МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

МУКАНОВ САМАТ КУАНДЫКОВИЧ

РЕАКЦИОННАЯ ЭЛЕКТРОИСКРОВАЯ ОБРАБОТКА ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОГО УПРОЧНЕНИЯ И ВЫГЛАЖИВАНИЯ АДДИТИВНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ НИКЕЛЕВЫХ И ТИТАНОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Специальность 05.16.06

Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: Доктор технических наук Петржик М.И.

Москва — 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
РАЗДЕЛ 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1 Аддитивные технологии	11
1.1.1 Поверхностные дефекты изделий, полученных АТ, и способы их устранения	12
1.2 Электроискровая обработка (ЭИО)	16
1.2.1 Классические модели электроискровой обработки	17
1.2.2 Современное физическое понимание процесса ЭИО	21
1.2.3 Механизмы структуро- и фазообразования	22
1.3 Реакционное фазообразование при ЭИО	27
1.4 Повышение функциональных свойств металлических изделий с помощью ЭИО	30
1.5 Классификация электродов и методы модернизации технологии ЭИО	31
1.6 Выводы по разделу и постановка задачи исследования	37
РАЗДЕЛ 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	40
2.1 Исходные материалы	40
2.2. Получения электродов	40
2.3 Электроискровая обработка	42
2.3.1 Исследование особенностей массопереноса	43
2.4 Методы определения состава и структуры материалов	44
2.4.1 Металлографический анализ	44
2.4.2 Растровая электронная микроскопия	44
2.4.3 Рентгеноструктурный фазовый анализ	44
2.4.4 Оптическая профилометрия	45
2.5 Механические свойства	45
2.6 Трибологические свойства	46
2.7 Удельное электросопротивление и жидкотекучесть электродов	47
2.8 Дифференциально-термический анализ	47
2.9 Исследование жаростойкости	47
РАЗДЕЛ З ФОРМИРОВАНИЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ СТРУКТУРНООДНОРОДНЫХ	49
ЭЛЕКТРОДОВ ПУТЕМ ЗАКАЛКИ РАСПЛАВА	
3.1 Исследование микроструктуры закаленных из расплава электродов на основе	
алюминия	49
3.2 Проведение термического анализа легкоплавких электродов	51

3.3 Изучение жидкотекучести и удельного электросопротивления полученных	
электродов	52
3.4 Изучение особенностей массопереноса на никелевые и титановые изделия	52
3.5 Выводы к разделу 3	55
РАЗДЕЛ 4 ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТЕЙ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ	
Ni И Ti, ПОЛУЧЕННЫХ СЛС И СЭЛС, ПРИ РЕАКЦИОННОЙ ЭИО	56
4.1 Исследование влияния режимов ЭИО и составов электродов на структуру и	
свойства электроискровых поверхностей СЛС никелевых сплавов	56
4.1.1 Влияние полярности электродов при обработке поверхности никелевого СЛС	
изделия доэвтектическим электродом Al-9%Si	56
4.1.2 Влияние энергии импульсов на структуру и свойства модифицированного слоя,	
полученного при ЭИО никелевого СЛС образца вращающимся электродом Al-12%Si	62
4.2 Влияние частоты импульсов и времени ЭИО доэвтектическим электродом Al-9%Si	
титанового СЭЛС сплава на структуру и свойства электроискрового слоя	70
4.3 Выводы по разделу 4	79
РАЗДЕЛ 5 5 СТОЙКОСТЬ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСЛЕНИЮ СЛС	
ИЗДЕЛИЙ, ПОДВЕРГНУТЫХ ЭИО	80
5.1 Структурные изменения при окислительном отжиге при 870 °C	80
5.2 Исследование трибологических и механических свойств после окислительного	
отжига при 870 °C	85
5.3 Жаростойкость электроискровых поверхностей при 1000 °C	89
5.4 Выводы по разделу 5	96
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	98
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	100
ПРИЛОЖЕНИЕ А Секрет производства (ноу-хау) «Способ получения	
структурнооднородных легкоплавких стержневых электродов Al-Si для	
электроискровой обработки»	113
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Секрет производства (ноу-хау) «Способ устранения дефектов и	
поверхностного упрочнения аддитивных изделий из сплавов на основе никеля и	
титана»	114
ПРИЛОЖЕНИЕ В ТИ на изготовление легкоплавких электродов на основе алюминия	
для электроискровой обработки изделий	115
ПРИЛОЖЕНИЕ Г ТИ на процесс локальной электроискровой обработки	
легкоплавкими электродами изделий, полученных аддитивными технологиями	116

ПРИЛОЖЕНИЕ Д АКТ об опробовании способа устранения дефектов и поверхностного упрочнения изделий, полученных аддитивными технологиями 117

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- АТ аддитивные технологии,
- ВК вольфрамо-кобальтовые сплавы,
- ГИП горячее изостатическое прессование,
- ГПУ- гексагональная плотноупакованная элементарная ячейка,
- ГЦК гранецентрированная кубическая элементарная ячейка,
- ДТА дифференциально-термический анализ,
- ЗТВ зона термического влияния,
- ИДИ импульсное дуговое испарение,
- к.т. коэффициент трения,
- МЭП межэлектродный промежуток,
- РФА рентгеноструктурный фазовый анализ,
- РЭМ растровая электронная микроскопия,
- СВС самораспространяющийся высокотемпературный синтез,
- СЛС селективное лазерное сплавление,
- СТИМ синтетический твердый инструментальный материал,
- СЭЛС селективное электро-лучевое сплавление,
- ТК титановольфрамокобальтовые сплавы,
- ТРЭУ термореакционное электроискровое упрочнение,
- ТТК титанотанталовольфрамокобальтовые сплавы,
- ЭДС энергодисперсионная спектроскопия,
- ЭИО электроискровая обработка,
- ЭМ эрозионного материала,
- R_a- среднее арифметическое отклонение профиля,
- R_z высота неровностей профиля по десяти точкам.

введение

В отличие от традиционных производственных технологий, которые основаны на принципе удаления материала, аддитивные технологии (АТ) позволяют получать изделия путем его послойного добавления, обеспечивая повышение рентабельности. Наибольшее распространение среди АТ в последние годы получили такие технологии как селективное лазерное сплавление (СЛС) и селективное электро-лучевое сплавление (СЭЛС) за счет возможности изготовления по компьютерной модели изделий практически из любых металлических порошков, включая цинковые, медные, алюминиевые и титановые сплавы, стали, а также интерметаллиды.

Интенсивный рост рынка АТ объясняется рядом преимуществ перед традиционными формообразующими технологиями. Это возможность воспроизводить объекты сложной геометрической формы, высокие свойства синтезированного материала, а также уменьшенные сроки разработки и изготовления деталей за счет отсутствия фазы подготовки производства. Данные преимущества АТ позволяют сразу организовать локальное производство необходимых деталей в любой географической точке. Внедрение АТ в производственные участки внесет значительный вклад в создание «умной» экономики и будет способствовать переходу к цифровым, интеллектуальным производственным технологиям.

Несмотря на превосходные свойства изделий, полученных АТ, их существенным недостатком является наличие структурных дефектов, связанных с послойным нанесением материала. Наиболее распространёнными поверхностными дефектами, которые наблюдаются почти у всех металлических изделий АТ, являются открытые поры, наличие непроплавленных частиц и их агломератов, которые в совокупности определяют высокую шероховатость поверхности. Повышенная шероховатость поверхности изделий, снижает их технологические и эксплуатационные характеристики. В большинстве случаев требуется специальная локальная или полная обработка детали для доводки шероховатости поверхности до необходимого значения.

Эффективным способом борьбы с закрытой пористостью и внутренними микротрещинами является горячее изостатическое прессование. Но поверхностные дефекты не могут быть устранены горячим изостатическим прессованием. Их устраняют механической и электрохимической обработкой, лазерной полировкой или модификацией поверхности путем осаждения покрытий. Однако, механическая обработка изделий может повлиять на соответствие геометрических размеров изделий его цифровой модели, что является одним из преимуществ АТ.

Устранить дефекты поверхностного слоя возможно путем применения технологии электроискровой обработки (ЭИО), которая была разработана академиком Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко в середине прошлого века в СССР. Придание функциональных свойств материалам достигается при переносе упрочняющих фаз из электрода, либо синтезе новых фаз в поверхностном слое из элементов, содержащихся в электроде, подложке и окружающей среде.

Технология электроискровой обработки является одной из немногих доступных технологий, которая обеспечивает формирование поверхностных слоев высокого качества при низкой энергоемкости и высокой экологичности процесса. Процесс характеризуется низким локальным разогревом, что уменьшает зону термического влияния и позволяет осаждать материалы с высокой температурой плавления на легкоплавкие поверхности и наоборот. Короткие электрические импульсы длительностью 20...1400 мкс обеспечивают быстрый локальный нагрев и быстрое охлаждение, что приводит к формированию модифицированных слоев с мелкозернистой и даже аморфной структурой. Поэтому основной материаловедческой задачей для ЭИО является подбор пар «электрод-подложка» для формирования новых фаз за счет взаимодействия электрода с материалом основы.

Для повышения работоспособности инструментов и деталей машин за счет формирования функциональных слоев в качестве электродов традиционно применяют металлы и их сплавы, материалы на основе графита, а также вольфрамсодержащие твердые сплавы марок ВК, ТК, ТТК. Разработаны электроды из безвольфрамовых твердых сплавов (марка СТИМ), полученные по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В настоящее время признано перспективным применение электродов, содержащих нанодисперсные компоненты. Введение наноразмерных частиц в СВС-шихту приводит к модифицированию структуры и увеличению эрозионной способности электродов, что способствует улучшению качества формируемых поверхностных слоев.

В то же время технология ЭИО требует тщательной оптимизации режимов для конкретных пар «электрод-подложка». При неудачном выборе условий обработки возникают дефекты в виде повышенной шероховатости поверхности, а также поверхностные микротрещины, которые являются результатом различия в коэффициентах температурного линейного расширения электродов.

Практически остается не изученным применение легкоплавких электродов, которые могут быть использованы для ЭИО изделий, выращенных по технологиям СЛС и СЭЛС. Отдельные публикации подтверждают, что применение современного высокочастотного электроискрового оборудования и легкоплавких электродов позволяет обеспечить благоприятные условия реакционного фазообразования между элементами анода и катода. В

процессе ЭИО проходит интенсивное растекание расплава и становится возможным заполнение открытых пор в изделиях, в результате чего формируются поверхностные слои с высокой сплошностью и низкой шероховатостью.

Таким образом, актуальность работы определяется необходимостью разработки нового подхода для выглаживания и упрочнения поверхностных слоев аддитивных изделий из никелевых и титановых сплавов, формируемых в процессе реакционного фазообразования при электроискровой обработке, что возможно при разумном подборе пар «электрод-подложка» и условий их взаимодействия.

Актуальность диссертационной работы подтверждается выполнением работ в соответствии с тематическими планами НИОКР университета по проектам:

- Проект Российского фонда фундаментальных исследований № 19–33–90286
 «Закономерности формирования износостойких функциональных поверхностей при электроискровом реакционном фазообразовании».

- Проект Российского фонда фундаментальных исследований № 19–58–18022 «Улучшение качества поверхностей, полученных аддитивными технологиями, путем реакционной электроискровой обработки».

- Проект № 0718–2020–0034 «Разработка иерархически структурированных дискретноармированных и дисперсно-упрочненных термостабильных материалов для теплонагруженных узлов перспективной ракетно-космической техники», выполняемый в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере науки по созданию лаборатории «In situ диагностики структурных превращений».

Целью работы является изучение реакционного фазообразования, структуры и свойств функциональных слоев, стойких к износу и окислению, формируемых при электроискровой обработке поверхностей сплавов на основе никеля и титана, полученных по технологии селективного лазерного сплавления и селективного электро-лучевого сплавления. Достижение указанной цели, подразумевает решение **следующих задач**:

(1) выбор, получение и исследование легкоплавких структурно-однородных электродов с высокой жидкотекучестью при варьировании их химического состава с учетом химического и фазового состава подложки;

(2) изучение условий формирования при электроискровой обработке новых интерметаллидных и оксидных фаз, стойких к износу и окислению;

(3) исследование структуры и функциональных свойств сформированных поверхностных слоев для отбора структур, обеспечивающих высокие эксплуатационные свойства;

(4) выработка рекомендаций по подбору электродов и режимов обработки для образования поверхностей, стойких к износу и окислению, которые могут быть использованы в технологиях СЛС и СЭЛС.

Научная новизна исследования заключатся в следующем:

1. Установлено, что при электроискровой обработке СЛС никелевого сплава ЭП741НП и СЭЛС титанового сплава ВТ6 легкоплавкими околоэвтектическими электродами Al-Si проходит оплавление выступов и образуется химически активный жидкотекучий расплав, который заполняет поры и взаимодействует с химическими элементами основы, образуя износостойкие и жаростойкие алюминиды при взаимодействии с никелем (NiAl, Ni₃Al) и титаном (TiAl, Ti₄Al₁, Ti₅Al₁₁, Ti₃Al₅).

2. Электроискровая обработка околоэвтектическим электродом 92%Al-7%Ca-1вес.%Mn никелевого сплава ЭП741НП меняет механизм окисления на воздухе при 1000 °C в течение 30 часов с линейного закона ($\Delta m/S = 1,2176\tau - 1,8144$) на параболический ($\Delta m/S = 0,5621\tau^{0.5}$), что обусловлено образованием на поверхности двухслойного защитного слоя Al₂O₃/CaMoO₄ толщиной 20-27 мкм, уменьшающего скорость окисления в 16 раз.

Практическая значимость

1. Разработан способ получения новых структурно-однородных легкоплавких с узким интервалом плавления (15-20 °C) стержневых электродов с мелкозернистой структурой для электроискровой обработки. В Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС» зарегистрирован секрет производства (ноу-хау) «Способ получения структурнооднородных легкоплавких стержневых электродов Al-Si для электроискровой обработки» № 8-732-2021 ОИС от «31» мая 2021 г. Разработана технологическая инструкция на изготовление легкоплавких электродов на основе алюминия для электроискровой обработки изделий, ТИ № 50–11301236–2021.

2. Разработан способ электроискровой обработки аддитивных изделий для улучшения качества поверхности. В Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС» зарегистрирован секрет производства (ноу-хау) «Способ устранения дефектов и поверхностного упрочнения аддитивных изделий из сплавов на основе никеля и титана» № 9-732-2021 ОИС от «31» мая 2021 г. Разработана технологическая инструкция на процесс локальной электроискровой обработки легкоплавкими электродами изделий, полученных аддитивными технологиями, ТИ № 51–11301236–2021.

3. В ООО «НПО «МЕТАЛЛ» проведено опробование электроискрового способа обработки эвтектическим электродом состава 98%Al-12 вес.% Si деталей защитной накладки композитной лопатки турбинного двигателя и роторной лопатки турбины высокого давления парового двигателя.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением аттестованных методик исследований с использованием современного научноисследовательского оборудования, отсутствием научных противоречий с результатами работ отечественных и зарубежных авторов.

Апробация работы

Основные результаты исследования и материалы диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях: 13th International Conference on Superplasticity in Advanced Materials (ICSAM 2018, Санкт-Петербург, 19 по 22 августа 2018 года); XII международная научно-техническая конференция Трибология – машиностроению 2018 (Москва, 19 – 21 ноября 2018); 4-я Международная научно-техническая конференция, посвященная 80-летию ИМАШ РАН «Живучесть и конструкционное материаловедение» (ЖивКоМ – 2018, Москва, 4–6 декабря 2018 г.); 5-я Международная научно-техническая конференция «Живучесть и конструкционное материаловедение» (ЖивКоМ – 2020, Москва, 27-29 октября 2020); 10th EEIGM International Conference on Advanced Materials Research (Moscow, 24-25 April); XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS 2019, Moscow, September 16-20, 2019); VIII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (DFMN, Москва, 19-22 ноября 2019); Всероссийская школа-конференция «Аддитивные технологии в цифровом производстве. Металлы, сплавы, композиты» (Москва, 2-4 октября 2019); 12-й международный симпозиум «Порошковая Металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка» (7-9 апреля 2021 года, Минск, Беларусь).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Способ устранения дефектов и поверхностного упрочнения СЛС и СЭЛС изделий из сплавов на основе никеля (ЭП741НП) и титана (ВТ6).

2. Кинетические закономерности переноса легкоплавких электродов при многократном воздействии электроискровых импульсов на объекты, полученных СЛС и СЭЛС.

Результаты экспериментальных исследований влияния составов электродов и режимов
 ЭИО на структуру и свойства электроискровых поверхностей объектов, полученных СЛС и
 СЭЛС.

4. Результаты комплексных исследований, свидетельствующие о влиянии состава электродов на стойкость к высокотемпературному окислению СЛС никелевого сплава ЭП741НП.

Публикации

Материалы диссертации изложены в 15 публикациях, из них 4 статьи в изданиях, включенных в перечень ВАК и международных базах цитирования «Scopus» / «Web of Science», 9 тезисов и докладов в сборниках трудов конференций, 2 секрета производства (ноухау), зарегистрированные в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС».

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 разделов, выводов, списка использованных источников и 5 приложений. Диссертационная работа изложена на 118 страницах, включает 62 рисунка и 27 таблиц. Список использованных источников содержит 148 наименований.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Аддитивные технологии

Промышленное применение Аддитивных Технологий (AT) (Additive manufacturing (AM)) [1-3], таких как селективное лазерное сплавление (СЛС; Selective Laser Melting (SLM)) и селективное электро-лучевое сплавление (СЭЛС) (Electron Beam Melting (EBM)), активно развивается благодаря возможности изготовления сложнопрофильных изделий (рисунок 1.1) из специально приготовленных металлических гранул. АТ представляют собой процесс изготовления изделий путем послойного синтеза материалов согласно заданной конфигурации на основе предварительно разработанной 3D модели [4-7]. Изделия изготавливаются за один прием вместо многочисленных технологических операций, в связи с чем, отпадает необходимость иметь парк оборудования. Это приводит к активному развитию АТ в различных отраслях промышленности таких как, авиа- и ракетостроение, автомобилестроение, медицина и др. [8]



Рисунок 1.1 – Сложнопрофильных СЛС изделия: а) Лопатка турбины из никелевого сплава; б) детали системы топливоподачи из титанового сплава Ti64 [1]

Практический интерес к применению AT начался с конца 80-х годов XX века, с момента регистрации компанией 3D Systems первой лазерной установки. На сегодняшний день AT является наиболее интенсивно развивающимся направлением машиностроения. Оборот мирового рынка AT за последние 10 лет превышает 27% [8]. Согласно исследованиям McKinsey Global Institute ожидается, что к 2025 году объём рынка может достичь более 500 млрд. \$ в год.

Разнообразие доступных материалов для аддитивного производства металлов постоянно расширяется, и ряд производителей АТ машин предлагают собственные запатентованные материалы [9]. На рисунке 1.2 представлен спектр основных материалов, поставляемых на территорию России [2].

При послойном синтезе порошка эпитаксиальный рост зерен направлен в направлении теплоотвода (параллельно направлению выращивания), создаваемого за счет металлической основы и уже спеченных слоёв. Быстрое охлаждение ванны расплава приводит к высокому градиенту температуры. Следовательно, размеры зерен АТ изделий примерно на порядок ниже, чем в традиционных металлических сплавах. Однако высокий градиент температур и направлении кристаллизации приводит к анизотропии механических свойств изделий и накоплению остаточных напряжений [10].

			-
Наименование сплава	Фирмы-поставщики	Стандарты Европы	Стандарты США
Чистый титан	SLM Solution, Realizer, Arcam	ISO 5832-2,UNS R50400	ASTM Grade 2
Титановый сплав Ti6Al4V	Concept Laser, EOS, SLM Solution,	ISO 5832-3	ASTM F1472, ASTM F136,
	Realizer, Arcam		AMS 4928, AMS 4967
Титановый сплав Ti6Al4V ELI	Concept Laser, EOS, Arcam	ISO 5832-3, UNS R56401	ASTM F136
(повышенной чистоты)			
Титановый сплав Ti6Al7Nb	SLM Solution	ISO 5832-11	ASTM F1295
Никелевый сплав Inconel 625	EOS, SLM Solution	UNS N06625,	AMS 5666F, AMS 5599G
		DIN NiCr22Mo9Nb	
Никелевый сплав Inconel 718	Concept Laser, EOS, SLM Solution,	ISO 6208, UNS N07718,	AMS 5662, AMS 5664
	Realizer	DIN NiCr19Fe19NbMo3	
Сплав кобальт-хром	Concept Laser, EOS, SLM Solution,	ISO 5832-4, ISO 5832-12,	ASTM F75
	Realizer, Phenix Systems	UNS R 31538	
Сплав кобальт-хром-молибден	EOS, Arcam	ISO 5832-4, ISO 5832-12,	ASTM F75 ASTM F1537
(CoCrMo), биосовместимый		UNS R 31538	
Алюминиевый сплав AlSi12	Concept Laser, SLM Solution	ISO AlSi12	ASTM AA 4047,
			ASTM A04130
Алюминиевый сплав AlSi10Mg	Concept Laser, EOS, SLM Solution	ISO 3522	A03600
Алюминиевый сплав AlSi7Mg	SLM Solution	ISO AlSi7Mg	ASTM A13560
Алюминиевый сплав AlSi9Cu3	SLM Solution	ISO AlSi9Cu3	
Алюминиевый сплав	SLM Solution	ISO 5182	
AlMg4,5Mn0,4			
Нержавеющая сталь	Concept Laser, Phenix Systems,	DIN 1,4404	316L
	SLM Solution, Realizer		
	EOS	DIN 1,4540	UNS S15500
	EOS	DIN 1,4542	17-4PH
Мартенситностареющая сталь	Concept Laser, EOS, SLM Solution,	DIN 1,2803; 1,2709	18% Ni Maraging
	Realizer, Phenix Systems		300 AISI H13
Жаропрочная сталь	SLM Solution	DIN 1,2344	300 AISI H13
		DIN 1,4542	

Рисунок 1.2 – П	орошковые мате	риалы и их	произволители	лля аллитивных	технологий	[2]
1 me j me k 1 m	opomicobbie mare		проповодниет	долг аддигильный		

1.1.1 Поверхностные дефекты изделий, полученных АТ, и способы их устранения

Общей чертой всех АТ является то, что по сравнению с традиционными методами производства, поверхности изготовленных металлических изделий демонстрируют недостаточное качество поверхностных слоев (рисунок 1.3).

Основным недостатком изделий, полученных СЛС и СЭЛС, является наличие открытых [11, 12] и закрытых пор [3, 13], возникающих в результате испарения газов при

сплавлении металлических порошков. Считается [14-19], что наличие поверхностных дефектов, в том числе грубых следов механической обработки, способствуют зарождению усталостных трещин. Трещины образуются и растут по границам зерен на последней стадии затвердевания из-за усадки и термических напряжений.

Характерной особенностью АТ, связанной с послойным сплавлением частиц, является достаточно высокая шероховатость поверхности [20]. Развитая морфология поверхности СЛС\СЭЛС изделий обусловлена совокупными факторами, которые связаны с открытой пористостью, наличием поверхностных трещин, агломерацией нескольких частично расплавленных частиц (гранул) и затвердевания капель в результате разбрызгивания ванны расплава (рисунок 1.3) [21, 22]. Все эти факторы приводят к производству СЛС\СЭЛС изделий с высоким диапазоном неровностей поверхности. Эти неровности в основном возникают изза послойного характера процесса изготовления и сложных физических явлений, происходящих во время осаждения и плавления материала.



Рисунок 1.3 – Морфология поверхности: (a, c) СЛС изделия из сплава AlSi7Mg [21]; (б) СЭЛС изделия из сплава Ti – 6Al – 4V [22]

Устранить указанные недостатки АТ можно путем оптимизации параметров процесса [6, 23 - 28] – подбора фракционного состав гранул, скорости сканирования, мощности лазера, шага штриховки лазера и толщины слоя. Другая группа методов, связанная с улучшением качества поверхностей, основывается на введении дополнительных этапов постобработки. Последние можно разделить на обработку с удалением тонкого поверхностного слоя для достижения желаемой шероховатости поверхности и на обработку без удаления поверхностного слоя. К обработке поверхности с удалением поверхностного слоя СЛС\СЭЛС изделий относятся методы [29-33] механической обработки (пескоструйной и дробеструйной обработки, ультразвуковой обработки, полировки) и электрохимической обработки.

Оценка эффективности методов механической обработки, на снижение шероховатости поверхности и усталостных характеристик продемонстрировано в работе [31]. АТ изделия из титанового сплава марки Ti-6Al-4V получали методом СЭЛС с последующим отжигом образцов при 540 °C в течение 4 часов в вакууме. Затем образцы подвергали горячему изостатическому прессованию (ГИП) в течение 2 часов при 810 °С и давлении 200 МПа в среде инертного газа. Полученные образцы обладали высокой средней шероховатостью поверхности R_a = 17,9 ± 2,0 мкм, что выше допустимых значений для применения изделий в аэрокосмической промышленности (R_a ≤ 3,2 мкм) [31]. Для оценки эффективности методов механической обработки АТ изделия подвергались дробеструйной обработке, фрезеровке, вибрационной обработке и прецизионной (микромеханической) полировке. Из предложенных методов СЭЛС изделия после фрезеровки показали наименьше значения параметра R_a=0,3 ± 0,1 мкм. Показано, что механообработка СЭЛС титанового сплава обеспечила повешение усталостной прочности в 2,5 раза. Стоит отметить, что при механической обработке изделий сложной формы возникают затруднения, связанные с технологией методов обработки. Кроме того, удаление поверхностного слоя механической обработкой может повлиять на соответствие геометрических размеров изделий, которое является одним из преимуществ АТ (точность, скорость и доступность). Поэтому применение данных методов обработки требует дополнительной оптимизации процессов.

К методам обработки СЛС\СЭЛС изделий без удаления поверхностного слоя [34-38] можно отнести лазерную обработку и модификацию путем осаждения покрытий. Например, в работе [35] на СЛС образцы из стали 316 L осаждали покрытия Al₂O₃ методом воздушноплазменного напыления. Формирование покрытия проходило за счет бомбардировки порошками Al₂O₃ + 3 вес. % TiO₂ размером 22...45 мкм с помощью высокотемпературного потока плазмы. Толщина покрытий находилась в диапазоне 600...800 мкм. Осаждение покрытий привело к уменьшению шероховатости поверхности с 27 мкм до 14 мкм на вертикальной грани и с 17 мкм до 14 мкм на горизонтальной грани СЛС изделия. Высокоскоростное распыление частиц Al₂O₃ позволило заполнить поверхностные трещины СЛС образца благодаря текучести материала. Адгезионная прочность покрытия Al₂O₃,

нанесенного на СЛС образцы на вертикальной грани ~ 40 МПа выше, чем на горизонтальной грани и зависит от исходной шероховатости поверхности. Кроме того, этот процесс является трудоемким, и осаждать покрытия на сложнопрофильные детали с помощью этого метода затруднительно.

