#### КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ / CORROSION AND PROTECTION OF METALS

УДК 669.717: 669.718: 621.9.048 https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-2-70-84 Hayчная статья Research article



## Влияние легирования марганцем на структуру и свойства электроискровых покрытий на никелевом жаропрочном СЛС-сплаве ЭП741НП

С.К. Муканов, М.И. Петржик, П.А. Логинов, Е.А. Левашов

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

🖂 Самат Куандыкович Муканов (smukanov@misis.ru)

Аннотация: Исследовано влияние содержания марганца (Mn = 0; 0,5; 0,6; 1; 1,5 ат.%) в составе электродов системы Al–Ca–Mn на структуру и свойства электроискровых покрытий, сформированных на СЛС-подложках из сплава ЭП741HП. Обнаружено, что наибольший привес массы подложки ( $5,8\cdot10^{-4}$  г) зафиксирован при электроискровой обработке (ЭИО) электродом Al–7%Ca–1%Mn, имеющим низкую степень переохлаждения расплава ( $\Delta t = 5$  °C). Процесс ЭИО данным электродом с тонкой эвтектической структурой позволяет формировать покрытия с минимальной шероховатостью поверхности ( $R_a$  = 3,51±0,14 мкм). Нанокристаллическая структура покрытий была подтверждена методами просвечивающей электронной микроскопии, в том числе с высоким разрешением. По результатам сравнительных трибологических испытаний обнаружено, что наилучшей изно-состойкостью (1,86·10<sup>-5</sup>·мм<sup>3</sup>/(H·м)) обладает покрытие с максимальной твердостью (10,7±0,8 ГПа), сформированное в процессе ЭИО электродом с содержанием 1,5 ат.% Mn. Показано, что ЭИО электродами Al–Ca–Mn позволяет снизить удельный привес СЛС-сплава ЭП741НП при изотермической (t = 1000 °C) выдержке на воздухе благодаря *in situ* формированию комплексного термобарьерного слоя, состоящего из оксидов ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaMoO<sub>4</sub>) и интерметаллидов ( $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al,  $\beta$ -NiAl). Установлен предел концентрации Mn (1,0 ат.%) в электроде, при которой барьерный слой сохраняет свои целостность и функциональность.

Ключевые слова: жаропрочный никелевый сплав, селективное лазерное сплавление, электроискровая обработка, износостойкость, стойкость к окислению, термобарьерный слой.

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

Для цитирования: Муканов С.К., Петржик М.И., Логинов П.А., Левашов Е.А. Влияние легирования марганцем на структуру и свойства электроискровых покрытий на никелевом жаропрочном СЛС-сплаве ЭП741НП. Известия вузов. Цветная металлургия. 2024;30(2):70–84. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-2-70–84

## Influence of manganese alloying on the structure and properties of electrospark coatings of EP741NP heat-resistant nickel LPBF alloy

#### S.K. Mukanov, M.I. Petrzhik, P.A. Loginov, E.A. Levashov

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

Samat K. Mukanov (smukanov@misis.ru)

**Abstract:** The paper investigates the impact of Mn content (Mn = 0; 0.5; 0.6; 1; 1.5 at.%) in the composition of the electrodes of the Al–Ca–Mn system on the structure and properties of electrospark coatings formed on LPBF substrates made of EP741NP alloy. It was found that the highest weight gain of the substrate ( $5.8 \cdot 10^{-4}$  g) was recorded when the Al–7%Ca–1%Mn electrode with a low degree of super-

© 2024 г. С.К. Муканов, М.И. Петржик, П.А. Логинов, Е.А. Левашов

cooling of the melt ( $\Delta t = 5 \,^{\circ}$ C) was subject to electrospark treatment (EST). EST with this electrode with a fine eutectic structure enables the formation of coatings with minimal surface roughness ( $R_a = 3.51\pm0.14 \,\mu$ m). The nanocrystalline structure of the coatings was confirmed by transmission electron microscopy, including HRTEM. Comparative tribological tests revealed that the coating with maximum hardness (10.7±0.8 GPa) formed during EST with an electrode containing 1.5 at.% Mn had the minimal wear rate ( $1.86 \cdot 10^{-5} \,\text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ). We proved that EST with Al–Ca–Mn electrodes enables to reduce the specific weight gain of the LPBF EP741NP alloy during isothermal ( $t = 1000 \,^{\circ}$ C) curing in air due to *in situ* formation of a complex thermal barrier layer consisting of oxides ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaMoO<sub>4</sub>) and intermetallides ( $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al and  $\beta$ -NiAl). We determined the concentration limit of Mn (1.0 at.%) in the electrode, at which the barrier layer retains its integrity and functionality.

Keywords: heat-resistant nickel alloy, laser powder bed fusion (LPBF), electrospark treatment, wear resistance, oxidation resistance, thermal barrier layer.

Acknowledgments: This work was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under state research assignment (project No. 0718-2020-0034).

For citation: Mukanov S.K., Petrzhik M.I., Loginov P.A., Levashov E.A. Influence of manganese alloying on the structure and properties of electrospark coatings of EP741NP heat-resistant nickel LPBF alloy. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy.* 2024;30(2):70–84. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-2-70–84

### Введение

Компоненты газовых турбин играют ключевую роль в работе силовых электрогенераторов [1; 2]. В настоящее время для повышения эффективности и защиты окружающей среды в рабочей зоне силовых установок увеличивают давление пара до 35 МПа и температуру до 750 °С [3], а в перспективе — до 1000 °С. По этой причине лопатки газовых турбин [3] изготавливают из жаропрочных сплавов на основе никеля (Inconel, GTD, MGA и др.), способных функционировать в жестких условиях высоких температур и центробежных нагрузок. Структура классических никелевых суперсплавов состоит из гранецентрированной кубической (ГЦК) матрицы и упрочняющих у'-фаз [5]. Разумное легирование такой структуры обеспечивает превосходные механические свойства и сопротивление ползучести при повышенных температурах до 1150 °С [6; 7].

Однако градиенты температуры и вибрации, а также попадание различного рода абразива в рабочую зону могут привести к критическому износу и преждевременному выходу турбины из строя [8-10], а значит, повышение износостойкости деталей из никелевых суперсплавов является основой обеспечения надежности и долговечности лопаток газовых турбин. Для этого используют различные методы осаждения покрытий и/или модифицирования поверхности изделий. С целью предотвращения преждевременного износа применяют осаждение/синтез тугоплавких фаз (интерметаллидов NiAl, боридов NiB [11], оксидов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> [6, 12]), ответственных за стойкость покрытий к износу и окислению в различных газовых средах при повышенных температурах. Одним из традиционных способов упрочнения поверхности является плазменное напыление на контактную поверхность кожухов покрытий Tribaloy T-800 [13] на основе сплава системы Co—Cr—Mo со структурным упрочнением фазами Лавеса. Однако такие покрытия неустойчивы из-за разных значений коэффициента теплового расширения структурных составляющих, что может приводить к их растрескиванию.

