



УДК 669.717: 669.718: 621.9.048

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-4-60-76>

Научная статья
Research article



Комбинированная технология электроискрового и катодно-дугового формирования износостойких и жаростойких покрытий

С. К. Муканов[✉], М. И. Петржик, А. Е. Кудряшов, П. А. Логинов,
Н. В. Швындина, А. Н. Шевейко, К. А. Купцов, Е. А. Левашов

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

✉ smukanov@misis.ru

Аннотация. Изучены закономерности формирования стойких к износу и окислению покрытий при комбинированной электроискровой и катодно-дуговой обработке (ЭИКДО) жаропрочного сплава АЖК. Исследовано влияние полярности стержневых электродов на основе Al–Ca и их микролегирования РЗМ (Ce, Er) на структуру, упрочнение и жаростойкость полученных покрытий. Установлено, что при подключении электрода с анодной полярностью формируются покрытия без трещин на основе интерметаллида γ' -Ni₃Al (тип L1₂, 3,600 Å). Их толщина достигает 15–20 мкм в результате направленного роста кристаллитов с поперечным размером менее 300 нм. При подключении к электроду катодной полярности формируются покрытия, в структуре которых найдены зерна двух интерметаллидов: β -NiAl (тип B2, 2,895 Å) и γ' -Ni₃Al (тип L1₂, 3,595 Å). Структурно-фазовые превращения, происходящие при обработке электродами с разной полярностью подложки из АЖК с твердостью 5,2 ГПа, являются доминирующими факторами упрочнения. Максимальное значение твердости (12,3 ГПа) зафиксировано в покрытиях, состоящих из β -NiAl и γ' -Ni₃Al. При анодной полярности электрода твердость покрытий составляет 7,3 ГПа, и при этом они имеют низкие (112 ГПа) значения модуля упругости. Величина приведенного износа покрытий находится в пределах от $6,0 \cdot 10^{-5}$ до $7,5 \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м), что в 6 раз меньше, чем у необработанного сплава АЖК. При *in-situ* ПЭМ-исследовании установлена превосходная термическая стабильность интерметаллидной структуры γ' -Ni₃Al при нагреве до $t = 700$ °С ламели, вырезанной из покрытия, полученного при анодном режиме обработки. Результаты испытаний на стойкость к высокотемпературному окислению при $t = 1000$ °С свидетельствуют, что покрытия меняют закон окисления сплава АЖК с линейного на логарифмический. Минимальная толщина оксидного слоя (около 3 мкм) установлена у покрытий, полученных при ЭИКДО электродом Al–Ca–Er с анодной полярностью, что в 10 раз меньше таковой для сплава АЖК. Переход к логарифмическому закону окисления обусловлен замедлением диффузии кислорода через образующийся при отжиге барьерный слой NiAl₂O₄/ α -Al₂O₃, упрочненный частицами CaMoO₄, что обеспечивает превосходную стойкость к окислению сплава АЖК.

Ключевые слова: электроискровая обработка, катодно-дуговое испарение, легкоплавкие электроды, микролегирование РЗМ, полярность электродов, интерметаллиды, твердость, износостойкость, барьерный оксидный слой, жаростойкость

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект FSME-2025-0003).

Для цитирования: Муканов С.К., Петржик М.И., Кудряшов А.Е., Логинов П.А., Швындина Н.В., Шевейко А.Н., Купцов К.А., Левашов Е.А. Комбинированная технология электроискрового и катодно-дугового формирования износостойких и жаростойких покрытий. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2025;19(4):60–76.

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-4-60-76>

Combined technology of electrospark and cathodic-arc formation of wear- and oxidation resistant coatings

S. K. Mukanov[✉], M. I. Petrzhhik, A. E. Kudryashov, P. A. Loginov,
N. V. Shvyndina, A. N. Sheveyko, K. A. Kuptsov, E. A. Levashov

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

✉ smukanov@misis.ru

Abstract. The regularities of formation of wear- and oxidation-resistant coating under combined electrospark and cathodic-arc treatment (ESCAT) of AZhK superalloy were studied. The effect of electrode polarity and rare-earth (Ce, Er) microalloying of Al–Ca-based rod electrodes on the structure, strengthening and oxidation resistance of the deposited coatings was studied. It was found that anodic polarity secures the formation of crack-free coatings predominantly composed of γ' -Ni₃Al intermetallic (L1₂-type structure, 3.600 Å). These coatings reached a thickness of 15–20 μm due to the oriented growth of crystallites with a transverse size below 300 nm. In contrast, the coatings formed at cathodic polarity have consisted of two intermetallic phases: β -NiAl (B2 structure, 2.895 Å) and γ' -Ni₃Al (L1₂, 3.595 Å). Structural and phase transformations occurring during the treatment of a AZhK substrate (initial hardness of 5.2 GPa) using electrodes of different polarities constitute the dominant strengthening factors. The maximum hardness (12.3 GPa) was recorded for coatings composed of β -NiAl and γ' -Ni₃Al phases. Coatings obtained with anodic electrode polarity exhibited relatively lower hardness values (7.3 GPa) accompanied by low elastic modulus values (112 GPa). The wear rate of these coatings ranged from 6 to $7.5 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, representing a sixfold improvement of wear resistance compared to the untreated AZhK alloy. *In-situ* TEM studies revealed excellent thermal stability of the γ' -Ni₃Al intermetallic structure upon heating the coating lamellae cut of the coating obtained under anodic polarity up to 700 °C. Results of high-temperature oxidation tests at 1000 °C indicate that the coating the AZhK alloy change the oxidation law from linear to logarithmic one. The minimum thickness of the oxide layer (about 3 μm) was found in the coatings obtained by ESCAT using Al–Ca–Er electrode with anodic polarity. That is 10 times less than the thickness of the oxide layer of AZhK alloy. The change of oxidation law during annealing to the logarithmic one is due to in-situ formed the NiAl₂O₄/ α -Al₂O₃ barrier layer strengthened with CaMoO₄ particles. It slowing down of oxygen diffusion in bulk of substrate providing its excellent oxidation resistance.

Keywords: electrospark treatment, cathodic arc deposition, fusible electrodes, rare-earth metals microalloying, electrode polarity, intermetallic compounds, hardness, wear resistance, barrier oxide layer, high-temperature oxidation resistance

Acknowledgements: This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under state research assignment, project No. FSME-2025-0003.

For citation: Mukanov S.K., Petrzhhik M.I., Kudryashov A.E., Loginov P.A., Shvyndina N.V., Sheveyko A.N., Kuptsov K.A., Levashov E.A. Combined technology of electrospark and cathodic-arc formation of wear- and oxidation resistant coatings. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(4):60–76. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-4-60-76>

Введение

На протяжении последних десятилетий большое внимание уделяется развитию способов, позволяющих повысить ресурс конструкционных сплавов, применяемых при высокотемпературной эксплуатации [1; 2], необходимых для развития авиационного, химического и энергетического машиностроения. Одним из ключевых ограничений использования жаропрочных сплавов для ответственных деталей является недостаточная стойкость к износу и окислению, что требует создания эффективных методов модифицирования поверхности [3].

Электроискровая обработка (ЭИО) представляет собой перспективную технологию упрочнения и восстановления функциональных поверхностей, а также обеспечивает формирование покрытий с повышенной износо- и жаростойкостью [4–6]. Ее достоинст-

вом является локальное воздействие электрического разряда, что позволяет проводить обработку проблемных участков ответственных деталей без перегрева. Особенностью технологии является необходимость разумного подбора и поддержания режимов обработки, которые обеспечивают формирование покрытий без трещин.

Гибкость применения ЭИО определяется большой номенклатурой составов разработанных электродов, позволяющей подобрать конкретную марку, использование которой улучшает поверхностно-чувствительные свойства изделия. В частности, использование легкоплавких электродов Al–Si, Al–Ca–Si и Al–Ca–Mn при ЭИО образцов сплава ЭП741НП, выращенных селективным лазерным сплавлением (СЛС), приводит к формированию покрытий, содержащих синтезированные при ЭИО частицы интерметаллидов Ni_xAl_y в [7; 8]. Это позволило не только повысить

износостойкость в 4,5 раза за счет интерметаллидного упрочнения, но и снизить шероховатость поверхности до $R_a = 3$ мкм благодаря залечиваю поверхностных дефектов, присущих СЛС. Кроме этого, реакционный *in-situ* синтез наночастиц (Al,Ca)O в процессе окислительного отжига покрытий при $t = 1000$ °С обеспечивает 4-кратное повышение стойкости к окислению сплава ЭП741НП [8]. Дополнительно понизить скорость окисления возможно [9] за счет улучшения трещиностойкости и адгезии оксидного слоя с основой путем микролегирования покрытий редкоземельными металлами (РЗМ). В этой связи особый интерес представляет исследование влияния легирования электродов редкоземельными металлами Al–Ca–РЗМ, где РЗМ = Ce; Er. Такие добавки особенно актуальны для покрытий, наносимых на жаропрочные сплавы для повышения температуры их эксплуатации.

Перспективным является совмещение в одном технологическом цикле процессов автоматизированной электроискровой и катодно-дуговой обработки (ЭИКДО) [10]. Очевидными преимуществами компьютерного управления комбинированной технологией обработки является повышение воспроизводимости технологии и интенсификация массопереноса при катодно-дуговом испарении электрода.

Целью данной работы являлось исследование условий формирования износо- и жаростойких покрытий при комбинировании электроискровой и катодно-дуговой обработки жаропрочного сплава АЖК.

Методика исследований

Для проведения ЭИКДО использовали стержневые электроды диаметром 4 мм из околоэвтектических сплавов Al–Ca–Ce и Al–Ca–Er, приготовленные в соответствии с ТУ 24.45.30–042–11301236–2024. Электроды были получены по двухстадийной технологии: (1) переплавом компонентов шихты в слиток в печи электросопротивления; (2) индукционной плавкой слитка с последующей разливкой расплава в медную изложницу в вакуумной камере при давлении аргона 0,2 атм.

В качестве подложек использовали жаропрочный никелевый сплав марки АЖК, полученный селективным лазерным сплавлением (СЛС) в АО «Композит» (Россия). Химический состав подложек из сплава АЖК представлен ниже [11], мас. %:

Ni	59,9–66,2	Al	4,0–5,0
Cr	15,0–16,0	Nb	2,5–3,5
Mo	7,0–9,0	Hf	0,1–0,4
Co	5,0–7,0	C	0,02–0,05

Электроискровую и катодно-дуговую обработку в одном цикле проводили на модернизированной

установке колпачного типа УВН-2М (Россия), оснащенной системой ЧПУ для программируемого латерального перемещения образца в процессе обработки по заданному режиму. После достижения форвакуума вакуумную камеру заполняли аргоном до давления 20 Па в соответствии с ТИ 65–11301236–2024. Такое давление является условием возникновения дугового разряда одновременно с электроискровым [10]. Схема реализации ЭИКДО представлена на рис. 1.

