрах: скорость вращения электрода – 1000 об/мин, скорость и шаг сканирования – 500 мм/мин и 0,5 мм соответственно. После каждого цикла обработки направление сканирования менялось на перпендикулярное для обеспечения лучшей сплошности и равномерности покрытий.

Вся серия покрытий FeCrNiCo–Mo_x наносилась на диски из стали 30X13 диаметром 30 мм и толщиной 3 мм при следующих технологических параметрах: частота импульсов – 500 Гц, напряжение – 50 В, длительность импульсов – 50 мкс, полярность электрода – анодная.

Фазовый состав покрытий исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре «D8 Advance» (Bruker, Германия) с использованием монохроматического излучения CuK_α в интервале углов 2θ от 10 до 100°.

Исследование морфологии и микроструктуры покрытий проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) S-3400N (Hitachi, Япония) с энергодисперсионным спектрометром NORAN (Thermo Scientific, США).

Электрохимические свойства покрытий изучали в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата IPC Pro MF (Россия). В качестве вспомогательного электрода применяли платиновый электрод, электродом сравнения служил Ag/AgCl-электрод. Плотность тока

и потенциал коррозии были определены путем экстраполяции поляризационных кривых по методу Тафеля.

Стойкость покрытий к трибокоррозионному воздействию оценивали с помощью трибометра «Tribo-meter» (CSM Instruments, Швейцария), оснащенного специальной вращающейся ячейкой, позволяющей регистрировать электрохимический потенциал коррозии в процессе трибологических испытаний по схеме «шарик–диск». Испытания проводили в искусственной морской воде при нагрузке 5 Н, дистанции 500 м и скорости скольжения 10 см/с. Искусственная морская вода была приготовлена в соответствии со стандартом ASTM D1141-98 из следующих солей (г/л): NaCl (24,53), MgCl₂ (5,20), Na₂SO₄ (4,09), CaCl₂ (1,16), KCl (0,695), NaHCO₃ (0,201), KBr (0,1), H₃BO₃ (0,027), SrCl₂ (0,003), NaF (0,003).

В качестве контртела использовался шарик из оксида алюминия (Al₂O₃) диаметром 6 мм и шероховатостью R_a = 0,8 мкм. Дорожки износа покрытий исследовали методом оптической профилометрии с помощью профилометра WYKO NT1100 (Veeco, США).

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены СЭМ-изображения шлифов электродов после спекания и соответствующие карты распределения молибдена. Все электроды характеризовались высокой сплошностью и низкой остаточной пористостью. Молибден в электроде

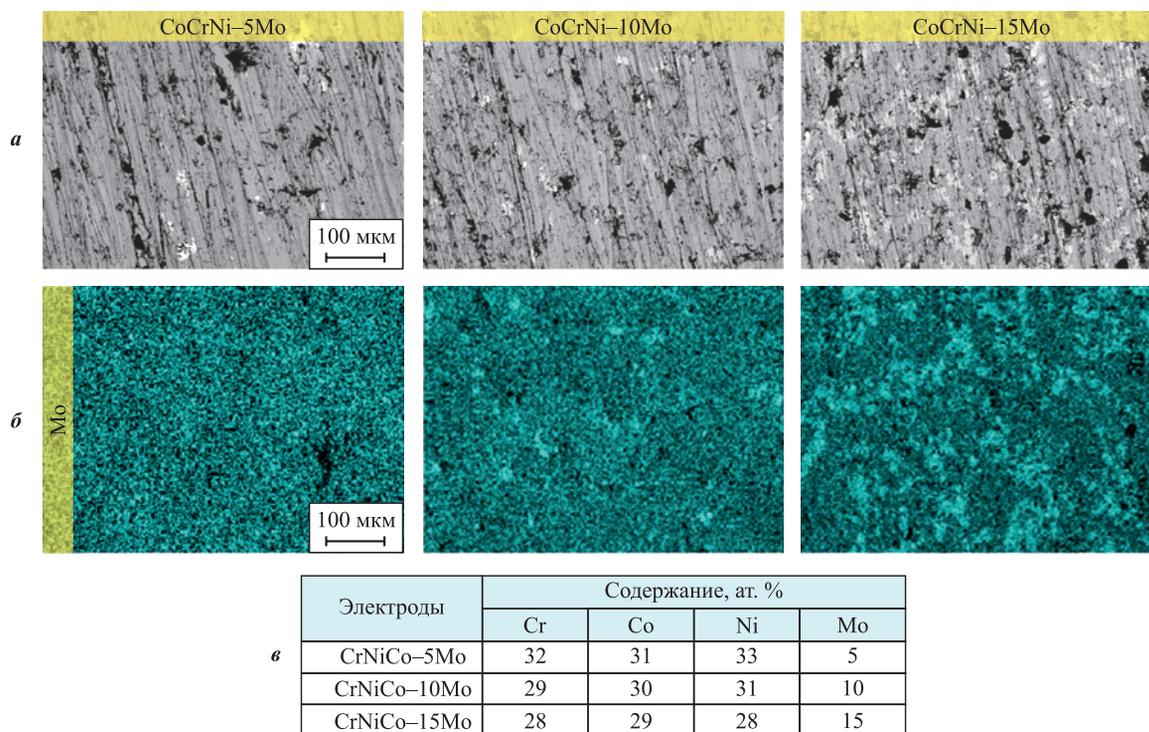


Рис. 2. СЭМ-изображения шлифов электродов (а), карты распределения Mo (б) и элементный состав (в)

Fig. 2. SEM images of electrode cross-sections (a), Mo distribution maps (b) and elemental composition (c)

CoCrNi-5Mo распределен равномерно по объему, в то время как в электродах с большим содержанием Mo (10 и 15 ат. %) наблюдалось формирование кластеров, богатых молибденом.

