

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

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
Доктор технических наук  
Петржик М.И.

Москва — 2021

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

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 неизученным 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 дискретно-армированных 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 заключается 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, Ni<sub>3</sub>Al) и титаном (TiAl, TiAl<sub>3</sub>, Ti<sub>5</sub>Al<sub>11</sub>, Ti<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>).

2. Электроискровая обработка околоэвтектическим электродом 92%Al-7%Ca-1вес.%Mn никелевого сплава ЭП741НП меняет механизм окисления на воздухе при 1000 °С 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaMoO<sub>4</sub> 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 °С) 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 научно-исследовательского 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.

3. 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 (ноу-хау), 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.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность проблемы, сформулированы цели и основные задачи диссертационной работы. Изложены научная новизна и практическая значимость, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

**Первый раздел** посвящен аналитическому обзору литературы, в котором рассмотрены виды поверхностных дефектов изделий, полученных СЛС и СЭЛС, и основные способы их устранения. Показано, что одним из эффективных способов устранения дефектов поверхности изделий является применение технологии электроискровой обработки.

Изучены и рассмотрены основные аспекты классических моделей и теорий массопереноса при электроискровой обработке. Отмечено, что из-за малой длительности электроискровых импульсов достаточно трудно охарактеризовать физико-химические процессы, протекающие при ЭИО.

Анализ механизмов структурообразования при ЭИО показал, что в результате переноса материала анода и тепловых процессов поверхностный слой катода меняет свою структуру и фазовый состав. Модифицированные слои характеризуются гетерогенной

мелкозернистой структурой, состав и структура которых формируется при локально протекающих процессах и зависит от выбранных электродов, режимов обработки и окружающей среды. Получение поверхностей с необходимыми характеристиками возможно при подборе составов электродов и параметров обработки за счет создания условий для локального плавления и образования в поверхностном слое подложки совершенно новых фаз, которых не было в паре «электрод-подложка».

Показано, что при ЭИО за счет активного перемешивания и взаимодействия электродов происходит реакционное фазообразование. В отдельных публикациях продемонстрирована эффективность применения Al-содержащих электродов для образования интерметаллидных соединений в поверхностном слое сплавов. Однако систематически реакционное фазообразование не было изучено, поэтому необходимо изучить закономерности формирования новых упрочняющих фаз, стимулированных импульсными электроискровыми разрядами.

На основе аналитического обзора литературы сделан вывод, что улучшение качества поверхностей, полученных СЛС и СЭЛС, можно достигнуть в процессе реакционной электроискровой обработки при рациональном использовании трех быстро протекающих явлений: оплавлении выступов, заполнении пор легкоплавким околоэвтектическим расплавом, который образуется при быстром локальном плавлении электрода и подложки в условиях импульсного электроискрового разряда, и локальном синтезе износостойких интерметаллидов при затвердевании расплава на подложке.

**Во втором разделе** изложено описание оборудования, материалов и методик их исследования, используемых в диссертационной работе.

В качестве объектов исследования использовали образцы, выращенные СЛС из сплавов на основе никеля  $\text{CompNiAl-M5-3}$ , ЭП741НП, и приготовленные СЭЛС из титанового сплава ВТ6 без постобработки, в том числе термообработки. Химический состав объектов исследования представлен в таблице 1.

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



Таблица 1 - Химический состав исследуемых образцов

Сплав	Концентрация, ат. %								
	Ni	Co	Cr	W	Al	Mo	Nb	Ti	Ост.
ЭП741НП ГОСТ P52802 -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	Co	Hf	-	-	-	-
	41,40	40,50	12,00	5,90	0,20	-	-	-	-
BT6 ГОСТ 19807-91	Ti	Al	V	O	Si	Fe	Zr	-	-
	83,74	10,98	4,08	0,57	0,24	0,24	0,15	-	-

Изготовление легкоплавких электродов проводили методом вытягивания 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. Состав электродов представлен в таблице 2

Таблица 2 - Химический состав околоэвтектических электродов, вес. %

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

Контроль интервала плавления и затвердевания осуществляли с помощью дифференциально-термический анализа (ДТА) электродов на термоанализаторе SDT Q600 TA (Instruments, США) по схеме 20-800-20(°C). Изучение жидкотекучести околоэвтектических сплавов на основе Al проводили путем замера длины заполнения металлом U-образной изложницы, имеющей вертикальное расположение канала. Определение удельного электросопротивления стержневых электродов проводили с использованием источника тока «CPS-6011» (Gophert, Китай) и мультиметра «UNI-T UT-61E» (Uni Trend Group, Китай).

ЭИО объектов исследования проводили на автоматизированном комплексе «Alier Metal 303» и «Элитрон 22А» используя разные частотно-энергетические режимы, которые позволили установить минимальные значения энергии, достаточные для образования дисперсных износостойких фаз.

Кинетику массопереноса легкоплавких электродов на объекты исследования при ЭИО (удельную эрозию анода  $\Delta A_i$  и удельный привес катода  $\Delta K_i$ ) снимали

гравиметрическим методом в течение 10 мин на аналитических весах марки KERN 770 (KERN, Германия) с точностью  $10^{-5}$  г.

Контроль и оптимизацию режимов ЭИО осуществляли путем исследования структуры и фазового состава, шероховатости поверхности модифицированных слоев и результатов трибологических испытаний.

Исследование микроструктуры и состава образцов, а также толщины модифицированного слоя проводили методом растровой электронной микроскопии с использованием энергодисперсионного спектрометра (ЭДС) NORAN на микроскопе S-3400N (Hitachi, Япония). Фазовый состав объектов исследования до и после ЭИО проводили на автоматизированном дифрактометре D2 PHASER (Bruker AXS, Германия) с использованием немонахроматизированного  $\text{Cu K}\alpha$ -излучения ( $\lambda_{\text{K}\alpha} = 0,15418$  нм).