Микроструктура и состав образцов изучены на растровом электронном микроскопе S-3400N (Hitachi, Япония), оснащенный энергодисперсионным спектрометром NORAN System 7 Xray Microanalysis System (Thermo Scientific, США). Для детального исследования микроструктуры покрытий были приготовлены поперечные шлифы с использованием стандартных методов пробоподготовки (шлифовка, полировка) и последующим электрохимическим травлением при постоянном напряжении 10 В в 10 %-ном растворе H_2SO_4 .

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) проводили по дифрактограммам, полученным на дифрактометре ДРОН-4 (НПП «Буревестник», Россия) с использованием монохроматического излучения CuK_α (1,5418 Å), а в случае исследования оксидных слоев – CoK_α (1,7902 Å) в интервале углов от 20 до 110°. Для изучения тонкой структуры покрытий применяли просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) JEM-2100 (Jeol, Япония), оснащенный энергодисперсионным детектором Oxford Instruments X-Max 80. Ламели вырезали из поверхностного слоя покрытия фокусированным ионным пучком (ФИП) на приборе Quanta 200 3D FIB (FEI Company, США). Фольги для ПЭМ готовили ионным травлением на установке PIPS II (Gatan, Inc., США). *In-situ* исследования структуры покрытий при нагреве до температур 400, 600 и 700 °С, проводили непосредственно

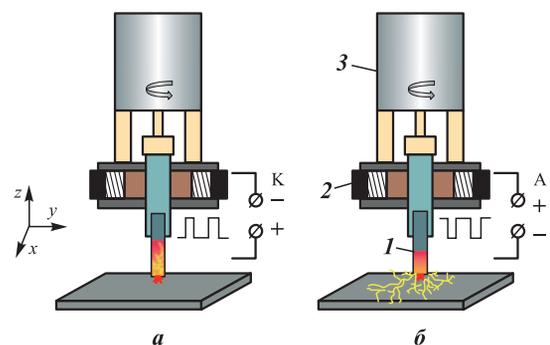


Рис. 1. Схема автоматизированной ЭИКДО при катодной (а) и анодной (б) полярностях
1 – электрод, 2 – щеточный узел, 3 – двигатель

Fig. 1. Schematic diagram of the automated ESCAT setup under cathodic (a) and anodic (b) electrode polarity

1 – electrode, 2 – brush unit, 3 – motor

венно в колонне электронного микроскопа. Скорость нагрева составляла 50 °С/мин. Светлопольные изображения структуры и электронограммы получали при выдержке около 15 мин в процессе ступенчатого нагрева ламели.

Для оценки механических свойств (твердости H и модуля упругости E) покрытий проводили измерительное индентирование их поперечных шлифов на нанотвердомере Nano-HardnessTester (CSM Instruments, Швейцария) при максимальной нагрузке 10 мН. Трибологические испытания осуществляли на автоматизированной машине трения Tribometer (CSM Instruments, Швейцария) в соответствии с ASTM G133-22 при комнатной температуре на воздухе в режиме возвратно-поступательного движения. В качестве неподвижного контртела использовали шарик диаметром 3 мм из стали марки 100Cr6 (аналог ШХ15). Условия испытаний были следующими: длина дорожки – 4 мм, прикладываемая нагрузка – 2 Н, максимальная скорость – 5 см/с. Дорожки износа изучали на оптическом профилометре WYKO NT1100 (Veeco, США).

Испытания на стойкость к высокотемпературному окислению осуществляли при циклическом нагреве–охлаждении в муфельной электропечи марки SNOL 7,2/1200 (Литва), выдерживая образцы на воздухе при $t = 1000$ °С. Суммарное время изотермической выдержки на воздухе составило 30 ч. После каждого термоцикла «нагрев – изотермическая выдержка – охлаждение» образцы взвешивали

на аналитических весах ALC-210d4 Acculab (США) с точностью 10^{-5} г. Удельный прирост массы (K) рассчитывали по формуле:

$$K = \Delta m / S_0,$$

где Δm – разность между массами образца до испытания и после окисления, мг; S_0 – суммарная площадь поверхности образца до испытания, см².

Результаты

Структура легкоплавких электродов Al–Ca–PЗМ (Ce, Er)

На рис. 2, *a*, *b* приведены микроструктуры легкоплавких электродов, а на дифракционном спектре (рис. 2, *в*) отмечены линии, соответствующие их фазовым составляющим. Видно, что электроды Al–Ca–Ce имеют околэвтектическую структуру, что соответствует результатам работы [12]. Она состоит (табл. 1) из дисперсных двойной e_1 [(Al) + CaAl₄] и тройной E_1 [(Al) + CaAl₄ + (Ca,Ce)Al₄] эвтектик, а также дендритов со структурой твердого раствора на основе алюминия (Al).

Как видно на рис. 2, *b*, присутствие Er в составе электрода Al–Ca–Er приводит к формированию светлых ограненных первичных кристаллов Al₃(Er,Ca). Таким образом, основными структурными составляющими электрода Al–Ca–Er являются дисперсные

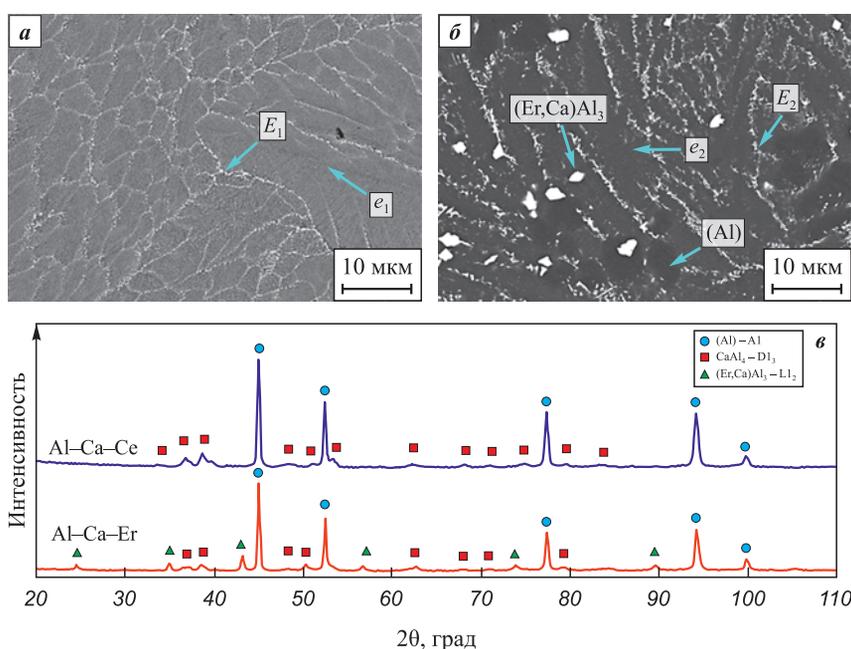


Рис. 2. РЭМ-изображения в режиме обратноотраженных электронов микроструктуры Al–Ca–Ce (*a*) и Al–Ca–Er (*b*), а также дифрактограммы электродов (*в*)

Fig. 2. SEM backscattered electron images of the microstructure of Al–Ca–Ce (*a*) and Al–Ca–Er (*b*), and diffraction patterns of the electrodes (*в*)

Таблица 1. Распределение элементов по структурным составляющим по данным ЭДС (см. рис. 2)

Table 1. Elemental distribution across structural constituents according to EDS data (see Fig. 2)

Область анализа	Содержание, ат. %			
	Al	Ca	Ce	Er
$e_1 [(Al) + CaAl_4]$	94,8	4,3	0,8	–
$E_1 [(Al) + CaAl_4 + (Ca,Ce)Al_4]$	93,8	5,2	1,0	–
$e_2 [(Al) + CaAl_4]$	93,9	6,1	–	–
$E_2 [(Al) + CaAl_4 + (Er,Ca)Al_3]$	93,5	3,8	–	2,8
$(Er,Ca)Al_3$	81,8	2,3	–	15,7
(Al)	100,0	–	–	–

двойная $[(Al) + CaAl_4]$ и тройная $[(Al) + CaAl_4 + (Er,Ca)Al_3]$ эвтектики, а также первичные кристаллы $Al_3(Er,Ca)$ и дендриты (Al). Распределение элементов по структурным составляющим электродов Al–Ca–Ce и Al–Ca–Er показано в табл. 1.

Кинетика формирования и структура покрытий

Кинетические кривые массопереноса в зависимости от установленной полярности представлены на рис. 3. Наибольший удельный привес массы подложки, соответствующий максимальной толщине покрытия, независимо от полярности электродов наблюдается после 5 мин обработки. Причем удельная эрозия при катодном подключении элект-

рода после 5 мин обработки ($\Delta A_5 = -94,9 \cdot 10^{-4}$ г) на порядок выше, чем при анодной полярности ($\Delta A_5 = -7,1 \cdot 10^{-4}$ г). Кривая прироста массы подложки при реализации анодной полярности (ACe) свидетельствует о низком вкладе массопереноса ($\Delta K_5 = 4,8 \cdot 10^{-4}$ г). В данном случае увеличение массы наблюдается только после 3 мин обработки.

На поверхности покрытий серии ACe можно отметить наличие вытянутых застывших капель (рис. 3, в), некоторые из которых выделены желтыми стрелками. Их образование при анодной полярности можно объяснить протеканием локального плавления легкоплавких структурных составляющих в катодном пятне [12]. Также на поверхности этих покрытий обнаружены оксидные частицы (выделены оранжевыми стрелками) размером около 15 мкм. По данным ЭДС в этих частицах помимо кислорода установлена высокая концентрация Al (от 28 до 33 ат. %) и Ca (от 6 до 10 ат. %). По этим данным оксидные частицы содержат около 1 ат. % Ce и Er, что ожидаемо из-за их высокого сродства к кислороду. При катодной полярности поверхность покрытий (KEr и KCe) приобретает вид перекрывающихся друг друга затвердевших капель расплава. Но при этом они менее однородны по составу. Стоит отметить, что в отличие от серии А на поверхности покрытий К обнаружены трещины.