Покрyтия, полученные с использованием электродов CoCrNi, CoCrNi-5Mo, CoCrNi-10Mo и CoCrNi-15Mo, обозначены далее как 0Mo, 5Mo, 10Mo и 15Mo соответственно. На рис. 3 представлены СЭМ-изображения поверхности покрyтий и соответствующие карты распределения элементов; состав покрyтий приведен в табл. 1. Поверхность

Таблица 1. Элементный состав (ат. %) поверхности покрyтий FeCrNiCo-Mo_x

Table 1. Elemental composition (at. %) of the surface of FeCrNiCo-Mo_x coatings

Покрyтие	O	Cr	Fe	Co	Ni	Mo
0Mo	4	20	41	16	19	—
5Mo	4	21	41	17	15	2
10Mo	3	24	31	17	20	5
15Mo	5	20	43	12	13	7

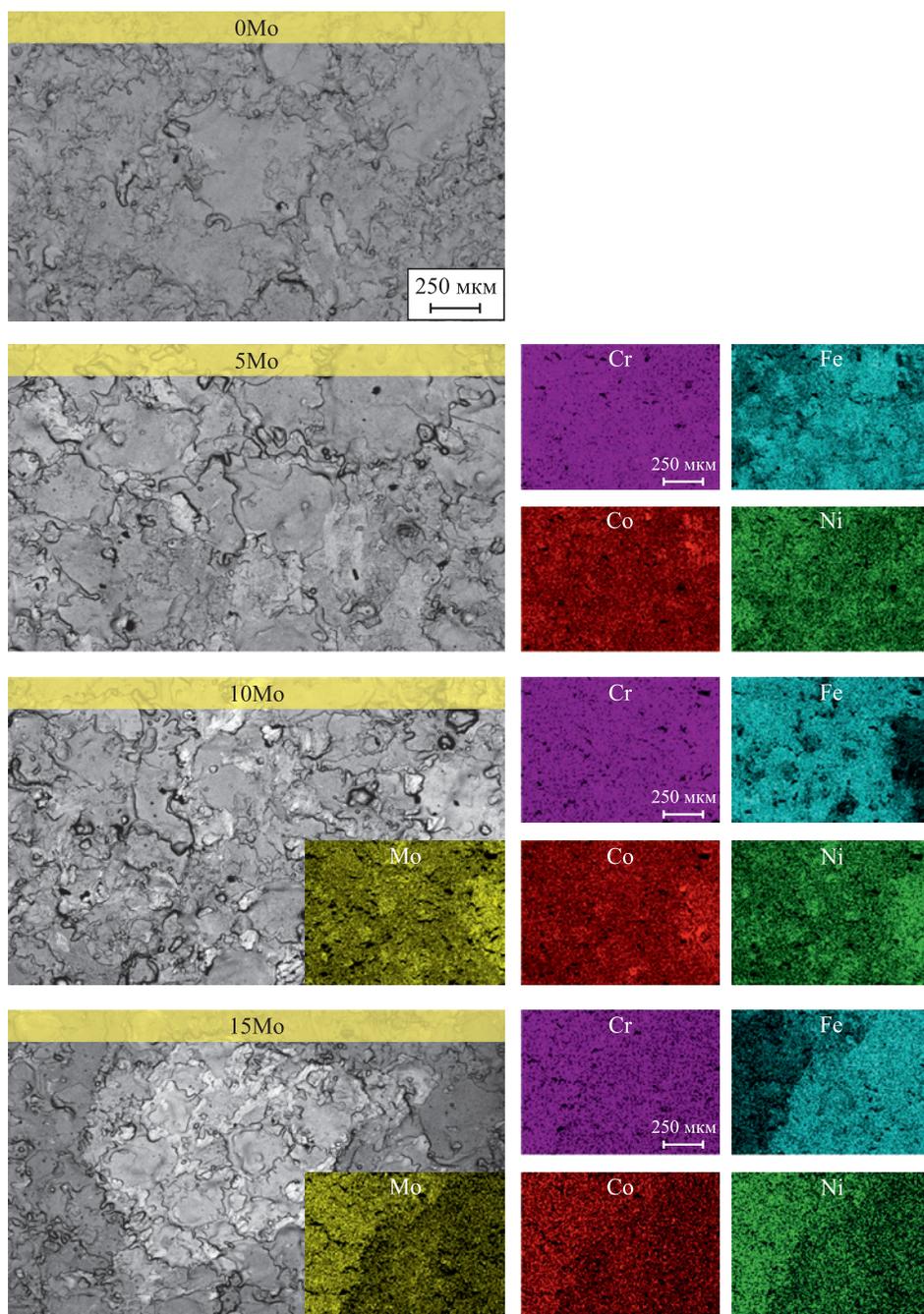


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности покрyтий и соответствующие карты распределения элементов

