

УДК 621.9.048

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-63-77

Влияние электроискровой обработки электродами из циркония на структуру и свойства никельсодержащего сплава, полученного селективным лазерным сплавлением

© 2022 г. **А.Е. Кудряшов, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, С.К. Муканов, М.И. Петржик, Е.А. Левашов**

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 14.03.2022 г., доработана 09.06.2022 г., подписана в печать 15.06.2022 г.

Аннотация: Для повышения эксплуатационных свойств Ni-содержащего сплава, полученного по технологии селективного лазерного сплавления (СЛС), наносили защитные покрытия методом электроискрового легирования (ЭИЛ) с использованием электродов из циркония. Кинетику массопереноса изучали на 5 различных частотно-энергетических режимах обработки. С помощью аналого-цифрового преобразователя установлены среднее количество импульсных разрядов, энергия единичных импульсов и суммарная энергия импульсных разрядов за 1 мин обработки (ΣE) для всех применяемых режимов. В низкоэнергетических условиях обработки ($\Sigma E = 1459 \div 2915$ Дж) наблюдался слабый массоперенос, привес массы катода фиксировался только в первые минуты. С увеличением времени обработки происходила убыль массы подложки. Шероховатость покрытий (R_a) варьировалась в диапазоне 3,9–7,2 мкм. На высокоэнергетических режимах ($\Sigma E = 5197 \div 17212$ Дж) из-за интенсивного нагрева электродов наблюдался устойчивый привес массы катода, но сформированные покрытия имели повышенную шероховатость: $R_a = 7,4 \div 8,6$ мкм. Параметр R_a для исходных СЛС-образцов составлял 10,7 мкм. Сформированные покрытия характеризовались толщиной 15–30 мкм, высокой сплошностью (до 100 %), твердостью 9,0–12,5 ГПа, модулем упругости 122–145 ГПа, коэффициентом трения 0,36–0,49. Проведение ЭИЛ-обработки способствовало росту износостойкости СЛС-сплава в 7,5–20,0 раз, а жаростойкости на 10–20 % ($t = 1150$ °С, $\tau = 30$ ч). Установлено, что наилучшими свойствами (твердость, модуль упругости, шероховатость износо- и жаростойкость) обладает покрытие, полученное на низкоэнергетическом режиме ЭИЛ с энергией $\Sigma E = 2915$ Дж.

Ключевые слова: электроискровое легирование (ЭИЛ), селективное лазерное сплавление (СЛС), жаропрочный сплав, цирконий, твердость, жаростойкость, износостойкость.

Кудряшов А.Е. – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений», НУЦ СВС, МИСиС–ИСМАН, НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1).
E-mail: aekudr@yandex.ru.

Кирюханцев-Корнеев Ф.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП), НИТУ «МИСиС»; зав. лабораторией «In situ диагностика структурных превращений», НУЦ СВС, МИСиС–ИСМАН. E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

Муканов С.К. – канд. техн. наук, мл. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений», НУЦ СВС, МИСиС–ИСМАН. E-mail: sam-mukanov@mail.ru.

Петржик М.И. – докт. техн. наук, профессор кафедры ПМиФП, НИТУ «МИСиС»; вед. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений», НУЦ СВС, МИСиС–ИСМАН. E-mail: petrzhik@shs.misis.ru.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф., зав. кафедрой ПМиФП, НИТУ «МИСиС»; директор НУЦ СВС, МИСиС–ИСМАН. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Для цитирования: Кудряшов А.Е., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Муканов С.К., Петржик М.И., Левашов Е.А. Влияние электроискровой обработки электродами из циркония на структуру и свойства никельсодержащего сплава, полученного селективным лазерным сплавлением. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022. Т. 16. № 3. С. 63–77. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-63-77.

The effect of electrospark deposition using zirconium electrodes on structure and properties of nickel-containing alloy obtained selective laser melting

A.E. Kudryashov, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, S.K. Mukanov, M.I. Petrzhik, E.A. Levashov

National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», Moscow, Russia

Received 14.03.2022, revised 09.06.2022, accepted for publication 15.06.2022

Abstract: Protective coatings were applied by electrospark deposition (ESD) using zirconium electrodes to improve the performance of the Ni-containing alloy obtained using the selective laser melting (SLM) technology. The kinetics of mass transfer was studied in 5 different frequency-energy processing modes. An analog-to-digital converter was used to determine the average number of pulse discharges, single-pulse energy, and the total energy of pulse discharges for 1 min of processing (ΣE) for all the modes used. In low-energy processing modes ($\Sigma E = 1459 \pm 2915$ J), a weak mass transfer was observed, and the cathode weight gain was recorded only in the first minutes. As the processing time increased, a decrease in the substrate weight was observed. The roughness of coatings (R_a) varied in the range of 3.9–7.2 μm . In high-energy modes ($\Sigma E = 5197 \pm 17212$ J), due to intense electrode heating, a steady cathode weight gain was observed, but the formed coatings featured by increased roughness: $R_a = 7.4 \pm 8.6$ μm . The R_a parameter for the original SLM samples was 10.7 μm . The formed coatings featured by a thickness of 15–30 μm , high continuity (up to 100 %), hardness of 9.0–12.5 GPa, elastic modulus of 122–145 GPa, and friction coefficient of 0.36–0.49. The ESD processing promoted an increase in wear resistance of the SLM alloy by 7.5–20 times, and oxidation resistance by 10–20 % ($t = 1150$ °C, $\tau = 30$ h). It was found that the coating obtained in the low-energy ESD mode with energy $\Sigma E = 2915$ J featured the best performance (hardness, modulus of elasticity, roughness, wear resistance and oxidation resistance).

Keywords: electrospark deposition (ESD), selective laser melting (SLM), heat-resistant alloy, zirconium, hardness, oxidation resistance, wear resistance.

Kudryashov A.E. – Cand. Sci. (Eng.), Leading researcher of the Laboratory «In situ diagnostics of structural transformations», Scientific-Educational Center of SHS, MISIS–ISMAN, NUST «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskiy pr., 4). E-mail: aekudr@yandex.ru.

Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC), NUST «MISIS»; Head of the Laboratory «In situ diagnostics of structural transformations», Scientific-Educational Center of SHS, MISIS–ISMAN. E-mail: kiruhantsev-korneev@yandex.ru.

Mukanov S.K. – Cand. Sci. (Eng.), Research assistant, Laboratory «In situ diagnostics of structural transformations», Scientific-Educational Center of SHS, MISIS–ISMAN. E-mail: sam-mukanov@mail.ru.

Petrzhik M.I. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of PM&FC, NUST «MISIS»; Leading researcher, Laboratory «In situ diagnostics of structural transformations», Scientific-Educational Center of SHS, MISIS–ISMAN. E-mail: petrzhik@shs.misis.ru

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Acad. of Russian Academy of Natural Science; Head of the Department of PM&FC, NUST «MISIS»; Head of Scientific-Educational Center of SHS, MISIS–ISMAN. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

For citation: Kudryashov A.E., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Mukanov S.K., Petrzhik M.I., Levashov E.A. The effect of electrospark deposition using zirconium electrodes on structure and properties of nickel-containing alloy obtained selective laser melting. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 3. P. 63–77 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-63-77.

Введение

Развитие авиакосмической техники требует разработки новых материалов и технологий. В настоящее время в мире активно проводятся исследования по созданию новых жаростойких материалов, в том числе на никелевой основе [1, 2].

Аддитивные технологии [3], в частности метод селективного лазерного сплавления (СЛС), наиболее перспективны для получения изделий с заданной геометрией. Однако изделиям, изготовленным методом СЛС, свойственны приповерхностные структурные дефекты, среди которых

наиболее опасны трещины, поры, непроплавленные частицы [4].

Наиболее эффективным способом повышения ресурса работы жаропрочных сплавов является применение защитных покрытий [5–8]. Для их нанесения на Ni-содержащие сплавы широко применяются ионно-плазменное осаждение [9, 10], методы газотермического напыления [11–13], шликерный метод [14] и электроискровое легирование (ЭИЛ) [15–20].

К преимуществам технологии ЭИЛ относятся: высокая адгезия покрытий, относительная просто-

та метода и применяемого оборудования, низкое энергопотребление, экологическая чистота, высокая рентабельность, возможность автоматизации процесса. Применение высокоэнергетических режимов электроискрового нанесения покрытий может обеспечить качественное восстановление изношенных поверхностей деталей машин.