Анализ рентгеновских спектров (рис. 4, а) исходной и подвергнутой ЭИКДО подложек показал различие фазового состава покрытий в зависимости от полярности электродов. При катодной полярности (обр. KCe) в покрытии формируется

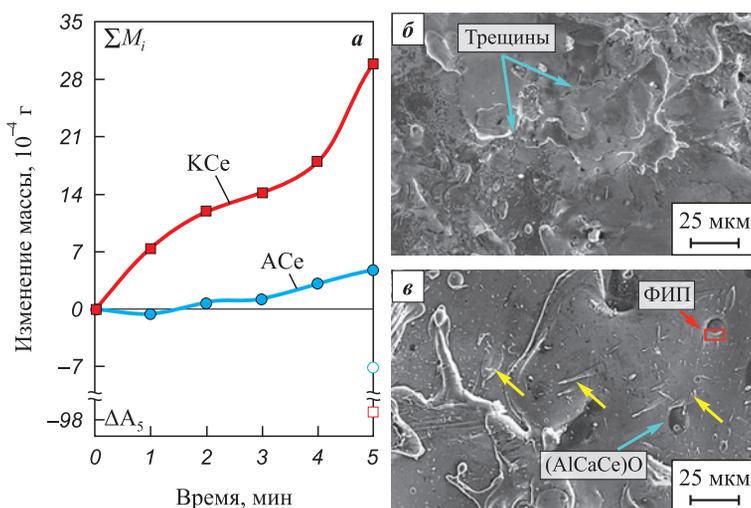


Рис. 3. Кинетические кривые массопереноса электрода Al–Ca–Ce при ЭИКДО подложки из сплава АЖК (а) и РЭМ-изображения поверхности покрытий KEr (б) и ACe (в)

$\Sigma \Delta M_i$ – привес массы подложки; ΔA_5 – эрозия электрода после 5 мин обработки

Fig. 3. Kinetic curves of mass transfer for the Al–Ca–Ce electrode during ESCAT on the AZhK alloy substrate (a) and SEM images of the surface of coatings: KEr (b) and ACe (v)

$\Sigma \Delta M_i$ – mass gain of the substrate; ΔA_5 – electrode erosion after 5 min of treatment

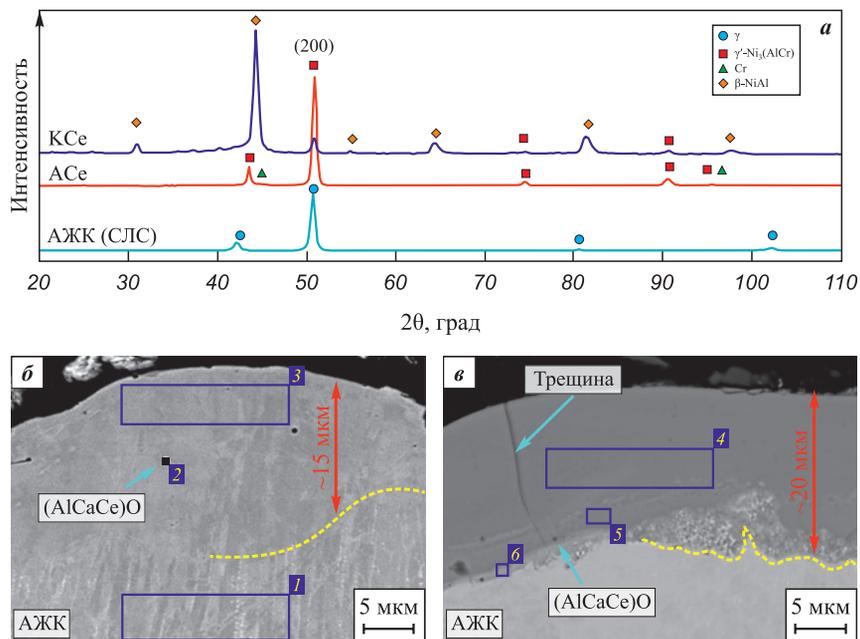


Рис. 4. Дифрактограммы исходного и подвергнутого ЭИКДО сплава АЖК электродом Al–Ca–Ce (а), типичные изображения поперечных шлифов покрытий АСс (б) и КСс (в)

Fig. 4. Diffraction patterns of the initial AZhK alloy and after ESCAT with an Al–Ca–Ce electrode (a), and typical cross-sectional images of the ACe (b) and KCe (в) coatings

фаза β -NiAl, имеющая упорядоченную кубическую кристаллическую решетку типа B2, и γ' -Ni₃(AlCr) с упорядоченной L1₂ сверхструктурой. Причем доля β -фазы является наибольшей (табл. 2) и составляет 84,6 мас. %.

Подключение анодной полярности к электроду (обр. АСс) приводит к формированию покрытия, состоящего преимущественно из фазы γ' -Ni₃(AlCr) (97,6 мас. %). Дифракционные пики β -фазы на дифрактограмме не обнаружены. Это свидетельствует о недостаточном количестве свободного Al в ЭИ-расплаве, необходимого для формирования эквиатомного алюминида NiAl.

На рис. 4, б, в представлены типичные изображения поперечных шлифов покрытий. Покрытия АСс и АЕг не имеют ярко выраженной границы раздела с подложкой, что связано с близкой концентрацией элементов (табл. 3). Однако, по данным

ЭДС, (обл. 1 и 3) содержание Al (15 ат. %) в покрытиях практически вдвое выше, чем в сплаве АЖК (9 ат. %). В объеме покрытия Са не обнаружено, а содержание Сс не превышает 0,2 ат. %. Однако в структуре покрытий распределены мелкие черные включения, идентифицированные ЭДС как (AlCaCe)O (табл. 3, обл. 2). Более крупные частицы такого же состава были обнаружены на поверхности этих покрытий (см. рис. 3, в).

Толщина покрытий (от 18 до 20 мкм), сформированных при катодной полярности, выше по сравнению с анодными покрытиями АСс и АЕг (15 мкм). Микроструктура этих покрытий (рис. 4, в) имеет заметные отличия из-за увеличения в них содержания элементов из электродов Al–Ca–PЗМ. Так, в табл. 3 показано, что в покрытиях серии К концентрация Al достигает 74 ат. %, при этом содержание Ni падает до 15 ат. %. Причем можно четко проследить границу

Таблица 2. Фазовый состав сплава АЖК – исходного и подвергнутого ЭИКДО

Table 2. Phase composition of the AZhK alloy – initial and after ESCAT

Образец	Фаза	Пространственная группа (структурный тип)	Доля, мас. %	Период решетки a, Å
АЖК	γ	<i>Fm-3m</i> (Cu)	100,0	3,609
АСс	γ' -Ni ₃ (AlCr)	<i>Pm-3m</i> (L1 ₂)	97,6	3,600
	Cr	<i>Im-3m</i> (W)	2,4	2,870
КСс	B-NiAl	<i>Pm-3m</i> (B2)	84,6	2,895
	γ' -Ni ₃ (AlCr)	<i>Fm-3m</i> (L1 ₂)	15,4	3,595

Таблица 3. Результаты ЭДС областей покрытий АСс и КСс, показанных на рис. 4

Table 3. EDS results for coating regions АСс and КСс shown in Fig. 4

Область	Концентрация элементов, ат. %									
	Al	Ni	Ca	Cr	Co	Mo	Nb	Ce	O	Hf
1	9,3	60,9	–	16,3	7,6	4,1	1,8	–	–	–
2 (АСс)	24,7	1,5	12,8	0,6	–	–	–	1,0	58,9	0,6
3 (АСс)	15,0	57,4	–	15,7	5,9	4,1	1,7	0,2	–	–
4 (КСс)	74,4	14,9	2,9	4,1	1,4	1,3	0,4	0,6	–	–
5 (КСс)	67,8	19,8	1,5	6,0	1,9	1,8	0,7	0,5	–	–
6 (КСс)	55,5	31,6	1,2	6,2	3,0	1,7	0,5	0,3	–	–

раздела между АЖК-подложкой и покрытиями: она неоднородна по структуре и составу, а содержание Ni в этой зоне составляет около 30 ат. %. Следует отметить, что при катодной полярности Ca и PЗМ распределены в покрытиях более равномерно в отличие от образцов АСс и АEr. При этом содержание PЗМ в них не превышает 0,6 ат. %.

Микроструктура покрытий серии А (рис. 5, а, б) состоит из однородных тонких столбчатых кристаллов, что полностью отличается от микроструктур как электродов, так и подложки. Желтые пунктирные линии обозначают границы закристаллизовавшихся капель расплава. Ориентация кристаллитов совпадает с направлением роста АЖК-сплава, что также можно проследить по увеличению интенсивности пика $200\gamma'$ в районе $2\theta = 50^\circ$ (рис. 4, а). Столбчатые кристаллиты растут от границы раздела к поверхности при кристаллизации капель расплава.

Покрытия, сформированные при катодной полярности, имеют иную структуру (рис. 5, в, г).

Она характеризуется менее выраженной металлографической текстурой. По сравнению с подложкой покрытие менее подвержено химическому травлению, что указывает на его высокую коррозионную стойкость.

Для детального исследования структуры покрытий без трещин, полученных при анодной полярности, рассмотрена тонкая структура образца АСс. На рис. 6, а приведено светлопольное изображение ламели, вырезанной с его поверхности (см. рис. 3. в). Покрытие состоит из столбчатых кристаллов с высокоориентированным направлением роста вдоль оси зоны $[01\bar{1}]$. Оксидная частица, расположенная выше столбчатых кристаллов на поверхности покрытия, имеет аморфную структуру, что подтверждено электронной дифракцией с аморфным гало (вставка на рис. 6, а).

Столбчатые кристаллы сечением около 300 нм, по данным электронной дифракции, состоят из γ' -фазы с упорядоченной кристаллической структурой $L1_2$.