Авторы работы [37] на примере никелевого СЛС сплава Inconel 718 со средней шероховатостью поверхности $R_a = 7,5\pm0,5$ мкм продемонстрировали возможность применения лазерной полировки в качестве финишной обработки поверхности без удаления материала. Воздействие луча длиной волны 1060 нм и мощностью 100 W вызвало локальное плавление материала на глубину около 120 мкм. За счет сил поверхностного натяжения расплавленный материал заполнил впадины, что позволило уменьшить шероховатость поверхности до $R_a \leq 0,1$ мкм. Микротвердость поверхности материала после лазерной полировки увеличился с 345HV до 440HV, что связано с уменьшением размера зерен поверхностного слоя.

Устранение поверхностных дефектов путем последующей электроискровой обработки (ЭИО) продемонстрирована в [38]. Показана эффективность применения Аl-содержащих электродов для образования интерметаллидных соединений в поверхностном слое образцов никелевого сплава Inconel 625. Исходные образцы были получены технологией Binder Jetting из порошков марки Inconel 625 со средним размером частиц ~ 24 мкм и связующего вещества «zb60». Модификацию поверхности осуществляли путем ЭИО электродом марки AA4043 (94% Al и 6% Si). Подбор режимов ЭИО проводили путем изменения энергии конденсатора (400 мДж, 600 мДж, 1014 мДж). В процессе ЭИО проходила химическая реакция между компонентами электрода и основы (Ni+Al) с образованием в поверхностном слое алюминидов никеля NixAly. Шероховатость поверхности СЛС образца (R_a = 25,9 мкм) была уменьшена и зависела от мощности подводимой энергии. Например, при ЭИО с E=1014 мДж параметр R_a поверхностного слоя составил 15,6 мкм, тогда как низкие значения $R_a = 7,8$ мкм достигаются при уменьшении энергии до 400 мДж. Однако, при данном режиме ЭИО сопровождается устранением дефектов формированием слоя с неполным поверхностного слоя (рисунок 1.4 в, г), а увеличение подводимой энергии приводит к формированию более толстому поверхностному слою, устраняя приповерхностную пористость с $62.9 \pm 3.0\%$ до $99,2 \pm 0,3\%$ (рисунок 1.4 а и д).

Многочисленные исследования демонстрируют востребованность технологий, устраняющие поверхностные дефекты СЛС\СЭЛС изделий. Выбор методов обработки зависит от множества факторов. Для изделий сложной формы требуются наиболее универсальные методы, которые способны не только нивелировать указанные недостатки, но и придать им дополнительные свойства.



Рисунок 1.4 – Изображение поперечного сечения СЛС образца Inconel 625: а) исходный сплав; б) после ЭИО с Е=400 мДж; в) после ЭИО с Е=600 мДж; после ЭИО с Е=1014 мДж [38]

1.2 Электроискровая обработка (ЭИО)

В 1943 году исследователями Б.Р. и Н.И. Лазаренко была предложена физическая модель и практически реализована технология электроискровой обработки, за развитие которой в 1946 году они были удостоены Сталинской премии. Технический прогресс позволил изучить физическую природу процесса и усовершенствовать технологию электроискровой обработки [39, 40]. В последующие десятилетия этот метод широко применялся для осаждения твердофазных и расплавляемых материалов на металлы и сплавы, в основном на сталь.

Способ электроискровой обработки (ЭИО) нашел свое широкое применение во многих отраслях промышленности, в том числе предприятиях авиационно-космического комплекса, металлургии и в медицине. Благодаря развитию технологии ЭИО были получены износостойкие [41], жаростойкие [42], коррозионностойкие [43] и биосовместимые поверхности [44] различных электропроводящих материалов.

В настоящее время способ электроискровой обработкой понимается как процесс массопереноса материала на электропроводящую поверхность, основанный на воздействии искрового разряда в газовой среде [39, 45]. С появлением ЭИО стало возможным придавать готовым деталям улучшенные эксплуатационные свойства.

Процесс ЭИО является одной из наиболее многообещающих технологий обработки поверхностей, поскольку характеризуется низким локальным разогревом. Это позволяет уменьшить зону термического влияния, осаждать материалы с высокой температурой плавления на легкоплавкие поверхности и наоборот. Короткие электрические импульсы длительностью 20...1400 мкс обеспечивают быстрый локальный нагрев и быстрое охлаждение, что приводит к получению поверхностных слоев с мелкозернистой и даже аморфной структурой [46, 47]. Увеличение износостойкости поверхностных слоев достигается при переносе упрочняющих фаз из электрода, либо синтезе новых фаз в поверхностном слое из элементов, содержащихся в электроде и подложке [46, 48].

1.2.1 Классические модели электроискровой обработки

ЭИО включает является наукоемким процессом, который совокупность электротермических, электродинамических, электромеханических сил. Из-за малой длительности электроискровых импульсов достаточно трудно охарактеризовать физикохимические процессы, протекающие в межэлектродном промежутке и на поверхностях электродов. Механизм переноса материала между электродами изучен во многих исследованиях отечественными и зарубежными учеными, по результатам которых были описаны физические модели и определены основные теории массопереноса при ЭИО [39] или в других терминологиях «электроискровом легировании» [40].

На ранних этапах для реализации ЭИО технологии в практике была необходима физико-химическая модель процесса, которая могла описать основные закономерности массопереноса. Взаимодействие электрода с подложкой впервые детально были рассмотрены основоположниками данной технологии Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко и описана схема процесса, которая изложена в работах [39, 40]. В соответствии с этой схемой сближение электрода (катода) с подложкой (анодом) сопровождается увеличением напряженности электрического поля и пробоем межэлектродного промежутка (МЭП). Концентрированный пучок электронов, образованный при пробое МЭП, соударяется с поверхностью анода. При торможении электронов вся энергия передается аноду, которая выделяется на ее поверхностных слоях. Благодаря тепловым эффектам и электродинамическим силам [49] происходит локальное плавление и выброс продуктов эрозии в МЭП. Перенос осуществляется в жидкой фазе еще до механического контакта электродов. Выброшенный материал попадает на поверхность катода и диффундирует в поверхностный слой. Следующий электрический импульс сопровождается ударом приближающегося анода. При контакте капли

перемешиваются между собой и поверхностью катода, формируя плотный и однородный слой.

Постоянное пробивное напряжение (U_{кр}) зависит от величины зазора МЭП (l) и давления газа (P), которое можно интерпретировать на основе теории пробоя Таунсенда.

$$\frac{U_{\rm kp}}{U_{min}} = f(\frac{Pl}{Pl_0}) \tag{1}$$

Эта зависимость описывается законом Пашена (рисунок 1.5) [50]. По электроннолавинной теории величина МЭП находится в пределах 0,01...10 мкм. Тогда как минимальное пробивное напряжение в воздухе при нормальном атмосферном давлении, в зависимости от материала электрода, составляет 330 В (таблица 1.1). В случае с ЭИО диапазон используемых напряжений составляет 15...200 В, что ниже минимума кривой Пашена. Таким образом, для ЭИО пробой МЭП должен произойти непосредственно при контакте разнополярных электродов [50]. Однако, по результатам исследований [40] экспериментально доказано, что пробой МЭП в процессе ЭИО на воздухе при U_{пр}<200 происходит до физического контакта электродов и может составлять 5...10 мкм [45, 49].



Рисунок 1.5 – Универсальная кривая Пашена [50]: U_{min}- минимальное напряжение пробивного промежутка, В; р – давление газа в МЭП, мм·рт. ст; L – расстояние между электродами, см

Данные минимального пробивного напряжения для различных газов и соответствующих им напряжений представлены в таблице 1.1.

Газовая среда	Минимальное	пробивное	Произведение давления и значения
	напряжение U _{min} , В		МЭП, мм·рт. ст · см
Воздух	330		0,567
Кислород	450		0,700
Углекислый газ	420		0,500
Водород	270		1,150
Азот	250		0,670
Аргон	233		0,760
Гелий	156		4,00

Таблица 1.1 – Данные минимального пробивного напряжения для различных газов [50]

В развитие физико-химической модели процесса [51] было установлено, что под воздействием единичного электрического импульса на поверхности катода образуется лунка в виде полусферы с приподнятыми краями (рисунок 1.6). Геометрические размеры лунки зависят от параметров обработки, материала электродов и окружающей среды. В работе [52] Л.С. Палатником в результате исследований превращений в поверхностном слое металла под воздействием электрического разряда выявлено, что помимо основных параметров ЭИО на форму лунки также влияет кристаллографическая ориентация зерен металла основы.

В [53] показано, что геометрические размеры лунки зависят от энергии импульса (W) при ЭИО (рисунок 1.6):

$$D = k_D \cdot W_0^{1/3}, \text{мкм}$$
(2)

$$h = k_h \cdot W_0^{1/3}, \text{мкм} \tag{3}$$

$$V = k_{\Phi} \cdot D^2 \cdot h \cdot 10^{-9}, \text{мкм}$$
(4)

где, D, h – диаметр и глубина лунки, мкм; V – объем лунки, мкм; k_D, k_h, k_{ϕ} – коэффициенты, которые зависят от состава электродов, режимов и среды обработки (k_D = 3,6...5,7; k_h = 0,4...0,75).

Ввиду того, что при многократном воздействии искрового разряда в одну точку образуется лунка и при увеличении времени воздействия происходит увеличение ее диаметра без формирования поверхностного слоя. Было предложено перемещать электрод относительно начальной точки на расстояние меньше диаметра лунки [51]. Тем самым это позволит заполнить незаполненные зоны и улучшить среднюю шероховатость поверхности модифицированного слоя.



Рисунок 1.6 – (а) Внешний вид и сечение лунки после единичного импульса $W_o = 250$ мкДж; t_u $\approx 0,5$ мкс и (б) зависимость геометрических размеров лунки (D, h, V) от энергии импульса при ЭИО [53]

На основе экспериментальных исследований Б.Н. Золотых предложил [54] тепловую модель электрической эрозии электродов в диэлектрической жидкости, которая основывается на объёмных и плоских источниках тепла. После пробоя МЭП из-за бомбардировки заряженными частицами происходит переход кинетической в тепловую энергию, образовав плоские источники тепла на небольших участках поверхности электродов. Вследствие распространения тепла за счет теплопроводности происходит плавление и локальное испарение металла в этой зоне и результатом этого является эрозия электродов. Удаление жидкого металла сопровождается развитием паровых факелов, которые поступают на анод и передают им энергию. Объем удаленного металла зависит от длительности импульса и удельной мощности источника. Так при малых удельных мощностях $10^4...10^5$ BT/см² и разрядом длительностью $10^{-5}...10^{-4}$ с объем испаренного метала не превышает 15...40 %, а при более высокой удельной мощности 10^6 BT/см² и длительностью импульса 10⁻⁶ с это значение достигает 80 % [54]. Такой аналитический подход Б.Н. Золотых позволил установить зависимость параметров процесса на производительность и качество формируемых покрытий.

1.2.2 Современное физическое понимание процесса ЭИО

Принципиальная схема процесса ЭИО представлена на рисунке 1.7. Схема включает себя RC-генератор, который генерирует электрические импульсы через МЭП. При включении установки происходит заряд накопительного конденсатора от источника постоянного тока, а при подводе электрода к поверхности детали и последующем возникновении пробоя МЭП накопленная энергия высвобождается. На практике контролировать величину МЭП из-за постоянного изменения морфологии поверхности электродов затруднительно, что неблагоприятно влияет на воспроизводимость свойств сформированных поверхностей.



Рисунок 1.7 – Принципиальная схема установки электроискровой обработки [55]

Искровой разряд длительностью $10^{-6}...10^{-3}$ с начинается при сближении электродов на расстояние, равное пробивному промежутку (0,01...10 мкм). Электрический пробой МЭП инициируется в результате возникновения электрического поля с высокой напряженностью (E~10⁷ B/м) [56]. Далее происходит выброс электронов к аноду, которые воздействуют на атомы и молекулы, присутствующие в газовой среде, создавая положительные ионы и свободные электроны. Из первой электронной лавины образуется слабо ионизированный канал (стример), который в свою очередь сопровождается искровым разрядом. Далее генерируется высокотемпературная плазма искрового разряда (~8000...12000 °C) [57], которая приводит к локальному нагреву и последующему выбросу (эрозии) расплавленного материала с поверхности анода. В итоге продукты эрозии, отделенные от анода, переносятся на катодизделие, и «закрепляются» на нем, при этом во многих случаях образуя новые фазы. Цикл завершается разрывом электрической цепи, после чего процесс возобновляется. Продукты эрозии могут взаимодействовать с окружающей средой, поэтому осажденный материала анода.

Для реализации непрерывного осаждения эродируемого материала применяют электродные коммутирующие узлы, то есть электропроводящие держатели электродов, обеспечивающие постоянное или прерываемое расстояние между анодом и катодом, меньше, чем пробивной промежуток [49]. Массоперенос в виде жидкой, паровой или твердой фазы осуществляется в течение всей длительности электрического импульса. В канале искрового разряда развивается высокое давление (≥ 10 МПа) [56], стимулируя растекание капель расплава по поверхности катода-изделия. В результате многократного прохождения анода на поверхности катода формируется модифицированный слой. Схема формирования модифицированного слоя в процессе электроискровой обработки представлена на рисунке 1.8.



ε₀ – межэлектродный промежуток; Δh₁ – эрозия анода; Δh₂ – эрозия катода Рисунок 1.8 - Общая схема формирования модифицированного слоя при электроискровой обработке [58]

1.2.3 Механизмы структуро- и фазообразования

Известно [40], что при ЭИО искровой разряд вызывает электрическую эрозию локальных участков электродов, обеспечивая химическое и диффузионное взаимодействие. В результате полярного переноса материала анода и тепловых процессов поверхностный слой катода меняет свою структуру и фазовый состав. Как правило, за счет локально протекающих процессов (рисунок 1.9), модифицированные слои характеризуются гетерогенной мелкозернистой структурой.

Детальный металлографический анализ [50, 59-65] показал, что модифицированный слой представляет собой сложный композит (рисунок 1.10 а), который разделен на поверхностный «белый» слой с модифицированной структурой, диффузионный слой и зону термического влияния (3ТВ). Переходный «диффузионный слой» образуется под воздействием мощного теплового эффекта и высокого давления (2...7)·10⁵ кгс/мм² [50] за счет диффузии элементов анода в твердом или жидком состоянии в поверхность катода [59]. Поверхностный слой обладает повышенной твердостью по сравнению с обработанным

изделием, не протравливается стандартными реактивами и под микроскоп наблюдается в виде белой полосы, поэтому он получил название как «белый слой» [49].



Рисунок 1.9 – Факторы, влияющие на формирование модифицированного слоя

В процессе ЭИО тепловой поток ориентирован однонаправленно и обеспечивает локальный разогрев анода и катода. Согласно [66] направленный рост дендритов в поверхностном слое катода обусловлен отводом тепла при охлаждении в более холодный массивный материал (подложку). Таким образом, структура электроискрового слоя состоит из дендритов и столбчатых кристаллитов, которые формируются при охлаждении и ориентированы длинной осью перпендикулярно границе горизонтального слоя.

В состав электроискрового слоя входят элементы электродов и среды в МЭП, а концентрация элементов меняется по толщине слоя. Авторы [67] продемонстрировали, что при ЭИО стали марки St35 электродом Cr_7C_3 –NiCr формируется модифицированный слой с двумя неоднородными зонами (рисунок 1.10 б). Содержание элементов Cr, Ni и C электрода (рисунок 1.10 в), идентифицированные методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), увеличивается от стальной основы к верхней поверхности сформированного слоя, тогда как количество Fe (основы) постепенно уменьшается.



Рисунок 1.10 – (а) Структура поверхностного слоя стали после электроискровой обработки Fe₂B электродом [65]; (б) структура и (в) распределение элементов по толщине слоя сформированного на стали St35 при ЭИО на электродом Cr₇C₃ –NiCr [67]

Теоретически оценить содержание компонентов из анода и катода в электроискровом слое возможно из критерия, предложенного Л. С. Палатником [68]:

$$\frac{\tau_a}{\tau_k} = \frac{C_a \rho_a \lambda_a (T_a - T_0)^2}{C_k \rho_k \lambda_k (T_k - T_0)^2}$$
(5)

где – τ_a , τ_k время, соответствующее началу образования очагов плавления и испарения на поверхности анода и катода; C_a и C_k – теплоемкость электродов, Дж/(кг·K); ρ_a и ρ_k – плотность электродов, кг/м³; λ_a и λ_k – теплопроводность электродов, Вт/(м·K); T_a и T_k – температура плавления электродов, К; T_0 – температура окружающей среды, К. [69, 70]

Критерий Палатника получен только с учетом физических постоянных электродов и не зависит от энергии в МЭП. Соотношение (5) позволяет прогнозировать характер взаимодействия электродов: при $\frac{\tau_{a}}{\tau_{k}} \ll 1$ преобладает перенос материала с анода на катод и модифицированный слой формируется в основном из материала анода; если $\frac{\tau_{a}}{\tau_{k}} \sim 1$, то сформированный слой состоит из сплава, сформированного анодом и катодом; при $\frac{\tau_{a}}{\tau_{k}} \gg 1$ в электроискровом слое преобладают элементы катода.

Толщина модифицированного слоя ограничена и согласно [40, 45, 49, 71] прирост массы катода связан с накоплением внутренних напряжений, накоплением дефектов в кристаллической решетке и образованием вторичной структуры на электродах. Формирование вторичной структуры обусловлено образованием мостиков схватывания в момент контакта электродов и их взаимодействием. В [72] продемонстрировано, что количество материала, ушедшего за счет обратного переноса для переходных сплавов составляет 10 %, а для легкоплавких металлов и материалов IV группы это значение значительно выше.

Экспериментально доказано [40], что в случае ЭИО в бескислородной среде толщина слоя увеличивается. Однако при этом не меняется характер поведения кривой, описывающей зависимость привеса массы катода от времени ЭИО. Увеличение толщины модифицированного слоя возможно благодаря преимущественному переносу продуктов эрозии в капельно-жидкой фазе [73], который зависит от сочетания электродного материала и режимов обработки.

В обзоре В. И. Иванова [73] приведены основные способы повышения толщины сформированных электроискровых поверхностей, а именно:

- 1. Чередование слоев с применением различной комбинацией электродов, состоящих из твердых и более мягких материалов и сплавов.
- 2. Поддержание температурного режима на электродах в пределах 10...30 % от температуры плавления.

- Введение одной из промежуточной операции: отжиг, пластическое деформирование и подогрев электродов с целью повышения диффузии материалов и изменения напряженного состояния на поверхностном слое.
- Чередование режимов ЭИО более мощного и с уменьшением энергии импульсов или чередование ЭИО с механизированной обработкой. Такая обработка способствует удалению окисленного слоя и увеличению толщины слоя.

5. Комбинирование технологий ЭИО с другими способами осаждения покрытий.

Фактически состав и структура модифицированного слоя зависит от материала электрода, режимов обработки и окружающей среды. Так, в [56] проведено экспериментальное исследование влияния режимов обработки и свойств электродов на структуру модифицированного слоя стали 35. Было отмечено, что модифицированный слой на стали содержит те металлы, которые образуют твердые растворы неограниченной и частично ограниченной растворимостью с железом.

В работе [74] проведены исследования влияния параметров обработки на микроструктуру сформированных поверхностей с помощью установки «БИГ-4». ЭИО проводили с варьированием режимов (энергии импульсов E = 0,045...0,29 Дж, частоты импульсов f = 300...1500 Гц и удельного времени обработки $t = \tau...5\tau$) на модельные образцы из стали 45 с использованием электродов из сплавов марки ВК8 и СТИМ-3БОА_н. Показано (рисунок 1.11), что увеличение энергии импульсов приводит к увеличению размера зерен и уменьшению их доли в модифицированном слое, а увеличение частоты импульсов и удельного времени электрического разряда, напротив, к уменьшению размера зерен и увеличению их количества.



Рисунок 1.11 – Влияние параметров ЭИО на привес массы катода (∆m_{k имп}), размеры зерна (d_L) и их доли (А) в модифицированном слое [74]

Аналогичное влияние мощности импульсного разряда и среды ЭИО на структуру модифицированных поверхностей установлено в работе [75]. Для исследования ЭИО титанового сплава проводили электродами Ti/TiB/TiB₂, изготовленными методом самораспространяющегося температурного синтеза (CBC). Обработку проводили на двух энергетических режимах (1 - мощность импульсного разряда 40 Вт, сила тока 1,5 А; 2 - мощность импульсного разряда 110 Вт, сила тока 4,3 А) при постоянном напряжении 26 В. Установлено, что сформированные слои (рисунок 1.12) состоят из наноразмерных зерен, что является следствием быстропротекающих закалочных процессов. Уменьшение мощности импульсного разряда до 40 Вт приводит к формированию на поверхности структур с размером зерна менее 100 нм. Появление пор сферической формы авторы объясняют тем, что при высокоскоростном затвердевании расплава $10^5...10^6$ С/с газ не может вырваться наружу, формируя сферические поры. Твердость так же возрастает с уменьшением энергетических параметров обработки с 1296 ± 4 HV до 1636 ± 8 HV, что коррелирует со структурой электроискровых поверхностей.

Влияние энергии импульса на толщину и качество NiAl электроискровых слоев на подложке из алюминия рассмотрено при использовании электрода доэвтектического состава Al-3%Ni в [76]. ЭИО поверхности алюминиевого сплава проводили в среде аргона с изменением энергии импульсов в пределах 0,038...1,688 Дж. Было установлено, что максимальная толщина модифицированного слоя достигается при энергии импульса равно 0,65 Дж, дальнейшее увеличении мощности приводит к уменьшению толщины. Наиболее однородный наноструктурный слой Al₃Ni толщиной 30 мкм формируется при энергии импульсов 0,1 Дж.



Рисунок 1.12 – Изображения микроструктуры поверхностного слоя сформированного при ЭИО с мощностью разряда: a)110 Вт; б) 40 Вт [75]

В процессе ЭИО в зависимости от подобранной пары электродов можно получить фазы на основе интерметаллидов [77 -79], карбидов [80-82], боридов [42, 83], фаз на основе Fe [84,

85], такие как цементит, безигольчатый мартенсит, остаточный аустенит. Например, при ЭИО стали, как правило, образуется аустенитно-мартенситная структура [86].

Модификация поверхности переходными металлами (Mn, Cr, V) образует карбиды за счет большого сродства к углероду. Фазы интерметаллидов образуются при ЭИО стали металлами (Ti, V, Zr, Nb, Mo, Ta, W) [89, 56].

Таким образом, в процессе электроискровой обработки в поверхностных слоях металла формируется градиентный по химическому составу модифицированный слой, отличающийся от состава электродов и обладающий высокой твердостью. А получение поверхностей с необходимыми характеристиками возможно подбором составов электродов и параметров обработки.

1.3 Реакционное фазообразование при ЭИО

С помощью подбора пар электрод-подложка, частотно-энергетических режимов и среды МЭП возможно увеличить сферу практического применения ЭИО. Формирование функциональных поверхностных слоев можно разделить на две категории: 1) за счет преимущественного переноса материала анода на поверхность подложки, 2) при синтезе новых фаз в поверхностном слое из элементов, содержащихся в электроде и основе. Признаки активного взаимодействия электрода и основы в технологии ЭИО, при котором свойства образцов были улучшены в результате синтеза новых фаз, отмечены во многих работах, некоторые из них представлены в таблице 1.2.

