

Структура, механические и коррозионные свойства покрытий на основе твердого раствора ZrN

Н. Н. Черенда^а, С. Н. Григорьев^б, А. В. Басалай^{с,*}, Н. В. Бирик^а, А. А. Верещака^д,
А. Ю. Изобелло^е, О. В. Рева^е, Д. П. Русальский^а,
А. К. Кулешов^а, В. В. Углов^а, С. И. Багаев^с

^аБелорусский государственный университет, г. Минск, 220030, Республика Беларусь

^бМосковский государственный технологический университет «СТАНКИН»,
г. Москва, 127055, Россия

^сФизико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,
г. Минск, 220141, Республика Беларусь

^дИнститут конструкторско-технологической информатики Российской академии наук,
г. Москва, 127055, Россия

^еГосударственное учреждение образования «Университет гражданской защиты
МЧС Республики Беларусь», г. Минск, 220118, Республика Беларусь

*e-mail: anna.basalay@mail.ru

Поступила в редакцию 12.05.2025

После доработки 27.05.2025

Принята к публикации 29.05.2025

Исследованы структура, элементный состав, механические и коррозионные свойства вакуумно-дуговых покрытий (Zr, Nb)N, (Zr, Hf)N и (Zr, Nb, Hf)N, нанесенных на титановый сплав Ti-6Al-4V. В качестве методов исследования использовались рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия, измерение микротвердости, адгезионные и коррозионные испытания. Установлено, что покрытия представляли собой однофазные твердые растворы на основе ZrN. Наибольшее значение микротвердости (17 ГПа) наблюдалось для покрытия (Zr, Hf, Nb)N, а наименьшее значение (9 ГПа) – для покрытия (Zr, Nb)N. Покрытие (Zr, Hf)N обладало наибольшей критической силой Lc3 при адгезионных испытаниях. Сравнение с полученными ранее данными показало, что уменьшение концентрации ниобия в покрытии (Zr, Nb)N и увеличение концентрации гафния в покрытии (Zr, Hf)N приводят к росту критической силы Lc3. Коррозионные испытания, проведенные в 3% растворе NaCl в гальваностатическом режиме, показали, что покрытие (Zr, Nb)N сохраняет сплошность по всей поверхности сплава в отличие от покрытий, содержащих атомы Hf.

Ключевые слова: титановый сплав, медицинские имплантаты, нитридное покрытие, адгезия, микротвердость, коррозия

УДК 67.017

<https://doi.org/10.52577/eom.2025.61.3.12>

ВВЕДЕНИЕ

Титановые сплавы активно используются для изготовления металлических имплантатов [1–5]. В то же время они являются инородными телами, вводимыми в организм человека, и могут вызывать соответствующую реакцию иммунной и других систем [4]. Например, сплав Ti-6Al-4V, широко используемый для изготовления имплантатов, содержит потенциально токсичные атомы алюминия и ванадия, которые имеют риск попадания в организм человека [3, 4, 6]. Попадание ванадия в организм может приводить, например, к проблемам с желудочно-кишечным трактом [4]. Алюминий также токсичен в высоких дозах и может быть связан с рядом заболеваний: нейротоксичностью, нарушением двигательных функций, снижением объема пространственной памяти и болезнью Альцгеймера [4].

Нанесение защитных покрытий является одним из наиболее широко используемых

подходов для устранения негативных эффектов использования этого сплава [7–9]. В данном направлении применение PVD-покрытий нитридов переходных металлов привлекает значительное внимание [9, 10]. Такие покрытия обладают исключительными механическими и трибологическими свойствами, а также высокой коррозионной стойкостью [9, 10]. Покрытие ZrN является одним из примеров такого рода [7, 8, 11, 12]. В частности, покрытия ZrN являются коммерчески доступными покрытиями для ортопедических имплантатов, которые используются для сочленяющихся поверхностей при эндопротезировании суставов [7]. Помимо бинарных нитридных материалов, разрабатываются тройные и более сложные по составу покрытия для обеспечения оптимального сочетания свойств [13, 14]. При таком подходе покрытия составов Zr-Nb-N и Zr-Hf-N представляют несомненный интерес [13–24].

В ряде работ сообщалось, что PVD покрытия и пленки Zr-Nb-N обладают высокими твердостью, модулем упругости и износостойкостью [15–17]. В [15, 16] упоминалось, что система Zr-Nb-N имеет большой потенциал для формирования покрытий с высокой адгезионной прочностью. В большинстве рассматриваемых случаев твердый раствор ГЦК на основе ZrN упоминается как единственная или основная фаза, составляющая покрытия [16, 17]. В то же время изменение концентрации Nb приводит к структурным изменениям в покрытии, влияющим на его механические свойства [17, 18]. В [17] было обнаружено, что добавление ниобия вызывает измельчение структуры покрытия. Также этот эффект был обнаружен для пленок Nb-Zr-N [18]. Рост стехиометрического соотношения Zr/Nb приводит к увеличению среднего размера зерна и параметра решетки [18]. Покрытия Zr-Hf-N также имеют кристаллическую решетку ГЦК и характеризуются улучшенными механическими и трибологическими свойствами [20–23]. В то же время сообщалось, что увеличение концентрации Hf в покрытии не приводит к существенному изменению твердости [20–22]. Незначительное упрочнение твердого раствора из-за небольшой разницы в атомных радиусах Zr и Hf может быть основной причиной этого эффекта [20]. Небольшая разница в атомных радиусах также является причиной незначительного влияния атомов Hf (до 11,9 ат.% Hf) на уровень остаточных напряжений пленок ZrN [24]. Напротив, рост концентрации Hf значительно увеличивает адгезионную прочность покрытий и их износостойкость [20, 21]. В [25] сообщалось о положительном влиянии добавки Hf на коррозионную стойкость, трибологические характеристики и биосовместимость покрытия ZrCN.

Ранее проведенные исследования механических и коррозионных свойств покрытий ZrN, (Zr, Ti)N, (Zr, Hf)N, (Zr, Nb)N, (Ti, Zr, Hf)N и (Ti, Zr, Nb)N, нанесенных на титановый сплав Ti-6Al-4V, показали, что наличие атомов Hf в покрытии приводит к повышению твердости и адгезии покрытия [26]. В то время как присутствие атомов Nb обеспечивает более высокую коррозионную стойкость при электрохимической коррозии [26]. Основной целью данной работы было изучение влияния атомов Nb и Hf на структуру, механические и коррозионные свойства покрытий (Zr, Hf)N, (Zr, Nb)N, (Zr, Nb, Hf)N.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований использовались образцы титанового сплава Ti-6Al-4V (Grade 5).

Покрытия наносились методом вакуумно-дугового осаждения с контролируемым перемещением катодного пятна в атмосфере азота с использованием модернизированной установки ВИТ-2 [27, 28]. Метод контролируемого перемещения катодного пятна характеризуется уменьшением количества микрочастиц капельной фазы по сравнению с традиционными испарителями дугового типа. Перед осаждением проводилась очистка поверхности ионами Zr, в результате чего на подложке формировался тонкий (~ 50 нм) металлический подслоя. Покрытия наносились с использованием двух металлических катодов. Использовались следующие пары катодов: Zr и 50 ат.% Zr – 50 ат.% Nb, Zr и 50 ат.% Zr – 50 ат.% Hf, 50 ат.% Zr – 50 ат.% Nb и 50 ат.% Zr – 50 ат.% Hf. Используемые катоды были изготовлены из литых сплавов соответствующих составов. В результате были осаждены следующие покрытия: (Zr, Nb)N, (Zr, Hf)N и (Zr, Nb, Hf)N. Применение второго Zr-катода позволяет снизить концентрацию Nb и Hf в покрытиях (Zr, Nb)N и (Zr, Hf)N в отличие от покрытий, исследованных в [29]. При осаждении покрытия ток дуги циркониевого катода составлял 80 А. Ток дуги катодов Zr-Nb, Zr-Hf был равен 85 и 90 А соответственно. Осаждение проводилось при следующих параметрах, одинаковых для всех процессов: давление азота – 0,42 Па, напряжение смещения на подложке – –150 В, скорость вращения держателя образцов – 0,7 об/мин.