ЭИЛ-обработка никелевого сплава ЖС6У электродом из сплава ХТН-61 (система Co—Cr—Nb) способствует повышению жаростойкости (до 1000 °С), износостойкости, твердости, а также снижению коэффициента трения [17]. Электроискровая обработка жаропрочного никелевого сплава ЭП 718-ИД (Inconel 718) СВС-электродами (Cr—Al—Si—B) также может увеличить его жаро- и износостойкость [18]. Повышение жаростойкости ЭП 718-ИД при обработке СВС-электродами (Mo—Si—B и Zr—Si—B) установлено в работах [19, 20].

Авторами [21] отмечено улучшение физико-механических и эксплуатационных характеристик ответственных авиационных литых изделий из никелевых сплавов при легировании 2—3 % Zr. Модифицирование никелевых сплавов цирконием (0,05—0,25 %) способствует росту микротвердости металлической матрицы и повышению жаропрочности литых деталей газотурбинных двигателей. Легирование цирконием и гафнием никелевых сплавов позволяет повысить адгезию оксидного слоя к поверхности сплава из-за снижения пористости на границе между оксидом и сплавом [22].

В связи с вышесказанным представляет интерес провести электроискровую обработку Ni-содержащего СЛС-сплава электродами из циркония. Предполагается, что проведение ЭИЛ будет способствовать как повышению жаростойкости сплава, так и устранению в нем поверхностных дефектов [16].

Многокомпонентные Zr-содержащие электроды нашли широкое практическое применение в различных областях. Например, для повышения жаростойкости твердых сплавов применяли композит ЦЛАБ 2 состава ZrB_2 — $ZrSi_2$ — LaB_6 со связкой Ni—Cr—Al (30 мол. %) [23] и электрод из $ZrSiO_4$ [24]. Для повышения износостойкости титанового сплава TC11 использовали высокоэнтропийный сплав CuNiSiTiZr [25] либо электрод $Zr_{65}Cu_{17,5}Al_{7,5}Ni_{10}$ [26, 27]. Сплав Vitreloy 1 ($Zr_{41,2}Ti_{13,8}Ni_{10}Cu_{12,5}Be_{22,5}$) был предложен для ремонта сварных швов изношенных объемных аморфных материалов и покрытий [28], а для защиты от

износа, коррозии и трибокоррозии нержавеющей стали AISI 304 проводили ЭИЛ-обработку в вакууме электродом TaC—ZrC—Mo—Ni [29]. Авто-рами [30, 31] цирконий рекомендовано применять только в качестве связки электродного материала.

Несмотря на широкое применение многокомпонентных Zr-содержащих электродов, чистый цирконий имеет ограниченное применение. Для повышения качества штампового инструмента из стали X12МФ предлагается на первом этапе проводить ЭИЛ цирконием, а на втором — индукционную химико-термическую обработку в углерод-содержащей пасте [32]. В работе [33] цирконий рекомендован в качестве материала анода для обработки титанового сплава BT20 с целью повышения его износо- и жаростойкости, а в [34] — для увеличения стойкости режущих инструментов.

Целью настоящей работы являлось изучение особенностей массопереноса, структуры, состава и свойств электроискровых покрытий на Ni-содержащем СЛС-сплаве, полученных с использованием электродов из циркония.

Материалы и методы исследований

В качестве материала подложки (катода) применялся Ni-содержащий СЛС-сплав следующего состава, мас. %: Ni — 53,75, Al — 24,07, Cr — 13,73, Co — 7,66, Hf — 0,79 [35]. Размер образцов составлял 7 мм × 9 мм × 7 мм.

Материал электрода (анода) — цирконий йодидный (ТУ 95 46-97) состава, мас. %: Zr — основа, Fe — 0,03, Cu — 0,003, Ni — 0,01, C — 0,008, Si — 0,008, N — 0,005, O — 0,05, Al — 0,005, Cr — 0,002, Hf — 0,01, B — 0,00005, Ti — 0,005. Размер образцов — 3 мм × 3 мм × 50 мм.

Электроискровую обработку проводили на установках Alier-Metal 303, Alier-Metal 30 и универсальном стенде Alier-Metal 2002 (ООО «НПО «МЕТАЛЛ» — «SCINTI SRL», Россия—Молдова) на 5 различных частотно-энергетических режимах, параметры которых представлены в табл. 1.

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

Для измерения энергетических характеристик импульсных разрядов к электроискровой установке был подключен быстродействующий модуль аналого-цифрового преобразователя (АЦП) E20-10

Таблица 1. Параметры режимов ЭИЛ-обработки

Table 1. Parameters of ESD processing modes

Режим	Установка Alier-Metal	Сила тока I , А	Длительность импульса τ , мкс	Частота импульсов f , Гц	$N_{\text{ср}}$	$E_{\text{ср}}$, 10^{-3} Дж	ΣE , Дж
1	303	120	20	3 000	66 895	43,57	2915
2	30	170	25	3 000	128 764	133,67	17212
3	30	170	25	1 500	49 829	104,29	5197
4	2002	340	6	15 000	262 803	5,55	1459
5	2002	340	8	10 000	257 270	10,27	2642

Примечание. Частота вибрации электрода составляла 600 Гц.

(«L-Card», Россия). Запись исходных данных осуществлялась автоматически с применением компьютерной программы LGraph 2 (многоканальный регистратор-самописец). Длительность записи информации составляла 10 с. Параметры (энергия единичного импульсного разряда (E), количество импульсов (N) и суммарная энергия за 1 мин обработки (ΣE)), характеризующие энергетический режим обработки, определялись с помощью компьютерной программы Matlab, адаптированной к процессу ЭИЛ.

Кинетику массопереноса (удельную эрозию анода (ΔA_i) и удельный привес катода (ΔK_i)) определяли гравиметрическим методом на аналитических весах марки KERN 770 (Германия) с точностью 10^{-5} г. Измерение масс катода и анода проводили после каждой минуты ЭИЛ-обработки. Суммарный привес катода (см^3) определяли по формуле [30]

$$\Sigma \Delta K_i = (\Delta K_1 + \Delta K_2 + \dots + \Delta K_{10}) / \rho, \quad (1)$$

где ΔK_i — привес катода за i мин легирования ($i = 1, 2 \dots 10$), г; ρ — плотность электродного материала, г/см³.

Суммарную эрозию анода $\Sigma \Delta A_i$ рассчитывали аналогично.

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»). Для предварительной механической обработки образцов использовали шлифовальную бумагу с разной зернистостью абразива. Полировку образцов осуществляли с использованием оксидной суспензии SiO₂ с размером абразивных частиц 0,05 мкм. Металлографический анализ шлифов проводили на оптическом

микроскопе Neophot-32 («Carl Zeiss», Германия). Толщину и сплошность покрытий оценивали при увеличениях 500 $\times$ и 200 $\times$ соответственно.

Съемку рентгеновских дифрактограмм электроискровых покрытий проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН 4 с использованием монохроматического CuK α -излучения в режиме шагового сканирования в интервале углов $2\theta = 10^\circ \div 110^\circ$ (шаг съемки составлял 0,1 $^\circ$, экспозиция — 3÷6 с). Методики качественного и количественного фазового анализа приведены в работах [36, 37].

Микроструктуры образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью микроскопа S-3400N («Hitachi», Япония), оснащенного энергодисперсионным спектрометром NORAN 7 («Thermo Fisher Scientific Inc», США).

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

Механические свойства, включая твердость (H) и модуль упругости (E), определяли на поперечных шлифах методом измерительного индентирования в Испытательной лаборатории функциональных поверхностей 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) [38], используя значение 0,3 от коэффициента Пуассона. Условия измерений были следующими: максимальная нагрузка 20 мН, погрешность вертикального позиционирования индентора 0,3 нм, время выдержки 5 с.

Исследование трибологических свойств образцов проводили на автоматизированной ма-

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

Жаростойкость покрытий оценивали по привесу образцов, отожженных на воздухе в электропечи SNOL 7.2/1200 при температуре 1150 °С и суммарной выдержке 30 ч.

Результаты и их обсуждение

Зависимости суммарной эрозии анода ($\Sigma\Delta A_i$) и суммарного привеса катода ($\Sigma\Delta K_i$) от времени ЭИЛ представлены на рис. 1. Установлено, что на всех режимах с ростом продолжительности обработки увеличивается величина $\Sigma\Delta A_i$. Максимальное ее значение ($-73,17 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$) достигнуто при использовании высокоэнергетического режима 2.

Характер зависимостей суммарного привеса катода от времени ЭИЛ определяется используемым режимом обработки. Так, при применении низкоэнергетических режимов (обр. 1, 4, 5) наблюдается привес массы катода в первоначальный момент, варьирующийся от 1 мин (режим 4) до 3 и 4 мин на режимах 5 и 1 соответственно. С увеличением продолжительности обработки происходит убыль массы подложки. Минимальная величина $\Sigma\Delta K_i = -5,81 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$ зафиксирована после 10 мин обработки на режиме 4.

