



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ  
(национальный исследовательский университет)»

---

На правах рукописи

**ПАТРУШЕВ АЛЕКСАНДР ЮРЬЕВИЧ**

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА  
СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВОЛОКОН И КОМПАКТНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ ИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА**

Научная специальность 2.6.5. «Порошковая металлургия и композиционные  
материалы»

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент  
Серов Михаил Михайлович

Москва 2024 год

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	4
ГЛАВА 1. Обзор исследований в области разработки износостойких сплавов на основе кобальта .....	9
1.1 Исследование двойных и тройных систем на основе кобальта .....	9
2.1 Материалы на основе кобальта с высокой износостойкостью .....	16
2.1.1 Износостойкие сплавы с карбидной фазой.....	17
2.1.2 Износостойкие сплавы с интерметаллидной фазой .....	18
2.1.3 Износостойкие сплавы на основе твердых растворов.....	20
1.2 Методы изготовления твердых износостойких сплавов на основе кобальта .....	22
1.2.1 Методы наплавки (напыления) твердых износостойких сплавов .....	22
1.2.2 Лазерная (электронная) наплавка .....	24
1.2.3 Газотермическое напыление .....	29
1.2.4 Легирование состава порошка .....	32
1.2.5 Наплавка порошковой проволоки.....	39
1.3 Износостойкие материалы на основе кобальта, полученные методами литья по выплавляемым моделям .....	42
Выводы по главе.....	43
ГЛАВА 2 Материалы, оборудование, методы исследований.....	44
2.1 Материалы .....	44
2.2 Оборудование для изготовления образцов .....	46
2.3 Оборудование для подготовки и исследования образцов .....	52
2.3.1 Приготовление металлографических шлифов .....	52
2.3.2 Оптическая микроскопия .....	53
2.3.3 Сканирующая электронная микроскопия .....	53
2.3.4 Исследование микротвердости .....	53
2.3.5 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	54

2.3.6 Рентгенофазовый анализ .....	54
2.3.8 Исследование прочностных характеристик .....	56
ГЛАВА 3 Получение микрокристаллических материалов системы Co-Ti-V- C и исследование их свойств .....	63
3.1 Сплавы системы Co-Ti-C .....	64
3.2 Сплавы системы Co-V-C .....	72
3.3 Сплавы системы Co-Ti-V-C .....	80
3.4 Сплавы системы Co-Cr-W-Ti-V-C .....	89
Выводы по Главе 3 .....	93
ГЛАВА 4 Получение компактных образцов и оценка эксплуатационных характеристик материала .....	94
Выводы по главе 4.....	100
Выводы по работе .....	101
Список литературы .....	102

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Во многих отраслях промышленности для изготовления и упрочнения деталей, работающих в условиях износа при повышенных температурах или в агрессивных средах, в аэрокосмической отрасли, а также в медицине используются сплавы и покрытия на основе кобальта системы Co-Cr-W(Mo).

Основная функция таких материалов – защита основного металла от износа. Зачастую нанесение износостойких материалов выполняется в ходе ремонтных/восстановительных работ выработанной поверхности основного металла. Можно выделить две большие группы износостойких материалов на основе кобальта по методу изготовления: литье по выплавляемым моделям с последующим нанесением, например, напайкой изделий на основной металл и наплавка порошковых сплавов, включающие лазерную (электронную) наплавку, газотермическое напыление, наплавку порошковой проволоки, ионную имплантацию.

Для повышения механических свойств износостойких материалов применяют упрочнение оксидами, сульфидами и карбидами, ионная имплантация, получение микрокристаллической структуры и др.

В работе предлагается добиться повышения износостойкости путем метод экстракции висящей капли расплава (ЭВКР), позволяющий за счет достижения сверхвысоких скоростей охлаждения расплава добиться расширения пределов растворимости в твердом состоянии; измельчения зерен с возможной модификацией формы зерен и текстуры; уменьшения или исключения микросегрегаций; образования метастабильных фаз. Наряду с задачей получения дисперсных частиц стоит задача их консолидации в компактный материал с сохранением высокого уровня достигнутых свойств.

Поэтому проведение исследований по применению метода ЭВКР для повышения механических свойств высоколегированных сплавов с дисперсным упрочнением тугоплавкими частицами путем их

высокоскоростной кристаллизации является актуальной научной и практической задачей для решения задачи повышения КПД отечественных ГТД и ГТУ.

Одним из направлений повышения износостойкости является разработка материалов с высокой твердостью поверхности. В этой группе материалов выделяются сплавы на основе кобальта системы Co-Cr-W(Mo), используются во многих отраслях промышленности для упрочнения деталей, работающих в условиях износа при повышенных температурах или в агрессивных средах, например, компоненты насосов, режущий и обрабатывающий инструмент, аэрокосмической отрасли, а также в медицинской отрасли.

Основные работы, проводимые в настоящее время, в области износостойких материалов является повышение их износостойкости и твердости. Для этого используют легирование исходного введением частиц тугоплавких соединений; образование интерметаллидных соединений; образование сложных карбидов или твердого раствора; совершенствование технологического процесса изготовления износостойких материалов или комбинацию этих методов.

**Целью диссертационной работы** является повышение износостойкости и твердости сплава на основе кобальта путем легирования состава тугоплавкими соединениями TiC, B<sub>4</sub>C, Co<sub>3</sub>W в сочетании с закалкой расплава и горячим прессованием.

Для достижения поставленной задачи необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Обосновать выбор материалов для получения износостойких материалов;
2. Проанализировать перспективные методы изготовления износостойких материалов;

3. Изучение влияния высокоскоростного затвердевания расплава на основе кобальта, легированного тугоплавкими частицами, на структуру и свойства дискретных волокон;

4. Проведение экспериментов по изготовлению износостойких изделий методом горячего прессования.

5. Изучение физико-механических свойств полученных изделий.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в следующем:

1. Впервые установлено, что введение в состав кобальтового сплава добавок TiC до 12 ат. % при сверхбыстрой кристаллизации приводит к формированию однофазной структуры на основе ГЦК- $\gamma$ -фазы.

