

Особенности формирования на хромовой подложке электроискровых покрытий при использовании керамических электродов

ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂ и HfSi₂-MoSi₂-HfB₂

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

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

Поступила в редакцию 02.04.2024

После доработки 30.05.2024

Принята к публикации 03.06.2024

Исследованы особенности массопереноса, структуры и свойств электроискровых покрытий на подложках из низколегированного хромового сплава марки ВХ1-17А при использовании керамических электродов ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂ и HfSi₂-MoSi₂-HfB₂, изготовленных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Покрытия были изучены методами рентгеноструктурного фазового анализа, растровой электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального анализа; также проведены трибологические испытания по схеме «стержень-диск» и наноиндентирование. Кинетику массопереноса и жаростойкость покрытий определяли гравиметрическим методом. Выявлено, что максимальный привес на катоде наблюдается после первой минуты обработки, а в дальнейшем отмечается убыль массы катода. На поверхности хромового сплава ВХ1-17А были сформированы покрытия со 100% сплошностью и толщиной 10–20 мкм. Цирконий-содержащие покрытия характеризуются твердостью 18,2 ГПа и модулем упругости 274 ГПа, а покрытия, полученные с использованием электрода HfSi₂-MoSi₂-HfB₂, твердостью 16,9 ГПа и модулем упругости 332 ГПа. Применение СВС-электродов позволило в 4 раза увеличить твердость поверхностного слоя хромового сплава, в 1,4 раза – износостойкость и в 1,6 раз – жаростойкость при t 1000 °С в течение 30 часов испытаний.

Ключевые слова: электроискровое легирование, керамика, хромовый сплав, покрытие, механические и трибологические свойства, жаростойкость

УДК 621.9.048

<https://doi.org/10.52577/eom.2024.60.3.01>

ВВЕДЕНИЕ

Современной промышленности необходимы новые конструкционные материалы, способные работать в условиях высоких температур, при которых традиционные никелевые сплавы применяться не могут. Поскольку эффективность газотурбинных двигателей увеличивается с ростом температуры газа на входе турбины, существует постоянный спрос на материалы, обладающие высокими жаропрочностью и стойкостью к окислению [1]. К таким перспективным материалам относятся сплавы на основе тугоплавких металлов вольфрама, молибдена, тантала, ниобия, а также хрома [2].

Сплавы на основе хрома [3, 4] по сравнению с широко распространенными никелевыми сплавами обладают более низкой стоимостью, высокой температурой плавления (1870 °С), малой плотностью (7,2 г/см³). Важно отметить, что хром является относительно недорогим металлом [5], а также характеризуется высокими

жаропрочностью, радиационной стойкостью и теплопроводностью [3, 4].

Металлический хром рассматривался в качестве конструкционного материала с конца 1940-х годов [4], но два существенных недостатка тормозят его широкое практическое применение. Хромовые сплавы обладают повышенной хрупкостью при температурах ниже 300–350 °С, особенно в рекристаллизованном состоянии, что определяет их низкую технологическую пластичность и высокую чувствительность к различным дефектам (надрезам, микротрещинам и т.п.). В процессе длительных нагревов при высоких температурах жаропрочные хромовые сплавы склонны к поглощению азота, что отрицательно сказывается на их низкотемпературной пластичности [3].

Для повышения жаростойкости хромовых сплавов эффективно применение защитных покрытий. Защитное покрытие для хромовых сплавов должно обладать следующими

свойствами: стойкостью к окислению, целостностью в условиях эксплуатации, хорошей адгезией, устойчивостью к термическим ударам, сколам и растрескиванию, низкой проницаемостью для азота [1]. Было предложено гальваническое осаждение золота на хром (с последующей термообработкой), так как азот нерастворим в золоте. Температурный диапазон применения покрытия может быть расширен за счет легирования золота палладием, а также осаждения Pd на покрытие из золота. Испытания на модельной газовой турбине продемонстрировали стойкость покрытий к термической усталости при температуре 1100 °С. В работе [3] изучали зависимости структуры и свойств Y-Cr-O ионно-плазменных покрытий на сплаве VX2K (Cr-V-La-Y-Zr-Mn-W) от технологических параметров их нанесения. Покрытия CrO + YO (верхний слой) характеризовались лучшими свойствами. Для защиты сплава Cr-5W-0,1Y от окисления применяли двухслойное покрытие. Барьерный слой был из вольфрама, а наружный – из никелевого сплава состава Ni-20Cr-20W-5Al [6]. Плакирование в газостате позволило защитить образцы от окисления при температуре 1422 К в течение 600 ч, а при температуре 1533 К – не менее 300–400 ч. Сплав Cr-Y-Hf-Th применяли в качестве защитного покрытия для высоко-прочного хромового сплава Cr-Mo-Ta-Y-C [7]. Установлено, что плакированный слой Cr-Y-Hf-Th эффективен в предотвращении охрупчивания подложки азотом при воздействии воздуха в течение 200 ч при температуре 1422 К. По технологии магнетронного распыления на подложки из чистого хрома нанесены покрытия из Hf, а также из аморфного сплава SiHfBCN [5]. Показано, что керамическое покрытие более перспективно для высокотемпературного применения.

Известно, что наиболее устойчивыми к высокотемпературному ($T < 1600$ °С) окислению в условиях агрессивной среды являются покрытия на основе силицидов металлов IV–VI групп (Mo, Ti, V, W, Cr, Zr, Hf, Nb, Ta) Периодической системы, а также SiC [8]. Силициды обладают высокой температурой плавления, относительно низкой плотностью и прочностью при высоких температурах [9]. Защитное действие силицидных покрытий объясняется способностью окисляться при высокой температуре в присутствии кислорода до SiO₂, который образует сплошную стеклообразную газонепроницаемую пленку, способную к самозалечиванию. Защитный слой SiO₂ способен работать до 1800 °С [10]. Одним из недостатков тугоплавких силицидов является склонность к быстрому разрушению в результате межкристал-

литной коррозии при 400–600 °С, известной под названием «чумы» [8, 9]. Дополнительное легирование помогает устранить эти недостатки в той или иной мере. Поэтому силицидные жаростойкие покрытия являются преимущественно многокомпонентными.

Потенциальными высокотемпературными материалами для создания защитных покрытий являются тугоплавкие соединения циркония, гафния и молибдена.

Дисилицид циркония ZrSi₂ обладает температурой плавления 1620 °С (1893 К), плотностью 4,88 г/см³, электропроводностью $2,5 \times 10^6$ См/м, теплопроводностью 97,2 Вт/м×К [11]. ZrSi₂ сочетает высокий модуль Юнга (~ 200 ГПа) и высокий предел текучести при сжатии при высоких температурах (~ 200 МПа при 1100 °С) [9]. Дисилицид гафния (HfSi₂) характеризуется высокой температурой плавления (1973 К), плотностью (7,71 г/см³) и высокой стойкостью к окислению [12], микротвердостью 930 кг/мм² (при нагрузке 50 г) [13]. Дисилицид молибдена MoSi₂ обладает наибольшей жаростойкостью среди силицидов [8]. Термостойкость и теплозащитные свойства MoSi₂ связаны с его высокой температурой плавления (2030 °С) [14].

Ультравысокотемпературная керамика (UHTCs – Ultra-high temperature ceramic) на основе диборида циркония и гафния является перспективным классом конструкционных материалов. Высокая температура плавления ZrB₂ и HfB₂ (> 3000 °С) в совокупности с их фазовой стабильностью, высокой твердостью, способностью в ходе эксплуатации при экстремальных температурах образовывать барьерные оксидные покрытия делает их потенциальным кандидатом для длительной работы при температурах выше 1800 °С [15]. Тугоплавкие бориды ZrB₂/HfB₂ обладают наибольшей в ряду боридов переходных элементов стойкостью к окислению. Диборид циркония ZrB₂ характеризуется плотностью 6,1 г/см³, высокой теплопроводностью 64,5 Вт/(м·К) (1300 К), коэффициентом теплового расширения $6,5 \times 10^{-6}$ /К (1300–2000 К) [16], высокими твердостью (23 ГПа), модулем упругости (490 ГПа) [17], отличной устойчивостью к абляции [18]. Диборид гафния HfB₂ характеризуется плотностью 11,20 г/см³ [16], высокими температурой плавления (~ 3380 °С), теплопроводностью (104 Вт/м×К) и электропроводностью ($9,1 \times 10^6$ См/м), а также коэффициентом теплового расширения ($6,3 \times 10^{-6}$ К⁻¹). По данным [19], HfB₂ обладает твердостью 28 ГПа и модулем упругости 480 ГПа.