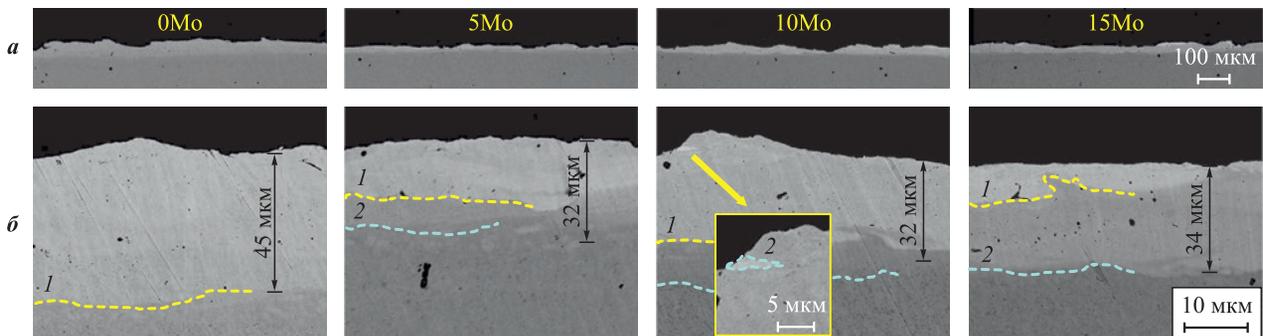
Fig. 3. SEM images of coating surface and corresponding element distribution maps

покрытий обладает характерной морфологией в виде перекрывающихся областей затвердевшего расплава, образованных единичными ЭИЛ-импульсами. Трещин и других поверхностных дефектов на покрытиях не обнаружено. Покрытие 0Mo характеризовалось равномерным распределением элементов по поверхности. Введение Mo в состав покрытий приводило к формированию менее однородной структуры. Видно, что покрытия 10Mo и 15Mo представлены двумя характерными областями: 1) на основе железа и 2) с повышенным содержанием Mo, Ni и Co. Помимо этого, на покрытиях с максимальным содержанием молибдена обнаружено формирование более высокой шероховатости – так называемых «прижогов», содержащих большое количество молибдена.

Основным элементом в покрытиях являлось железо. Введение железа в состав покрытий осуществлялось непосредственно в процессе электроискрового легирования за счет перемешивания расплавов как материала электрода, так и материала подложки в локальных областях плавления. Покрытие 10Mo характеризовалось наименьшим содержанием железа на уровне 31 ат. %, в то время как для остальных покрытий этот показатель находился в диапазоне 41–43 ат. %. Данный эффект связан, по-видимому, с более интенсивным переносом материала электрода CoCrNi–10Mo. Содержание молибдена в покрытиях увеличивалось с ростом его доли в электродах и составляло 2 (5Mo), 5 (10Mo) и 7 (15Mo) ат. %,

соответственно. Наибольшим содержанием хрома на уровне 24 ат. % обладало покрытие 10Mo, в то время как остальная серия покрытий продемонстрировала его количество в диапазоне 20–21 ат. %. Содержание Ni и Co у покрытий 0Mo–10Mo составляло 15–20 ат. %, а у покрытий с максимальной долей молибдена – на уровне 12–13 ат. %. Помимо этого, все покрытия показали небольшое содержание кислорода – около 3–5 ат. %.

На рис. 4 приведены СЭМ-изображения поперечных шлифов покрытий при различных увеличениях. Покрытия обладают высокой сплошностью, пропусков и трещин не обнаружено. Базовое покрытие FeCrNiCo без молибдена обладало наибольшей толщиной – до 45 мкм, обработка электродами с молибденом приводила к уменьшению толщины до 32–34 мкм (покрытия 5Mo–15Mo). Снижение толщины покрытий связано с изменившимся массопереносом при обработке за счет введения тугоплавкого молибдена, что привело к уменьшению размеров зоны расплава. Помимо этого, у покрытий с молибденом были обнаружены более выраженные переходные области между подложкой и покрытием. Основной слой покрытий 0Mo и 5Mo характеризовался однородностью и равномерностью, введение в состав покрытий большего количества молибдена приводило к формированию более ярких, насыщенных молибденом и обедненных железом областей (рис. 4, в). У покрытий 10Mo такие области были



Покрытие	Область	Содержание, ат. %					
		O	Cr	Fe	Co	Ni	Mo
0Mo	1	5	22	27	23	23	–
5Mo	1	12	18	50	7	10	3
	2	–	15	84	–	1	–
10Mo	1	12	17	53	6	8	4
	2	13	25	10	21	23	8
15Mo	1	11	22	21	17	19	10
	2	12	17	53	6	8	4

Рис. 4. СЭМ-изображения шлифов покрытий FeCrNiCo–Mo_x при различных увеличениях (а, б) и элементный состав выделенных областей (в)

Fig. 4. SEM images of cross-sections of FeCrNiCo–Mo_x coatings at different magnifications (a, б) and elemental composition of selected areas (в)