2. Установлено, что в сплавах системы Co-Co<sub>3</sub>V-V<sub>4</sub>C при скоростях охлаждения расплава  $10^5$  К/с наблюдается вторичная кристаллизация, что вызвано существованием в расплаве нанокластеров боридной фазы.

3. Показана принципиальная возможность оценки прочностных свойств твердых сплавов на основе измерения прочности волокон, полученных методом экстракции висящей капли расплава.

**Теоретическая и практическая значимость работы:**

1. Показана возможность применения методов горячего прессования для получения изделий из сложнолегированных кобальтовых сплавов, упрочненных дисперсными частицами тугоплавких соединений. Разработаны оптимальные режимы компактирования.

2. Разработана технологическая схема изготовления износостойких изделий из кобальтовых сплавов с упрочнением из тугоплавких соединений с использованием методов закалки расплава и горячего прессования.

3. Проведены триботехнические испытания, показавшие повышение эксплуатационных характеристик кобальтовых износостойких материалов при введении в их состав тугоплавких частиц и последующей закалки расплава с дальнейшим горячим прессованием.

4. Введена в эксплуатацию установка экстракции висящей капли расплава, позволяющая, за счет применения безтигельной плавки как в

вакууме так в среде инертных газов, получать микрокристаллические и аморфные частицы практически из любых материалов подвергающихся плавлению, в том числе из химически активных материалов.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Влияние добавок TiC до 12 ат. % при сверхбыстрой кристаллизации на формирование фазового состава кобальтовой матрицы.
2. Влияние закалки расплава на структуру и механические свойства сплавов системы Co-Cr-W с добавками боридов кобальта и углерода.
3. Влияние термической обработки на структуру и механические свойства волокон из сплавов системы Co-Cr-W с добавками боридов кобальта и углерода, полученных закалкой расплава.
4. Изменение химического и фазового состава материалов на основе кобальта при введении карбида бора в процессе высокоскоростной кристаллизации расплава.
5. Повышение триботехнических характеристик компактных изделий из кобальтовых сплавов при введении частиц  $Co_3B$  и  $B_4C$ .

#### **Степень достоверности результатов.**

Все результаты получены на поверенном оборудовании с использованием лицензионного программного обеспечения. Стандартные испытания и исследования проводились в соответствии с требованиями научно - технической документации, действующей на территории Российской Федерации (ГОСТ и ISO).

#### **Апробация результатов.**

Материалы диссертационной работы доложены на 20 научно-технических конференциях и семинарах, в том числе: XLIII, XLIV, XLV, XLVI, XLVII Международной молодёжной научной конференции «Гагаринские чтения» (г. Москва, 2017 г., 2018 г., 2019 г., 2020 г., 2021 г.); Международной конференция «Авиация и космонавтика» (г. Москва, 2019 г., 2020 г.); XVII, XVIII, XIX, XX Международной научно - технической

конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (г. Москва, 2020 г., 2021 г., 2022 г., 2023 г.); Международной научно-технической конференции «Проблемы и перспективы развития двигателестроения» (г. Самара, 2021 г.); VIII Всероссийской молодежной научно-практической конференции «Восьмые Колачевские чтения» (г. Ступино, 2023 г.)

Содержание диссертации изложено в пяти статьях в рецензируемых изданиях перечня ВАК при Минобрнауки России. Две статьи опубликованы в международных журналах, индексируемых в международных реферативных базах данных Scopus и Web of Science.

**Личный вклад** автора состоит в проведении теоретических и экспериментальных исследований влияния добавок тугоплавких соединений на структуру и свойства сплавов на основе кобальта, полученных методами равновесной кристаллизации и высокоскоростного затвердевания, анализе и обобщении полученных экспериментальных результатов, подготовке основных публикаций по выполненной работе, личном участии в апробации результатов работы.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы (90 наименований) и содержит 115 страниц машинописного текста, в том числе 54 рисунка, 22 таблицы.



# ГЛАВА 1. ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ ИЗНОСОСТОЙКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА

## 1.1 Исследование двойных и тройных систем на основе кобальта

Карбиды, бориды, нитриды и силициды переходных металлов, обладающие высокой твердостью, являются основными соединениями при изготовлении износостойких материалов. Знание температурных зависимостей в системах металл-углерод, металл-бор и т.д. позволяет получать материалы с оптимальной структурой, одним из вариантов которого является эвтектические сплавы с фазами внедрения. По сути, структуру таких сплавов можно представить в виде естественного композита, где карбиды (бориды) – армированные частицы, а металл – матричный наполнитель.

Карбиды металлов группы железа, а именно железа (Fe), кобальта (Co) и никеля (Ni), представляют большой интерес в промышленности, а их свойства напрямую зависят от состава, кристаллической решетки. Энтальпия образования карбидов в системах Co–C и Ni–C выше, чем в системе Fe–C, что указывает на относительную трудность их синтеза и более низкую стабильность.

**Бинарная система Co–C.** В работе [1] экспериментально подтверждено наличие эвтектического равновесия в системе Co–C. Было установлено, что при охлаждении расплава, содержащего до 30 ат.% углерода, первичной фазой выделяется графит, при этом отмечается, что в закаленных сплавах наблюдаются локальные участки с фазой Co<sub>3</sub>C. Помимо этого, авторы работы сообщают, что при нагреве полученного расплава выше 350 °C соединение Co<sub>3</sub>C разлагается на кобальт и графит. В результате работы была построена метастабильная диаграмма состояния Co–C для сплавов, охлажденных со скоростью 10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup> K/c. В системе обнаружены

метастабильные карбиды  $\text{Co}_3\text{C}$  и  $\text{Co}_2\text{C}$ . Метастабильный карбид  $\text{Co}_3\text{C}$  плавится конгруэнтно при температуре  $1217\text{ }^\circ\text{C}$  и образует метастабильную эвтектику при температуре  $1190\text{ }^\circ\text{C}$  и содержании углерода  $17,4\%$  (ат).