Кроме того, существует проблема взаимной диффузии легирующих элементов на границе между покрытием и суперсплавом при высоких температурах. Для ее решения используют термобарьерные покрытия с повышенной стойкостью к окислению. Как правило, они состоят из внешнего керамического слоя (YSZ), содержащего основной оксид (ZrO<sub>2</sub> или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), стабилизированного иттрием (6—9 мас.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14]), и обладают пористостью 10—25 % и низким коэффициентом теплопроводности 1,5—3,0 Вт/(м·К) [15]. Современные термобарьерные покрытия [16] характеризуются градиентной микроструктурой, в которых каждый слой получают с использованием различных технологий.

Для повышения долговечности деталей и узлов из суперсплавов применяют технологию электронно-лучевого осаждения термобарьерных покрытий, которая также имеет свои недостатки из-за низкой адгезии покрытия к подложке [17].

Защитить поверхность от износа и окисления возможно путем проведения электроискровой обработки (ЭИО) легкоплавкими электродами на основе алюминия, при которой проходит реакционный *in situ* синтез интерметаллидов. Это обнаружено в работе [18] при использовании электродов Al—Si, Al—Ca—Si, Al—Ca—Mn в процессе ЭИО сплава ЭП741НП, полученного селективным лазерным сплавлением (СЛС). Было показано, что в результате воздействия ЭИО данными электродами формируются твердые фазы NiAl, Ni<sub>2</sub>Al, NiAl<sub>3</sub>, увеличивая износостойкость сплава ЭП741НП в 4,5 раза. Кроме того, покрытие, сформированное электродом Al-Ca-Mn, показало отличную стойкость к окислению на воздухе при t = 870 °C, благодаря образованию плотного и однородного барьерного слоя CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и увеличению доли β-NiAl. При повышении температуры до 1000 °С и длительности окислительного отжига до 30 ч обнаружено, что исследуемое покрытие меняет кинетику окисления СЛС-суперсплава с линейного закона на параболический. Данный эффект обусловлен образованием на поверхности двухслойного защитного барьера Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaMoO<sub>4</sub>, уменьшающего скорость окисления в 16 раз.

При легировании алюминиевых сплавов марганец оказывает положительное влияние на механические свойства, твердость и жаростойкость. Однако превышение его содержания более 1,5 мас.% приводит к выделению грубых включений фазы  $Al_xMn$ , что значительно ухудшает литейные свойства [19; 20]. В связи с этим представляет особый интерес изучить влияние Mn в составе электрода на свойства электроискровых покрытий.

Целью работы являлось исследование влияния содержания Mn в составе электрода Al—Ca—Mn на структуру и свойства покрытий, сформированных при электроискровой обработке СЛС-подложек из сплава ЭП741НП.

#### Материалы и методы исследования

В качестве подложек использовали образцы в форме параллелепипедов размером  $4 \times 5 \times 15$  мм, полученные селективным лазерным сплавлением из сплава ЭП741НП следующего состава, ат.%:

Ni	55,38	Nb 1,62
Со	15,49	C 0,19
A1	10,84	Hf0,08
Cr	10,03	B0,08
Мо	2,29	Mg 0,05
Ti	2,18	Cr0,017
W	1,75	Ce 0,003

Электроискровую обработку аддитивных поверхностей никелевого сплава проводили при ротационном движении электрода по схеме «электрод — катод, подложка — анод» в среде аргона (99,998 %) при постоянных значениях частоты, длительности и энергии импульса: 1920 Гц, 25 мкс и 48 мДж соответственно.

Выбор состава околоэвтектических электродов осуществляли, исходя из анализа фазовой диаграммы Al—Ca—Mn [20]. Плавку шихты проводили в электропечи GF1100N2D («Graficarbo», Италия), используя материалы высокой чистоты (А99; Ca 99,99) и лигатуру Al—20мас.%Mn. Стержневые электроды диаметром 3—4 мм, состав которых представлен в табл. 1, были приготовлены методом втягивания расплава в кварцевую трубку.

Кинетику массопереноса электродов при ЭИО исследовали гравиметрическим методом на аналитических весах KERN 770 (Германия) с точностью  $10^{-5}$  г. Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) со скоростью 20 °К/мин в защитной атмосфере аргона проводили по схеме 25—700—25 °С на калориметре DSC 404 С Pegasus («Netzsch», Германия).

Исследование микроструктуры и состава выполняли на растровом электронном микроскопе S-3400N («Hitachi», Япония), оснащенном спектрометром NORAN System 7 X-ray Microanalysis System («Thermo Scientific», США). Анализ тонкой структуры проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 («Jeol», Япония). Образцы (ламели) для ПЭМ вырезали методом фокусированного ионного пучка на приборе Quanta 200 3D FIB («FEI Company», США). Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) осуществляли по рентгеновским спектрам, полученным на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4 («Буревестник», Россия) с использованием монохроматического СоК<sub>а</sub>-излучения в интервале углов 20 от 10° до 130°.

Сравнительные трибологические испытания в режиме возвратно-поступательного движения

# Таблица 1. Состав стержневых электродов системы Al-Ca-Mn

Table 1. Composition of rod electrodes of the Al–Ca–Mn system

Обозначение	Концентрация элементов, ат.%				
электрода	Al	Ca	Mn		
Al-5Ca	94,82	5,18	-		
Al-7,5Ca-0,5Mn	92,00	7,5	0,50		
Al-5,7Ca-0,6Mn	93,68	5,71	0,61		
Al-7Ca-1Mn	92,00	7,00	1,00		
Al-6,5Ca-1,5Mn	92,00	6,50	1,50		

по схеме «стержень — пластина» проводили на автоматизированной машине трения Tribometer («CSM Instruments», Швейцария) в соответствии с ASTM G 99-17 при комнатной температуре. В качестве контртела использовали шарик диаметром 3 мм из стали марки 100Сгб (аналог ШХ15). Условия испытаний: длина дорожки 4 мм, прикладываемая нагрузка 2 Н, максимальная скорость 5 см/с. Шероховатость поверхности и профили дорожек износа изучали на оптическом профили дорожек износа изучали на оптическом профилометре WYKO NT1100 («Veeco», США). Механические свойства (твердость и модуль упругости) исследовали на нанотвердомере Nano-Hardness Tester («CSM Instruments», Швейцария) при максимальной нагрузке 10 мН.