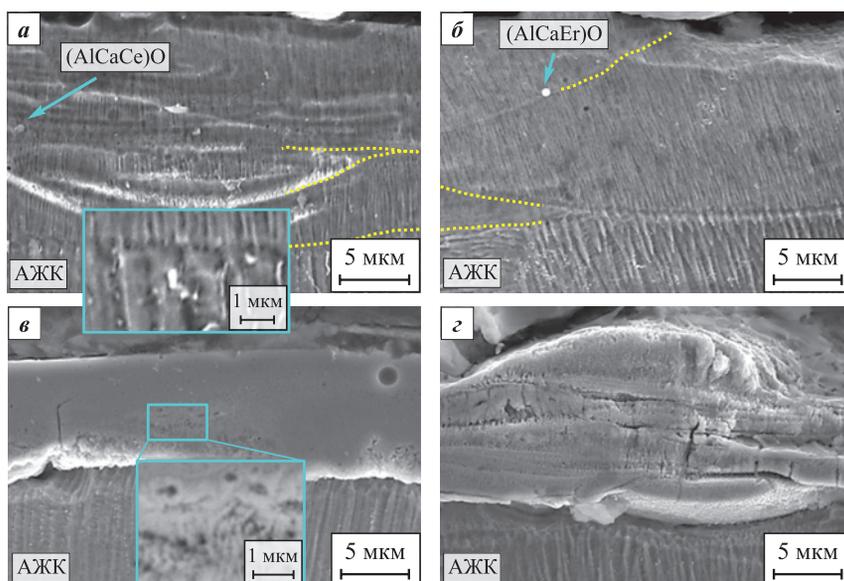


Рис. 5. РЭМ-изображения в режиме вторичных электронов микроструктуры покрытий АСс (а), АEr (б), КСс (в), КEr (г)

Fig. 5. SEM secondary electron images of coating microstructures: АСс (а), АEr (б), КСс (в), and КEr (г)

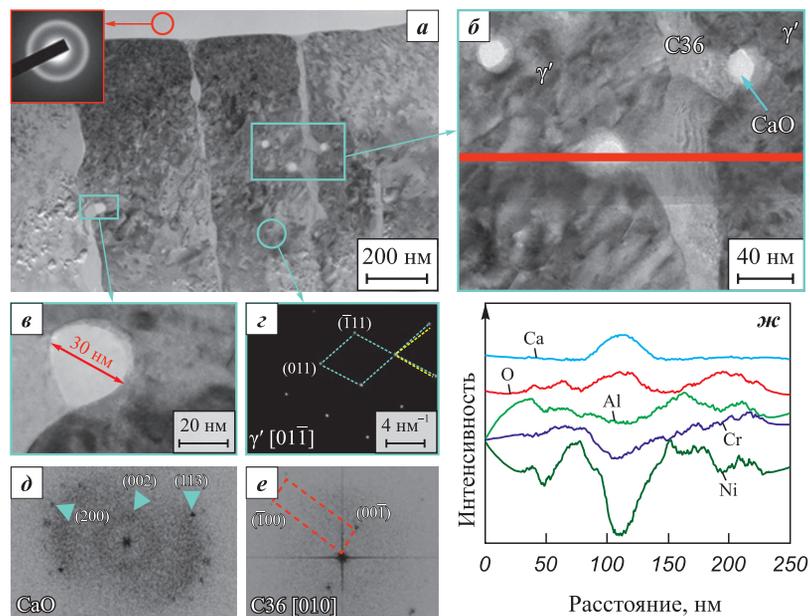


Рис. 6. Тонкая структура образца АСс, полученного при анодной полярности ЭИО
a – ПЭМ-изображение ламели покрытия АСс; *б* – ПЭМ ВР изображение границы столбчатых кристаллов γ' ;
в – наночастицы СаО; *з* – электронная дифракция столбчатого кристалла; *д* – Фурье-преобразования частицы СаО;
е – фазы Лавеса С36; *ж* – распределение элементов из рис. *б*

Fig. 6. Fine structure of the ACE sample obtained under anodic polarity in ESCAT
a – TEM image of the ACE coating lamella; *b* – HRTEM image of γ' columnar crystal boundaries;
в – CaO nanoparticles; *з* – electron diffraction pattern of a columnar crystal; *д* – Fourier transform of a CaO particle;
е – C36 Laves phase; *ж* – elemental distribution map corresponding to Fig. *б*

Анализ электронограммы (рис. 6, *з*), соответствующей γ' -фазе, показал смещение атомных плоскостей (отмечены желтой штриховой линией), что может быть результатом движения дислокаций.

Преимущественно по границам столбчатых кристаллов расположены сферические наночастицы размером до 30 нм (рис. 6, *в*). Анализ этих частиц показал (рис. 6, *б*, *ж*), что они обогащены кальцием и кислородом, но при этом установлено резкое понижение концентрации всех остальных элементов. По данным рис. 6, *д* эти оксиды обладают орторомбической решеткой со структурой типа СаО.

Между тем границы зерен γ' содержат сильно искаженную вторичную фазу (рис. 6, *б*). Судя по данным ЭДС она представляет соединение $\text{Ni}_{53,21}\text{Al}_{20}\text{Cr}_{15,85}\text{Co}_{6,5}\text{Mo}_{4,45}$. Большое межплоскостное расстояние ($d = 5,7 \text{ \AA}$), по данным Фурье-преобразования (рис. 6, *д*), позволяет предположить, что дифракция получена от плоскости $[10\text{--}10]$ гексагональной фазы Лавеса (AB_2) структурного типа С36. Расчетный период кристаллической решетки для тетрагональной фазы составил $a = 6,63 \text{ \AA}$ и $c = 11,05 \text{ \AA}$. На основании соотношения элементов можно предположить, что фаза Лавеса имеет формулу $(\text{Ni},\text{Co})_2(\text{Al},\text{Cr},\text{Mo})$.

На рис. 7 приведены внешний вид ламели и увеличенные изображения выделенной области до

и после вакуумного отжига при $t = 700 \text{ }^\circ\text{C}$. Заметное изменение контраста в некоторых областях свидетельствует о релаксации внутренних напряжений (рис. 7, *б*). Представленный ряд электронограмм (рис. 7, *в*), полученных от столбчатых кристаллов γ' -фазы при нагреве ламели до $700 \text{ }^\circ\text{C}$, подтверждает ее хорошую термическую стабильность. Вместе с этим при $t = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ в аморфной частице $(\text{AlCaCe})\text{O}$, расположенной на поверхности покрытия, наблюдаются нанокристаллические частицы (рис. 7, *з*). Их межплоскостные расстояния ($3,05 \text{ \AA}$, $2,90 \text{ \AA}$) соответствуют смешанному оксиду CaAl_2O_4 моноклинной сингонии.

Механические и трибологические свойства покрытий

Результаты инструментального наноиндентирования (рис. 8, *а*) показали, что ЭИКО увеличивает твердость и понижает модуль упругости подложки из сплава АЖК. Присутствие Ег в покрытиях оказывает более заметное влияние на твердость по сравнению с легированием электрода Сс. Причем максимальные ее значения ($12,3 \pm 0,3$ и $10,2 \pm 0,3$ ГПа соответственно) зафиксированы после использования при обработке катодной полярности. На рис. 8, *б* также представлены зависимости отношения H/E , характеризующие

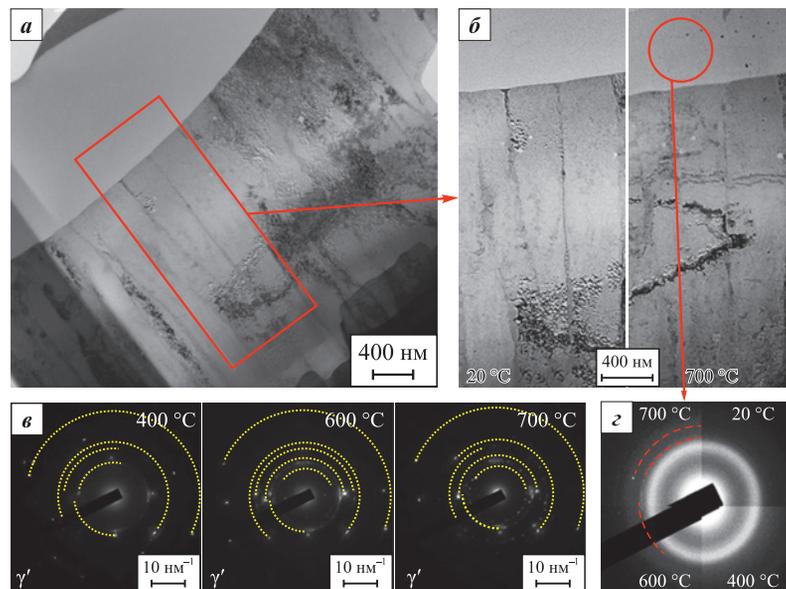


Рис. 7. Общий вид ламели (а), увеличенные ее изображения до и после вакуумного нагрева от 400 до 700 °С в колонне ПЭМ (б), а также картины дифракции от зон столбчатых кристаллов γ' (в) и аморфного оксида (г)

Fig. 7. Overall view of the lamella (a), images before and after vacuum heating to 400 and 700 °C in the TEM column (b), electron diffraction patterns from γ' columnar crystal zones (c), and from the amorphous oxide (d)

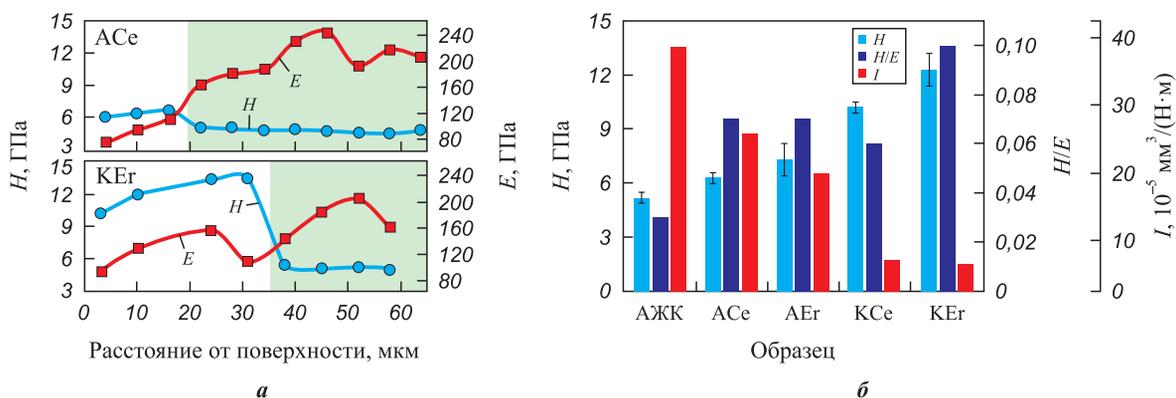


Рис. 8. Распределение твердости и модуля упругости по толщине образца (а) и сопоставление значений H , H/E и приведенного износа образцов (б)

Fig. 8. Profiles of hardness (H) and Young's modulus (E) across the sample thickness (a) and comparison of hardness, H/E ratio, and wear rate of the samples (b)

щего «живучесть» покрытий. Примечательно, что покрытия имеют низкие значения модуля упругости ($E \leq 160$ ГПа), что не типично для интерметаллидов: 178 ГПа для Ni_3Al и 284 для $NiAl$ [14].