Сильное окисление диборидов ZrB₂ и HfB₂ уже при температурах выше 1000 °С ограни-

чивает их применение в чистом виде в качестве материалов для деталей и узлов, эксплуатация которых происходит в экстремальных условиях. В связи с этим ZrB_2 и HfB_2 легируют, как правило, кремнийсодержащими фазами. Для повышения жаростойкости и прочности в состав боридной керамики вводят силициды $ZrSi_2$, $HfSi_2$ или $MoSi_2$, при окислении которых образуются термостойкие оксидные пленки. В процессе окисления $MoSi_2$ на поверхности формируется защитный слой SiO_2 , способный работать вплоть до $1800^\circ C$, а при окислении $ZrSi_2/HfSi_2$ – стекловидные фазы $ZrSiO_4/HfSiO_4-SiO_2$, препятствующие диффузии кислорода в объем керамики, благодаря своим барьерным свойствам. Наличие бора в составе керамики приводит к образованию в процессе окисления боросиликатного стекла $SiO_2-B_2O_3$, которое обладает эффектом самозалечивания дефектов, неизбежно образующихся при эксплуатации [20–22]. Также ограничивает применение диборидов переходных металлов в защитных целях их хрупкость [23]. Легирование диборида ZrB_2/HfB_2 силицидами оказывает позитивное влияние на спекаемость боридной керамики в процессе консолидации, что повышает ее прочность [24], снижает температуру спекания [25], увеличивает стойкость к окислению [26].

Эффективность применения гетерофазных керамических покрытий для защиты материалов от высокотемпературного окисления установлена во многих работах: $MoSi_2-MoB-HfB_2$ [27], $ZrB_2-SiC-TaSi_2-Si$ [28], $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2-ZrC$ [29], $HfSi_2-HfB_2-SiC$ [30], $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ [31], $ZrB_2-ZrSi_2-LaB_6$ [32].

Для нанесения защитных покрытий перспективны методы обработки материалов, основанные на использовании концентрированных потоков энергии. К таким методам осаждения покрытий относится электроискровое легирование (ЭИЛ) [33–36]. Несмотря на очевидные достоинства метода, такие как: высокая адгезия, простота реализации, отсутствие интенсивного нагрева обрабатываемых материалов, покрытия содержат дефекты (поры, микротрещины), а также имеют высокую шероховатость, ограничивающие практическое применение. Тем не менее, высокая экологичность процесса, его низкая энергоемкость, универсальность позволяют технологии быть эффективной во многих отраслях промышленности, а использование новых составов электродных материалов и современного оборудования расширяет области ее практического применения.

Данная работа посвящена изучению процесса массопереноса, состава, структуры,

механических и трибологических свойств, а также жаростойкости ЭИЛ-покрытий, полученных на подложках из низколегированного хромового сплава марки ВХ1-17А при использовании электродов $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ и $HfSi_2-MoSi_2-HfB_2$.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Расходуемые керамические электроды $MeSiB$ ($Me: Zr, Hf, Mo$) были получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и последующего горячего прессования (ГП) порошковых продуктов синтеза составов $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ (масс. %: 58,8 Zr; 27,9 Si; 11,1 Mo; 2,1 B) и $HfSi_2-MoSi_2-HfB_2$ (масс. %: 73,8 Hf; 17,9 Si; 7,0 Mo; 1,3 B). Для приготовления реакционных смесей использовались порошки циркония марки ПЦрК-1, гафния марки ГФМ-1, молибдена марки ПМ 99,95, черного бора марки Б-99А и кремния, полученного разломом монокристаллов пластин марки КЭФ100.

Реакционную смесь на основе Zr готовили в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ) в изопропанол в течение 8 ч при соотношении масс смеси и размольных тел 1:6, а смесь на основе Hf – в планетарной центробежной мельнице «Активатор-2S» в течение 5 мин при скорости вращения 700 об/мин и соотношении масс смеси и размольных тел 1:15. СВС проводили в Ag (99,997%) при давлении 0,15 МПа. Продукты синтеза в виде пористых спеков размалывали в ШВМ МВФ-1-МС (Россия) с использованием барабана и размольных тел из твердого сплава ВК6. Полученные порошки консолидировали методом ГП на установке DSP-515 SA Dr. Fritsch в вакууме (0,01 Па) при $T = 1200-1300^\circ C$, давлении 30–35 МПа в течение 10 мин. Электроды для ЭИЛ представляли собой прямоугольные стержни размером $4 \times 4 \times 50$ мм.

Состав Zr-содержащего электрода включал дисилициды циркония $ZrSi_2$ (49%) и молибдена $MoSi_2$ (18%), диборид циркония ZrB_2 (12%), диоксид циркония ZrO_2 (11%), силицид циркония $ZrSi$ (7%), а также следы борида циркония ZrB (3%). Электрод на основе Hf состоял из силицидов гафния $HfSi_2$ (43%), $HfSi$ (17%) и молибдена $MoSi_2$ (14%), боридов гафния HfB_2 (12%), HfB (7%), а также оксидов гафния HfO_2 (7%).

Измерение теплоемкости материалов электродов проводили на приборе DSC 404 C Pegasus (NETZSCH, Германия) методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Исследование температуропроводности выполняли методом лазерной вспышки на приборе

NETZSCH LFA 457 MicroFlash (Германия). Плотности образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде на весах Sartorius ME235P, оборудованных специальной оснасткой.

Теплопроводность (λ) определяли по формуле:

$$\lambda = \rho \times \alpha \times C_p, \text{ [Вт/(м·К)]} \quad (1)$$

где ρ – плотность, г/см³; α – температуропроводность, мм²/с; C_p – теплоемкость Дж/(г·К).

Удельное сопротивление определяли двухзондовым методом при пропускании тока 4 А через образец с размерами около 4×4×50 мм.

Для определения характера взаимодействия между расходуемым электродом и подложкой рассчитывали критерий Палатника (τ_a/τ_k) [37]. Данное соотношение, в котором использованы физические константы материалов катода и анода, описывает процессы переноса и определяет преобладающее направление массопереноса:

$$\frac{\tau_a}{\tau_k} \cong \frac{C_a \rho_a \lambda_a (T_a - T_0)^2}{C_k \rho_k \lambda_k (T_k - T_0)^2}, \quad (2)$$

где τ_a , τ_k – характерные времена образования очагов плавления и интенсивного испарения на аноде и катоде; C_a , C_k – теплоемкость, Дж/(кг·К); ρ_a , ρ_k – плотность, кг/м³; λ_a , λ_k – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К); T_a , T_k – температура кипения материалов анода и катода, К; T_0 – начальная температура электродов, К.

Покрyтия осаждались на подложки из хромового сплава ВХ-17А размерами 10×10×5 мм и \varnothing 17×5 мм. ЭИЛ-обработку проводили в среде аргона на установке Alier-303 Metal (Россия–Молдова) при использовании рабочего инструмента вибрационного типа. Частота вибрации электрода составляла 600 Гц. Режим обработки: энергия единичного импульсного разряда 0,048 Дж, сила тока разряда 120 А, частота импульсов 3200 Гц и длительность импульсов 20 мкс. После обработки электрод и подложку выдерживали в ванне с аргоном до полного их охлаждения.

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 [38]:

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

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 выполняли 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 и ×200 соответственно.