Авторами исследования [46] проведена серия экспериментов по изучению взаимодействия электродов с подложкой (сталью и ВТ9) для создания новых функциональноградиентых материалов с аморфным поверхностным слоем. В первом эксперименте аморфные электроды с высокой стеклообразующей использовали способностью Fe61C07Zr10M05W2B15 и Fe48Cr15M014Y2C15B6. На втором этапе исследований для ЭИО титанового сплава ВТ9 использовали аморфную ленту Fe₇₈Mo₂B₂₀. Третий эксперимент состоял из обработки титанового сплава холоднокатанной фольгой из армко-железа. Формирование поверхностного слоя во всех экспериментах сопровождалось образованием аморфной структуры. По результатам исследований было выявлено два механизма формирования модифицированных слоев с и без химического взаимодействия электродов при ЭИО. Отсутствие активного взаимодействия было связано с тем, что при ЭИО использовали и электрод, и подложку на основе Fe. На втором и третьем эксперименте установлено образование соединений ТіС и Fe-Ti. Кроме того, в последнем эксперименте наблюдалось образование поверхностного слоя с аморфно-кристаллической структурой, хотя и электрод, и

Подложка	Электрод	Фаза	Установка/Режим	Источник
Сталь 304	TiC	TiC, Cr_3C_2 , Fe ₃ C, аустенит, мартенсит,	Mitsubishi EA12V (2-19 A, 2-64 мкс, 320 B, О.п.)	[57]
(аустенит, мартенсит)		графит.	жидкость	
BT-9	Al	Al ₃ Ti, AlTi, Al δ-Al ₂ O ₃ , TiN, α-Ti	ЭФИ-46А (W = 0,23 Дж), воздух	[62]
		Al ₃ Ti, TiN, AlTi, δ-Al ₂ O ₃ , α-Ti	ЭФИ-46А (W = 6,4 Дж), воздух	
	Ni	TiN, TiNi ₃ , Ti ₂ Ni, NiO, Ti ₃ O ₅	$\Delta \Phi H A6A (W = 6.4 \text{ Tw})$ positive	
		Ni, TiNi ₃ , TiN, NiO ₂	$\mathcal{S}\Psi H \mathcal{A}(W = 0, \mathcal{A}(\mathcal{M}), \mathcal{B}(\mathcal{S}) \mathcal{A}(\mathcal{M}))$	
BT-9	Al	Al ₃ Ti, TiN, Al, γAl ₂ O ₃	ЭФИ-25М (W = 0,034 Дж), воздух	
		Al ₃ Ti, TiN, γAl ₂ O ₃ , Al	ЭФИ-25М (0,034 Дж≤ W ≤ 6,4 Дж), воздух	
	Ni	Ni, Ti ₂ Ni, TiNi ₃ , NiO	ЭФИ-25М (W = 0,034 Дж), воздух	
		TiNi ₃ , TiN, NiO, Ti ₂ Ni, Ni	ЭФИ-25М (0,034 Дж \leq W \leq 6,4 ж) воздух	
AISI 1045 (феррит и	Fe ₂ B	Fe ₂ B, Fe ₃ B, мартенсит	DL-4000D (1500 Гц, 180 В, 210 мкФ) Аг	[65]
перлит)				
St35	Cr ₇ C ₃ –NiCr	Cr_7C_3 , $Cr_{0,19}Fe_{0,70}Ni_{0,11}$	31,25 Гц, 45 В, 100 мкс, 300 А	[67]
сталь 35	BT20	α-Ti, α-Fe, Fe ₂ Ti, FeTi	IMES-40 (1 кГц, 0,1–0,6 мс, 110±10 А, 30±5 В, 3,3±0,8 кВт) Аг	[87]
	АК8	Al, FeAl ₃	IMES-40 (1 кГц, 0,1–0,6 мс, 110±10 А, 30±5 В, 3,3±0,8 кВт) Аг	
	BT20	Al, TiAl ₃ , Fe ₂ Al ₅ , Al ₃ Ti _{0.75} Fe _{0.25}	IMES-40 (0,5 мс, 90 сек. + слой АК8 0,3 мс, 90 сек) Аг	
	АК8	α -Ti, Al, TiAl ₃ , Fe ₂ Al ₅	IMES-40 (0,5 мс, 90 сек. + слой ВТ20 - 0,3 мс, 90 сек) Аг	
AK8	BT20	при ↑ т 80-400 мкс - ↑ фазы Al ₂ O ₃ и TiN, ↓α-TiAl ₃	0,1-1 кГц, 80-400 мкс, 30 ± 5 В, 3.3 ± 0,8 кВт, воздух	[88]
BT20	АК8	≤2 мин Al, Ti, TiAl₃, 4 мин α-TiAl₃	1000 Гц, 300 мкс, Ar	
BT20	AK8	≤2 мин Ti, TiAl₃,4 мин γ-TiAl, α₂-Ti₃Al	1000 Гц, 300 мкс, Ar. + Второй слой Ті в течение 1 мин	
быстрорежущая сталь	Мо ₂ FeB ₂ (Мо ₂ FeB ₂ , феррит)	Аморфная фаза, мартенсит	DZ2000 (150 B, 1800 Гц, 360 мкФ) Ar	[90]
Ti6Al4V	Ті ₃ Аl с 515 вес. % добавками SiC (Ті ₉ Аl ₂₃ , ТіС и ТіSi ₂ , Ті ₄ Аl ₂ C ₂)	Ti ₃ Al, TiC, Ti ₅ Si ₃ , TiAl	IMES-40 (1 кГц, 100 мкс, 110±10 A, 30±5 B) Ar	[91]
Сталь 40Cr	$TiC - TiB_2$	Аморф. ТіС, ТіВ _{2,} Fe ₃ C		[92]
AISI 304	Cr ₇ C ₃ -20Cr	Cr_7C_{3} , α -(FeCr)	SparkDepo Mod. 28-40 (1800 Дж, 50 Гц, 10 мкс, 0,018 Дж)	[93]
Титановый сплава ОТ4-1	Ті-Аl-синтетический алмаз (ТРЭУ-электрод)	ТіС, Ті, С (алмаз), Al, C, TiAl ₃	«Элитрон 22А» (0,3 Дж, 100 Гц)	[94]

Таблица 1.2 – Реакционное фазообразование при ЭИО

подложка находились в кристаллическом состоянии. Зависимость образования фаз в модифицированных поверхностях алюминия от среды ЭИО была изучена в работе [87, 88], используя электрод из чистого титана. Установлено [87], что при ЭИО в среде аргона вне зависимости от длительности и частоты импульсов разряда образуется интерметаллид α-TiAl₃. Проведение ЭИО на воздухе сопровождается образованием дополнительных фаз TiN и Al₂O_{3.} С увеличением длительности импульсов увеличивается количественное содержание этих фаз. В [88] изучена возможность образования интерметаллидных фаз на стали с помощью двухстадийного электроискрового осаждения Аl и Ti электродов. На начальном этапе на стальную подложку нанесли электроискровой слой электродом из электротехнического алюминия. В слое были обнаружены фазы Al и FeAl₃. Вторичная ЭИО титановым сплавом способствовала образованию TiAl₃. При обратной последовательности применения электродов в первом слое формируются интерметаллидные фазы титана, а обработка алюминием приводит к образованию TiAl₃ и Al₃Ti_{0.75}Fe_{0.25}. Способ ЭИО был использован [90] для получения на быстрорежущей стали керметных слоев на основе Мо₂FeB_{2.} Экспериментально показано, что высокоскоростное охлаждение способствовало образованию аморфной фазы на основе Fe и мартенсита. Сочетание аморфной и мартенситной фазы в модифицированном слое позволило увеличить микротвердость в 2,5 раза.

ЭИО конструкционной стали марки AISI 1045 электродом из Fe₂B изучено в работе [65]. Показано, что формируется наноструктурный модифицированный слой, в котором наблюдались фазы, отсутствующие в электроде и подложке, такие как Fe₃B и мартенсит. В работе [67] при формировании электроискровых слоев из электрода Cr₇C₃ – NiCr на стали St35 было установлено, что поверхностный слой состоит из фазы Cr₇C₃, перенесенной из анода, и аустенита Fe – Cr – Ni. Авторы считают, что никель и хром, содержащиеся в электроде, неограниченно растворяются в γ -железе, образовав аустенит, упрочненный карбидом хрома Cr₇C₃. Тем самым увеличивается износостойкость, твердость и коррозионная стойкость по сравнению с исходной подложкой.

Таким образом, представляется возможным получать заданные свойства при создании условий для локального плавления и образования в поверхностном слое подложки совершенно новых фаз, которых не было в паре «электрод-подложка». Для этого нужно обеспечить активное диффузионное взаимодействие электрода и подложки в процессе ЭИО.

1.4 Повышение функциональных свойств металлических изделий с помощью ЭИО

Начиная с 40-х годов и по настоящее время способ ЭИО эффективно используется в практической деятельности, поскольку универсальность метода позволяет повышать качество изделий и инструментов путем формирования поверхностных слоев различного назначения и функциональности. Они обладают повышенной твердостью, износостойкостью, жаростойкостью, коррозионностойкостью и др. эксплуатационными свойствами [91-97].

В качестве примера можно привести работу [98], в которой разработаны и внедрены антифрикционные композиционные покрытия Ta-Ag-BAП-2, работающие в узлах трения космического корабля «Буран». Данные композитные покрытия успешно прошли испытания, воспроизводящие основные эксплуатационные параметры в температурном интервале -130...250 °C, на воздухе в вакууме и удельных нагрузках до 200 МПа. Испытания на радиационную стойкость показали, что при воздействии облучения при 2,68 и 2,8 МГр антифрикционные свойства покрытий не изменяются.

В [99] продемонстрировано, что ЭИО электродом из сплава XTH-61 (Co-Cr-Nb) на никелевый сплав ЖС6У, способствует повышению износостойкости (более чем в 10 раз), твердости (в 2 раза), жаростойкости (при 1000 °C) и снижению (в 5 раз) коэффициента трения. Перспективность ЭИО жаропрочными электродами никелевого сплава ЭП718-ИД показана в [100]. Авторами проведены исследование влияния среды ЭИО на свойства электроискрового слоя. ЭИО никелевого сплава марки ЭП718-ИД проводили в среде аргона, вакууме и на воздухе с помощью CBC электродов состава ZrB₂-6%Si- 26%ZrSi₂-2%ZrO₂ с использованием частотно-энергетического режима: сила тока I = 120 A, частота импульса f = 3200 Гц, длительность τ = 20 мкс. Показано, что поверхности, сформированные в бескислородной среде, обладают наивысшей твердостью и модулем упругости.

Для обработки стали 20Х13 применяли электроды NiAl с различным соотношением элементов [101]. Состав сплава Ni 66,9 % Al 32,9 % наиболее эффективен для формирования жаростойкой электроискровой поверхности. Для повышения качества сформированных слоев на сталях 20Х13 и Ст6, нанесенных сплавом NiAl (Ni 79,3 %, Al 20,1 %) применяли нагрев катода (80, 110, 130, 180, 250, 300 °C) [102]. При максимальном нагреве подложки (250, 300 °C) выявлен рост коэффициента переноса, но рост температуры негативно отразился на качестве поверхностных слоев.

Постоянно возрастающие требования изделий, работающих в экстремальных условиях, обуславливают необходимость разработки и подбора новых электродных

материалов, параметров ЭИО. Упрочнение поверхности изделий происходит за счет массопереноса материала электрода. Для достижения наибольшего эффекта используют электроды с повышенной твердостью и износостойкостью такие как тугоплавкие соединения. Однако при ЭИО твердосплавными электродными материалами требуется использовать режимы с высокой энергией импульсов, которое ведет к формированию электроискровых поверхностей с повышенными параметрами шероховатости. В этом случае изделие приобретает более грубую поверхность, которая изнашивается быстрее. Общепринято [55, 103], что шероховатость поверхности напрямую зависит от частоты импульсов и скорости сканирования поверхности электродом. Уменьшение шероховатости электроискровых поверхностей возможно с помощью дополнительных этапов обработки таких как: шлифование, электромеханическое выглаживание [49], поверхностная пластическая деформация [104] и выглаживание поверхностей с помощью лазерной обработки [104].

Однако, введение дополнительных этапов усложняет процесс и требует значительных капиталовложений. Поэтому многочисленные исследования направлены на улучшение шероховатости поверхности путем применения нового оборудования, разработанного на современной элементной базе, оптимизации параметров ЭИО и создания новых электродов [103, 105, 106]. Наименьшие шероховатости поверхности наблюдаются при ЭИО электродов с низкой температурой плавления изделия с высоким коэффициентом теплопроводности.

1.5 Классификация электродов и методы модернизации технологии ЭИО

Эффективность применения способа ЭИО определятся большой номенклатурой составов электродов, обеспечивающие высокий уровень эксплуатационных свойств изделий. Выбор электродов обусловлен конкретными решаемыми научно-техническими задачами. Формы электродов подразделяются на стержневые (прямоугольные/цилиндрические) и дисковые (кольцевые) электроды в зависимости от типа применяемого рабочего инструмента (обрабатывающего устройства).

На основании обобщения научной базы и накопленного опыта в исследовании протекания процесса авторами работы [108] предложена классификация электродов и научные принципы создания электродов для ЭИО. Авторы выделили, что электроды можно классифицировать:

- По типу химических связей, основанный на наличии ковалентных связей в материале, которые при циклических нагрузках препятствуют снятию напряжений, что

приводит к эрозии анода в твердой фазе. По типу химических связей электроды подразделяются на материалы со слабой направленностью межатомных связей $\alpha^{*<1}$ (металлы) и на материалы с высокой степенью ковалентности межатомных связей $\alpha^{*<1}$ к которым относятся графит, интерметаллиды, бориды, карбиды и нитриды переходных металлов IV-VI периодов. Где α^{*} - степень направленности связи.

- По назначению модифицированного слоя – износостойкость, коррозионностойкость, жаростойкость, электропроводность и эмиссионная способность.

- В зависимости от материала изделий электроды классифицируют следующим образом – упрочнение сталей (преимущественно электроды из TiC и WC), титановых сплавов (Cr, Ni и интерметаллиды на их основе), алюминиевых сплавов (Fe, Ni, Cu и его сплавы).

Для повышения работоспособности инструментов за счет формирования износостойких поверхностей при переносе упрочняющих фаз из электрода на практике применяют тугоплавкие электропроводящие электроды, в том числе из стандартных твердых сплавов марок ВК, ТК, ТТК [108, 109]. Однако высокая эрозионная стойкость сплавов они не всегда соответствуют требованиям к применяемым электродам.

Существующие способы создания новых электродных материалов [110 - 115] направлены на увеличение доли расплава в процессе ЭИО, формирование которого способствует формированию твердых растворов и интерметаллидов в электроискровом слое. Доминирующим фактором выбора электродных материалов является пониженная эрозионная стойкость, которая зависит от структурного состояния. В настоящее время перспективным направлением стало применение электродов с добавками нанодисперсных компонентов [111]. Введение наноразмерных частиц [112, 113] приводит к измельчению зерна и увеличению эрозионной способности электрода, это увеличивает толщину модифицированного слоя и улучшает качество обработанных поверхностных слоев.

В работе [114] провели электроискровую обработку стали марки C1030 электродами состава NiAl, Ni₃Al, полученные методом центробежного литья в индукционной печи «Аверон УЛП 2.2». Это позволило снизить дендритную неоднородность слитков и обеспечить мелкозернистую структуру электродов. В результате ЭИО с образованием интерметаллидов привело к увеличению термостойкости стали при температуре 900 °C.

Авторами работы [115] показано, что нанодисперсные добавки вольфрама в TiC электрод приводят к улучшению трибологических свойств инструментальной стали, путем обеспечения антиадгезивных свойств поверхностных слоев. Поверхность наследует структуру и фазовый состав электрода, при этом обладая высокой шероховатостью поверхности.

Совершенствованию технологии ЭИО уделяется большое внимание, например, в работах [81, 116-118] описан способ формирования модифицированных слоев с использованием гранул в качестве распределенного электродного материала. Схема процесса электроискровой обработки гранул представлена на рисунке 1.12 а. В методе изделие-катод со всех сторон окружена гранулами, электроискровой импульс развивается по всей ее поверхности. Изделие помещается в центр контейнера, наполненного гранулами. Контейнер подключается к положительному выводу генератора импульсов, подающего импульсы тока частотой 100...1000 Гц и длительностью 0,01...10 мс. Возбуждение разряда происходит за счет вибрационного разрыва контактов между изделием и гранулами. Поэтому образцу сообщают вращение с частотой от 0,5 до 50 Гц, а реактору с гранулами сообщают колебания частотой 10...1000 Гц и амплитудой не более 2 мм, а между стенками реактора и образцом обеспечивают слой электродов-гранул не менее двух диаметров свободных гранул. Предложенный способ успешно апробирован в нескольких работах [116-120] и позволяет повысить производительность ЭИО, способствует облегчению автоматизации процесса, перспективен для обработки сложнопрофильных деталей.

Результаты ЭИО [116] стали AISI 1035 (Fe-99,00 вес. %; Mn-0,65 вес. %; C-0,35 вес. %) показали положительное влияние легирующих элементов (W, Mo, Co и Ni), находящихся в электродах-гранулах. Состав гранул отличался отсутствием одного из легирующих элементов. Фазовый состав покрытий после 300 мин обработки гранулами показал, что в модифицированной поверхности стали AISI 1035 преобладает аморфная фаза. Наименьшее содержание аморфной фазы было в сформированном слое с использованием смеси гранул без Мо. Так добавки W и Ni улучшили коррозионную стойкость поверхности, кроме того, введение вольфрама в электрод обеспечило высокую износостойкость сформированного слоя.

В [119] применяли гранулы WC-8% Со различных размеров 2...3 мкм (1610 шт), 3...4 мкм (640 шт), 4...5 мкм (273 шт), 5...6 мкм (125 шт), 6...7 мкм (89 шт). В результате ЭИО получили модифицированный слой на конструкционной стали марки 1035 толщиной 37...57 мкм. Микротвердость и износостойкость электроискровых слоев соответственно, в 4 и 11 раз выше соответствующих характеристик стали.

Влияние длительности разрядных импульсов на процесс ЭИО и их свойства, сформированных традиционным методом и методом ЭИО в среде гранул, рассмотрено в [120]. В качестве гранул использовался твердый сплав ВК8, размер фракции от 5 до 6 мм. Генератор разрядных импульсов IMES-40 вырабатывал импульсы тока амплитудой 110 А, частотой 100 Гц при напряжении 30 В, длительность импульсов варьировалась в диапазоне от 0,1 до 1,5 мс. Установлено, что с увеличением длительности разрядных импульсов

возрастает эрозия анода и привес катода, как при традиционной ЭИО, так и при ЭИО в среде гранул. Аналогично изменяется и шероховатость поверхностного слоя. Характерной структурой покрытий сформированных в среде гранул является наличие столбчатой структуры, которая отсутствует при традиционной ЭИО. Колонны представляют собой крупные частицы эрозионного материала (ЭМ) размером 40...200 мкм. Закрепление ЭМ к подложке, по мнению авторов, произошло, во время прохождения электрического импульса между катодом и гранулой, что привело к появлению низкоэнергетического разряда, достаточного для сплавления частицы на подложку. Предложенный метод позволил создать покрытия толщиной в десятки микрометров (14...23), увеличивающий микротвердость стали в 4 раза и износостойкость – в 10 раз. Шероховатость поверхности (Ra) составляла 2,2...3,4 мкм. Минимальная шероховатость установлена при применении брусков из твердого сплава.

В работе [121] разработали оригинальную технологию для создания двухслойных покрытий, сочетающую ЭИО и импульсное дуговое испарение (ИДИ) схема которой представлена на рисунке 1.13 б. Осаждение титановой подложки Grade 4 проводили в вакуумной камере за один технологический цикл с использованием одного и того же электрода (WC-6%Co). В результате нижний электроискровой слой обеспечил высокую адгезию к подложке, а верхний ИДИ слой обладает хорошими эксплуатационными свойствами. Слои, осажденные по комбинированной технологии, продемонстрировали лучшие трибологические свойства по сравнению с однослойными аналогами.

Способ ЭИО, в котором используется намагниченный электрод из никеля диаметром 2 мм, к которому притягивается мелкий порошок из чистого Ni (99,9 мас. %) фракции 1,3 мкм и 8,6 мкм описан в [122]. Подобная схема (рисунок 1.13 в) позволяет повторять контур поверхности подложки и легко скользить по ней. Такое состояние контакта снижает влияние неровности поверхности на стабильность искры и, таким образом, обеспечивает благоприятные условия для достижения более стабильного разряда. В результате достигается более высокая эффективность осаждения. Результаты исследования кинетики массопереноса показали, что процесс с намагниченным электродом обладает более высокой скоростью осаждения.

Авторами работ [123-127] предложен метод термореакционного электроискрового поверхностного упрочнения (ТРЭУ), который основан на протекании экзотермической СВС-реакции в МЭП под воздействием электроискровых импульсов.



Рисунок 1.13 – Принципиальные схемы модифицирования поверхности: а) ЭИО в среде гранул [117]; б) В гибридной установке, совмещающей узлы ЭИЛ, ИДИ (1- электрод; 2- подложка; 3-вращающийся анод; 4-электрод поджига; 5-щеточный узел; 6- электродвигатель; 7-изолятор)[121]; в) ЭИО намагниченным электродом [122]

Метод ТРЭУ может проходить в трех модификациях, показанных на рисунке 1.14. В первой модификации трубчатый электрод заполняется реакционной порошковой смесью (Ti+Al; Ti+B; Al+Ni). Импульсный разряд в МЭП инициирует экзотермическую химическую реакции в порошковой смеси. Продукты реакции осаждаются на поверхности подложки.

$$Искра \Longrightarrow \Sigma A_i + \Sigma B_j \Longrightarrow Z + Q_{ch}$$
(6)

где Q_{ch} – теплота реакции; Z – продукты реакции.

Во второй модификации метода подложка выступает анодом, а медный или титановый электрод является катодом. Реакционный слой наносится на катод кисточкой в виде суспензии порошка в водном растворе силикатного клея. Импульсный разряд между электродами инициирует локальную экзотермическую реакцию, продукты которой осаждаются на катод в виде покрытия. В третьей модификации качестве электрода используют металл, композит (включая наноструктурные материалы) или графит, которые под действием электрических импульсов химически реагируют с материалом подложки.

Так в [123] шихтовые электродные материалы составов Ti-C-Al–Ni и Ti-Al были изготовлены по технологии волочения порошков в алюминиевых или медных трубках. При обработке электродом (40 %Ti-10 %C-15,8 %Al-34,2 %Ni)Al в сформированном на стали

Ст10 поверхностном слое обнаружены интерметаллидные фазы FeAl, Fe4Al₁₃, FeAl4, FeAl4, NiAl, TiAl₃, а при использовании электрода (64%Ti-36%Al)Cu – интерметаллиды FeAl и Fe₃Al. Найдено, что количество и состав поверхностного слоя зависит от энергии и времени обработки.

Использование околоэвтектических литых электродов с высокой стеклообразующей способностью, полученных методом вакуумной металлургии [128], для ЭИО экспериментально показано в [46, 47]. Для изучения формирования аморфных электроискровых слоев ЭИО проводили литыми электродами Fe48Cr15Mo14Y2C15B6 (способность к переохлаждению $\Delta T=38$ °C) и Fe₆₁Ni₄Cr₃Nb₈Mn₄Si₂B₁₈ ($\Delta T=60$ °C) на разных кристаллических подложках. Термический анализ электродов после ЭИО показал, что несмотря на воздействие искровых импульсов электроды сохранили своё аморфное состояние. Массоперенос на поверхность подложек осуществлялся через жидкую фазу. Толщина аморфного слоя варьировался в пределах 10...20 мкм и состоял из аморфных капель размер, которых зависел от энергии импульсов. ЭИО аморфными электродами позволила увеличить твердость в 3 раза и износостойкость стали или титанового сплава BT20. Преимуществом данных электродов является их химическая и структурная однородность, характерная для металлических стекол. Химическая однородность электродов обеспечила склонность к глубокому переохлаждению расплава, что позволяет получать модифицированные поверхности при ЭИО с аморфной или нанокристаллической структурой.



Рисунок 1.14 – Модификации метода ТРЭУ [127]
Прогресс в материаловедении, постоянная модернизация оборудования, поиск новых способов реализации метода ЭИО позволил также применять современные материалы в качестве электродов [41, 70, 83, 129-131], а именно:

- Жаростойкие электроды, способные работать при температурах выше 1500 °С. Синтезированные материалы на основе МАХ-фаз Ti_xCr_yAlC, работающие при температурах до 2000 °С. Безвольфрамовые сплавы на основе карбида и диборида титана (СТИМ). Материалы, содержащие тугоплавкие ультра- и нанодисперсные тугоплавкие добавки.
- Вольфрамсодрежащие наноструктурированные электроды на основе WC-Co, изготовленные по технологии вакуумного спекания или горячего прессования из нанодисперсных порошков WC, плакированного кобальтом.
- Электроды, содержащие аморфизирующие добавки для повышения стеклообразующей способности и жидкотекучести.
- Электроды, состоящие из экзотермической шихты. В процессе ЭИО протекает экзотермическая реакция в МЭП с образованием тугоплавких или интерметаллидных фаз.

1.6 Выводы по разделу и постановка задачи исследования

На основании аналитического обзора показано, что технология электроискровой обработки может быть перспективна для устранения поверхностных дефектов и упрочнения изделий, полученных аддитивными технологиями. Несмотря на неоспоримые преимущества АТ, у них есть и недостатки, в частности, недостаточное качество морфологии поверхности, которое можно устранить применением метода электроискровой обработки, основанном на выглаживании выступов и полярном переносе материала анода (электрода).

В обзоре литературы показано, что энергия импульса, в том числе амплитуда и длительность импульсов оказывает существенное влияние на формирование качественного слоя и требует особенного подбора с учетом используемых электродов.

При ЭИО за счет активного перемешивания и взаимодействия электродов происходит реакционное фазообразование. В качестве примера можно привести работы [38, 62, 88, 91], где в качестве электродов для ЭИО никелевых и титановых изделий использовали алюминиевые сплавы. А формирование поверхностных слоев проходило с образованием интерметаллидов. Однако систематического реакционного фазообразования не было изучено, поэтому необходимо изучить закономерности протекания,

стимулированных импульсными электроискровыми разрядами формирования новых упрочняющих фаз.

Сочетание использования технологии получения электродов методом закалки расплава с применением легкоплавких материалов на основе эвтектик имеют свои перспективы, поскольку дают следующие преимущества: (1) применение простого метода всасывания расплава в кварцевую трубку с закалкой в воду [131] позволяет получить легкоплавкий электрод необходимого диаметра с эвтектической структурой; (2) закалка электродов из расплава приводит к измельчению структуры и гомогенизирует электрод по химическому составу.

Рассмотрены основные критерии необходимые для создания новых электродов и способы совершенствования процесса ЭИО. Показано, что существующие способы создания новых электродов направлены на увеличение доли расплава в процессе ЭИО, формирование которого способствует формированию твердых растворов и интерметаллидов в электроискровом слое.

По результатам анализа данных, представленных в обзоре литературы, в качестве объекта исследования выбраны сплавы на основе Al околоэвтектических составов трех систем Al-Si, Al-Ca-Si и Al-Ca-Mn, выступающих в качестве электродов для электроискровой обработки AT изделий. Легкоплавкие электроды позволяют применять низкоэнергетические режимы ЭИО и обеспечивают массоперенос через капельный расплав, который имеет более высокую химическую активность по сравнению твердофазным осаждением. Применение околоэвтектических электродов позволяет провести затвердевание расплава в условиях глубокого переохлаждения, что устраняет образование первичных кристаллов, затвердевание проходит в узком температурном интервале и завершается образованием «литейно-гладких» поверхностей, отличающихся низкой шероховатостью.

Обобщая аналитический обзор литературы можно сделать вывод, что улучшение качества аддитивных поверхностей можно достигнуть в процессе реакционной электроискровой обработки при использовании трех быстро протекающих явлений: оплавления выступов, заполнения пор легкоплавким околоэвтектическим расплавом, который образуется при быстром локальном плавлении электрода в условиях импульсного электроискрового разряда с дальнейшим протеканием и локального реакционного синтеза износостойких интерметаллидов при химическом взаимодействии расплава с подложкой. изучение реакционного фазообразования, структуры и свойств функциональных слоев, стойких к износу и окислению, формируемых при электроискровой обработке поверхностей сплавов на основе никеля и титана, полученных по технологии селективного

лазерного сплавления и селективного электро-лучевого сплавления. Достижение указанной цели подразумевает решение следующих задач:

(1) выбор, получение и исследование легкоплавких структурно-однородных электродов с высокой жидкотекучестью при варьировании их химического состава с учетом химического и фазового состава подложки;

(2) изучение условий формирования при электроискровой обработке новых интерметаллидных и оксидных фаз, стойких к износу и окислению;

(3) исследование структуры и функциональных свойств сформированных поверхностных слоев для отбора структур, обеспечивающих высокие эксплуатационные свойства;

(4) выработка рекомендаций по подбору электродов и режимов обработки для образования поверхностей, стойких к износу и окислению, которые могут быть использованы в технологиях СЛС и СЭЛС.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные материалы

В качестве объектов исследования использовали образцы, выращенные из СЛС сплавов на основе никеля CompoNiAl-M5-3 [6] размером 7 мм × 9 мм × 7 мм и ЭП741НП [132] сечением 16 мм × 16 мм, и приготовленные СЭЛС титановых сплавов ВТ6 [133] размером 14 мм × 12 мм × 10 мм. Химический состав используемых образцов представлен в таблице 2.1. Исследование проводили на образцах без последующей термообработки и операций постобработки.

