

Особенности формирования электроискровых покрытий на сплаве CoCrNiAl-M5-3 из моноалюминид никеля при использовании электрода из эвтектического сплава Zr-18% Ni

А. Е. Кудряшов*, Ф. В. Кирюханцев–Корнеев,
С. К. Муканов, М. И. Петржик, Е. А. Левашов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
г. Москва, 119049, Россия
*e-mail: ae kudr@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.07.2023

После доработки 03.10.2023

Принята к публикации 06.10.2023

Для повышения эксплуатационных свойств сплава CoCrNiAl-M5-3 из моноалюминид никеля наносили защитные покрытия методом электроискрового легирования (ЭИЛ) с использованием электродов из эвтектического сплава Zr-18%Ni. Покрытия наносили в среде аргона, с использованием инструментов для ручной обработки вибрационного и ротационного типа при подключении прямой и обратной полярностей. Установлено, что максимальный суммарный привес на катоде $11,17 \times 10^{-4}$ см³ достигается в случае использования инструмента ротационного типа при подключении прямой полярности. Полученные покрытия характеризуются 100% сплошностью при толщине 20–25 мкм, твердостью 11,6–14,6 ГПа и модулем упругости 162–174 ГПа. Применение электроискровой обработки способствует повышению твердости сплава CoCrNiAl-M5-3 в 1,4–1,8 раза, износостойкости от 3,3 до 16,2 раз, жаростойкости при температуре 1150 °С в течение 5 часов и снижению коэффициента трения.

Ключевые слова: электроискровое легирование (ЭИЛ), частотно-энергетический режим, жаропрочный сплав, моноалюминид никеля, импульсный разряд, энергия импульсов, структура, твердость, износостойкость, жаростойкость

УДК 621.9.048

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.5.12>

ВВЕДЕНИЕ

Материалы, применяемые в высокотехнологичных областях промышленности должны характеризоваться высокой прочностью, хорошей технологичностью, обладать большим эксплуатационным ресурсом [1, 2].

В настоящее время проводятся исследования по созданию новых жаропрочных суперсплавов, в т.ч. материалов на основе интерметаллидов.

Сплавы на основе моноалюминид никеля NiAl, можно рассматривать в качестве альтернативы монокристаллическим жаропрочным никелевым сплавам. Данные сплавы обладают высокими температурой плавления (~ 1638 °С) и модулем упругости (~ 294 ГПа), малой плотностью (5,7 г/см³), а также более высокой жаростойкостью по сравнению с жаропрочными никелевыми сплавами. Однако низкая пластичность при комнатной температуре является ограничивающим фактором их промышленного применения в качестве конструкционных материалов [3].

В работе [4, 5] для повышения свойств в интерметаллид NiAl вводили три элемента: Co для реализации твердорастворного механизма упрочнения, Cr для формирования гетерофазной структуры с дисперсными выделениями в виде твердого раствора на основе α -Cr, Hf для улучшения сопротивления высокотемпературной ползучести. Для уменьшения пористости в материале используют горячее изостатическое прессование (ГИП) и термообработку [6].

Не менее эффективным способом повышения ресурса деталей, по сравнению с разработкой новых материалов, является нанесение защитных покрытий, различными технологиями инженерии поверхности [7]. Для нанесения защитных покрытий на никелевые сплавы применяются ионно-плазменное осаждение [8, 9], методы газотермического напыления [10], шликерный метод [11], электроискровое легирование (ЭИЛ) [12–18], химико-термическая обработка (ХТО) [19], гальваническое осаждение [20].

К преимуществам технологии ЭИЛ относятся высокая адгезия покрытий, относительная

простота метода, возможность локальной обработки крупногабаритных изделий, возможность механизации и автоматизации процесса, а также его низкая энергоемкость. Технология высокоэкологична и ее можно отнести к «зеленым» технологиям. Кроме этого, технология обладает большими перспективами в ремонте дорогостоящих деталей [21–23].

Применение в технологии ЭИЛ электродов, изготовленных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), продемонстрировало высокую эффективность для защиты никелевых сплавов от высокотемпературного окисления. Обработка никелевого сплава ЖС6У электродом из сплава ХТН-61 СВС-Ц (система Co-Cr-Nb), способствовало повышению жаростойкости (1000 °С), износостойкости, твердости, а также снижению коэффициента трения [14]. ЭИЛ-обработка СВС-электродами системы Cr-Al-Si-B способствовала увеличению жаростойкости (при 700 °С) и износостойкости сплава ЭП 718-ИД (Inconel 718) [15]. При обработке СВС-электродами систем Mo-Si-B и Zr-Si-B установлено повышение жаростойкости сплава ЭП 718-ИД при 700 и 900 °С, соответственно [16, 17]. Применение СВС-сплавов систем Mo-Si-B-Hf и Mo-Si-B-Zr повысило жаростойкость никелевого сплава ЭП741НП при 900 °С [18].

По сравнению с электродами на основе тугоплавких соединений циркония [17, 18, 24, 25], металлические электроды имеют ограниченное применение в практической деятельности [26, 27]. Однако, как было установлено [28] применение электрода из йодидного циркония способствует повышению свойств СЛС-сплава на основе моноалюминид никеля: твердости в 1,3–1,8 раза, износостойкости в 7,5–20 раз, жаростойкости ($t = 1150$ °С) на 20% (СЛС-селективное лазерное сплавление). Кроме этого, ЭИЛ обработка снижает шероховатость поверхности СЛС-образцов.

В работе [29] показано, что применение легкоплавких электродов из околоэвтектических сплавов Al-Si, обладающих высокой степенью переохлаждения и жидкотекучестью, приводит к локальному плавлению и растеканию расплава по поверхности образца, а также реакционному взаимодействию элементов электрода и подложки. Растекание расплава привело к устранению поверхностных дефектов и снижению шероховатости поверхности, а синтез интерметаллидов Ni₃Al и AlCo упрочнил поверхностный слой, что привело к повышению трибологических свойств. В связи с этим, представляет интерес проведение электроискровой обработки никелевого сплава электродом из эвтекти-

ческого сплава Zr-18% Ni, имеющего по сравнению с Zr более низкую температуру плавления ($t_{пл} = 960$ °С) [30].

Целью данной работы являлось изучение особенностей массопереноса, структуры, состава и свойств электроискровых покрытий на жаропрочном сплаве CompoNiAl-M5-3 из моноалюминид никеля при использовании электрода из сплава Zr-Ni.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве расходного электрода использовали эвтектический сплав Zr – 18% Ni (масс.%), а подложкой был жаропрочный сплав на основе моноалюминид никеля CompoNiAl-M5-3 (Ni-Al-Cr-Co-Nb-Hf), обладающий высокими механическими свойствами и высокой жаростойкостью [31, 32]. Для изготовления электродов использовали порошки: цирконий марки ПЦРК-1 (чистота 97,0 %) и карбонильный никель ПНК-1 УТ (чистота 99,9%). Порошки смешивали в смесителе Турбула С 2.0 в течение 1 ч при частоте вращения чаши 20 об/мин. В чашу устанавливались барабаны объемом 130 мл с загруженной шихтой в количестве 25 г и размольными телами \varnothing 4,5 мм. Соотношение масс шихты и стальных шаров составляло 6:1. Прессование осуществлялось на гидравлическом прессе при нагрузке 200 МПа. Спекание электродов проводили в вакуумной электропечи шахтного типа ВЭ-3-16 при температуре 930 °С и времени изотермической выдержки 2 ч. Остаточное давление в камере составляло 0,013 Па.

Размер полученных электродов составлял 77×3×6 мм (для инструмента вибрационного типа) и 3×3×50 мм (для инструмента ротационного типа). Размер подложек составлял \varnothing 13 мм×4,5 мм.

ЭИЛ-обработку проводили на установке «Alier-Metal 303» (ООО «НПО «МЕТАЛЛ» – SCINTI SRL, Россия–Молдова) на установленном в работе [28] частотно-энергетическом режиме, характеризующимся следующими параметрами импульсных разрядов: $I = 120$ А, $f = 3200$ Гц, $\tau = 20$ мкс. Обработку проводили при использовании рабочих инструментов вибрационного типа (вибровозбудитель) и ротационного типа (вращающийся электрод) при изменении полярности подключения электродов. Частота вибрации электрода при применении инструмента вибрационного типа составляла 600 Гц.

Формирование поверхностного слоя осуществляли в среде аргона (99,995%). После обработки электрод и подложку выдерживали в ванне с аргоном до полного охлаждения.