Съемка рентгенограмм проводилась на дифрактометре D2 PHASER (Bruker AXS GmbH, Германия) с использованием Cu-K α излучения в диапазоне углов 2θ от 10° до 120°, шагом 0,02° и экспозицией 0,6 с. Полученные рентгенограммы были проанализированы с использованием базы данных JCPDS. Методики качественного и количественного фазового анализа приведены в работе [39]. Микроструктуры образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью микроскопа S-3400N (Hitachi, Япония), оснащенного приставкой для проведения микрорентгеноспектрального анализа (MPCA) марки NORAN X-ray System 7 компании Thermo Electron Corporation (США).

Механические свойства, включая твердость (H) и модуль упругости (E), определяли на поперечных шлифах методом измерительного индентирования в Испытательной лаборатории функциональных поверхностей 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) [40], используя значение коэффициента Пуассона 0,3. Условия измерений были следующими: максимальная нагрузка 20 мН, погрешность вертикального позиционирования индентора 0,3 нм; время выдержки 5 с.

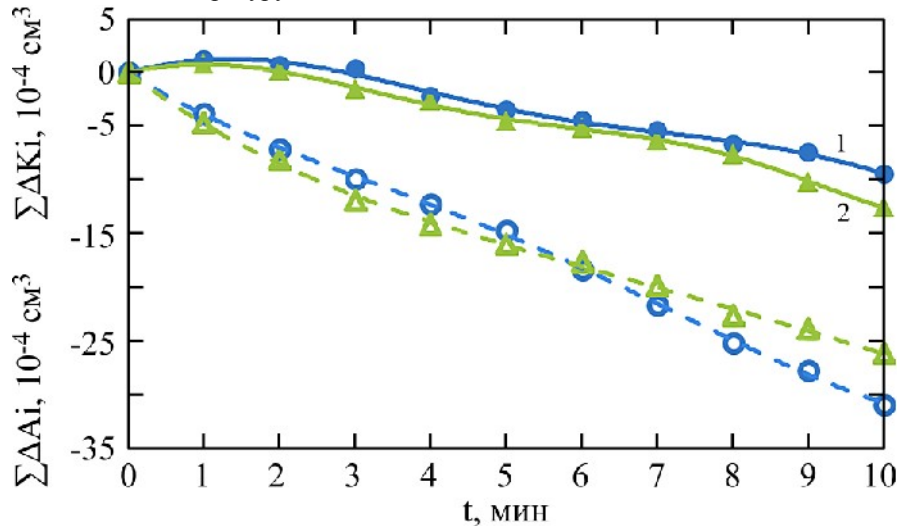
Исследование трибологических свойств образцов проводили на автоматизированной машине трения Tribometer (CSM Instruments) по схеме «стержень–пластина» при возвратно-поступательном движении. В качестве контртела использовали шарик диаметром 3 мм из Al₂O₃. Условия испытаний: длина дорожки 4 мм,

Таблица 1. Физические характеристики материалов анода (электрода) и катода (подложки)

Параметр	Электрод		Подложка
	ZrSi ₂ -MoSi ₂ -ZrB ₂	HfSi ₂ -MoSi ₂ -HfB ₂	Cr
λ , Вт/(м·К)	26,53*	22,70*	88,6
C_p , Дж/(Кг·К)	491*	300*	474
$T_{кип}$, К**	4603	5498	2945
ρ , кг/м ³	5420*	8590*	7160
τ_a/τ_k	0,92	1,11	

* – Экспериментальные данные.

** – В расчетах использовали температуру кипения соответственно Zr и Hf.

**Рис. 1.** Зависимость суммарной эрозии анода $\Sigma\Delta A_i$ (пунктирная линия) и суммарного привеса катода $\Sigma\Delta K_i$ (сплошная линия) от времени ЭИЛ. Electroды: 1 – ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂; 2 – HfSi₂-MoSi₂-HfB₂.

прикладываемая нагрузка 1 Н, максимальная скорость 5 см/с, количество циклов 5000. Перед экспериментом образцы подвергали ультразвуковой очистке в изопропиловом спирте на установке УЗУ-0,25 (Россия). Исследование топографии поверхности образцов и дорожек износа проводили на оптическом профилометре WYKO NT 1100 (VEECO, США).

Жаростойкость покрытий оценивалась по толщине окисленного слоя. Покрытия отжигали на воздухе в электропечи СШОЛ 1.1,6/12-М3 при температуре 1000°C. Длительность отжига образцов составляла 30 ч. Привес образцов определялся на аналитических весах фирмы KERN-770 с точностью 10⁻⁵ г. Весовой показатель окисления – изменение веса образца в результате окисления, отнесенное к единице поверхности [41], определялся по формуле:

$$K_{вес} = \frac{m_0 - m_1}{S_0}, [\text{г/м}^2] \quad (4)$$

где m_0 – начальный вес образца, г; m_1 – вес образца с продуктами окисления, г; S_0 – площадь поверхности образца, м².

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По величине критерия Палатника различаются три вида взаимодействия катода и анода при электрической эрозии:

- $\tau_a/\tau_k \ll 1$ – образуется покрытие на твердой поверхности катода;
- $\tau_a/\tau_k \sim 1$ – возможно формирование покрытия в виде сплава анода и катода;
- $\tau_a/\tau_k \gg 1$ – происходит эрозия подложки, и образование покрытий маловероятно.

Физические характеристики материалов анода и катода приведены в табл. 1.

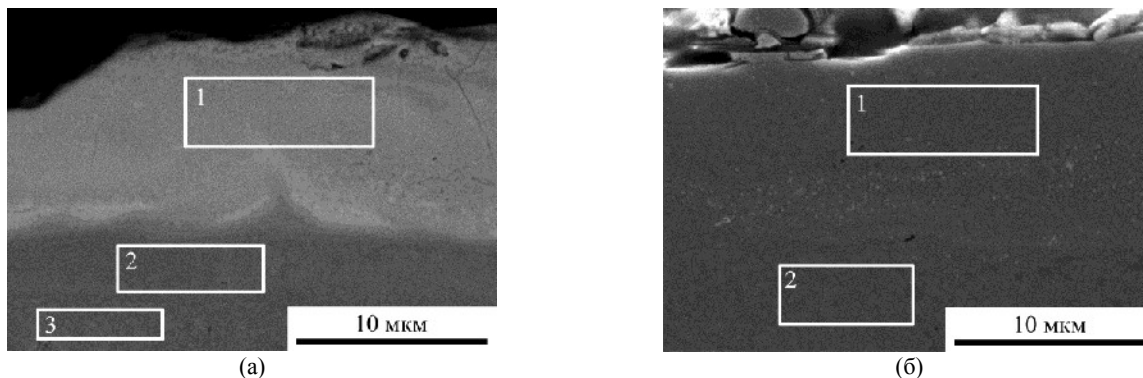
Для каждого из электродов отношение $\tau_a/\tau_k \sim 1$, что означает возможность формирования покрытий в виде сплава анода и катода (подложки), который должен обеспечить их высокую адгезию.

На рис. 1 представлены зависимости суммарной эрозии анода $\Sigma\Delta A_i$ и суммарного привеса катода $\Sigma\Delta K_i$ от времени электроискровой обработки, проводимой на режиме $E = 0,05$ Дж ($I = 120$ А, $f = 3200$ Гц, $\tau = 20$ мкс).

Применение высокочастотного легирования способствует формированию покрытий с повышенной толщиной, сплошностью и меньшей шероховатостью, а также увеличивает коэффициент переноса материалов [42]. Это коррелирует с результатами работ [43, 44], где высокочастотный режим также приводил к росту скорости осаждения покрытий на титановом сплаве при использовании электродов СТИМ-2/40НЖ (TiC-ХН70Ю) и СТИМ-40НА (TiC-NiAl).