Структурно-фазовое состояние покрытий изучалось с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV в Cu K α -излучении. Анализ элементного состава и морфологии поперечного сечения покрытий проводился на сканирующем электронном микроскопе LEO1455VP. Анализ элементного состава и морфологии поверхности участков покрытий после коррозионных испытаний осуществлялся на электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMN. Микротвердость покрытий определялась на микротвердомере 402MVD с использованием индентора Виккерса. Нормальная нагрузка на алмазный индентор составляла 1 Н, время выдержки в нагруженном состоянии – 10 с. Адгезионные испытания проводились методом царапания с помощью алмазного индентора радиусом 0,4 мм, нагрузка на который линейно возрастала от 0,05 до 98 Н. Длина трека составляла 15 мм (скорость нагружения 0,17 кг/с, скорость перемещения образца 0,19 мм/с). На каждом образце было проведено по три испытания.

Испытания на коррозионную стойкость нитридных покрытий проводились на потенциостате/гальваностате Autolab/PGSTAT302N в

Таблица. Концентрация элементов в покрытиях (Zr,Nb)N, (Zr,Hf)N и (Zr,Nb,Hf)N (энергодисперсионный микроанализ)

Покрытие	Концентрация элементов, ат.%			
	Zr	Nb	Hf	N
(Zr, Nb)N	41,1	10,2	–	48,7
(Zr, Hf)N	49,4	–	2,0	48,6
(Zr, Nb, Hf)N	38,5	11,5	3,3	46,7

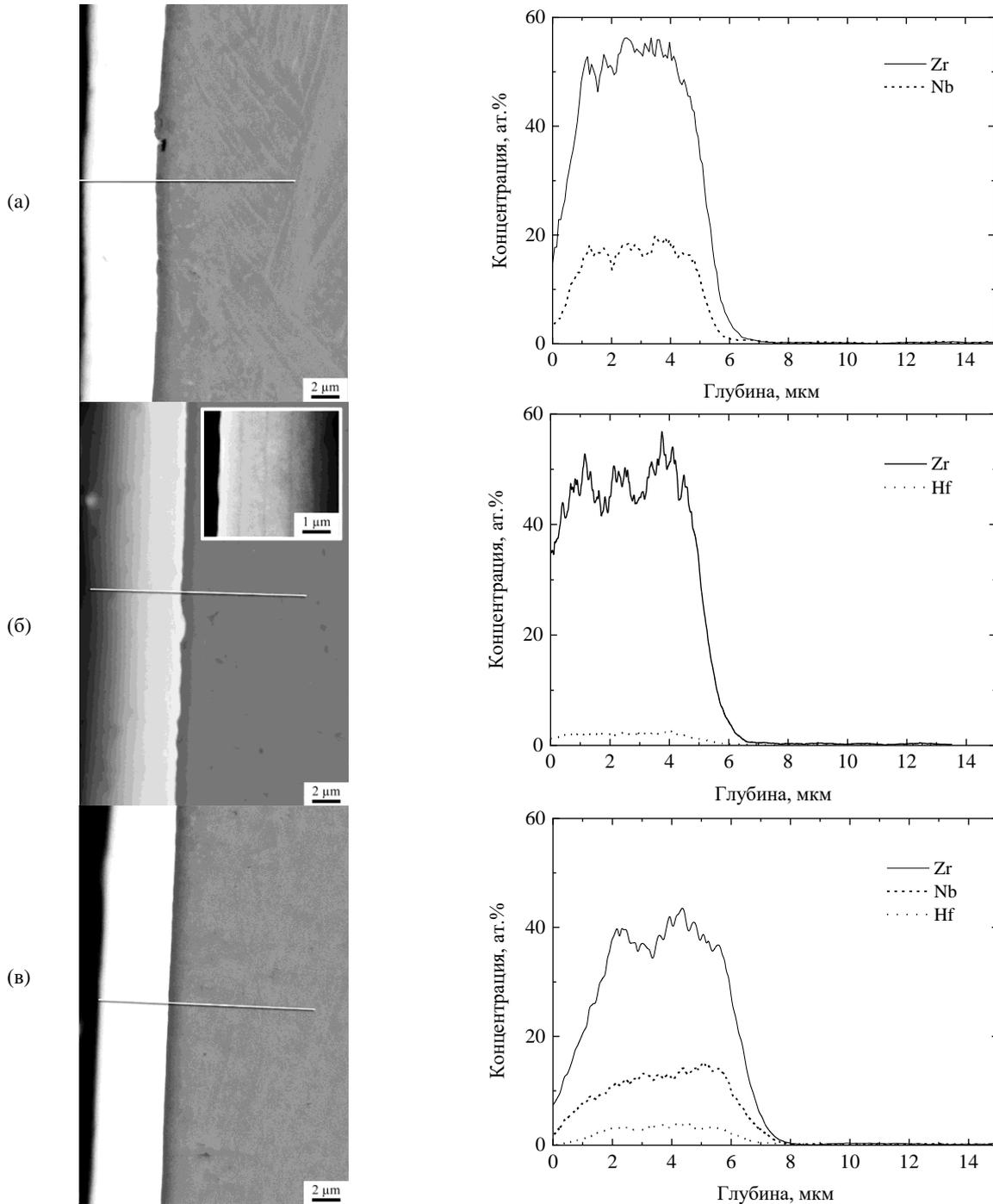


Рис. 1. Морфология поперечного сечения и распределение элементов по глубине образцов с покрытием (Zr, Nb)N (а), (Zr, Hf)N (б) и (Zr, Nb, Hf)N (в).

гальваностатическом режиме. В этом режиме к покрытию (аноду) прикладывалась постоянная токовая нагрузка 4 мА. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод, а противозлектродом – платиновая пластина.

Рабочая площадь поверхности каждого покрытия составляла 1 см². Все испытания проводились в растворе 3% NaCl при комнатной температуре и без конвекции. Время испытания составляло 400 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты анализа элементного состава покрытий в поверхностном слое толщиной ~ 1 мкм представлены в [таблице](#). Видно, что преобладающим металлическим элементом в многокомпонентных покрытиях является цирконий. Использование двух катодов (один из которых Zr) в покрытиях (Zr, Nb)N и (Zr, Hf)N позволяет снизить концентрацию ниобия и гафния в твердом растворе на основе ZrN до 10,2 и 2,0 ат.% соответственно. Ранее полученные данные показали, что использование одного катода Zr-Nb или Zr-Hf приводит к формированию покрытий (Zr, Nb)N и (Zr, Hf)N с концентрацией Nb – 23,5 ат.% и Hf – 5,7 ат.% [29]. Таким образом, сравнительный анализ данных, полученных в этой работе, с данными работы [29] позволяет проследить влияние концентрации ниобия и гафния на свойства покрытий. Концентрация Nb и Hf в покрытии (Zr, Nb, Hf)N оказалась выше, чем в случае покрытий (Zr, Nb)N и (Zr, Hf)N. Однако эта разница незначительна и находится в пределах погрешности определения концентрации. Для всех типов покрытий концентрация азота была близка к стехиометрической (47–49 ат.%).