При использовании высокоэнергетических режимов ЭИЛ 2 и 3 наблюдается устойчивый привес на катоде, однако из-за интенсивного нагрева электродов на обрабатываемых поверхностях формируются прижоги, сильно ухудшающие шероховатость. На практике такие поверхности необходимо подвергать дополнительной шлифовке. Из-за образования прижогов время обработки было снижено до 5 мин. Величина $\Sigma\Delta K_i$ составила $59,03 \cdot 10^{-4}$ и $22,42 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$ при использовании режимов 2 и 3 соответственно.

Для сравнения при обработке электродом ZrSiB (состава, мас. %: ZrB₂ — 66, ZrSi₂ — 26, Si — 6, ZrO₂ — 2) сплава ЭП718 в режиме 1 значения $\Sigma\Delta K_i = 10,01 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$, а $\Sigma\Delta A_i = -43,43 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$ [20]. Более интенсивный массоперенос объясняется тем, что эрозия тугоплавких соединений на порядок выше, чем у металлов, вследствие их преимущественного хрупкого разрушения в процессе ЭИЛ [30].

Проведен анализ данных, полученных с помощью АЦП, включая энергию единичных импульсов (средние значения за время обработки ($E_{\text{ср}}$)), суммарную энергию импульсных разрядов за 1 мин обработки (ΣE), а также определено сред-

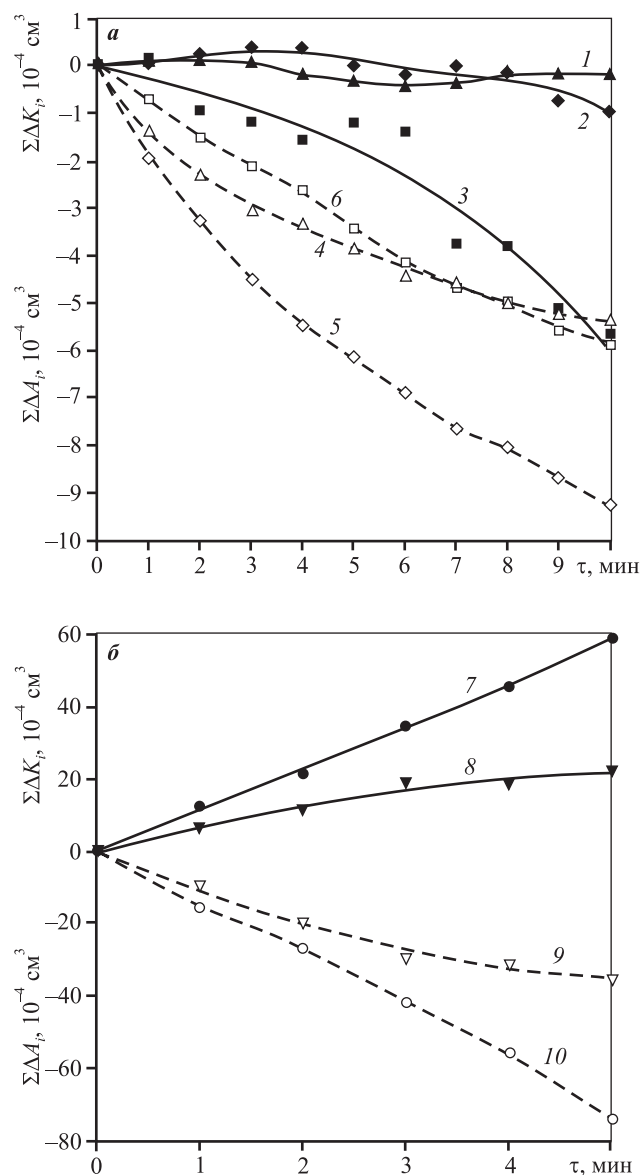


Рис. 1. Зависимость суммарной эрозии анода $\Sigma\Delta A_i$ (штриховые линии, светлые значки) и суммарного привеса катода $\Sigma\Delta K_i$ (сплошные линии, темные значки) от времени ЭИЛ

Кривые 1, 4 – 5-й режим (▲, △); 2, 5 – 1-й (◆, ◇); 3, 6 – 4-й (■, □); 7, 10 – 2-й (●, ○); 8, 9 – 3-й (▼, ▽)

Fig. 1. Total anode erosion $\Sigma\Delta A_i$ (dashed lines, light symbols) and total cathode weight gain $\Sigma\Delta K_i$ (solid lines, dark symbols) depending on ESD time

Curves 1, 4 – Mode 5 (▲, △); 2, 5 – Mode 1 (◆, ◇); 3, 6 – Mode 4 (■, □); 7, 10 – Mode 2 (●, ○); 8, 9 – Mode 3 (▼, ▽)

нее количество импульсных разрядов за 1 мин для каждого режима ($N_{\text{ср}}$) (см. табл. 1).

Установлено, что на режиме 2 величина ΣE максимальна и составляет 17212 Дж. При использовании режима 4, характеризующегося короткой длительностью и наибольшей частотой импульсных разрядов, суммарная энергия минимальная — 1459 Дж.

В результате обработки в низкоэнергетических условиях наблюдается невысокая скорость формирования покрытий, а при использовании высокоэнергетических режимов из-за интенсивного нагрева электродов имеет место высокая производительность процесса ЭИЛ, однако шероховатость поверхности получаемых покрытий при этом неудовлетворительная.

Для нанесения покрытий на образцы СЛС-сплава было выбрано оптимальное время ЭИЛ-обработки площади 1 см², которое составило 4 мин для низкоэнергетических режимов (1, 4, 5) и 1 мин для высокоэнергетических (2, 3). За это время формируются сплошные покрытия с удовлетворительной шероховатостью, значения которой, выраженные через параметр R_a (среднее арифметическое отклонение профиля), представлены в табл. 2. Видно, что применение ЭИЛ-обработки способствует снижению шероховатости СЛС-сплава в 1,3–2,8 раза. Минимальное ее значение показало покрытие 1.

Фазовый состав исследуемых покрытий представлен в табл. 3. Установлено, что в СЛС-сплаве присутствует только интерметаллид NiAl. В покрытии 1 наблюдаются алюминиды никеля (NiAl) с периодом решетки $a = 0,2886$ и $0,2922$ нм. Ее увеличение может быть связано с внедрением атомов Zr в NiAl в процессе ЭИЛ (состав $\text{Al}_{11,45}\text{Ni}_{49,83}\text{Zr}_{38,72}$). В этом образце также присутствуют интерметаллид ZrNi_2Al и оксинитрид циркония, образование которого, по-видимому, вызва-

но взаимодействием циркония с растворенным кислородом в СЛС-образцах. В покрытии 2, сформированном на максимальном энергетическом режиме, обнаружены интерметаллиды NiAl и ZrNi, а также оксид $\text{Zr}_3\text{NiO}(x)$. Кроме образца 1 фаза ZrNi_2Al наблюдается в покрытиях 3 и 4, в которых также присутствует фаза ZrCr_2 . Тройное интерметаллидное соединение ZrNi_2Al относится к фазам Гейслера, а двойной интерметаллид ZrCr_2 — к фазам Лавеса. Образование обеих фаз связано с взаимодействием циркония (материал анода) с элементами материала подложки в процессе ЭИЛ.

Стоит отметить, что оксинитриду циркония $\text{Zr}(\text{O},\text{N})$ с периодом решетки $a = 0,4585$ нм соответствует соединение $\text{Zr}_{85,56}\text{N}_{3,94}\text{O}_{10,5}$ (мас. %). Двойной оксид $\text{Zr}_3\text{NiO}(x)$ можно описать формулой $\text{Zr}_{80,86}\text{Ni}_{17,34}\text{O}_{1,8}$ ($a = 0,329$ нм, $b = 10,94$ нм, $c = 8,91$ нм).

Известно, что соединение ZrCr_2 плавится при $t = 1673$ °C [40], а температура плавления фазы ZrNi составляет 1260 °C [41]. Образование данных тугоплавких фаз должно способствовать повышению жаростойкости сформированных покрытий.

РЭМ-изображения поверхности ЭИЛ покрытий 1 и 3 представлены на рис. 2. Видно, что поверхностный слой характеризуется высокой сплошностью и состоит из растекшихся капель материала электрода. При применении высокоэнергетического режима 2 диаметр капли составляет ~450 мкм, а в случае высокочастотного режима 5 — порядка 170 мкм.

На рис. 3, а представлено РЭМ-изображение покрытия 5 (шлиф). Видно, что в результате ЭИЛ-обработки формируется покрытие с минимальным количеством дефектов. Трещин на границе между покрытием и подложкой не выявлено.