Исследование топографии поверхности образцов проводили на оптическом профилометре WYKO NT 1100 (VEECO, США) в соответствии с «Методикой выполнения измерений шероховатости и топографии поверхности на оптическом профилометре МВИ ШТПОП/08» (ФР.1.34.2010.08176). Изготовление поперечных шлифов проводили на автоматизированной шлифовально-полировальной машине RotoPol-21 (Struers, Дания). 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».

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». В качестве контртела использовали шарик диаметром 3 мм из стали марки 100Cr6 (ASTM 52100). Условия испытаний: длина дорожки 4 мм, прикладываемая нагрузка 2 Н, максимальная скорость 5 см/с, пробег 10000 циклов.

Испытания на жаростойкость проводили в муфельной электропечи марки SNOL 7,2/1200 (Литва) при длительных отжигах на воздухе при 870 °С в течение 10 часов и при 1000 °С в течение 30 часов, с учетом требований по ГОСТ 9.312-89 и ГОСТ 6130-71. Для определения закономерности окисления при 1000 °С в течение 30 часов 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.

Первая часть **третьего раздела** посвящена исследованию свойств легкоплавких электродов околоэвтектических составов, полученных методом закалки расплава. Микроструктура полученных электродов (рисунок 1) состоит из дендритов твердого раствора, в которых растворено около 1,5 % (ат.) Si. Они ориентированы вдоль направления

затвердевания расплава и окружены пластинчатой эвтектикой Al – Si. Сравнивая изображения структуры стандартного слитка АК9 и полученных электродов показано (рисунок 1), что закалка расплава измельчает размер дендритных ячеек от 30 до 8 мкм и увеличивает долю эвтектики.

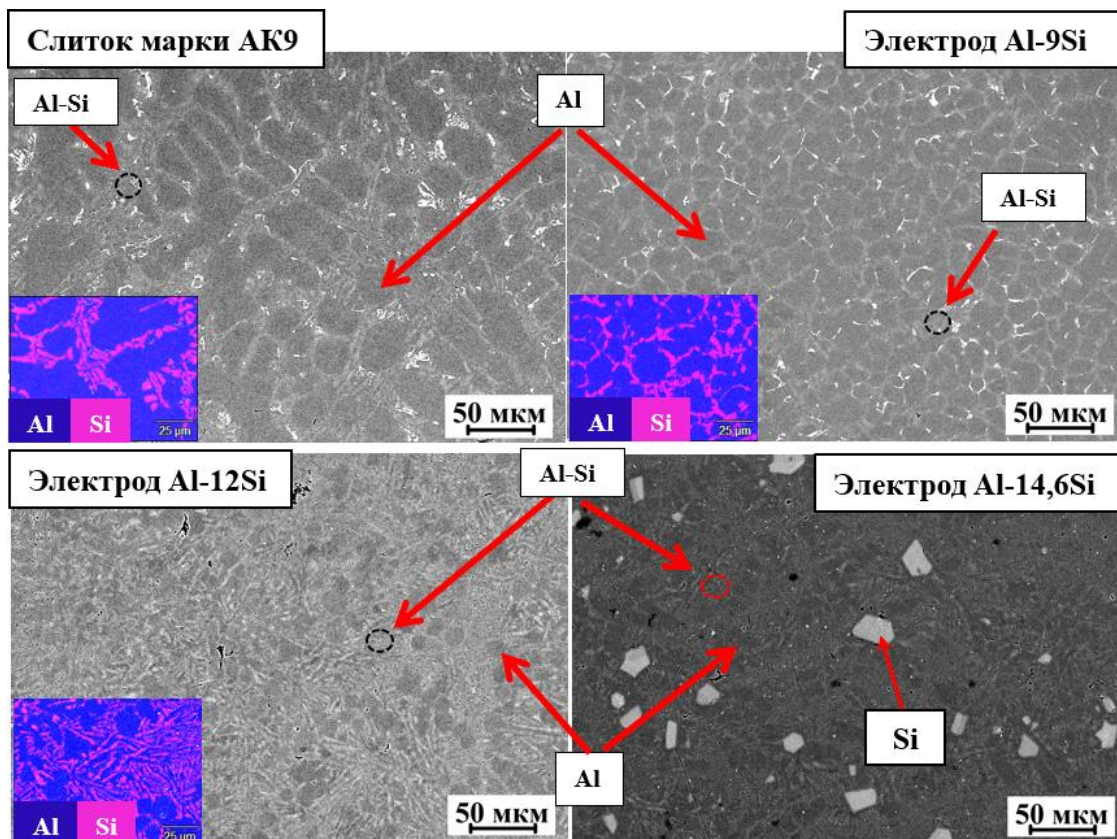


Рисунок 1 - Микроструктура электродов при различных концентрациях Si: (а) слиток АК9; (б) 9%; (в) 12%; (г) 14,6%

Методом ДТА показано (рисунок 2), что при кристаллизации как слитка АК9, так и полученного электрода 91Al-9вес.%Si на термограмме наблюдается двойной пик. Это означает, что кристаллизация проходит в две стадии (образование первичных кристаллов и эвтектики), что соответствует положению сплава на диаграмме состояния и выявленным структурным составляющим. Таким образом, закалка расплава понижает температуру плавления и кристаллизации по сравнению со стандартным слитком, так как уменьшается размер и доля первичных кристаллов.

На основании проведенных исследований разработан способ получения за одну технологическую операцию новых структурно-однородных легкоплавких с узким интервалом плавления (15-20 °С) стержневых электродов с мелкозернистой структурой для электроискровой обработки, который зарегистрирован в Депозитарии ноу-хау НИТУ

«МИСиС», а также технологическая инструкция ТИ № 50–11301236–2021 на изготовление легкоплавких электродов на основе алюминия для электроискровой обработки изделий.