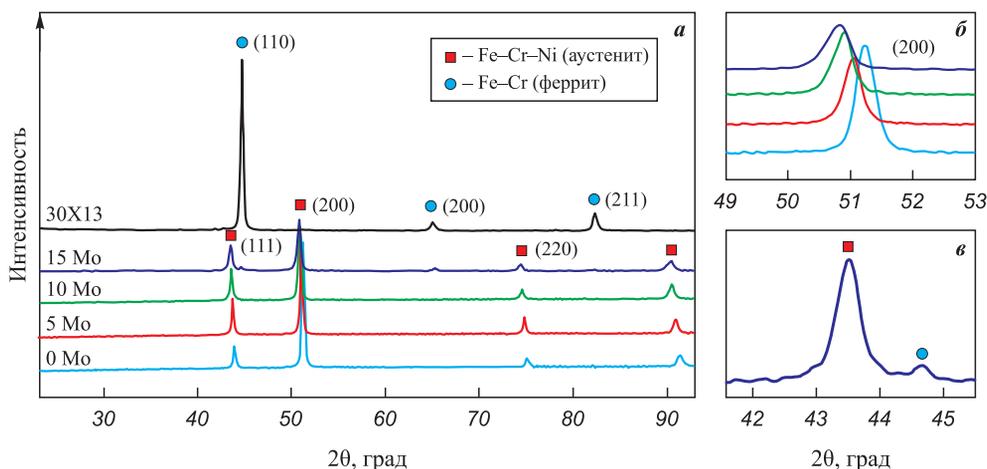


Рис. 5. Дифрактограммы покрытий FeCrNiCo–Mo_x и подложки 30X13 (а), а также увеличенное изображение пика (200) ГЦК-фазы (б) и пиков (111) ГЦК- и (110) ОЦК-фаз для покрытия 15Мо (в)

Fig. 5. XRD patterns of FeCrNiCo–Mo_x coatings and 30Kh13 substrate (a), as well as detailed image of FCC (200) peaks (b) and 15Mo coating (111) FCC and (110) BCC phases peaks (c)

представлены единичными кластерами размером менее 5 мкм, в то время как у покрытия 15Мо эти области образовывали прерывистый верхний слой.

На рис. 5 приведены дифрактограммы покрытий FeCrNiCo–Mo_x и стальной подложки. Все покрытия характеризовались однофазной структурой на основе твердого раствора с ГЦК-решеткой и сильной текстурой в направлении (200), сформированной из-за направленной кристаллизации зон расплава. Повышение в составе покрытий молибдена приводит к смещению пиков ГЦК с сторону меньших углов, т.е. к увеличению параметра решетки за счет большого радиуса атомов молибдена. Стоит отметить, что покрытия 10Мо и 15Мо обладают одинаковым параметром решетки, что может быть связано как с небольшой разницей в содержании молибдена (5 и 7 ат. %), так и с тем, что при превышении порогового содержания молибдена (5 ат. % в нашем случае) большее количество молибдена уже не способно встроиться в ГЦК-решетку и будет формировать собственную фазу.

В случае покрытия 15Мо можно выделить второй набор пиков низкой интенсивности, соответствующих фазе на основе α-Fe (ферриту). С одной стороны, можно предположить, что это пики от подложки, обладающей данной структурой. С другой стороны, учитывая толщину покрытий, данное предположение выглядит маловероятным. Другим возможным объяснением является выпадение дополнительной ОЦК-фазы, богатой молибденом. Наличие таких областей было показано на поперечных шлифах покрытия 15Мо. Помимо этого, молибден имеет очень ограниченную растворимость в ГЦК-фазе, так как является стабилизатором феррита. Таким образом, обработка электродом CoCrNi–15Мо является нежелательной, так как приводит к образованию двухфазного покрытия.

На рис. 6 приведены результаты трибокоррозионных испытаний покрытий FeCrNiCo–Mo_x. Данные испытания включали в себя 3 этапа: выдержка в коррозионной среде (искусственная морская вода); трибологические испытания в коррозионной среде; повторная выдержка с стационарных условиях после завершения процесса трения.

Характерной особенностью трибокоррозии является постоянный износ пассивной пленки, что приводит к резкому снижению потенциала коррозии вследствие наличия активной поверхности в коррозионной среде. Базовое покрытие 0Мо характеризовалось наибольшим потенциалом коррозии при трении на уровне –180 мВ. Введение умеренного количества молибдена (покрытия 5Мо и 10Мо) приводит к более заметному снижению потенциала коррозии до –200 мВ. У покрытия с максимальным содержанием Мо наблюдалось наибольшее падение коррозионного потенциала до –250 мВ – вероятно, за счет формирования гальванических пар между областями на основе железа и молибдена. Коэффициент трения всех покрытий находился в диапазоне 0,2–0,3 с наименьшим уровнем (0,20–0,25) у покрытий 0Мо и 10Мо.

Наибольшей износостойкостью обладали покрытия 10Мо и 15Мо с большим содержанием молибдена – приведенный износ составил $(2,0 \div 2,7) \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$, в то время как у покрытий 0Мо и 5Мо этот показатель находился на уровне $(4,1 \div 4,8) \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$. Обнаруженный эффект, вероятно, связан с упрочнением высокоэнтропийной матрицы покрытий 10Мо и 15Мо за счет образования областей, богатых молибденом.