Стойкость к высокотемпературному окислению электроискровых покрытий оценивали по увеличению массы образца после изотермической выдержки при 1000 °C в течение 30 ч на воздухе. Окислительный отжиг образцов осуществляли в муфельной электропечи марки SNOL 7,2/1200. Длительность изотермических выдержек составляла 0,25, 0,5, 0,75, 1, 2, 3, 4, 5 ч и далее через каждые 5 ч. Образцы взвешивали на аналитических весах ALC-210d4 Acculab (США) с точностью 10<sup>-5</sup> г. Удельный прирост массы рассчитывали по формуле

$$K = \Delta m / S_0, \tag{1}$$

где  $\Delta m$  — разность между массами образца до испытания и после окисления, мг;  $S_0$  — суммарная площадь поверхности образца до испытания, см<sup>2</sup>.



**Рис. 1.** Термограммы стержневых электродов Al–Ca–Mn a – кривые плавления,  $\delta$  – кривые затвердевания

Fig. 1. Thermograms of Al–Ca–Mn rod electrodes a – melting curves,  $\delta$  – solidification curves

### Результаты и их обсуждение

Стержневые электроды были изучены методом ДСК (рис. 1) для определения температур плавления  $(t_M)$  и затвердевания  $(t_S)$ . Плавление проходит в один эндопик для всех составов, а при затвердевании сплавов, содержащих более 6,5 ат.% Са, заметны небольшие экзотермические эффекты при температурах выше основного экзопика затвердевания, связанные с выпадением из расплава первичных кристаллов  $Al_{10}$ CaMn<sub>2</sub>.

Микроструктура закаленных электродов сильно зависит от состава материала. Из представленных на рис. 1 и в табл. 2 данных видно, что добавление Mn в базовый электрод Al—Ca коррелирует с формированием первичных кристаллов Al<sub>4</sub>Ca (рис. 2). Затвердевание электрода Al—5%Ca начинается с образования дендритов Al размером 20—30 мкм, вокруг которых кристаллизуется

# Таблица 2. Состав и результаты ДСК электродов Al-Ca-Mn

Table 2. Composition and DSC results of Al–Ca–Mn electrodes

Электрод	$t_M$ , °C	<i>t<sub>S</sub></i> , °C	$\Delta t = t_M - t_S, ^{\circ}\mathrm{C}$
Al-5Ca	622	609	13
Al-5,7Ca-0,6Mn	620	607	13
Al-7,5Ca-0,5Mn	619	612	7
Al-7Ca-1Mn	616	611	5
Al-6,5Ca-1,5Mn	617	606	11



#### Известия вузов. Цветная металлургия • 2024 • Т. 30 • № 2 • С. 70-84

Муканов С.К., Петржик М.И., Логинов П.А., Левашов Е.А. Влияние легирования марганцем на структуру и свойства электроискровых...



**Рис. 2.** РЭМ-изображения структуры электродов Al–5Ca (*a*), Al–7,5Ca–0,5Mn (*б*), Al–5,7Ca–0,6Mn (*в*), Al–7Ca–1Mn (*г*), Al–6,5Ca–1,5Mn (*д*) кинетические кривые массопереноса электродов на Ni-подложку (*е*)

Fig. 2. SEM images of the electrode structure Al-5Ca (*a*), Al-7.5Ca-0.5Mn (*b*), Al-5.7Ca-0.6Mn (*b*), Al-7Ca-1Mn (*c*), Al-6.5Ca-1.5Mn (*d*) and kinetic curves of electrode mass transfer on Ni substrate (*e*)

двойная эвтектика состава  $Al_{94}Ca_6$ . Близкий по составу электрод Al=5,7%Ca=0,6%Mn, легированный марганцем, затвердевает с образованием первичных кристаллов  $Al_4Ca$  в виде пластин такого же размера, а также фазы  $Al_{10}CaMn_2$  и тройной эвтектики  $Al_{94,1}Ca_{5,3}Mn_{0,6}$ .

Микроструктура электрода Al—7,5Ca—0,5Mn с повышенным содержанием кальция также содержит первичные кристаллы Al<sub>4</sub>Ca в виде пластин, но их доля выше, при этом состав тройной эвтектики такой же — Al<sub>94,2</sub>Ca<sub>5,2</sub>Mn<sub>0,6</sub>. Сопоставляя составы электродов и эвтектики, можно сделать вывод о том, что у электрода Al—7,5Ca—0,5Mn марганец отсутствует в первичных кристаллах и полностью входит в эвтектику. В микроструктуре электрода Al—7Ca—1Mn присутствуют пластины первичных кристаллов Al<sub>4</sub>Ca, частицы Al<sub>10</sub>CaMn<sub>2</sub>, эвтектика состава Al<sub>94,3</sub>Ca<sub>5,3</sub>Mn<sub>0,4</sub>. Такую же микроструктуру имеет электрод Al—6,5Ca—1,5Mn, только с большей объемной долей частиц Al<sub>10</sub>CaMn<sub>2</sub> и более грубой тройной эвтектикой.

Кинетические кривые массопереноса при ЭИО сплава ЭП741НП электродами с разным содержанием Мп представлены на рис. 2, *е*. Все они имеют экстремальный характер. Наибольший привес подложки ( $\Delta K = 5.8 \cdot 10^{-4}$  г) зафиксирован после

2 мин обработки при использовании околоэвтектического электрода Al—7Ca—1Mn, содержащего в микроструктуре мелкие частицы Al<sub>10</sub>CaMn<sub>2</sub> (см. рис. 2, *г*) и имеющего низкую степень переохлаждения ( $\Delta t = 5$  °C) (см. табл. 2). Эрозия электродов ( $\Delta A$ ) несколько выше (рис. 2, *е*), чем привес катода ( $\Delta K$ ). Четкая корреляция между этими показателями отсутствует, но свидетельствует о значительном рассеянии продуктов эрозии (расплавленного металла) в межэлектродном промежутке.

На рис. 3 представлены изображения микроструктуры электроискровых покрытий на поперечных шлифах. Покрытия, сформированные при ЭИО электродами с содержанием Mn, ат.%: 0, 0,5 и 0,6, состоят из субмикронных шаровидных частиц. Их размер у поверхности покрытия составляет менее 1 мкм и увеличивается в направлении к подложке (рис. 3, a-e). Субмикронная структура электроискровых слоев свидетельствует о том, что после локального плавления под действием электрических разрядов скорость охлаждения расплава достигает  $10^5-10^6$  K/c [21].

Толщина исследуемых электроискровых покрытий зависит от состава электродов и изменяется в пределах от 11 до 22 мкм. После обработки

#### Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy • 2024 • Vol. 30 • No. 2 • P. 70–84

Mukanov S.K., Petrzhik M.I., Loginov P.A., Levashov E.A. Influence of manganese alloying on the structure and properties of electrospark...