Сплав	Концен	Концентрация, ат. %							
ЭП741НП	Ni	Co	Cr	W	Al	Мо	Nb	Ti	Ост.
ГОСТ Р52802 -2007	54,53	15,66	9,99	1,73	10,69	2,29	1,49	2,29	1,35
CompoNiAl-M5-3	Ni	Al	Cr	Со	Hf	-	-	-	
	41,40	40,50	12,00	5,90	0,20	-	-	-	
BT6	Ti	Al	V	0	Si	Fe	Zr	-	
ГОСТ 19807-91	83,74	10,98	4,08	0,57	0,24	0,24	0,15	-	

Таблица 2.1 - Химический состав исследуемых образцов

2.2. Получения электродов

Объекты исследования, выращенные СЛС и СЭЛС, были подвергнуты ЭИО, используя специально приготовленные легкоплавкие околоэвтектические электроды на основе систем Al-Si, Al-Ca.

Изготовление легкоплавких электродов проводили методом втягивания расплава в кварцевую трубку с закалкой в воде согласно ТИ 50-11301236-2021, позволяющее получить стержневые электроды необходимого диаметра и длины за одну технологическую операцию. Это исключает дополнительные этапы изготовления электродов, как например, при механической обработке слитков или при использовании методов порошковой металлургии. Легкоплавкие электроды готовили из шихтовых материалов высокой чистоты в электропечи GF 1100 N2D (Graficarbo, Италия), представленной на рисунке 2.1. Температуру расплава перед закалкой контролировали, погружая в него термопару типа КТХА, присоединенную к измеритель-регулятору «ТРМ10» (OBEH, Россия). Расплав втягивали в кварцевую трубку, создавая в ней отрицательное давление эластичной ПВХ

грушей, и закаливали в емкости с водопроводной водой. Диаметр стержневых электродов варьировался от 2 до 4 мм, повторяя внутренний диаметр кварцевой трубки, а длина составляла 35...105 мм. Для сравнения микроструктуры и термического поведения использовали также промышленный слиток марки АК9 [134]. Состав электродов представлен в таблице 2.2.



Рисунок 2.1 - Электропечь GF 1100 N2D (Graficarbo, Италия)

Выбор химического состава электродов был сделан из следующих соображений. Эвтектические сплавы обладают наименьшей температурой плавления в каждой системе и наилучшими литейными свойствами, а это является необходимым условием для устранения поверхностных дефектов в процессе ЭИО. Введение модификатора Mn позволяет замедлить кристаллизацию расплава, обеспечивая растекание расплава для успешного заполнения неровностей дефектной поверхности.

Электрод	Al	Si	Ca	Mn
Al-9Si	91	9	-	-
Al-12Si	88	12	-	-
Al-14,6Si	85,4	14,6	-	-
Al-6Ca-0,6Si	93,4	0,6	6	
Al-7Ca-1Mn	92	-	7	1

Таблица 2.2 – Химический состав электродов для ЭИО, вес. %

2.3 Электроискровая обработка

Электроискровую обработку СЛС и СЭЛС образцов легкоплавкими электродами проводили на автоматизированном комплексе (рисунок 2.2) «Alier-Metal 303» и «Элитрон22А» в соответствии с ТИ 51-11301236-2021. ЭИО проводили с разной энергией импульсных разрядов в широком диапазоне, которые позволят установить минимальное значение энергии, необходимое для образования дисперсных износостойких фаз. Формирование поверхностного слоя осуществляли в защитной атмосфере аргона путем многократного прохождения анодом по поверхности токопроводящей подложки. После ЭИО электрод и подложку выдерживали до полного охлаждения в защитной атмосфере более 3-х минут в бескислородной среде. В качестве рабочего инструмента использовали инструменты ротационного типа (с вращающимся электродом) и вибрационного типа (вибровозбудителя) при применении частотно-энергетических режимов, приведенных в таблице 2.3.



Рисунок 2.2 - Автоматизированный комплекс ЭИО

Контроль энергетических параметров осуществлялся аналогово-цифровым преобразователем «E20-10» («Л Кард», Россия). Регистрацию и обработку импульсных разрядов проводили с использованием ПО PowerGraph 3.3 Professional.

Режим	Установка	Сила тока I, А	Длительность импульса т, мкс	Напряжение U, B	Энергия импульса Е, мДж	Частота импульса f, Гц	Суммарная энергия ЭИО ∑Е, кДж×мин
1	«Alier-Metal 303»	120	20	20	48	640	1,84
2	«Alier-Metal 303»	120	20	20	48	3200	9,21
3	«Alier-Metal 303»**	120	20	20	48	3200	9,21
4	«Alier-Metal 303»*	120	20	20	48	3200	9,21
5	«Элитрон- 22А»**	0,8	100	20	1,6	100	0,0096

Таблица 2.3 – Характеристики используемых режимов ЭИО

*Обратная полярность; **Инструмент ротационного типа

2.3.1 Исследование особенностей массопереноса

Кинетику массопереноса легкоплавких электродов на объекты исследования при ЭИО (удельную эрозию анода ΔA_i и удельный привес катода ΔK_i) снимали гравиметрическим методом в течение 10 мин на аналитических весах марки KERN 770 (KERN, Германия) с точностью 10⁻⁵ г. Измерение массы катода и анода проводили каждую минуту после проведения ЭИО на установке «Alier-Metal 303».

Суммарный привес (г) катода $\Sigma \Delta K_i$ и эрозию анода $\Sigma \Delta A_i$ [130], определяли по формуле:

$$\Sigma \Delta \mathbf{K}_{i} = (\Delta \mathbf{K}_{1} + \Delta \mathbf{K}_{2} + \ldots + \Delta \mathbf{K}_{10}) \tag{6}$$

$$\Sigma \Delta A_i = (\Delta A_1 + \Delta A_2 + \ldots + \Delta A_{10}) \tag{7}$$

где ΔK_i – привес катода за і минуту обработки, г; і=1, 2...10;

 ΔA_i – эрозия анода за і минуту обработки.

Коэффициент переноса (К_п, %), равный отношению привеса массы катода к убыли массы анода рассчитывали по формуле:

$$K_{\pi} = (\sum \Delta Ki / \sum \Delta Ai) \times 100$$
(8)

2.4 Методы определения состава и структуры материалов

2.4.1 Металлографический анализ

Металлографический анализ образцов проводили на оптическом микроскопе отраженного света AXIOVERT CA 25 (Karl Zeiss), с системой анализа изображений «Видеотест». Исследование проводили в светлом и темном поле и с помощью дифференциально–интерференционного контраста.

2.4.2 Растровая электронная микроскопия

Исследование микроструктуры и состава образцов, а также толщины модифицированного слоя проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием энергодисперсионного спектрометра NORAN на микроскопе S-3400N (Hitachi, Япония) (рисунок 2.3). Изображения получали при увеличениях ×100...3500 крат в режимах обратнорассеянных и вторичных электронов с ускоряющим напряжением 15 кВ. Определение химического состава образцов методом ЭДС проводили в локальных участках образцов.



Рисунок 2.3 – Внешний вид растрового электронного микроскопа S-3400N

Изготовление поперечных шлифов из экспериментальных образцов включало операции резки, заливки, шлифовки и полировки исследуемой поверхности. Вырезка образцов осуществлялась с помощью водоохлаждаемого алмазного диска на отрезном станке «Ювинстр 1.3». Заливка образцов в токопроводящую смолу осуществлялась на

установке PolyFast (Struers, Дания), позволяющая получать шлифы с плоскопараллельными поверхностями. Подготовка шлифов для исследования микроструктуры состояла из двух последовательных операций (шлифовка и полировка), которые проводили на автоматизированной шлифовально-полировальной машине RotoPol-21 (Struers, Дания). Для механической обработки образцов использовали шлифовальную бумагу с разной зернистостью абразива (SiC) – 320, 600, 1200, 2500. Финишную доводку образцов проводили с использованием оксидной суспензии SiO₂ с размером частиц 0,05 мкм.

2.4.3 Рентгеноструктурный фазовый анализ

Фазовый состав объектов исследования до и после ЭИО проводили на автоматизированном дифрактометре D2 PHASER (Bruker AXS, Германия) с использованием немонохромотизированного Си Ка-излучения ($\lambda k \alpha = 0,15418$ нм). Диаметр сечения рентгеновского пучка на поверхности образца составляла 3...5 мм. Регистрацию дифрактограмм проводили в интервале углов 20 20...120°, шаг съемки составлял 0,1°, экспозиция 2...4 с. Осуществление количественного и качественного фазового рентгеноструктурного анализа проводили в программе DIFFRAC.EVA (Bruker AXS, Германия) с возможностью использования базы данных ICDD PDF-2, PDF-4.

2.4.4 Оптическая профилометрия

Исследование топографии поверхности образцов проводили на оптическом профилометре (рисунок 2.4) WYKO NT 1100 (VEECO, США) № 42997-09 в Государственном реестре средств измерений (ГРСИ) в соответствии с «Методикой выполнения измерений шероховатости и топографии поверхности на оптическом профилометре МВИ ШТПОП/08» (ФР.1.34.2010.08176).



Рисунок 2.4 - Оптический профилометр «WYKO NT1100» (Veeco, США)

Съемку проводили на образцах с плоскопараллельными поверхностями по 3 поля зрения при увеличении объектива Михельсона ×5 и линзы поля зрения (FOV) ×1 в режиме вертикальной сканирующей интерферометрии (Vertical Scanning Interferometry, VSI).

2.5 Механические свойства

Исследование локальных механических свойств (твердости и модуля упругости) образцов на поперечных шлифах проводили методом измерительного индентирования в соответствии с «Методикой выполнения измерений твердости на нанотвердомере "Nano-Hardness Tester" (CSM Instruments, Швейцария). МВИ Тв/09» (ФР.1.28.2010.07810) на нанотвердомере Nano-Hardness Tester (CSM Instruments Швейцария), № 45022-10 в Государственном реестре средств измерений (ГРСИ).

Измерения твердости (Н) и модуля упругости (Е) были осуществлены на воздухе с использованием алмазного индентора Берковича. Значения указанных величин оценивали по ГОСТ Р 8.748-2011 (ISO 14577) [135]:

$$H = \frac{P_{max}}{A_p}$$
(9)

$$E_{eff} = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_p}} \tag{10}$$

где, P_{max} — максимальная приложенная нагрузка; A_p — площадь проекции отпечатка, определяемая из глубины максимального проникновения индентора h_{max} ; S — контактная жесткость; β — коэффициент, зависящий от геометрии индентора (для пирамиды Берковича $\beta = 1,034$)

Условия измерительного индентирования приведены в таблице 2.4.

	Таб	лица 2.4 –	Параметр	ы изме	рительного	индентир	ования
--	-----	------------	----------	--------	------------	----------	--------

Максимальная нагрузка, мН	20
Скорость нагружения нм, мин	40
Погрешность вертикального позиционирования индентора, нм	0,3
Время выдержки, сек	5

2.6 Трибологические свойства

Исследование трибологических свойств образцов проводили на машине трения «Tribometer» (CSM Instruments, Швейцария) в соответствии с «Методикой выполнения измерений коэффициента трения f и износа I на трибометре «Tribometer» фирмы CSM (Швейцария). МВИ КТИ/10» (ФР.1.28.2010.07504). Прибор оснащен тензодатчиком, который осуществляет измерение силы трения, возникающая при перемещении прижатой калиброванным грузом пары «стержень-пластина».

Трибологические испытания по схеме «стержень-пластина» при возвратнопоступательном движении. В соответствии с международными стандартами ASTM G 99-17, DIN 50324. В качестве контртела использовали шарик диаметром 3 мм из стали марки 100Cr6 (ASTM 52100). Условия испытаний: длина дорожки 4 мм, прикладываемая нагрузка 2 H, максимальная скорость 5 см/с. После испытаний образцы были очищены в ультразвуковой ванне.

Наблюдение строения дорожки износа и диаметра износа контртела проводили в оптическом микроскопе AXIOVERT CA25 («Karl Zeiss», Германия) при 200-кратном увеличении. Дорожки износа изучали в оптическом профилометре WYKO NT1100 (Veeco, США).

2.7 Удельное электросопротивление и жидкотекучесть электродов

Изучение жидкотекучести околоэвтектических сплавов на основе Al проводили путем замера длины заполнения металлом U-образной изложницы, имеющей вертикальное расположение канала. Для оценки жидкотекучести образцы перегревали до температур, превышающих линию ликвидуса на 100 °C, разливали расплав в изложницу комнатной температуры.

Определение удельного электросопротивления стержневых электродов проводили с использованием источника тока «CPS-6011» (Gophert, Китай) и мультиметра«UNI-T UT-61E» (Uni Trend Group, Китай). Значения удельного электросопротивления (р, Ом см) рассчитывали по формуле:

$$\rho = \frac{R \cdot S}{l} \tag{11}$$

где R – сопротивление проводника, ом;

S - сечение проводника, мм²;

l – длина стержня, см.

2.8 Дифференциально-термический анализ

Контроль интервала плавления и затвердевания осуществляли с помощью дифференциально-термический анализа (ДТА) электродов на термоанализаторе SDT Q600 ТА (Instruments, США). Пробу массой - 7±0,2 мг помещали в корундовый тигель, установленный печи термоанализатора. Плавление проводили со скоростью 30 °С/мин в защитной атмосфере аргона. Температура плавления контролировалась по схеме 20-800-20(°С).

2.9 Исследование жаростойкости

Для повышения стойкости от окисления никелевых сплавов проведена ЭИО на отработанных режимах заготовок из СЛС сплава ЭП741НП. Испытания на жаростойкость проводили в муфельной электропечи марки SNOL 7,2/1200 (Литва) при 870 °C в течение 10 часов и при 1000 °C в течение 30 часов, на воздухе с учетом требований по ГОСТ 9.312-89 и ГОСТ 6130-71 по методу увеличения массы на образцах.

Подготовленные образцы помещали в отожжённые алундовые тигли. Загрузка образцов производилась в предварительно разогретую до температуры 1000 °C электропечь. Для определения закономерности окисления проводили отбор образцов через 0,25 ч, 0,5 ч, 0,75 ч, 1 ч, 2 ч, 3 ч, 4 ч, 5 ч и далее через каждые 5 ч.

Удельный прирост массы (К) определяли на аналитических весах ALC-210d4 Acculab (США) с точностью 0,0001 г и рассчитывался по формуле:

$$K = \frac{\Delta m}{S_0}, \frac{M\Gamma}{CM^2},$$
(12)

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

Скорость окисления (V, мг/см²) рассчитывали, как отношение удельного прироста массы образца (K) к времени (τ, с) испытания:

$$V = \frac{K}{\tau}$$
(13)

3 ФОРМИРОВАНИЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ СТРУКТУРНООДНОРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ПУТЕМ ЗАКАЛКИ РАСПЛАВА

Жаростойкие материалы на никелевой и титановой основе широко применяются на предприятиях авиакосмической отрасли, энергетического комплекса и ядерной промышленности. В авиакосмической отрасли никелевые и титановые сплавы применяются при изготовлении особо ответственных деталей горячего тракта газотурбинных двигателей и установок лопатки турбин и компрессоров, диски турбин, камеры сгорания, работающие при температурах до 870 °C для никелевых изделий и до 350 °C для титановых сплавов марки BT6.

В последние годы растет внимание исследователей на новый класс жаростойких материалов – интерметаллидные соединения, такие как алюминиды никеля и титана. Интерметаллиды имеют низкую плотность, высокую температуру плавления и хорошую изотермическую стойкость к окислению, что делает этот класс материалов перспективным для деталей, работающих в окислительной атмосфере при повышенных температурах. В связи с этим применение легкоплавких электродов на основе Al при электроискровой обработке образцов на никелевой и титановой основе, позволяет формировать износостойкий слой, содержащий интерметаллиды. Добавление кремния в состав электрода для получения околоэвтектических составов позволит повысить долю жидкой фазы, которая имеет более высокую химическую активность по сравнению с твердофазным осаждением.

3.1 Исследование микроструктуры закаленных из расплава электродов на основе алюминия

Микроструктура слитка и закаленных из расплава стержневых электродов представлена на рисунке 3.1. Она состоит из дендритов α-твердого раствора алюминия, в которых растворено около 1,5 ат.% Si. Дендриты твердого раствора окружены пластинчатой эвтектикой (α +Si).

Сравнивая изображения структуры стандартного слитка АК9 и полученных электродов видно, что средний размер дендритных ячеек в слитке АК9, рассчитанный по методу [137] составляет 28...30 мкм. Закалка расплава измельчает размер структурных составляющих и увеличивает долю эвтектики, такое же влияние имеет увеличение содержания кремния: средний размер дендритных ячеек в закаленном стержне Al-9%Si

уменьшается до 14,2 мкм (рисунок 3.1 б), а в эвтектическом составе Al-12%Si до 8 мкм (рисунок 3.1 в).



Рисунок 3.1 – Микроструктура электродов при различных концентрациях Si: (a) слиток АК9; (б) 9%; (в) 12%; (г) 14,6%

Увеличение содержания Si до 14 % в электроде приводит к появлению первичных кристаллов, состоящих на 98 вес. % из кремния (рисунок 3.1 г). Образование первичных кристаллов можно объяснить тем, что у кремния $T_{nn} = 1414$ °C выше, чем температура выдержки в печи. Средний размер первичных кристаллов Si составляет 17 мкм.

Измельчение размера областей, обогащенных Al, и гомогенизацию химического состава можно также проследить на картах распределения элементов (рисунок 3.2 а-в).



Рисунок 3.2 – Карты распределения элементов (×1000): (а) АК9; (б) Аl-9% Si; (в) Al-12% Si

3.2 Проведение термического анализа легкоплавких электродов

На рисунке 3.3 (а-г) приведены термограммы слитка и закаленных электродов. Для эвтектического сплава Al-12%Si (3.3 в) четко выражены одиночные пики, соответствующие плавлению и затвердеванию. При меньшем содержании кремния (3.3 б и в) меняется форма эндотермического пика, температурный интервал которого уменьшается, но температура плавления не меняется. Это связано с преобладающей долей эвтектической составляющей в обоих электродах (Al-9%Si и Al-12%Si). На термограмме до- и заэвтектического закаленного электрода наблюдается (рисунок 3.3 б, г) двойной пик при охлаждении. Это означает, что при данной скорости охлаждения (30 К/мин) затвердевание проходит в две стадии: образование первичных кристаллов и эвтектики, что препятствует проявлению высокой жидкотекучести. Таким образом, закалка расплава понижает температуру плавления по сравнению со стандартным слитком AK9, так как уменьшается размер дендритных ячеек и увеличивается доля эвтектики.



(в) Al-12%Si; (г) Al-14,6%Si

3.3 Изучение жидкотекучести и удельного электросопротивления полученных электродов

Сравнительный анализ жидкотекучести легкоплавких сплавов на основе Al проводили путем замера длины заполненного канала U-образной пробы. По результатам исследований жидкотекучести сплавов наилучшие результаты показал сплав заэвтектического состава Al-14,6%Si (рисунок 3.4, табл. 3.1) в сравнению со сплавами Al-9%Si и Al-12%Si. Четкой зависимости влияния содержания Si на жидкотекучесть сплавов не наблюдается.



Рисунок 3.4 – Результаты исследования жидкотекучести

Определение удельного электросопротивления (ρ) проводили для оценки проводимости электродов электрического тока. Выяснено, что электрод Al-14,6%Si с наименьшим размером дендритных ячеек и большей долей эвтектики показал максимальные значения удельного электросопротивления. Согласно литературным данным удельное электросопротивление кремния ($5,8\cdot10^{-5}$ Ом·м) выше, чем у алюминия ($0,0028\cdot10^{-5}$ Ом·м) на три порядка [138]. Тем самым наличие в структуре электрода первичных кристаллов кремния повышает его удельное сопротивление.

Состав	Жидкотекучесть, мм	Размер зерна, мкм	Удельное сопротивление ρ, 10 ⁻⁵ Ом·см
Al-12%Si	107	7,710,2	59,4
Al-14,6%Si	205	5,08,0	61,0
Al-9%Si	120	14,216	53,5

Таблица 3.1 – Свойства, полученных электродов

3.4 Изучение особенностей массопереноса на никелевые и титановые изделия

Сравнительный анализ кинетики массопереноса легкоплавких электродов на основе системы Al-Si на образцы из СЛС никелевого сплава ЭП741НП (рисунок 3.5) показал, что наибольший темп прироста массы катода наблюдается в течение первых 3...5 минут. Последующая обработка с частотой импульсов 3200 Гц (таблица 2.3) держателем электрода вибрационного типа приводит к убыли массы катода или к монотонному поведению кривой. Это может быть связано с образованием вторичной структуры на торце электрода, состоящей из элементов катода и анода. При смене держателя электрода на ротационный тип наблюдается, наиболее интенсивный привес массы катода при использовании электрода доэвтектического состава. Однако применение эвтектического электрода позволило получить более высокий коэффициент переноса (K_п) 94,0 %, по сравнению с доэвтектическим электродом K_п = 34,5 % (таблица 3.2).

Таким образом, при ЭИО до- и эвтектическими электродами наблюдается наибольший привес массы подложки. Электрод Al-14,6 Bec.%Si обладающий максимальным значением удельного сопротивления показал наихудшие результаты (минимальный привес катода, низкий коэффициент переноса). Вероятно, наличие первичных кристаллов Si увеличивают удельное сопротивление электрода ЛО $61,0\ 10^{-5}$ Ом·см, что приводит к уменьшению привеса массы катода при ЭИО.



Рисунок 3.5 - Зависимость суммарного привеса эрозии анода $\Sigma \Delta Ai$ и катода $\Sigma \Delta Ki$ от

времени ЭИО

Режим	∑Е к∏ж×мин	Электрод					
		Al-9Si	Al-12Si	Al-14,6Si			
1	1,84	8,87	-	26,15			
2	9,21	34,5	94,0	13,4			
3	9,21	47,79	49,07	18,43			

Таблица 3.2 – Расчет коэффициента переноса К_п, %

Зависимость влияния частоты импульсов ЭИО титановых сплавов марки ВТ6, полученных методом СЭЛС, доэвтектическим электродом (Al-9%Si) на привес массы катода и эрозию анода представлена на рисунке 3.6. Сопоставляя результаты, представленные на рисунке 3.6 и режимы ЭИО (таблица 2.3), можно заметить, что чем больше частота импульсов и, соответственно, суммарная энергия ∑Е ЭИО, тем выше скорость формирования электроискрового слоя.

Наиболее интенсивный прирост массы катода при частоте импульсов - 640 Гц проходит в первые три минуты, с третьей до седьмой минуты обработки привеса не наблюдается, что вероятно связано с образованием «вторичной» структуры на рабочем торце электрода-анода [49].

После разрушения «вторичной» структуры привес наблюдается снова до 10 мин обработки, убыль массы за счет эрозии сформированного слоя в течение 10 мин не зафиксировано. В связи с незначительным приростом массы после пяти минут обработки площади 1 см² дальнейшие исследования проводили на образцах, обработанных при меньших временах (менее 5-ти минут).



Рисунок 3.6 – Зависимость суммарного прироста массы катода и эрозии анода от времени ЭИО СЭЛС титанового сплава Al-9Si электродом

3.5 Выводы к разделу 3

 – Для обеспечения растекания капель расплава при электроискровой обработке дефектных поверхностей изделий изготовлены методом закалки расплава легкоплавкие околоэвтектические электроды (Al-Si).

– Сравнительный анализ микроструктуры стандартного слитка АК9 и стержневых электродов показал, что закалка расплава измельчает размер дендритных ячеек от 30 мкм до 8 мкм и, соответственно, увеличивает долю эвтектики.

– По результатам термического анализа установлено, что закалка расплава понижает температуру плавления по сравнению с промышленным слитком АК9 (с 584 °C до 569 °C), что связано с преобладающей долей эвтектической составляющей в полученных электродах.

По результатам исследования кинетики массопереноса при электроискровой обработке СЛС никелевых образцов ЭП741НП и СЭЛС образцов ВТ6, варьировании частотно-энергетических параметров и составов электродов установлено оптимальное время (3...5 мин) обработки, при которых наблюдается наиболее интенсивный рост модифицированного слоя. Установлено, что применение эвтектического электрода состава A1–12%Si при ЭИО образцов ЭП741НП обеспечивает наибольший привес массы подложки (94,0 %) по сравнению с электродом A1–14,6%Si.

- На основании проведенных исследований разработан способ получения за одну технологическую операцию новых структурно-однородных легкоплавких с узким интервалом плавления (15-20 °C) стержневых электродов с мелкозернистой структурой для электроискровой обработки, который зарегистрирован в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС», а также технологическая инструкция ТИ № 50–11301236–2021на изготовление легкоплавких электродов на основе алюминия для электроискровой обработки изделий.

4 ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТЕЙ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ Ni И Ti, ПОЛУЧЕННЫХ СЛС И СЭЛС, ПРИ РЕАКЦИОННОЙ ЭИО

4.1 Исследование влияния режимов ЭИО и составов электродов на структуру и свойства электроискровых поверхностей СЛС никелевых сплавов

Под качеством поверхности изделия следует понимать совокупные характеристики, влияющие на эксплуатационные свойства изделий: износостойкость, твердость, шероховатость поверхности. Формирование модифицированных слоев с гладкой поверхностью, возможно, либо с использованием высокочастотных режимов обработки, либо с уменьшением энергии импульсов. В процессе электроискровой обработки следует учитывать необходимое количество энергии для реализации химического взаимодействия элементов электрода и подложки. Кроме того, необходимо выявить низкоэнергетические режимы ЭИО, которые обеспечат формирование модифицированного слоя с наименьшей шероховатостью поверхности и снижения термических напряжений.