Для измерения энергетических характеристик импульсных разрядов к ЭИЛ генератору был подключен быстродействующий модуль аналого-цифрового преобразователя (АЦП) E20-10 («L-Card», Россия) [33]. Запись исходных данных осуществлялась автоматически с применением компьютерной программы «LGraph 2» (многоканальный регистратор-самописец). Длительность записи информации составляла 10 с. Параметры (энергия единичного импульсного разряда, количество импульсов и суммарная энергия за 1 минуту обработки), характеризующие энергетический режим обработки, определялись с помощью компьютерной программы «Matlab», адаптированной к процессу ЭИЛ.

Кинетику массопереноса (удельную эрозию анода (ΔA_i) и удельный привес катода (ΔK_i)) определяли гравиметрическим методом на аналитических весах марки KERN 770 (Германия) с точностью 10^{-5} г. Измерение масс катода и анода проводили после каждой минуты ЭИЛ-обработки. Суммарный привес катода ($\Sigma \Delta K_i$) определяли по формуле [26]:

$$\Sigma \Delta K_i = (\Delta K_1 + \Delta K_2 + \dots + \Delta K_{10}) / \rho \left[\text{см}^3 \right], \quad (1)$$

где ΔK_i – привес катода за i минуту легирования, г; $i = 1, 2, \dots, 10$; ρ – плотность электродного материала, г/см³. Аналогично рассчитывали суммарную эрозию анода $\Sigma \Delta A_i$.

Заливку образцов в токопроводящую смолу для изготовления шлифов осуществляли на установке CitoPress-1 («Struers», Дания). Шлифовку и полировку проводили на автоматизированной машине RotoPol-21 («Struers»). Шлифовку проводили на шлифовальных бумагах с разной зернистостью абразива, полировку образцов осуществляли с использованием оксидной суспензии SiO₂ с размером абразивных частиц 0,05 мкм. При металлографическом анализе использовали оптический микроскоп «Neophot-32» («Carl Zeiss», Германия). Толщину и сплошность покрытий оценивали при увеличениях $500\times$ и $200\times$ соответственно.

Съемку рентгеновских дифрактограмм электроискровых покрытий проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН 4 с использованием монохроматического CoK α -излучения ($\lambda = 0,179021$ нм) в режиме шагового сканирования в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}130^\circ$ (шаг съемки составлял $0,1^\circ$, экспозиция – 2–3 с). Методики качественного и количественного фазового анализа приведены в работах [34, 35].

Микроструктуры образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью микроскопа S-3400N («Hitachi», Япония), оснащенного энергодиспер-

сионным спектрометром NORAN 7 («Thermo Electron Corporation», США).

Исследование топографии поверхности образцов и дорожек износа проводили на оптическом профилометре WYKO NT 1100 («VEECO», США).

Механические свойства, включая твердость (H) и модуль упругости (E), определяли на поперечных шлифах методом измерительного индентирования в Испытательной лаборатории функциональных поверхностей (ИЛФП) НИТУ «МИСИС» с помощью нанотвердомера Nano-Hardness Tester («CSM Instruments», Швейцария), оснащенного алмазным индентором Берковича. Величины H и E оценивали по ГОСТ Р 8.748-2011 (ISO 14577) [36], используя значение 0,3 коэффициента Пуассона. Условия измерений были следующими: максимальная нагрузка 20 мН, погрешность вертикального позиционирования индентора 0,3 нм; время выдержки 5 с.

Исследование трибологических свойств образцов проводили на автоматизированной машине трения Tribometer («CSM Instruments») по схеме «стержень-пластина» при возвратно-поступательном движении. В качестве контртела использовали шарик диаметром 3 мм из сплава WC-Co. Условия испытаний: длина дорожки 4 мм, прикладываемая нагрузка 1 Н, максимальная скорость 5 см/с.

Жаростойкость покрытий оценивалась по толщине окисленного слоя. Покрытия отжигали на воздухе в электропечи СШОЛ 1.1,6/12-МЗ, при температуре 1150 °С, при различной выдержке: 1, 5, 10 и 30 ч. Длительность отжига неупрочненного образца составляла 30 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости суммарного привеса катода $\Sigma \Delta K_i$ и суммарной эрозии анода $\Sigma \Delta A_i$ от времени ЭИЛ представлены на рис. 1 и 2.

Установлено, что на зависимостях суммарного привеса катода от времени обработки наблюдаются экстремумы, дальнейшая обработка способствует снижению величины $\Sigma \Delta K_i$. Максимальная величина $\Sigma \Delta K_i = 11,17 \times 10^{-4}$ см³ достигается в случае использования инструмента ротационного типа при подключении прямой полярности (рис. 1). При использовании инструмента с вибрирующим электродом при подсоединении прямой полярности значение $\Sigma \Delta K_i$ составило $2,15 \times 10^{-4}$ см³ (рис. 2). Аналогичный результат наблюдался при обработке вращающимся и вибрирующим электродом из алюминия подложки из технического титана [37].

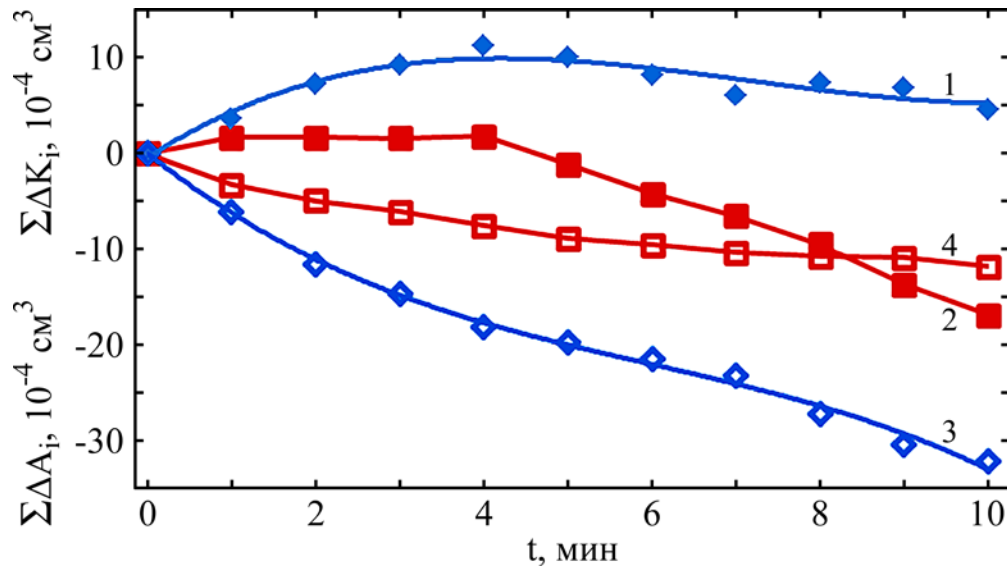


Рис. 1. Зависимость суммарного привеса катода $\Sigma \Delta K_i$ (1, 2) и суммарной эрозии анода $\Sigma \Delta A_i$ (3, 4) от времени ЭИЛ при использовании вращающегося электрода. Полярность электродов: Прямая (1, 3); обратная (2, 4).

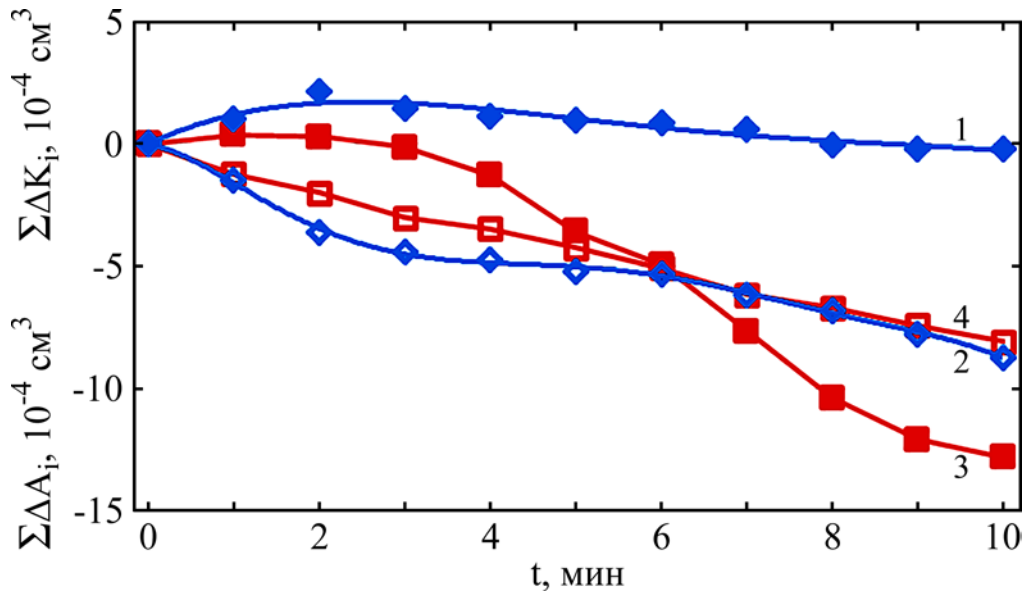


Рис. 2. Зависимость суммарного привеса катода $\Sigma \Delta K_i$ (1, 3) и суммарной эрозии анода $\Sigma \Delta A_i$ (2, 4) от времени ЭИЛ при использовании вибрирующего электрода. Полярность электродов: Прямая (1, 2); обратная (3, 4).