Таким образом, в результате электроискровой обработки на поверхности СЛС-сплава формиру-

Таблица 2. Свойства подложки и ЭИЛ-покрытий

Table 2. Properties of the substrate and ESD coatings

Образец (режим)	h , мкм	R_a , мкм	E , ГПа	H , ГПа
Подложка	—	10,7	162	6,9
1	15	3,9	140	12,3
2	20	8,6	122	9,0
3	30	7,4	145	12,5
4	15	5,0	136	11,1
5	15	7,2	142	10,7

Таблица 3. Фазовый состав подложки и ЭИЛ-покрытий

Table 3. Phase composition of the substrate and ESD coatings

Образец (режим)	Фаза	Тип решетки	Структурный тип	Об. доля, %	Мас. доля, %	Периоды решетки, нм
Подложка	NiAl	<i>B2</i>	<i>cP2/1</i>	100	100	$a = 0,2880$
1	NiAl	<i>B2</i>	<i>cP2/1</i>	45	44	$a = 0,2886$
	NiAl(Zr)	<i>B2</i>	<i>cP2/1</i>	2	30	$a = 0,2922$
	ZrNi ₂ Al	<i>D0.3</i>	<i>cF16/2</i>	9	10	$a = 0,6034$
	Zr (O,N)	<i>B1</i>	<i>cF8/2</i>	14	16	$a = 0,4656$
2	NiAl	<i>B2</i>	<i>cP2/1</i>	17	15	$a = 0,2877$
	ZrNi	<i>E9.3</i>	<i>cF96/1</i>	36	37	$a = 1,1985$
	Zr ₃ NiO(x)	<i>E1a</i>	<i>oC20/7</i>	47	48	$a = 3,304$ $b = 11,128$ $c = 8,679$
3	NiAl	<i>B2</i>	<i>cP2/1</i>	68	64	$a = 0,2881$
	ZrCr ₂	<i>C14</i>	<i>hP12/1</i>	13	15	$a = 0,5032$ $c = 0,8328$
	ZrNi ₂ Al	<i>D0.3</i>	<i>cF16/2</i>	10	11	$a = 0,6023$
	Zr (O,N)	<i>B1</i>	<i>cF8/2</i>	9	10	$a = 0,4637$
4	NiAl	<i>B2</i>	<i>cP2/1</i>	51	47	$a = 0,2879$
	ZrCr ₂	<i>C14</i>	<i>hP12/1</i>	22	24	$a = 0,5046$ $c = 0,8206$
	ZrNi ₂ Al	<i>D0.3</i>	<i>cF16/2</i>	13	14	$a = 0,6045$
	Zr (O,N)	<i>B1</i>	<i>cF8/2</i>	14	15	$a = 0,4646$
5	NiAl	<i>B2</i>	<i>cP2/1</i>	37	33	$a = 0,2882$
	Zr (O,N)	<i>B1</i>	<i>cF8/2</i>	38	41	$a = 0,4650$
	Zr ₃ NiO(x)	<i>E1a</i>	<i>oC20/7</i>	25	26	$a = 3,321$ $b = 11,118$ $c = 8,679$

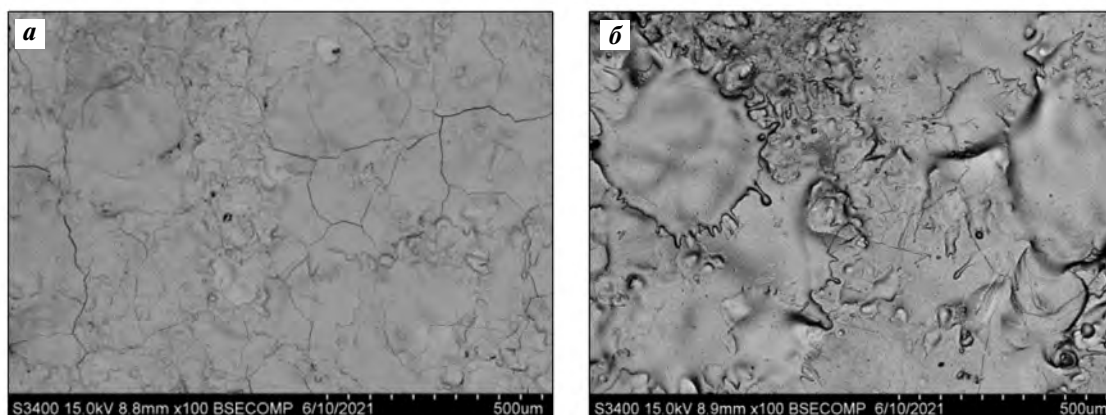


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности образцов ЭИЛ-покрытий 1 (а) и 3 (б)

Fig. 2. SEM images of surfaces of ESD coating samples 1 (a) and 3 (b)

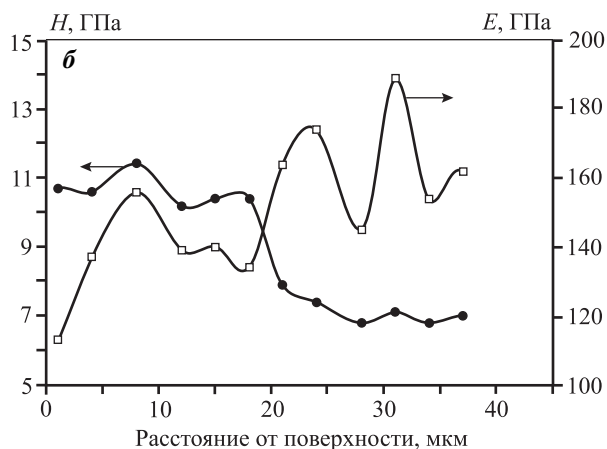
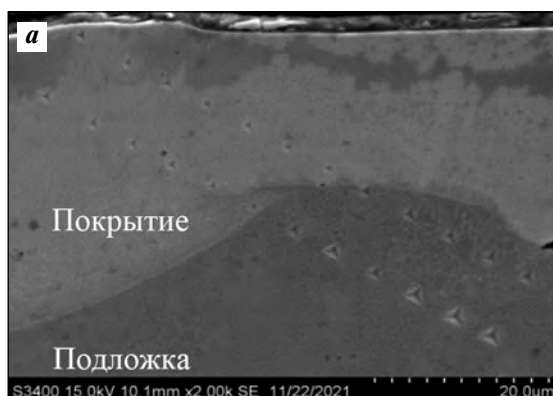


Рис. 3. РЭМ-изображение поперечного шлифа покрытия 5 (а) и распределение твердости (H) и модуля упругости (E) по его толщине (б)

Fig. 3. SEM image of Coating 5 cross-section (а) and hardness (H) and elastic modulus (E) distribution over the coating thickness (б)

ются покрытия с высокой сплошностью (до 100 %) и толщиной (h) до 30 мкм.

С помощью наноиндентирования установлены механические свойства исследуемых покрытий: $E = 122 \div 145$ ГПа и $H = 9,0 \div 12,5$ ГПа (см. табл. 2). Модуль упругости неупрочненного образца выше, чем у электроискровых покрытий и циркония (96,0—99,0 ГПа [42]), что объясняется взаимодействием Zr с элементами подложки в ходе ЭИЛ.

Применение ЭИЛ-обработки способствует увеличению твердости поверхностного слоя в 1,3—1,8 раза. На рис. 3, б представлено распределение значений твердости и модуля упругости по ширине поперечного шлифа покрытия 5. Видно, что с увеличением расстояния от поверхности значения H снижаются, а E увеличиваются.

При обработке электродом ZrSiB сплава ЭП718 сформированное покрытие характеризовалось более высокими твердостью (18,8 ГПа), модулем упругости (351,4 ГПа) и шероховатостью ($R_a = 5,80$ мкм) [20]. Максимальная твердость покрытия, полученного при обработке в вакууме подложки из никелевого сплава ЭП 741 электродом из сплава на основе NiAl, составляла 9,2 ГПа [43].

Результаты трибологических испытаний подложки и ЭИЛ-покрытий (коэффициент трения ($K_{тр}$) и приведенный износ) представлены в табл. 4. Установлено, что неупрочненный образец имеет минимальное значение $K_{тр} = 0,34$. Применение электроискровой обработки способству-

ет его увеличению: так, у ЭИЛ-покрытий $K_{тр} = 0,36 \div 0,49$.

Минимальный коэффициент трения, равный 0,36, зафиксирован для образца 4. У покрытия 2, нанесенного в высокоэнергетическом режиме, в начале испытаний (до 5500 циклов) наблюдался низкий $K_{тр} \sim 0,33$, а к концу испытаний (7000 циклов) зафиксировано его увеличение до 0,49. По-видимому, в процессе эксперимента твердые продукты износа, находящиеся на поверхности дорожки, могут попадать в зону трения, тем самым способствуя росту этого показателя [44].