Во второй части **третьего раздела** изучены особенности массопереноса легкоплавких электродов на образцы из СЛС никелевого сплава ЭП741НП и СЭЛС титанового сплава ВТ6. Экспериментально установлено, что при ЭИО никелевых и титановых образцов во всех случаях наибольший темп прироста массы катода на площади  $1 \text{ см}^2$ , связанный с реакционным фазообразованием, наблюдается в течение первых 3...5 минут. Применение эвтектического электрода позволило получить более высокий коэффициент переноса до 94,0%. При ЭИО до- и эвтектическими электродами наблюдается наибольший привес массы подложки. Электрод 85,4%Al-14,6 вес.%Si, обладающий максимальным значением удельного сопротивления, показал минимальный привес катода и низкий коэффициент переноса. Вероятная причина этого связана с наличием первичных кристаллов Si, которые увеличивают удельное сопротивление электрода до  $61,0 \cdot 10^{-5} \text{ Ом см}$ . Поэтому в дальнейших исследованиях изучены модифицированные слои, полученные электродами до- и эвтектического состава.

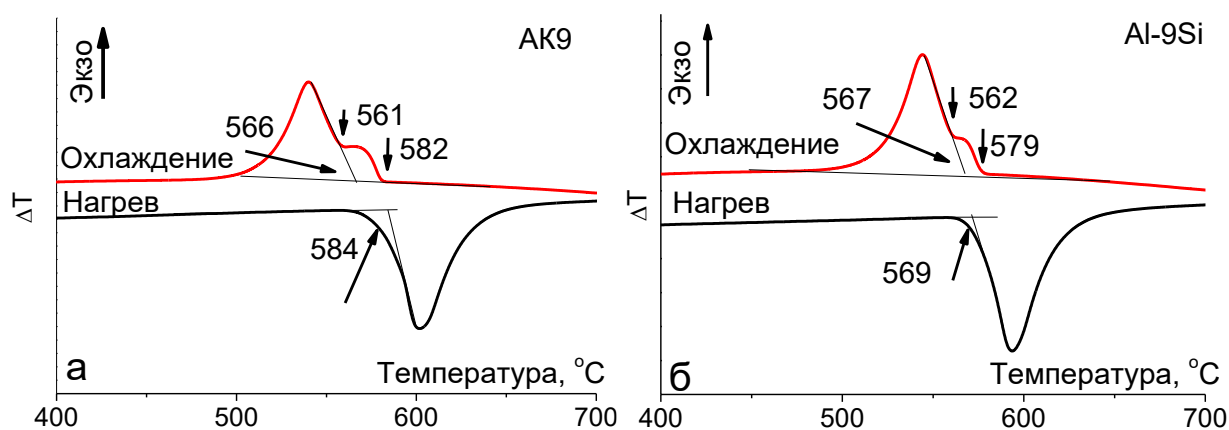


Рисунок 2 - Термическое поведение (а) стандартного слитка АК9; (б) стержневого электрода Al-9%Si, закаленного из расплава

**В четвертом разделе** представлены результаты изучения влияния реакционной ЭИО изделий на основе Ni и Ti, полученных СЛС и СЭЛС, на повышение качества поверхности. В данной работе под качеством поверхности изделия принимали совокупные характеристики, влияющие на эксплуатационные свойства изделий: шероховатость поверхности, износостойкость, твердость. В качестве объектов исследования выбраны образцы с повышенной шероховатостью поверхности из СЛС сплавов на основе никеля CompoNiAl-M5-3 ( $R_a=8,37 \text{ мкм}$ ), ЭП741НП ( $R_a=14,49 \text{ мкм}$ ) и СЭЛС титанового сплава ВТ6 ( $R_a=36,30 \text{ мкм}$ ). На поверхности образцов обнаружены нерасплавленные сферические

частицы исходного порошка размером 12...34 мкм и 64...90 мкм (рисунок 3 а), что является дефектом, типичным для СЛС и СЭЛС технологии.

Оптимизацию режимов ЭИО проводили экспериментальным путем. В качестве варьируемых параметров использовали следующие параметры: полярность электродов (прямая (ПП) «электрод – анод»; обратная (ОП) «электрод – катод») для обработки СЛС образцов CompoNiAl-M5-3, частота и длительность для обработки СЭЛС образцов ВТ6 и энергия импульсов для обработки СЛС образца ЭП741НП.

На основе комплексного структурного исследования и изучения топографии поверхности выявлено, что благодаря выглаживанию/оплавлению выступов (в виде сферических частиц) и заполнению открытых пор (рисунок 3 б-в) при растекании капель расплава уменьшается шероховатость поверхности независимо от материала образцов и исходного параметра Ra в 2,5 раза для Ni и в 8 раз для Ti основы. Установлено, что минимальная шероховатость поверхности наблюдается при меньшей энергии импульсов. В результате ЭИО легкоплавкими электродами формируется композитный слой толщиной 10...14 мкм, образовавшийся за счет перемешивания элементов подложки и электрода.

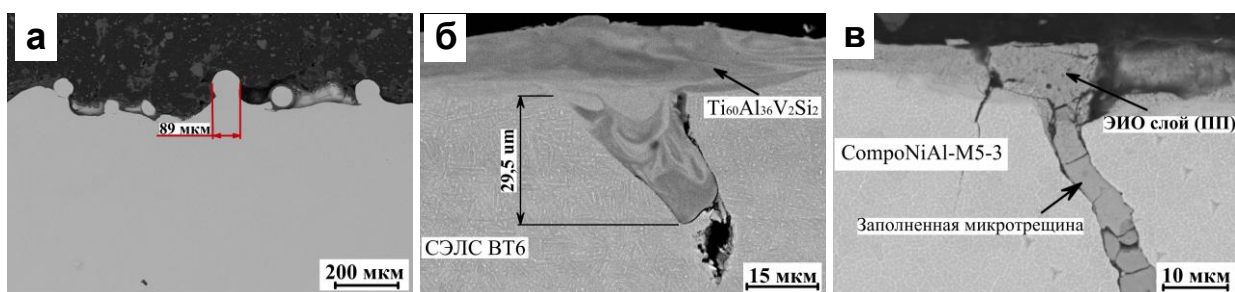


Рисунок 3 – Поперечные шлифы (а) СЭЛС образца; (б, в) образцов с заполненным расплавом дефектом при ЭИО

Установлены оптимальные режимы ЭИО ( $E=1,6$  мДж для СЛС никелевого образца ЭП741НП;  $f=3200$  Гц, 5 мин для СЭЛС титанового сплава ВТ6), обеспечивающие формированию модифицированных слоев, свободных от трещин (рисунок 4 б). Это связано с активным перемешиванием компонентов подложки и электрода, в результате чего в поверхностном слое были синтезированы интерметаллидные фазы.