При применении обратной полярности после 10 минут обработки зафиксированы отрицательные значения $\Sigma \Delta K_i$. Убыль массы выявлена также при использовании инструмента с вибрирующим электродом на прямой полярности по окончании обработки. По-видимому, данный эффект связан с появлением в покрытиях разрушающих напряжений.

Максимальное значение суммарной эрозии анода $-32,22 \times 10^{-4} \text{ см}^3$ достигается в случае применения инструмента ротационного типа при подключении прямой полярности (рис. 1). Минимальные значения $\Sigma \Delta A_i$ наблюдаются при обработке вибрирующим электродом: на прямой полярности $-8,75 \times 10^{-4} \text{ см}^3$, а на обратной $-8,08 \times 10^{-4} \text{ см}^3$.

Параметры процесса ЭИЛ (средние значения энергии единичного импульсного разряда $E_{имп\ ср}$,

средняя суммарная энергия импульсов за минуту обработки $\Sigma E_{ср}$, среднее количество импульсных разрядов за минуту $N_{ср}$), полученные с помощью АЦП, представлены в табл. 1.

Видно, что энергия импульсного разряда варьируется от 0,04 до 0,05 Дж, а суммарная энергия – от 2114,33 до 3570,66 Дж·мин.

Количество рабочих импульсов в процессе ЭИЛ во многом зависит от эффективности работы рабочего инструмента, массы электродного материала, усилия прижима электрода к подложке, угла наклона инструмента. Можно предположить, что автоматизация процесса нанесения покрытий будет способствовать более стабильному протеканию процесса электроискровой обработки из-за постоянных усилий прижима электрода, угла наклона к поверхности подложки и скорости его перемещения по обрабатываемой поверхности.

Таблица 1. Энергетические характеристики процесса ЭИЛ

№ покрытия	Рабочий инструмент	Полярность	$E_{имп\ ср}$, Дж	$\Sigma E_{ср}$, Дж×мин	$N_{ср}$
1	ротационного типа	прямая	0,05	2958,09	56843
2	ротационного типа	обратная	0,05	3570,66	66612
3	вибрационного типа	прямая	0,04	2114,33	68140
4	вибрационного типа	обратная	0,05	3176,81	51437

Таблица 2. Свойства подложки и ЭИЛ-покрытий

№ покрытия	R_a , мкм	Толщина, мкм	Модуль упругости, ГПа	Твердость, ГПа	Коэффициент трения $K_{тр}$	Приведенный износ W , 10^{-5} мм ³ /(Н·м)
1	7,04	25	167	14,6	0,37	2,31
2	5,37	20	174	12,1	0,30	2,07
3	3,10	25	167	11,6	0,33	4,71
4	2,09	20	162	12,0	0,29	0,95
Подложка	0,4	–	200	8,1	0,41	15,36

Значения параметра шероховатости (R_a) для сформированных покрытий приведены в табл. 2. Максимальной шероховатостью (7,04 мкм) характеризуется покрытие 1. Процесс нанесения данного покрытия характеризовался устойчивым переносом и максимальной величиной $\Sigma \Delta K_i$. Минимальная шероховатость (2,09 мкм) выявлена у покрытия 4. Поверхности неупрочненных подложек перед электроискровой обработкой обладали самой низкой шероховатостью –0,4 мкм.

При подключении обратной полярности шероховатость покрытий уменьшается, поскольку происходит преимущественно локальное оплавление поверхности анода (подложки), где продукты эрозии катода (электрода) взаимодействовали с расплавом. При прямой полярности покрытия формируются продуктами эрозии электрода (анода) в виде наложения друг на друга капель расплава, что приводит к более «грубой» поверхности с высокой шероховатостью. Высокая шероховатость покрытий 1 и 2, вероятно, связаны с необходимостью оптимизации скорости вращения и площади сечения электрода, а также снижения его биений.

В работе [38] качественные покрытия были получены при автоматизированной обработке в вакууме, при использовании вращающегося электрода, расположенного не под углом, а перпендикулярно к обрабатываемой поверхности. При таком движении электрод дополнительно проводил выглаживание поверхностного слоя.

В результате ЭИЛ на поверхности осаждаются покрытия со 100% сплошностью и толщиной до 25 мкм (табл. 2). Методом измерительного индентирования определены механические свойства покрытий: твердость $H = 11,6–14,6$ ГПа и модуль упругости

$E = 162–174$ ГПа. Применение ЭИЛ способствует росту твердости в 1,4–1,8 раза.

Значение модуля упругости покрытий ниже, чем у никелевого сплава ($E = 200$ ГПа) и выше, чем у циркония (основа электрода) 96,0–99,0 ГПа [39], что объясняется взаимодействием Zr с элементами подложки в процессе ЭИЛ.

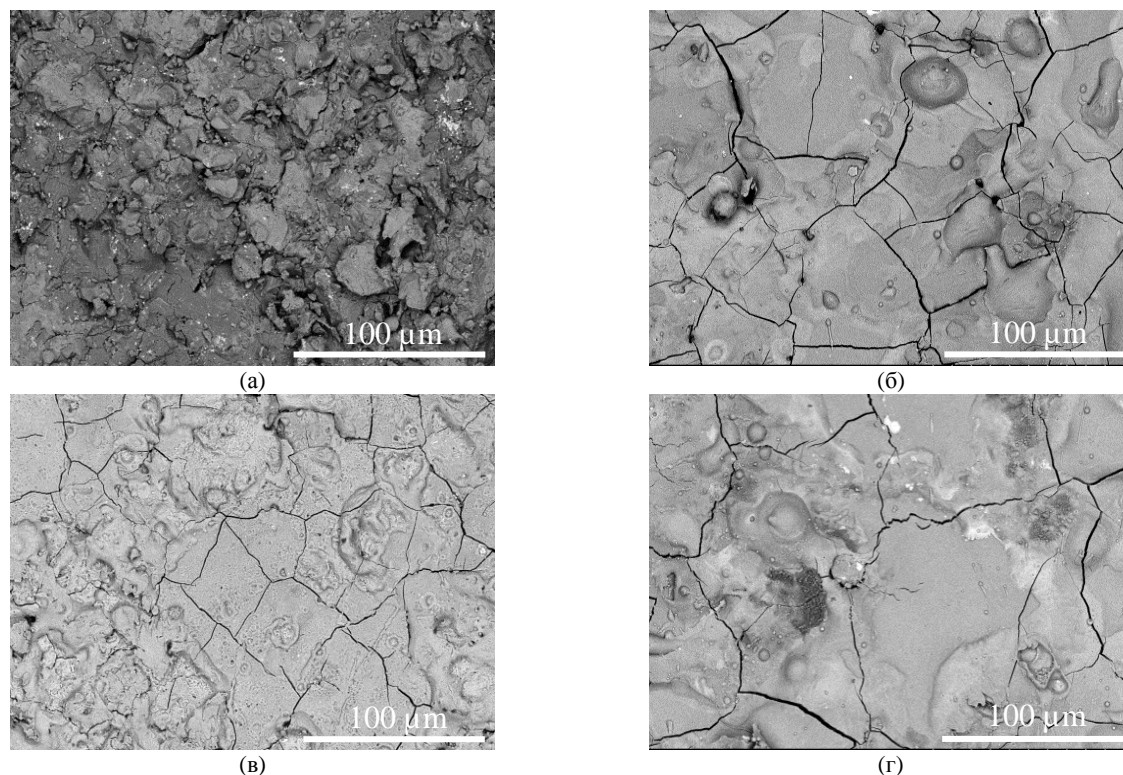
РЭМ-изображения поверхности сформированных ЭИЛ покрытий представлены на рис. 3.