Покрытие, сформированное электродом ХТН-61 на жаропрочном никелевом сплаве ЭП718 ($E = 0,3$ Дж, $f = 1000$ Гц, $\tau = 50$ мкс), характеризовалось $K_{тр} = 0,18$. Такое низкое значение было обусловлено полировкой поверхностного слоя [17].

Выявлено, что неупрочненный образец из Ni-содержащего сплава (табл. 4) характеризуется максимальной величиной приведенного износа (т.е. минимальной износостойкостью). Электроискровая обработка электродом из циркония способствует снижению величины приведенного износа, при этом лучшие результаты достигаются в случае покрытия 1.

После трибологических испытаний на поверхности дорожки неупрочненного образца наблюдались трещины, появление которых, возможно, связано с возникновением в нем сдвиговых напряжений под действием нагрузки. У образцов с покрытиями 1, 2, 3 и 5 установлен частичный износ. На дне дорожек данных покрытий было выявлено

Таблица 4. Результаты трибологических испытаний подложки и ЭИЛ-покрытий

Table 4. Tribology test results for the substrate and ESD coatings

Образец (режим)	Приведенный износ, $10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$	$K_{\text{тр}}$			
		Начальный	Максимальный	Средний	Конечный
Подложка	142,0	0,02	0,37	0,30	0,34
1	7,0	0,22	0,49	0,44	0,44
2	12,5	0,26	0,50	0,30	0,49
3	18,4	0,65	0,44	0,38	0,41
4	44,4*	0,06	0,45	0,38	0,36
5	14,6	0,11	0,46	0,39	0,42

* Полное истирание покрытия.

наличие циркония, при этом его содержание на поверхности образцов заметно выше.

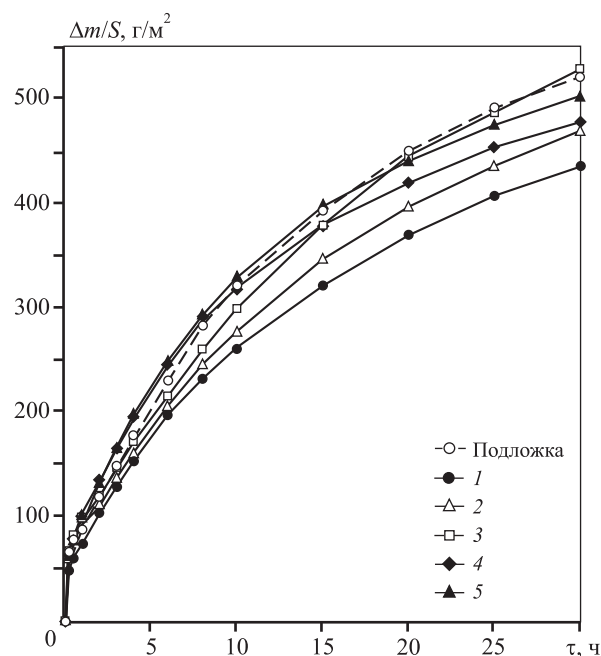
В покрытии 4, сформированном на высокочастотном режиме обработки (15000 Гц), с минимальным значением $K_{\text{тр}} = 0,36$ и максимальным приведенным износом на уровне $44,4 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ присутствия циркония на дне дорожки износа не зафиксировано, что свидетельствует о его полном истирании.

Зависимость весового показателя окисления ($\Delta m/S$) от времени для ЭИЛ-покрытий и неупрочненной подложки приведены на рис. 4. Установлено, что окисление протекает по параболическому закону, а рост оксидного слоя лимитируется диффузией через него кислорода. Максимальная скорость окисления покрытий наблюдается в первые минуты эксперимента, а после образования на поверхности образцов окисленного слоя она снижается.

Из рис. 4 видно, что покрытие 3 ($\Delta m/S = 527,62 \text{ г/м}^2$) и неупрочненный образец ($\Delta m/S = 520,68 \text{ г/м}^2$) являются наименее жаростойкими, а лучший результат ($\Delta m/S = 434,90 \text{ г/м}^2$) показал образец 1.

Таким образом, нанесение ЭИЛ-покрытий способствует снижению весового показателя окисления на 10–20 %. Повышение жаростойкости, по-видимому, связано как с уменьшением поверхностных дефектов СЛС-сплава, так и с образованием более жаростойкого поверхностного слоя.

В табл. 5 представлен фазовый состав подложки и ЭИЛ-покрытий после длительного (суммарная выдержка 30 ч) высокотемпературного воздействия. Установлено, что в неупрочненном образце наблюдаются следующие фазы: NiAl (45 %), двойной оксид $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ (46 %), а также следы HfO_2 (4 %) и NiCrO_3 (5 %).



Образец (режим)	Уравнение регрессии	Доверительный коэффициент аппроксимации
Подложка	$\Delta m/S = 97,397\tau^{0,5}$	0,9982
1	$\Delta m/S = 80,920\tau^{0,5}$	0,9992
2	$\Delta m/S = 86,761\tau^{0,5}$	0,9987
3	$\Delta m/S = 95,631\tau^{0,5}$	0,9979
4	$\Delta m/S = 93,648\tau^{0,5}$	0,9968
5	$\Delta m/S = 94,597\tau^{0,5}$	0,9934

Рис. 4. Зависимость весового показателя окисления подложки (штриховая линия) и покрытий (сплошные кривые) от времени. Цифры у кривых соответствуют номерам образцов покрытий (режимам)

Fig. 4. Oxidation weight indicator of the substrate (dashed line) and coatings (solid curves) as a function of time. Curve numbers correspond to the numbers of coating samples (modes)

Таблица 5. Фазовый состав подложки и ЭИЛ-покрытий после отжига

Table 5. Phase composition of the substrate and ESD coatings after annealing

Образец (режим)	Фаза	Тип решетки	Структурный тип	Об. доля, %	Мас. доля, %	Периоды решетки, нм Угол решетки β , град
Подложка	NiAl	<i>B2</i>	<i>cP2/1</i>	39	45	$a = 0,2873$
	HfO ₂	<i>C43</i>	<i>mP12/3</i>	2	4	—
	(Al,Cr) ₂ O ₃	<i>D5.1</i>	<i>hR10/1</i>	54	46	$a = 0,476$ $c = 1,3025$
	NiCrO ₃	<i>D5.1</i>	<i>hR10/1</i>	5	5	—
1	ZrO ₂	<i>C43</i>	<i>mP12/3</i>	6	7	—
	Ni Al	<i>B2</i>	<i>cP2/1</i>	32	35	$a = 0,2869$
	(Al,Cr) ₂ O ₃	<i>D5.1</i>	<i>hR10/1</i>	35	29	$a = 0,4766$ $c = 1,3016$
	NiCrO ₃	<i>D5.1</i>	<i>hR10/1</i>	5	5	—
	ZrO ₂	<i>C1</i>	<i>cF12/1</i>	2	2	$a = 5,136$
	Co ₃ O ₄		<i>cF56/3</i>	20	22	$a = 0,8120$
2	ZrO ₂	<i>C43</i>	<i>mP12/3</i>	26	28	$a = 0,5150$ $b = 0,5199$ $c = 0,5327$ $\beta = 99,09^\circ$
	NiAl	<i>B2</i>	<i>cP2/1</i>	19	22	$a = 0,2869$
	(Al,Cr) ₂ O ₃	<i>D5.1</i>	<i>hR10/1</i>	39	32	$a = 0,4771$ $c = 1,3030$
	NiCrO ₃	<i>D5.1</i>	<i>hR10/1</i>	4	4	—
	ZrO ₂	<i>C1</i>	<i>cF12/1</i>	1	1	$a = 0,5127$
	Co ₃ O ₄		<i>cF56/3</i>	11	13	$a = 0,8120$
3	ZrO ₂	<i>C43</i>	<i>mP12/3</i>	12	13	$a = 0,5155$ $b = 0,5175$ $c = 0,5329$ $\beta = 99,10^\circ$
	NiAl	<i>B2</i>	<i>cP2/1</i>	23	26	$a = 0,2870$
	(Al,Cr) ₂ O ₃	<i>D5.1</i>	<i>hR10/1</i>	44	37	$a = 0,477$ $c = 1,3028$
	NiCrO ₃	<i>D5.1</i>	<i>hR10/1</i>	4	5	—
	Co ₃ O ₄		<i>cF56/3</i>	17	19	$a = 0,8125$
	ZrO ₂	<i>C43</i>	<i>mP12/3</i>	14	15	$a = 0,5146$ $b = 0,5188$ $c = 0,5322$ $\beta = 99,16^\circ$
4	Ni Al	<i>B2</i>	<i>cP2/1</i>	26	28	$a = 0,2870$
	(Al,Cr) ₂ O ₃	<i>D5.1</i>	<i>hR10/1</i>	38	32	$a = 0,4770$ $c = 1,3023$
	NiCrO ₃	<i>D5.1</i>	<i>hR10/1</i>	5	5	—
	ZrO ₂	<i>C1</i>	<i>cF12/1</i>	1/1	1	$a = 0,5132$
	Co ₃ O ₄		<i>cF56/3</i>	16	19	$a = 0,8114$
	ZrO ₂	<i>C43</i>	<i>mP12/3</i>	14	15	$a = 0,5146$ $b = 0,5188$ $c = 0,5322$ $\beta = 99,16^\circ$