В работе [2] авторы отмечают, что при распаде  $\text{Co}_3\text{C}$  на  $\text{Co}$  и  $\text{C}$ , в системе  $\text{Co}-\text{C}$  наблюдается увеличение неупорядоченности системы, изменение энтропии  $\Delta S$  становится больше нуля. При повышении температуры системы до  $\sim 1400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta G$  становится отрицательным, что указывает на самопроизвольное разложение метастабильной фазы  $\text{Co}_3\text{C}$ . При этом разрыв связи  $\text{Co}-\text{C}$  приводит к высвобождению значительного количества свободных атомов  $\text{C}$  и восстановлению металлических связей между атомами  $\text{Co}$  с разорванными ковалентными связями и другими атомами  $\text{Co}$ , что приводит к преобразованию решетки из ромбической в кубическую.

В работе [3] высокой скоростью охлаждения расплава  $\text{Co}-\text{C}$  не менее  $10^5\text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$  удалось добиться расширения области твердых растворов и образование метастабильных карбидов. Полученные быстрым затвердеванием карбиды являются неустойчивыми и при нагреве до  $450\text{ }^\circ\text{C}$  распадаются. В результате исследований авторы дополняют диаграмму состояния  $\text{Co}-\text{C}$  (рисунок 1.1) линиями метастабильного равновесия и приходят к выводу, что для получения метастабильных фаз необходимы высокие скорости охлаждения расплава. В работе [4] авторы исследовали влияние высокоскоростного охлаждения расплава на структуру и фазовую составляющую системы  $\text{Co}-\text{C}$ . Методами выстрела расплава на охлаждаемую подложку, охлаждением на вращающемся одном ролике и между двумя роликами были установлено, что недостаточная скорость охлаждения приводит к формированию системы  $\text{Co}-\text{Co}_3\text{C}-\text{C}$ , а при скорости охлаждения порядка  $10^6\text{ K}/\text{с}$  удается подавить выделение графита в чистом виде.

Исследованию карбида  $\text{Co}_2\text{C}$  посвящено относительно мало работ. Так, в работе [5] представленные результаты расчетов говорят о том, что образование карбида  $\text{Co}_2\text{C}$  протекает по экзотермической реакции, сам

карбид является парамагнетиком. На практике [6] карбид  $\text{Co}_2\text{C}$  был получен как побочный продукт в результате протекания химической реакции Фишера-Тропша и представляет собой метастабильную фазу, которая может распадаться на кобальт и графит.

В [8] приводится диаграмма TiC-Co (рисунок 1.2), в которой имеется двойная эвтектика  $\text{TiC}+\text{Co}_\alpha$  при содержании 6 % TiC. Растворимость кобальта в TiC равна 11 ат. % при температуре 1260 °C и снижается практически до нуля при температуре 800 °C.

**Бинарная система Co-B** представляет интерес, поскольку представляется возможным получение высокотемпературных твердых боридных фаз  $\text{Co}_3\text{B}$ ,  $\text{Co}_2\text{B}$  и  $\text{CoB}$  [9]. Растворимость бора в жидком кобальте достигает 6 ат.%, а в области концентраций свыше 6 ат.% бора наблюдается соединение  $\text{Co}_3\text{B}$ , которое образуется по эвтектической реакции  $\text{Ж} \leftrightarrow \beta\text{Co} + \text{Co}_3\text{B}$  при температуре 1110 °C или перетектической реакции  $\text{Ж} + \text{Co}_2\text{B} \leftrightarrow \text{Co}_3\text{B}$  при температуре 1125 °C.

Боридные соединения на основе Co используются в различных сплавах в качестве материала для покрытий с высокой износостойкостью и коррозионной стойкостью. В литературе имеются исследования, посвященные улучшению механических свойств (модуля упругости, трещиностойкости и т.д.) таких сплавов [10, 11]. Помимо этого известно, что бор способствует аморфизации расплава [12, 13] благодаря его высокой адсорбционной способности к металлам группы железа, большой разницей в размерах атомов ( $r_{\text{B}} = 0,088$  нм,  $r_{\text{Co}} = 0,125$  нм).

Соединения  $\text{Co}_x\text{B}$  используются для улучшения поверхностных свойств низкоуглеродистых сталей благодаря их высокой твердости и износостойкости. В работе [14] с помощью лазера нанесли на поверхность углеродистой стали S235JRC частицы  $\text{Co}_2\text{B}$ , полученные механохимическим путем, и исследовали их обрабатываемость. Помимо улучшения свойств поверхности,  $\text{Co}_2\text{B}$  также используется в качестве упрочняющих частиц в композитах с металлической матрицей.

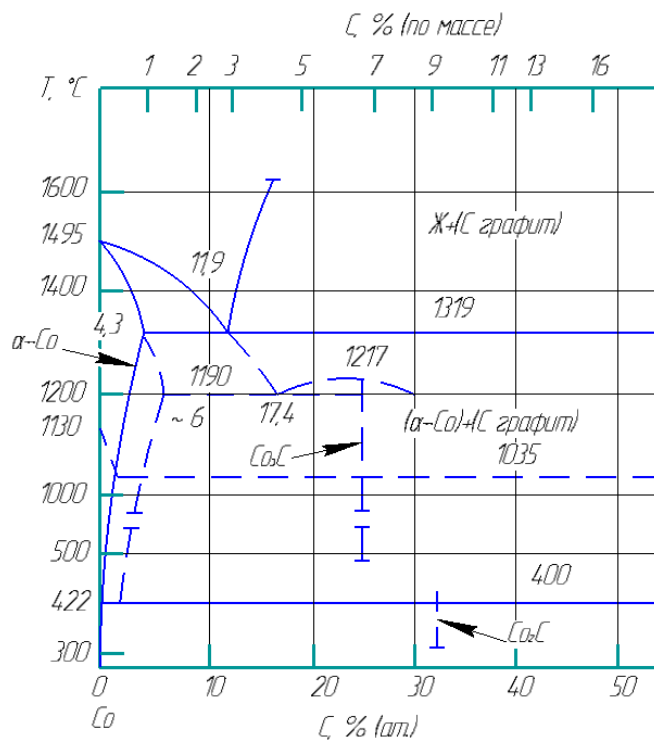


Рисунок 1.1 – Равновесная и метастабильная диаграмма состояния Co-C [7]