На поверхности всех образцов выявлены трещины, образовавшиеся, по-видимому, в результате быстрого затвердевания расплава. Не покрытых участков на поверхности подложки не обнаружено, что свидетельствует о высокой сплошности сформированных слоев.

РЭМ-изображения поперечных шлифов покрытий приведены на рис. 4. Трещин между покрытием и подложкой не выявлено. Формирование протяженной границы раздела между подложкой и наносимым электроискровым слоем благоприятно с точки зрения обеспечения высокой адгезионной прочности покрытий.

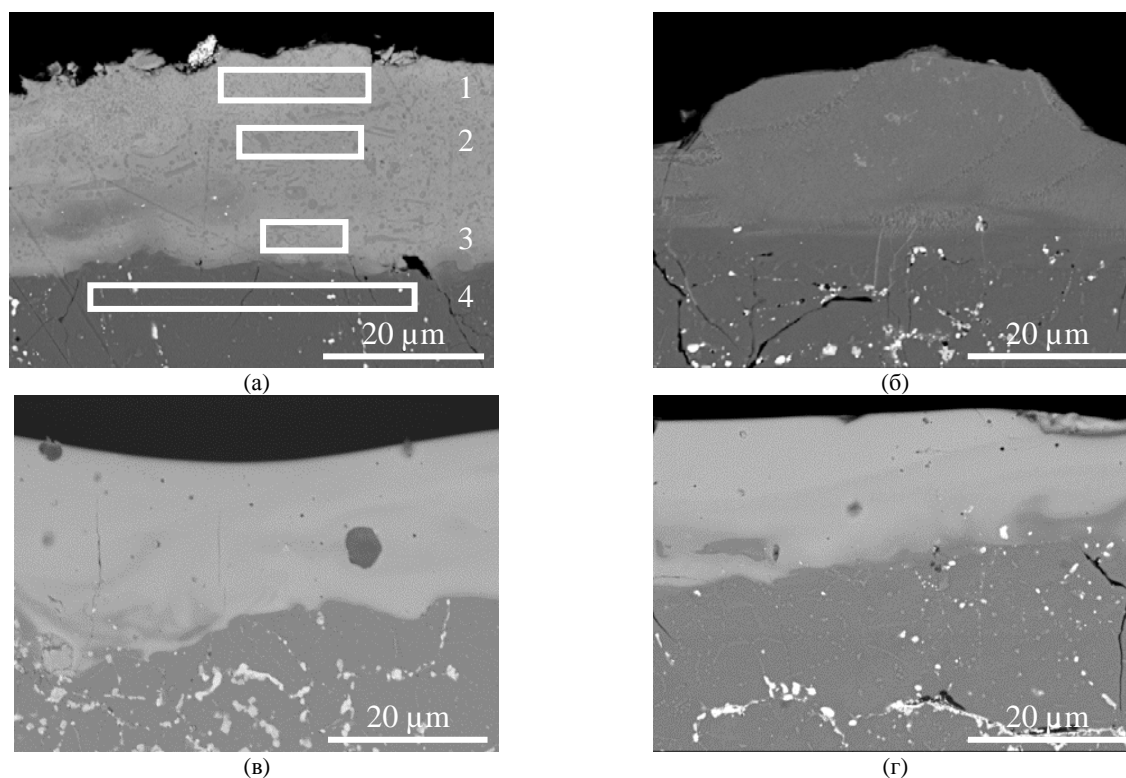
На рис. 4 видно, что обработка способствует «закрытию» поверхностных дефектов (трещин, каверн) образцов из никелевого сплава. Аналогичные результаты наблюдались в работе [40] при обработке титанового сплава ВТ6, изготовленного селективным электронно-лучевым сплавлением (СЭЛС), легкоплавкими электродами Al-Si. Более низкая температура плавления электродов способствовала «залечиванию» дефектов материала подложки за счет их заполнения расплавом.

На рис. 4а выделены области микрорентгено-спектрального анализа (МРСА) покрытия 1. Элементный состав данных областей представлен в табл. 3. Максимальная концентрация циркония (компонент электрода) наблюдается на поверхности, а минимальная на границе «покрытие-подложка». Напротив,



Полярность (а), (в) – прямая; (б), (г) – обратная.

Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности ЭИЛ-покрытий, полученных при использовании ротационного (а, б) и вибрационного (в, г) инструмента.



Полярность (а), (в) – прямая; (б), (г) – обратная.

Рис. 4. РЭМ-изображения поперечных шлифов ЭИЛ-покрытий, полученных при использовании ротационного (а, б) и вибрационного (в, г) инструмента.

концентрация элементов подложки (Al, Co) снижается от границы к поверхности.

Результаты рентгеноструктурного анализа сформированных покрытий, нанесенных с помощью вибрирующего электрода, приведены в

табл. 4. В подложке обнаружены интерметаллид NiAl (98%), а также следы оксида HfO_2 (2%).

В покрытии 3, сформированном при подключении прямого переноса наблюдаются кристаллические фазы: NiAl (материал подложки),

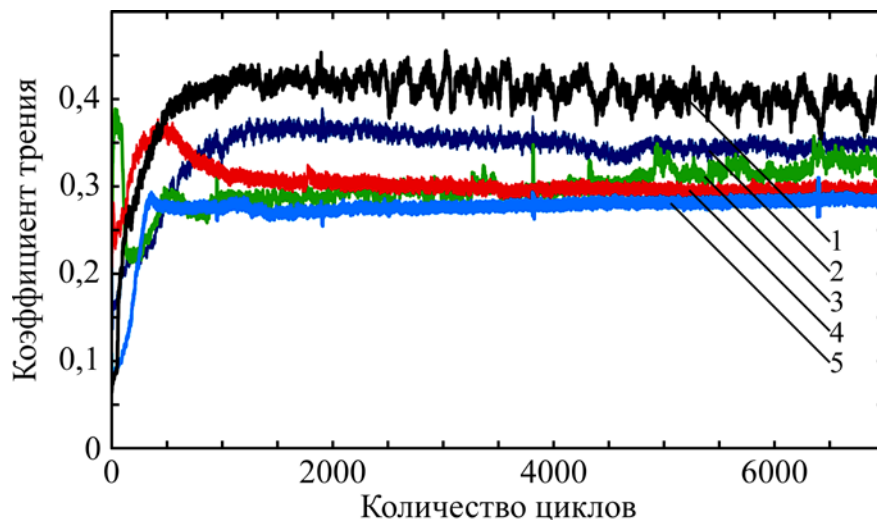
Таблица 3. Элементный состав шлифа с покрытием 1 (рис. 4а)

Область	Концентрация, вес. %							
	O	Al	Cr	Co	Ni	Zr	Nb	Hf
1	6,3	3,0	1,3	1,3	21,3	64,2	0,4	2,2
2	8,2	5,9	2,3	2,1	24,1	55,8	0,4	1,2
3	6,7	6,1	2,0	2,3	24,8	55,6	0,3	2,2
4 (подложка)	–	24,3	8,7	7,8	55,0	0,1	1,9	2,2

Таблица 4. Фазовый состав подложки и ЭИЛ-покрытий

Образец	Фаза	Тип решетки	Структурный тип	Об. доля, %	Мас. доля, %	Периоды решетки, нм
Подложка	NiAl	B2	cP2/1	99	98	$a = 0,2888$
	Hf O ₂	C43	mP12/3	1	2	–
Покрытие 3*	NiAl	B2	cP2/1	62	54	$a = 0,2888$
	Hf O ₂	C1	cF12/1	2	4	$a = 0,5099$
	Zr Cr ₂	C14	hP12/1	22	26	$a = 0,5075$ $c = 0,8251$
	Zr Ni ₂ Al	D0.3	cF16/2	10	12	$a = 0,6074$
	Zr O	B1	cF8/2	2	4	$a = 0,4630$
Покрытие 4*	NiAl	B2	cP2/1	6	5	$a = 0,2892$
	Zr O ₂	C1	cF12/1	2	4	$a = 0,5124$
	Zr Cr ₂	C14	hP12/1	55	56	$a = 0,5038$ $c = 0,8178$
	Zr Ni ₂ Al	D0.3	cF16/2	34	32	$a = 0,6098$
	Zr O	B1	cF8/2	3	3	$a = 0,4646$

*– соотношение между кристаллическими фазами в покрытиях 3 и 4, указано без учета аморфной фазы.