Условия реакционного фазообразования при электроискровой обработке никелевых и титановых образцов изучены методом РФА (таблица 3). Установлено, что при ЭИО образцов из СЛС никелевых сплавов CompoNiAl-M5-3, ЭП741НП и СЭЛС титанового сплава ВТ6 легкоплавкими околоэвтектическими электродами Al-Si образуется химически активный жидкотекучий расплав, который в результате реакционного фазообразования

образует износостойкие алюминиды при взаимодействии с никелем (NiAl, Ni<sub>3</sub>Al) и титаном (TiAl, TiAl<sub>3</sub>, Ti<sub>5</sub>Al<sub>11</sub>, Ti<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>), что приводит к поверхностному упрочнению.

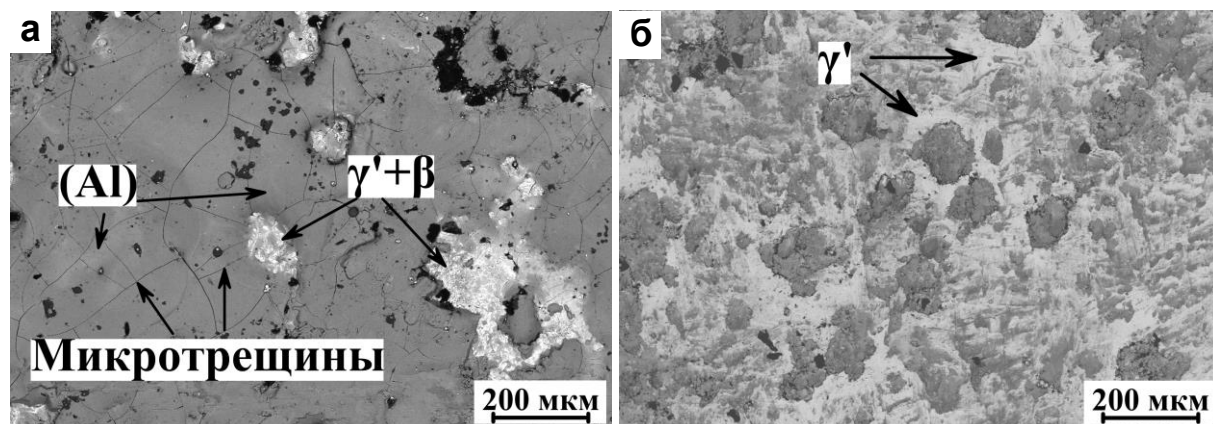


Рисунок 4 - Морфология поверхности никелевого сплава после ЭИО легкоплавким электродом состава 88%Al-12%Si: (а) E=48 мДж; (б) E=1,6 мДж

Таблица 3 – Фазовый состав образцов до и после ЭИО на отработанных режимах

Образец	Фаза	Вес, %	Периоды, нм		
			(a)	(b)	(c)
СЛС CompoNiAl-M5-3	NiAl	97,2	0,2884	-	-
	(Cr)	2,8	3,6020	-	-
СЛС CompoNiAl-M5-3 + ЭИО	NiAl	100,0	0,2879	-	-
СЛС ЭП741НП	Ni <sub>3</sub> Al	45,9	0,3588	-	-
	(Ni)	54,1	0,3609	-	-
СЛС ЭП741НП + ЭИО	Ni <sub>3</sub> Al	85,0	0,3589	-	-
	AlCo	15,0	0,2862	-	-
СЭЛС ВТ6	α-Ti	63,6	0,2913	-	0,4655
	β-Ti	36,4	0,3152	-	-
СЭЛС ВТ6 + ЭИО	Ti <sub>5</sub> Al <sub>11</sub>	31,7	0,3912	-	1,6489
	TiAl <sub>3</sub>	31,1	0,3837	-	0,8561
	Ti <sub>3</sub> Al <sub>5</sub>	31,0	0,3992	0,3930	0,3975
	Ti	6,2	0,2851	-	0,4597

По результатам измерительного индентирования установлено, что при ЭИО легкоплавким электродом 91%Al-9 вес.%Si образца из СЛС сплава CompoNiAl-M5-3 образуется более твердый модифицированный слой, твердость которого  $10,9 \pm 0,5$  ГПа. Значение твердости исходного СЛС сплава составило  $6,2 \pm 0,2$  ГПа, а твердость залеченной трещины  $5,3 \pm 0,3$  ГПа.

Показано, что значения твердости модифицированного слоя  $5,7 \pm 0,9$  ГПа (рисунок 5), полученного при ЭИО электродом 91%Al-9 вес.%Si, и заполненной поры расплавом  $5,6 \pm 0,7$  ГПа выше, чем у исходного СЭЛС образца ВТ6  $4,2 \pm 0,1$  ГПа.

Поскольку модифицированный слой обладает слоистым строением значения твердости и модуля упругости отличаются в зависимости от точки индентирования. Трибологические испытания показали, что ЭИО на отработанном режиме позволяет увеличить износостойкость СЭЛС образца ВТ6 в 13 раз (от  $7,26 \cdot 10^{-6}$  до  $0,56 \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Н/м). Увеличение износостойкости связано с уменьшением размера кристаллитов модифицированного слоя до 34,36 нм и образованием фаз интерметаллидов из алюминидов титана (таблица 3).