**Рис. 3.** РЭМ-изображения микроструктуры электроискровых покрытий, полученных при ЭИО электродами Al–5Ca (*a*), Al–5,7Ca–0,6Mn (*б*), Al–7,5Ca–0,5Mn (*в*) и Al–6,5Ca–1,5Mn (*г*)

**Fig. 3.** SEM images of the microstructure of electrospark coatings obtained during EST with electrodes Al-5Ca (*a*), Al-5.7Ca-0.6Mn (*b*), Al-7.5Ca-0.5Mn (*b*) and Al-6.5Ca-1.5Mn (*c*)

электродом с содержанием 1,5 ат.% Мп (рис. 3, *г*) покрытие имеет слоистое строение. Приповерхностный слой этого, а также других образцов (рис. 3, a-в) состоит из хорошо связанных между собой частиц размером меньше 1 мкм. Но нижний слой сформирован из столбчатых кристаллов, ориентированных вдоль направления теплоотвода. Соотношение Ni и Al в электроискровом покрытии варьируется по глубине: ближе к поверхности наблюдается более высокое содержание Al, а по мере приближения к подложке растет количество Ni. По данным ЭДС наиболее высокие концентрации Mn (0,9–1,0 ат.%) наряду с Ca (3,4–3,9 ат.%) обнаружены в темных участках покрытия, тогда как светлые области соответствуют β-NiAl.

Структурные составляющие покрытия, сформированного при ЭИО легкоплавким электродом Al—7Ca—1Mn, показаны на рис. 4. Его толщина, так же как и покрытия, сформированного электродом Al—7,5Ca—0,5Mn (рис. 3, e), находится в пределах ~15 мкм, а в микроструктуре можно наблюдать области (рис. 4, a, зона I), образовавшиеся в результате концентрационного расслоения расплава. Эта особенность строения наблюдается для покрытий, сформированных электродами с низкой степенью переохлаждения Al—7,5Ca—0,5Mn (7 °C) и Al—7Ca—1Mn (5 °C).

Как показано на рисунке 4, б, при использовании электрода из сплава Al-7Ca-1Mn формируется покрытие со слоистой структурой, которую можно разделить на две характерные зоны. Зона І состоит из кристаллитов с поперечным размером зерен 1,0-1,5 мкм. На рис. 4, в видно, что зерна содержат шарообразные наноразмерные частицы, распределенные в прослойках (обозначены белыми стрелками). Средняя толщина прослоек (поясков), в которых расположены наночастицы, составляет менее 10 нм. По данным ЭДС они не отличаются по элементному составу от матрицы и возможно представляют собой полосы сдвига. Эти прослойки ориентированы преимущественно по направлению теплоотвода (перпендикулярно подложке). На ПЭМ ВР-изображении (вставка А) показано, что частицы имеют диаметр около ~20 нм. По данным Фурье-преобразования изображений частиц по оси зоны [011] (рис. 4, вставка В) установлено, что они изоструктурны оксиду кальция CaO.

#### Известия вузов. Цветная металлургия • 2024 • Т. 30 • № 2 • С. 70-84

Муканов С.К., Петржик М.И., Логинов П.А., Левашов Е.А. Влияние легирования марганцем на структуру и свойства электроискровых...



**Рис. 4.** Микроструктура (*a*), ПЭМ-изображение ламели (*б*) и увеличенные изображения соответствующих зон покрытия (*в*, *г*), сформированного электродом Al–7Ca–1Mn

А – ПЭМ ВР наночастиц (CaMe)О в NiAl-матрице; В и С – дифракционные картины ПЭМ соответствующих областей

**Fig. 4.** Microstructure (*a*); TEM image of the lamella ( $\delta$ ) and enlarged images of the corresponding coating zones (*e*, *e*) formed by the Al–7Ca–1Mn electrode

A - HRTEM of (CaMe)O nanoparticles in the NiAl matrix; B and C - TEM diffraction patterns of the corresponding regions



**Рис. 5.** ПЭМ ЭДС-спектры и карта распределения элементов наночастицы (CaMe)O в NiAl-матрице **Fig. 5.** TEM EDS spectra and the map of elemental distribution of (CaMe)O nanoparticle in the NiAl matrix

В зоне *II* зерна имеют вытянутую форму длиной ~3,5 мкм. Направление роста столбчатых кристаллитов совпадает с направлением теплоотвода. В данной области обнаружены повышенные концентрации Al (53,2 ат.%), Ca (1,4 ат.%) и Mn (0,5 ат.%), но при этом наблюдается снижение содержания Ni (28,3 ат.%). По данным дифракционной картины ПЭМ, снятой в области *II* (вставка *C*), значения межплоскостных расстояний (1,99 нм и 2,82 нм) соответствуют Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> тригональной сингонии с пространственной группой  $P\bar{3}m$ 1.

По результатам линейного ЭДС-анализа, полученным в режиме сканирующего просвечивающего электронного микроскопа, частицы обогащены кальцием (рис. 5) при резком понижении концентраций всех остальных элементов (Al, Ni, Co, Cr). Содержание Са достигает 30 ат.%, а кислорода — 19,4 ат.%. Это согласуется с результатом ПЭМ ВР (см. рис. 4, вставка B), свидетельствующим о том, что частицы являются сложным оксидом типа (CaMe)O. Образование этих частиц в процессе ЭИО может быть связано с процессом восстановления оксидов металлов кальцием, который имеет высокое сродство к кислороду [22].

Данные рис. 6, *а* показывают, что легирование марганцем также приводит к повышению твердости (от 7,6 $\pm$ 0,5 до 10,7 $\pm$ 0,8 ГПа) и модуля упругости (от 152 $\pm$ 41 до 181 $\pm$ 16 ГПа).

Результаты сравнительных трибологических испытаний, приведенные на рис. 6, *б*, *в* и в табл. 3,



**Рис. 6.** Влияние содержания Mn в составе Al–Ca–Mn-электрода на механические (*a*) и трибологические (*б*, *в*) свойства электроискровых покрытий

Fig. 6. Influence of the Mn content in the Al–Ca–Mn electrode composition on mechanical (a) and tribological ( $\delta$ , e) properties of electrospark coatings

## Таблица 3. Трибологические характеристики и шероховатость поверхности образцов с покрытиями, полученными при ЭИО электродами Al-Ca-Mn

Table 3.	Tribological characteristics and su	Irface roughness	of samples with c	oatings obtained	during EST
with Al-	-Ca–Mn electrodes				

Содержание Mn	ние Мп Приведенный износ, де, ат.% 10 <sup>-5</sup> мм <sup>3</sup> /(Н·м)	Коэффициент трения				D
в электроде, ат.%		Начальный	Максимальный	Средний	Конечный	$\kappa_a$ , MKM
0	11,95	0,27	0,45	0,29	0,28	4,38±0,57
0,5	11,37	0,15	0,46	0,30	0,27	$4,33\pm0,17$
0,6	8,78	0,07	0,52	0,31	0,31	4,87±0,87
1,0	1,93	0,09	0,40	0,27	0,28	3,51±0,14
1,5	1,86	0,37	0,47	0,29	0,28	$4,04{\pm}0,15$

показывают, что введение в электрод Mn значительно увеличивает износостойкость электроискровых покрытий, но слабо влияет на коэффициент трения, средняя величина которого коррелирует с шероховатостью поверхности. Наименьшее его значение (0,27) было зафиксировано при испытании электроискрового покрытия с минимальной шероховатостью поверхности ( $R_a =$ = 3,51±0,14 мкм), которое было сформировано при ЭИО электродом Al—7Ca—1Mn, имеющим тонкую эвтектическую структуру (см. рис. 2, *г*).