1 – подложка; 2 – покрытие 1; 3 – покрытие 3; 4 – покрытие 2; 5 – покрытие 4.
Рис. 5 – Зависимости $K_{тр}$ покрытий и подложки от количества циклов испытаний.

ZrNi₂Al, ZrCr₂, а также следы оксидов гафния (2%) и циркония ZrO (4%). В составе покрытия 4, нанесенном при обратном переносе, присутствуют фазы NiAl (материал анода), ZrNi₂Al, ZrCr₂, а также следы оксидов циркония ZrO₂ и ZrO. В обоих образцах обнаружена рентгено-аморфная фаза.

Тройное интерметаллидное соединение ZrNi₂Al относится к фазам Гейслера, а двойной интерметаллид ZrCr₂ – к фазам Лавеса. Образование данных фаз связано с взаимодействием циркония с элементами материала подложки в процессе ЭИЛ.

Известно, что соединение ZrCr₂ плавится при $t = 1673$ °С [41]. Образование данной тугоплавкой фазы должно способствовать повышению жаростойкости сформированных покрытий.

Формирование аморфных структурных составляющих, по-видимому, объясняется следующим: система Al–Ni–Zr является многокомпонентной металлической системой, в которой возможно образование объемных аморфных сплавов. Известно, по крайней мере, два состава (Zr₅₅Ni₂₅Al₂₀ и Zr₅₂Ni₂₆Al₂₂), которые затвердевают с образованием аморфной

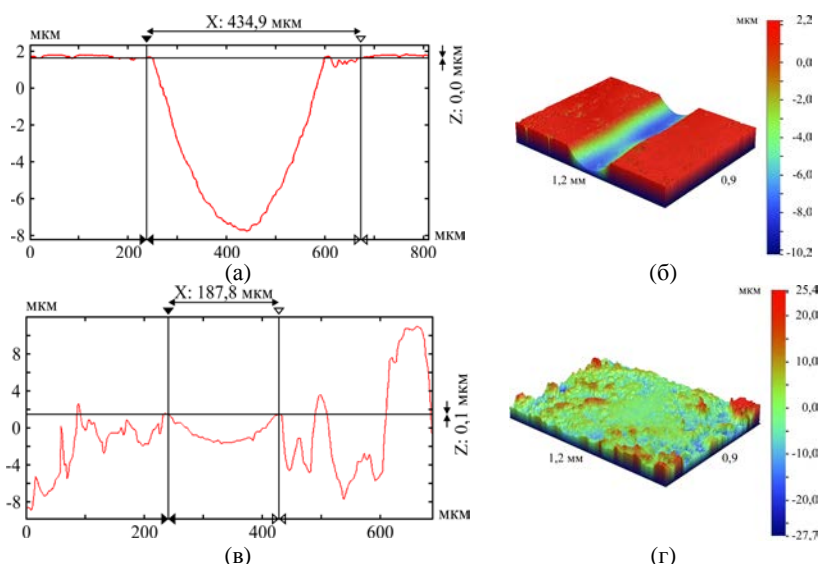


Рис. 6. Профилграмма (а, в) и 3D (б, г) изображение дорожки износа подложки (а, б) и покрытия 1 (в, г).

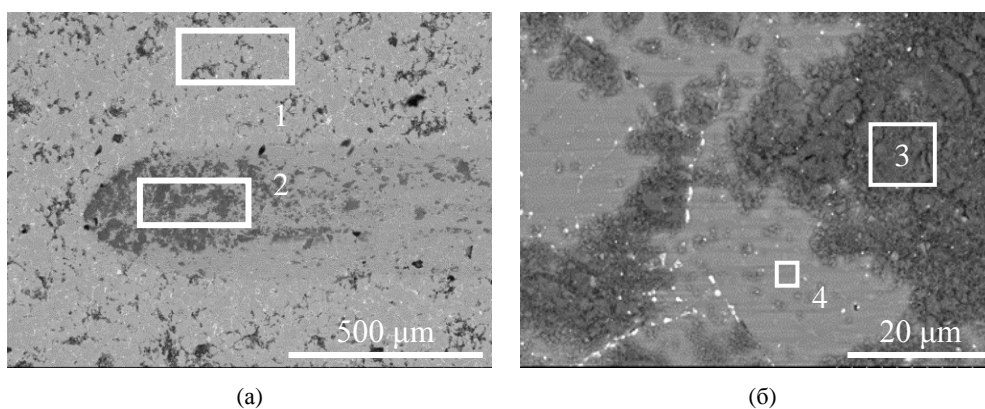


Рис. 7. РЭМ-изображение зоны трибоконтакта на поверхности подложки (а) и поверхность трибоконтакта (б).

Таблица 5. Состав областей на поверхности подложки (рис. 7)

Область	Концентрация, вес. %						
	O-K	Al-K	Cr-K	Co-K	Ni-K	Nb-L	W-M
1 (поверхность покрытия)	5,7	22,6	8,9	8,1	52,7	1,9	0,0
2 (дорожка износа)	19,2	19,1	8,0	6,5	45,4	1,8	0,0
3 (продукты износа)	33,9	16,3	6,3	5,0	37,1	1,4	0,0
4 (ювенильная поверхность)		26,1	8,8	8,6	55,0	1,5	

структуры при литье расплава в медную изложницу диаметром несколько миллиметров [42].

Зависимости значений коэффициента трения ($K_{тр}$) покрытий и образца без покрытия от количества циклов представлены на рис. 5 и в табл. 2.

Максимальным $K_{тр}$, равным 0,41, обладает неупрочненный образец после 7000 циклов испытаний. Применение электроискровой обработки способствует снижению $K_{тр}$, значения которого варьируются в диапазоне от 0,29 до 0,37. Минимальным $K_{тр} = 0,29$ характеризуется покрытие 4, обладающее низкой шероховатостью.

Установлено, что максимальной износостойкостью (минимальным приведенным износом) $0,95 \times 10^{-5}$ мм³/(Н·м) обладает покрытие 4.

Материал подложки является наименее износостойким. Сформированные покрытия снижают величину приведенного износа от 3,3 (покрытие 1) до 16,2 раз (покрытие 4).

Полученные результаты сопоставимы с результатами работы [28], где электроискровые покрытия на никельсодержащем сплаве, сформированные электродом из циркония, снижали величину приведенного износа от 7,5 до 20 раз.

Для сравнения, профилграммы и 3D изображения дорожек износа подложки и покрытия 1 приведены на рис. 6.

На рис. 7 приведены РЭМ-изображения зоны трибоконтакта с областями МРСА. В дорожке износа (область 1) обнаружен кислород, что свидетельствует об окислении поверхности

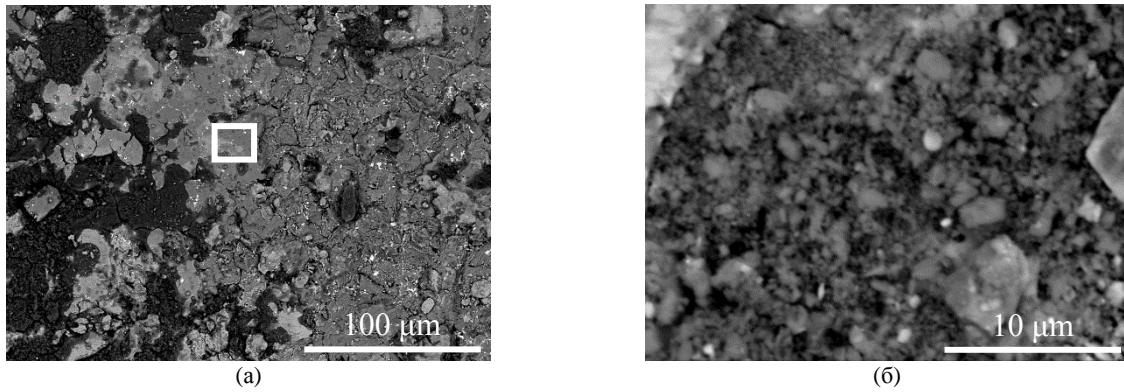


Рис. 8. РЭМ-изображения дорожки износа покрытия 1 (а) и продуктов износа (б).