На [рис. 1](#) представлены морфология поперечных сечений покрытий и распределение элементов по глубине. Как видно, толщина покрытий составляет $\sim 4,5$ мкм. В покрытии (Zr, Hf)N (вставка на [рис. 1б](#)) отчетливо видна многослойная структура, возникающая из-за вращения образцов в процессе осаждения. Очевидно, что такая многослойная структура должна быть характерна для всех типов рассматриваемых покрытий. Однако чувствительность используемого оборудования не позволила выявить структуру во всех случаях. При этом наблюдаются некоторые различия между средней концентрацией по толщине ([рис. 1](#)) и концентрацией элементов в поверхностном слое (как видно в [таблице](#)). Средняя концентрация Nb по толщине покрытия (Zr, Nb)N составила 16,2 ат.%. В покрытии (Zr, Nb, Hf)N концентрация Nb составила 12–14 ат.%. Концентрация Hf в покрытиях изменилась незначительно.

На [рис. 2](#) представлены дифрактограммы образцов с покрытиями (Zr, Hf)N, (Zr, Nb)N и (Zr, Nb, Hf)N. Как видно из [рис. 2](#), в данных экспериментах наблюдаются закономерности, полученные ранее [29]. В частности, при осаждении формировались однофазные покрытия на основе твердого раствора ZrN с ГЦК кристаллической решеткой, содержащие дополнительные легирующие элементы. Дифракционные линии твердого раствора на

основе ZrN имели большую ширину в покрытиях (Zr, Nb)N и (Zr, Nb, Hf)N по сравнению с покрытием (Zr, Hf)N. Этот эффект может быть связан как с большей величиной микронапряжений в покрытиях, так и с меньшим размером кристаллитов. Последний эффект наблюдался в работах [17, 18]. На дифрактограммах всех покрытий заметно присутствие дифракционной линии ($2\theta = 36,2^\circ$), соответствующей α -Zr, что связывается с формированием промежуточного металлического подслоя при ионной очистке.

Кроме того, в зависимости от типа покрытий наблюдается сдвиг дифракционных линий твердых растворов на основе ZrN, что связывается с изменением параметра решетки твердых растворов. В частности, использование катода Zr-Nb привело к сдвигу дифракционных линий в область меньших углов, то есть к уменьшению параметра решетки твердого раствора до $0,4586 \pm 0,006$ нм в покрытии (Zr, Nb)N по сравнению с покрытием (Zr, Hf)N ($0,4604 \pm 0,006$ нм). Причиной этого эффекта является то, что атомный радиус Nb (0,164 нм) меньше, чем атомный радиус Zr (0,175 нм). Подобная закономерность наблюдалась в [17]. Параметр решетки твердых растворов соответствует (в пределах погрешности) параметру решетки в покрытии ZrN ($0,4591 \pm 0,005$ нм) [29]. Сравнение с данными работы [29] показывает, что уменьшение концентрации гафния в покрытии с 5,7 ат.% до 2 ат.% привело к незначительному уменьшению параметра решетки до значения, соответствующего параметру решетки в покрытии ZrN. В то же время снижение концентрации ниобия с 23,5 ат.% до 16,2 ат.% (согласно данным, полученным при анализе поперечных сечений) привело к существенному увеличению параметра решетки вплоть до значения параметра решетки ZrN. В целом снижение концентрации ниобия и гафния должно приводить к снижению микро- и макро-напряжений в покрытиях и соответствующему изменению механических характеристик. Параметр решетки твердого раствора в покрытии (Zr, Nb, Hf)N ($0,4582 \pm 0,006$ нм) в пределах погрешности не отличается от параметра решетки твердого раствора в покрытии (Zr, Nb)N, что связано с незначительным изменением элементного состава покрытий ([см. таблицу](#)).

Также были исследованы механические свойства покрытий (Zr, Nb)N, (Zr, Hf)N и (Zr, Nb, Hf)N. На [рис. 3](#) представлены результаты измерений микротвердости по Виккерсу. Глубина проникновения индентора составила 1,5–2 мкм. Как видно из [рис. 3](#), наибольшее значение микротвердости (16–17 ГПа) наблюдается у

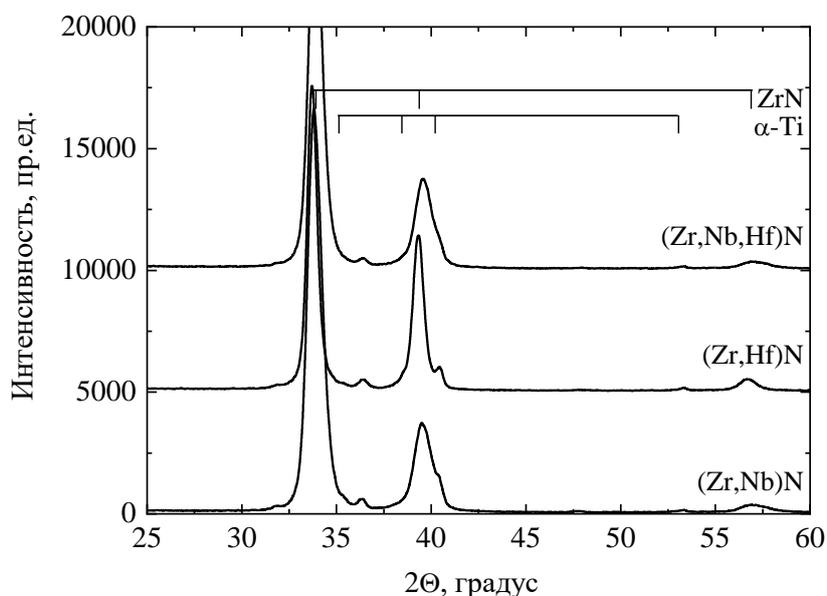


Рис. 2. Участки дифрактограмм образцов с покрытиями (Zr, Nb)N, (Zr, Hf)N и (Zr, Nb, Hf)N.

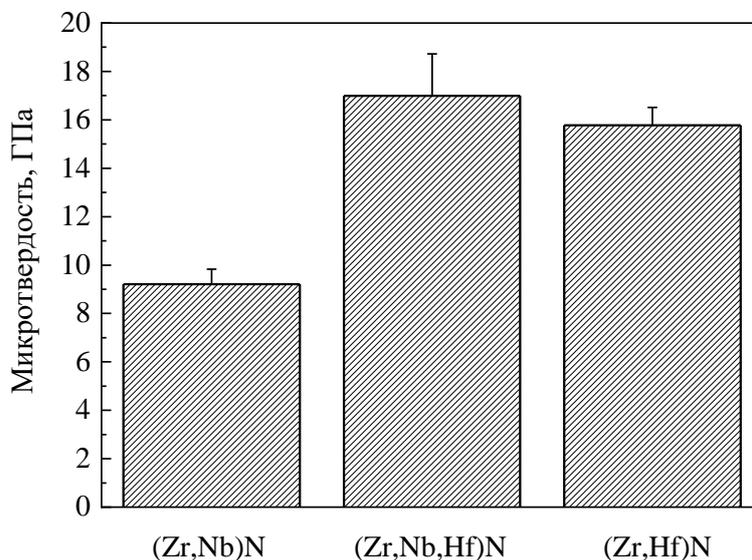


Рис. 3. Микротвердость покрытий (Zr, Nb)N, (Zr, Hf)N и (Zr, Nb, Hf)N.

покрытий (Zr, Hf)N и (Zr, Nb, Hf)N, имеющих близкий элементный состав (см. таблицу). Микротвердость покрытия (Zr,Nb)N равна 9 ГПа. Полученные данные согласуются с ранее проведенными исследованиями, в которых было установлено, что покрытия (Zr, Nb)N имеют меньшую микротвердость по сравнению с другими типами покрытий, что может быть связано с наличием в нем растягивающих напряжений [26].