Из данных рис. 6, *б*, *в* видно, что значительное повышение износостойкости образцов, подвергнутых ЭИО, достигается при росте содержания Мп в электроде от 0,5 до 1 ат.% Мп. При этом увеличение концентрации Мп более 1 ат.% не приводит к существенному повышению этого показателя.

Кинетические кривые окисления образцов с электроискровыми покрытиями показаны на рис. 7. Видно, что ЭИО позволяет снизить удельный привес СЛС-сплава ЭП741НП, что свидетельствует об уменьшении скорости окисления. На кинетических кривых окисления образца с 1,5 ат.% Мп можно заметить резкое увеличение массы после 10 ч изотермической выдержки. Это связано с нарушением целостности окисленного покрытия и беспрепятственной диффузией кислорода в подложку. Кинетические кривые окисления электроискровых поверхностей, полученных при ЭИО электродами Al—Ca—Mn с содержанием Mn 0, 0,5 и 1,0 ат.%, имеют вид параболической зависимости [23; 24]:

$$(\Delta m/S)^n = kt, \tag{2}$$

где  $\Delta m/S$  — прирост массы на единицу площади, мг/см<sup>2</sup>; k — константа скорости реакции окисления; n — показатель степени реакции окисления; t — время окисления, ч. Для подтверждения справедливости параболического закона окисления и нахождения постоянных уравнения (2) использовали аппроксимацию кривых окисления, результаты которой приведены в табл. 4. Регрессионный анализ кинетических кривых показал, что обработка электродами с содержанием Mn от 0 до 1,0 ат.% меняет механизм окисления с линейного на параболический. Достоверность анализа подтверждают близкие к единице значения коэффициента аппроксимации: 0,9604—0,9846.

Рентгенофазовый анализ проводили только на образцах, имеющих не разрушившийся при окислительном отжиге оксидный слой (табл. 5). В состав электроискровых покрытий, подвергнутых изотермическому окислительному отжигу, входят одни и те же фазы. С увеличением содержания Мп в электроде в них растет доля молибдата кальция СаМоО<sub>4</sub>. Однако преобладающей фазой в поверхностных слоях образцов, обработанных электродами без Mn и с 0,5 % Mn, является Ni<sub>3</sub>Al, тогда как окисленный слой покрытия, полученного с использованием электрода с 1 % Mn, характеризуется высокой долей α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaMoO<sub>4</sub>. Это может быть объяснено меньшей толщиной оксидных слоев в первых двух образцах, что привело к росту относительной интенсивности рентгеновских рефлексов от подложки.

Поверхностные слои указанных покрытий также содержат фазы  $NiAl_2O_4$  и незначительное количество NiO. Образование шпинели  $NiAl_2O_4$  и пониженную долю  $\alpha$ - $Al_2O_3$  на поверхности данных образцов можно объяснить взаимодействием оксида алюминия и никеля по химической реакции

$$NiO(T) + Al_2O_3(T) \rightarrow NiAl_2O_4(T).$$
(3)

На рис. 8 приведены микроструктуры поперечных шлифов покрытий, окисленных при *t* =

## Таблица 4. Параметры уравнения регрессии кинетических кривых окисления при температуре 1000 °С покрытий, сформированных электродами Al–Ca–Mn

Table 4. Parameters of the equation of kinetic oxidation curves regression at 1000  $^{\circ}$ C temperature of the coatings formed by Al–Ca–Mn electrodes

Содержание Mn в электроде, ат.%	Временной интервал, ч	Уравнение регрессии	Доверительный коэффициент аппроксимации	Скорость окисления, $10^{-4}$ мг/(см <sup>2</sup> ·с)
Подложка (ЭП741НП)	$0 < \tau < 5$	$\Delta m/S = 0,278\tau^{0,5}$	0,9814	3,2
Подложка (ЭП741НП)	$5 \le \tau \le 30$	$\Delta m/S = 1,2176\tau - 1,8144$	0,9970	3,2
0	$0 \le \tau \le 30$	$\Delta m/S = 0,5022\tau^{0,5}$	0,9846	0,3
0,5	$0 \leq \tau \leq 30$	$\Delta m/S = 0,3803\tau^{0,5}$	0,9604	0,2
0,6	$0 \leq \tau \leq 30$	$\Delta m/S = 0,3863\tau^{0,5}$	0,9875	0,2
1,0	$0 < \tau \leq 30$	$\Delta m/S = 0,5621\tau^{0,5}$	0,9805	0,3
1,5	$0 < \tau < 5$	$\Delta m/S = 0,4535\tau^{0,5}$	0,9506	3,1
1,5	$15 \leq \tau \leq 30$	$\Delta m/S = 0,278\tau^{0,5}$	0,9635	3,1

## Таблица 5. Фазовый состав оксидных слоев покрытий, сформированных после 30 ч изотермической выдержки при *t* = 1000 °С на воздухе

Table 5. Phase composition of oxide layers of the coatings formed after 30 h of isothermal curing at t = 1000 °C in air

Содержание Мп	Фаза С	Структурный тип	Correrue voc 07	Период решетки, нм	
в электроде, ат.%			Содержание, мас.%	а	С
	Ni <sub>3</sub> Al	<i>cF</i> 4/1	39,4	0,3582	_
	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hR10/1	21,6	0,4779	1,3005
0	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>cF</i> 56/2	18,9	0,8130	_
	CaMoO <sub>4</sub>	<i>tI</i> 24/16	15,3	0,5232	1,1427
	NiO	<i>cF</i> 8/2	4,8	0,4184	—
0,5	Ni <sub>3</sub> Al	<i>cF</i> 4/1	34,8	0,3582	—
	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>hR</i> 10/1	20,9	0,4777	1,3019
	CaMoO <sub>4</sub>	<i>tI</i> 24/16	20,2	0,5230	1,1426
	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>cF</i> 56/2	18,3	0,8122	_
	NiO	<i>cF</i> 8/2	5,8	0,4191	—
1,0	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hR10/1	44,9	0,4752	1,2937
	CaMoO <sub>4</sub>	<i>tI</i> 24/16	43,3	0,5203	1,1382
	Ni <sub>3</sub> Al	<i>cF</i> 4/1	9,6	0,3585	—
	NiAl	<i>cP</i> 2/1	2,2	0,2860	_