Внешний вид дорожек износа и состав продуктов износа приведены на рис. 7 и в табл. 2. Морфология

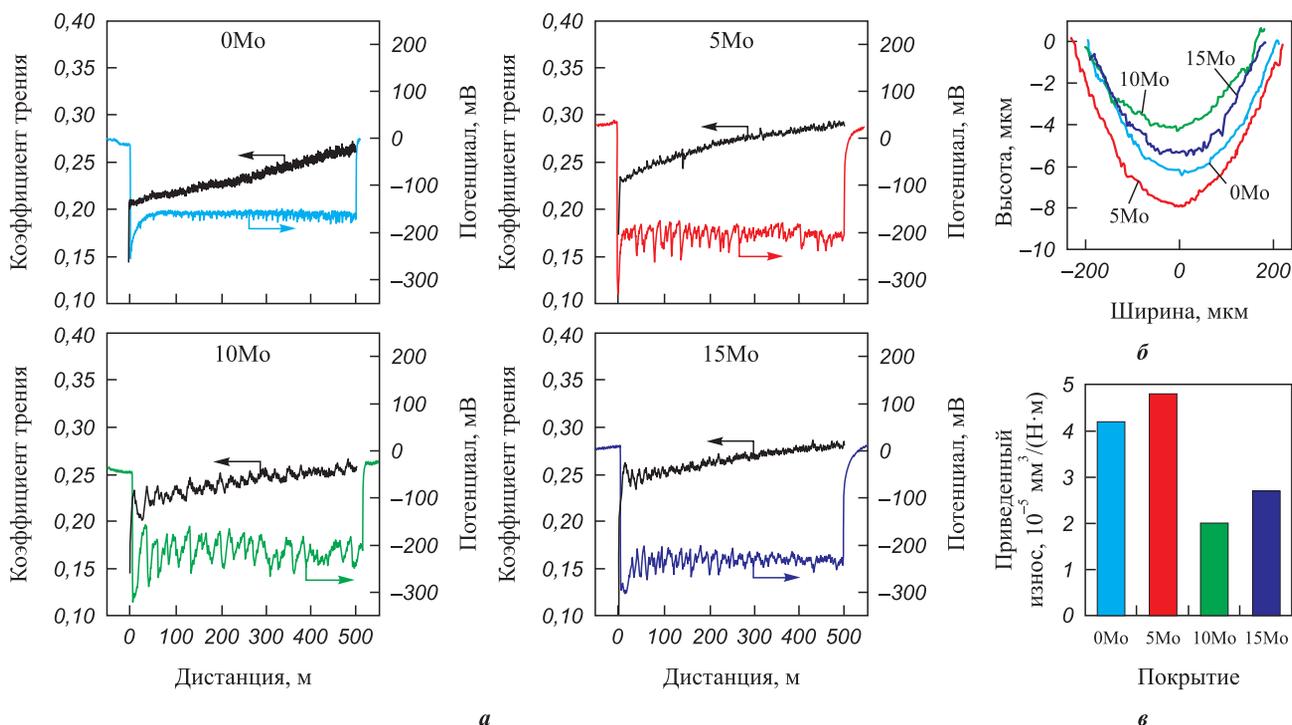


Рис. 6. Результаты трибокоррозионных исследований (потенциал коррозии и коэффициент трения) покрытий FeCrNiCo–Mo_x в искусственной морской воде (а), типичные 2D-профили дорожек износа (б) и значения приведенного износа (в)

Fig. 6. Results of tribocorrosion tests (corrosion potential and coefficient of friction) of FeCrNiCo–Mo_x coatings in artificial seawater (a), typical 2D wear track profiles (b) and wear rates (c)

дорожек износа представляет собой частично изношенную шероховатость, продукты износа в основном представлены оксидами железа и хрома.

Изображения поляризационных кривых покрытий с различным содержанием Мо приведены на рис. 8. Коррозионный потенциал и плотность тока корро-

зии базовых FeCrNiCo-покрытий составляет 70 мВ и 3,5 мкА/см² соответственно. Введение 2 ат. % Мо (покрытие 5Мо) приводит к незначительному смещению потенциала в отрицательную сторону до 50 мВ, но при этом к снижению плотности тока коррозии почти в 2 раза (2 мкА/см²). Дальнейшее увеличение