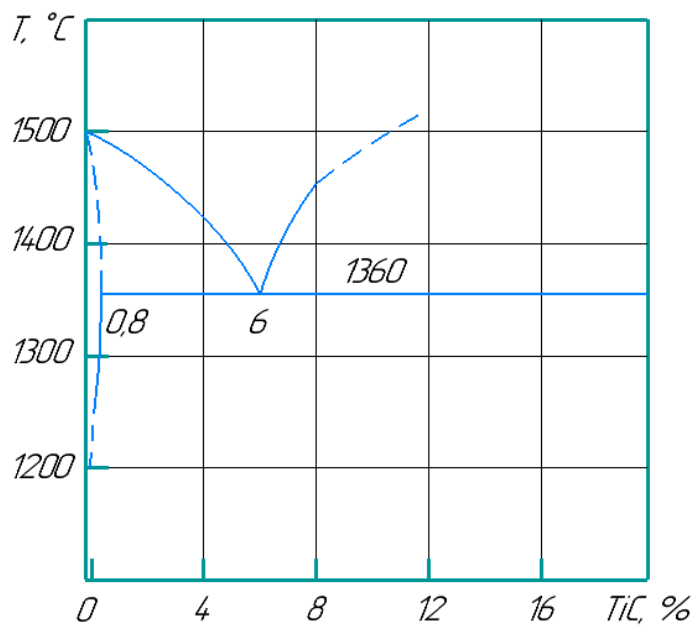


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния TiC-Co [8]

Фазовая диаграмма состояния системы Co-B приведена на рисунке 1.3.

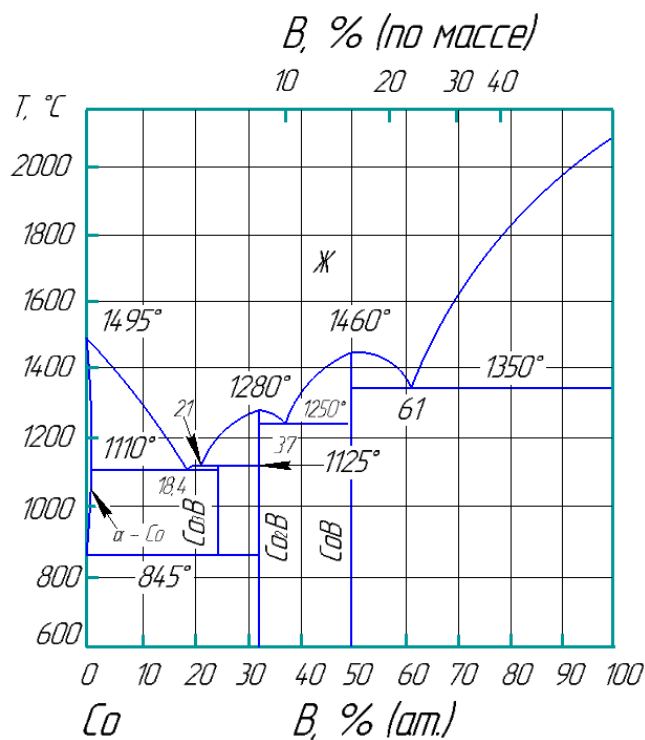


Рисунок 1.3 – Равновесная диаграмма состояния Co-B [7]

Путем электроосаждения на инструментальную сталь получали функциональное покрытие сплава Co-B [15, 16] с содержанием бора не более 15,33 ат. %. В процессе электроосаждения в составе покрытия образовывался интерметаллид Co<sub>3</sub>B. Микротвердость (рисунок 1.4а) увеличивалась по мере увеличения температуры термообработки до 400 °С. Это связано с кристаллизацией Co и выпадением Co<sub>3</sub>B. Дальнейшее увеличение температуры термообработки приводит к образованию трещин в покрытии и распаду Co<sub>3</sub>B. Максимальное значение микротвердости было достигнуто при содержании B 15 ат.% и составило 1280 HV.

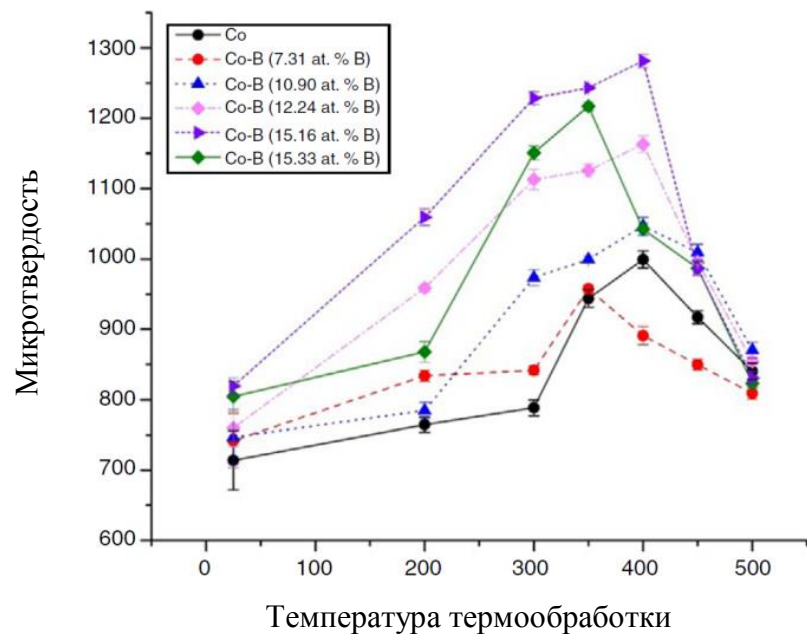
Исследования на износ, в частности коэффициент трения (рисунок 1.4б) показывает, что покрытие можно отнести к износостойким. Самый низкий коэффициент трения 0,08 установлен в покрытии с содержанием бора 15 ат.%.