На рис. 8, б и 9, б видно, что ЭИКДО приводит к повышению износостойкости никелевого сплава, причем для катодной полярности в большей степени (до 6 раз), чем для анодной (до 2 раз). Эрбий в составе покрытия сильнее влияет на повышение этих характеристик. Отмеченные особенности влияния РЗМ и полярности электродов на износостойкость покрытий коррелируют со структурой, состоящей из двух интерметаллидов. В частности, покрытия со структурой (β - $NiAl + \gamma'$ - Ni_3Al), обладающие максимальной

твердостью, характеризуются отличной износостойкостью, значения которой находятся в пределах от $6,0 \cdot 10^{-5}$ до $7,5 \cdot 10^{-5}$ $mm^3/(H \cdot m)$.

Представленные на рис. 9, а зависимости коэффициента трения от количества циклов иллюстрируют повышенную амплитуду коэффициента трения-скольжения в паре со стальным шариком для необработанного сплава АЖК и после анодной ЭИКДО. Средние его значения находятся в интервале от 0,45 до 0,35, и их снижение до 0,3 наблюдается у покрытий, полученных при катодной полярности (серия К).

Для детального исследования механизма износа образцов получены РЭМ-изображения дорожек (рис. 10) и проведена ЭДС. На основе анализа полу-

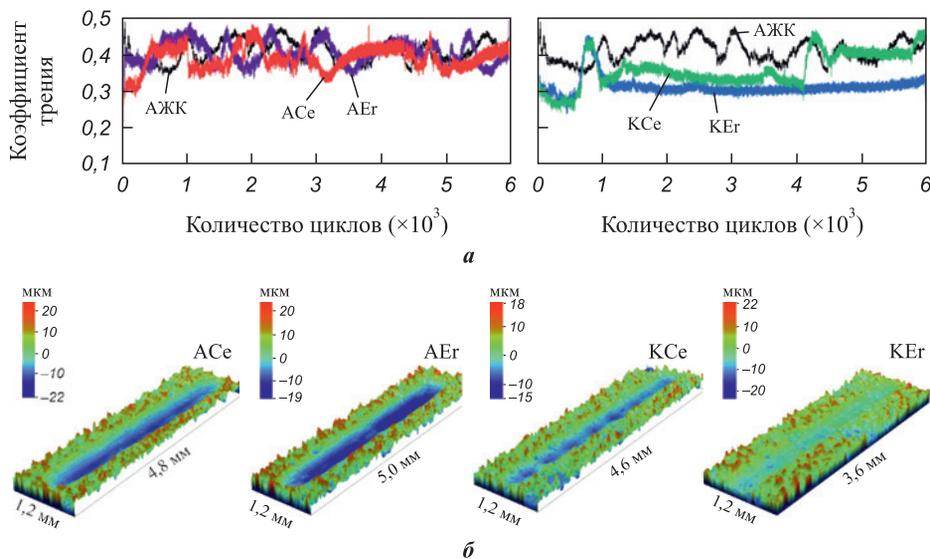


Рис. 9. Кривые коэффициента трения (а) и 3D-изображения дорожек износа (б)
 Fig. 9. Friction coefficient curves (a) and 3D images of wear tracks (b)

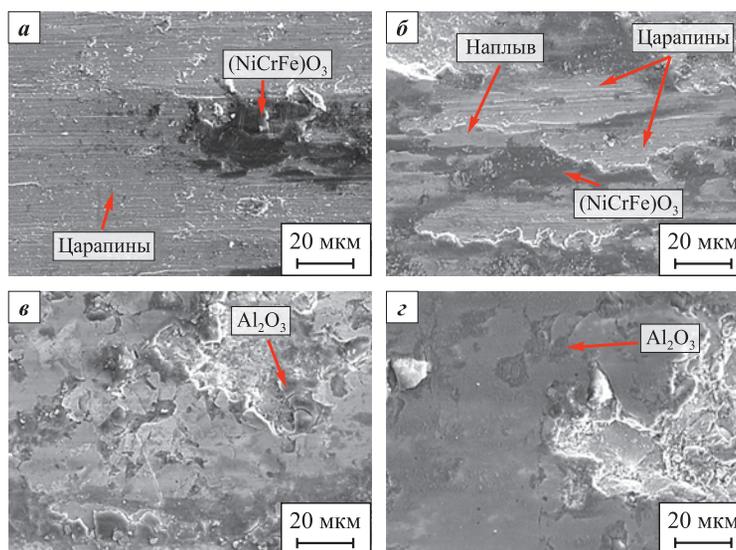


Рис. 10. РЭМ-изображения во вторичных электронах дорожек износа образцов ACe (а), AEr (б), KCe (в), KEr (г)
 Fig. 10. SEM secondary electron images of wear tracks for the samples: ACe (a), AEr (b), KCe (v), and KEr (z)

ченных данных можно предположить два основных механизма износа покрытий. Они коррелируют с их структурой, определяемой полярностью электродов при ЭИКДО. Так, скольжение шарика по покрытиям серии А сопровождается образованием глубоких бороздок, а также многочисленными наплывами, что связано с возникновением локальной пластической деформации (рис. 10, а, б).

Поверхности дорожек износа покрытий серии К имеют другую морфологию, для которой характерны спрессованные при испытании под нагрузкой продукты износа (рис. 10, в, г). По данным ЭДС, дно дорожки износа обеднено алюминием (28,2 ат. % Al и 47,9 ат. % Ni). При этом продукты износа состоят

из Al_2O_3 , образующегося в результате избирательного окисления Al. Таким образом, износ этих покрытий определяется преимущественным окислением алюминия и уплотнением окисленных продуктов износа, что в совокупности обеспечивает образование защитного трибослоя.

Стойкость покрытий к высокотемпературному окислению

На рис. 11 и в табл. 4 представлены результаты качественного и количественного анализов фазового состава образцов после 30 ч окислительного отжига при $t = 1000\text{ }^\circ\text{C}$. На рентгенограмме сплава АЖК

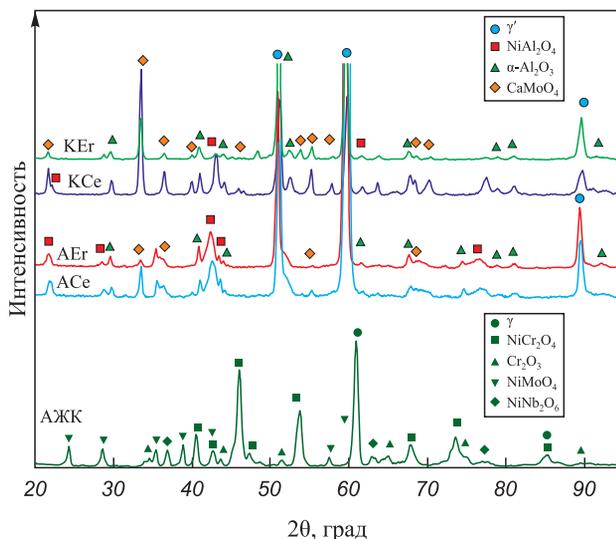


Рис. 11. Дифрактограммы образцов после 30 ч окислительного отжига при $t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 11. XRD patterns of the samples after 30 h of oxidative annealing at $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

Таблица 4. Фазовый состав образцов после 30 ч окислительного отжига при $t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

Table 4. Phase composition of the samples after 30 h of oxidative annealing at $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

Образец	Фаза	Доля, мас. %	Период решетки, Å	
			<i>a</i>	<i>c</i>
АЖК-подложка	NiCr ₂ O ₄	46,2	8,276	–
	γ	19,1	3,588	–
	NiMoO ₄	14,3	–	–
	Cr ₂ O ₃	14,3	4,965	13,556
	NiNb ₂ O ₆	6,2	4,696	3,032
АСе	γ'-Ni ₃ Al	72,2	3,596	–
	α-Al ₂ O ₃	12,7	4,763	13,004
	NiAl ₂ O ₄	12,2	8,160	–
	CaMoO ₄	2,9	–	–
АЕг	γ'-Ni ₃ Al	61,8	3,596	–
	NiAl ₂ O ₄	18,1	8,172	–
	α-Al ₂ O ₃	17,2	4,769	13,007
	CaMoO ₄	2,9	–	–
КСе	γ'-Ni ₃ Al	29,6	3,594	–
	NiAl ₂ O ₄	28,9	8,094	–
	α-Al ₂ O ₃	26,7	4,771	13,033
	CaMoO ₄	14,8	5,244	11,470
КЕг	γ'-Ni ₃ Al	46,7	3,585	–
	NiAl ₂ O ₄	23,0	8,078	–
	α-Al ₂ O ₃	21,2	4,773	13,040
	CaMoO ₄	9,1	–	–

присутствуют дифракционные пики простого оксида Cr₂O₃ и шпинелей NiCr₂O₄, NiMoO₄, NiNb₂O₆.

Несмотря на схожий качественный фазовый состав ЭИКДО-покрытий после длительного окислительного отжига, количественное соотношение фаз заметно отличается (табл. 4) и зависит от полярности электродов. При этом в отожженных образцах с покрытием сохраняется большая доля γ'-фазы (от 72–30 мас. %). Это означает, что оксидные слои, образованные на поверхности покрытий, относительно тонкие и могут быть полностью проницаемы для рентгеновских лучей при съемке в фокусировке по Бреггу–Брентано. Таким образом, после изотермической выдержки покрытий АСе и АЕг в поверхностном слое преобладают фазы α-Al₂O₃ и NiAl₂O₄, а CaMoO₄ обнаружена лишь в небольших количествах (до 3 мас. %). После окисления покрытий КСе и КЕг доля CaMoO₄ возрастает до 15 мас. %, а суммарное количество α-Al₂O₃ и NiAl₂O₄ достигает 25–56 мас. %.

Изображения поперечных шлифов (рис. 12) образцов, подвергнутых окислительному отжигу, подтверждают результаты РСФА. Общая толщина оксидных слоев, сформированных на поверхности покрытий, достигает 2,5 мкм, что значительно ниже (до 10 раз) толщины оксидного слоя на сплаве АЖК (около 25 мкм). Причем минимальная толщина оксидного слоя зафиксирована у покрытий, полученных при анодной полярности.

Оксидные слои имеют двухслойное строение. Внешний сплошной оксидный слой NiAl₂O₄ имеет структуру шпинели, в нем распределены мелкие частицы CaMoO₄. Ниже находится слой из α-Al₂O₃, границы которого (выделены синими стрелками на вставке рис. 12, б) обогащены Ег и Се. По данным ЭДС (обл. 1, табл. 5) бескислородная область покрытия обеднена Al (7,8 ат. %). Эти данные позволяют предположить, что под оксидными слоями расположена зона не из γ'-фазы, как было идентифицировано РСФА, а из зерен γ' + γ.