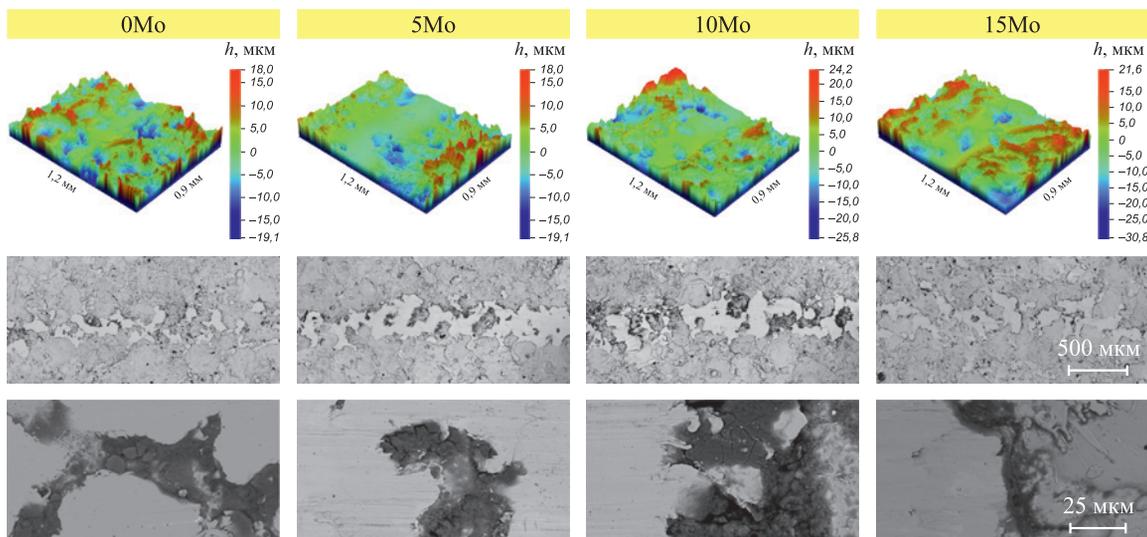


Рис. 7. 3D-профили и СЭМ-изображения дорожек износа покрытий FeCrNiCo–Mo_x после трибокоррозионных испытаний

Fig. 7. 3D profiles and SEM images of wear tracks of FeCrNiCo–Mo_x coatings after tribocorrosion tests

Таблица 2. Элементный состав продуктов износа (ат. %)

Table 2. Elemental composition of wear products (at. %)

Покрытие	C	O	Na	Mg	Si	Cl	Ca	Cr	Fe	Co	Ni	Mo
0Mo	38	37	1	1	1	1	1	4	10	3	3	–
5Mo	16	58	–	1	1	1	1	4	15	2	1	–
10Mo	18	54	1	1	1	1	1	4	15	2	2	–
15Mo	48	31	1	1	1	1	1	3	10	1	1	1

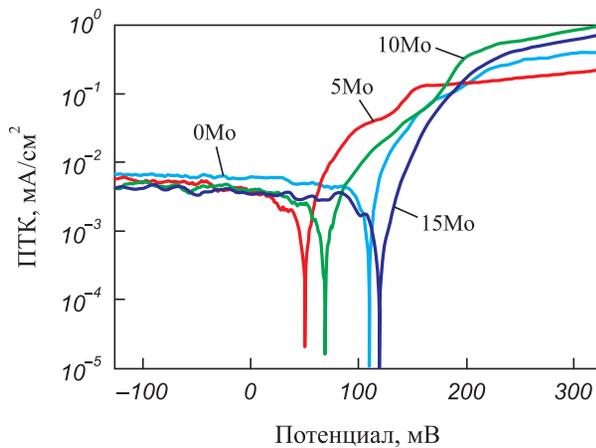


Рис. 8. Зависимости плотности тока коррозии от приложенного потенциала для покрытий с различным содержанием молибдена

Fig. 8. Corrosion current density versus applied potential curves for coatings with varying molybdenum content

содержания молибдена до 5–7 ат. % (10Mo, 15Mo), наоборот, влечет повышение электрохимического потенциала до 110–120 мВ, однако плотность тока коррозии возрастает до значений 4,0–4,5 мкА/см². Таким образом, введение небольшого количества молибдена в FeCrNiCo обуславливает снижение плотности тока коррозии, в то время как дальнейшее увеличение молибдена приводит лишь к существенному сдвигу потенциала коррозии в положительную сторону.

Такое электрохимическое поведение можно объяснить следующим образом. Введение небольшого количества молибдена (2 ат. %) не приводит к образованию областей, богатых молибденом, поэтому потенциал поверхности практически не меняется. Тем не менее молибден в таких количествах способствует (особенно в паре с хромом) формированию более плотной пассивной пленки, что повышает коррозионную стойкость покрытий 5Mo. Большее количество молибдена в покрытии обуславливает образование областей (возможно, фаз), богатых молибденом, что смещает потенциал поверхности в более положительную сторону. Однако наличие неоднородностей на поверхности приводит к интенсификации коррозионных процессов.

Выводы

1. Методом электроискрового легирования в вакууме успешно получены высокоэнтропийные покрытия толщиной до 45 мкм в системе FeCrNiCo–Mo_x с различным содержанием молибдена. Показана перспективность введения умеренного количества молибдена в диапазоне 2–5 ат. % в покрытия на основе FeCrNiCo для повышения их коррозионной и триборрозионной стойкости в морской воде.

2. Все покрытия с содержанием молибдена до 5 ат. % представляют собой однофазный твердый раствор с ГЦК-решеткой. Введение большего количества молибдена (7 ат. %) приводит к формированию второй фазы на основе молибдена с ОЦК-решеткой.

3. В стационарных коррозионных условиях покрытие с 2 ат. % Mo характеризовалось наибольшей коррозионной стойкостью – плотность тока коррозии и потенциал коррозии составили 2 мкА/см² и 50 мВ соответственно. Введение большего количества молибдена (5–7 ат. %) ввиду образования областей, богатых молибденом, приводило к смещению потенциала в положительную сторону до 120 мВ, однако за счет интенсификации локальной коррозии плотность тока коррозии достигала 4,5 мкА/см².

4. В триборрозионных условиях покрытия с умеренным содержанием молибдена (до 5 ат. %) демонстрировали падение потенциала коррозии до –180÷–200 мВ и коэффициент трения на уровне 0,25. Введение большего количества молибдена приводило к более существенному падению потенциала (до –250 мВ) и более высокому коэффициенту трения (до 0,3). Наибольшей износостойкостью на уровне 2·10^{–5} мм³/(Н·м) обладало покрытие с 5 ат. % молибдена.