В работе [26] были приведены данные по измерению микротвердости по Кнупу покрытий ZrN, (Zr, Nb)N с концентрацией Nb 23,5 ат.% и покрытия (Zr,Hf)N с концентрацией Hf 5,7 ат.%. Значения микротвердости составили 21,5, 12,0 и 28,3 ГПа соответственно [26]. Прямое сравнение с данными, полученными в настоящей работе, некорректно, поскольку использовались разные типы инденторов и разные нагрузки. Однако можно оценить влияние состава на величину

микротвердости через отношение максимальной микротвердости, наблюдаемой в покрытии (Zr, Hf)N, к минимальной микротвердости, полученной для покрытия (Zr, Nb)N. Для случая, представленного в [26], это отношение составило 2,4. В то же время для покрытий, исследуемых в данной работе, это отношение уменьшилось до 1,9. Таким образом, уменьшение концентрации Nb и Hf в покрытиях (Zr, Nb)N и (Zr, Hf)N, очевидно, должно привести к уменьшению рассматриваемого отношения микротвердостей до значения 1, а само значение микротвердости будет приближаться к значению покрытия ZrN.

Для исследуемых типов покрытий также проводились испытания на их адгезионную прочность. Все царапины наносились вдоль направления шлифовки образцов. Результаты показали, что царапины характеризуются появлением сколов по краям с последующим полным отслоением (истиранием) покрытия. Известно,

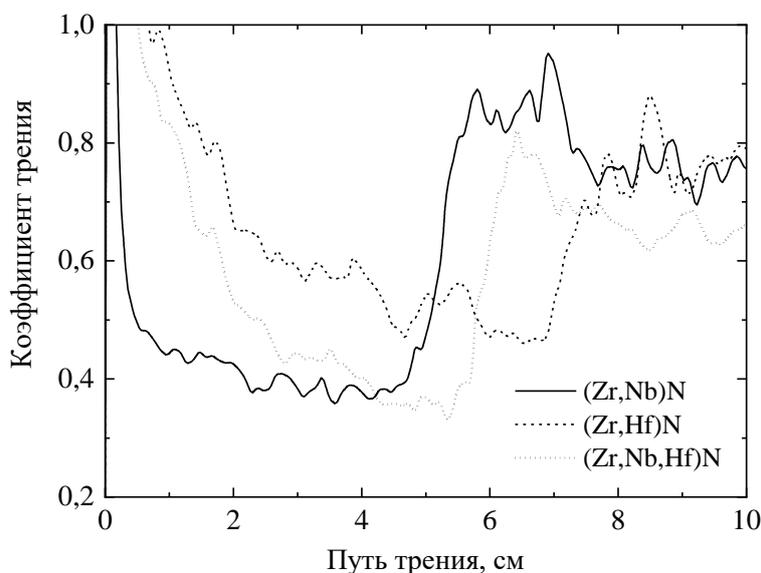


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения алмазного индентора от пути трения для образцов с покрытиями (Zr, Nb)N, (Zr, Hf)N и (Zr, Nb, Hf)N.

что с помощью используемого метода можно определить три основные критические нагрузки: Lc1, соответствующую появлению начальных трещин в царапине, Lc2, соответствующую первому сколу по краям царапин, и Lc3 соответствующую полному отслоению (истиранию) покрытия [30]. В этих экспериментах критическая сила Lc3 определялась с помощью оптической микроскопии на основании расстояния, на котором произошло полное отслоение, а также на основании зависимости приложенной нагрузки от пути трения алмазного индентора. Проведенные исследования показали, что критическая сила Lc3 составила 36 Н для образцов с покрытием (Zr, Nb)N, 50 Н – для покрытия (Zr, Hf)N и 42 Н – для покрытия (Zr, Nb, Hf)N. Другим критерием полного отслоения покрытия, нанесенного на относительно гладкие поверхности, может служить резкое изменение значения коэффициента трения алмазного индентора при скретч-тестах [31]. Зависимости коэффициента трения индентора от пути трения представлены на рис. 4. Резкое увеличение коэффициента трения на определенном отрезке пути свидетельствует о полном отслоении (истирании) покрытия и проникновении индентора в сплав Ti-6Al-4V. Полученные таким образом данные соответствуют значениям критической силы Lc3, определенным с помощью оптической микроскопии.

Наибольшие значения критической силы Lc3 наблюдались для образцов с покрытиями, содержащими гафний. Однако, как видно из снимков участков, где произошло отслоение (истирание) покрытия (рис. 5), для этих покрытий характерны самые большие сколы по краям царапины.

В работе [26] адгезионные испытания покрытий ZrN, (Zr, Nb)N с концентрацией Nb 23,5 ат.% и покрытий (Zr, Hf)N с концентрацией Hf 5,7 ат.% проводились при тех же условиях, что и в настоящем случае. Значения критической силы для этих покрытий составили 37,3, 33,4 и 54,0 Н соответственно [26]. Сравнение с данными, полученными в нашей работе, показывает, что уменьшение концентрации ниобия в покрытии (Zr, Nb)N и увеличение концентрации гафния в покрытии (Zr, Hf)N привело к увеличению критической силы Lc3. Эти данные коррелируют с ранее проведенными исследованиями [26], которые показали, что присутствие Nb в покрытии ZrN приводит к уменьшению адгезионной прочности. Возможной причиной этого эффекта является возникновение растягивающих остаточных напряжений в кристаллической решетке покрытия [29], которые способствуют разрушению покрытия при механических нагрузках. В то время как присутствие Hf, наоборот, приводит к повышению адгезионной прочности и твердости покрытия. Положительное влияние атомов Hf на адгезионную прочность покрытий ZrN было обнаружено в [20, 21]. Однако большая разница в прочностных характеристиках сплава титана как подложки и твердого покрытия в данном случае приводит к продавливанию покрытия индентором и увеличению площади сколов покрытия вдоль царапины. Покрытие (Zr, Nb, Hf)N имело своего рода «средние» механические характеристики из-за «противоположного» влияния атомов Nb и Hf на механические свойства покрытий на основе твердых растворов ZrN.

Ранее проведенные исследования коррозионных свойств покрытий в агрессивных средах показали, что покрытия на основе твердых