4.1.1 Влияние полярности электродов при обработке поверхности никелевого СЛС изделия доэвтектическим электродом Al-9%Si

На рисунке 4.1 показана морфология поверхности СЛС образца CompoNiAl-M5-3 на которой видны дефекты в виде микротрещин и непроплавленных сферических частиц исходного микропорошка на основе NiAl размером 12 мкм. Кроме того, наблюдаются области (таблица 4.1), содержащие Al и O в соотношении 37:63 (область 2 образец 2) и 33:67 (область 3 образец 4) основе оксида алюминия Al₂O₃.



Рисунок 4.1 - Микроструктура поверхности СЛС образца CompoNiAl-M5-3: а) поверхность образца × 100; б) поверхность образца× 500

Область анализа	Содержание элементов, ат. %								
	Ni	Al	Cr	Со	Hf	0			
1	44,4	41,9	7,4	6,3	-	-			
2	-	36,7	-	-	1,2	62,2			
3	18,6	10,4	10,7	4,5	20,3	35,4			
4	37,2	52,1	5,0	5,7	-	-			
5	34,3	57,6	3,8	4,3	-	-			

Таблица 4.1 – Результаты ЭДС анализа для СЛС образца CompoNiAl-M5-3 (рис. 4.1)

После ЭИО легкоплавким электродом Al-9%Si с использованием частоты импульсов 3200 Гц и прямой полярности выходных импульсов наблюдается уменьшение ширины трещин и отсутствие дефектов в виде сферических частиц (рисунок 4.2). На поверхности в пределах прямоугольной области, показанной на рисунке 4.2 а, наблюдаются дисперсные включений Hf и оксида алюминия. Структура электроискрового слоя (рисунок 4.2 б) состоит из дендритов и столбчатых кристаллитов, которые направлены перпендикулярно границе раздела. Толщина электроискрового слоя варьируется в пределах 10,0...13,5 мкм (рисунок 4.2 б). Результаты ЭДС анализа электроискровых поверхностей представлен в таблице 4.2. В состав электроискрового слоя входят элементы, как и электрода, так и основы CompoNiAl-M5-3.



Рисунок 4.2 - Микроструктура электроискрового слоя сформированного при ЭИО СЛС сплава CompoNiAl-M5-3 легкоплавким электродом состава Al-9% Si (режим 2)

На карте распределения элементов (рисунок 4.3) на поверхности можно увидеть, что электроискровая обработка СЛС образца CompoNiAl-M5-3 электродом доэвтектического состава способствовала формированию модифицированного слоя с равномерным распределением Al и Si.

06	Содержание элементов, ат. %								
Область анализа	Ni	Al	Cr	Si	Co	Hf	0		
1	25,3	57,5	5,8	2,9	3,7	-	4,5		
2	29,9	52,9	6,9	2,5	4,1	-	3,7		
3	3,8	43,4	1,2	1,3	-	1,4	48,9		
4	7,1	51,3	2,1	0,3	-	5,0	34,1		

Таблица 4.2 – Результаты ЭДС анализа (рис. 4.2)





На рисунке 4.4 показана микроструктура и результаты ЭДС поверхности модифицированного слоя, полученного при обратной полярности выходных импульсов и частоте 3200 Гц, толщина которых составляет 10...11 мкм. Характерных отличий структуры от предыдущего режима ЭИО не наблюдается. Смена полярности приводит к формированию более сплошных поверхностей с уменьшением сетки трещин, присутствие неровностей в виде сферических частиц не обнаружено.

На карте распределения элементов видно, что обратный перенос способствовал к образованию на поверхности оксидов, которые образовались в результате обратного переноса с поверхности исходного никелевого СЛС образца CompoNiAl-M5-3 (рисунок 4.5, таблица 4.3).



Рисунок 4.4 - Микроструктура электроискрового слоя сформированного при ЭИО СЛС образца CompoNiAl-M5-3 легкоплавким электродом состава Al-9%Si (f=3200 Гц, обратная полярность)

Таблица 4.3 – Результаты ЭДС анализа для (рис. 4.4) Содержание элементов, ат. % Обл. анализа Ni Al Si Hf Ο Cr Co 1 24,1 57,2 5,5 3,3 3,7 _ 6,2

 OK
 IMK
 Image: Similar sim

Рисунок 4.5 – Карта распределения элементов в поверхности после ЭИО СЛС образца СотроNiAl-M5-3 легкоплавким электродом состава Al-9%Si (f=3200 Гц, обратная полярность)

На рисунке 4.6 показано изображение поперечного шлифа с залеченной микротрещиной в СЛС образце CompoNiAl-M5-3. ЭДС анализ (таблица 4.4) показал, что

концентрация элементов в составе поверхностного слоя (область 1) и заполненной трещины (область 2) практически одинаковы. Соотношение атомных концентраций Al к Ni равняется ~3 и имеет одинаковое соотношение с интерметаллидом NiAl₃, т.е. синтез алюминида никеля ЭИО проходил с избытком алюминия, которая привела к заполнению поверхностных трещин исходного образца, как показано по результатам ЭДС в таблице 4.4, расплавом Ni-Al-Si. Глубина заполнения трещин достигает 34 мкм, далее расплавленный расплав затвердевает, не успевая полностью заполнить микротрещины образцов.



Рисунок 4.6 – Изображения поперечного шлифа СЛС сплава CompoNiAl-M5-3 после ЭИО (f=3200 Гц, прямая полярность) легкоплавким электродом состава Al-9%Si (a) и (б) карта распределения элементов

Обл. анализа	Содержание элементов, ат. %								
	Al	Ni	Si	Cr	Со				
1	61,8	24,8	2,9	6,4	4,0				
2	67,8	19,9	4,3	5,3	2,7				
3	41,3	44,2		9,4	5,2				

Таблица 4.4 – Результаты ЭДС анализа для образца с залеченной микротрещиной

СЛС Исследования исходного образца CompoNiAl-M5-3 методом рентгеноструктурного фазового анализа показал (рисунок 4.7), что он состоит из двух фаз - NiAl и твердого раствора на основе хрома Cr [139]. Таким образом, как видно на дифрактограмме в процессе ЭИО с использованием частоты импульсов - 3200 Гц и прямой полярности расплавленный электрод взаимодействует с никелевой подложкой, что фазообразованию приводит к реакционному NiAl-интерметаллида. Спектры, представленные на рисунке 4.7 а и б, полностью совпадают и соответствуют фазе

интерметаллида никеля с кубической сингонией и периодами решетки 0,2879 нм, что согласуется с литературными данными для этой фазы 0,2887 нм [140]. Дополнительные фазы, характерные для основы, не обнаружены.



Рисунок 4.7 – Дифрактограмма СЛС образца CompoNiAl-M5-3 (а) до [139] и (б) после ЭИО электродом Al-9%Si (f=3200 Гц, прямая полярность)

Топография поверхности СЛС образца CompoNiAl-M5-3 и электроискрового слоя, сформированного при прямой полярности показана на рисунке 4.8. Значение средней шероховатости поверхности (R_a) исходного СЛС образца составило 8,37 ± 0,22 мкм (рисунок 4.8 а, табл. 4.5). Электроискровая обработки легкоплавким электродом привела к уменьшению параметра R_a благодаря заполнению дефектов (рисунок 4.6 и 4.8 б), что приводит к выравниванию поверхности и составляет 3,41 ± 0,13 мкм. На изображениях 2D профилей (рисунок 4.8 в) наглядно показано, как на поверхности образца вдоль базовой линии присутствуют неровности в виде впадин, а синтез легкоплавкого электрода при ЭИО привел к выглаживанию поверхности образца.



Рисунок 4.8 – Топография поверхности СЛС образца CompoNiAl-M5-3: (а) исходный; (б) после ЭИО; (в) 2D профилограммы

Таблица 4.5 – Шероховатость поверхности образцов

Образец	R _a , мкм	R _z , мкм
СЛС образец CompoNiAl-M5-3	8,37 ± 0,22	73,0 ± 2,1
СЛС образец после ЭИО при прямой полярности	$3,41 \pm 0,13$	$38,55\pm3,89$
СЛС образец после ЭИО с обратной полярности	$5,4 \pm 0,39$	46,8 ± 3,2

Результаты измерительного индентирования образца CompoNiAl-M5-3 после ЭИО при прямой полярности представлены в таблице 4.6. Исследование механических свойств проводилось на нескольких участков образца и модифицированного поверхностного слоя. Испытание показало, что за счет кратковременного нагрева до высоких температур и быстрого охлаждения расплава при ЭИО образуется более твердый поверхностный слой, твердость которого 10,9±0,5 ГПа. Значение твердости исходного СЛС образца составило $6,2 \pm 0,2$ ГПа, а твердость залеченной трещины $5,3\pm0,3$ ГПа.

	Литератуј	оные даннь	Ie	Экспериментальные результаты			
	NiAl	Ni ₃ Al	NiAl ₃	ЭИО слой	Подложка	Заполненная	
					NiAl	трещина	
Твердость,	5,66,2	4,65,6	6,17,7	10,9±0,5	6,2±0,2	5,3±0,3	
ГПа	[141]	[141]	[141]				
			8,4 [142]				
Модуль	294	179	152	188±9	164±11	96±0,3	
упругости,	[143]	[143]	[142]				
ГПа							

Таблица 4.6 – Результаты измерительно индентирования образца после ЭИО

4.1.2 Влияние энергии импульсов на структуру и свойства модифицированного слоя, полученного при ЭИО никелевого СЛС образца вращающимся электродом Al-12%Si

Для определения условий реакционного взаимодействия при ЭИО использовали подложку из никелевого СЛС сплава марки ЭП741НП. Поверхность образца, сформированного при ЭИО с использованием держателя электрода ротационного типа и энергии импульсов - 48 мДж, характеризуется наличием трещин (рисунок 4.9 а), которые могли возникнуть в результате термических (термо-механических [89]) напряжений.

Уменьшение энергии импульсов до 1,6 мДж ЭИО приводит к формированию электроискрового слоя свободного от трещин (рисунок 4.9 б).



Рисунок 4.9 – Морфология поверхности никелевого сплава после ЭИО легкоплавким электродом состава Al-12%Si: (а) E=48 мДж; (б) E=1,6 мДж (держатель электрода ротационного типа)

Сопоставление изображений на рисунке 4.10 (а, б) с данными ЭДС, представленных в таблице 4.7, показало, что электроискровой слой состоит преимущественно из темносерых областей твердого раствора на основе Al, зоны более светлого оттенка имеют повышенное содержание Ni. Здесь, как и у образца после ЭИО с энергией импульсов 48 мДж, в темных областях меньше никеля и больше алюминия, в более светлых областях, соответственно, больше никеля. Карта распределения элементов, представленная на рисунке 4.10 подтверждает наличие отдельных участков характерные для элементов входящие в состав электрода.

Обл.	Содержание элементов, ат. %									
анализа	Al	Si	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	Mn	0
1	69,2	10,2	0,5	1,5	2,3	8,0	-	-	-	8,2
2	53,8	7,6	1,3	3,9	6,1	20,5	0,6	0,9	-	5,2
3	63,8	8,9	0,5	1,8	2,6	9,9	-	0,2	0,3	12,1
4	11,2	3,5	2,1	9,1	14,0	47,0	1,5	1,8	-	9,8

Таблица 4.7 - Состав областей ЭДС (рис. 4.9)



Рисунок 4.10 – Карта распределения элементов образца после ЭИО легкоплавким электродом состава Al-12Si (E=1,6 мДж, держатель электрода ротационного типа)

Дифрактограмма исходного никелевого СЛС образца, представленная на рисунке 4.11, содержит четкие пики γ' - фазы Ni₃Al (45,9%) и твёрдого раствора на основе Ni (54,1%), имеющие структуру типа Fm-3m (таблица 4.8). Модифицированные поверхности после ЭИО так же содержат γ' фазу с близким периодом решетки 0,3589 нм. Однако, при обработке длительными импульсами при малой энергии импульсов (E=1,6 мДж) в образце при растворении Со в Al образуется интерметаллид AlCo. Короткие импульсы и большая энергия импульсов (E=48 мДж) в образце приводят к образованию β фазы NiAl с периодом 0,2885 нм и ГЦК твердого раствора на основе Al.



Рисунок 4.11 - Результаты РФА для исходной подложки (ЭП741НП) и модифицированной путем ЭИО поверхности образцов с энергией импульсов 1,6 мДж и 48 мДж

Образец	Фаза	Стр. тип	Доля, мас. %	Периоды, нм	
ЭП741НП	Ni ₃ Al	Pm-3m	45,9	0,3588	
(подложка)	(Ni) тв. раствор	Fm-3m	54,1	0,3609	
Е=48 мДж	Al	Fm-3m	42,4	0,4049	
	Ni ₃ Al	Pm-3m	34,1	0,3589	
	NiAl	Pm-3m	23,5	0,2885	
Е=1,6 мДж	Ni ₃ Al	Pm-3m	85,0	0,3589	
	AlCo	Pm-3m	15,0	0,2862	

Таблица 4.8 – Фазовый состав образцов после ЭИО

3D изображения поверхности СЛС образцов ЭП741НП после ЭИО легкоплавким электродом в зависимости от режимов обработки показаны на рисунке 4.12. Сравнительный анализ шероховатости поверхности R_a после ЭИО показал, что образец, сформированный при меньшей энергии импульсов, имеет более гладкую поверхность. На рисунке 4.12 видно, что разброс наибольших значений глубин и высот у этого образца более чем в два раза меньше, чем у образца сформированного при E = 48 мДж.



Рисунок 4.12 – 3D изображения поверхности никелевого сплава ЭП741НП после ЭИО: (а) E = 48 мДж; (б) E = 1,6 мДж

Зависимость коэффициента трения от количества циклов показана на рисунке 4.13. Независимо от режима обработки электроискровой слои имеют схожий установившийся коэффициент трения (к.т.) ~0,4. На зависимости к.т. от количества циклов образца, полученного при энергии импульсов 48 мДж (рисунок 4.13 а) можно увидеть скачок к.т. от 0,2 до 0,3 в виде ступеньки, что говорит о полном истирании модифицированных слоев в ходе трибоиспытаний. Увеличение коэффициента трения во время трибоиспытания электроискрового слоя (E = 1,6 мДж) проходит постепенно, а не резко, как при испытании модифицированного слоя, сформированного при большей энергии импульсов. Это может быть связано с более интенсивным истиранием сферического контртела, как видно на рисунке 4.13 б, что приводит к плавному увеличению площади контакта и плавному повышению коэффициента трения.



Рисунок 4.13 – а) Экспериментальные зависимости коэффициента трения от количества циклов; б) фотографии изношенного контртела

Результаты трибологического исследования образцов представлены в таблице 4.9. Наибольшим значением приведенного износа продемонстрировал электроискровой слой с E=48 мДж, а наименьшим при E=1,6 мДж. Отсюда следует, что с уменьшением энергии импульсов до 1,6 мДж сопровождается увеличением износостойкости модифицированного слоя, что коррелирует с образованием интерметаллидов AlCo и Ni₃Al (рисунок 4.11). Стоит отметить, что шероховатость поверхности модифицированных слоев не влияет на уровень максимального и установившегося коэффициента трения, но более гладкая поверхность, полученная при E=1,6 мДж, обладает наибольшей износостойкостью, а более интенсивный износ контртела (рисунок 4.13 б) свидетельствует об ее более высокой твердости.

	Π		Коэффициент трения (к.т.)				
Образец	приведенный	износ, 10° мм ^{-/} н/м	Начальный	Максимальный	Средний		
	образца	контртела					
СЛС ЭП741НП	36,50	3,21	0,35	0,49	0,44		
Е=48 мДж	27,10	0,99	0,25	0,44	0,32		
E=1,6 мДж	15,90	1,91	0,29	0,46	0,36		

Таблица 4.9 – Результаты трибологических испытаний

При анализе изображений бороздки износа образца (Е=48 мДж), показанных на рисунке 4.14, можно заметить, что она была сформирована как путем износа электроискрового слоя, так и налипания на нее продуктов износа, что привело к образованию чередующихся бугров и впадин (рисунок 4.14 а). При большем увеличении (рисунок 4.14 б) видно, что «бугры» представляют собой продукты износа, которые налипли на дно бороздки. Сопоставление карт элементов, показывает, что они богаты Al, но обеднены Ni. Наряду с элементами, входящими в состав электрода (Al), энергодисперсионный спектр из середины бороздки (область 1) на рисунке 4.14 а показывает наличие Ni, который является основой СЛС сплава ЭП741НП и элементов (Со, Cr, Ті и др.), входящие в его состав. В областях 2, 3, 4 на рисунке 4.14 а и в таблице 4.10 преобладает Al и Si, а также присутствуют никель и другие компоненты СЛС образца ЭП741НП (подложки), но в меньшем количестве. Поэтому, можно сделать вывод, что в центре бороздки модифицированные слои изношены, но подложка покрыта тонким слоем налипших продуктов износа. Толщина этих слоев недостаточна, чтобы полностью препятствовать выходу характеристического излучения элементов, входящих в СЛС образец ЭП741НП.



Рисунок 4.14 – РЭМ изображение дорожки износа образца Е=48 мДж: а) x100; б) x500;

и карты распределения элементов: в) Al; г) Si; д) Ni

Область анализа	Содержание элементов, ат. %									
	Al	Si	Ti	Cr	Co	Nb	Ni	Mo	Mn	0
1	10,5	-	2,6	10,0		15,7	55,4	1,6	2,3	1,8
2	76,0	10,4	0,5	1,6		2,6	8,6		0,2	
3	76,4	10,9	0,4	1,6		2,7	7,8		0,3	
4	73,8	10,3	0,6	1,7	0,6	2,7	9,5	0,2	0,6	

Таблица 4.10 - Состав областей ЭДС анализа образца (Е=48 мДж), указанных на рис. 4.14

Карта распределения элементов (рис. 4.14 д) свидетельствует о преобладании Ni по всей ширине бороздки, что еще раз независимо подтверждает наличие Ni в модифицированном слое, который, как было показано методом РФА (табл. 4.8), входит в состав интерметаллидов Ni₃Al и NiAl.

2D профили дорожек износа, полученные методом оптической профилометрии, представлены на рисунке 34 а. Они соответствуют результатам трибоиспытаний, показанным в таблице 4.9: наименьшим приведенным износом обладает образец, сформированный при минимальной энергии импульсов (Е=1,6 мДж). На рисунке 4.15 а видно, что профиль сечения бороздки этого образца имеет небольшую глубину (около 15 мкм), дно дорожки износа образца с электроискровым слоем плоское и более гладкое, налипания продуктов износа, как у образца (Е=48мДж) не обнаружено. На профилях сечения бороздки износа образца (Е=48мДж), который показал наибольший износ, видно выдавливание материала по её краям, а глубина бороздки без учета этих навалов составляет около 30 мкм. Для определения распределения элементов в области трибоконтакта был проведен локальный химический анализ по линии поперек бороздок износа (рисунок 4.15 б,в). На рисунке 4.15 б видно, что для электроискрового слоя, сформированного при Е=48мДж в зоне трибоконтакта концентрация Аl падает, а концентрации элементов подложки, в первую очередь, Ni растут. Это говорит о полном истирании поверхностного слоя образца в ходе трибологического испытания. Иную картину демонстрирует электроискровой слой, сформированный при минимальной энергии импульсов (Е=1,6 мДж): на бороздке износа не отмечено увеличение доли элементов подложки, что означает лишь частичный износ модифицированного слоя.



Рисунок 4.15 – Профили бороздки износа (а) и распределения элементов (б); (в) РЭМ изображения бороздок износа на образцах после трибологических испытаний

4.2 Влияние частоты импульсов и времени ЭИО доэвтектическим электродом Al-9%Si титанового СЭЛС сплава на структуру и свойства электроискрового слоя

В результате исследования морфологии поверхности СЭЛС титанового сплава марки ВТ6, было обнаружено, что поверхность титанового сплава характеризуется «рыхлым» рельефом (рисунок 4.16 a, б). На поверхности сконцентрированы нерасплавленные, но «приваренные» сферические частицы исходного порошка размером 64...90 мкм, что является дефектом, типичным для СЭЛС технологии. Проведенный ЭДС анализ (рисунок 4.16 б, в) показал, что по сравнению с химическим составом, указанной в ГОСТ 19807-91, содержание титана в области анализа завышено, т.к. на пик Ті накладываются пики V, Zr (рисунок 4.16 в) и повышают относительную интенсивность, а содержание Al занижено. Поэтому можно предположить, что образец преимущественно состоит из 91,4 ат.% (Ti +V) и 8,6 ат.% Al.



Рисунок 4.16 – (а) Морфология поверхности и (б) поперечный шлиф СЭЛС образца; в) спектры ЭДС анализа

На РЭМ изображениях (рисунок 4.17 а-в) при 100-кратном увеличении в режиме съемки BSECOMP (в обратно-отраженных электронах) видно, что морфология

электроискровых слоев изменяется от режимов обработки. Например, на рисунке 4.17 а представлена морфология модифицированного слоя, сформированного при f=640 Гц в течение трех минут обработки образца площадью 1 см². Модифицированный слой получился не сплошным, на поверхности которого видны микротрещины. Пятнистость свидетельствует о неравномерном распределении элементов на поверхности образцов. В более темных участках поверхностного слоя выше концентрация алюминия и меньше титана (69,8 ат.% Al, 24,7 ат.% Ti, 5,5 ат.% Si), чем в светлых участках (48,2 ат.% Al, 47,9 ат.% Ti, 3,8 ат.% Si). В случае образцов, сформированных при f=3200 Гц (рисунок 4.17 б, в), образуется более однородный слой с уменьшением сетки трещин.



Рисунок 4.17 – РЭМ изображения поверхности × 100: a) f=640 Гц, 3 мин; б) f=3200 Гц, 3 мин; в) f=3200 Гц, 5 мин

РЭМ изображения поперечных сечений электроискровых слоев представлены на рисунке 4.18. Модифицированный слой имеет композитную структуру, образовавшейся за счет перемешивания элементов подложки и электрода в результате протекания импульсных электроискровых разрядов. Это может говорить об образовании локальной ванны расплава, которая заполняет приповерхностные поры, представленных на изображении морфологии поверхности исходного СЭЛС образца (рисунок 4.16). Средняя толщина

модифицированных слоев (рисунок 4.18, а-в) составляет 11,16...12,20 мкм. Из зависимости концентрации элементов от толщины слоя наблюдается постепенное уменьшение содержание Al-Si и градиентное увеличение содержание элементов подложки. Плавное изменение содержания элементов на границе раздела между подложкой и электроискровым слоем подтверждает наличие диффузионной зоны (зона II).



Рисунок 4.18 – Слоистое строение модифицированных поверхностей: a) f=640 Гц, 3 мин; б) f=3200 Гц, 3 мин; в) f=3200 Гц, 5 мин

На рисунке 4.19 показано, что под воздействием искрового разряда (f=3200 Гц, 5 мин) происходит локальное плавления электрода с подложкой, образуя расплав, состоящий из элементов Ti-Al-V-Si. При сопоставлении изображений, представленных на рисунках 4.16 и 4.19, отмечено, что ЭИО легкоплавким электродом Al-9%Si приводит к оплавлению выступов и заполнению неровностей при растекании капель расплава.

Расплавленный металл заполняет поверхностные поры СЭЛС титанового сплава. По данным ЭДС анализа в заполненной впадине концентрация элементов (72,6 ат.% Ti, 23,1 ат.% Al, 1,3 ат.% Si и 3,0 ат.% V) идентичная с зоной II электроискрового слоя (рисунок 4.18 в). На карте распределения элементов видно, что содержание элементов электрода (Al и Si) в заполненной расплавом поры такое же, как и в модифицированном
слое. Глубина заполнении впадины расплавом Ti-Al-V-Si составляет около 30 мкм. Однако полного смачивания с подложкой не произошло, вероятно, из-за наличия поверхностной пленки оксидов и загрязнений.



Рисунок 4.19 – РЭМ изображение и карта распределения элементов, заполненной расплавом при ЭИО глубокой поры

Дифрактограммы электроискровых слоев в зависимости от режимов обработки представлены на рисунке 4.20. Для сравнения представлена рентгеновская дифрактограмма исходного СЭЛС титанового образца ВТ6. Обнаружены четкие пики, соответсвующие фазам α и β титана с периодом решетки 0,2913 нм и 0,3152 нм, соответственно. По данным РФА электроискровые поверхности также содержат фазы α-Ti. Увеличение частоты импульсов и времени обработки приводят к уменьшению доли ГПУ фазы α-Ti от 78,5 вес. %

Электроискровая обработка с низкой частотой импульсов (f=640 Гц) привела к образованию новых фаз TiAl₃ (7,5 вес. %), Ti₂VAl (7,1 вес. %) и Al (6,9 вес. %). Однако электроискровой слой (f=640 Гц, 3 мин) состоит преимущественно из α-Ti (78,5 вес. %) и наблюдается низкая доля интерметаллида TiAl₃. Поэтому можно утверждать, что энергоемкость при частоте импульсов - 640 Гц не достаточна для интенсивного взаимодействия материалов электрода с СЭЛС титановой подложкой.

При увеличении энергоемкости при f=3200 Гц и длительности 3 мин наблюдаются фазы (TiV) (27,2 вес. %), Al(TiV) (26,6 вес. %), α -Ti (23,9 вес. %), TiAl (22,3 вес. %). Увеличение времени ЭИО до 5 минут приводит к уширению рефлексов в интервале углов (2 θ) 38°...48°, в котором различимы дифракционные пики, соответствующие интерметаллидам Ti₅Al₁₁ (31,7 вес. %), TiAl₃ (31,1 вес. %), Ti₃Al₅ (31,0 вес. %) и α -Ti (6,2 вес. %). Средний размер кристаллитов в данном диапазоне углов, рассчитанный по формуле Шеррера [144], составляет 34,36 нм. Эти результаты расчета показывают, что электроискровой слой, сформированный при частоте импульсов 3200 Гц в течение 5 минут, имеет нанокристаллическую структуру.



Рисунок 4.20 – Дифрактограммы электроискровых поверхностей при разной энергоемкости ЭИО (1-СЭЛС ВТ6; 2-f=640 Гц, 3 мин; 3-f=3200 Гц, 3 мин; 4 - f=3200 Гц, 5 мин)

Измеренные значения шероховатости поверхности указаны на рисунке 4.21 и в таблице 4.11. Результаты исследований показывают, что ЭИО легкоплавким электродом Al-9%Si приводит к уменьшению шероховатости поверхности СЭЛС образца BT6. При увеличении частоты импульсов до 3200 Гц параметр R_a падает, но не изменяется при варьировании времени обработки (от 3 мин до 5 мин). У модифицированных слоев шероховатость поверхности ниже, при этом ЭИО на режиме (f=3200 Гц, 3 мин) дает наименьшие значения R_a и R_z. Важно отметить, что время ЭИО не влияет на параметр шероховатости поверхности R_a. Однако значения неровности высоты профиля R_z прямо пропорциональны времени обработки.