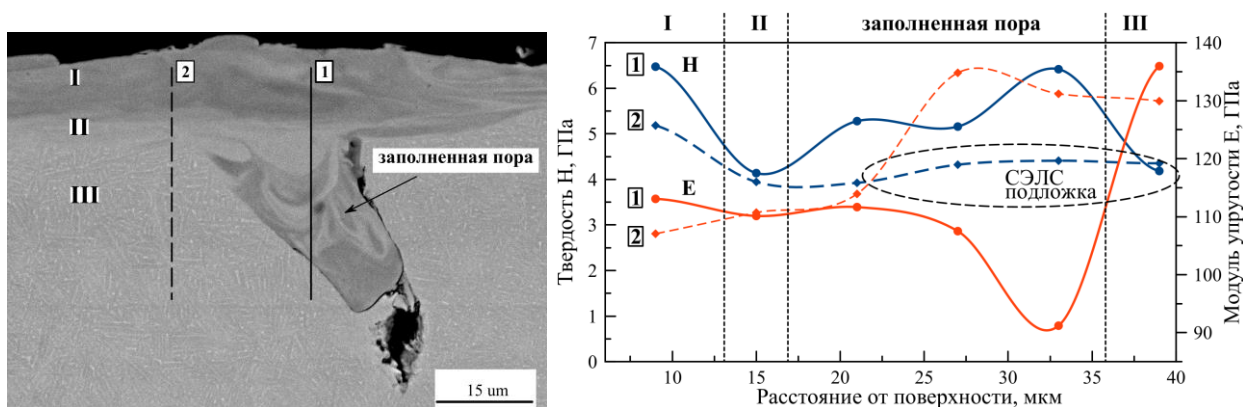


Рисунок 5 – (а) Схема расположения отпечатков вдоль линии I и II при измерительном индентировании; (б) зависимость механических свойств от расстояния ( $f=3200$  Гц, 5 мин)

Установлено влияние режима ЭИО на износостойкость СЛС никелевого сплава ЭП741НП. Сравнительный анализ трибологических свойств показал, что уменьшение энергии импульсов до 1,6 мДж сопровождается увеличением износостойкости модифицированного слоя в 2,3 раза по сравнению с исходным образцом и в 1,7 раз с модифицированным слоем, сформированным при 48 мДж, что коррелирует с образованием интерметаллидов (таблица 3) AlCo и Ni<sub>3</sub>Al.

**Пятый раздел** посвящен исследованию влияния состава электродов на жаростойкость электроискровых поверхностей. Для повышения стойкости к окислению при температурах 870 °С и 1000 °С никелевых образцов из СЛС сплавов ЭП741НП проведена ЭИО на отработанных режимах ( $E=1,6$  мДж) с использованием легкоплавких электродов 88%Al-12 вес.%Si, 92%Al-7%Ca-1 вес.%Mn и 93,4%Al-6%Ca-0,6 вес.%Si.

Показано, что при окислительном отжиге (870 °С, 10 ч) образцов с модифицированными поверхностями формируется плотный и однородный барьерный слой из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рисунок 6 а) или CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (рисунок 6 б), препятствующий окислению СЛС основы. Строение электроискровых поверхностей, полученных при ЭИО электродами системы Al-Ca-Me, после окисления можно разделить на 3 характерные зоны (рисунок 6 б). На поверхности располагается оксидная барьерная корка из CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, под которой расположен электроискровой слой, состоящий преимущественно из NiAl фазы с

включениями Cr, Co. Между электроискровым слоем и СЛС основой в результате окислительного отжига образовалась диффузионная зона толщиной около 5 мкм со структурой типа мартенсит. Анализ фазового состава электроискровых слоев, полученных электродами на основе Al-Ca-Mn, свидетельствует, что в процессе окисления при 870 °С формируется сложный оксид алюмината кальция  $CaAl_2O_4$  (28,7 вес.%) и увеличивается доля NiAl – фазы: с 35,8 вес.% до 44,4 для 93,4% Al-6% Ca-0,6 вес.% Si; с 23,4 вес.% до 47,6 вес.% для электрода 92% Al-7% Ca-1 вес.% Mn.

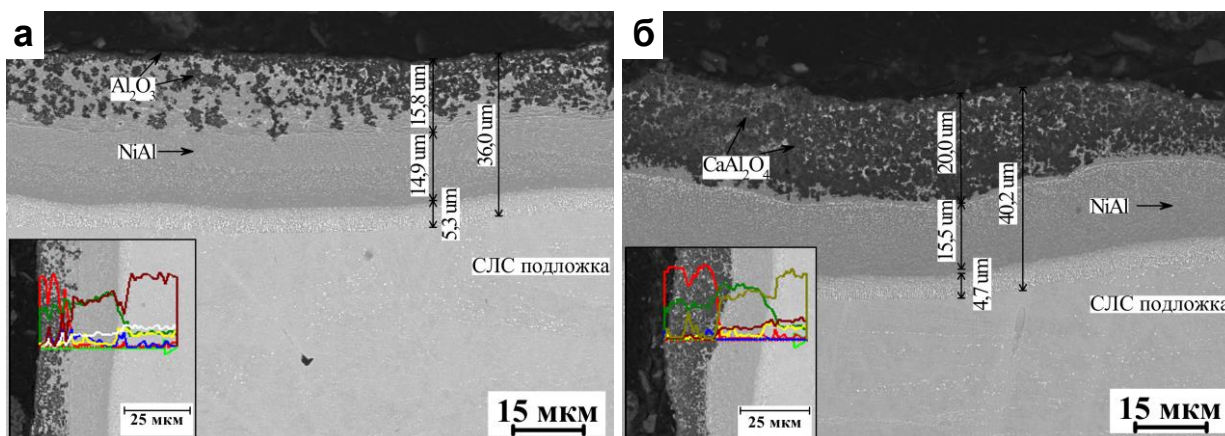


Рисунок 6 - Микроструктура модифицированного слоя после окислительного отжига при 870 °С, 10 ч, полученного электродом: а) 88% Al-12 вес.% Si; б) 92% Al-7% Ca-1 вес.% Mn,

По результатам исследования механических (твердость и модуль упругости) и трибологических свойств образцов после окислительного отжига (870 °С, 10 ч) установлено, что образование оксидного слоя  $CaAl_2O_4$  позволяет повысить твердость в 2,4 раза (рисунок 7), а износостойкость в 1,6 раза по сравнению с оксидным слоем, состоящего из  $Cr_2O_3$  и NiO, образовавшегося при окислении образца без ЭИО.