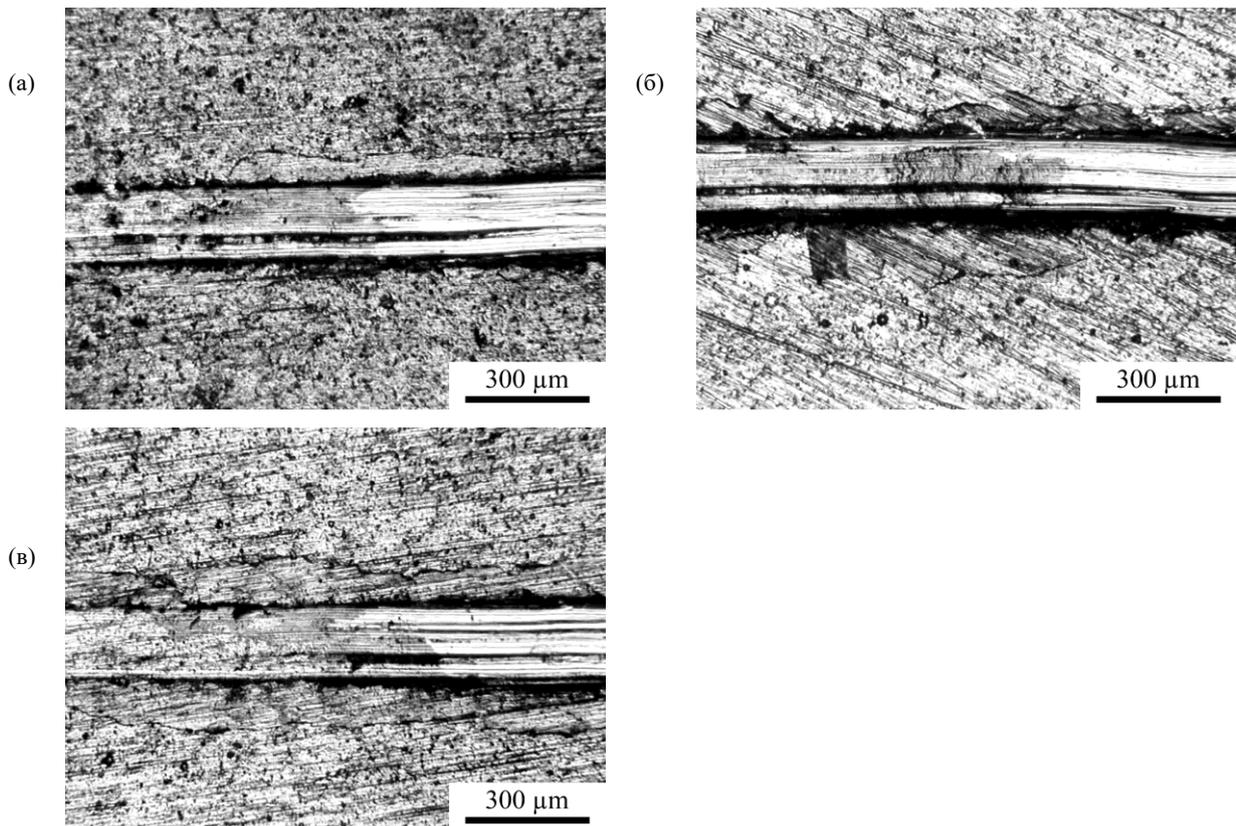


Рис. 5. Морфология поверхности (оптическая микроскопия) образцов с покрытиями в местах полного отслоения покрытий: (Zr, Nb)N (а), (Zr, Hf)N(б), (Zr, Nb, Hf)N (в).

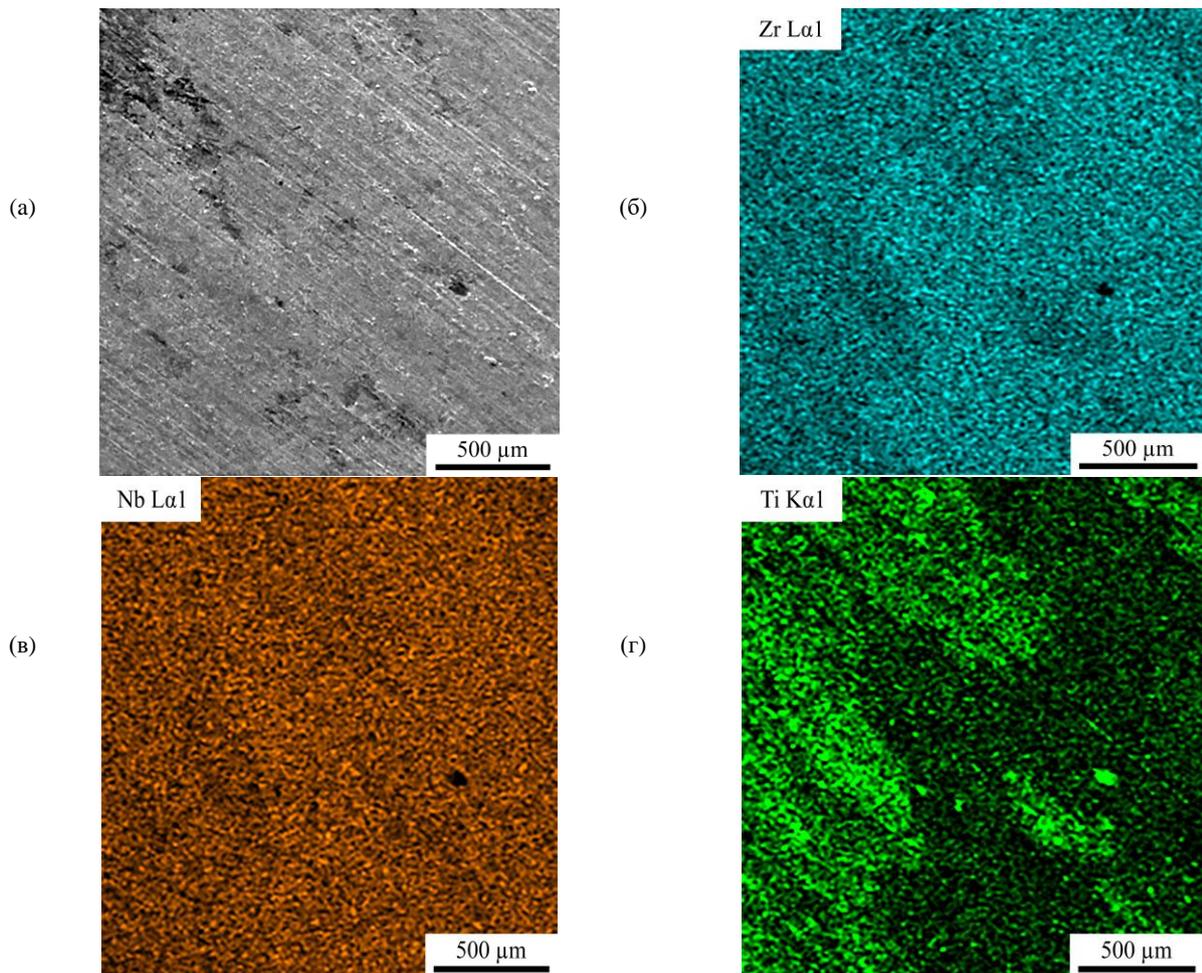


Рис. 6. Морфология участка покрытия (Zr, Nb)N, подвергнутого коррозии, (а) и соответствующие карты распределения элементов по площади (б–г).