При содержании бора от 10 ат. % и более в электроосажденном покрытии Co-B наблюдается сильное искажение кристаллической решетки и

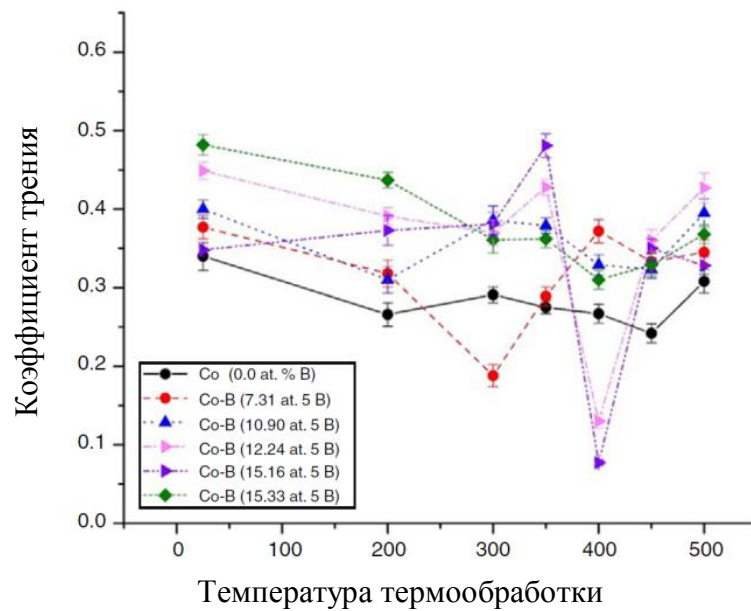
нарушение дальнего порядка, т.е. образованию аморфной структуры. Об этом свидетельствуют рентгенограммы, на которых присутствуют дифракционные линии  $\alpha$ - и  $\beta$ - Co. Термическая обработка при температуре от 500 до 700 °С таких сплавов приводит к образованию фазы Co<sub>2</sub>B. Борсодержащие покрытия на основе сплавов Co-B после термообработки при температуре 800-900 °С покрываются пленкой бората кобальта, которая защищает от окисления [17].

*Система Co-C-B-(Me)*. Авторами работы [18] путем электроосаждения из раствора электролита на водной основе были получены сплавы на основе кобальта системы Co-C-B с содержанием не более 10 ат. % каждого легирующего элемента. Рентгеноструктурный анализ сплавов выявил три фазы, а именно:  $\alpha$ -Co,  $\beta$ -Co и CoB. На размер кристаллов в сплаве существенную роль оказывали плотность тока, концентрация аргинина и содержание бора. Было установлено, что сплавы с высоким содержанием бора, например, Co-9,5B-4,3C и Co-8,6B-6,3C обладали аморфной структурой. По мере увеличения содержания углерода в системе увеличивался размер зерна и переход из аморфной структуры в кристаллическую с ГЦК решеткой.

В работе [19] в результате высокотемпературной реакции восстановления CoCl<sub>2</sub>-TiC<sub>2</sub>-NaBH<sub>4</sub> получали порошки системы Co-Ti-B, состоящие из фаз CoB и TiB<sub>2</sub>. При дифференциальном-термическом анализе наблюдался эндотермический пик при температуре 1460 °С, что говорит о плавлении CoB-TiB<sub>2</sub>. Металлографический анализ показал, что частицы CoB склонны образовывать агломераты, в то время как частицы TiB<sub>2</sub> рассредоточены по всему объему.



а)



б)

Рисунок 1.3 – Зависимость микротвердости (а) и коэффициента трения (б) от содержания В в покрытии и температуры термообработки [15]

Боридная фаза улучшает пластичность, повышает износостойкость [20], стабилизирует микроструктуру и меняет тип разрушения материала с межзеренного на трансгранулярный у сплавов типа Devitrium. В работе [21] добавки небольшого количества бора используются для лучшей спекаемости порошков Co-WC твердых материалов, т.к. бор с кобальтом образуют эвтектику при относительно низких температурах, что препятствует росту зерна частиц карбида вольфрама.

## **1.2.Материалы на основе кобальта с высокой износостойкостью**

К группе материалов с высокой износостойкостью относятся материалы, устойчивые к абразивному, усталостному изнашиванию.

Основой для износостойких сплавов является система Co-Cr. В свою очередь твердые сплавы, в зависимости от упрочняющей фазы, делятся на карбидные (легированные W (Mo) и C), интерметаллидные (легированные Mo и Si) и твердые растворы. Такие сплавы сочетают в себе такие качества, как высокая износостойкость и прочность при высоких температурах и отсутствии смазочных материалов, высокая твердость, коррозионная стойкость.

Стеллиты – сплавы системы Co-Cr-W(Mo)-C, обладают низким коэффициентом трения, высокой твердостью и ударной вязкостью. Как правило, сплавы группы стеллит используются при температурах вплоть до 600 °С.

Стеллиты считаются труднообрабатываемым сплавами по сравнению с другими металлами и сплавами. Следовательно, стоимость обработки таких материалов считается более высокой. Кроме того, стеллиты, состоят из твердых карбидов, а неоднородное распределение карбидов, неоднородная кристаллическая структура, высокая зона теплового воздействия, повышенное остаточное напряжение, низкая теплопроводность приводят к плохой обрабатываемости.



Для изготовления имплантатов в медицинских целях используют кобальт-хром-вольфрам-никелевый сплав по ГОСТ 5832-5-2010.

Сплавы системы Co-Cr-Mo-Si называют «трибалой». Отличительной чертой таких сплавов является высокое содержание молибдена – до 30 %. Обладают высокой коррозионной стойкостью при повышенных температурах и могут использоваться вплоть до 1000 °С.

Высокая коррозионная стойкость литейных кобальт-хром-молибденовых сплавов по ГОСТ 5832-4-2011 применяется для изготовления хирургических имплантатов.