Таблица 4.11- Шероховатость поверхности образцов

Образец	R _a , мкм	R _z , мкм
СЭЛС сплав ВТ6	$36,30 \pm 3,0$	$255,54 \pm 11$
f=640 Гц, 3 мин	$8,96 \pm 0,99$	$122,70 \pm 15$
f=3200 Гц, 3 мин	$4,20 \pm 0,35$	121,80 ± 7
f=3200 Гц, 5 мин	$4,64 \pm 0,70$	75,58 ± 26



Рисунок 4.21 - Топография поверхности образцов: a) СЭЛС образец ВТ6; б) f=640 Гц, 3 мин; в) f=3200 Гц, 3 мин; г) f=3200 Гц, 5 мин

Все образцы (за исключением электроискрового слоя (f=3200 Гц, 3 мин)) характеризуются низким и стабильным коэффициентом трения (рисунок 4.22 а). Видно, что шероховатость поверхности никак не влияет на значения коэффициента трения во время трибоиспытаний при нагрузке 2 Н. На 3D-изображениях бороздок износа исходного СЭЛС образца и сформированного при 3200 Гц в течение 3 мин обработки можно увидеть (рисунок 4.23), что во время испытания происходила локальная пластическая деформация. На дне дорожек продуктов износа не наблюдается. Невыразительные характеристики образца с электроискровым слоем (f=3200 Гц, 3 мин) обусловлены преимущественным образованием твердых растворов (TiV (27,2 вес. %), 26,6 вес. % Al(TiV), α-Ti (23,9 вес. %)), а не интерметаллида TiAl. Вероятно, электроискровая обработка легкоплавким электродом Al-9%Si в течение 3 мин не достаточна для полного реагирования Al с Ti.



Рисунок 4.22- (а) Экспериментальные зависимости коэффициента трения от количества циклов и (б) 2 D профили дорожек износа

Коэффициент трения и площадь сечения дорожки образца (f=640 Гц, 3 мин) практически одинаковы с исходной подложкой, что коррелирует с данными РФА. Установившийся коэффициент трения образца, сформированный на режиме (f=3200 Гц, 5 мин) такой же, как и у предыдущих (~0,08), но при этом приведенный износ образца является минимальным (рисунок 4.23, таблица 4.12). Таким образов ЭИО при f=3200 Гц в течение 5 минут обработки легкоплавким доэвтектическим электродом позволяет повысить износостойкость СЭЛС титанового образйа в 13 раз. Увеличение износостойкости образца с электроискровым слоем связано с уменьшением размера кристаллитов и образованием фаз интерметаллидов Ti_xAl_y за счет взаимодействия элементов электрода и подложки.



Рисунок 4.23 - 3D изображения профилей дорожек износа образцов

	Образец образца контртела		Коэффициент трения		
Образец			Начальный	Макс.	Средний
					*
СЭЛС образец	7,26	0,26	0,16	0,17	0,07
f=640 Гц, 3 мин	5,18	1,01	0,45	0,22	0,05
f=3200 Гц, 3 мин	22,84	налипание	0,11	0,29	0,21
f=3200 Гц, 5 мин	0,56	0,24	0,01	0,10	0,08

Таблица 4.12 - Результаты трибологического испытания

На рисунке 4.24 представлены РЭМ изображения дорожек износа после трибологического испытания. В области дорожек износа на образцах, сформированных при частоте импульсов 640 Гц и 3200 Гц в течение 3 мин, обнаружены области с концентрацией элементов (Al -11 ат.%, Ti-89 ат.%) и (Al -9,4 ат.%, Ti-90,6 ат.%), соответственно, что близко к химическому составу подложки. Также найдены сложные оксиды, содержащие Cr и Fe,

которые входят в состав материала контртела. Можно утверждать, что трибоиспытания привели износу поверхностного слоя.

Анализ дорожки износа электроискрового слоя, сформированного при ЭИО с 3200 Гц в течение 5 мин показал (рисунок 4.24 в), что при трибоиспытании образец не износился. Высокое содержание элементов, которые относятся к составу электрода Al (44,9 ат. %) и Si (3,3 ат. %) говорит о частичном износе электроискрового слоя.



Рисунок 4.24 - РЭМ изображения дорожек износа образцов: a) f=640 Гц, 3 мин; б) f=3200 Гц, 3 мин; в) f=3200 Гц, 5 мин



Рисунок 4.25 – (а) Схема расположения отпечатков вдоль линии I и II при измерительном индентировании; (б) зависимость механических свойств от расстояния (f=3200 Гц, 5 мин)

Механические свойства исследовались на образце сформированного при f=3200 Гц в течение 5-ти минут на 1 см² методом измерительного индентирования. Индентирование проводили на поперечном шлифе схема, которого представлена на рисунке 4.25 а. Значения твердости модифицированного слоя 5,7 ± 0,9 ГПа выше, чем у исходного СЭЛС образца ВТ6 4,2±0,1 ГПа. На зависимости механических свойств от глубины образца можно увидеть, что твердость 5,6±0,7 ГПа заполненной поры расплавом, образовавшимся в результате протекания импульсного искрового разряда, выше твердости СЭЛС образца. Поскольку модифицированный слой обладает слоистым строением значения твердости и модуля упругости изменяются в зависимости от точки индентирования.

4.3 Выводы по разделу 4

Исследованы режимы получения и структура модифицированных слоев, сформированных при реакционном фазообразовании в процессе ЭИО изделий, выращенных СЛС и СЭЛС, из сплавов никеля и титана.

- Установлены минимальные значения энергии, необходимые для образования дисперсных износостойких фаз и составляют: 1,6 мДж для никелевых СЛС образцов из сплава ЭП741НП. При этих параметрах ЭИО проходит активное диффузионное перемешиванием компонентов подложки и электрода, в результате чего в поверхностном слое были синтезированы твердые износостойкие интерметаллидные фазы Ni₃Al, AlCo.

- Установлено, что при ЭИО образцов из СЛС никелевых сплавов CompoNiAl-M5-3, ЭП741НП и СЭЛС титанового сплава ВТ6 легкоплавкими околоэвтектическими электродами Al-Si образуется расплав, состоящий из элементов электрода и подложки. Этот расплав растекается по поверхности и заполняет впадины, типичные для СЛС и СЭЛС технологий. Глубина заполнения пор достигает 34 мкм.

- Трибологические испытания показали, что ЭИО титановых пластин ВТ6 легкоплавким доэвтектическим электродом Al-9%Si позволяет увеличить износостойкость на один порядок (0,567·10⁻⁵·мм³/H/м). Методом РФА установлено, что модифицированный слой, сформированный при ЭИО, содержит интерметаллиды TixAly. Повышение износостойкости в 13 раз для Ti основы и твердости в ~1,3 раза связано с формированием в поверхностном слое алюминидов титана за счет взаимодействия химического активного расплава с легирующими элементами BT6.

- На основе комплексного структурного исследования и изучения топографии поверхности выявлено, что благодаря выглаживанию/оплавлению выступов и заполнению неровностей при растекании капель расплава уменьшается средняя шероховатость поверхности независимо от материала образцов и исходного параметра Ra в 2,5 раза для Ni и в 8 раз для Ti основы. Формируется композитный слой толщиной более 10 мкм со слоистой структурой.

79

5 СТОЙКОСТЬ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСЛЕНИЮ СЛС ИЗДЕЛИЙ, ПОДВЕРГНУТЫХ ЭИО

Метод ЭИО успешно применяется для защиты никелевых сплавов от окисления при повышенных температурах. Зная, что аддитивные изделия подвергаются термической обработке на воздухе, ЭИО может являться промежуточной операцией, предназначенной для защиты от окисления заготовок при термической обработке. Эффективным способом защиты сплавов от высокотемпературного окисления является модифицирование поверхностного слоя теми элементами, которые образуют термодинамически стабильные оксидные соединения.

Для повышения стойкости от окисления при температурах равных термической обработке никелевых сплавов проведена ЭИО заготовок из сплава ЭП741НП с использованием отработанного режима (E=1,6 мДж), держатель электрода ротационного типа). В качестве анодов применяли легкоплавкие электроды эвтектического состава Al-12Si, Al-7Ca-1Mn и Al-6Ca-0,6Si.

5.1 Структурные изменения при окислительном отжиге при 870 °С

Рекомендуемый температурный диапазон эксплуатации изделий из сплава ЭП741НП не превышает 870 °C [136]. Как показали сравнительные испытания аддитивных образцов, полученных методом СЛС, без последующей обработки и после ЭИО, окислительный отжиг в течение 10 ч в воздушной атмосфере при 870 °C, приводит к окислению никелевой основы. Как видно из данных ЭДС (рисунок 5.1 а), толщина окисленного слоя образца без ЭИО достигает 4 мкм, в котором содержатся до 52 ат.%. кислорода, что соответствует оксиду никеля NiO. Строение электроискровых поверхностей после окисления при 870 °C можно разделить на 3 зоны. На поверхности модифицированного слоя при окислительном отжиге образуется оксидная корка, состоящая из Al₂O₃. Под оксидным слоем расположен электроискровой слой, который состоит преимущественно из эквиатомного β - NiAl с включениями Cr, Co, Si, то есть содержи элементы как подложки, так и электроа. Кроме того, в результате окисления образовалась диффузионная зона между электроискровым слоем и СЛС основой толщиной 4,7...5,3 мкм со структурой типа мартенсит (рисунок 5.1 б-г).



Рисунок 5.1 – Микроструктура образцов после окислительного отжига при 870 °C, 10 ч, на воздухе: а) СЛС ЭП741НП; б) Al-12Si; в) Al-6Ca-0,6Si; г) Al-7Ca-1Mn

ЭДС анализ показал, что у электроискровых поверхностей, образованных кальцийсодержащими электродами, наблюдается более толстая (17...20 мкм) и плотная оксидная корка. Во всех случаях найдено резкое падание содержания кислорода, что означает, что электроискровой слой является барьером, который препятствует окислению СЛС сплава.

Рентгенофазовый анализ (рисунок 5.2) стержневого электрода показал, что электрод Al-7Ca-1Mn состоит из двух фаз (Al) + Al₄Ca. Доля фазы Al₄Ca (структурный тип I4/mmm) с периодом решетки 0,4341 нм составила 15,7 вес.%. Согласно литературным данным [145], период решетки фазы Al₄Ca типа 0,428 нм. Увеличение периода решетки может быть связано с внедрением Mn в кристаллическую решетку фазы Al₄Ca. Оксидных фаз на дифрактограмме не обнаружено.



Рисунок 5.2 – Дифрактограмма электрода Al-7Ca-1Mn

По результатам рентгено фазового анализа видно, что при ЭИО легкоплавкими электродами в результате реакционного фазообразования происходит изменение фазового состава никелевого СЛС образца. Сопоставляя результаты в таблице 5.1 и на рисунке 5.3 а видно, что дифракционные спектры электроискровых слоев, полученных электродами Al-7Ca-1Mn и Al-6Ca-0,6Si, полностью совпадают. Это говорит, что введение в состав электрода Al-Ca третьего легирующего элемента $\leq 1\%$ никак не влияет на изменение фазового состава модифицированного слоя. Перемешивание элементов в расплаве и высокие скорости охлаждения при ЭИО никелевых изделий способствуют формированию фаз интерметаллидов β - NiAl и γ' – Ni₃Al, имеющие ГЦК структуру, также и осуществляется перенос с электрода интерметаллида Al₄Ca.

После окислительного отжига при 870 °C на воздухе СЛС изделия без ЭИО наблюдаются пики γ, γ' фазы и оксидных фаз Cr₂O₃ и NiO с периодами решетки 0,8360 нм

и 0,4960 нм соответственно (таблица 5.1), образовавшиеся в результате окисления никелевого сплава. Стоит отметить, что ү и ү' фазы обладают схожим кристаллическим строением с близкими параметрами решетки, поэтому точная индентификация является затруднительной.

Окислительный отжиг на воздухе при 870 °С никелевого изделия с электроискровым слоем, образованным электродом Al-12Si, привел к образованию оксидных фаз Al₂O₃ и SiO₂. Фаз, образовавшихся при окислении никелевой основы СЛС изделия не обнаружено. Это оказывает благоприятное влияние на сохранение структуры и состава основы (рисунок 5.1 б-г). На всех дифрактограммах (рисунок 5.3 б) наблюдается уменьшение ширины пиков, что говорит об увеличении размеров кристаллитов или снятия напряжений.

Анализ фазового состава электроискровых слоев, полученных электродами Al-7Ca-1Mn и Al-6Ca-0,6Si, свидетельствует о формировании сложного оксида CaAl₂O₄ в результате окисления на воздухе при 870 °C и увеличении доли β - NiAl.



Рисунок 5.3 – Дифрактограммы образцов: а) до и б) после окислительного отжига (1-СЛС ЭП741НП; 2-Al-12Si; 3-Al-7Ca-1Mn; 4- Al-6Ca-0,6Si)

Образец	Фаза	Стр. тип	Доля, мас. %	Период (а), нм
ЭП741НП (СЛС)	γ	Fm-3m	100	0,3609
	γ	Fm-3m	56,0	0,3583
00000	γ'	I4/mmm	29,5	0,3583
911/41H11_8/0 °C	Cr ₂ O ₃	R-3c	11,4	0,4960
	NiO	Fm-3m	3,0	0,8359
	γ'	Pm-3m	85,0	0,3589
+9110 AI-1281	AlCo	Pm-3m	15,0	0,2862
	NiAl	Pm-3m	45,9	0,2875
	Al ₂ O ₃	I41/amd	24,8	0,5652
+ЭИО AI-12S1_870 °С	AlCo	Fm-3m	15,7	0,3584
	SiO ₂	R-3c	13,6	0,9973
	γ'	Pm-3m	49.6	0.3589
	NiAl	Pm-3m	23,4	0,2874
+ЭИО Al-7Ca-1Mn	(AlNi) ₄ -Ca	С	21,1	1,1517
	Al ₄ Ca	I4/mmm	5,9	0,4463
	NiAl	Pm-3m	47,6	0,2868
	CaAl ₂ O ₄	P21/n	28,8	0,8653
+ЭИО AI-/Ca-1Mn_8/0 °С	γ'	Pm-3m	16,9	0,3576
	Al ₄ Ca	I4/mmm	6,6	0,4360
	NiAl	Pm-3m	35,8	0,2871
	γ'	Pm-3m	32,5	0,3593
+ЭИО Al-6Ca-0,6Si	(AlNi)4-Ca	С	24,7	1,1645
	Al ₄ Ca	I4/mmm	7,0	0,4448
	NiAl	Pm-3m	44 4	0 2882
		P21/n	28.7	0.8678
+ЭИО Al-6Ca-0,6Si_870 °C	γ'	Pm-3m	23.1	0.3585
	Al ₄ Ca	I4/mmm	3,8	0,4385

Таблица 5.1 – Фазовый состав образцов после ЭИО и окислительного отжига при 870 °С

Сравнительный анализ шероховатости поверхности образцов до и после окислительного отжига при 870 °C на воздухе представлен в таблице 5.2 и на рисунке 5.4. Видно, что при выдержке на температурах 870 °C исходного СЛС сплава в течение 10 ч. привела к уменьшению параметров R_a и R_z. Это может говорить, что в результате высокотемпературного окисления часть окисленного слоя улетучилась.

Противоположные результаты показали образцы с после ЭИО легкоплавкими электродами. Сопоставляя результаты РФА со структурными исследованиями, можно сделать вывод, что при высокотемпературной выдержке образцов кислород связывается со свободным алюминием, тем самым происходит рост оксидной пленки, что приводит к увеличению толщины электроискрового слоя и шероховатости поверхности.

таблица 5.2 - шероховатоств поверхности боразцов после 5416 и отжига					
Образец	Исходная поверхность		После отжига при 870 °С		
	R _a , мкм	R _z , мкм	Ra, мкм	R _z , мкм	
СЛС ЭП741НП	6,61±0,43	59,57±4,96	5,56±1,29	58,19±0,80	
+ЭИО Al-12Si	6,48±0,33	45,34±1,68	7,19±0,26	45,97±4,00	
+ЭИО Al-7Ca-1Mn	7,36±0,27	47,96±6,75	8,51±0,27	53,74±1,10	
+ЭИО Al-6Ca-0,6Si	7,03±0,23	45,67±4,43	7,67±0,14	47,16±5,13	

Таблица 5.2 – Шероховатость поверхности образцов после ЭИО и отжига



Рисунок 5.4 – Значения параметров шероховатости поверхности (а) и профили образцов (б) до и после термической обработки

5.2 Исследование трибологических и механических свойств после окислительного отжига при 870 °C

Для оценки влияния термической обработки на износостойкость модифицированных поверхностей проводили трибологические испытания образцов до и после окислительного отжига при условиях, описанных в разделе 2.6.

Экспериментальные зависимости коэффициента трения от количества циклов представлен на рисунке 5.5. Видно, что ЭИО легкоплавкими электродами привела к снижению коэффициента трения с 0,44 до 0,28. Наименьшим приведенным износом, обладает образец после ЭИО электродом состава Al-7Ca-1Mn (8,29·10⁻⁵·мм³/H/м), что в 4,4

раза выше чем у СЛС никелевого сплава (36,50·10⁻⁵·мм³/Н/м). Повышение износостойкости образца после ЭИО электродом Al-7Ca-1Mn по сравнению с ЭИО электродами Al-12Si и Al-6Ca-0,6Si связано положительным влиянием марганца.



Рисунок 5.5 - а) Экспериментальные зависимости коэффициента трения от количества циклов образцов до отжига; б) 3D профили дорожек износа образцов

Результаты трибологических испытаний образцов после окислительного отжига показаны на рисунке 5.6 и в таблице 5.3. Как видно из полученных данных, после термической обработки у СЛС сплава коэффициент трения остается практически неизменным. Окислительный отжиг образцов с модифицированными путем ЭИО поверхностями привела к повышению коэффициента трения, что коррелирует со значениями параметров шероховатости поверхности. Как видно из рисунка 5.6 а, в ходе трибологического испытания СЛС сплава без ЭИО после окисления износ контртела происходил не равномерно, что может говорить о гетерогенности оксидного слоя.

По результатам исследования дорожек износа в оптическом профилометре (рисунок 5.6 б) видно, что износ электроискровых поверхностей после окисления

практически отсутствовал, а износ контртела заметно больше, чем немодифицированных поверхностей. Наименьшим приведенным износом обладает образец, сформированный электродом Al-7Ca-1Mn.



Рисунок 5.6 - Экспериментальные зависимости коэффициента трения от количества циклов (a); 2D и 3D (б) профили дорожек износа образцов после окислительного отжига

	Приведенный		Коэффициент трения (к.т.)			
Образец	износ, 10 ⁻⁵ ·мм ³ /Н/м					
	образ ца	контртела	Начальный	Максимальный	Средний	
ЭП741НП	36,50	3,21	0,35	0,49	0,44	
ЭП741НП_870 ℃	14,56	3,29	0,34	0,50	0,43	
+ЭИО Al-12Si	15,90	1,91	0,29	0,46	0,36	

Таблица 5.3 - Трибологические характеристики образцов после окислительного отжига

Продолжение таблицы 5.3

Образец	Приведенный износ, 10 ⁻⁵ ·мм ³ /Н/м		Коэффициент трения (к.т.)			
	образца	контртела	Начальный	Максимальный	Средний	
+ЭИО						
Al-12Si_870 °C	10,65	10,27	0,60	0,52	0,46	
+ЭИО Al-7Ca-1Mn	8,29	1,38	0,23	0,37	0,28	
-ЭИС+						
Al-7Ca-1Mn_870 °C	8,79	12,65	0,07	0,55	0,45	
+ЭИО Al-6Ca-0,6Si	19,97	1,02	0,41	0,42	0,32	
-HONE+						
Al-6Ca-0,6Si_870 °C	12,74	9,68	0,08	0,56	0,47	

На рисунке 5.7 и в таблице 5.4 показаны результаты измерительного индентирования образцов после окислительного отжига. На рисунке 5.7 а можно увидеть, что значения твердости и модуля упругости оксидного слоя, состоящего из соединений Cr_2O_3 и NiO, в 2 раза ниже, чем у СЛС сплава. Напротив, твердость оксидного слоя $CaAl_2O_4$ выше, чем у электроискрового слоя β – NiAl и СЛС сплава и составляет 8,9±1,5 ГПа, что согласуется с литературными данными [146]. Другими словами, окислительный отжиг модифицированного слоя, сформированного кальцийсодержащими электродами (Al-7Ca-1Mn и Al-6Ca-0,6Si), приводит к формированию фазы CaAl_2O₄, которая увеличивает твердость СЛС образца ЭП741НП, также как и износостойкость.



Рисунок 5.7 – Зависимость механических свойств от расстояния образцов после окислительного отжига: а) СЛС образец; б) после ЭИО Al-7Ca-1Mn

Образец	СЛС образец после отжига		ЭИО электродом Al-7Ca-1Mn		
	Оксидный слой	Основа	Оксидный слой	ЭИО слой	Основа
Н, ГПа	3,7±0,6	7,4±0,3	8,9±1,5	8,2±0,9	7,5±0,8
Е, ГПа	75±36	225±6	157±33	227±12	244±13

Таблица 5.4 – Результаты измерительно индентирования образцов после отжига

5.3 Жаростойкость электроискровых поверхностей при 1000 °C

Для оценки перспективы применения ЭИО для защиты поверхности от окисления при 1000 °C проведены сравнительные испытания жаростойкости СЛС изделия из никелевого сплава ЭП741НП до и после электроискровой обработки легкоплавкими электродами Al-12 Si, Al-7Ca-1Mn и Al-Ca-Si. Исследование жаростойкости образцов проводили с учетом требований по ГОСТ 9.312-89 и ГОСТ 6130-71 по методу увеличения массы на образцах при 1000 °C и выдержках 0,25 ч, 0,5 ч, 0,75 ч, 1 ч, 2 ч, 3 ч, 4 ч, 5 ч и далее через каждые 5 ч., на воздухе.

На рисунке 5.8 представлены кинетические кривые окисления образцов, отражающие привес массы на единицу площади поверхности образцов при выдержке в течение 30-ти часов. Регрессионный анализ кинетических кривых (таблица 5.5) показал, что окисление необработанного СЛС изделия протекает согласно линейному закону и делится на две стадии. В течение первых пяти часов высокотемпературного окисления наблюдается линейное увеличение массы образца с минимальным приростом. Затем происходит резкое увеличение скорости окисления до $3,2\cdot10^{-4}$ мг/(см²·с) (рисунок 5.9, таблица 5.6). На этом этапе происходит диффузионное проникновение кислорода и отслоение оксидного слоя СЛС образца, в то время как у образцов после ЭИО подобное отслоение отсутствует.

Таблица 5.5 – Параметры уравнения регрессии кинетических кривых окисления образцов при температуре 1000 °C

Образец	Временной	Уравнение регрессии	Доверительный
	интервал, ч		коэффициент
			аппроксимации
ЭП741НП	$0 < \tau < 5$	$\Delta m/S = 0,278 \tau$	0,9814
	$5 \le \tau \le 30$	$\Delta m/S = 1,2176\tau - 1,8144$	0,9970
+ ЭИО Al-12Si	$0 < \tau < 20$	$\Delta m/S = 0.9112\tau^{0.5}$	0,9461
	$20 \le \tau \le 30$	$\Delta m/S = 1,2084\tau - 20,539$	0,9471

Продолжение таблицы 5.5

Образец	Временной	Уравнение регрессии	Доверительный
	интервал, ч		коэффициент
			аппроксимации
+ ЭИО A1-6Ca-0 6Si	$0 < \tau < 20$	$\Delta m/S = 0.9385 \tau^{0.5}$	0,9763
	$20 \le \tau \le 30$	$\Delta m/S = 0,4321\tau - 5,3642$	0,9737
+ ЭИО Al-7Ca-1Mn	$0 < \tau \leq 30$	$\Delta m/S = 0.5621\tau^{0.5}$	0,9805



Рисунок 5.8 – Кинетические кривые окисления образцов до и после ЭИО при 1000 °C, 30 ч

Кинетика окисления СЛС изделий, обработанных электродами Al-12Si, Al-6Ca-0,6Si проходит в две стадии. Первоначально происходит быстрое насыщение, характеризующееся высокой скоростью окисления, что приводит к росту оксидного слоя Al₂O₃. Образовавшийся плотный слой оксидов приводит к замедлению процесса окисления и прироста массы образца в период от 5-ти до 20-ти часов. При выдержках более 20-ти часов высокотемпературного окисления для двух образцов из трех, подвергнутых ЭИО наблюдается рост привеса массы и переход на линейный закон окисления, что связано с растрескиванием оксидной пленки и потерей сплошности в условиях термоциклирования.

Наилучшая стойкость к высокотемпературному окислению СЛС образца из сплава ЭП741НП была достигнута после ЭИО электродом Al-7Ca-1Mn. Окисление данного образца протекает согласно параболическому закону во всем диапазоне выдержек. Из рисунка 5.9 видно, что для этого образца при выдержках более 4 часов окислительного отжига прироста массы практически не наблюдается.

Сравнительный анализ фазового состава СЛС образцов после испытаний на жаростойкость представлен на рисунке 5.10 и в таблице 5.7. Видно, что окисление необработанного СЛС образца приводит к образованию оксидов NiMoO₄, NiO и NiWO₄.

Образец	Скорость окисления, 10 ⁻⁴ мг/(см ² ·с)
ЭП741НП	3,2 (образец разрушен после 15 часов отжига)
+ ЭИО Al-12Si	1,5
+ ЭИО Al-6Ca-0,6Si	0,7
+ ЭИО Al-7Ca-1Mn	0,2

Таблица 5.6 – Показатели кинетики окисления образцов



Рисунок 5.9 - Скорость окисления образцов до и после ЭИО

Поверхностный слой СЛС образца после ЭИО электродом Al-12Si преимущественно состоит из шпинели NiAl₂O₄. При окислении образца после ЭИО электродом Al-6Ca-0,6Si образуется оксидный слой, состоящий из α -Al₂O₃ и CaMoO₄ со структурными типами R-3c и I41/а соответственно. Также на дифрактограмме данного окисленного слоя обнаружены небольшие пики, соответствующие оксиду никеля NiO с периодом решетки a = 0,8353 нм. Поэтому можно утверждать, что вторая стадия окисления образца во временном интервале $20 \le \tau \le 30$ (час), подчиняющаяся линейному закону (рисунок 5.8) связана с окислением никелевой основы и дальнейшему увеличению увеличения массы образца. После окисления образца, обработанного электродом Al-7Ca-1Mn, доля фазы CaMoO₄ заметно возрастает от 10,2 до 42,2 вес. %, что может быть связано с увеличением содержанием Ca в составе электрода до 7 вес. %.