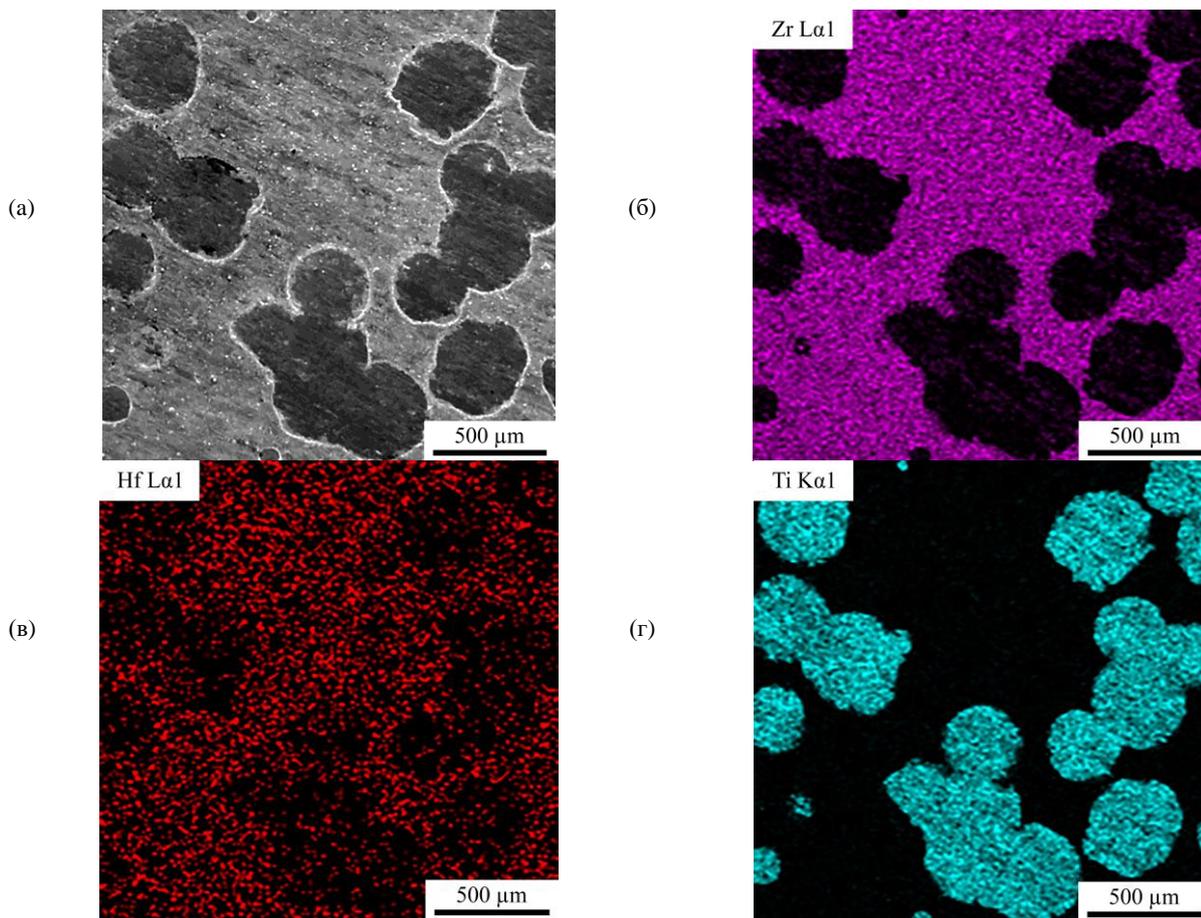


Рис. 7. Морфология участка покрытия (Zr, Hf)N, подвергнувшегося коррозии, (а) и соответствующие карты распределения элементов по площади (б–г).

растворов ZrN проявляют высокую коррозионную стойкость в растворах с кислой (H_2SO_4), щелочной (NaOH) и нейтральной (NaCl) средой при температуре $50\text{ }^\circ\text{C}$ [29]. Испытания под действием вынужденного электрического потенциала в растворе NaCl также показали высокую коррозионную стойкость покрытий [29]. Однако было установлено, что разница в коррозионных характеристиках покрытий незначительна. Поэтому для определения влияния состава покрытий (Zr, Nb)N, (Zr, Hf)N и (Zr, Nb, Hf)N на коррозионные свойства и характер разрушения в 3% растворе NaCl был использован гальваностатический режим с высокой постоянной токовой нагрузкой. После этого был проведен анализ морфологии и элементного состава участков, подверженных коррозии. Результаты исследований представлены на рис. 6–8.

На рис. 6 представлены морфология поверхности участка покрытия (Zr, Nb)N, подвергнувшегося коррозии, и карта распределения элементов по поверхности этого участка. Видно, что покрытие (Zr, Nb)N сохранилось на всей поверхности анализируемого участка согласно карте распределения Zr и Nb. Такое распределение свидетельствует о том, что коррозия имела сплошной характер. Наличие сигнала

титана на карте распределения может быть обусловлено уменьшением толщины покрытия до величины, меньшей области генерации характеристического рентгеновского излучения и возбуждения атомов поверхностного слоя подложки. Распределение характеристического рентгеновского излучения атомов Ti неоднородно, что может быть обусловлено неоднородным характером сплошной коррозии.

На рис. 7 показано, что в покрытии (Zr, Hf)N коррозия отличалась питтинговым характером. Очаги коррозионного поражения в плоскости поверхности имели круглую форму и проникали на всю толщину покрытия вплоть до подложки. Причиной возникновения питтинговых очагов могла быть капельная металлическая фаза [29], плотность которой на поверхности коррелировала с плотностью коррозионных очагов, полученных в данной работе. Известно, что на механизм коррозионного разрушения покрытий из нитридов металлов сильное влияние оказывают такие дефекты, как макрочастицы и поры [32]. Капли металла выступают в роли анодов по отношению к материалу покрытия, образуя гальванические пары, ускоряющие локальную коррозию [32]. Взаимодействие локально открытой металлической поверхности с

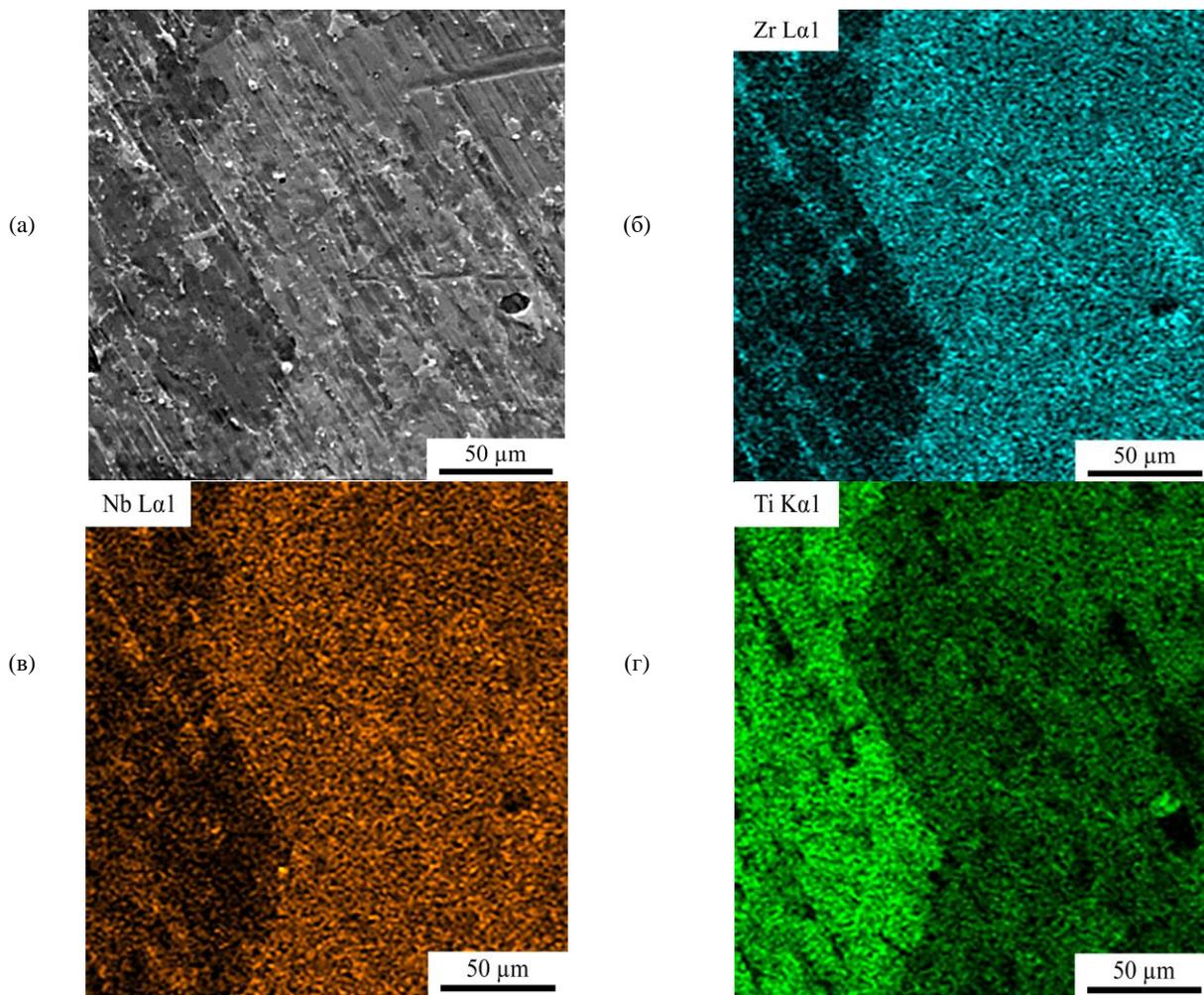


Рис. 8. Морфология участка покрытия $(\text{Zr,Nb,Hf})\text{N}$, подвергнувшегося коррозии, (а) и соответствующие карты распределения элементов по площади (б–г). Карта распределения Hf не показана из-за малой концентрации Hf (аналогично представленной на рис. 8в).