Список литературы / References

1. Andres M., Barragan J.M. Development of coastal cities and agglomerations: pressure and impacts on coastal and marine ecosystems. *WIT Transactions on the Built Environment*. 2015;148:63–71. <https://doi.org/10.2495/CC150061>
2. Usta O., Korkut E. Prediction of cavitation development and cavitation erosion on hydrofoils and propellers by de-

- tached eddy simulation. *Ocean Engineering*. 2019;191:106512. <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2019.106512>
3. Kruk C.B., Donner M. Freight transport for development toolkit. *Freight Transport for Development Toolkit*. 2009. <https://doi.org/10.1596/27813>
 4. Abbas M., Rizvi S.H.M., Sarfraz S., Raza A., Khan A., Loya A., Najib A. Evaluation of the influence of dissolved nitrates on corrosion behaviour of ship structural steel exposed to seawater environment. *Ocean Engineering*. 2024;298:117268. <https://doi.org/10.1016/J.OCEANENG.2024.117268>
 5. Tiamiyu A.A., Eduok U., Odeshi A.G., Szpunar J.A. Effect of prior plastic deformation and deformation rate on the corrosion resistance of AISI 321 austenitic stainless steel. *Materials Science and Engineering*. 2019;745:1–9. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2018.12.093>
 6. Liu Z.X., Li Y., Xie X.H., Qin J., Wang Y. The tribo-corrosion behavior of monolayer vn and multilayer VN/C hard coatings under simulated seawater. *Ceramics International*. 2021;47:25655–25663. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2021.05.291>
 7. Sofiani F.M., Taq J., Elahi S.A., Chaudhuri S., De Waele W. A hybrid probabilistic-deterministic framework for prediction of characteristic size of corrosion pits in low-carbon steel following long-term seawater exposure. *Corrosion Science*. 2024;232:112039. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2024.112039>
 8. Liu C., Jiang Z., Zhao J., Cheng X., Liu Z., Zhang D. Influence of rare earth metals on mechanisms of localised corrosion induced by inclusions in Zr–Ti deoxidised low alloy steel. *Corrosion Science*. 2020;166:108463. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108463>
 9. Okoani A.O., Nand A., Ramezani M. Corrosion and wear interplay: Tribo-electrochemical evaluation of NiTiNOL60 alloy in sulfuric acid. *Results in Materials*. 2024;21:100523. <https://doi.org/10.1016/J.RINMA.2023.100523>
 10. Sun Y. Surface engineering & coating technologies for corrosion and tribocorrosion resistance. *Materials*. 2023;16(13):4863. <https://doi.org/10.3390/MA16134863>
 11. Santos R.F., Rocha A.M.F., Bastos A.C., Cardoso J.P., Rodrigues F., Fernandes C.M., Sacramento J., Ferreira M.G.S., Senos A.M.R., Fonseca C. Microstructural characterization and corrosion resistance of WC–Ni–Cr–Mo composite – the effect of Mo. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2020;86:105090. <https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2019.105090>
 12. Fu Y., Zhou F., Zhang M., Wang Q., Zhou Z. Structural, mechanical and tribocorrosion performances of CrMoSiN coatings with various Mo contents in artificial seawater. *Applied Surface Science*. 2020;525:146629. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2020.146629>
 13. Ren X., Sun W., Tian S., Zhu C., Qin M., Yang Y., Wu W. Tribological and electrochemical behaviors of FeCoNiCrMo_x HEA coatings prepared by internal laser cladding on 316L steel tube. *Materials Characterization*. 2024;211:113906. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2024.113906>
 14. Niu D., Zhang X., Sui X., Shi Z., Lu X., Wang C., Wang Y., Hao J. Tailoring the tribo-corrosion response of (CrNbTiAlV)_xN_y coatings by controlling carbon content. *Tribology International*. 2023;179:108179. <https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2022.108179>
 15. Kafali M., Doleker K.M., Erdogan A., Sunbul S.E., Icin K., Yildiz A., Gok M.S. Wear, corrosion and oxidation characteristics of consolidated and laser remelted high entropy alloys manufactured via powder metallurgy. *Surface and Coatings Technology*. 2023;467:129704. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2023.129704>
 16. Zeng C., Neils A., Lesko J., Post N. Machine learning accelerated discovery of corrosion-resistant high-entropy alloys. *Computational Materials Science*. 2024;237:112925. <https://doi.org/10.1016/J.COMMATSCI.2024.112925>
 17. Li Q.H., Yue T.M., Guo Z.N., Lin X. Microstructure and corrosion properties of alcoCrFeNi high entropy alloy coatings deposited on AISI 1045 steel by the electrospark process. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 2013;44:1767–1778. <https://doi.org/10.1007/S11661-012-1535-4/FIGURES/15>
 18. Kuptsov K.A., Antonyuk M.N., Sheveyko A.N., Bondarev A.V., Ignatov S.G., Slukin P.V., Dwived P., Fraile A., Polcar T., Shtansky D.V. High-entropy Fe–Cr–Ni–Co–(Cu) coatings produced by vacuum electro-spark deposition for marine and coastal applications. *Surface and Coatings Technology*. 2023;453:129136. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2022.129136>
 19. Zhang C., Lu X., Zhou H., Wang Y., Sui X., Shi Z.Q., Hao J. Construction of a compact nanocrystal structure for (CrNbTiAlV)_xN_y high-entropy nitride films to improve the tribo-corrosion performance. *Surface and Coatings Technology*. 2022;429:127921. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2021.127921>
 20. Kuptsov K.A., Antonyuk M.N., Bondarev A.V., Sheveyko A.N., Shtansky D.V. Electrospark deposition of wear and corrosion resistant Ta(Zr)C–(Fe,Mo,Ni) coatings to protect stainless steel from tribocorrosion in seawater. *Wear*. 2021;486–487:204094. <https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2021.204094>
 21. Sheveyko A.N., Kuptsov K.A., Antonyuk M.N., Bazlov A.I., Shtansky D.V. Electro-spark deposition of amorphous Fe-based coatings in vacuum and in argon controlled by surface wettability. *Materials Letters*. 2022;318:132195. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2022.132195>
 22. Сытченко А.Д., Фатыхова М.Н., Кузнецов В.П., Купцов К.А., Петржик М.И., Кудряшов А.Е., Кирюханцев Корнеев Ф.В. Покрытия на основе карбида тантала, полученные методами магнетронного распыления и электроискрового легирования, для повышения износостойкости деталей запорной арматуры. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(3):67–78. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-67-78>
- Sytchenko A.D., Fatykhova M.N., Kuznetsov V.P., Kuptsov K.A., Petrzhik M.I., Kudryashov A.E., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. TaC-based wear-resistant coatings obtained by magnetron sputtering and electro-spark deposition for wedge gate valve protection. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(3):67–78. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-67-78>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Константин Александрович Купцов – к.т.н., ст. науч. сотрудник Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСИС–ИСМАН