Таблица 2. Свойства подложки и ЭИЛ-покрытий

№	Образец	R_a , мкм	Толщина, мкм	Твердость, ГПа	Модуль упругости, ГПа
1	Подложка	0,38	–	3,5	226
2	Покрытие из электрода $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$	2,09	20	18,2	274
3	Покрытие из электрода $HfSi_2-MoSi_2-HfB_2$	4,12	10	16,9	332

Рис. 2. РЭМ-изображение шлифа покрытий из электродов $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ (а) и $HfSi_2-MoSi_2-HfB_2$ (б) с указанными областями МРСА.Таблица 3. Элементный состав областей шлифа покрытия из электродов $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ и $HfSi_2-MoSi_2-HfB_2$

Область	Концентрация, ат. %					
	B-K	Si-K	V-K	Cr-K	Zr-L/ Hf-L	Mo-L
Покрытие из электрода $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ (рис. 2а)						
1	3,6	42,2		29,6	20,1	4,5
2		21,3	1,1	74,9	2,0	0,7
3 (подложка)			1,4	98,6		
Покрытие из электрода $HfSi_2-MoSi_2-HfB_2$ (рис. 2б)						
1	5,2	41,6		40,7	9,3	3,2
2 (подложка)			1,5	98,5		

Установлено, что характер кинетических зависимостей массопереноса исследуемых электродов идентичен. В обоих случаях значения $\sum \Delta A_i$ плавно увеличиваются в процессе обработки. После 10 мин у Zr-содержащего электрода величина $\sum \Delta A_i$ составляет $(-30,9) \times 10^{-4} \text{ см}^3$, а у Hf-содержащего – $(-26,2) \times 10^{-4} \text{ см}^3$.

Зависимости $\sum \Delta K_i$ от времени несколько отличаются, на зависимостях наблюдаются экстремумы. После 2 мин обработки у электрода $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ и после 1 мин у $HfSi_2-MoSi_2-HfB_2$ происходит убыль массы катода. Максимальная величина $\sum \Delta K_i = 1$ для Zr-содержащего электрода $1,25 \times 10^{-4} \text{ см}^3$.

Коэффициент переноса (отношение $K_n = \Delta K_i / \Delta A_i$ [38]) составляет 33,3% для электрода $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$, а для Hf-содержащего – 17,1%. Относительно низкие значения K_n , по-видимому, связаны с применением тугоплавких пар электродов (анода и катода). Величина K_n у Hf-содержащего электрода меньше, поскольку он более тугоплавкий. Ранее подобная закономерность была установлена в [37].

Шероховатость покрытия из электрода $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ (параметр R_a) составляет 2,09 мкм (табл. 2). Применение более тугоплавкого Hf-содержащего электрода способствует формированию слоев с более высокой шероховатостью – 4,12 мкм.

В результате ЭИЛ на поверхности формируются покрытия со 100% сплошностью и толщиной до 20 мкм (табл. 2). Покрытия, нанесенные электродом $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$, характеризуются твердостью 18,2 ГПа и модулем упругости 274 ГПа, а покрытия из электрода $HfSi_2-MoSi_2-HfB_2$ – твердостью 16,9 ГПа и модулем упругости 332 ГПа. ЭИЛ-обработка Zr-содержащим электродом способствует увеличению твердости хромового сплава в 5,2 раза, а Hf-содержащим – в 4,8 раза.

РЭМ-изображения поперечных шлифов исследуемых покрытий с выделенными областями МРСА приведены на рис. 2а,б. Трещин между покрытием и подложкой не выявлено.

С помощью МРСА изучен состав областей в Zr-содержащем покрытии (рис. 2а, табл. 3). В области 1, соответствующей поверхностному

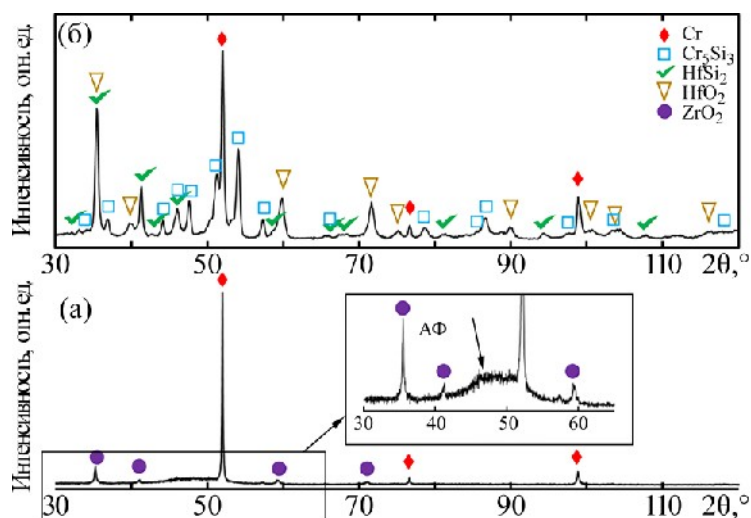


Рис. 3. Рентгенограммы ЭИЛ-покрытий $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 (а) и $HfSi_2$ - $MoSi_2$ - HfB_2 (б).

Таблица 4. Трибологические характеристики исследованных образцов

Образец	Приведенный износ W , 10^{-4} $мм^3/(Н \cdot м)$	Коэффициент трения		
		Начальный	Средний	Конечный
Подложка	7,54	0,04	0,39	0,37
Покрытие из электрода $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2	5,17	0,07	0,37	0,32
Покрытие из электрода $HfSi_2$ - $MoSi_2$ - HfB_2	5,32	0,11	0,41	0,36

слою, установлено наличие Si (42,2 ат. %), Cr (29,6 ат.%), Zr (20,1 ат.%), а также Mo (4,5 ат. %) и В (3,6 ат. %). В покрытии выявлено наличие диффузионной зоны толщиной 5–7 мкм (область 2), расположенной на границе «покрытие–подложка». В составе данной области наблюдаются преимущественно Cr (74,9 ат. %) и Si (21,3 ат. %). Также присутствуют Zr (2,0 ат. %), V (1,1 ат. %), Mo (0,7 ат. %). В подложке (область 3) обнаружены Cr (98,6 ат. %) и V (1,4 ат. %).

В Hf-содержащем покрытии в области 1 (рис. 2б) наблюдаются Si (41,6 ат. %), Cr (40,7 ат. %), Hf (9,3 ат. %), а также Mo (3,2 ат. %) и В (5,2 ат. %) (табл. 3). В области 2, соответствующей подложке, присутствуют Cr (98,5 ат. %) и V (1,5 ат. %). Диффузионной зоны в Hf-содержащем покрытии не выявлено.

Наличие Cr, элемента материала подложки, в поверхностном слое, может свидетельствовать о микрометаллургическом переплаве продуктов эрозии с материалом подложки, что говорит о высокой адгезии сформированного покрытия.

Рентгенограммы покрытий представлены на рис. 3. Выявлено, что в Zr-содержащем покрытии наблюдаются Cr (материал подложки), ZrO_2 , а также аморфная фаза. Наличие в составе покрытия аморфной фазы можно объяснить присутствием аморфизирующих элементов (Zr, В, Si) в сформированном покрытии.

Ранее аморфные фазы были получены в электроискровых покрытиях при обработке никелевых сплавов CompoNiAl-M5-3 и АЖК электродами Zr и Zr-Ni соответственно [45, 46].

В Hf-содержащем покрытии обнаружены Cr (материал подложки), силициды хрома Cr_5Si_3 и гафния $HfSi_2$, а также оксид гафния HfO_2 . Образование Cr_5Si_3 свидетельствует о взаимодействии элементов подложки (Cr) и электрода (Si) в процессе ЭИЛ. Образование данной тугоплавкой фазы (температура плавления 1680 °С [47]) должно способствовать повышению жаростойкости сформированного покрытия.

Результаты трибологических испытаний подложки и исследуемых покрытий представлены в табл. 4. Применение ЭИЛ способствует уменьшению величины приведенного износа (повышению износостойкости) и росту величины коэффициента трения.