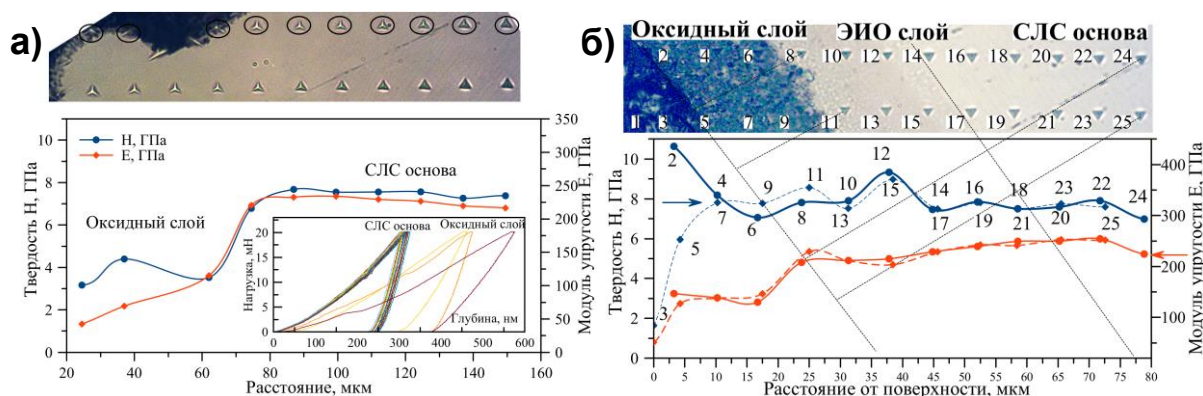


Рисунок 7 – Зависимость механических свойств от расстояния от поверхности образцов после окислительного отжига: а) СЛС образец; б) после ЭИО 92% Al-7% Ca-1 вес.% Mn



При испытании на жаростойкость после 30 часов окисления при 1000 °С на воздухе модифицированный слой, полученный при обработке электродом 92Al-7%Ca-1вес.%Mn, продемонстрировал наилучшую стойкость к окислению. Окисление данного образца (рисунок 8, таблица 4) протекает согласно параболическому закону  $m/S = 0,5621\tau^{0,5}$ , в то время как образец без ЭИО окисляется по линейному закону  $\Delta m/S = 1,2176\tau - 1,8144$ . Скорость окисления после 30 часов образца с модифицированным слоем, полученного электродом 92Al-7%Ca-1вес.%Mn, составляет  $(0,2 \cdot 10^{-4} \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}))$ , что в 16 раз ниже, чем у никелевого СЛС образца ЭП741НП ( $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ ).

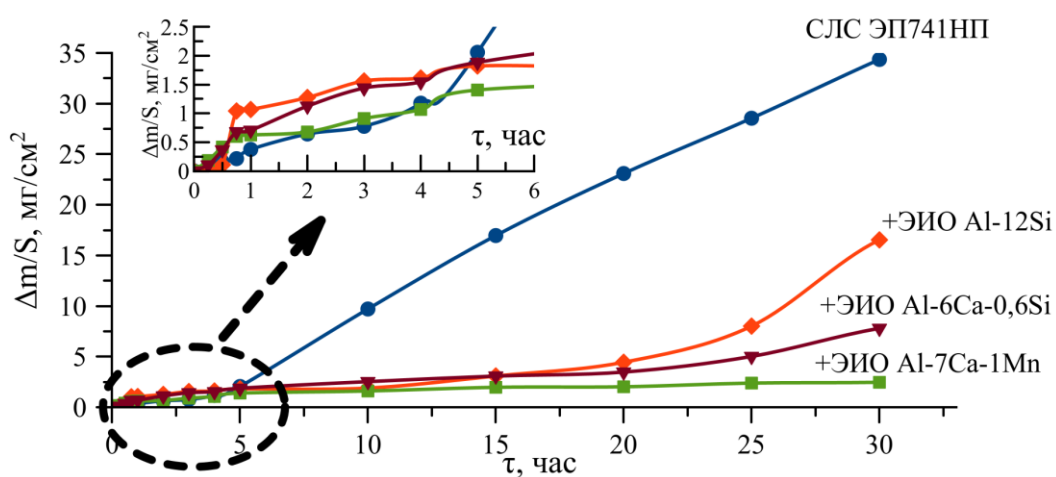


Рисунок 8 – Кинетические кривые окисления образцов до и после ЭИО при 1000 °С, 30 ч

Таблица 4 - Параметры уравнения регрессии кинетических кривых окисления образцов при температуре 1000 °С

Образец	Временной интервал, ч	Уравнение регрессии	Доверительный коэффициент аппроксимации
ЭП741НП	$0 < \tau < 5$	$\Delta m/S = 0,278 \tau$	0,9814
	$5 \leq \tau \leq 30$	$\Delta m/S = 1,2176\tau - 1,8144$	0,9970
+ ЭИО Al-12Si	$0 < \tau < 20$	$\Delta m/S = 0,9112\tau^{0,5}$	0,9461
	$20 \leq \tau \leq 30$	$\Delta m/S = 1,2084\tau - 20,539$	0,9471
+ ЭИО Al-6Ca-0,6Si	$0 < \tau < 20$	$\Delta m/S = 0,9385\tau^{0,5}$	0,9763
	$20 \leq \tau \leq 30$	$\Delta m/S = 0,4321\tau - 5,3642$	0,9737
+ ЭИО Al-7Ca-1Mn	$0 < \tau \leq 30$	$\Delta m/S = 0,5621\tau^{0,5}$	0,9805

Установлено влияние химического состава кальцийсодержащих электродов на стойкость к окислению модифицированных слоев. В случае образца с модифицированным слоем, полученного электродом 93,4%Al-6%Ca-0,6 вес.%Si, после испытания на жаростойкость обнаружены только локальные участки роста зерен  $\text{CaMoO}_4$  (рисунок 9 а). В то время как в процессе окисления при 1000 °С образца с модифицированным слоем,

сформированным электродом 92Al-7%Ca-1вес.%Mn образовался сплошной слой, состоящий из тетрагонального  $\text{CaMoO}_4$  (рисунок 9 б). По мере удаления от поверхности структура данного образца (рисунок 9 в-г) состоит из тетрагональных зерен  $\text{CaMoO}_4$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Далее под оксидным слоем располагается бескислородная зона, богатая Ni и обедненная Al, что связано с взаимной диффузией кислорода и алюминия.