Таблица 6. Состав областей на поверхности подложки (рис. 8)

Область	Концентрация, вес. %					
	Al-K	Cr-K	Co-K	Ni-K	Zr-K	W-M
1 (дорожка износа)	24,0	8,5	8,2	53,3	6,1	0,0

Таблица 7. Фазовый состав подложки и ЭИЛ-покрытия 3 после отжига

Образец/время отжига	Фаза	Тип решетки	Стр. тип	Об. доля, %	Вес. доля, %	Периоды, нм
Подложка/ 30 ч	NiAl	B2	cP2/1	22	28	$a = 0,2884$
	NiAl ₂ O ₄	H1.1	cF56/2	2	2	–
	α -Al ₂ O ₃	D5.1	hR10/1	73	64	$a = 0,4765$ $c = 1,3019$
	HfO ₂	C43	mP12/3	3	6	–
Покрытие 3/ 5 ч	NiAl	B2	cP2/1	21	27	$a = 0,2873$
	NiAl ₂ O ₄	H1.1	cF56/2	36	33	$a = 0,8094$
	α -Al ₂ O ₃	D5.1	hR10/1	38	31	$a = 0,4768$ $c = 1,3024$
	ZrO ₂	C1	cF12/1	1	1	$a = 0,5129$
	HfO ₂	C43	mP12/3	4	8	–
Покрытие 3/ 5 ч	NiAl	B2	cP2/1	15	20	$a = 2,875$
	NiAl ₂ O ₄	H1.1	cF56/2	22	21	$a = 8,076$
	α -Al ₂ O ₃	D5.1	hR10/1	59	51	$a = 4,766$ $c = 13,021$
	ZrO ₂	C1	cF12/1	1	1	$a = 5,099$
	HfO ₂	C43	mP12/3	3	8	–
Покрытие 3/ 30 ч	NiAl ₂ O ₄	H1.1	cF56/2	16	17	$a = 0,8070$
	α -Al ₂ O ₃	D5.1	hR10/1	82	77	$a = 0,4766$ $c = 1,3017$
	HfO ₂	C43	mP12/3	2	6	

подложки в зоне контакта с контртелом в процессе эксперимента. Сигнал от элементов материала контртела (в частности, вольфрама) на дне дорожки износа отсутствует.

Состав областей МРСА, выделенных на рис. 7а,б приведен в табл. 5. Максимальное количество кислорода наблюдается в продуктах износа (область 3).

На рис. 8 приведено РЭМ-изображение поверхности дорожки износа покрытия 1 с выделенной областью МРСА. Присутствие циркония на дне дорожки износа свидетельствует о неполном истирании покрытия во время трибологических испытаний (табл. 6).

Как и в случае подложки, размеры частиц продуктов износа не превышают 200 нм. Крупные частицы, по-видимому, являются

конгломератами мелких частиц. Вольфрам в продуктах износа также не наблюдался.

Не полное истирание поверхностного слоя в процессе трибологических испытаний установлено для всех исследуемых покрытий.

Стойкость образцов к высокотемпературному окислению (1150 °С) изучали на образцах с покрытием 3. В табл. 7 представлен фазовый состав покрытий после высокотемпературного воздействия в течение 1, 5 и 30 часов, а также подложки после 30 ч. В подложке из никельсодержащего сплава после 30 ч отжига обнаружены оксиды: алюминия (64%), гафния (6%), следы оксида NiAl₂O₄ (2%), а также наблюдается интерметаллид NiAl (28%).

После отжига в течение 1 ч в покрытии обнаружены оксиды NiAl₂O₄ (33%), α -Al₂O₃

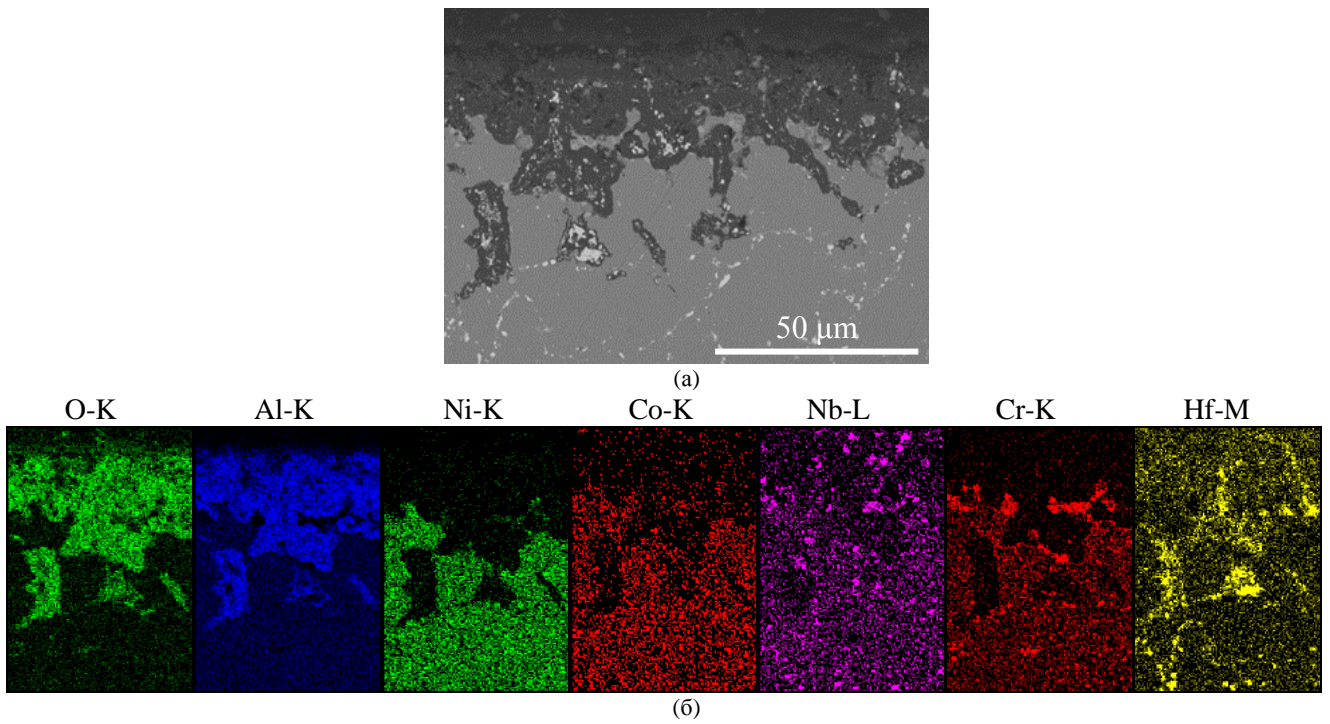


Рис. 9. РЭМ-изображение шлифа подложки после 30 ч отжига (а) и карты распределения элементов (б).

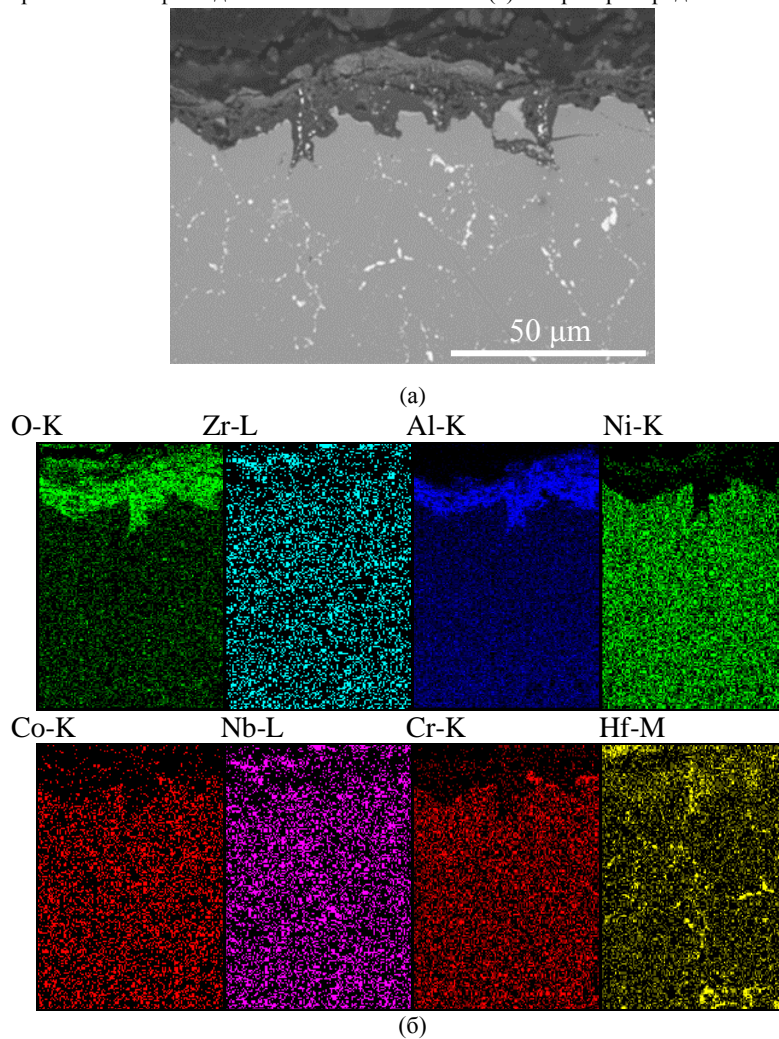


Рис. 10. РЭМ-изображение шлифа покрытия 3 после 5 ч отжига (а). Карты распределения элементов (б).