Оксидные слои покрытий, полученных при катодной полярности (рис. 12, в, г), имеют также гетерогенное строение. На поверхности обнаружены зерна CaMoO₄, под которыми находится сплошной слой из NiAl₂O₄ и α-Al₂O₃. В нем также распределены мелкие частицы CaMoO₄. Бескислородная зона покрытий состоит из γ'-зерен, что свидетельствует о фазовом переходе из β- в γ'-фазу в результате взаимодействия алюминия с атомами кислорода. Помимо этого, на границе раздела покрытие–подложка присутствуют агломераты частиц, что нетипично для покрытий серии А. По данным ЭДС (обл. 6, табл. 5) эти частицы содержат тугоплавкие элементы, что соответствует топологически плотноупакованым (ТПУ) фазам.

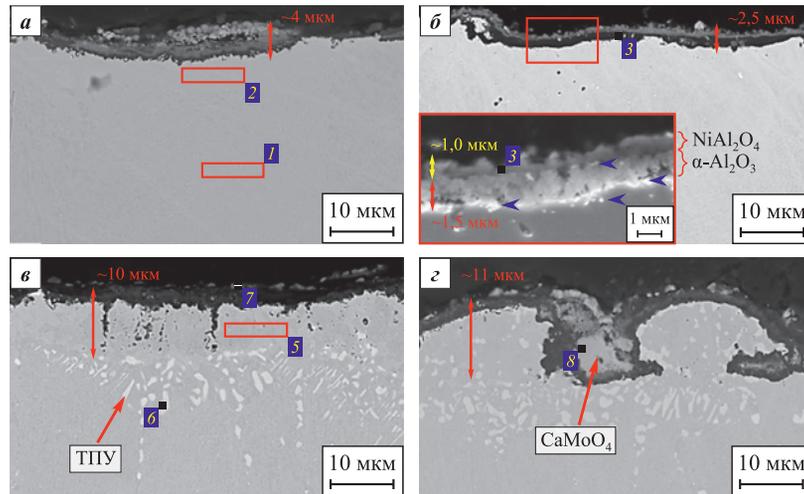


Рис. 12. РЭМ-изображения в обратноотраженных электронах поперечных шлифов покрытий АСс (а), АЕр (б), КСс (в), КЕр (з) после 30 ч окислительного отжига при $t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

На вставке увеличенное изображение во вторичных электронах

Fig. 12. SEM backscattered electron images of cross-sections of ACe (a), AEr (b), KCe (v), and KEr (z) coatings after 30 h of oxidative annealing at 1000 °C

Inset: magnified secondary electron image

Таблица 5. Результаты ЭДС областей, показанных на рис. 12

Table 5. EDS results of the regions shown in Fig. 12

Область	Содержание, ат. %									
	O	Al	Ni	Cr	Co	Mo	Nb	Ca	Ce	Er
1	–	7,8	63,4	16,1	6,2	4,5	2,0	–	–	–
2	–	5,6	62,3	18,5	6,9	5,7	1,0	–	–	–
3	60,7	37,5	1,0	0,5	–	0,2	0,1	–	–	–
4	57,6	25,8	9,8	5,4	1,1	–	0,1	–	–	–
5	–	18,9	68,4	6,1	3,9	1,5	1,2	–	–	–
6	–	1,5	29,1	40,5	8,5	20,4	–	–	–	–
7	70,4	0,8	–	–	–	14,0	0,2	13,5	1,0	–
8	65,3	2,3	0,9	0,3	–	15,3	–	14,8	–	1,1

На рис. 13 представлены кинетические кривые окисления не обработанного и подвергнутых ЭИО образцов при 30-часовой изотермической выдержке при $t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Также, для сравнения, представлены результаты кинетики окисления покрытия, полученного при анодной полярности ЭИКДО электродом Al–7 ат. %Ca–1 ат. %Mn (обр. AMn). На рис. 13, а маркерами показаны экспериментальные данные, а сплошной линией приведены результаты их аппроксимации, вычисленные эмпирическим методом по формулам, представленным в табл. 6. Зависимость между приростом массы и временем окисления АЖК-сплава выражается линейным законом, что подтверждается близкими к единице значениями коэффициента аппроксимации. У этого образца (рис. 14, б) после 30 ч изотермической выдержки наблюдается разрушенная поверхность зеленого цвета, что, веро-

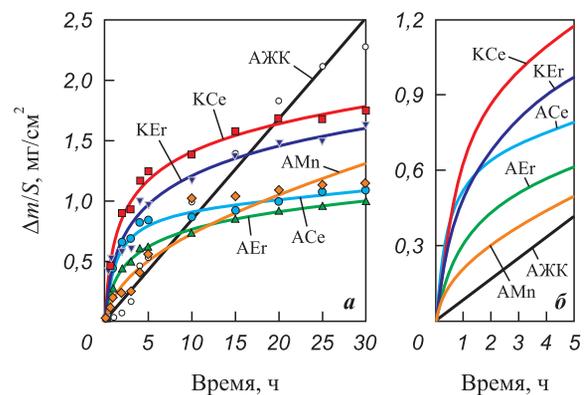


Рис. 13. Кинетика окисления образцов (а) и аппроксимационные кривые начальной стадии (5 ч) окисления (б)

Fig. 13. Oxidation kinetics curves of the samples (a) and approximation curves of the initial oxidation stage (5 h) (b)

Таблица 6. Параметры уравнения регрессии кинетических кривых окисления образцов

Table 6. Regression equation parameters for the oxidation kinetics curves of the samples

Образец	Константа процесса окисления K_p	Уравнение подгонки	Коэффициент аппроксимации R
АЖК	0,08	$K = 0,08t$	0,979
АСе	0,16	$K = 0,16\ln t$	0,971
АЕг	0,22	$K = 0,22\ln t$	0,995
КСе	0,34	$K = 0,34\ln t$	0,983
КЕг	0,36	$K = 0,36\ln t$	0,971
АМн	0,26	$K = 0,25t^{0.5}$	0,921

K – удельный прирост массы образцов, мг/см²;
 t – длительность испытания, ч.

ятно, обусловлено образованием оксида никеля или хрома.

Кинетические кривые окисления подтверждают (рис. 13), что применение комбинированной ЭИКДО жаропрочного сплава АЖК электродами на основе Al–Ca существенно повысило стойкость к окислению при $t = 1000$ °С. Если прирост массы покрытия АМн подчиняется степенному закону (табл. 6), то окисление покрытий с РЗМ имеет логарифмический характер. В целом кривые окисления покрытий можно разделить на две стадии: начальная (0–5 ч) и стабильная (5–30 ч). Однако несмотря на степенную кинетику начальной стадии окисления образца АМн наблюдается наименьший угол наклона кривой (рис. 13, б), что свидетельствует о самой низкой скорости окисления на этом этапе. Другие образцы при логарифмическом характере окисления демонстрируют быстрый удельный прирост массы на начальной стадии, но на стабильной стадии он замедляется с ростом толщины оксидного слоя. Таким образом, переход от степенного к логарифмическому закону объясняется замедлением диффузии кислорода через уже сформированный оксидный слой.

Обсуждение результатов

Роль редкоземельных элементов как в составе покрытий, так и в никелевых суперсплавах исследована в ряде работ [9; 16; 17]. Однако не существует единой теории, которая могла бы объяснить пользу такого легирования. Легирование никелевых суперсплавов РЗМ (Y, Ce, La, Hf и Er) и покрытий на их основе снижает скорость окисления за счет улучшения пластичности и адгезии оксидного слоя с базовым сплавом. Малые добавки РЗМ ускоряют зарождение оксидов хрома и алюминия [18], способствуя быстрому формированию защитного слоя. Благодаря

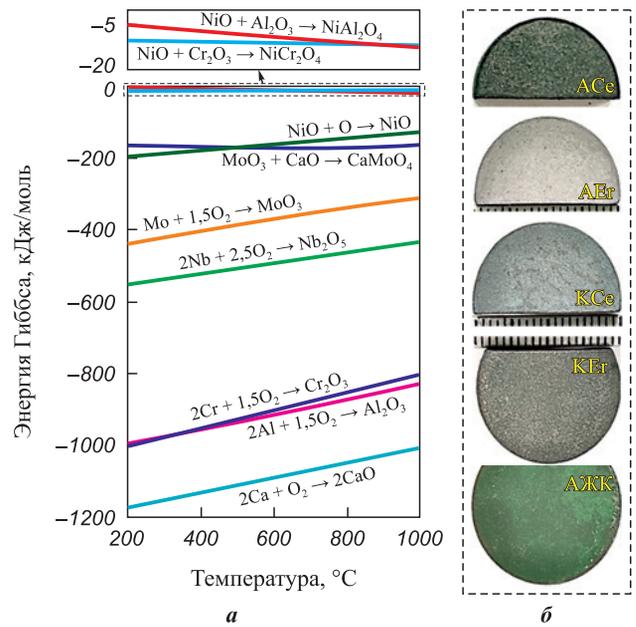


Рис. 14. Свободная энергия образования (ΔG) оксидов в зависимости от температуры (построена по результатам базы данных FactSage [15]) (а) и внешний вид образцов после 30 ч изотермической выдержки при $t = 1000$ °С (б)

Fig. 14. Gibbs free energy of oxide formation (ΔG) as a function of temperature (calculated using FactSage database [15]) (a) and surface appearance of the samples after 30 h of isothermal exposure at 1000 °C (b)

большим атомным радиусам и высокой химической активности РЗМ в покрытиях формируются дисперсные фазы (например, $Ni_xAl_y(Hf,Zr)_z$ [19], $LaCrO_3$ [20]), блокирующие зернограничную диффузию катионов (Al^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Ta^{5+} [21; 22]). В работе [23] показано, что присутствие Се (0,038 мас. %) повышает активность алюминия после окислительного отжига при $t = 1150$ °С суперсплава IC21 с покрытием Al–Si, уменьшая необходимую концентрацию Al для образования защитного слоя $\alpha-Al_2O_3$. Кроме того, Се замедляет полиморфное превращение метастабильного $\theta-Al_2O_3$ в стабильный $\alpha-Al_2O_3$, подавляя объемную усадку оксидного слоя [24] и снижая вероятность образования трещин.