= 1000 °С при изотермическом отжиге в течение 30 ч. На поверхности всех образцов обнаружен тонкий слой переменной толщины 2,0—3,5 мкм из зерен тетрагональной фазы СаМоО<sub>4</sub>, толщина которого не зависит от содержания Мп. Ниже расположен слой из  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с переменной толщиной от 12,5 до 15,0 мкм, в котором распределены области СаМоO<sub>4</sub>, а также обнаружены включения светло-серого цвета, содержащие, ат.%: O — 71,1, Al — 8,0, Ti — 10,6, Nb — 4,6, Cr — 3,1, Ni — 1,4 и Co — 1,1. Под слоем  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зоне термического влияния подложки располагается бескислородная область, состоящая из  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al и  $\beta$ -NiAl, что коррелирует с результатами РФА. Под ней на расстоянии 30— 50 мкм от поверхности заметна полоса из белых вытянутых выделений. ЭДС-анализ фрагментов этой полосы показал повышенное содержание тугоплавких элементов, ат.%: Со — 16,4, Сг — 14,9, Мо — 12,9 и W — 11,1. Такие структуры характерны для окисленных никелевых сплавов [25] и получи-



**Рис. 7.** Кинетические кривые окисления образцов с покрытиями

На вставках показан внешний вид образцов, полученных при ЭИО электродами с 0,6 % Mn (A) и 1,5 % Mn (B)

Fig. 7. Oxidation kinetic curves of the samples with coatings

The insets show the appearance of the samples obtained during EST with electrodes with 0.6 % Mn (A) and 1.5 % Mn (B)

ли название «топологически плотноупакованные» (ТПУ) фазы.

Для образца, обработанного электродом с 1,5 % Mn, не удалось корректно оценить толщину оксидного слоя из-за его расслоения (см. вставку В на рис. 7). Отслоение привело к уменьшению толщины (рис. 8, г) и нарушению целостности защитного слоя и в результате этого - к беспрепятственной диффузии кислорода вглубь никелевой подложки, что подтверждается линейным характером окисления (см. рис. 7). Отличительной особенностью исходного электроискрового покрытия (рис. 8, г), сформированного электродом с 1,5 % Мп, является слоистое строение. В результате преимущественной зернограничной диффузии кислорода при отжиге на границах между слоями происходит разрушение. Продольная трещина, по которой проходило расслоение оксидного слоя, выделена голубыми стрелками. По данным ЭДС расслоение проходит преимущественно в участках с низким содержанием алюминия. Вероятно, это обусловлено низкой когезией сформированного



**Рис. 8.** РЭМ-изображения поперечных шлифов образцов с покрытиями, полученными при ЭИО электродами без Mn (*a*) и содержащими 0,5 % Mn (*б*), 0,6 % Mn (*в*) и 1,5 % Mn (*г*), после 30 ч изотермической выдержки при *t* = 1000 °C

Fig. 8. SEM images of cross-sections of the samples with coatings obtained during EST with electrodes without Mn (*a*), and with the ones containing 0.5% Mn ( $\delta$ ), 0.6% Mn ( $\theta$ ), and 1.5% Mn ( $\epsilon$ ), after 30 h of isothermal curing at t = 1000 °C

электроискрового покрытия (см. рис. 3, e) из-за его структурных дефектов. Его отличительной особенностью является повышенное содержание Mn (до 1,0 ат.%), в то время как у других образцов оно не превышало 0,5 ат.%.

Для подробного исследования структуры оксидных слоев методом сфокусированного ионного пучка из поперечного шлифа образца, обработанного электродом с 1 % Мп, была вырезана ламель. На рис. 9 видно, что под оксидным слоем сохранилось покрытие, состоящее из зерен  $\gamma'$ - и  $\beta$ -фазы с включениями шарообразных наночастиц типа (CaMe)O. Кроме того, на границах зерен располагаются конгломераты частиц, которые, по данным ПЭМ, обогащены тугоплавкими элементами, их состав соответствует формуле Ni<sub>23.4</sub>Co<sub>21.7</sub>Cr<sub>17</sub>W<sub>16.2</sub>Mo<sub>12.4</sub>Al<sub>9.3</sub>.

Внешний слой окисленной поверхности состоит из крупных зерен с межплоскостными расстояниями ( $d_{101} = 0,48$  нм,  $d_{224} = 0,15$  нм), что соответствует фазе CaMoO<sub>4</sub> типа шеелита с тетрагональной кристаллической решеткой  $I4_1/a$  (рис. 9, *д*). Согласно работам [26; 27] эта структура обладает превосходной термической стабильностью и сверхнизкой теплопроводностью 0,6— 1,2 Вт/(м·К) при  $T = 400 \div 1000$  К, что ниже, чем у теплоизоляционных слоев для термобарьерных покрытий, таких как YSZ (1,5—3 Вт/(м·К)).

Внутренний оксидный слой в образце, подвергнутом ЭИО электродом с 1 ат.% Мп, состоит из равноосных зерен  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> размером около 400 нм. Внутри и на периферии зерен обнаружены наночастицы размером до 60 нм (рис. 9, *б*, *г*). По результатам анализа изображений ПЭМ ВР можно предположить, что это наночастицы фазы Mn<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub>. На вставке к рис. 9, *г* показано изображение частиц после Фурье-преобразования. Видно, что эти частицы с пространственной группой  $R\overline{3}m$  когерентны матрице оксидного слоя  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $R\overline{3}C$ ).