Таблица 5. Фазовый состав подложки и ЭИЛ-покрытий после отжига (окончание)

Table 5. Phase composition of the substrate and ESD coatings after annealing (the ending)

Образец (режим)	Фаза	Тип решетки	Структурный тип	Об. доля, %	Мас. доля, %	Периоды решетки, нм Угол решетки β , град
5	ZrO ₂	C43	<i>mP</i> 12/3	16	17	$a = 0,5147$ $b = 0,5195$ $c = 0,5331$ $\beta = 99,19^\circ$
	Ni Al	B2	<i>cP</i> 2/1	27/31	31	$a = 0,2871$
	(Al,Cr) ₂ O ₃	D5.1	<i>hR</i> 10/1	40	33	$a = 0,4772$ $c = 1,3025$
	NiCrO ₃	D5.1	<i>hR</i> 10/1	5	5	—
	ZrO ₂	C1	<i>cF</i> 12/1	1	1	$a = 0,5148$
	Co ₃ O ₄		<i>cF</i> 56/3	11	13	$a = 0,8126$

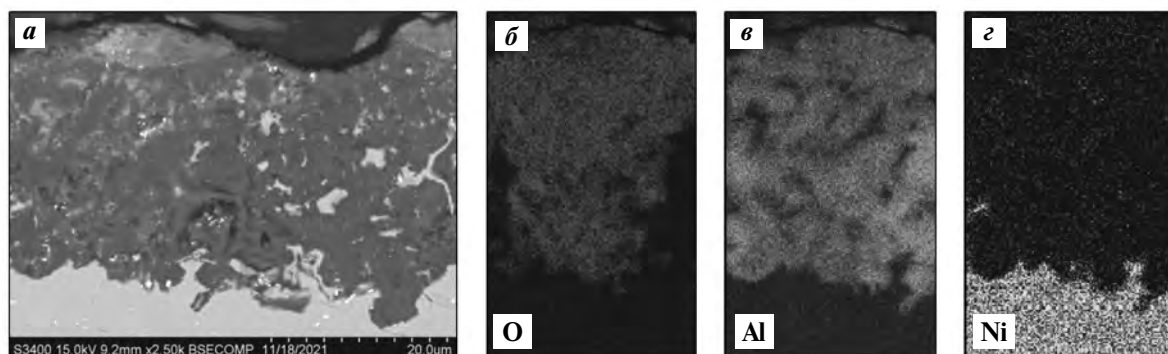


Рис. 5. РЭМ-изображение поперечного шлифа образца без покрытия после отжига (а) и карта распределения элементов в окисленном слое О (б), Al (е) и Ni (z)

Fig. 5. SEM image of uncoated sample cross-section after annealing (a) and map of O (b), Al (e) and Ni (z) distribution in the oxidized layer

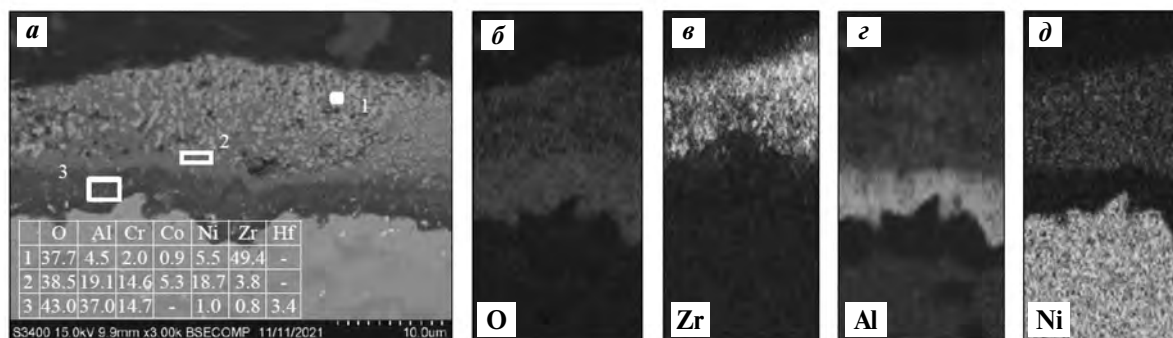


Рис. 6. РЭМ-изображение поперечного шлифа покрытия 4 после отжига с указанием областей МРСА (а) и карта распределения элементов в окисленном слое О (б), Zr (е), Al (z), Ni (d)

На вставке приведены концентрации элементов (мас.%) в указанных областях

Fig. 6. SEM image of coating 4 cross-section after annealing with indicated EPMA areas (a) and map of O (b), Zr (e), Al (z), Ni (d) distribution in the oxidized layer

The insert indicates concentrations of elements (wt.%) in the indicated areas

Во всех образцах с покрытиями выявлены NiAl, оксиды элементов, входящих в состав подложки: $(Al, Cr)_2O_3$, Co_3O_4 , $NiCrO_3$ (следы), а также диоксид циркония (ZrO_2), который присутствует в двух модификациях: с моноклинной решеткой (type C43) в количестве от 7 до 28 % и с ГЦК-решеткой (type C1) — не более 2 %.

Наличие в покрытиях оксидов $(Al, Cr)_2O_3$ и ZrO_2 является позитивным моментом. Известно, что тонкое покрытие $(Al, Cr)_2O_3/ZrO_2$, синтезированное методом дугового ионного напыления на суперсплаве на основе никеля, обладало высокой стойкостью к окислению при $t = 1200^\circ C$ и хорошей термоизоляции. При температуре окружающей среды $1100^\circ C$ температура подложки снижалась на более чем $40^\circ C$ [45].

На рис. 5 представлены изображение поперечного шлифа подложки после длительного отжига и карта распределения элементов (O, Al, Ni). Видно, что в результате высокотемпературного отжига на поверхности подложки сформировался окисленный слой толщиной 30 мкм, в котором никель практически отсутствует.

Изображение шлифа покрытия 4 после отжига и карта распределения элементов (O, Zr, Al, Ni) в окисленном слое приведены на рис. 6. Выявлено, что в поверхностном слое (обл. 1) присутствуют преимущественно цирконий и кислород, в промежуточном (обл. 2) — кислород, а также элементы, входящие в материал подложки (Al, Ni, Cr, Co) и электрода (Zr), в нижнем слое (обл. 3) обнаружены O, Al, Cr и незначительное количество ($\leq 1\%$) Ni и Zr. Суммарная толщина оксидных слоев не превышает 9 мкм.

Таким образом, после длительного высокотемпературного отжига наблюдается диффузия элементов в поверхностном слое. Верхний слой — Zr-содержащий; нижний, граничащий с подложкой, — на основе оксидов алюминия и хрома; средний — в котором помимо оксида алюминия присутствуют оксиды хрома, никеля и гафния. Для всех покрытий суммарная толщина оксидных слоев не превышает 10 мкм, что в 3 раза меньше, чем в образце без покрытия.

Выводы

1. Изучены особенности формирования электроискровых покрытий на Ni-содержащем СЛС-сплаве с использованием электродов из циркония. При обработке на высокоэнергетических

режимах ($\Sigma E = 5197 \div 17212$ Дж) наблюдался устойчивый привес катода, а на низкоэнергетических ($\Sigma E = 1459 \div 2915$ Дж) он происходил в начальные 1–4 мин обработки, и с увеличением времени наблюдалась убыль массы катода.

2. Определены параметры процесса ЭИЛ: энергия единичного импульсного разряда, количество импульсов, а также суммарная энергия импульсных разрядов за 1 мин обработки для всех применяемых режимов. Полученные покрытия толщиной 15–30 мкм и сплошностью до 100 % обеспечивают снижение шероховатости СЛС-образцов (параметр R_a) в 1,3–2,8 раза.