(31%), ZrO_2 (1%) и HfO_2 (8%). В поверхностном слое также присутствует алюминид никеля (27%). При увеличении продолжительности отжига до 5 ч в покрытии наблюдается более

высокая концентрация оксида алюминия $\alpha-Al_2O_3$ (51%). В покрытии также присутствуют оксиды $NiAl_2O_4$ (21%), ZrO_2 (1%) и HfO_2 (8%). Содержание $NiAl$ снизилось и составило 20%. После

30 ч отжига в поверхностном слое присутствуют только оксиды: α -Al₂O₃ (77%), NiAl₂O₄ (17%), HfO₂ (6%), а цирконий-содержащих фаз не выявлено.

С увеличением продолжительности отжига в поверхностном слое растет количество оксида алюминия α -Al₂O₃ (с 31 до 77%), но снижается доля NiAl₂O₄ (с 33 до 17%).

РЭМ-изображение шлифа подложки после высокотемпературного воздействия в течение 30 ч и карты распределения элементов в поверхностном слое представлены на рис. 9. Видно, что толщина оксидного слоя неравномерная и достигает 75 мкм. Проникновение кислорода в толщину образца, по-видимому, происходит по границам зерен гафния.

В поверхностном сплошном слое наблюдаются преимущественно кислород и алюминий. Очевидно, что данная область представляет собой оксид алюминия. Ниже слоя Al₂O₃, фиксируется сигнал хрома, который преимущественно распределен в тонких прослойках. Никель расположен равномерно под прослойкой хрома. Кобальт также располагается равномерно, как и никель. Ниобий распределён равномерно по объему образца, а гафний находится в глубине образца в виде сетки тонких прослоек.

После 1 ч отжига, толщина окисленного слоя составляет менее 15 мкм. Увеличение продолжительности отжига до 5 ч способствует росту толщины окисленного слоя до 20 мкм. В поверхностном слое наблюдается цирконий, кислород и алюминий. РЭМ-изображение шлифа ЭИЛ-покрытия и карты распределения элементов после 5 ч отжига приведены на рис. 10.

С увеличением времени высокотемпературного воздействия усиливается неравномерность толщины оксидного слоя, который после 10 часов достигает ~ 50 мкм, а после 30 ч отжига – толщина слоя – 70 мкм.

Повысить окислительную стойкость электроискровых покрытий возможно путем создания барьерных слоев между покрытием и подложкой, изменением среды нанесения покрытий (азот) с целью образования тугоплавких соединений, а также автоматизацией процесса ЭИЛ для формирования равномерных покрытий с минимальным количеством дефектов.

ВЫВОДЫ

1. Изучены особенности формирования электроискровых покрытий на сплаве CompoNiAl-M5-3 из моноалюминиды никеля при использовании электродов из эвтектического сплава Zr-18% Ni. Показано, что применение инструмента ротационного типа при подклю-

чении прямой поляриности обеспечивает максимальный привес на катоде, достигающий $11,17 \times 10^{-4}$ см³. При этом покрытия содержат жаростойкие фазы на основе циркония (ZrNi₂Al, ZrCr₂), следы оксидов ZrO₂, ZrO, HfO₂, а также рентгеноаморфную фазу.

2. Полученные покрытия характеризуются 100% сплошностью при толщине 20–25 мкм, твердостью 11,6–14,6 ГПа и модулем упругости 162–174 ГПа. Применение электроискровой обработки способствует повышению твердости сплава CompoNiAl-M5-3 в 1,4–1,8 раза, износостойкости от 3,3 до 16,2 раз, жаростойкости при температуре 1150 °С в течение 5 часов и снижению коэффициента трения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект 0718-2020-0034).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов, Е.Н., Бондаренко, Ю.А., Колодяжный, М.Ю., Сулова, В.А., и др., Перспективы создания высокотемпературных жаропрочных сплавов на основе тугоплавких матриц и естественных композитов, *Вопр. материаловед.*, 2020, № 4(104), с. 64. <https://doi.org/10.22349/1994-6716-2020-104-4-64-78>
2. Wang, J., Chen, M., Yang, L., Sun, W., et al., Nanocrystalline coatings on superalloys against high temperature oxidation: A review, *Corros. Commun.*, 2021, vol. 1, p. 58. <https://doi.org/10.1016/j.corcom.2021.06.003>
3. Карашаев, М.М., Ломберг, Б.С., Бакрадзе, М.М., Летников, М.Н., О технологических подходах к созданию композиционных материалов на основе моноалюминиды никеля NiAl (обзор), *Труды ВИАМ*, 2019, № 12 (84), с. 55. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-12-55-66>
4. Zaitsev, A.A., Sentyurina, Zh.A., Levashov, E.A., Pogozhev, Y.S., et al., Structure and properties of NiAl-Cr (Co, Hf) alloys prepared by centrifugal SHS casting. Part 1 – Room temperature investigations, *Mater. Sci. Eng.: A*, 2017, vol. 690, p. 463. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.09.075>
5. Zaitsev, A.A., Sentyurina, Zh.A., Levashov, E.A., Pogozhev, Yu.S., et al., Structure and properties of NiAl-Cr(Co, Hf) alloys prepared by centrifugal SHS casting followed by vacuum induction remelting. Part 2–Evolution of the structure and mechanical behavior