Возможной причиной расслоения оксидного слоя образца, обработанного электродом с 1,5 ат.% Мп, является либо образование в матрице частиц, в которых содержание Мп выше, чем в фазе типа Mn<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub>, либо пересыщение этой фазы марган-



**Рис. 9.** ПЭМ-изображение структуры образца, обработанного электродом с 1 % Мп, после 30 ч изотермической выдержки

a – граница между электроискровым покрытием и  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $\delta$  – граница между оксидными слоями  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaMoO<sub>4</sub>;

 $\boldsymbol{e}$  – дифракционная картина;  $\boldsymbol{e}, \boldsymbol{\partial}$  – ПЭМ ВР-изображения соответствующих областей

Fig. 9. TEM image of the structure of the 1 % Mn sample after 30 h of isothermal curing

a – boundary between the electrospark coating and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $\delta$  – boundary between oxide layers of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaMoO<sub>4</sub>;

 $\boldsymbol{e}$  – diffraction pattern;  $\boldsymbol{e}$ ,  $\boldsymbol{\partial}$  – HRTEM of the corresponding regions

цем. Первый случай подтвержден в работе [28], где показано, что наличие в электроде 1 ат.% Мп неблагоприятно сказывается на стойкости к окислению сплава Ni—22Cr—14W—2Мо из-за образования частиц MnO, снижающих прочность сцепления между слоем  $Cr_2O_3$  и подложкой. Во втором случае пересыщение марганцем фазы  $Mn_2AlO_4$ , образующейся при отжиге, приводит к изменению параметра решетки и накоплению на границе раздела остаточных напряжений [29] из-за размерного несоответствия кристаллических решеток фаз, что вызывает потерю когерентности и разрушение оксидного слоя.

### Выводы

1. Исследование кинетики массопереноса при электроискровой обработке СЛС-образцов из сплава ЭП741НП электродами с разным содержанием Мп показало, что наибольший привес массы подложки (5,8·10<sup>-4</sup> г) зафиксирован при использовании околоэвтектического сплава Al—7%Ca— 1%Mn, имеющего низкую степень переохлаждения расплава ( $\Delta t = 5$  °C). При ЭИО электродом Al—6,5%Ca—1,5%Mn происходит формирование структурных дефектов, а концентрация Mn в покрытии достигает 1,0 ат.%. Для остальных исследованных покрытий она не превышала 0,5 ат.%.

2. По результатам испытаний установлено, что с ростом содержания марганца в покрытии увеличиваются износостойкость, твердость и модуль упругости. Повышение механических свойств отмечается при содержании марганца 0,5 ат.%, а дальнейший его рост до 1,0 ат.% приводит к значительному повышению износостойкости (приведенный износ  $1,86 \cdot 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>/(H·м)).

3. Электроискровая обработка сплава ЭП741НП электродами Al-Ca-Mn меняет кинетику окисления с линейной на параболическую. С ростом содержания Мп в оксидном слое увеличивается объемная доля молибдата кальция (СаМоО<sub>4</sub>) в процессе окислительного отжига. Однако при содержании в электроде 1,5 ат.% марганца окисление проходит по смешанному механизму и сопровождается нарушением целостности оксидного слоя и беспрепятственной диффузией кислорода вглубь никелевой подложки. Предположительно это объясняется образованием в оксидной матрице частиц MnO, снижающих прочность сцепления оксидного слоя. Другим объяснением может быть накопление остаточных напряжений из-за несоответствия параметров кристаллической решетки фаз и потеря когерентности между  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и наноразмерными частицами Mn<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub>, пересыщенными марганцем.

## Список литературы/References

- De Barbadillo J.J. 14-Inconel alloy 740H. (Ed. A.Di Gianfrancesco). In: *Materials for ultra-supercritical and ad*vanced ultra-supercritical power plants. Sawston, Cambridge: Woodhead Publ., 2017. P. 469–510. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100552-1.00014-2
- Barella S., Boniardi M., Cincera S., Pellin P., Degive X., Gijbels S. Failure analysis of a third stage gas turbine blade. *Engineering Failure Analysis*. 2011;18(1):386–393. https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2010.09.017
- Yang M., Zhou Y., Yang J., Bao J., Wang D., Yu Q. Performance analysis of an efficient waste heat utilization system in an ultra-supercritical coal-fired power plant. *Energy Reports.* 2022;8: 5871–720. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.04.044
- Peng J.Q., Zhang H.T., Li Y.F. Review of blade materials for IGT. *Procedia Engineering*. 2015;130:668–675. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.12.295
- Liang F., Meng A., Sun Y., Chen Zh., Jiang Zh., Zhang Y., Zhang Y., Zhu Y., Chen X. A novel wear-resistant Nibased superalloy via high Cr-induced subsurface nanotwins and heterogeneous composite glaze layer at elevated temperatures. *Tribology International*. 2023;183:108383. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2023.108383
- Kamalan Kirubaharan A.M., Kuppusami P., Ghosh Ch., Priya R., Ningshen S., Dinesh Kumar D., Divakar R. Metal-ceramic diffusion barrier nanocomposite coatings on nickel based superalloys for corrosion and high temperature oxidation resistance. *Ceramics International*. 2022;48:31281–31288.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.203

- Sanin V.V., Aheiev M.I., Kaplanskii Y.Y., Loginov P.A., Bychkova M.Y., Levashov E.A. The effect of dopants on structure formation and properties of cast SHS alloys based on nickel monoaluminide. *Materials*. 2023;16(9):3299. https://doi.org/10.3390/ma16093299
- Kurzynowski T., Smolina I., Kobiela K., Kuźnicka B., Chlebus E. Wear and corrosion behaviour of Inconel 718 laser surface alloyed with rhenium. *Materials & Design*. 2017;132:349–359.

```
https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.07.024
```

 Behera A., Sahoo A.K. Wear behaviour of Ni based superalloy: A review. *Materials Today: Proceedings*. 2020;33(8):5638-5642.

https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.007

10. Yu W., Ming W., An Q., Chen M. Cutting performance and wear mechanism of honeycomb ceramic tools in in-

terrupted cutting of nickel-based superalloys. *Ceramics International*. 2021;47(13):18075—18083. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.123

 Campos-Silva I., Contla-Pacheco A.D., Figueroa-López U., Martínez-Trinidad J., Garduño-Alva A., Ortega-Avilés M. Sliding wear resistance of nickel boride layers on an Inconel 718 superalloy. *Surface and Coatings Technology*. 2019;378:124862.

https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.099

 Yang Sh., Gao S., Xue W., Wu B., Cheng H., Duan D. Epitaxial growth and oxidation behavior of the NiCoCrAlYTa/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating on a nickel-based single crystal superalloy blade tips, produced by electro spark deposition. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023;931:167600.

https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167600

- Balaguru S., Gupta M. Hardfacing studies of Ni alloys: A critical review. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021;10:1210—1242. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.12.026
- Jude S.A.A., Winowlin Jappes J.T., Adamkhan M. Thermal barrier coatings for high-temperature application on superalloy substrates A review. *Materials Today: Proceedings*. 2022;60:1670—1675.

https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.223

- Darolia R. Thermal barrier coatings technology: Critical review, progress update, remaining challenges and prospects. *International Materials Reviews*. 2013;58(6):315– 348. https://doi.org/10.1179/1743280413Y.0000000019
- Jayalakshmi V., Subramanian K.R.V. Thermal barrier coatings: state-of-art developments and challenges: A mini review. *Transactions of the IMF*. 2022;100(1):6–9. https://doi.org/10.1080/00202967.2021.1979813
- Evans A.G., Clarke D.R., Levi C.G. The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008;28(7): 1405–1419.

https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.023

 Муканов С.К., Басков Ф.А., Петржик М.И., Левашов Е.А. Электроискровая обработка легкоплавкими электродами Al—Si и Al—Ca для повышения стойкости к износу и окислению сплава ЭП741НП, полученного селективным лазерным сплавлением. *Металлург.* 2022;3:70—77.