РЭМ-изображения дорожек износа подложки и покрытий из электродов $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 и $HfSi_2$ - $MoSi_2$ - HfB_2 приведены на рис. 4. Видно, что подложка из хромового сплава ВХ1-17А характеризуется максимальной шириной дорожки износа (~ 530 мкм). У покрытий ширина дорожек меньше и составляет для покрытия из электрода $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 ~ 324 мкм, а из электрода $HfSi_2$ - $MoSi_2$ - HfB_2 – ~ 360 мкм. В области дорожек износа всех образцов можно увидеть

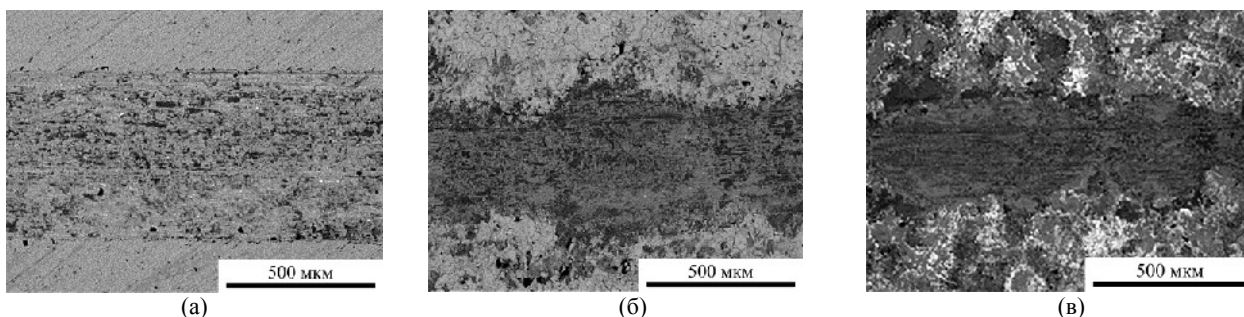


Рис. 4. РЭМ-изображения дорожек износа для непокрытой подложки (а), покрытий из электродов $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ (б) и $HfSi_2-MoSi_2-HfB_2$ (в).

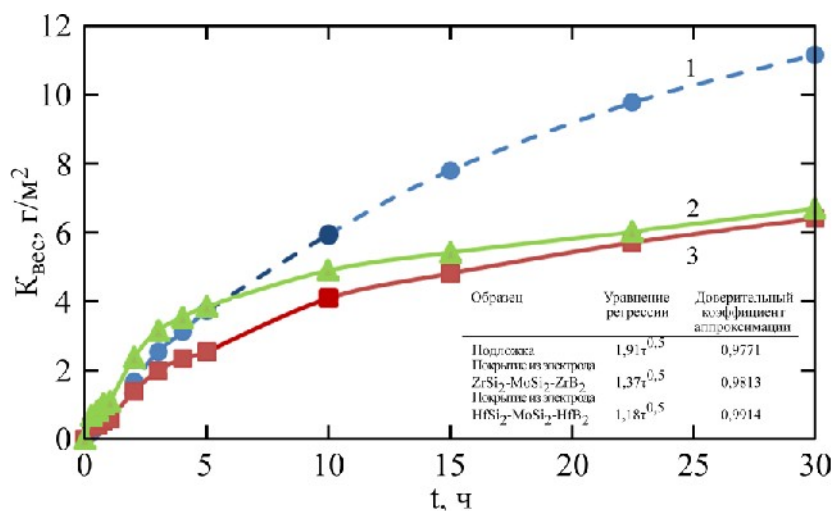


Рис. 5. Зависимость весового показателя окисления подложки из сплава ВХ-17А (штриховая линия) и покрытий (сплошные кривые) от времени; 1 – подложка; 2 – покрытие из электрода $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$; 3 – покрытие из электрода $HfSi_2-MoSi_2-HfB_2$.

продольные царапины, образованные при их истирании продуктами износа. Это может свидетельствовать об абразивном механизме износа. Также наличие оксидных частичек темного цвета, вероятно, говорит об окислении образцов в процессе трения.

Зависимости весового показателя окисления подложки и покрытий от времени представлены на рис. 5.

Самое высокое значение весового показателя окисления $11,1 \text{ г/м}^2$ выявлено у неупрочненного сплава ВХ1-17А. У покрытия, нанесенного электродом $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$, $K_{вес}$ составлял $6,7 \text{ г/м}^2$, а электродом $HfSi_2-MoSi_2-HfB_2$ – $6,4 \text{ г/м}^2$. После осаждения покрытий величина $K_{вес}$ хромового сплава снижается в 1,6–1,7 раза. Окисление протекает по параболическому закону, а рост оксидного слоя лимитируется диффузией через него кислорода.

Полученные данные совпадают с результатами работы [48], в которой установлено, что окисление малолегированных сплавов хрома В2К и ВХ1-17А в диапазоне температур 1273–1673 К осуществляется по закону, близкому к параболическому.

Более высокую жаростойкость Hf-содержащего покрытия можно объяснить тем,

что стойкость к окислению у HfB_2 примерно в 2–3 раза выше, чем у ZrB_2 , а температуры плавления HfB_2 и HfO_2 примерно на $130 \text{ }^\circ\text{C}$ выше, чем у ZrB_2 и ZrO_2 [15].

Распределение элементов в подложке и в покрытиях из электродов $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ и $HfSi_2-MoSi_2-HfB_2$ после высокотемпературного воздействия приведено на рис. 6.

Выявлено, что толщина оксидного слоя составила примерно 6–8 мкм для сплава ВХ-17А и 1–2 мкм для покрытий.

Результаты РФА окисленных поверхностных слоев подложки и покрытий представлены в виде гистограмм (рис. 7). Данные фазового анализа приведены без учета материала подложки (Cr), так как толщина окисленных слоев меньше глубины проникновения рентгеновских лучей. После 30 ч отжига в сплаве ВХ-17А наблюдаются оксиды хрома Cr_2O_3 (90%) и Cr_5O_{12} (10%). В покрытии $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ после 5 ч высокотемпературного воздействия обнаружены: оксид хрома Cr_2O_3 (32%), оксид циркония ZrO_2 (37%), силицид хрома Cr_3Si (14%), ортосиликат циркония $ZrSiO_4$ (12%), а также следы диоксида кремния SiO_2 (5%). С увеличением продолжительности отжига до 30 ч в покрытии увеличиваются концентрации оксидов хрома