Рисунок 5.10 - Дифрактограммы образцов после испытаний на жаростойкость при 1000 °C, 30 ч на воздухе (1-СЛС ЭП741НП; 2-АІ-12Sі; 3 - АІ-6Са-0,6Sі; 4 - АІ-7Са-1Мп)

Образец	Фаза	Стр. тип	Доля, вес. %	Период (а), нм
	NiMoO ₄	C2/m	62,2	0,9566
20741110	NiO	Fm-3m	13,4	0,8348
<u>311/41011</u>	NiWO ₄	P2/c	12,6	0,4600
	Ni ₃ Al	Pm-3m	11,8	0,3569
	NiAl ₂ O ₄	Fd-3m	64,1	0,8106
1 2140 41 128:	NiO	Fm-3m	17,4	0,8358
+ 900 AI-1281	NiMoO ₄	C2/m	9,8	0,9566
	Ni ₃ Al	Pm-3m	8,6	0,3563
	Al ₂ O ₃	R-3c	36,0	0,4759
	NiAl ₂ O ₄	Fd-3m	35,3	0,8054
+ ЭИО Al-6Ca-0,6Si	Ni ₃ Al	Pm-3m	13,1	0,3581
	CaMoO ₄	I41/a	10,2	0,5222
	NiO	Fm-3m	6,7	0,8353
	Al ₂ O ₃	R-3c	44,9	0,4752
	CaMoO ₄	I41/a	43,3	0,5203
\top JHO AI-/Ca-IMIN	Ni ₃ Al	Pm-3m	9,6	0,3585
	NiAl	Pm-3m	2,2	0,2860

Таблица 5.7 – Фазовый состав образцов после испытаний на жаростойкость при 1000 °С, 30 ч на воздухе

На рисунке 5.11 показаны РЭМ изображения поверхности образцов, выдержанных в течение 30-ти часов при 1000 °C. На поверхности никелевого СЛС образца без ЭИО образовался рыхлый оксидный слой с темными включениями, состоящими из NiO. Поверхность электроискрового слоя, полученного при обработке электродом Al-12Si, после окисления преимущественно состоит из шпинели NiAl₂O₄ (рисунок 5.11 б), а также оксидов NiO и NiMoO₄, что согласуется с результатами РФА. Отсутствие фазы оксида алюминия на поверхности данного модифицированного слоя можно объяснить полным растворением в шпинели NiAl₂O₄ [147] в результате взаимодействия оксида алюминия и никеля по химической реакции [148]:

$$NiO(T) + Al_2O_3(T) \rightarrow NiAl_2O_4(T)$$
(14)

Поверхность СЛС образца, обработанного электродом Al-6Ca-0,6Si, после окисления (рисунок 5.11 в) характеризуется наличием зерен CaMoO₄, рыхлого оксида алюминия Al₂O₃ и никеля NiO.

Окисление образца СЛС после ЭИО электродом Al-7Ca-1Mn приводит к формированию сплошного слоя CaMoO4 со структурой типа шеелит, который имеет крупнозернистую плотноупакованную структуру с темными включениями оксида алюминия. Выделения NiO на поверхности данного модифицированного слоя при окислении, характерные для СЛС изделия до и после ЭИО электродами Al-12Si и Al-6Ca-0,6Si, не обнаружены. Таким образом можно утверждать, что плотный слой, состоящий из тетрагонального CaMoO4, является барьером, препятствующий взаимной диффузии кислорода и элементов никелевой основы.

На рисунке 5.12 показаны изображения поперечных шлифов образцов после испытаний на жаростойкость. Детальное определение толщины оксидного слоя не представляется возможным, т.к. в ходе испытаний СЛС образца без электроискрового слоя происходило внутреннее окисление и отслаивание окисленного слоя по границе поперечной трещины (рисунок 5.12 а). Подобных дефектов окисленного слоя у образцов после ЭИО легкоплавкими электродами не обнаружено. Формирование оксидного слоя на образцах после ЭИО электродами Al-12Si и Al-6Ca-0,6Si сопровождается образованием многофазного оксидного слоя, где светлые участки соответствуют фазам, содержащим Мо. Однако для данных образцов обнаружен выход оксида никеля на поверхность, что неблагоприятно сказывается на стойкость к высокотемпературному окислению образцов, как показано на кинетических кривых окисления (рисунок 5.8). В случае образцо, обработанного электродом Al-6Ca-0,6Si, обнаружены только локальные участки роста

93

зерен CaMoO₄, что может быть связано с недостаточным количеством Ca в модифицированном слое.



Рисунок 5.11 - РЭМ изображения поверхности образцов после испытаний на жаростойкость при 1000 °C, 30 ч на воздухе: а) СЛС ЭП741НП; б) Al-12Si; в) Al-6Ca-0,6Si; г) Al-7Ca-1Mn

По мере удаления от поверхности оксидный слой образца, модифицированного электродом Al-7Ca-1Mn состоит из тетрагональных зерен CaMoO₄ и α-Al₂O₃. Далее под оксидным слоем располагается бескислородная зона, богатая Ni и обедненная Al, что связано с взаимной диффузией кислорода и алюминия.

Сопоставляя результаты микроструктуры оксидного слоя образца после ЭИО электродом Al-7Ca-1Mn и карты распределения элементов (рисунок 5.13) можно увидеть, что Мо располагается на поверхности оксидного слоя и вдоль границы раздела электроискрового слоя и основы. Вероятно, по мере увеличения времени окисления Мо накапливается на границе раздела, и при достижении критической концентрации происходит зарождение и рост фазы CaMoO4 по химическим реакциям:

$$Mo(TB) + 3/2 O_2(\Gamma) \to MoO_3(\Gamma)$$
(15)



Рисунок 5.12 - РЭМ изображения поперечных шлифов образцов после испытаний на жаростойкость при 1000 °C, 30 ч на воздухе: а) СЛС ЭП741НП; б) Al-12Si; в) Al-6Ca-0,6Si; г) Al-7Ca-1Mn

$$MoO_3(\Gamma) + CaO(TB) \rightarrow CaMoO_4(TB)$$
 (16)

Содержание Са в структуре модифицированного слоя способствует образованию определенного количества CaO при окислении, достаточного для образования сплошного слоя из CaMoO₄. Над границей раздела расположен плотный слой из никеля и алюминия (β-NiAl) далее концентрация алюминия падает, что вероятно связано с взаимодействием алюминия с кислородом и образованием γ[']-Ni₃Al.

Таким образом, электроискровая обработка околоэвтектическими электродами Al-12Si, Al-7Ca-1Mn и Al-6Ca-0,6Si повышают жаростойкость до 1000 °C никелевого образца ЭП741НП, полученного по технологии селективного лазерного сплавления. Модифицированный слой, сформированный электродом Al-7Ca-1Mn, демонстрирует максимальную стойкость к окислению при температурах до 1000 °C среди всех образцов с электроискровыми слоями.

После 30 часов испытаний при 1000 °С на воздухе его удельное изменение массы на единицу площади составило 2,474 мг/см². Следовательно, электроискровая обработка

легкоплавкими структурооднородными электродами может быть рекомендована к практическому применению для защиты поверхности СЛС никелевых сплавов от окисления при проведении термообработок на воздухе.



Рисунок 5.13 – Карта распределения элементов поперечного шлифа образца Al-7Ca-1Mn после испытаний на жаростойкость при 1000 °C, 30 ч на воздухе

5.4 Выводы по разделу 5

Для повышения стойкости от окисления при температурах равных термической обработке никелевых сплавов проведена ЭИО заготовок из сплава ЭП741НП с использованием легкоплавких электродов Al-12Si, Al-7Ca-1Mn и Al-6Ca-0,6Si.

По результатам РФА показано, что ЭИО данными электродами в результате реакционного фазообразования приводит к формированию фаз интерметаллидов β - NiAl и γ' – Ni₃Al, а также переносу с электрода интерметаллида Al₄Ca.

Показано, что ЭИО легкоплавкими электродами привела к снижению коэффициента трения с 0,44 до 0,28. Наибольшей износостойкостью обладает образец после ЭИО электродом состава Al-7Ca-1Mn (8,29·10⁻⁵·мм³/Н/м), что в 4,4 раза ниже, чем у СЛС никелевого сплава (36,50·10⁻⁵·мм³/Н/м).

Окислительный отжиг модифицированных поверхностей СЛС никелевых изделий из ЭП741НП околоэвтектическии электродами Al-12Si, Al-7Ca-1Mn и Al-6Ca-0,6Si при 870 °C в течение 10 часов на воздухе способствовал формированию плотного и однородного барьерного слоя Al₂O₃ или CaAl₂O₄ и увеличению доли β – NiAl фазы, который препятствует окислению СЛС никелевого изделия, повышает его твердость и износостойкость. Сравнительный анализ образцов с оксидным слоем показал, что более высокой твердостью (8,9±1,5 ГПа) и износостойкостью (8,79·10⁻⁵·мм³/Н/м) обладает образец, сформированный электродом Al-7Ca-1Mn.

При испытании на жаростойкость модифицированный слой, полученный при обработке электродом 92Al-7% Ca-1вес.%Мn, продемонстрировал после 30 часов окисления при 1000 °C на воздухе наименьший привес массы и скорость окисления $(0,2\cdot10^{-4} \text{ Mr/(cm}^2\cdot\text{c}))$ в 16 раз ниже, чем у никелевого СЛС образца ЭП741НП $(3,2\cdot10^{-4} \text{ Mr/(cm}^2\cdot\text{c}))$. Регрессионный анализ кинетических кривых показал, что окисление данного образца с модифицированным слоем протекает по параболическому закону $(m/S = 0,5621\tau^{0.5})$, в то время как образец без ЭИО окисляется по линейному закону $(\Delta m/S = 1,2176\tau - 1,8144)$.

Установлено влияние химического состава кальцийсодержащих электродов на стойкость к высокотемпературному окислению модифицированных слоев. При электроискровой обработке СЛС никелевого изделия содержание Са в эвтектическом электроде должно быть не менее 7 вес. %. Достаточное содержание Са в структуре модифицированного слоя способствует образованию определенного количества СаО при окислении, достаточного для образования сплошного слоя из тетрагонального СаМоО₄.

Технология электроискровой обработки может являться промежуточной операцией, предназначенной для защиты от окисления заготовок при термической обработке, в частности старения на воздухе при 870 °C.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Выбраны эвтектические системы, перспективные для разработки составов легкоплавких электродов, в состав которых входят элементы, образующие интерметаллиды при взаимодействии с никелем и титаном. Методом закалки расплава за одну операцию получены легкоплавкие структурно-однородные электроды околоэвтектических составов трех систем сплавов Al-Si, Al-Ca-Si и Al-Ca-Mn. Показано, что применение закалки расплава позволяет получить легкоплавкие стержневые электроды для ЭИО с мелкозернистой микроструктурой и однородным распределением легирующих элементов. 2. Исследованы режимы получения И структура модифицированных слоев, сформированных при реакционном фазообразовании в процессе ЭИО изделий, выращенных СЛС и СЭЛС, из сплавов никеля и титана. Установлено, что при ЭИО проходит оплавление выступов и образуется расплав, состоящий из элементов электрода и подложки. Этот расплав растекается по поверхности и заполняет поры, типичные для СЛС и СЭЛС изделий, а при затвердевании образует интерметаллиды. Глубина заполнения пор достигает 34 мкм. Реакционная электроискровая обработка аддитивных поверхностей позволила уменьшить их шероховатость (Ra) в 2,5 раза для Ni и в 8 раз для Ti основы.

3. Установлены оптимальные значения энергии импульсов, необходимые для образования дисперсных износостойких фаз в поверхностном слое никелевых СЛС образцов из сплава ЭП741НП, которые составляют 1,6 мДж. При этих параметрах ЭИО проходит активное диффузионное перемешиванием компонентов подложки и электрода, в результате чего в поверхностном слое были синтезированы твердые износостойкие интерметаллидные фазы Ni₃Al, AlCo. Уменьшение энергии импульсов (до 1,6 мДж) способствовало формированию электроискровых слоев, свободных от трещин. Использование ЭИО при высокоэнергетических импульсных разрядов с малой длительностью (48 мДж) способствует безреакционному массопереносу ГЦК твердого раствора на основе АІ.

4. Трибологические испытания показали, что ЭИО титановых пластин ВТ6 легкоплавким доэвтектическим электродом 91А1-9вес.%Si позволяет увеличить износостойкость на один порядок (0,567·10⁻⁵·мм³/H/м). Методом РФА установлено, что модифицированный слой, сформированный при ЭИО, содержит интерметаллиды TixAly. Повышение износостойкости в 13 раз для Ti основы и твердости в ~1,3 раза связано с формированием в поверхностном слое алюминидов титана за счет взаимодействия химического активного расплава с легирующими элементами BT6.

5. При испытании на жаростойкость модифицированный слой, полученный при обработке электродом 92A1-7%Ca-1вес.%Mn, продемонстрировал после 30 часов окисления при

98

1000 °C на воздухе наименьший привес массы скорость окисления И (0,2·10⁻⁴ мг/(см²·с)) в 16 раз ниже, чем у исходного никелевого СЛС образца ЭП741НП (3,2·10⁻⁴ мг/(см²·с)). Регрессионный анализ кинетических кривых показал, что окисление данного образца с модифицированным слоем протекает по параболическому закону (m/S = 0,5621т^{0,5}), в то время как образец без ЭИО окисляется по линейному закону ($\Delta m/S = 1,2176\tau$ - 1,8144). Результаты комплексного структурного исследования окисленного слоя показали, что для модифицированного слоя, полученного электродом 92АІ-7%Са-1вес.%Мп, происходит формирование сплошного двухслойного покрытия (внутренний слой Al₂O₃ толщиной 23,4 мкм и внешний слой CaMoO₄ толщиной 3,6 мкм), который является эффективным диффузионным барьером.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. М. А. Зленко, А. А. Попович, И. Н. Мутылина Аддитивные технологии в машиностроении. Изд-во СПбГУ, 2013. 221 с.
- А. И. Логачева, Ж. А. Сентюрина, И. А. Логачев Аддитивные технологии производства ответственных изделий из металлов и сплавов (обзор) // Перспективные материалы. – № 4. – 2015. – С. 5-16.
- L.E. Murr et al. Characterization of titanium aluminide alloy components fabricated by additive manufacturing using electron beam melting // Acta Materialia. – V. 5. – 2010. – P. 1887-1894.
- J.-P. Kruth, M. C. Leu, T. Nakagawa Progress in Additive Manufacturing and Rapid Prototyping // CIRP Annals. – V. 47. – Issue 2. – 1998. – P. 525-540.
- I. Yadroitsev Selective laser melting: Direct manufacturing of 3D-objects by selective laser melting of metal powders // Lambert Academic Publishing AG & Co KG, 2009, 280 p.
- Yu. Yu. Kaplanskii, A. A. Zaitsev, E. A. Levashov, P. A. Loginov, Zh. A. Sentyurina NiAl based alloy produced by HIP and SLM of pre-alloyed spherical powders. Evolution of the structure and mechanical behavior at high temperatures // Mat. Sci. and Eng. A. V.717. 2018. P. 48-59.
- F. Calignano et al. Overview on Additive Manufacturing Technologies // Proceedings of the IEEE. – V. 105. – № 4. – 2017. – P. 593-612.
- G. D. Kostadinov, T. G. Penyashki, M. I. Petrzhik, A. E. Kudryashov, B.P. Elenov Additive metal processing technologies problems and ways of leveling the surface defects // Materials, Methods and Technologies. – V.14. –2020. – P. 89-105.
- N. Guo, M. C. Leu Additive manufacturing: technology, Applications and research needs // Front. Mech. Eng. – V. 8(3). – 2013.– P. 215–243.
- А. А. Попович, В. Ш. Суфияров, Е. В. Борисов, И. А. Полозов, Д. В. Масайло, А. В. Григорьев Анизотропия механических свойств изделий, изготовленных методом селективного лазерного плавления порошковых материалов // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. – № 3. – 2016. – С. 4–11.
- G. Pyka et al. Surface Roughness and Morphology Customization of Additive Manufactured Open Porous Ti6Al4V Structures // Materials (Basel). – V. 6. – 2013.– P. 4737-4757.
- S. Holland et al. Multiscale characterization of microstructures and mechanical properties of Inconel 718 fabricated by selective laser melting // Journal of Alloys and Compounds. – V. 784. – 2019. – P. 182-194.

- Ch. Qiu, Ch. Panwisawas, M. Ward et al. On the role of melt flow into the surface structure and porosity development during selective laser melting // Acta Mater. – V. 96. – 2015. – P. 72-79.
- 14. В. П. Расщупкин, М. С. Корытов Дефекты металла: учебное пособие Омск: Изд-во СибАДИ, 2006. 36 с.
- 15. P. Edwards, M. Ramulu Fatigue performance evaluation of selective laser melted Ti–6Al–4V
 // Materials Science and Engineering: A. V. 598. 2014. P. 327-337.
- S. Leuders et al. On the mechanical behaviour of titanium alloy TiAl6V4 manufactured by selective laser melting: Fatigue resistance and crack growth performance // International Journal of Fatigue. – V. 48. – 2013. – P. 300-307.
- L. N. Carter, Ch. Martin, Ph. J. Withers, M. M. Attallah The influence of the laser scan strategy on grain structure and cracking behaviour in SLM powder-bed fabricated nickel superalloy // J. Alloys Compd. –V. 615. – 2014. – P. 338-347.
- J-N. D. Ngnekou, Y. Nadot, G. Henaff, J. Nicolai, L. Ridosz Influence of defect size on the fatigue resistance of AlSi10Mg alloy elaborated by selective laser melting (SLM) // Procedia Structural Integrity. – V. 7. – 2017. – P. 75-83.
- Y. Yamashita, T. Murakami, R. Mihara, M. Okada, Y. Murakami Defect analysis and fatigue design basis for Ni-based superalloy 718 manufactured by selective laser melting // International Journal of Fatigue. – V.117. – 2018. – P. 485-495.
- M. Leary Surface roughness optimisation for selective laser melting (SLM): Accommodating relevant and irrelevant surfaces // Laser Additive Manufacturing Materials, Design, Technologies. – 2017. – P. 99-118.
- M. H. Nasab, D. Gastaldi, N. F. Lecis, M. Vedani On morphological surface features of the parts printed by selective laser melting (SLM) // Additive Manufacturing. – V. 24. – 2018. –P. 373-377.
- 22. J. Karlsson, A. Snis, H. Engqvist, J. Lausmaa Characterization and comparison of materials produced by Electron Beam Melting (EBM) of two different Ti–6Al–4V powder fractions // Journal of Materials Processing Technology. – V. 213. – Issue 12. –2013. – P. 2109-2118.
- M. Kamran, H. Neil Top surface and side roughness of Inconel 625 parts processed using selective laser melting // Rapid Prototyping Journal. –V. 15. – 2009. – P. 96-103.
- 24. M. Guo, D. Gu, L. Xi, L. Du, H. Zhang, J. Zhang Formation of scanning tracks during Selective Laser Melting (SLM) of pure tungsten powder: Morphology, geometric features and forming mechanisms // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – V. 79. – 2019. – P. 37-46.

- Dillon S.Watring et al. Mechanisms driving high-cycle fatigue life of as-built Inconel 718 processed by laser powder bed fusion // Materials Science and Engineering: A. V. 761. 2019. 137993.
- I. Yadroitsev, I. Smurov Surface Morphology in Selective Laser Melting of Metal Powders // Physics Procedia. – V. 12. – 2011. – P. 264-270.
- Q.B. Nguyen et al. The role of powder layer thickness on the quality of SLM printed parts // Archives of Civil and Mechanical Engineering. – V. 18. – 2018. – P. 948-955.
- 28. S. Pal et al. As-fabricated surface morphologies of Ti-6Al-4V samples fabricated by different laser processing parameters in selective laser melting // Additive Manufacturing. V. 33. 2020. P. 101147
- S. Jain, M. Corliss, B. Tai, W. N. Hung Electrochemical polishing of selective laser melted Inconel 718 // Procedia Manufacturing. – V. 34. – 2019. – P. 239-246.
- E. Brinksmeier, G. Levy, D. Meyer, A. B. Spierings Surface integrity of selective-lasermelted components // CIRP Annals. – V. 59. – Issue 1. – 2010. – P. 601-606.
- S. Bagehorn, J.Wehr, H.J.Maier APlication of mechanical surface finishing processes for roughness reduction and fatigue improvement of additively manufactured Ti-6Al-4V parts // International Journal of Fatigue. – V. 102. – 2017. – P. 135-142.
- 32. K. L. Tan, S. H. Yeo Surface modification of additive manufactured components by ultrasonic cavitation abrasive finishing // Wear. V. 378–379. 2017. P. 90-95.
- 33. Д. Л. Скуратов, А. В. Балякин, Е. И. Жученко, А. Н. Швецов Химическое полирование изделий из титанового сплава ВТ6, изготовленных методом селективного лазерного сплавления // Изв. Самарского научного центра РАН. – Т. 20. – № 4. – 2018. – С. 61-69.
- 34. E. Yasa, J-P. Kruth Microstructural investigation of Selective Laser Melting 316L stainless steel parts exposed to laser re-melting // Procedia Engineering. V. 19. 2011. P. 389-395.
- B. Zhang, L. Zhu, H. Liao, C. Coddet Improvement of surface properties of SLM parts by atmospheric plasma spraying coating // APlied Surface Science. – V. 263. – 2012. – P. 777-782.
- 36. A. Lamikiz, J. A. Sanchez, L. N. Lopez de Lacalle, J. L. Arana Laser polishing of parts built up by selective laser sintering International Journal of Machine Tools and Manufacture. V. -47. – Issues 12–13. –2007. – P. 2040-2050.
- F.Zhihao, L. Libin, C. Longfei, G. Yingchun Laser Polishing of Additive Manufactured Superalloy // Procedia CIRP. – V. 71. – 2018. – P. 150-154.
- P.D. Enrique, E. Marzbanrad, Y. Mahmoodkhani, Z. Jiao, E. Toyserkani, N.Y. Zhou Surface Modification of Binder-Jet Additive Manufactured Inconel 625 via Electrospark Deposition, Surf. Coat. Technol. – V. 362. – 2019. – P. 141-149.

- 39. Б. Р. Лазаренко, Н. И. Лазаренко Электроискровая обработка токопроводящих материалов // М.: Издательство АН СССР, 1959, 184 с.
- 40. Н. И. Лазаренко Электроискровое легирование металлических поверхностей.М.: Машиностроение, 1976. 47 с.
- E. A. Levashov, P. V. Vakaev, E. I. Zamulaeva, A. E.Kudryashov, V. V. Kurbatkina, D. V. Stansky, A. A Voevodin, A. Sanz Disperse-strengthening by nanoparticles advanced tribological coatings and electrode materials for their deposition // Surface and Coatings Technology. V. 201. 2007. pp .6176 6181.
- 42. A. E. Kudryashov, D. N. Lebedev, A. Yu. Potanin, E.A. Levashov Structure and properties of coatings produced by pulsed electrospark deposition on nickel alloy using Mo-Si-B electrodes // Surface and Coatings Technology. V. 335. 2018. P. 104-117.
- 43. Minghui Chen, Wenbo Li, MingliShen, Shenglong Zhu, Fuhui Wang Glass ceramic coatings on titanium alloys for high temperature oxidation protection: Oxidation kinetics and microstructure // Corrosion Science. V. 74. 2013. P. 178–186.
- 44. А. Д. Верхотуров, М. С. Ковальченко, И. А. Подчерняева Влияние структуры диборида титана на условия формирования покрытий при электроискровом легировании стали // Порошковая металлургия. – № 8. –1983. С. 35-39.
- 45. А. Д. Верхотуров Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании. В.: Дальнаука, 1995, 323 с.
- 46. M. Petrzhik, V. Molokanov, E. Levashov. On conditions of bulk and surface glass formation of metallic alloys. Journal of Alloys and Compounds // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 707. P. 68-72.
- 47. From bulk metallic glasses to amorphous metallic coatings / M. I. Petrzhik, P. V. Vakaev, T. A. Sviridova, E. A. Levashov, T. R. Chueva, V. V. Molokanov, Yu. K. Kovneristy // J. Metastable and Nanocrystalline Mat. 2005. V. 24-25. P. 101-104.
- Materials science and technological aspects of electrospark deposition of nanostructured WC-Co coatings onto titanium substrates / E. A. Levashov, E. I. Zamulaeva, A. E. Kudryashov, M. I. Petrzhik et al. / Plasm. Proc. and Polym. 2007. V. 4. P. 293-300.
- 49. А. Е. Гитлевич, В. В. Михайлов, Н. Я. Парканский, В. М. Ревуцкий Электроискровое легирование металлических поверхностей. Кишинев: Штиинца, 1985, 196 с.
- 50. И. И. Сафронов, П. А. Топала, А. С. Горбунов Электроэрозионые процессы на электродах и микроструктурно-фазовый состав легированного слоя. Кишинев: Tehnica info, 2009, 472 с.