В то же время избыточное содержание РЗМ в сплавах огрубляет структуру и ухудшает их механические свойства [25], а также может привести к разрушению оксидного слоя. Поэтому состав электродов был подобран таким образом, чтобы он был близок к эвтектической точке на диаграмме состояния. Это позволило создать жидкотекучий реакционный расплав на поверхности металла при ЭИКДО, который активно взаимодействует с элементами подложки. Несмотря на то, что содержание РЗМ в покрытии не превышает 0,5 ат. %, этого количества достаточно, чтобы оказывать заметное влияние на свойства покрытий.

Выбор полярности электродов при ЭИКДО определяет структурно-фазовые превращения при формировании покрытий. Поскольку такая обработка реализуется в вакууме [10; 12], искровой пробой при отводе электрода на небольшую дистанцию сопровождается не только высвобождением энергии на аноде, но и импульсным дуговым испарением катода (рис. 15). В результате при катодной полярности происходит дополнительное распыление электрода, увеличивая удельный привес массы подложки и толщину покрытия. И наоборот, при анодной полярности происходит частичное испарение поверхностного слоя покрытия.

Формирование покрытий на основе β -NiAl возможно только при катодной полярности, поскольку интенсивное испарение электрода приводит к обогащению покрытий алюминием. Однако такие покрытия склонны к растрескиванию из-за разницы коэффициентов термического расширения β -NiAl ($15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [26]) и Ni-сперсплавов ($12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [27]). Они имеют менее выраженную кристаллографическую текстуру (см. рис. 6, в, з), что обусловлено более сильным нагревом подложки.

Анодная полярность способствует формированию покрытия на основе γ -Ni₃(AlCr). При этом минимальный нагрев подложки обеспечивает направленный теплоотвод вглубь материала [28; 29], создавая условия для равномерного роста зерен с преобладающей кристаллографической ориентацией $\langle 100 \rangle$. Уменьшение размера сечения столбчатых кристаллитов относительно сплава АЖК (вставка на рис. 5, а) связано со сверхбыстрыми скоростями кристаллизации в процессе ЭИКДО [30; 31], что в целом повышает твердость и износостойкость. Кроме того, формирование наночастиц (Al–Ca–РЗМ)O *in-situ* на границах зерен снижает подвижность дислокаций, образуя дислокационные петли. О положительном

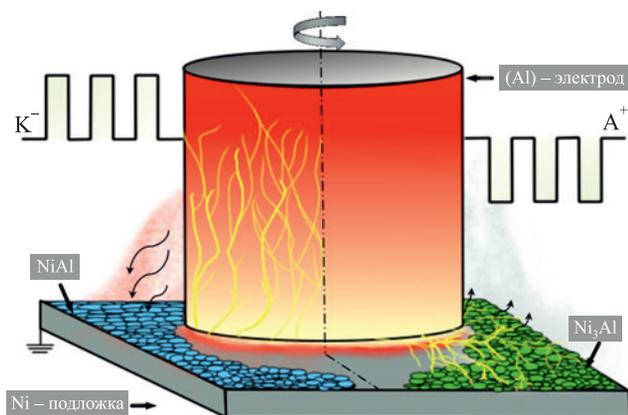


Рис. 15. Схематическое изображение процесса ЭИКДО в зависимости от полярности электрода

Fig. 15. Schematic illustration of the ESCAT process as a function of electrode polarity

влиянии оксидных включений на упрочнение покрытий также было указано в работе [32].

Окисление покрытий независимо от полярности обработки протекает по логарифмическому закону: в начальной стадии наблюдается быстрый прирост массы, который замедляется с ростом толщины оксидного слоя. Высокая скорость окисления на этом этапе обусловлена селективным окислением Al, сопровождающимся формированием Al_2O_3 ($-890,4 \text{ кДж/моль}$) (рис. 14, а). По всей видимости, наличие наночастиц (Al–Ca–РЗМ)O ускоряет образование Al_2O_3 . Растворимость РЗМ в Al_2O_3 или Cr_2O_3 очень низкая [19], поэтому их оксиды располагаются на границах раздела металл–оксид (рис. 13, б). С другой стороны, было показано (см. рис. 7), что при вакуумном отжиге покрытий происходит кристаллизация наночастиц CaAl_2O_4 , изоструктурных оксиду алюминия. Из-за более низкой энергии они ускоряют рост зерен Al_2O_3 . На границах тонкого слоя α - Al_2O_3 присутствуют обогащенные РЗМ частицы, которые повышают адгезию оксидных слоев и снижают концентрацию напряжений, что предотвращает образование трещин.

Длительная изотермическая выдержка покрытий AlCe и AlEr в кислородсодержащей среде приводит к формированию NiAl_2O_4 ($-12,5 \text{ кДж/моль}$) в результате диффузии Ni через тонкую пленку Al_2O_3 на ее поверхность. Таким образом, у этих покрытий диффузию атомов кислорода существенно ограничивает гетерогенный слой $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\alpha$ - Al_2O_3 , упрочненный частицами CaMoO_4 . Это подтверждается (см. табл. 6) низкими значениями константы скорости ($K_p = 0,16 \div 0,22$) по сравнению с покрытиями KCe и KEr.

Несмотря на наличие трещин в покрытиях KCe и KEr, они демонстрируют низкий прирост массы по сравнению с АЖК-сплавом. Диффузия атомов кислорода по трещинам происходит до 15 ч окислительного отжига, затем укрупнение зерен CaMoO_4 внутри трещин ее блокирует. Таким образом, трещины являются каналами для восходящей диффузии Mo, необходимой для образования зерен CaMoO_4 , а затем слияния их в непрерывный слой. Согласно работе [8] эти зерна с тетрагональной структурой шеелита $I4_1/a$ обладают превосходной термической стабильностью и сверхнизкой теплопроводностью при $T = 400 \div 1000 \text{ K}$ ($0,6 \text{--} 1,2 \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$), что ниже, чем у теплоизоляционных слоев термобарьерных покрытий, таких как YSZ ($1,5 \text{--} 3,0 \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$).

Заключение

Изучены особенности формирования стойких к износу и окислению покрытий, формируемых путем комбинированной электроискровой и катодно-

дуговой обработки образцов никелевого сплава АЖК. Найден оптимальные режимы ЭИКДО электродами Al–Ca–Er и Al–Ca–Ce, позволившие сформировать покрытия толщиной 15–20 мкм, состоящие из столбчатых кристаллитов с поперечным размером менее 300 нм и содержащих γ' -Ni₃Al и β -NiAl. Покрытия увеличили твердость подложки с 5,2 до 12,3 ГПа, а износостойкость – в 6 раз. Применение электрода Al–Ca–Er обеспечило рост жаростойкости сплава АЖК при $t = 1000$ °С за счет смены закона окисления с линейного на логарифмический в результате образования защитного слоя NiAl₂O₄/ α -Al₂O₃ толщиной 3 мкм с частицами CaMoO₄.

Список литературы / References

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года. *Авиационные материалы и технологии*. 2012;(S):7–17.
 Kablov E.N. Strategic areas of developing materials and their processing technologies for the period up to 2030. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2012;(S):7–17. (In Russ.).
2. Long H., Mao S., Liu Y., Zhang Z., Han X. Microstructural and compositional design of Ni-based single crystalline superalloys. A review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;743:203–220.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.224>
3. Сиротин Н.Н., Марчуков Е.Ю., Новиков А.С. Повреждаемость и работоспособность авиационных ГТД: Справочник. М.: Наука; 2015. 551 с.
4. Xie Yu., Wang M.. Epitaxial MCrAlY coating on a Ni-base superalloy produced by electrospark deposition. *Surface and Coatings Technology*. 2006; 201(6):3564–3570.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.08.107>
5. Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Sviridova T.A., Shvynidina N.V., Petrzhik M.I. Pulsed electrospark deposition of MAX phase Cr₂AlC based coatings on titanium alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2013;235:454–460.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.08.002>
6. Burkov A.A., Chigrin P.G., Kulik M.A. Effect of TaC content on microstructure and wear behavior of PRMMC Fe-TaC coating manufactured by electrospark deposition on AISI304 stainless steel. *Surface and Coatings Technology*. 2024;494(2):131446.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.131446>
7. Муканов С.К., Петржик М.И., Логинов П.А., Левашов Е.А. Влияние легирования марганцем на структуру и свойства электроискровых покрытий на никелевом жаропрочном СЛС-сплаве ЭП741НП. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;(2):70–84.
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-2-70-84>
 Mukanov S.K., Petrzhik M.I., Loginov P.A., Levashov E.A. Influence of manganese alloying on the structure and properties of electrospark coatings of EP741NP heat-resistant nickel LPBF alloy. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;(2):70–84.
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-2-70-84>
8. Mukanov S.K., Petrzhik M.I., Kudryashov A.E., Naumova E.A., Baskov F.A., Loginov P.A., Levashov E.A. Enhancing high-temperature oxidation resistance of nickel superalloy obtained by laser powder bed fusion via reactive electric spark treatment. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2024;34(12):3935–3948.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(24\)66649-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(24)66649-5)
9. Li J.G., Wang N., Liu J.D., Xu W. Influence of rare earth elements (Y, La and Ce) on the mechanical properties and oxidation resistance of nickel-based superalloys: A critical review. *Journal of Materials Science & Technology*. 2024;195:9–21.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.11.077>
10. Kuptsov K.A., Sheveyko A.N., Sidorenko D.A., Shtansky D.V. Electro-spark deposition in vacuum using graphite electrode at different electrode polarities: Peculiarities of microstructure, electrochemical and tribological properties. *Applied Surface Science*. 2021;566:150722.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150722>
11. Басков Ф.А., Сентюрин Ж.А., Логачев И.А., Крутиков Н.И., Левашов Е.А. Влияние ГИП и ТО на структуру и свойства никелевого жаропрочного сплава АЖК, полученного методом СЛС. В кн.: *Сборник докладов 12-го Международного симпозиума «Порошковая металлургия: Инженерия поверхности. новые порошковые композиционные материалы. сварка»* (Минск, 7–9 апреля 2021 г.). Ч. 1. Под ред. А.Ф. Ильющенко и др. Минск: Беларуская навука; 2021. С. 136–141.
12. Naumova E.A., Vasina M.A., Chernogorova O.P., Rogachev S.O., Zadorozhnyi M.Yu., Bobrysheva A.O. Investigation of the effect of cerium on the structure and properties of calcium-containing aluminum alloys. *Metallurgist*. 2024;67:1302–1314.
<https://doi.org/10.1007/s11015-024-01622-8>
13. Sheveyko A.N., Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Kaplansky Yu.Yu., Orekhov A.S., Levashov E.A. Protective coatings for LPBF Ni-based superalloys using a combination of electrospark deposition and pulsed arc evaporation methods. *Applied Surface Science*. 2022;581:152357.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152357>
14. Бунтушкин В.П., Базылева О.А., Буркина В.И. Высокотемпературные жаропрочные сплавы на основе интерметаллида Ni₃Al для деталей горячего тракта ГТД. *Авиационная промышленность*. 2007;(2):41–43.
 Buntushkin V.P., Bazyleva O.A., Burkina V.I. High-temperature heat-resistant alloys based on the Ni₃Al intermetallic compound for hot section parts of gas turbine engines. *Aviatsionnaya promyshlennost'*. 2007;(2):41–43. (In Russ.).
15. Bale C.W., Bélisle E., Chartrand P., Decterov S.A., Eriksson G., Gheribi A.E., Hack K., Jung I.H., Kang Y.B., Melançon J., Pelton A.D., Petersen S., Robelin C., Sangster J., Spencer P., Van Ende M.A. Reprint of: FactSage thermochemical software and databases. *Calphad*. 2016; 55(1):1–19. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.07.004>
16. Thanneeru R., Patil S., Deshpande S., Seal S. Effect of trivalent rare earth dopants in nanocrystalline ceria coatings