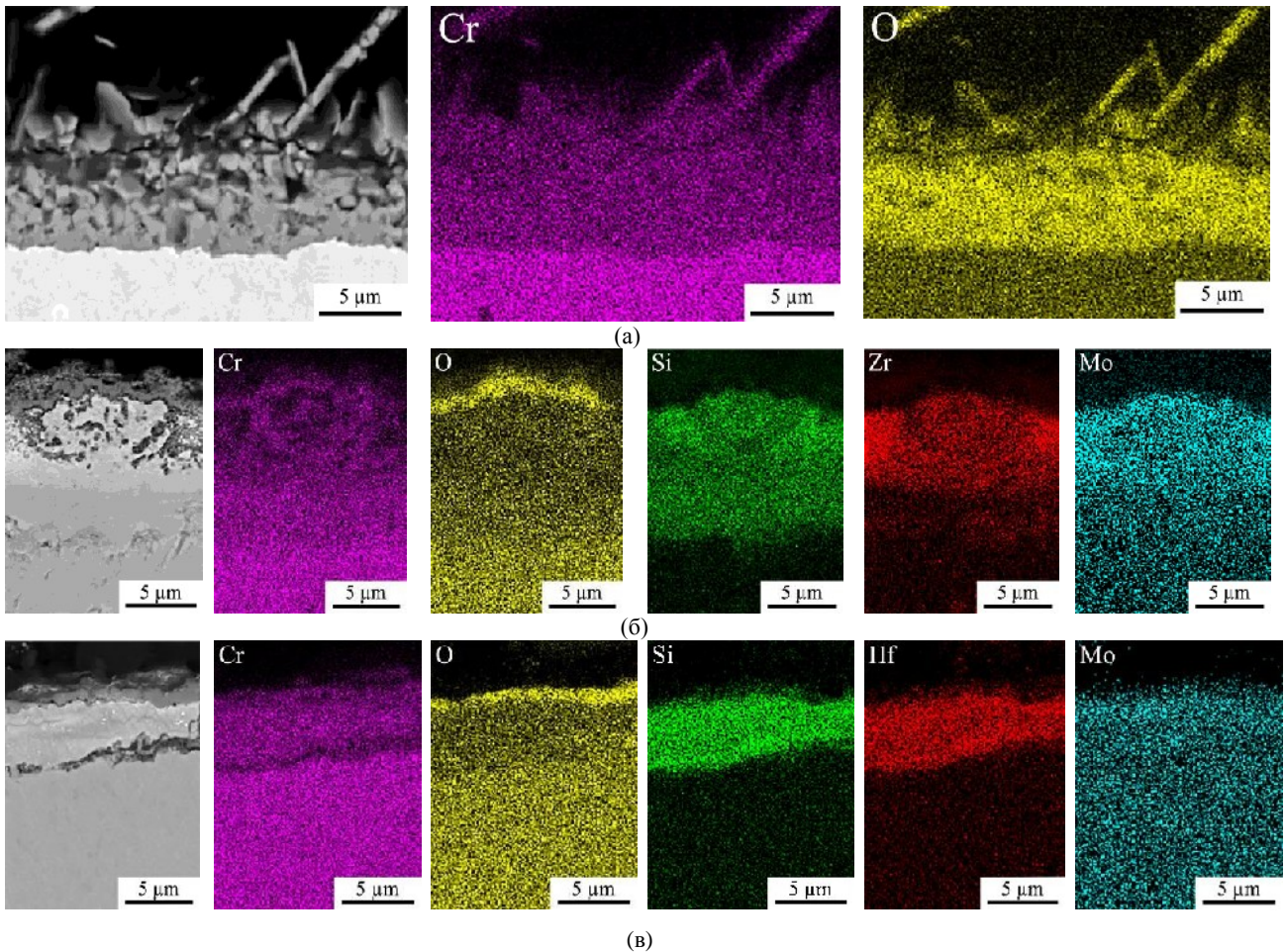


Рис. 6. Карты распределения элементов в подложке из сплава BX-17A (а) и в покрытиях из электродов $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ (б) и $HfSi_2-MoSi_2-HfB_2$ (в) после отжига. $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 30\text{ ч}$.

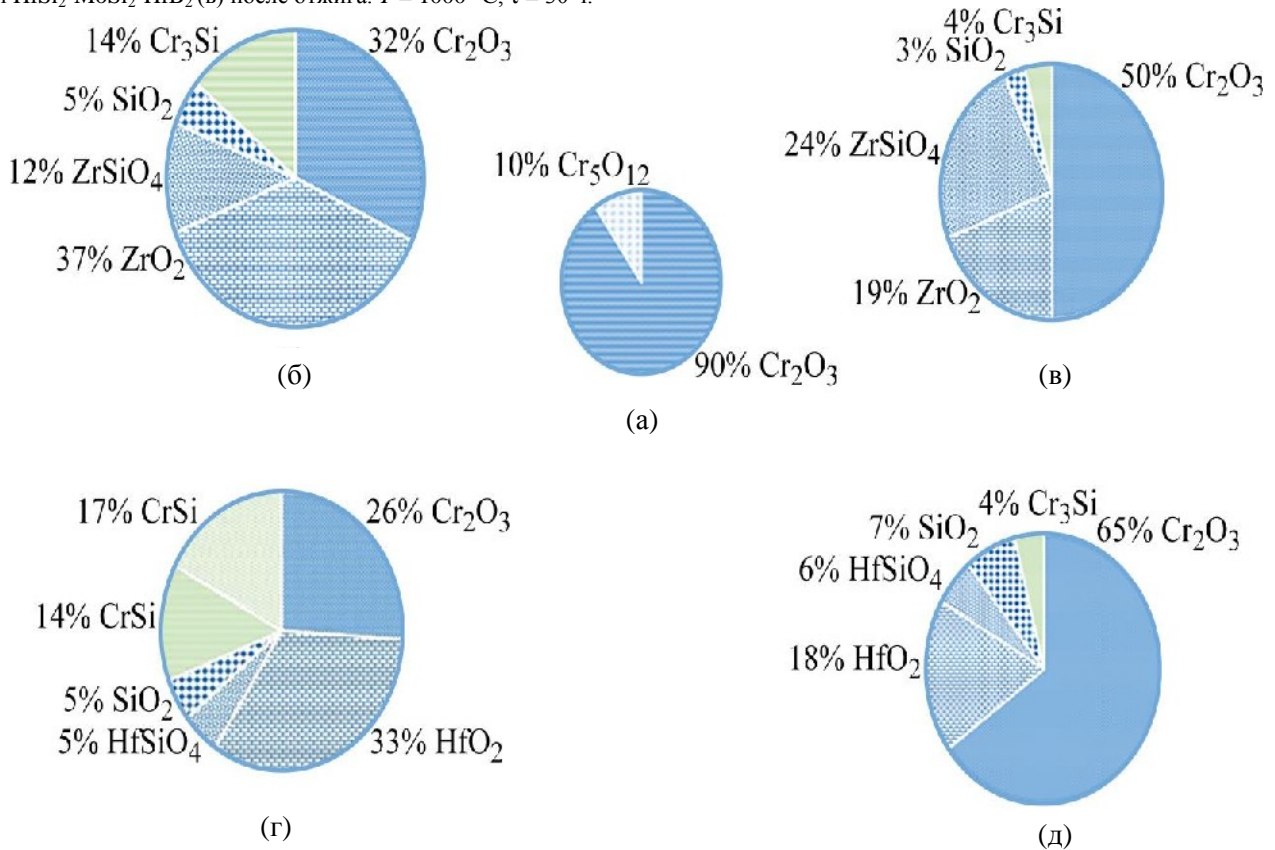


Рис. 7. Фазовый состав материала подложки (а) и покрытий после отжига из электрода $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ в течение 5 ч (б) и 30 ч (в) и из электрода $HfSi_2-MoSi_2-HfB_2$ в течение 5 ч (г) и 30 ч (д). $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Cr₂O₃ до 50%, кремния SiO₂ до 3%, а также ортосиликата циркония до 24%. Содержание циркония ZrO₂ составляет 19%, силицида трихрома Cr₃Si – 4%. Образование стекловидных фаз ZrSiO₄/HfSiO₄ является позитивным моментом, так как они препятствуют диффузии кислорода в объем покрытия.

В покрытии HfSi₂-MoSi₂-HfB₂ после 5 ч окисления обнаружены силициды хрома CrSi (17%) и Cr₃Si (14%), диоксид гафния HfO₂ (33%), оксид хрома Cr₂O₃ (26%), а также следы диоксида кремния SiO₂ (5%) и ортосиликата гафния HfSiO₄ (5%). После 30 ч отжига в покрытии наблюдаются оксидные фазы Cr₂O₃ (65%), HfO₂ (18%), SiO₂ (7%), HfSiO₄ (6%), а концентрация Cr₃Si снизилась до 4%.

Таким образом, в результате ЭИЛ хромового сплава электродами ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂ и HfSi₂-MoSi₂-HfB₂ на подложках формируются жаростойкие покрытия. Для обеспечения высокой стойкости к высокотемпературному окислению в дальнейшем будет использовано автоматизированное электроискровое оборудование, позволяющее получать качественные покрытия, а также комбинированная технология, сочетающая электроискровое и ионно-плазменное осаждение [49, 50].

ВЫВОДЫ

1. С помощью критерия Палатника при соотношении $\tau_a/\tau_k \sim 1$ сделано предположение о характере взаимодействия в дуге импульсного разряда между электродом–анодом (ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂, HfSi₂-MoSi₂-HfB₂) и подложкой–катодом из хромового сплава VX-17A. Формирование покрытий происходит в виде сплава анода и катода.