### **1.2.1 Износостойкие сплавы с карбидной фазой**

Сплавы группы стеллит являются хорошим выбором для ремонта наплавкой деталей, подверженных износу в диапазоне рабочих температур 500-600 °С. В зависимости от содержания углерода в сплаве стеллиты можно разделить на две подгруппы. Первая подгруппа состоит из сплавов с содержанием углерода менее 0,25 мас. % и известна как доэвтектические сплавы. Эти сплавы относительно пластичны и используются в качестве конструкционных материалов для применения при относительно невысоких температурах. Вторая подгруппа – это заэвтектические сплавы с содержанием углерода 0,25-2,5 мас. %.

Благодаря высоким температурам плавления кобальт и хром подходят для широкого спектра применений – штампы для горячей прокатки, покрытия или вставки в двигателях внутреннего сгорания или турбинах газового двигателя.

Высокая твердость материалов достигается за счет образования карбидов таких как  $M_6C$ ,  $M_7C_3$  или  $M_{23}C_6$  с Cr, Mo, W и монокарбидов WC [22, 23]. Использование высокоуглеродистых сплавов ограничено температурой 600 °С, т.к. при температуре свыше 650 °С могут образовываться вторичные карбиды, которые снижают пластичность сплава.

В таблицах 1.1 и 1.2 приведены марки основных твердых износостойких сплавов, которые нашли широкое применение в промышленности и их физико-механические свойства.

Таблица 1.1 – Химический состав карбидных твердых износостойких сплавов

Марка сплава	Химический состав, мас. %					
	Cr	W	C	Si	Ni	Fe
Stellite 1	33,0	13,0	2,45	1,0	<2,5	<2,5
Stellite 6	28,0	4,5	1,2	1,1	<3,0	-
Stellite 12	29,5	8,5	1,85	1,5	<3,0	<2,5
Stellite 20	33,0	18,0	2,5	1,0	<2,5	<2,5
Stellite 190	27,0	14,5	3,5	1,0	<3,0	<2,5
B3K	32,0	5,0	1,3	2,75	<2,0	<2,0
B4K	25,0	10,0	2,2	3,2	<2,5	<2,5
XTH-61*	19,5	3,0	2,2	<2,5	<2,5	<2,5

\* 15,5 % Nb; 2,0 % Mo; 1,0 % Al

Таблица 1.2 – Физико-механические свойства карбидных твердых сплавов

Марка сплава	Физико-механические свойства				
	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Коэффициент температурного расширения, °C <sup>-1</sup>	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Твердость, HRC
Stellite 1	8,6	13,1×10 <sup>-6</sup>	620	1	56
Stellite 6	8,4	15,7×10 <sup>-6</sup>	834	1,2	45
Stellite 12	8,3	14,0×10 <sup>-6</sup>	827	1	51
Stellite 20	7,7	–	650	–	59

### 1.2.2 Износостойкие сплавы с интерметаллидной фазой

Сплавы с интерметаллидной износостойкой упрочняющей фазой носят название «Tribaloy» [24-26]. Эти сплавы содержат большую объемную долю фазы Лавеса, распределенной в матрице, и обычно имеют заэвтектическую микроструктуру (рисунок 1.5), при этом первичной фазой является тройная фаза Лавеса, имеющая состав Co<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>Si или CoMoSi. Основными легирующими элементами сплавов Tribaloy являются хром, молибден и кремний. Добавление хрома преследует две цели: одна из них заключается в укреплении матрицы раствора в виде растворенного вещества, а другая – в обеспечении стойкости к

коррозии и окислению. Молибден и кремний добавляют в количествах, превышающих предел их растворимости, с целью вызвать осаждение интерметаллической фазы Лавеса  $Co_3Mo_2Si$  или  $CoMoSi$ . Молибден также служит для придания дополнительной прочности матрице, он препятствует распространению дислокаций. Содержание углерода в сплавах с фазами Лавеса минимальное, т.к. их сочетание часто приводит к охрупчиванию металла. Типичными сплавами Tribaloy являются марки T-400 и T-800; последний имеет больший процент интерметаллической фазы и более высокое содержание хрома, что приводит к получению более твердого сплава с лучшей коррозионной стойкостью, чем первый

На физико-механические свойства большое влияние оказывает объемное содержание интерметаллидных фаз, которое может достигать 70 %. Поэтому влияние состава матрицы не так сильно выражено, как в сплавах на основе карбидов.

Обладают меньшей твердостью, пластичностью и ударной вязкостью, чем карбидные сплавы из-за хрупких интерметаллидных соединений, но существенно лучшей износостойкостью.

В таблицах 1.3 и 1.4 приведены марки основных интерметаллидных твердых сплавов и их физико-механические свойства.

Таблица 1.3 – Химический состав интерметаллидных твердых износостойких сплавов

Марка сплава	Химический состав, мас.%					
	Cr	Mo	C	Si	Ni	Fe
T-400	14	27	<0,08	2,6	<1,5	<1,5
T-800	17,5	28,5	<0,08	3,4	<1,5	<1,5
T-900	18	23	<0,08	2,7	16	-