Mukanov S.K., Baskov F.A., Petrzhik M.I., Levashov E.A. Electro-spark treatment with low-melting Al—Si and Al—Ca electrodes in order to improve wear and oxidation resistance of EP741NP alloy prepared by selective laser melting. *Metallurgist*. 2022;66(3-4):317—326. https://doi.org/10.1007/s11015-022-01331-0

19. Junwei Fu, Kai Cui Effect of Mn content on the microstructure and corrosion resistance of Al-Cu-Mg-Mn alloys. Journal of Alloys and Compounds. 2022;896:162903. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162903

- Naumova E., Doroshenko V., Barykin M., Sviridova T., Lyasnikova A., Shurkin P. Hypereutectic Al—Ca—Mn— (Ni) alloys as natural eutectic composites. *Metals*. 2021;11:890. https://doi.org/10.3390/met11060890
- Petrzhik M., Molokanov V., Levashov E. On conditions of bulk and surface glass formation of metallic alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;707:68–72. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.293
- Arroyo-de Dompablo E., Ponrouch A., Johansson P., Palacín R. Achievements, challenges, and prospects of calcium batteries. *Chemical Reviews*. 2020;120(14):6331– 6357. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00339
- Potanin A.Yu., Astapov A.N., Pogozhev Yu.S., Rupasov S.I., Shvyndina N.V., Klechkovskaya V.V., Levashov E.A., Timofeev I.A., Timofeev A.N. Oxidation of HfB<sub>2</sub>—SiC ceramics under static and dynamic conditions. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021;41(16): 34—47.

https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.018

- Tian Sh., He A., Liu J., Zhang Y., Yang Y., Zhang Y., Jiang H. Oxidation resistance of TiAl alloy improved by hot-pack rolling and cyclic heat treatment. *Materials Characterization*. 2021;178:111196. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111196
- 25. Zhou B., He J., Liu L., Wang S., Sun J., Wei L., Guo H. The interaction between Dy, Pt and Mo during the short—time oxidation of (γ' + β) two-phase Ni—Al coating on single crystal superalloy with high Mo content. *Surface and Coatings Technology*. 2022;430:127999. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127999
- Bsaibess E., Delorme F., Monot-Laffez I., Giovannelli F. Ultra-low thermal conductivity in scheelite and A-deficient scheelite ceramics. *Scripta Materialia*. 2021;201:113950.

https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.113950

27. Ait Laasri H., Bsaibess E., Delorme F., Nataf G.F., Giovannelli F. Ultra-low lattice thermal conductivity in tungsten-based scheelite ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023;955:170167.

https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170167

 Yun D. W., Seo S.M., Jeong H.W., Yoo Y.S. The effects of the minor alloying elements Al, Si and Mn on the cyclic oxidation of Ni-Cr-W-Mo alloys. *Corrosion Science*. 2014;83:176-188.

https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.02.015

 Zhou B., He J., Peng H., Sun J., Guo H. The influence of Hf content on oxide scale microstructure and HfO<sub>2</sub> formation mechanisms in two-phase (γ' + β) Ni—Al alloys. *Materials Characterization*. 2022;184:111659. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111659

## Информация об авторах

Самат Куандыкович Муканов — к.т.н., мл. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСИС–ИСМАН, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС).

https://orcid.org/0000-0001-6719-6237 E-mail: smukanov@misis.ru

Михаил Иванович Петржик — д.т.н., профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) НИТУ МИСИС; вед. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН. https://orcid.org/0000-0002-1736-8050 E-mail: petrzhik@shs.misis.ru

Павел Александрович Логинов – к.т.н., ст. преподаватель кафедры ПМиФП НИТУ МИСИС; ст. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН. https://orcid.org/0000-0003-2505-2918 E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru

Евгений Александрович Левашов – д.т.н., акад. РАЕН, профессор, зав. кафедрой ПМиФП НИТУ МИСИС; директор НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН. https://orcid.org/0000-0002-0623-0013 E-mail: levashov@shs.misis.ru

## Information about the authors

Samat K. Mukanov – Cand. Sci. (Eng.), Junior Research Scientist of the Laboratory "In situ Diagnostics of Structural Transformations" of Scientific Educational Center of Self– Propagating High-Temperature Synthesis (SHS-Center) of MISIS–ISMAN, National University of Science and Technology "MISIS" (NUST MISIS).

https://orcid.org/0000-0001-6719-6237 E-mail: smukanov@misis.ru

Mikhail I. Petrzhik – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings (PM&FC) of NUST MISIS; Leading Research Scientist of the Laboratory "In situ Diagnostics of Structural Transformations" of SHS-Center of MISIS–ISMAN. https://orcid.org/0000-0002-1736-8050 E-mail: petrzhik@shs.misis.ru

Pavel A. Loginov – Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer of the Department of PM&FC of NUST MISIS; Senior Research Scientist of the Laboratory "In situ Diagnostics of Structural Transformations" of SHS-Center of MISIS–ISMAN. https://orcid.org/0000-0003-2505-2918 E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru

**Evgeny A. Levashov** – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Academic of the Russian Academy of Natural Science, Head of the Department of PM&FC of NUST MISIS, Head of SHS-Center of MISIS–ISMAN. https://orcid.org/0000-0002-0623-0013 E-mail: levashov@shs.misis.ru

## Вклад авторов

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

**М.И. Петржик** – постановка цели и задачи исследования, исследование механических свойств, анализ данных, корректировка текста, формулировка выводов.

**П.А. Логинов** — проведение исследований методом просвечивающей электронной микроскопии, обсуждение результатов.

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

## **Contribution of the authors**

**S.K. Mukanov** – preparation and conduct of experiments, writing the text of the article, data analysis, visualization, discussion of the results.

**M.I. Petrzhik** – setting the purpose and objectives of the study, mechanical property research, data analysis, correcting the text, formulating conclusions.

**P.A. Loginov** – conducting transmission electron microscopy studies and discussing the results.

**E.A. Levashov** – forming the main concept, adjusting the text and conclusions.

Статья поступила в редакцию 26.03.2024, доработана 22.04.2024, подписана в печать 26.04.2024 The article was submitted 26.03.2024, revised 22.04.2024, accepted for publication 26.04.2024