2. Максимальный привес на подложке наблюдается только на 1-й минуте электроискровой обработки. При длительной обработке происходит убыль массы подложки, и коэффициент переноса близок к 33% для электрода ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂ и 17% – для HfSi₂-MoSi₂-HfB₂.

3. Сформированные покрытия характеризуются 100% сплошностью и толщиной 10–20 мкм. Zr-содержащее покрытие имеет твердость 18,2 ГПа при модуле упругости 274 ГПа, а Hf-содержащие – твердость 16,9 ГПа и модуль упругости 332 ГПа.

4. В Zr-содержащем покрытии присутствуют аморфная фаза, а также ZrO₂ и Cr, а в Hf-содержащем – Cr₃Si₃, HfSi₂, HfO₂ и Cr.

5. Применение СВС-электродов позволило в 4 раза увеличить твердость поверхностного слоя хромового сплава, в 1,5 раза – износостойкость и в 1,6 раз – жаростойкость при $t = 1000$ °С в течение $\tau = 30$ часов испытаний.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда 23–49–00141, <http://rscf.ru/project/23-49-00141/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brandes, E.A., Gold coatings to protect chromium alloys, *Gold Bull.*, 1975, vol. 8, p. 41.
2. Оспенникова, О.Г., Подъячев, В.Н., Столянков, Ю.В., Тугоплавкие сплавы для новой техники. *Труды ВИАМ*, 2016, № 10, с. 56. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-10-5-5>
3. Гончаров, В.С., Васильев, Е.В., Гончаров, М.В., Влияние технологических параметров нанесения иттрий содержащих покрытий на их структуру и свойства, *Физика металлов и металловедение*, 2014, т. 115, № 2, с. 179. <https://doi.org/10.7868/S0015323014020090>
4. Gu, Y.F., Harada, H. and Ro, Y., Chromium and chromium-based alloys: Problems and possibilities for high-temperature service, *J. Miner. Met. Mater. Soc. (TMS)*, 2004, vol. 56, no. 9, p. 28. <https://doi.org/10.1007/s11837-004-0197-0>
5. Ulrich, A.S., Kaiser, T., Ionescu, E., Riedel, R., et al., Reactive element effect applied by alloying and SiHfBCN coating on the oxidation of pure chromium, *Oxid. Metals*, 2019, vol. 92, p. 281. <https://doi.org/10.1007/s11085-019-09926-w>
6. Williams, D.N., Ernst, R.H., English, J.J. and Bartlett, E.S., Oxidation protection of a chromium alloy by nickel-alloy claddings, *J. Less Common Met.*, 1971, vol. 24, no. 1, p. 41. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(71\)90165-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(71)90165-2)
7. Collins, J.F., *Protective Claddings for High Strength Chromium Alloys*. Final report. NASA-CR-120833, 1971. <https://core.ac.uk/reader/80647911>
8. Елизарова, Ю.А., Захаров, А.И., Высокотемпературные защитные покрытия функционального назначения, *Новые огнеупоры*, 2020, № 10, с. 52-60. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2020-10-52-60>
9. Perez, P., Oxidation behavior of Al-alloyed ZrSi₂, *Oxid. Metals*, 2001, vol. 56, no. 1/2, p. 163.
10. Астапов, А.Н., Погожев, Ю.С. Лемешева, М.В., Рупасов, С.И., и др., Магнийтермический синтез и консолидация многокомпонентной порошковой керамики в системе Zr-Si-Mo-B, *Изв. ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*, 2019, № 1, с. 30. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-30-41>
11. Jia, Y., Mehta, S.T., Li, R., Chowdhury M.A., et al., Additive manufacturing of ZrB₂-ZrSi₂ ultra-high temperature ceramic composites using an electron

- beam melting process, *Ceram. Int.*, 2021, vol. 47, p. 2397. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.082>
12. Wang, Z., Wang, Y., Wang S., Zou Y., et al., Enhanced high-temperature oxidation resistance of HfSi₂-modified silicon based multilayer ceramic coating on Nb alloy prepared by a novel strategy, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2023, т. 43, № 11, p. 4717. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.03.051>
 13. Шека, И.А., Карлышева, К.Ф., *Химия гафния*. Киев: Наукова думка, 1975. 456 с.
 14. Sun, J., Li, T. and Zhang, G.P., Effect of thermodynamically metastable components on mechanical and oxidation properties of the thermal-sprayed MoSi₂ based composite coating, *Corros. Sci.*, 2019, vol. 155, p. 146. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.04.041>
 15. Соколов, П.С., Аракчеев, А.В., Михальчик, И.Л., Плясункова, Л.А., и др., Сверхвысокотемпературная керамика на основе HfB₂ – 30 % SiC: получение и основные свойства, *Новые огнеупоры*, 2017, № 5, с. 48. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2017-5-48-55>
 16. Симоненко, Е.П., Симоненко, Н.П., Севастьянов, В.Г., Кузнецов Н.Т., *Ультравысокотемпературные керамические материалы: современные проблемы и тенденции*. М.: ИП Коняхин А.В., 2020. 324 с.
 17. Rodríguez-Sánchez, J., Sánchez-González, E., Guiberteau, F. and Ortiz, A.L., Contact-mechanical properties at intermediate temperatures of ZrB₂ ultra-high-temperature ceramics pressureless sintered with Mo, Ta, or Zr disilicides, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2015, vol. 35, p. 3179. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.04.023>
 18. Liu, Y., Sha, J., Su, C., Dai, J., et al., Phase composition, densification behavior and high-temperature strength of carbon-doped ZrB₂-ZrSi₂ ceramics, *Ceram. Int.*, 2023, vol. 49, p. 39083. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.246>
 19. Nasserri, M.M., Comparison of HfB₂ and ZrB₂ behaviors for using in nuclear industry, *Ann. Nucl. Energy*, 2018, т. 114, p. 603. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2017.12.060>
 20. Wang, P., Li, H., Yuan, R., Wang, H., et al., The oxidation resistance of two-temperature synthetic HfB₂-SiC coating for the SiC coated C/C composites, *J. Alloys Comp.*, 2018, vol. 747, p. 438. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.043>
 21. Guo, S., Mizuguchi, T., Ikegami, M. and Kagawa, Y., Oxidation behavior of ZrB₂-MoSi₂-SiC composites in air at 1500°C, *Ceram. Int.*, 2011, vol. 37, no. 2, p. 585. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.09.034>
 22. Desmaison-Brut, M., Tétard, D., Tixier, C., Faure, C., et al., Mechanical properties and oxidation behaviour of electroconductive ceramic composites, *10th Int. Conf. of the European Ceramic Society*, 2007, p. 1315. <https://hal.science/hal-00282732/document>
 23. Chiu, H.-S., Ou, T.-Y. and Chen, Y.-I., Effects of thickness ratio on phase structures, mechanical properties, and wear behaviors of CrN/ZrB₂ bilayer films, *Surf. Coat. Technol.*, 2024, vol. 481, art. ID 130694. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130694>
 24. Sciti, D., Balbo, A. and Bellosi, A., Oxidation behaviour of a pressureless sintered HfB₂-MoSi₂ composite, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, vol. 29, no. 9, p. 1809. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.09.018>
 25. Liu, Y., Wang, J., Jing, R., Zhang, Y., et al., Improving mechanical properties of continuous carbon fiber-reinforced ZrB₂-ZrSi₂ composite by addition of activated carbon, *Mater. Lett.*, 2024, vol. 357, art. ID 135645. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135645>
 26. Погожев, Ю.С., Потанин, А.Ю., Башкиров, Е.А., Левашов, Е.А., и др., Самораспространяющийся высокотемпературный синтез гетерофазных материалов в системе Zr–Mo–Si–B. Кинетика, механизм горения и структурирования, *Изв. вузов. Цветная металлургия*, 2022, т. 28, № 5, с. 66. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2022-5-66-77>
 27. Zamulaeva, E.I., Zinovieva, M.V., Kiryukhantsev-Korneev, Ph.V., Petrzhhik, 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>
 28. Ren, Y., Qian, Y., Xu, J., Jiang, Y., et al., Oxidation and cracking/spallation resistance of ZrB₂-SiC-TaSi₂-Si coating on siliconized graphite at 1500 °C in air, *Ceram. Int.*, 2020, vol. 46, no. 5, p. 6254. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.095>
 29. Астапов, А.Н., Жестков, Б.Е., Погодин, В.А., Сукманов, И.В., Окислительная стойкость покрытия ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂-ZrC на C/C-SiC композите в скоростном высокоэнтальпийном потоке воздушной плазмы, *Механика композиционных материалов и конструкций*, 2023, т. 29, № 1, с. 98. <https://doi.org/10.33113/mkmc.ras.2023.29.01.07>
 30. Zhu, X., Ou, C., Li, T., Zhang, Y., et al., HfSi₂-HfB₂-SiC coating prepared at low temperature to protect SiC-coated C/C composites against oxidation at 1473–1973 K, *Ceram. Int.*, 2024, vol. 50, № 8, p. 13490. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.01.261>
 31. Lifanov, I.P., Astapov, A.N. and Terenteva, V.S., Deposition of heat-resistant coatings based on the ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂ system for protection of non-metallic composite materials in high-speed high-enthalpy gas flows, *J. Physics: Conf. Series*, 2020, vol. 1713, art. ID 012025. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1713/1/012025>
 32. Верхотуров, А.Д., Коневцов, Л.А., Подчерняева, И.А., Панасюк, А.Д., и др., Электроискровое упрочнение твёрдосплавного режущего инструмента алюминием и композиционной керамикой на основе ZrB₂, *Перспективные материалы*, 2007, № 3, с. 72.
 33. Верхотуров, А.Д., Козырь, А.В., Коневцов, Л.А., *Научные основы разработки и получение слоистых материалов на поверхности твердых сплавов*. Владивосток: Дальнаука, 2016. 475 с.