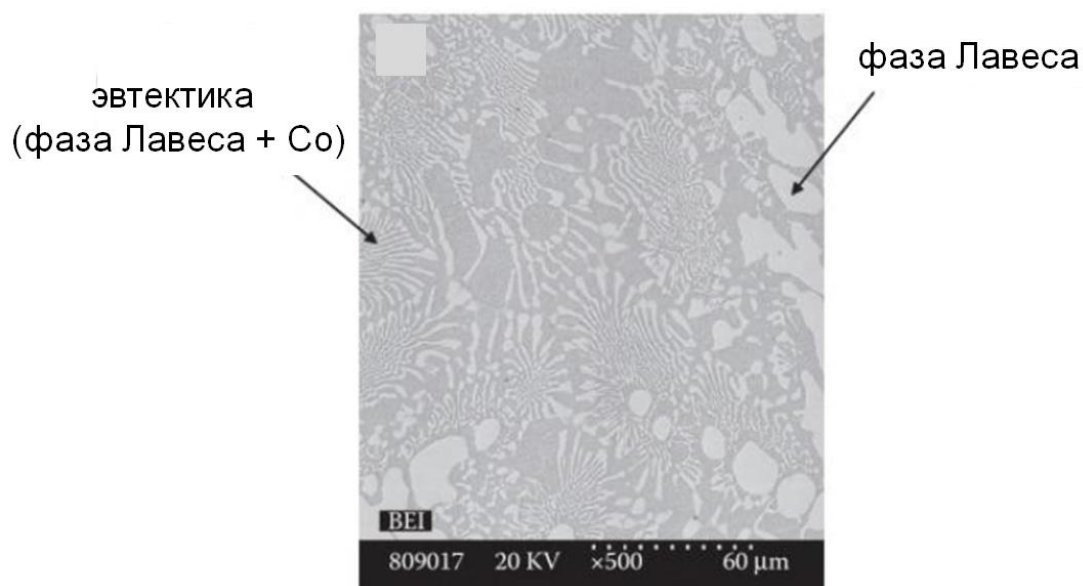


Рисунок 1.4 – Снимок микроструктуры сплава Т-400 [27]

Таблица 1.4 – Физико-механические свойства интерметаллидных твердых сплавов

Марка сплава	Физико-механические свойства				
	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Коэффициент температурного расширения, °С <sup>-1</sup>	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Твердость, НРС
Т-400	9,0	11,2	–	–	56
Т-800	8,6	12,3	690	<1	62

### 1.2.3 Износостойкие сплавы на основе твердых растворов

Stellite 21 и Stellite 22 – яркие представители низкоуглеродистых износостойких сплавов [28-30]. Для упрочнения твердого раствора в этих сплавах используются добавки молибдена. Благодаря высокому содержанию молибдена (до 12 мас. %) и тому, что большая часть хрома связана с твердым раствором, а не карбидом типа Cr<sub>7</sub>C, такие сплавы обладают рядом уникальных свойств: высокая стойкость к ползучести, высокая механическая прочность при повышенных температурах, высокая стойкость к износу. Микроструктура таких сплавов представлена на рисунке 1.6.

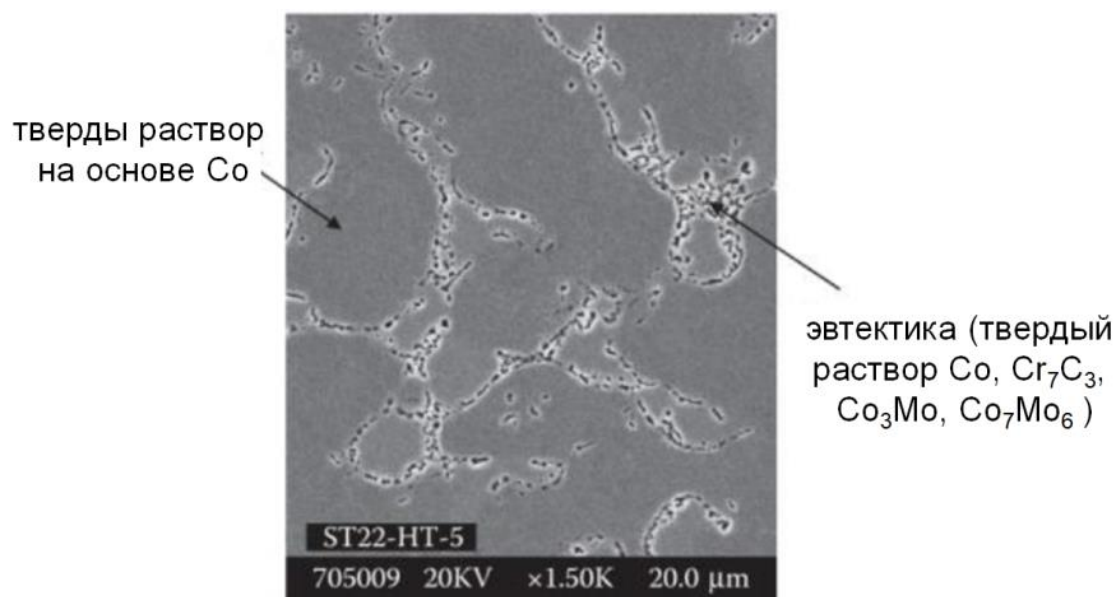


Рисунок 1.5 – Снимок микроструктуры сплава Stellite 22 [31]

В таблицах 1.5 и 1.6 приведены марки основных твердых сплавов на основе твердых растворов и их физико-механические свойства.

Таблица 1.5 – Химический состав сплавов твердого раствора

Марка сплава	Химический состав, мас.%						
	Co	Cr	Mo	C	Fe	Ni	Si
Stellite 21	осн.	27	6,0	0,35	<3,0	3	<1,5
Stellite 22	осн	28	12,0	0,30	<3,0	1,5	<2,0

Таблица 1.6 – Физико-механические свойства сплавов твердого раствора

Марка сплава	Физико-механические свойства				
	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Коэффициент температурного расширения, °C <sup>-1</sup>	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Твердость, HRC
Stellite 21	8,3	14,8	710	8	40
Stellite 22	8,6	–	–	0,3	43

Stellite 22 обладает более высокой износостойкостью, чем Stellite 21 почти в два раза (рисунок 1.7). Более высокая износостойкость объясняется наличием фаз  $Co_3Mo$  и  $Co_7Mo_6$ , но данные интерметаллиды подвержены выкрашиванию из

матричного материала, что приводит к образованию неровной поверхности износа.