- 51. Н. И. Лазаренко О механизме образования покрытий при электроискровом легировании металлических поверхностей. // Электронная обработка материалов. – № 1. – 1965.– с.49-53.
- 52. Л. С. Палатник, А. А. Левченко О характере электрической эрозии на монокристаллах // Кристаллография. № 5. 1958. С. 612-616.
- 53. Б.И. Ставицкий Электроискровая прецизионная обработка материалов. научные основы особо точных методов формообразования поверхностей // Электронная обработка материалов. 2002. № 1. С. 5-32.
- 54. Б. Н. Золотых О некоторых закономерностях электрической эрозии металлов // Автореферат канд. дисс., М.: НИИ МЭП, 1947, 20 с.
- 55. P. Wang, G. Pan, Y. Zhou, J. Qu and H. Shao Acceleratd Electrospark Deposition and the wear behavior of coatings // Journal of Materials Engineering and Performance. – 1997. – V. 6. – №. 6.– P. 780 - 784.
- 56. С. В. Николенко Электродные материалы для электроискрового легирования с минеральными и самофлюсующимися добавками / С.В. Николенко, Хосен Ри – Хабаровск: Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2015. – 305 с.
- 57. S. J. Algodi, J. W. Murray, M. W. Fay, A. T. Clare, P. D. Brown Electrical discharge coating of nanostructured TiC-Fe cermets on 304 stainless steel // Surface and Coatings Technology. -V. 307. – 2016. – P. 639-649.
- 58. А. Д. Верхотуров, В. И. Иванов, А. С. Дорохов, Л. А. Коневцов, С. А. Величко Влияние природы электродных материалов на эрозию и свойства легированного слоя. Критерии оценки эффективности электроискрового легирования // Вестник Мордовского университета. Т. 28. № 3. 2018. С. 302–320.
- 59. Ф. И. Пантелеенко, В. В. Саранцев, А. М. Столин, П. М. Бажин, Е. Л. Азаренко Создание композиционных покрытий на основе карбида титана электроискровым легированием // Электронная обработка материалов. – № 47. – 2011. – С. 106–115.
- 60. Н. К. Фотеев Технология электроэрозионной обработки М.: Машиностроение. 1980. 184 с. ил.
- P. Kruth, L. Stevens, L. Froyen, B. Lauwers Study of the White Layer of a Surface Machined by Die-Sinking Electro-Discharge Machining // CIRP Annals. – V. 44. – Issue 1. – 1995. – P. 169-172.
- 62. В. В. Михайлов, А. Е. Гитлевич, А. Д. Верхотуров, А. И. Михайлюк, А. В. Беляков, Л.А. Коневцов Электроискровое легирование титана и его сплавов, физико-технологические аспекты и возможность практического использования. Краткий обзор. Часть І. Особенности массопереноса, структурные и фазовые превращения в поверхностных

слоях, их износо- и жаростойкость // Электронная обработка материалов. – № 49. – 2013. – С 21 – 44.

- 63. A. B. Puri, B. Bhattacharyya Modeling and analysis of white layer depth in a wire-cut EDM process through response surface methodology // Int J Adv Manuf Technol. –V. 25. 2005. P. 301-307.
- 64. G. Cusanelli, A. Hessler-Wyser, F. Bobard, R. Demellayer, R. Perez, R. Flükiger Microstructure at submicron scale of the white layer produced by EDM technique // Journal of Materials Processing Technology. – V. 149. – 2004. – P. 289-295.
- 65. X. Wei, Z. Chen, J. Zhong, L. Wang, Zh. Hou, Y. Zhang, F. Tan Facile preparation of nanocrystalline Fe₂B coating by direct electro-spark deposition of coarse-grained Fe₂B electrode material // Journal of Alloys and Compounds. – V. 717. – 2017. – P. 31-40.
- 66. W.Kurz, C.Bezencon, M.Gaumann Columnar to equiaxed transition in solidification processing // Science and Technology of Advanced Materials. – V. 2. –Issue 1. – 2001. – P. 185-191.
- 67. K. Korkmaz Investigation and characterization of electrospark deposited chromium carbidebased coating on the steel // Surface and Coatings Technology. –V. 272. – 2015. – P.1-7.
- 68. Л. С. Палатник Фазовые превращения при электроискровой обработке металлов и опыт установления критерия наблюдаемых взаимодействий. ДАН СССР. 1953, 89(3), 455– 458.
- 69. О. С. Манакова, А. Е. Кудряшов, Е. А. Левашов О применении дисперсионнотвердеющих СВС-электродных материалов на основе карбида (Ti, Zr)С в технологии электроискрового легирования // Электронная обработка материалов. – № 51 – 2015. – С. 1–10.
- 70. E. I. Zamulaeva, E. A. Levashov, T. A. Sviridova, N. V. Shvyndina, M. I. Petrzhik Pulsed electrospark deposition of MAX phase Cr₂AlC based coatings on titanium alloy // Surface and Coatings Technology. – V. 235. – 2013. – P. 454-460.
- O. Sahin, A. V. Ribalko Electrospark Deposition: Mass Transfer Mass Transfer Advanced Aspects, 2011. – P. 481 – 504.
- 72. Э. П. Игнатенко, А. Д. Верхотуров, М. З. Маркман Формирование поверхностного слоя при электроискровом легировании легкоплавками металлами // Электронная обработка материалов. – № 3. –1979. – С. 18 - 20.
- 73. В.И. Иванов Увеличение толщины электроискровых покрытий. состояние вопроса: Часть 2. Методы увеличения толщины покрытий // Труды ГОСНИТИ. – № 113. – 2013. С. 450-456.

- 74. V.I. Ivanov On the management of nanostructuring of electric spark coatings // Lett. Mater.. No 10(4). 2020. P. 427-432.
- 75. H. Shafyei, M. Salehi, A. Bahrami Fabrication, microstructural characterization and mechanical properties evaluation of Ti/TiB/TiB₂ composite coatings deposited on Ti6Al4V alloy by electro-spark deposition method // Ceramics International. – V. 46. – Is. 10. – Part A. – 2020. – P. 15276-15284.
- 76. D. W. Heard, M. Brochu Development of a nanostructure microstructure in the Al–Ni system using the electrospark deposition process // J. Mater. Process.. – V. 210. – 2010. – P. 892–898.
- 77. H. Yu, H. X. Shi, Y. L. Wang, K. K. Zhang, W. Y. Wang, L. J. Han, Q. H. Pang NiCr Alloy Coating Deposited on the Surface of 35CrMo Steel by the Electrospark Process // Materials Science Forum. – V. 575-578. – 2008. – P. 827-832.
- Zh. Li, W. Gao, Y. He Protection of a Ti₃Al–Nb alloy by electro-spark deposition coating // Scripta Materialia. – V. 45. – 2001. – P. 1099-1105.
- 79. S. Frangini, A. Masci Intermetallic FeAl based coatings deposited by the electrospark technique: corrosion behavior in molten (Li+K) carbonate // Surf. Coat. Tech. – 2004. –V. 184. – P. 31–39.
- 80. E. I. Zamulaeva, A. N. Sheveyko, A. Y. Potanin, I. Y. Zhitnyak, N. A. Gloushankova, I. V. Sukhorukova, N. V. Shvindina, S. G. Ignatov, E. A. Levashov, D. V. Shtansky Comparative investigation of antibacterial yet biocompatible Ag-doped multicomponent coatings obtained by pulsed electrospark deposition (PED) and a combination of PED and ion implantation // Ceramics International. V. 44. 2018. P. 3765-3774.
- 81. S. A. Pyachin, S. V. Nikolenko, A. A. Burkov, N. A. Suy Electrospark Coatings Based on WC-Co Alloys with Aluminium Oxide and Carbon Additives // Materials Sciences and APlications. – V.4. – 2013. – P. 186-190.
- 82. E. I. Zamulaeva, E. A. Levashov, A. E. Kudryashov, P. V. Vakaev, M. I. Petrzhik Electrospark coatings deposited onto an Armco iron substrate with nano- and microstructured WC–Co electrodes: Deposition process, structure, and properties // Surf. Coat. Technol. – V. 202. – 2008. – P. 3715–3722.
- 83. A. E. Kudryashov, A. Yu. Potanin, D. N. Lebedev, I. V. Sukhorukova, D. V. Shtansky, E. A. Levashov Structure and properties of Cr-Al-Si-B coatings produced by pulsed electrospark deposition on a nickel alloy // Surf. Coat. Technol. – V. 285. – 2016. – P. 278-288.
- 84. J. W. Murray, S.J. Algodi, M.W. Fay, P.D. Brown, A.T. Clare Formation mechanism of electrical discharge TiC-Fe composite coatings // Journal of Materials Processing Technology.
 V. 243. 2017. P. 143-151.

- 85. Е. Г. Котикова Влияние дробеструйной обработки на микроструктуру стали // Металловедение и термическая обработка. Вып. 1. М.: Машгиз, 1954.
- 86. Ю. Н. Бабей О природе белых слоев, возникающих в процессе некоторых видов обработки // Физико-химическая механика материалов. – 1973. – № 4. – С. 33–38.
- 87. С. А. Пячин, А. А. Бурков, В. С. Комарова Формирование и исследование электроискровых покрытий на основе алюминидов титана // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – № 6. – 2013.– С. 16–24.
- 88. С. А. Пячин, А. А. Бурков Создание интерметаллидных покрытий электроискровым осаждением титана и алюминия на стальную подложку // Электронная обработка материалов. - Т. 51. – № 2. – 2015. – С. 16–23.
- 89. А. Д. Верхотуров, В. И. Иванов, Л. А. Коневцов О влиянии физико-химических свойств чистых металлов на их эрозию при электроискровом легировании // Труды ГОСНИТИ.
 2016. № 125. С. 202-215.
- 90. X. Wei, Z. Chen, J. Zhong, Y. Xiang Feasibility of preparing Mo₂FeB₂ -based cermet coating by electrospark deposition on high speed steel // Surf. Coat. Technol. – 2016. – V. 296. – P. 58– 64.
- 91. А. А. Бурков, С. А. Пячин, Н. М. Власова, И. А. Астапов, М. А. Кулик Улучшение антикоррозионных и триботехнических свойств сплава Ti6Al4V осаждением электроискровых Ti-Al-Si-C покрытий // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – Т. 20, № 3. – 2018.– С. 85–96.
- 92. J. Tang Mechanical and tribological properties of the TiC–TiB₂ composite coating deposited on 40Cr-steel by electro spark deposition // APlied Surface Science. – V. 365. – 2016. – P. 202-208.
- 93. S. Frangini, A. Masci, A. Di. Bartolomeo Cr₇C₃-based cermet coating deposited on stainless steel by electrospark process: structural characteristics and corrosion behavior // Surface and Coatings Technology. – V. 149. – Issues 2–3. – 2002. – P. 279-286.
- 94. А. Е. Кудряшов, Е. И. Замулаева, П. В. Вакаев, Е. А. Левашов, О. В. Малочкин, Т. А. Свиридова, С. Хосоми Особенности формирования алмазосодержащих покрытий в системе Ti-Al-алмаз методом термореакционного электроискрового упрочнения // Физика металлов и металловедение. – 2004. – № 1. – С. 1-10.
- 95. М. И. Петржик, А. Е. Кудряшов, М. А. Севостьянов, М. А. Смирнов Изучение трибологических и механических свойств электроискровых покрытий, полученных с использованием спеченных и СВС-электродов на основе карбида титана, содержащих гидроксиапатит // Нанотехнологии: наука и производство. – 2016. – № 4. – С. 61-77.

- 96. Е. И. Замулаева, Е. А. Левашов, Ю. С. Погожев, Т. А. Свиридова, М. И. Петржик, А. Е. Кудряшов Формирование защитных покрытий на стали X12MФ путем последовательной электроискровой обработки боридными и углеродсодержащими электродами // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2012. – № 3. – С. 60-67.
- 97. И. И. Беркович, Д. Г. Громаковский Трибология. Физические основы, механика и технические приложения. Сам.:СГТУ, 2000.
- 98. Е. В. Иванов Создание износостойких и антифрикционных материалов и покрытий для космического корабля «Буран» // Авиационные материалы и технологии. Спецвыпуск. 2013. С. 142-151.
- 99. Е. А. Левашов, А. Е. Кудряшов, Е. И. Замулаева, Ю. С. Погожев, В. Н. Санин, Д. Е. Андреев, В. И. Юхвид Особенности формирования, структура, состав и свойства электроискровых покрытий на никелевом сплаве ЖС6У при использовании сплава XTH-61 СВС-Ц // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – № 2. – 2009. – С. 33 – 38.
- 100. A. E. Kudryashov, Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev, M. I. Petrzhik, E. A. Levashov APlication of Zr-Si-B electrodes for electrospark alloying of Inconel 718 in vacuum, argon and air environment // CIS Iron and Steel Review. – V. 18. – 2019. – P. 46–51.
- 101. С. Н. Химухин, И. А. Астапов, М. А. Теслина, К. П. Безматерных Формирование жаростойких покрытий методом электроискрового легирования с использованием интерметаллидных сплавов Ni-Al // Технические науки - от теории к практике. – № 15 2012. – С. 91-98.
- 102. Х. Ри, И. А. Астапов, С. Н. Химухин, М. А. Теслина, К. П. Еремина Повышение качества электроискровых интерметаллидных покрытий // Ученые заметки ТОГУ. – Т.4. – № 4. – 2013. – С. 1025-1030.
- 103. A. V. Ribalko, O. Sahin, K. Korkmaz A modified electrospark alloying method for low surface roughness // Surface and Coatings Technology. V. 203. 2009. P. 3509–3515.
- 104. Н. Ю. Логинов, Ю. Н. Логинов Упрочнение инструмента методом электроискрового легирования // Извест. ТулГУ. Инструментальные и метрологические системы. 2004. Вып. 1-1. – С. 93–96.
- 105. Y-J. Xie, M. Wang Isothermal oxidation behavior of electrospark deposited MCrAlX-type coatings on a Ni-based superalloy // Journal of Alloys and Compounds. – V. 480. – 2009. – P. 454–461.
- 106.K. Korkmaz, A. V. Ribalko Effect of pulse shape and energy on the surface roughness and mass transfer in the electrospark coating process // Kovove Mater. – V.49. – 2011. – P. 265 – 270.
- 107.В. Б. Тарельник, О. П. Гапонова, Е. В. Коноплянченко, М. Я. Довжик Исследование закономерностей процессов формирования поверхностных слоёв при электроэрозионном легировании. Часть І // Металлофиз. и новейшие технол. – Т. 32. – № 12. – 2016. – С. 1611-1633.
- 108.А. Д. Верхотуров, С. В. Николенко Классификация. Разработка и создание электродных материалов для электроискрового легирования // Упрочняющие технологии и покрытия. – № 2. – 2010. – С. 13-22.
- 109.С.В. Николенко, А.Д. Верхотуров Новые электродные материалы для электроискрового легирования. Владивосток: Дальнаука, 2005, 219 с.
- 110. Г. В. Самсонов, А. Д. Верхотуров, Г. А. Бовкун, В. С. Сычев Электроискровое легирование металлических поверхностей. // Киев: Наукова думка, 1976, 219 с.
- 111.Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. В. Курбаткина, Ю. М. Максимов, В. И. Юхвид Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Учебное пособие. М.: МИСиС, 2011, 377 с.
- 112.А. Е. Кудряшов, Е. И. Замулаева, Е. А. Левашов, О. С. Манакова, М. И. Петржик Применение технологии электроискрового легирования и модифицированных СВСэлектродных материалов для повышения стойкости прокатных валков стана горячей прокатки. Часть 1. Особенности формирования покрытий на подложках из белого чугуна СПХН-60 // Электронная обработка материалов. – 2018. – 54. С. 43–55.
- 113.Е. А. Левашов, А. Е. Кудряшов, Ю. С. Погожев, П. В. Вакаев, Т. А. Свиридова, Е. И. Замулаева, С. Милонич, М. Тодорович Исследование влияния параметров импульсных разрядов на массоперенос, структуру, состав и свойства электроискровых покрытий на основе TiC-NiAl, модифицированных нанодисперсными компонентами // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – № 6. – 2004. – С. 39-46.
- 114.S. Khimukhin, K. Eremina, H. Ri Nickel Aluminides Coatings on Steel C1030 After Thermal Cycling // Materials Today: Proceedings. – 2019 – V. 11. – P. 240-246.
- 115.S. Mukanov et al., Evaluation of Wear Resistance of CoPer at Sliding against TiC Based Coatings under Load, Defect and Diffusion Forum – V. 385. – 2018. – P. 262-266.
- 116.A. A. Burkov, P. G. Chigrin Effect of tungsten, molybdenum, nickel and cobalt on the corrosion and wear performance of Fe-based metallic glass coatings // Surface & Coatings Technology. – 2018. – V. 351. – P. 68-77.

- 117.А. А. Бурков, Е. Р. Зайкова, М. И. Дворник Осаждение Ti-Ni-Zr-Mo-Al-C композиционных покрытий на сплав Ti6Al4V электроискровой обработкой в среде гранул // Электронная обработка материалов. № 53(6). 2017. С. 18-26.
- 118. А. А. Бурков, А. В. Зайцев Каталитическая активность покрытий из FeCrNiWMoCoCB металлических стекол на металлическом носителе в реакциях окисления в водной фазе // Катализ в промышленности. –18(6). – 2018. – С. 14-19.
- 119. A. A. Burkov, S. A. Pyachin Formation of WC–Co coating by a novel technique of electrospark granules deposition // Materials and Design. V. 80. 2015. P. 109–115.
- 120. А. А. Бурков, С. А. Пячин Особенности осаждения электроискровых WC-Co покрытий в среде гранул // Бюллетень научных сообщений. – № 21. – 2016. – С. 41-45
- 121. K. A. Kuptsov, A. N. Sheveyko, E. I. Zamulaeva, D. V. Shtansky Two-layer nanocomposite WC/a-C coatings produced by a combination of pulsed arc evaporation and electro-spark deposition in vacuum // Materials & Design. – V. 167 – 2019 – 107645.
- 122. T. M. Yue, J. W Liu Magnetic-aided electrospark deposition // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology volume. – V. 105 – 2019 – P. 1507–1517.
- 123. Е. А. Левашов, Е. И. Харламов, А. Е. Кудряшов, М. Охинаги, М. Коизуми, С. Хосоми Термореакционное электроискровое поверхностное упрочнение с использованием шихтовых электродов // Известия вузов. Цветная металлургия. – №2. – 1998. – С.39-47.
- 124. Е. А. Левашов, Е. И. Харламов, А. А. Коростелин Получение и применение шихтовых электродов для термореакционного электроискрового упрочнения // Известия вузов. Цветная металлургия. – №5. – С. 64–68.
- 125. Е. И. Замулаева, Е. А. Левашов, А. Е. Кудряшов, П. В. Вакаев, Т. А. Свиридова Получение жаростойких металлокерамических покрытий на основе силицида и нитрида титана методом термореакционного электроискрового упрочнения // Известия вузов. Цветная металлургия. – №3. – 2005. – С.63-71.
- 126. Е. А. Левашов, А. Е. Кудряшов, М. Г. Потапов Новые СВС материалы для электроискрового легирования с использованием ультрадисперсных порошков Известия вузов. Цветная металлургия. – №6. – 2000. – с. 67–73.
- 127. E. A. Levashov, A. G. Merzhanov, D. V. Shtansky Advanced Technologies, Materials and Coatings Developed in Scientific-Educational Center of SHS // Galvanotechnik. –№ 9. – 2009.
 – P. 2102-2114.
- 128. В. В. Молоканов, А. Н. Шалыгин, М. И. Петржик, Т. Н. Михайлова, К. С. Филиппов, В. И. Кашин, Т. А. Свиридова, Н. П. Дьяконова Влияние состояния расплава на стеклообразующую способность, структуру и свойства быстрозакаленных литых

стержней объемного аморфного сплава на основе железа // Перспективные материалы. – № 3. – 2003. – С. 10–17.

- 129. A. E. Kudryashov, E. A. Levashov, L. B. Aksenov, V. M. Petrov Use of electric spark alloying technology and promising nanostructured electrode materials for improving the life of punching equipment // Metallurgist. – V. 54. – №. 7–8. – 2010. – P. 514-522.
- 130. А. Д. Верхотуров, И. А. Подчерняев, Л. Ф. Прядко, Ф. Ф. Егоров Электродные материалы для электроискрового легирования – М.: Наука, 1988. – 200 с.
- 131. Влияние температуры закалки расплава на стеклообразование и кристаллизацию массивного металлического стекла Fe₆₁Co₇Zr₁₀Mo₅W₂B₁₅ / B. B. Молоканов, М. И. Петржик, К. С. Филиппов и др. // Материаловедение. № 1. 2002. С. 42–45.
- ГОСТ Р 52802-2007. Сплавы никелевые жаропрочные гранулируемые. Марки. Введ.
 2008-07-01. М.: Стандартинформ, 2008. 13 с.
- 133. ГОСТ 19807-91. Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки. Введ. 1992-07-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. – 6 с.
- 134. ГОСТ 1583-93 Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия. Введ. 1997– 01–01. – Минск: Межгос. Совет по стандартизации, метрологии и сертификации; М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 31 с.
- 135. М. И. Петржик, Е. А. Левашов Современные методы изучения функциональных поверхностей перспективных материалов в условиях механического контакта // Кристаллография. – Том 52. – № 6. – 2007. – С. 1002–1010.
- 136. Zh. A. Sentyurinaa, F. A. Baskov, P. A. Loginov, Yu. Yu. Kaplanskii, A. V. Mishukov, I. A. Logachev, M. Ya. Bychkova, E. A. Levashov, A. I. Logacheva The effect of hot isostatic pressing and heat treatment on the microstructure and properties of EP741NP nickel alloy manufactured by laser powder bed fusion // Additive Manufacturing. – V. 37. – 2021. – 101629.
- 137. ГОСТ 5639-82. Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна (с Изменением N 1). – М.: Издательство стандартов, 2003.
- 138. Т. Бурилова, И. Коробов, А. Юрна Альфа и омега. Краткий справочник. Таллин: Валгус, 1987 – 384 с.
- 139. A.A. Zaitsev, Z. A. Sentyurina, E. A. Levashov, Y. S. Pogozhev, V. N. Sanin,
 P. A. Loginov, M. I.Petrzhik Structure and properties of NiAl-Cr(Co,Hf) alloys prepared by centrifugal SHS casting. Part 1 Room temperature investigations // Mat. Sci. and Eng. A. V. 690. 2017. P. 463-472.
- 140. D. B. Miracle, R. Darolia NiAl and its Alloys // Intermetallic Compounds. V. 2. 1995. –
 P. 55-74.

- 141. С.В. Косицын, И. И. Косицына Фазовые и структурные превращения в сплавах на основе моноалюминида никеля // Успехи физики металлов. – Т.9. – № 2. – 2008. – С. 195–258.
- 142. G. Miranda et al. // Mechanics of Advanced Materials and Structures. V. 24. 2017. –
 P. 871-874.
- 143. MatWeb's Services Available to the Materials Community. URL: http://www.matweb.com (дата обращения 14.09.20).
- 144. K. Bobzin, E. Lugscheider, M. Maes, P. Immich, S. Bolz Grain size evaluation of pulsed TiAlN nanocomposite coatings for cutting tools // Thin Solid Films. – V. 515. – 2007. – P. 3681-3684.
- 145. D.W. Zhou, J.S.Liu, P.Peng, L.Chen, Y.J.Hu A first-principles study on the structural stability of Al₂Ca Al₄Ca and Mg₂Ca phases // Materials Letters. V. 62. 2008. P. 206-210.
- 146. F.S. Shirazi, M. Mehrali, A.A. Oshkour, H.S.C. Metselaar, N.A. Kadri, N.A. Abu Osman Mechanical and physical properties of calcium silicate/alumina composite for biomedical engineering applications // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – V. 30. – 2014. – P. 168-175.
- 147. Ресурсосберегающая технология глиноземистых цементов: монография / Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская, Е.А. Гапонова и др. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2020. – 236 с.
- 148.J. Peng, X. Fang, Z. Qu, J. Wang Isothermal oxidation behavior of NiAl and NiAl-(Cr,Mo) eutectic alloys // Corrosion Science. V. 151. 2019. P. 27-34.

Секрет производства (ноу-хау)

«Способ получения структурнооднородных легкоплавких стержневых электродов Al-Si

для электроискровой обработки»



ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Секрет производства (ноу-хау)

«Способ устранения дефектов и поверхностного упрочнения аддитивных изделий из

сплавов на основе никеля и титана»



ПРИЛОЖЕНИЕ В



ПРИЛОЖЕНИЕ Г



приложение д

ООО «НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МЕТАЛЛ»

119049, Москва, Ленинский проспект, д. 2А, ИНН 7706817171, КПП 770601001, ОГРН 5147746350000

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора ООО «НПО «МЕТАЛЛ» А.Е. Кудряшов THO OSESBERHOE 2021 г ОБЪЕДИНЕНИЕ "МЕТАЛЛ" АКТ об

опробовании способа устранения дефектов и поверхностного упрочнения изделий, полученных аддитивными технологиями

Настоящий акт составлен о том, что в период с 03.04.21 по 15.05.21 в условиях производственного участка ООО «НПО «МЕТАЛЛ» было проведено опробование разработанного способа устранения поверхностных дефектов и упрочнения изделий, полученных аддитивными технологиями, в процессе электроискровой обработки.

Электроискровую обработку проводили согласно «Технологической инструкции на процесс локальной электроискровой обработки легкоплавкими электродами изделий, полученных аддитивными технологиями» (ТИ 51-11301236-2021) на автоматизированном комплексе «Alier 303 Metal». В качестве электродов применяли структурнооднородные околоэвтектические стержневые электроды Al-Si с мелкозернистой структурой, полученные методом закалки расплава по «Технологической инструкции на изготовление легкоплавких электродов на основе алюминия для электроискровой обработки изделий» (ТИ 50-11301236-2021).

Были обработаны следующие детали, изготовленные по технологии селективного лазерного сплавления, на установке SLM 280HL (SLM Solution, Германия):

1. Деталь «Защитная накладка композитной лопатки турбинного двигателя». Материал - сплав 07Х18Н12М2;

2. Деталь «Роторная лопатка турбины высокого давления парового двигателя». Материал - сплав CompoNiAl-M5-3 (NiAl-12Cr-6Co-0,25Hf (ат. %)).

Сравнительные испытания аддитивных изделий до и после электроискровой обработки проводили, используя оптическую микроскопию (×100), оптическую профилометрию и измерения микротвердости.

Поверхностные дефекты на поверхности обработанных СЛС изделий не обнаружены. Результаты измерений шероховатости поверхности (WYKO NT1100, VEECO, США) и микротвердости (ПМТ-3, Россия) приведены в таблице.

Образец	Защитная накладка		Роторная лопатка	
	до ЭИО	после ЭИО	до ЭИО	после ЭИО
Шероховатость поверхности Ra. мкм	6,01±0,24	3,77±0,57	9,51±1,25	2,54±0,46
Микротвердость HV, ГПа	4,2±0,2	6,9±0,3	7,7±0,5	9,6±1,4

Таблица – Результаты испытаний образцов

Установлено, что электроискровая обработка деталей, изготовленных методом селективного лазерного сплавления, с применением легкоплавких структурнооднородных электродов Al-Si позволяет повысить твердость от 25 до 65 %, устранить поверхностные дефекты и понизить шероховатость поверхности в пределах 40...70 %.

Разработанный способ может быть рекомендован к практическому применению на участках СЛС для устранения внешних дефектов поверхности изделий.

Начальник сектора, к.т.н.

Инженер, к.т.н.

Hor

Ю.С. Погожев

Е.И. Замулаева