3. Установлено образование в ЭИЛ-покрытиях жаростойких фаз на основе циркония ($ZrNi_2Al$, $ZrNi$, $ZrCr_2$), а также оксидов ($Zr_3NiO(x)$, $Zr(O, N)$) в результате взаимодействия циркония с растворенным кислородом, присутствующим в СЛС-образцах.

4. ЭИЛ-покрытия характеризуются твердостью 9,0–12,5 ГПа и модулем упругости 122–145 ГПа. Применение электроискровой обработки способствует повышению характеристик СЛС сплава: твердости в 1,3–1,8 раза, износостойкости в 7,5–20 раз, жаростойкости на 10–20 %. По совокупности свойств лучшим является покрытие, полученное на низкоэнергетическом режиме при $\Sigma E = 2915$ Дж.

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

Acknowledgments: *The research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of the State assignment (Project 0718-2020-0034).*

Литература/References

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года. *Авиационные материалы и технологии*. 2012. No. S. C. 7–17.
Kablov E.N. Strategical areas of developing materials and their processing technologies for the period up to 2030. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2012. No. S. P. 7–17 (In Russ.).
2. Логунов А.В., Берсенев А.Г., Логачёва А.И. Проблемы и перспективы применения металлургии гранул для ракетно-космической техники. *Двигатель*. 2008. No. 2. С. 8–11.
Logunov A.V., Bersenyev A.G., Logacheva A.I. Problems and prospects of application of metallurgy of pellets for rocket and space technology. *Dvigatel'*. 2008. No. 2. P. 8–11 (In Russ.).

3. *Kaplanskii Yu.Yu., Zaitsev A.A., Levashov E.A., Loginov P.A., Sentyurina Zh.A.* NiAl based alloy produced by HIP and SLM of pre-alloyed spherical powders. Evolution of the structure and mechanical behavior at high temperatures. *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. Vol. 717. P. 48–59. DOI: 10.1016/j.msea.2018.01.057.
4. *Carter L.N., Martin Ch., Withers Ph. J., Attallah M.M.* The influence of the laser scan strategy on grain structure and cracking behaviour in SLM powder-bed fabricated nickel superalloy. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 615. P. 338–347. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.06.172.
5. *Оспенникова О.Г.* Стратегия развития жаропрочных сплавов и сталей специального назначения, защитных и теплозащитных покрытий. *Авиационные материалы и технологии*. 2012. No. S. C. 19–36.
Ospennikova O.G. Development strategics of high-temperature alloys and special steels, protective and thermo-protective coatings. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2012. No. S. P. 19–36 (In Russ.).
6. *Поклад В.А., Шкретов Ю.П., Абраимов Н.В.* Покрытия для защиты от высокотемпературной газовой коррозии лопаток ротора турбины ГТД. *Двигатель*. 2010. No. 4 (70). С. 2–4.
Poklad V.A., Shkretov Yu.P., Abraimov N.V. Coatings for protection against high-temperature gas corrosion of turbine turbine rotor blades. *Dvigatel'*. 2010. No. 4 (70). P. 2–4 (In Russ.).
7. *Хоккинг М., Васантасри В., Сидки П.* Металлические и керамические покрытия: Получение, свойства и применение. М.: Мир, 2000.
Khocking M., Vasantasri V., Sidki P. Metallic and ceramic coatings: Production, properties and applications. Moscow: Mir, 2000 (In Russ.).
8. *Подчерняева И.А., Панасюк А. Д., Тепленко М. А., Подольский В.И.* Защитные покрытия на жаропрочных никелевых сплавах (обзор). *Порошковая металлургия*. 2000. No. 9/10. С. 12–27.
Podchernyaeva I.A., Panasyuk A.D., Teplenko M.A., Podol'skii V.I. Protective coatings on heat-resistant nickel alloys (Review). *Powder Metal. Met. Ceram.* 2000. Vol. 39. No. 9-10. P. 434–444.
9. *Матвеев П.В., Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Космин А.А.* Защитные жаростойкие покрытия для сплавов на основе интерметаллидов никеля. *Авиационные материалы и технологии*. 2013. No. 2 (27). С. 12–15.
Matveev P.V., Budinovsky S.A., Muboyajyan S.A., Kosmin A.A. Protective heat-resistant coatings for nickel intermetallic alloys. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2013. No. 2 (27). P. 12–15 (In Russ.).
10. *Чубаров Д.А., Будиновский С.А., Смирнов А.А.* Магнетронный способ нанесения керамических слоев теплозащитных покрытий. *Авиационные материалы и технологии*. 2016. No. 4 (45). С. 23–30.
Chubarov D.A., Budinovsky S.A., Smirnov A.A. Magnetron method of applying ceramic layers of heat-protective coatings. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2016. No. 4 (45). P. 23–30 (In Russ.).
11. *Будиновский С.А., Чубаров Д.А., Матвеев П.В.* Современные способы нанесения теплозащитных покрытий на лопатки газотурбинных двигателей (обзор). *Авиационные материалы и технологии*. 2014. No. S5. С. 38–44.
Budinovsky S.A., Chubarov D.A., Matveev P.V. Modern methods of applying heat-protective coatings to the blades of gas turbine engines (review). *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2014. No. S5. P. 38–44 (In Russ.).
12. *Абраимов Н.В., Елисеев Ю.С., Крымов В.В.* Авиационное материаловедение и технология обработки металлов Учеб. пособие для авиац. вузов. М.: Высш. шк., 1998.
Abraimov N.V., Eliseev Yu.S., Krymov V.V. Aviation materials science and metal processing technology: Textbook. Moscow: Vysshaya shkola, 1998.
13. *Балдаев Л.Х., Балдаев С.Л., Мазилин И.В., Ахметгареева А.М.* Применение термобарьерных покрытий для лопаток современных газотурбинных установок на примере ГТД-110М. *Надежность и безопасность энергетики*. 2016. No. 2 (33). С. 70–72.
Baldaev L.H., Baldaev S.L., Mazilin I.V., Akhmetgareeva A.M. Application of thermal barrier coatings for the blades of modern gas turbine units on the example of GTD-110M. *Nadezhnost' i bezopasnost' energetiki*. 2016. No. 2 (33). P. 70–72 (In Russ.).
14. *Денисова В.С., Соловьёва Г. А., Орлова Л.А.* Синтез ресурсных жаростойких эмалевых покрытий на основе стёкол барийалюмосиликатной системы для никелевых сплавов. *Успехи в химии и химической технологии*. 2014. Т. 28. No. 8 (157). С. 39–42.
Denisova V.S., Solovieva G.A., Orlova L.A. Synthesis of resource heat-resistant enamel coatings based on glasses of the barium aluminum silicate system for nickel alloys. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*. 2014. Vol. 28. No. 8 (157). P. 39–42 (In Russ.).
15. *Wang Mao-cai, Wang Wei-fu, Xie Yu-jiang, Zhang Jie.* Electro-spark epitaxial deposition of NiCoCrAlYTa alloy on directionally solidified nickel-based superalloy. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2010. Vol. 20. Issue 5. P. 795–802.
16. *Enrique P. D., Marzbanrad E., Mahmoodkhani Y., Jiao Z., Toyserkani E., Zhou N.* Surface modification of binder-jet additive manufactured Inconel 625 via electro-