агрессивными анионами (Cl^-) также может быть причиной питтинговой коррозии [26].

На рис. 8 представлены морфология поверхности участка покрытия $(\text{Zr, Nb, Hf})\text{N}$, подвергнувшегося коррозии, и карта распределения элементов по поверхности этого участка. Из рис. 8 видно, что коррозия имеет смешанный характер с чертами, присущими как покрытиям $(\text{Zr, Nb})\text{N}$, так и покрытиям $(\text{Zr, Hf})\text{N}$: растворение покрытия на относительно больших площадях и образование питтингов.

Следует отметить, что капельная фаза присутствовала на поверхности всех типов покрытий, однако питтинговая коррозия обнаружена лишь на образцах с покрытием $(\text{Zr, Hf})\text{N}$, а также ранее – на покрытиях ZrN [26]. Поэтому преимущественный механизм коррозии будет зависеть не только от присутствия металлической капельной фазы, но также от структуры и электрохимических свойств покрытия, в частности от его потенциала в данных условиях коррозионных испытаний.

Коррозионные испытания показали, что покрытие $(\text{Zr, Nb})\text{N}$ проявило наилучшую стойкость в условиях испытаний и обеспечивает

сохранение сплошности покрытия на всем участке в отличие от покрытий $(\text{Zr, Hf})\text{N}$ и $(\text{Zr, Nb, Hf})\text{N}$. Покрытия $(\text{Zr, Nb})\text{N}$ и $(\text{Zr, Hf})\text{N}$ имеют различный характер коррозии. По аналогии с механическими свойствами покрытие $(\text{Zr, Nb, Hf})\text{N}$ при испытаниях продемонстрировало черты, характерные как для покрытий $(\text{Zr, Nb})\text{N}$, так и для покрытий $(\text{Zr, Hf})\text{N}$.

ВЫВОДЫ

В данной работе исследованы структура, элементный состав, механические и коррозионные свойства покрытий $(\text{Zr, Nb})\text{N}$, $(\text{Zr, Hf})\text{N}$ и $(\text{Zr, Nb, Hf})\text{N}$, которые были нанесены с использованием двух катодов на подложку из титанового сплава Ti-6Al-4V методом вакуумно-дугового осаждения. Покрытия представляли собой однофазные твердые растворы на основе ZrN с ГЦК кристаллической структурой. Покрытия, содержащие Nb, имели меньший параметр решетки по сравнению с эталоном ZrN , что связано с меньшим атомным радиусом атомов ниобия. Сравнение с ранее проведенными исследованиями показало, что увели-

чение концентрации ниобия приводит к уменьшению параметра решетки твердого раствора на основе ZrN.

Микротвердость по Виккерсу покрытий (Zr, Hf)N и (Zr, Nb, Hf)N составила 16–17 ГПа. Микротвердость покрытия (Zr, Nb)N была ниже – ~ 9 ГПа. При адгезионных испытаниях методом царапания наибольшая критическая сила Lc3 наблюдалась для покрытия (Zr, Hf)N. Однако покрытия, содержащие Hf, характеризовались наибольшей площадью сколов вдоль краев царапины. Покрытие (Zr, Nb)N показало относительно небольшое значение критической нагрузки, что может быть связано с наличием растягивающих напряжений в твердом растворе ZrN. Уменьшение концентрации ниобия в покрытии (Zr, Nb)N и увеличение концентрации гафния в покрытии (Zr, Hf)N приводит к увеличению критической силы Lc3.

Проведены коррозионные испытания покрытий в гальваностатическом режиме в среде 3% раствора NaCl. Установлено, что в условиях испытаний покрытие (Zr, Nb)N сохраняет сплошность по всей поверхности анализируемой области. Коррозия покрытия (Zr, Hf)N имела точечный характер. Очаги коррозионного поражения в плоскости поверхности обладали округлой формой и проникали на всю толщину покрытия вплоть до подложки. Коррозия покрытия (Zr, Nb, Hf)N носит смешанный характер с чертами, характерными как для покрытий (Zr, Nb)N, так и для покрытий (Zr, Hf)N: растворение покрытия на относительно больших площадях и образование питтингов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № T23РНФ-228) и Российского научного фонда (проект № 23-49-10038).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- Annur, D., Kartika, I., Supriadi, S. and Suharno, B., Titanium and titanium based alloy prepared by spark plasma sintering method for biomedical implant applications, *Mater. Res. Expr.*, 2021, vol. 8, art. ID 012001.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/abd969>
- Brunello, G., Brun, P., Gardin, C., Ferroni, L., et al., Biocompatibility and antibacterial properties of zirconium nitride coating on titanium abutments: An *in vitro* study, *PLoS ONE*, 2018, vol. 13, art. ID e0199591.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0199591>
- Chen, Q. and Thouas, G.A., Metallic implant biomaterials, *Mater. Sci. Eng. R.*, 2015, vol. 87, p. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001>
- Kaur, M. and Singh, K., Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. *Mater. Sci. Eng. C*, 2019, vol. 102, p. 844.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.064>
- Sarraf, M., Rezvani Ghomi, E., Alipour, S., Ramakrishna, S., et al., A state-of-the-art review of the fabrication and characteristics of titanium and its alloys for biomedical applications, *Bio-Design Manufact.*, 2022, vol. 5, p. 371.
<https://doi.org/10.1007/s42242-021-00170-3>
- Chen, H., Feng, R., Xia, T., Wen, Z., et al., Progress in surface modification of titanium implants by hydrogel coatings, *Gels*, 2023, vol. 9, p. 423.
<https://doi.org/10.3390/gels9050423>
- Gabor, R., Cvrček, L., Kudrnová, M., Hlinka, J., et al., ZrN coating as a source for the synthesis of a new hybrid ceramic layer, *Appl. Surf. Sci. Adv.*, 2024, vol. 22, art. ID 100615.
<https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2024.100615>
- Rabadzhiyska, S., Dechev, D., Ivanov, N., Ivanova, T., et al., Wear and corrosion resistance of ZrN coatings deposited on Ti6Al4V alloy for biomedical applications, *Coatings*, 2024, vol. 14, art. ID 1434.
<https://doi.org/10.3390/coatings14111434>
- Wu, X., Han, H., Jiang, Y., Zhu, D., et al., Opportunities and challenges of the nitride coatings for artificial implants, *Surf. Coat. Technol.*, 2024, vol. 480, art. ID 130587.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130587>
- Al-Asadi, M., Al-Tameemi, H., A review of tribological properties and deposition methods for selected hard protective coatings, *Tribology International*, 2022, vol. 176, art. ID 107919.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.107919>
- Laera, A.M., Massaro, M., Dimaio, D., Vencl, A., et al., Residual stress and tribological performance of ZrN coatings produced by reactive bipolar pulsed magnetron sputtering, *Materials*, 2021, vol. 14, art. ID 6462.
<https://doi.org/10.3390/ma14216462>
- Savostikov, V.M., Leonov, A.A., Denisov, V.V., Denisova, Yu.A., et al., Formation of a Zr+ZrxNy+(Zr+TiBSiNi)N+(TiBSiNi)N gradient-layered coating based on physical and tribotechnical characteristics of constituent layers, *Russ. Phys. J.*, 2024, vol. 67, p. 1090.
<https://doi.org/10.1007/s11182-024-03220-2>
- Klostermann, H., Fietzke, F., Labitzke, R., Modes, T., et al., Zr–Nb–N hard coatings deposited by high