- at high temperature, *Mater. Sci. Eng.: A*, 2017, vol. 690, p. 473. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2017.02.089>
6. Kaplanskii, Yu.Yu., Zaitsev, A.A., Levashov, E.A., Loginov, P.A., et al., NiAl based alloy produced by HIP and SLM of pre-alloyed spherical powders. Evolution of the structure and mechanical behavior at high temperatures, *Mater. Sci. Eng. A*, 2018, vol. 717, p. 48. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.01.057>
 7. Подчерняева, И.А., Панасюк, А.Д., Тепленко, М.А., Подольский В.И., Защитные покрытия на жаропрочных никелевых сплавах (обзор), *Порошковая мет.*, 2000, № 9/10, с. 12.
 8. Матвеев, П.В., Будиновский, С.А., Мубояджян, С.А., Косьмин, А.А., Защитные жаростойкие покрытия для сплавов на основе интерметаллидов никеля, *Авиацион. матер. и технол.*, 2013, № 2 (27), с. 12.
 9. Чубаров, Д.А., Будиновский, С.А., Смирнов, А.А., Магнетронный способ нанесения керамических слоев теплозащитных покрытий, *Авиацион. матер. и технол.*, 2016, № 4 (45), с. 23.
 10. Балдаев, Л.Х., Балдаев, С.Л., Мазилин, И.В., Ахметгареева, А.М., Применение термобарьерных покрытий для лопаток современных газотурбинных установок на примере ГТД-110М, *Надежн. и безопасн. энерг.*, 2016, № 2 (33), с. 70.
 11. Денисова, В.С., Соловьева, Г.А., Орлова, Л.А., Синтез ресурсных жаростойких эмалевых покрытий на основе стекол барийалюмосиликатной системы для никелевых сплавов, *Успехи в химии и химич. технол.*, 2014, т. 28, № 8 (157), с. 39.
 12. Wang, M., Wang, W., Xie, Yu. and Zhang, J., Electrospark epitaxial deposition of NiCoCrAlYTa alloy on directionally solidified nickel-based superalloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc.*, (China), 2010, vol. 20, no. 5, p. 795.
 13. Enrique, P.D., Marzbanrad, E., Mahmoodkhani, Y., Jiao, Z., et al., Surface modification of binderjet additive manufactured Inconel 625 via electrospark deposition, *Surf. Coat. Technol.*, 2019, vol. 362, p. 141.
 14. Левашов, Е.А., Кудряшов, А.Е., Замулаева, Е.И., Погожев, Ю.С., и др., Особенности формирования, структура, состав и свойства электроискровых покрытий на никелевом сплаве ЖС6У при использовании сплава ХТН-61 СВС-Ц, *Изв. вузов. Порошковая мет. и функцион. покрытия*, 2009, № 2, с. 33.
 15. Kudryashov, A.E., Potanin, A.Y., Lebedev, D.N., Sukhorukova, I.V., et al., Structure and properties of Cr-Al-Si-B <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.11.052>
 16. Kudryashov, A.E., Lebedev, D.N., Potanin, A.Y. and Levashov, E.A., Structure and properties of coatings produced by pulsed electrospark deposition on nickel alloy using Mo-Si-B electrodes, *Surf. Coat. Technol.*, 2018, vol. 335, p. 104. doi: [10.1016/j.surfcoat.2017.12.025](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.12.025)
 17. Kudryashov, A.E., Kiryukhantsev-Korneev, Ph.V., Petrzhik, M.I. and Levashov, E.A., Application of Zr-Si-B electrodes for electrospark alloying of Inconel 718 in vacuum, argon and air nvironment, *CIS Iron Steel Rev.*, 2019, vol. 18, p. 46. <https://doi.org/10.17580/cisirs.2019.02.10>
 18. Zamulaeva, E.I., Zinovieva, M.V., Kiryukhantsev-Korneev, Ph.V., Petrzhik, M.I., et al., Protective coatings deposited onto LPBF-manufactured nickel superalloy by pulsed electrospark deposition using MoSi₂-MoB-HfB₂ and MoSi₂-MoB-ZrB₂ electrodes, *Surf. Coat. Technol.*, 2021, vol. 427, art. ID 127806. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127806>
 19. Симонов, В.Н., Унчикова, М.В., Пахомова, С.А., Повышение качества хромоалитированных покрытий, полученных газоциркуляционным методом, *Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение*, 2016, № 2 (107), с. 134. <https://doi.org/10.18698/0236-3941-2016-2-134-145>
 20. Павловский, В.А., Жаростойкие покрытия на основе тугоплавких металлов, *Защита металлов*, 2004, т. 40, № 4, с. 400.
 21. Barile, C., Casavola, C., Pappalettera, G. and Renna, G., Advancements in electrospark deposition (ESD) technique: A short review, *Coatings*, 2022, vol. 12, no. 10, art. ID 1536. <https://doi.org/10.3390/coatings12101536>
 22. Thamer, A.D, Hafiz, M.H. and Mahdi, B.S., Mechanism of building-up deposited layer during electro-spark deposition, *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.*, 2012, vol. 2, p. 258. <https://doi.org/10.4236/jsemat.2012.24039>
 23. Enrique, P.D., Peterkin, S. and Zhou, N.Y., Parametric study of automated electrospark deposition for Ni-based superalloys, *Weld. J.*, 2021, vol. 100, no. 7, p. 239. <https://doi.org/10.29391/2021.100.021>
 24. Верхотуров, А.Д., Подчерняева, И.А., Коневцов, Л.А., Электроискровое легирование металлами и керамикой на основе ZrB₂ вольфрамсодержащих твердых сплавов для повышения их работоспособности., *ЭОМ*, 2007, № 6, с. 10.
 25. Подчерняева, И.А., Духота, А.И., Панашенко, В.М., Панасюк, А.Д., и др., Кинетика и механизм фреттинг-коррозии электроискровых и лазерно-электроискровых ZrB₂-содержащих покрытий на сплаве ВТЗ-1, *Проблемы трибологии*, 2012, № 1, с. 62.
 26. Верхотуров, А.Д., Подчерняева, И.А., Прядко, Л.Ф., Егоров, Ф.Ф., *Электродные материалы для электроискрового легирования*. М.: Наука, 1988, 224 с.
 27. Николенко, С.В., Верхотуров, А.Д., *Новые электродные материалы для электроискрового легирования*. Владивосток: Дальнаука, 2005. 219 с.
 28. Кудряшов, А.Е., Кирюханцев-Корнеев, Ф.В., Муканов, С.К., Петржик, М.И., Влияние электроискровой обработки электродами из циркония на структуру и свойства никельсодержащего сплава, полученного

- селективным лазерным сплавлением, *Изв. вузов. Порошковая мет. и функцион. покрытия*, 2022, т. 16, № 3, с. 63. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-63-77>
29. Муканов, С.К., Кудряшов, А.Е., Наумова, Е.А., Петржик, М.И., Реакционное фазообразование при электроискровой обработке сплава ЭП741НП легкоплавким Al – Si-электродом, *Цветн. мет.*, 2020, № 8, с. 82. <https://doi.org/10.17580/tsm.2020.08.11>
 30. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник*, т. 3, кн. 1. М.: Машиностроение, 2001. 672 с.
 31. Kaplanskii, Yu.Yu., Levashov, E.A., Bashkirov, E.A. and Korotitskiy, A.V., Effect of molybdenum on structural evolution and thermomechanical behavior of a heat-resistant nickel aluminide-based alloy, *J. Alloys Comp.*, 2021, vol. 892, art. ID 162247. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162247>
 32. Агеев, М.И., Санин, В.В., Швындина, Н.В., Капланский, Ю.Ю. и др., Кинетика и механизм окисления никелевых сплавов, *Изв. вузов. Порошковая мет. и функцион. покрытия*, 2022, т. 16, № 3, с. 4. <http://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-4-23>
 33. Иванов, В.И., Энергетические параметры процесса электроискровой обработки металлических поверхностей: методика определения параметров (на примере установки «БИГ-1»), *ЭОМ*, 2015, т. 51, № 1, с. 105.
 34. Горелик, С.С., Скаков, Ю.А., Расторгуев, Л.Н., *Рентгенографический и электронно-оптический анализ*. М.: МИСиС, 1994.
 35. Шелехов, Е.В., Свиридова, Т.А., Программы для рентгеновского анализа поликристаллов, *Металловед. И термич. обраб. мет.*, 2000, № 8, с. 16.
 36. Левашов, Е.А., Штанский, Д.В., Кирюханцев-Корнеев, Ф.В., Петржик М.И., и др., Многофункциональные наноструктурные покрытия: получение, структура и обеспечение единства измерений механических и трибологических свойств, *Деформ. разруш. матер.*, 2009, № 11, с. 19.
 37. Гитлевич, А.Е., Михайлов, В.В., Парканский, Н.Я., Ревуцкий, В.М., *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. Кишинев: Штиинца, 1985. 196 с.
 38. Kuptsov, K.A., Sheveyko, A.N., Zamulaeva, E.I. and Shtansky, D.V., Two-layer nanocomposite WC/a-C coatings produced by a combination of pulsed arc evaporation and electro-spark deposition in vacuum, *Mater. Design*, 2019, vol. 167, art. ID 107645.
 39. Дриц, М.Е., Будберг, П.Б., *Свойства элементов: Справочник*. М.: Металлургия, 1985. 672 с.
 40. Муканов, С.К., Кудряшов, А.Е., Петржик, М.И., Модифицирование поверхности титанового сплава ВТ6, полученного аддитивными технологиями, путем реакционной электроискровой обработки, *Физ. хим. обраб. матер.*, 2021, т. 3, с. 30. <https://doi.org/10.30791/0015-3214-2021-3-30-39>
 41. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник*, т. 2. М.: Машиностроение, 1997.
 42. Кондратьев, Д.М., Калмыков, К.Б., Дмитриева, Н.Е., Дунаев, С.Ф., Фазовые равновесия в системе Al–Ni–Zr при 1123 К, *Вестн. Моск. унив. Сер. 2. Химия*, 2012, т. 53, № 6, с. 374.

Summary

To improve the service properties of the CompoNiAl-M5-3 nickel monoaluminide alloy, protective coatings were applied by electrospark deposition using electrodes from the Zr-18%Ni eutectic alloy. Coatings were applied in an argon atmosphere using vibration and rotation type manual processing tools with both direct and reverse polarities connected. It was established that the maximum total weight gain on the cathode of $11.17 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$ was achieved in the case of using a rotary tool with direct polarity connected. The resulting coatings are characterized by 100% continuity with a thickness of 20–25 μm , a hardness of 11.6–14.6 GPa, and an elastic modulus of 162–174 GPa. The use of the electric spark processing contributes to an increase in the hardness of the CompoNiAl-M5-3 alloy by 1.4–1.8 times, wear resistance from 3.3 to 16.2 times, heat resistance at a temperature of 1150 °C for 5 h, and a decrease in the friction coefficient.

Keywords: electrospark deposition, frequency-energy mode, superalloy, nickel monoaluminide, pulse discharge, pulse energy, hardness, wear resistance, heat resistance