- spark deposition. *Surf. Coat. Technol.* 2019. Vol. 362. P. 141–149.
17. Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Замулаева Е.И., Погужев Ю.С., Санин В.Н., Андреев Д.Е., Юхвид В.И. Особенности формирования, структура, состав и свойства электроискровых покрытий на никелевом сплаве ЖС6У при использовании сплава ХТН-61 СВС-Ц. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2009. No. 2. С. 33–38.
Levashov E.A., Kudryashov A.E., Zamulaeva E.I., Pogozhev Y.S., Andreev D.E., Yukhvid V.I., Sanin V.N. Features of formation and the structure, composition, and properties of electrospark coatings on the ZhS6U nickel alloy with the use of the KhTN-61 SHS-Ts alloy. *Russ. J. Non-ferr. Met.* 2009. Vol. 50. No. 5. P. 534–539.
 18. Kudryashov A.E., Potanin A.Y., Lebedev D.N., Sukhorukova I.V., Shtansky D.V., Levashov E.A. Structure and properties of Cr–Al–Si–B coatings produced by pulsed electrospark deposition on a nickel alloy. *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 285. P. 278–288.
 19. Kudryashov A.E., Lebedev D.N., Potanin A.Y., Levashov E.A. Structure and properties of coatings produced by pulsed electrospark deposition on nickel alloy using Mo–Si–B electrodes. *Surf. Coat. Technol.* 2018. Vol. 335. P. 104–117.
 20. Kudryashov A.E., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Petrzlik M.I., Levashov E.A. Application of Zr–Si–B electrodes for electrospark alloying of Inconel 718 in vacuum, argon and air environment. *CIS Iron Steel Rev.* 2019. Vol. 18. P. 46–51.
 21. Цивирко Э.И., Лысенко Н.А., Клочихин В.Г., Жеманюк П.Д. Легирование и модифицирование никелевых сплавов цирконием. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні.* 2007. No. 2. С. 22–29.
Tsyvirko E.I., Lysenko N.A., Klochikhin V.G., Zhemanjuk P.D. Alloying and modification of zirconium nickel alloys. *Novyye materialy i tekhnologii v metallurgii i mashinostroyenii.* 2007. No. 2. P. 22–29 (In Russ.).
 22. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Луцкая С.А. Методы повышения коррозионной стойкости жаропрочных никелевых сплавов (обзор). *Труды ВИАМ.* 2018. No. 4 (64). С. 3–8.
Bazyleva O.A., Arginbaeva E.G., Lutsкая S.A. Ways of increasing corrosion resistance of superalloys (Review). *Trudy VIAM.* 2018. No. 4 (64). P. 3–8 (In Russ.).
 23. Верхотуров А.Д., Гордиенко П.С., Коневцов Л.А., Панин Е.С., Потапова Н.М. Температурное окисление вольфрамокобальтовых твердых сплавов. *Перспективные материалы.* 2008. No. 2. С. 68–75.
Verkhotur A.D., Gordiyenko P.S., Konevtsov L.A., Panin E.S., Potapova N.M. Temperature oxidation of tungsten-cobalt hard alloys. *Perspektivnye materialy.* 2008. No. 2. P. 68–75 (In Russ.).
 24. Востриков Я.А., Верхотуров А.Д., Бурков А.А., Рыбалкин А.А., Коновалова Н.С. Повышение жаростойкости и износостойкости вольфрамсодержащих твердых сплавов методом ЭИЛ. *Ученые записки Комсомольского-на-Амуре гос. техн. ун-та.* 2017. Т. 1. No. 2 (30). С. 90–99.
Vostrikov Ya.A., Verkhotur A.D., Burkov A.A., Rybalkin A.A., Konovalova N.S. Increasing the heat resistance and wear resistance of hard tungsten alloys by spark alloying. *Uchenye zapiski Komsomol'skogo-na-Amure gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta.* 2017. Vol. 1. No. 2 (30). P. 90–99 (In Russ.).
 25. Wang X.-R., Wang Z.-Q., He P., Lin T.-S., Shi Y. Microstructure and wear properties of CuNiSiTiZr high-entropy alloy coatings on TC11 titanium alloy produced by electrospark – computer numerical control deposition process. *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 283. P. 156–161. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.10.013.
 26. Hong X., Tan Y., Zhou C., Xu T., Zhang Z. Microstructure and tribological properties of Zr-based amorphous-nanocrystalline coatings deposited on the surface of titanium alloys by Electrospark Deposition. *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 356. P. 1244–1251. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.08.233.
 27. Hong X., Tan Y., Wang X., Xu T., Gao L. Microstructure and wear resistant performance of TiN/Zr-base amorphous-nanocrystalline composite coatings on titanium alloy by electrospark deposition. *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 305. P. 67–75. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.077.
 28. Cadney S., Brochu M. Formation of amorphous $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ coatings via the Electro-Spark Deposition process. *Intermetallics.* 2008. Vol. 16. P. 518–523. DOI: 10.1016/j.intermet.2007.12.013.
 29. Kuptsov K.A., Antonyuk M.N., Bondarev A.V., Sheveiko A.N., Shtansky D.V. Electrospark deposition of wear and corrosion resistant Ta(Zr)C–(Fe,Mo,Ni) coatings to protect stainless steel from tribocorrosion in seawater. *Wear.* 2021. Vol. 486–487. Art. 204094. DOI: 10.1016/j.wear.2021.204094.
 30. Верхотуров А.Д., Подчерняева И.А., Прядко Л.Ф., Егоров Ф.Ф. Электродные материалы для электроискрового легирования. М.: Наука, 1988.
Verkhotur A.D., Podchernyayeva I.A., Pryadko L.F., Egorov F.F. Electrode materials for electrospark alloying. Moscow: Nauka, 1988 (In Russ.).
 31. Николenco С.В., Верхотуров А.Д. Новые электродные материалы для электроискрового легирования. Владивосток: Дальнаука, 2005.

- Nikolenko S.V., Verkhoturov A.D.* New electrode materials for electrospark alloying. Vladivostok: Dalnauka, 2005 (In Russ.).
32. Федосеев М.Е., Кошуро В.А., Аман А., Фомин А.А. Структура и твердость стали Х12МФ после электроискрового легирования цирконием и цементации в графитовой пасте. *Вестник Саратовского гос. техн. ун-та*. 2020. No. 2 (85). С. 85—90.
Fedoshev M.E., Koshuro V.A., Aman A., Fomin A.A. Structure and hardness of steel Kh12MF after electric spark alloying with zirconium and cementation in graphite paste. *Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2020. No. 2 (85). P. 85—90 (In Russ.).
33. Николенко С.В., Верхотуров А.Д., Коваленко С.В. Поверхностная обработка титанового сплава BT-20 электроискровым легированием. *Перспективные материалы*. 2002. No. 3. С. 13—19.
Nikolenko S.V., Verkhoturov A.D., Kovalenko S.V. Surface treatment of titanium alloy VT-20 by electrospark alloying. *Perspektivnyye materialy*. 2002. No. 3. P. 13—19 (In Russ.).
34. Николенко С.В., Пу Х. Электродные материалы для электроискрового легирования с минеральными и самофлюсующимися добавками. Хабаровск: ТОГУ, 2015.
Nikolenko S.V., Pu H. Electrode materials for electrospark alloying with mineral and self-fluxing additives. Khabarovsk: TOGU, 2015 (In Russ.).
35. Zaitsev A.A., Sentyurina Zh.A., Levashov E.A., Pogozhev Y.S., Sanin V.N., Loginov P.A., Petrzhik, M.I. Structure and properties of NiAl—Cr (Co, Hf) alloys prepared by centrifugal SHS casting. Pt. 1. Room temperature investigations. *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. Vol. 690. P. 463—472.
36. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСиС, 1994.
Gorelik S.S., Skakov Yu.A., Rastorguev L.N. Radiographic and electron-optical analysis. Moscow: MISIS, 1994 (In Russ.).
37. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов. М.: МИТОМ. 2000. No. 8. С. 16—19.
Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Programs for X-ray analysis of polycrystals. *Metal Science Heat Treatment*. 2000. Vol. 42. P. 309—313.
38. Levashov E.A., Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Petrzhik M.I., Tyurina M.Ya., Sheveyko A.N. Multifunctional nanostructured coatings: Formation, structure, and the uniformity of measuring their mechanical and tribological properties. *Russ. Metallurgy (Metally)*. Vol. 2010. No. 10. P. 917—935.
39. Войтович Р.Ф., Пугач Э.А. Окисление тугоплавких соединений: Справочник. Под ред. Г.В. Самсонова. Киев: Наук. Думка. 1968.
Voitovich R.F., Pugach E.A. Oxidation of refractory compounds: Handbook (Ed. G.V. Samsonov). Kiev: Naukova Dumka. 1968 (In Russ.).
40. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Под общ. ред. Н.П. Лякишева. Т. 2. М.: Машиностроение, 1997.
Diagrams of the state of double metal systems: Guide (Ed. N.P. Lyakishev). Vol. 2. Moscow: Mashinostroyenie, 1997 (In Russ.).
41. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Под общ. ред. Н.П. Лякишева. Т. 3. Кн. 1. М.: Машиностроение, 2001.
Diagrams of the state of double metal systems: Guide (Ed. N.P. Lyakishev). Vol. 3. Book 1. Moscow: Mashinostroyenie, 2001 (In Russ.).
42. Дриц М.Е., Будберг П.Б. Свойства элементов: Справочник. М.: Металлургия, 1985.
Drits M.E., Budberg P.B. Properties of elements: Guide. Moscow: Metallurgiya, 1985 (In Russ.).
43. 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. *Appl. Surf. Sci.* 2022. Vol. 581. Art. 152357. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.152357.
44. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Shvindina N.V., Levashov E.A., Shtansky D.V. 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. Inter.* 2018. Vol. 44. Iss. 7. P. 7637—7646. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218302025>.
45. Xian L., Zhao H., Xian G., Fan H., Xiong J. Oxidation resistance and thermal insulation performance of thin nano-multilayered (Al,Cr)₂O₃/ZrO₂ coating prepared by arc ion plating technique. *Mater. Lett.* 2020. Vol. 281. Art. 128649. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.128649.