34. Николенко, С.В., Хосен, Р., *Электродные материалы для электроискрового легирования с минеральными и самофлюсующимися добавками*. Хабаровск: Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2015. 305 с.
35. Johnson, R.N. and Sheldon, G.L., Advances in the electrospark deposition coating process, *J. Vac. Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1986, vol. 4, no. 6, p. 2740. <https://doi.org/10.1116/1.573672>
36. Barile, C., Casavola, C., Pappalettera, G. and Renna, G., Advancements in electrospark deposition (ESD) technique: A short review, *Coatings*, 2022, vol. 12, no. 10, p. 1536. <https://doi.org/10.3390/coatings12101536>
37. Гитлевич, А.Е., Михайлов, В.В., Парканский, Н.Я., Ревуцкий, В.М., *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. Кишинев: Штиинца, 1985. 196 с.
38. Верхотуров, А.Д., Подчерняева, И.А., Прядко, Л.Ф., Егоров, Ф.Ф., *Электродные материалы для электроискрового легирования*. М.: Наука, 1988. 224 с.
39. Горелик, С.С., Скаков, Ю.А., Расторгуев Л.Н., *Рентгенографический и электронно-оптический анализ*. М.: МИСиС, 1994. 324 с.
40. 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, *Деформация и разрушение материалов*, 2009, № 11, с. 19.
41. Войтович, Р.Ф., Пугач, Э.А., *Окисление тугоплавких соединений*. Справочник (ред. Самсонов Г.В.). Киев: Наукова думка, 1968. 84 с.
42. Сафронов, И.И., Цуркан, И.В., Фатеев, В.В., Семенчук, А.В., *Электроэрозионные процессы на электродах и микроструктурно-фазовый состав легированного слоя*. Кишинев: Штиинца, 1999. 591 с.
43. Левашов, Е.А., Кудряшов, А.Е., Мишина, Е.С., Вакаев, П.В., и др., Исследование кинетики формирования, структуры, состава и свойств электроискровых покрытий на титановом сплаве ОТ4-1 из модифицированных электродных материалов на основе TiC-XH70Ю, *Изв. ВУЗов. Цветная металлургия*, 2004, № 1, с. 68.
44. Левашов, Е.А., Кудряшов, А.Е., Погожев, Ю.С., Вакаев, П.В., и др., Исследование влияния параметров импульсных разрядов на массоперенос, структуру, состав и свойства электроискровых покрытий на основе TiC-NiAl, модифицированных нанодисперсными компонентами, *Изв. ВУЗов. Цветная металлургия*, 2004, № 6, с. 39.
45. Кудряшов, А.Е., Кирюханцев-Корнеев, Ф.В., Муканов, С.К., Петржик, М.И., и др., Влияние электроискровой обработки электродами из циркония на структуру и свойства никельсодержащего сплава, полученного селективным лазерным сплавлением, *Изв. вузов. Порошковая и металлургия и функциональные покрытия*, 2022, т. 16, № 3, с. 63. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-63-77>
46. Кудряшов, А.Е., Кирюханцев-Корнеев, Ф.В., Муканов, С.К., Петржик, М.И., и др., Особенности формирования электроискровых покрытий на сплаве CompNiAl-M5-3 из моноалюминид никеля при использовании электрода из эвтектического сплава Zr-18% Ni, *ЭОМ*, 2023, т. 59, № 5, с. 12. <https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.5.12>
47. Волков, А.И., Жарский, И.М., *Большой химический справочник*. Минск: Современная школа, 2005. 608 с.
48. Орышкин, И.В., Порядченко, Н.Е., Ракицкий, А.Н., Жаростойкость малолегированных сплавов хрома, *Защита металлов*, 2001, т. 37, № 4, с. 396.
49. Kuptsov, K.A., Sheveyko, A.N., Zamulaeva, E.I., Sidorenko, D.A., et al., 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. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107645>
50. Kiryukhantsev-Korneev, Ph.V., Sheveyko, A.N., Shvindina, N.V., Levashov, E.A., et al., Comparative study of Ti-C-Ni-Al, Ti-C-Ni-Fe, and Ti-C-Ni-Al/Ti-C-Ni-Fe coatings produced by magnetron sputtering, electro-spark deposition, and a combined two-step process, *Ceram. Int.*, 2018, vol. 44, no. 7, p. 7637. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.187>

Summary

The work is devoted to the study of the features of mass transfer, structure and properties of electrospark coatings on substrates made of the chromium alloy grade VKh1-17A using SHS-electrode ceramics of the compositions $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ and $HfSi_2-MoSi_2-HfB_2$. The coatings were studied using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy-dispersive analysis, and tribological tests using the “pin-on-disk”; nanoindentation was also carried out. The kinetics of the mass transfer and heat resistance of coatings were determined by the gravimetric method. In accordance with the Palatnik criterion, the formation of coatings occurred in the form of an alloy of an anode (electrode) and a cathode (substrate) materials, which ensures high adhesion of the surface layer. The maximum weight gain on the cathode was observed after the first minute of treatment, and subsequently a decrease in the mass of the cathode was noted. As a result of electrospark deposition, coatings with 100% continuity and a thickness of 10–20 μm were deposited on the surface of the chrome alloy VKh1-17A. Zirconium-containing coatings are characterized by a hardness of 18.2 GPa and an elastic modulus of 274 GPa, and coatings obtained using the $HfSi_2-MoSi_2-HfB_2$ electrode were characterized by a hardness of 16.9 GPa and an elastic modulus of 332 GPa. The use of SHS-electrodes made it possible to increase the hardness of the surface layer of the chromium alloy by 4 times, wear resistance by 1.5 times, and oxidation resistance by 1.6 times at t 1000 °C for 30 hours of testing.

Keywords: electrospark deposition, ceramic, chrome alloy, coating, mechanical and tribological properties, oxidation resistance