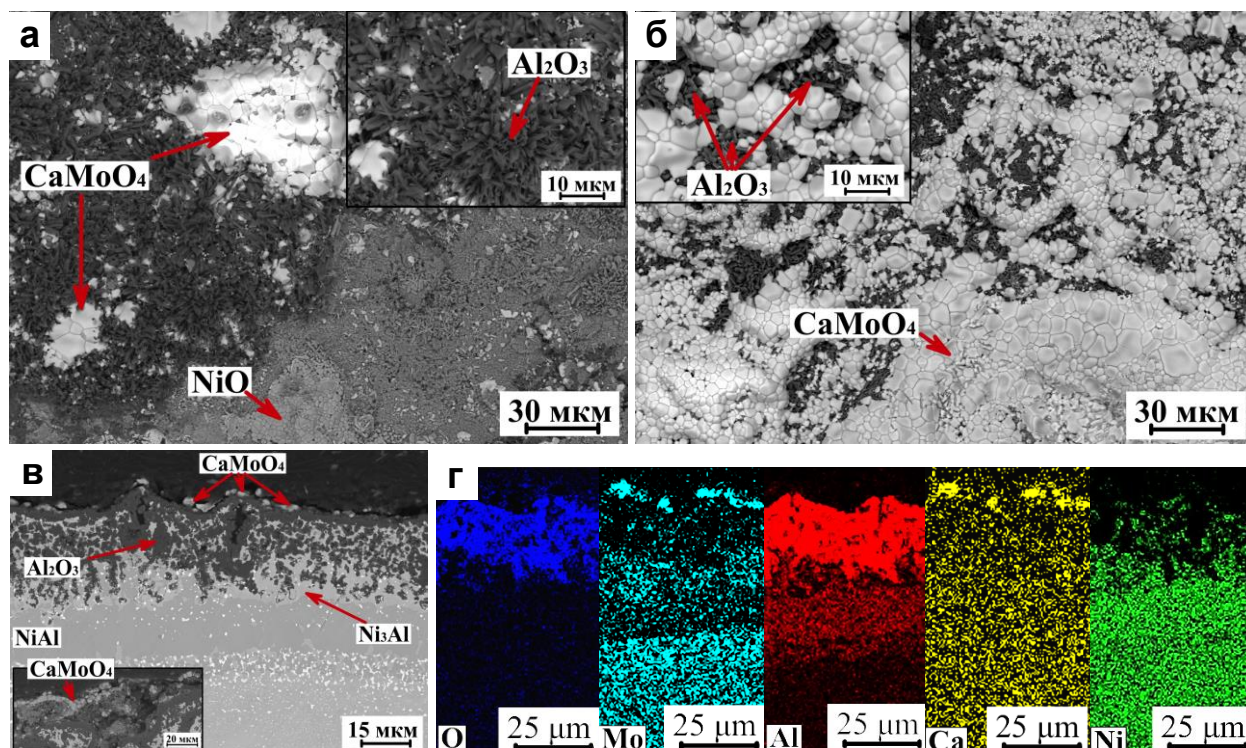


Рисунок 9 – Структура образцов после ЭИО указанными электродами и испытаний на жаростойкость при 1000 °С, 30 ч: (а) поверхность: 93,4%Al-6%Ca-0,6 %Si; (б) поверхность 92Al-7%Ca-1%Mn и его (в) поперечное сечение, (г) карта распределения элементов

### Основные выводы и результаты работы

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 Ni<sub>3</sub>Al, AlCo. Уменьшение энергии импульсов (до 1,6 мДж) способствовало формированию электроискровых слоев, свободных от трещин. Использование при ЭИО высокоэнергетических импульсных разрядов с малой длительностью (48 мДж) способствует безреакционному массопереносу ГЦК твердого раствора на основе Al.

4. Трибологические испытания показали, что ЭИО титановых пластин ВТ6 легкоплавким доэвтектическим электродом 91Al-9вес.%Si позволяет увеличить износостойкость на один порядок ( $0,567 \cdot 10^{-5} \cdot \text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$ ). Методом РФА установлено, что модифицированный слой, сформированный при ЭИО, содержит интерметаллиды TiхAlу. 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 ВТ6.

5. При испытании на жаростойкость модифицированный слой, полученный при обработке электродом 92Al-7%Ca-1вес.%Mn, продемонстрировал после 30 часов окисления при 1000 °С на воздухе наименьший привес массы и скорость окисления ( $0,2 \cdot 10^{-4} \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ ) в 16 раз ниже, чем у исходного никелевого СЛС образца ЭП741НП ( $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ ). 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 ( $\Delta m/S = 1,2176\tau - 1,8144$ ). Результаты комплексного структурного исследования окисленного слоя показали, что для модифицированного слоя, полученного электродом 92Al-7%Ca-1вес.%Mn, происходит формирование сплошного двухслойного покрытия (внутренний слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 23,4 мкм и внешний слой CaMoO<sub>4</sub> толщиной 3,6 мкм), который является эффективным диффузионным барьером.