- power pulsed sputtering using different pulse modes, *Surf. Coat. Technol.*, 2009, vol. 204, p. 1076.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.09.012>
14. Kanoun, M. and Goumri-Said, S., Effect of alloying on elastic properties of ZrN based transition metal nitride alloys, *Surf. Coat. Technol.*, 2014, vol. 255, p. 140.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.03.048>
 15. Zhang, S., Wang, N., Li, D.J., Dong, L., et al., The synthesis of Zr–Nb–N nanocomposite coating prepared by multi-target magnetron co-sputtering, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2013, vol. 307, p. 119.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.12.067>
 16. Wu, Z.T., Qi, Z.B., Jiang, W.F., Wang, Z.C., et al., Influence of niobium addition on microstructure, mechanical properties and oxidation resistance of ZrN coatings, *Thin Solid Films*, 2014, vol. 570, p. 256.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.05.019>
 17. Krysina, O.V., Ivanov, Yu.F., Prokopenko, N.A., Shugurov, V.V., et al., Influence of Nb addition on the structure, composition and properties of single-layered ZrN-based coatings obtained by vacuum-arc deposition method, *Surf. Coat. Technol.*, 2020, vol. 387, art. ID 125555.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125555>
 18. Qian, J., Zhou, F., Li, K., Wang, Q., et al., Optimization of deposition parameters and performance analysis of Nb-Zr-N composite films, *Surf. Coat. Technol.*, 2023, vol. 466, art. ID 129641.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129641>
 19. Krysina, O.V., Prokopenko, N.A., Ivanov, Yu.F., Tolkachev, O.S., et al., Multi-layered gradient (Zr,Nb)N coatings deposited by the vacuum-arc method, *Surf. Coat. Technol.*, 2020, vol. 393, art. ID 125759.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125759>
 20. Atar, E., Kayali, E.S. and Cimenoglu, H., Sliding wear behaviour of ZrN and (Zr, 12 wt% Hf)N coatings, *Tribol. Int.*, 2006, vol. 39, p. 297.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2005.01.038>
 21. Atar, E., Kayali, E.S. and Cimenoglu, H., Reciprocating wear behaviour of (Zr, Hf)N coatings, *Wear*, 2004, vol. 257, p. 633.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2004.03.005>
 22. Atar, E., Cimenoglu, H.C. and Kayali, E.S., Hardness characterisation of thin Zr(Hf,N) coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2003, vol. 162, p. 167.
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00558-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00558-3)
 23. Wu, Z.T., Qi, Z.B., Zhang, D.F. and Wang, Z.C., Microstructure, mechanical properties and oxidation resistance of (Zr, Hf)N_x coatings by magnetron co-sputtering, *Surf. Coat. Technol.*, 2015, vol. 276, p. 219.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.06.071>
 24. Atar, E., Sarioglu, C., Cimenoglu, H. and Kayali, E.S., Residual stresses in (Zr,Hf)N films (up to 11.9 at.% Hf) measured by X-ray diffraction using experimentally calculated XECs, *Surf. Coat. Technol.*, 2005, vol. 191, p. 188.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.02.024>
 25. Cotrut, C.M., Braic, V., Balaceanu, M., Titorencu, I., et al., Corrosion resistance, mechanical properties and biocompatibility of Hf-containing ZrCN coatings, *Thin Solid Films*, 2013, vol. 538, p. 48.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.12.100>
 26. Cherenda, N.N., Grigoriev, S.N., Basalai, A.V., Petukh, A.B., et al., Comparative study of mechanical and corrosion properties of coating on the basis of ZrN and TiN solid solutions, *High Temp. Mater. Proc.*, 2025, vol. 29, p. 35.
<https://doi.org/10.1615/HighTempMatProc.2024057613>
 27. Grigoriev, S., Vereschaka, A., Uglov, V., Milovich, F., et al., Influence of the tribological properties of the Zr,Hf-(Zr,Hf)N-(Zr,Me,Hf,Al)N coatings (where Me is Mo, Ti, or Cr) with a nanostructured wear-resistant layer on their wear pattern during turning of steel, *Wear*, 2023, vol. 518, art. ID 204624.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2023.204624>
 28. Vereschaka, A., Tabakov, V., Grigoriev, S., Sitnikov, N., et al., Investigation of the influence of the thickness of nanolayers in wear-resistant layers of Ti-TiN-(Ti,Cr,Al)N coating on destruction in the cutting and wear of carbide cutting tools, *Surf. Coat. Technol.*, 2020, vol. 385, art. ID 125402.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125402>
 29. Vereschaka, A., Cherenda, N., Sotova, C., Uglov, V., et al., Development of multicomponent nanostructured nitride coatings to protect against corrosion products from titanium alloy, *Coatings*, 2023, vol. 13, p. 2028.
<https://doi.org/10.3390/coatings13122028>
 30. Randall, N.X., The current state-of-the-art in scratch testing of coated systems, *Surf. Coat. Technol.*, 2019, vol. 380, art. ID 125092.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125092>
 31. Cherenda, N.N., Petukh, A.B., Kuleshov, A.K., Rusalsky, D.P., et al., Scratch testing of ZrN coating on Ti-6Al-4V titanium alloy surface preliminary treated by compression plasma flows impact, *High Temp. Mater. Process.*, 2024, vol. 28, p. 25.
<https://doi.org/10.1615/HighTempMatProc.2023051420>
 32. Cao, H., Ouyang, X., Wu, X., Chen, L., et al., Mechanical and electrochemical properties of titanium aluminum nitride coatings with different nitrogen flow rates on CrMnSi steel by filter cathode vacuum arc technology, *Coatings*, 2025, vol. 15, art. ID. 379.
<https://doi.org/10.3390/coatings15040379>

Summary

The structure, elemental composition, mechanical and corrosion properties of (Zr, Nb)N, (Zr, Hf)N and (Zr, Nb, Hf)N vacuum-arc coatings deposited on the titanium alloy Ti-6Al-4V were studied. The X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, microhardness measurement, adhesion and corrosion tests were used as investigation techniques. It was found that the coatings were single-phase solid solutions based on ZrN. The highest microhardness value (17 GPa) was observed for the (Zr, Hf, Nb)N coating, and the lowest value (9 GPa) – for the (Zr, Nb)N coating. The (Zr, Hf)N coating also possessed the highest critical force Lc3

during scratch tests. Comparison with the data obtained earlier showed that a decrease of the Nb concentration in the (Zr, Nb)N coating and an increase of the Hf concentration in the (Zr, Hf)N coating led to the growth of the critical force Lc3. Corrosion tests carried out in a 3% NaCl solution in the galvanostatic mode showed that the (Zr, Nb)N coating maintained continuity over the entire surface of the alloy in contrast to the coatings containing Hf atoms.

Keywords: titanium alloy, biomedical implants, nitride coatings, adhesion, microhardness, corrosion