ORCID: 0000-0003-2585-0733

E-mail: kuptsov.k@gmail.com

Мария Николаевна Фатыхова – к.т.н., мл. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН

ORCID: 0000-0001-6817-5999

E-mail: mariya.antonyuck@ya.ru

Александр Николаевич Шевейко – науч. сотрудник НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН

ORCID: 0000-0003-3704-515X

E-mail: sheveyko@mail.ru

Рафаэль Тагирович Исламов – лаборант-исследователь кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий Национального исследовательского технологического университета «МИСИС» (НИТУ МИСИС)

E-mail: livinoe@bk.ru

Александр Анатольевич Зайцев – к.т.н., ст. науч. сотрудник лаборатории «*In situ* диагностика структурных превращений» НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН

ORCID: 0000-0001-6934-9137

E-mail: aazaitsev@bk.ru

Дмитрий Владимирович Штанский – д.ф.-м.н., заведующий научно-исследовательским центром «Неорганические наноматериалы» НИТУ МИСИС, гл. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН

ORCID: 0000-0001-7304-2461

E-mail: shtansky@shs.misis.ru

Konstantin A. Kuptsov – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN

ORCID: 0000-0003-2585-0733

E-mail: kuptsov.k@gmail.com

Mariya N. Fatykhova – Cand. Sci. (Eng.), Junior Researcher of the Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN

ORCID: 0000-0001-6817-5999

E-mail: mariya.antonyuck@ya.ru

Aleksandr N. Sheveyko – Researcher of the Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN

ORCID: 0000-0003-3704-515X

E-mail: sheveyko@mail.ru

Rafael T. Islamov – Research Assistant of the Department of Powder Metallurgy and Functional Coating of National University of Science and Technology “MISIS” (NUST MISIS)

E-mail: livinoe@bk.ru

Aleksandr A. Zaitsev – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory “*In situ* diagnostics of structural transformations” of the Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN

ORCID: 0000-0001-6934-9137

E-mail: aazaitsev@bk.ru

Dmitriy V. Shtansky – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Research Center “Inorganic Nanomaterials” of NUST MISIS, Chief Researcher of the Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN

ORCID: 0000-0001-7304-2461

E-mail: shtansky@shs.misis.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

К. А. Купцов – определение цели работы и концепции исследований, нанесение покрытий, описание результатов, подготовка текста статьи, формулировка выводов.

М. Н. Фатыхова – определение цели работы и концепции исследований, проведение микроструктурных исследований, электрохимических и трибокоррозионных испытаний, подготовка графического материала.

А. Н. Шевейко – описание электрохимических результатов.

Р. Т. Исламов – подготовка литературного обзора.

А. А. Зайцев – проведение рентгенофазового структурного анализа.

Д. В. Штанский – определение цели работы и концепции исследований.

K. A. Kuptsov – defined the research objectives and conceptual framework, applied the coatings, described the results, prepared the manuscript, and formulated the conclusions.

M. N. Fatykhova – defined the research objectives and conceptual framework, conducted microstructural studies, electrochemical and tribocorrosion tests, and prepared the graphical materials.

A. N. Sheveyko – described the electrochemical results.

R. T. Islamov – prepared the literature review.

A. A. Zaitsev – performed the XRD analysis.

D. V. Shtansky – defined the research objectives and conceptual framework.

Статья поступила 16.04.2024 г.
Доработана 06.05.2024 г.
Принята к публикации 13.05.2024 г.

Received 16.04.2024
Revised 06.05.2024
Accepted 13.05.2024