## Публикации автора по теме диссертации

### Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и входящие в базы данных Web of Science и Scopus:

1. **С.К. Муканов**, А. Е. Кудряшов, Е. А. Наумова, М. И. Петржик Реакционное фазообразование при электроискровой обработке сплава ЭП741НП легкоплавким Al – Si-электродом // Цветные металлы. – 2020. – № 8. – с. 82-90. Doi: 10.17580/tsm.2020.08.11

2. **С.К. Муканов**, А. Е. Кудряшов, М. И. Петржик Модифицирование поверхности титанового сплава ВТ6, полученного аддитивными технологиями, путем реакционной электроискровой обработки // Физика и химия обработки материалов. – 2021. - №3. – 30-39. Doi: 10.30791/0015-3214-2021-3-30-39

3. **S.K. Mukanov**, M. Y. Bychkova, A. E. Kudryashov, M. I. Petrzhik Evaluation of Wear Resistance of Copper at Sliding against TiC Based Coatings under Load // Defect and Diffusion Forum. – 2018. – Vol. 385. – pp. 262-266. Doi: 10.4028/www.scientific.net/DDF.385.262

4. P.A. Loginov, UA. Zhassay, M.Ya. Bychkova, M.I. Petrzhik, **S.K. Mukanov**, D.A. Sidorenko, A.S. Orekhov, S.I. Rupasov, E.A. Levashov Chromium-doped Fe-Co-Ni binders for diamond cutting tools: The features of the structure, mechanical properties, and adhesion to diamond // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2020. – V. 92.– 105289 Doi: 10.1016/j.ijrmhm.2020.105289

### Результаты интеллектуальной деятельности:

5. М.И. Петржик, Е.А. Наумова, **С.К. Муканов** Способ получения структурнооднородных легкоплавких стержневых электродов Al-Si для электроискровой обработки. Свидетельство о регистрации секрета производства (ноу-хау) № 8-732-2021 ОИС от «31» мая 2021 г. Депозитарий ноу-хау НИТУ «МИСиС».

6. М.И. Петржик, А.Е. Кудряшов, **С.К. Муканов** Способ устранения дефектов и поверхностного упрочнения аддитивных изделий из сплавов на основе никеля и титана. Свидетельство о регистрации секрета производства (ноу-хау) № 9-732-2021 ОИС от «31» мая 2021 г. Депозитарий ноу-хау НИТУ «МИСиС».

### Публикации в материалах научно-технических конференций:

7. **S. K. Mukanov**, M. Y. Bychkova, A. E. Kudryashov, M. I. Petrzhik Evaluation of wear resistance of copper at sliding under load against TiC based coatings // 13th International Conference on Superplasticity in Advanced Materials. ICSAM 2018: Abstracts. August 19-22, 2018. St. Petersburg, Russia / Editors by R. Kaibyshev, M. Tikhonova, A. Dolzhenko. - Belgorod, Russia, Belgorod State National Research University, «Belgorod» Publishing House, 2018. – 122 p.

8. **С. К. Муканов**, М. И. Петржик Исследование трибологических свойств износостойких покрытий на основе карбида титана при контактном взаимодействии с медью // конференция «Трибология – машиностроению»: Труды XII Международной научно-технической конференции, посвященной 80-летию ИМАШ РАН – М. – Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2018. – 662 с.

9. **С. К. Муканов**, М. И. Петржик Трибологическое поведение электроискровых покрытий, содержащих карбид титана, с медным контртелом // Научные труды 4-ой Международной научно-технической конференции, посвященной 80-летию ИМАШ РАН, «Живучесть и конструкционное материаловедение» (ЖивКоМ–2018). – М.: Ижевск: Институт компьютерных исследований. – 2018. – 300 с.

10. **S. K. Mukanov**, M. I. Petrzhhik Improvement of the surfaces of SLM products formed by electrospark deposition // 10th EEIGM International Conference on Advanced Materials Research: book of abstracts. April 25-26, 2019. Moscow, Russia. – P. 78.

11. **S. K. Mukanov**, M. I. Petrzhhik, A. E. Kudryashov, E. A. Levashov. Elimination of surface defects of SLM products due to a synthesis of NiAl intermetallic at electro-spark deposition of Al-containing precursor // XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis: Book of abstracts. - Chernogolovka: IPCP RAS, 2019. pp. 282-286. eISBN 978-5-6040595-4-8

12. **С. К. Муканов**, М. И. Петржик, А. Е. Кудряшов Модификация поверхности СЛП сплавов за счет образования интерметаллида NiAl при электроискровой обработке прекурсором на основе Al-Si // «Аддитивные технологии в цифровом производстве. Металлы, сплавы, композиты»: Сборник тезисов докладов. Материалы I Всероссийской школы – конференции с международным участием. Москва, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 2 – 4 октября 2019 г. – С. 26-27.

13. **С. К. Муканов**, М. И. Петржик, А. Е. Кудряшов, Е. А. Левашов Залечивание поверхностных дефектов изделий, полученных селективным лазерным плавлением, при электроискровой обработке околоэвтектическим электродом // VIII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва. 19-22 ноября 2019 г./ Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2019. – С 830-831. ISBN 978-5-4465-2550-8

14. **С. К. Муканов**, А. Е. Кудряшов М. И. Петржик, К. А. Купцов, Т. Пеняшки Механизированное электроискровое модифицирование поверхности образцов ЭП741НП, полученных селективным лазерным сплавлением // 5-я Международная научно-техническая конференция в дистанционном формате «Живучесть и конструкционное материаловедение» (ЖивКоМ – 2020): Сборник трудов конференции (Москва, 27-29 октября 2020) / М: Изд-во ИМАШ РАН, электронный формат – С 176-179. ISBN 978-5-904282-11-0

15. **С. К. Муканов**, А. Е. Кудряшов М. И. Петржик Реакционная электроискровая обработка для поверхностного упрочнения и выглаживания металлических АТ изделий с высокой шероховатостью // 12-й Международный симпозиум «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка»: Сб. докладов. Ч. 2 (Минск, 7–9 апреля 2021 г.) / Минск: Беларуская навука, электронный формат – С 128-137. ISBN 978-985-08-2709-8 (ч. 2)