- for high-temperature oxidation resistance. *Acta Materialia*. 2007;55(10):3457–3466.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.01.043>
17. Pint B.A. Experimental observations in support of the dynamic-segregation theory to explain the reactive-element effect. *Oxidation of Metals*. 1996;45(1):1–37.
<https://doi.org/10.1007/BF01046818>
 18. Dai J., Zhu J., Chen C., Weng F. High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;685:784–798.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.212>
 19. Chevalier S. What did we learn on the reactive element effect in chromia scale since Pfeil's patent? *Materials and Corrosion*. 2014;65(2):109–115.
<https://doi.org/10.1002/maco.201307310>
 20. Guo H., Li D., Zheng L., Gong S., Xu H. Effect of co-doping of two reactive elements on alumina scale growth of β -NiAl at 1200 °C. *Corrosion Science*. 2014;88:197–208.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.036>
 21. Song X., Wang L., Liu Y., Ma H. Effects of temperature and rare earth content on oxidation resistance of Ni-based superalloy. *Progress in natural science: Materials International*. 2011;21(3):227–235.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60035-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60035-5)
 22. Daroonparvar M., Yajid M.A.M., Kay C.M., Bakhsheshi-Rad H., Gupta R.K., Yusof N.M., Ghandvar H., Arshad A., Zulkifli I.S.M. Effects of Al_2O_3 diffusion barrier layer (including Y-containing small oxide precipitates) and nanostructured YSZ top coat on the oxidation behavior of HVOF NiCoCrAlTaY/APS YSZ coatings at 1100 °C. *Corrosion Science*. 2018;144:13–34.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.07.013>
 23. Pang X.J., Li S.S., Qin L., Pei Y.L., Gong Sh.K. Effect of trace Ce on high-temperature oxidation behavior of an Al–Si-coated Ni-based single crystal superalloy. *Journal of Iron and Steel Research International*. 2019;26(1):78–83.
<https://doi.org/10.1007/s42243-018-0214-0>
 24. Pint B.A., Treska M., Hobbs L.W. The effect of various oxide dispersions on the phase composition and morphology of Al_2O_3 scales grown on β -NiAl. *Oxidation of Metals*. 1997;47(1):1–20.
<https://doi.org/10.1007/BF01682369>
 25. Wang H., Wang A., Li C., Yu X., Xie J., Liang T., Liu C. Effects of rare earth metals on microstructure, mechanical properties, and pitting corrosion of 27 % Cr hyper duplex stainless steel. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2022;61(1):873–887.
<https://doi.org/10.1515/rams-2022-0284>
 26. Yuan J., Wang Q., Liu X., Lou S., Li Q., Wang Z. Microstructures and high-temperature wear behavior of NiAl/WC- Fe_x coatings on carbon steel by plasma cladding. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;842:155850.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155850>
 27. Sung P.K., Poirier D.R. Estimation of densities and coefficients of thermal expansion of solid Ni-base superalloys. *Materials Science and Engineering: A*. 1998;245:135–141.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00699-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00699-0)
 28. Xie Y.J., Wang M.C. Epitaxial MCrAlY coating on a Ni-base superalloy produced by electrospark deposition. *Surface and Coatings Technology*. 2006;201(6):3564–3570.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.08.107>
 29. Xie Y.J., Wang M.C. Microstructural morphology of electrospark deposition layer of a high gamma prime superalloy. *Surface and Coatings Technology*. 2006; 201(3–4):691–698.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.12.034>
 30. Petrzhik M., Molokanov V., Levashov E. On conditions of bulk and surface glass formation of metallic alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;707:68–72.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.293>
 31. Mukanov S.K., Petrzhik M.I., Kudryashov A.E., Basikov F.A., Levashov E.A. Improving the wear and heat resistance of niobium substrate via reactive electrospark treatment using fusible AlCaSiY electrode. *Applied Surface Science*. 2024;670:160663.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160663>
 32. Liu Y., Yang L., Yang X., Zhang T., Sun R. Optimization of microstructure and properties of composite coatings by laser cladding on titanium alloy. *Ceramics International*. 2021;47(2):2230–2243.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.063>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Самат Кундыкович Муканов – к.т.н., науч. сотрудник научно-учебного центра (НУЦ) СВС, МИСИС–ИСМАН, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС)

 **ORCID:** 0000-0001-6719-6237

 **E-mail:** smukanov@isis.ru

Михаил Иванович Петржик – д.т.н., профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП); вед. науч. сотрудник НУЦ СВС, МИСИС–ИСМАН

 **ORCID:** 0000-0002-1736-8050

 **E-mail:** petrzhik@shs.misis.ru

Александр Евгеньевич Кудряшов – к.т.н., вед. науч. сотрудник НУЦ СВС, МИСИС–ИСМАН

 **ORCID:** 0000-0001-6222-4497

 **E-mail:** aekudr@rambler.ru

Samat K. Mukanov – Cand. Sci. (Eng.), Research Scientist of the Scientific Educational Center of Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS-Center) of MISIS–ISMAN, National University of Science and Technology “MISIS” (NUST MISIS)

 **ORCID:** 0000-0001-6719-6237

 **E-mail:** smukanov@isis.ru

Mikhail I. Petrzhik – Dr. Sci. (Eng.), Professor of Department at Powder Metallurgy and Functional Coatings (PM&FC), NUST MISIS; Leading Research Scientist of the SHS-Center, MISIS–ISMAN

 **ORCID:** 0000-0002-1736-8050

 **E-mail:** petrzhik@shs.misis.ru

Alexander E. Kudryashov – Cand. Sci. (Eng.), Leading Research Scientist of the SHS-Center, MISIS–ISMAN

 **ORCID:** 0000-0001-6222-4497

 **E-mail:** aekudr@rambler.ru

Павел Александрович Логинов – д.т.н., ст. преподаватель кафедры ПМиФП, НИТУ МИСИС; ст. науч. сотрудник НУЦ СВС, МИСИС–ИСМАН

 ORCID: 0000-0003-2505-2918

 E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru

Наталья Владимировна Швындина – вед. инженер НУЦ СВС, МИСИС–ИСМАН

 ORCID: 0000-0002-4662-544X

 E-mail: natali19-03@list.ru

Александр Николаевич Швейко – науч. сотрудник НУЦ СВС, МИСИС–ИСМАН

 ORCID: 0000-0003-3704-515X

 E-mail: sheveyko@mail.ru

Константин Александрович Купцов – к.т.н., ст. науч. сотрудник НУЦ СВС, МИСИС–ИСМАН

 ORCID: 0000-0003-2585-0733

 E-mail: kuptsov.k@gmail.com

Евгений Александрович Левашов – д.т.н., чл.-корр. РАН, профессор, зав. кафедрой ПМиФП, НИТУ МИСИС; директор НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН

 ORCID: 0000-0002-0623-0013

 E-mail: levashov@shs.misis.ru

Pavel A. Loginov – Dr. Sci. (Eng.), Senior Lecturer of the Department of PM&FC, NUST MISIS; Senior Research Scientist of SHS-Center, MISIS–ISMAN

 ORCID: 0000-0003-2505-2918

 E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru

Nataliya V. Shvyndina – Leading Engineer of SHS-Center, MISIS–ISMAN

 ORCID: 0000-0002-4662-544X

 E-mail: natali19-03@list.ru

Aleksandr N. Sheveyko – Research Scientist of the SHS-Center, MISIS–ISMAN

 ORCID: 0000-0003-3704-515X

 E-mail: sheveyko@mail.ru

Konstantin A. Kuptsov – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Scientist of the SHS-Center, MISIS–ISMAN

 ORCID: 0000-0003-2585-0733

 E-mail: kuptsov.k@gmail.com

Evgeny A. Levashov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Corresponding Member of the RAS, Head of the Department PM&FC, NUST MISIS; Head of SHS-Center, MISIS–ISMAN

 ORCID: 0000-0002-0623-0013

 E-mail: levashov@shs.misis.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

С. К. Муканов – подготовка и проведение экспериментов, написание текста статьи, визуализация, обсуждение результатов.

М. И. Петржик – постановка цели и задачи исследования, проведение экспериментов по исследованию механических свойств, анализ данных, корректировка текста, формулировка выводов.

А. Е. Кудряшов – анализ и обсуждение результатов.

П. А. Логинов – проведение экспериментов по просвечивающей электронной микроскопии, обсуждение результатов.

Н. В. Швындина – проведение микроскопических исследований.

А. Н. Швейко – проведение экспериментов по осаждению покрытий, обсуждение результатов.

К. А. Купцов – проведение экспериментов по осаждению покрытий, обсуждение результатов.

Е. А. Левашов – формирование основной концепции, корректировка текста и выводов.

S. K. Mukanov – preparation and execution of experiments, manuscript writing, visualization, discussion of results.

M. I. Petrzhik – formulation of research goals and objectives, mechanical properties testing, data analysis, manuscript revision, formulation of conclusions.

A. E. Kudryashov – analysis and discussion of results.

P. A. Loginov – transmission electron microscopy experiments, discussion of results.

N. V. Shvyndina – microscopic investigations.

A. N. Sheveiko – coating deposition experiments, discussion of results.

K. A. Kuptsov – coating deposition experiments, discussion of results.

E. A. Levashov – development of the main concept, manuscript and conclusion revision.

Статья поступила 23.04.2025 г.

Доработана 21.05.2025 г.

Принята к публикации 26.05.2025 г.

Received 23.04.2025

Revised 21.05.2025

Accepted 26.05.2025