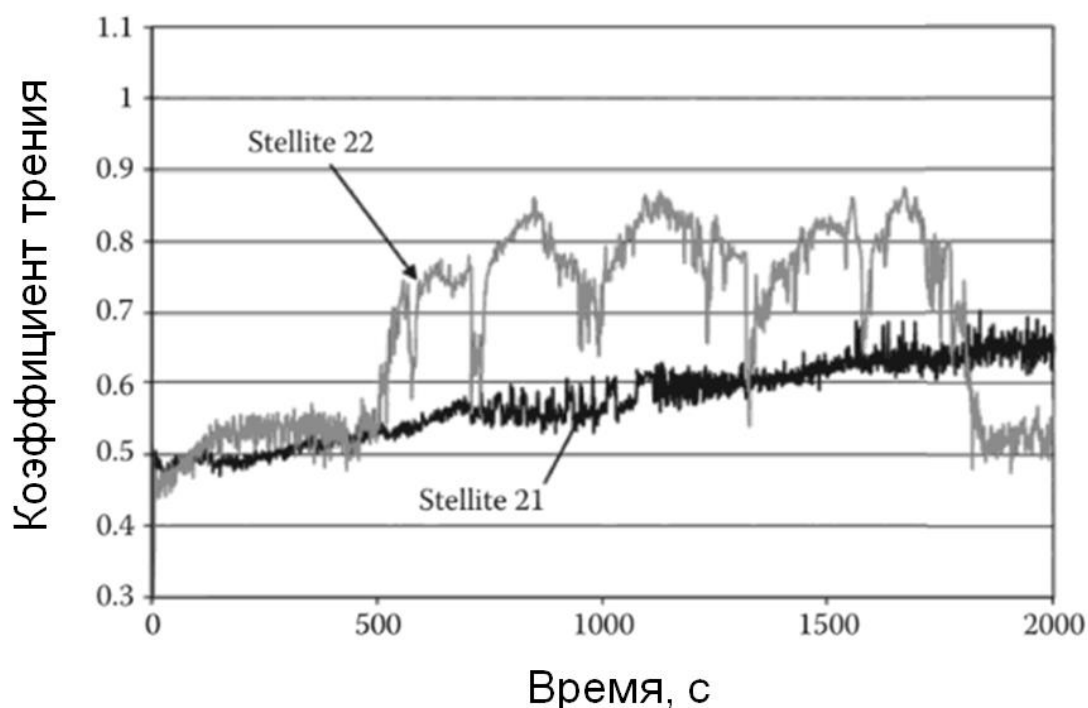


Рисунок 1.6 – Коэффициент трения сплавов Stellite 21 и Stellite 22 [31]

### 1.3 Методы изготовления твердых износостойких сплавов на основе кобальта

#### 1.3.1 Методы наплавки (напыления) твердых износостойких сплавов

Основными способами нанесения износостойкого покрытия на детали является лазерная наплавка, газотермическое напыление, дуговая наплавка порошков износостойкого сплава.

При лазерной наплавке луч фокусируется в специальном оптическом устройстве и нагревает наплавляемую деталь. Вместе с этим подается порошок (проволока) износостойкого сплава и происходит его расплавление. Узкая зона термического воздействия и высокая скорость охлаждения обеспечивают небольшое тепловыделение, что позволяет создавать наплавленный слой с низким уровнем внутренних напряжений. Благодаря высокой скорости

охлаждения лазерная наплавка позволяет получать слои с более высокой твердостью и улучшенной микроструктурой.

При газотермическом методе нанесения покрытия порошок размягчается в струе плазмы или пламени и наносится на подложку. Плазменная дуга образуется внутри горелки между неплавящимся электродом и водоохлаждаемым соплом горелки. Процесс может выполняться как в воздушном пространстве с применением защитного газа (например, аргона), так и в вакууме или под водой. При сверхзвуковом газопламенном напылении порошок подается по оси горелки в камеру, где постоянно горит газ под высоким давлением. Плазма из продуктов сгорания со сверхзвуковой скоростью выбрасывается из горелки через удлиненное сопло. Частицы порошка нагреваются и разгоняются в этой струе. Приобретая при этом большую кинетическую энергию, порошок попадает на напыляемую деталь, образуя очень плотное покрытие, которое характеризуется отличным сцеплением с материалом детали. Благодаря невысокому тепловложению в напыляемый порошок и в деталь, которая остается практически холодной, изменения металлургической структуры порошка и детали незначительны. Для газопламенной наплавки применяется специальная ацетиленокислородная горелка. Деталь разогревается горелкой, порошок подается в газовый поток из встроенного бункера с порошком, и проходит через пламя и попадает на деталь.

При дуговой наплавке дуга горит между плавящимся электродом и изделием. Металлический покрытый стержень расплавляется в сварочной дуге и в виде капель попадает в сварочную ванну. Покрытие электрода также переплавляется, формируя защитный газ вокруг дуги и ванны. На поверхности ванны образуется защитный слой шлака. Затвердевая, шлак превращается в твердую корку, которая защищает металл сварочной ванны от воздуха. После наплавки каждого слоя шлаковую корку необходимо удалить.

### 1.3.2 Лазерная (электронная) наплавка

Технология нанесения материала на подложку может использовать лазерный или электронный луч в качестве источника энергии для плавления порошкового материала. В нем используется мощный лазер для расплавления локальных участков порошкового слоя и создания объемных деталей.

В последнее время лазерная наплавка используется в т.ч. для нанесения наплавляемых покрытий на основе металлических сплавов для ремонта/восстановления поверхностей промышленных деталей с целью улучшения их износостойкости, защиты от коррозии и усталости.

Среди всех методов получения покрытий лазерное наплавление показало исключительные преимущества: мелкий размер зерен, малую зону термического воздействия и хорошую адгезионную прочность с подложкой. Были проведены многочисленные исследования [32-37] с целью изучения процессов формирования покрытий, а также их физико-механических свойств.

Микроструктура покрытий, полученных лазерной наплавкой, во многом зависит от нескольких параметров: скорости формирования покрытия (которая зависит от скорости сканирования лазером и угла подачи порошка), температурного градиента, направленного от дна, образованной ванны расплава к ее поверхности, а также расстояния до подложки и мощности лазера. В процессе лазерного наплавления расплавленные порошки стеллита быстро затвердевают на подложке после нанесения со скоростью  $10^6$ – $10^7$  К/с.

Микроструктура износостойких сплавов типа стеллит, как правило, представляет собой дендриты на основе кобальта, имеющего кубическую кристаллическую решетку, и междендритного пространства, представленного в виде  $Co+(Cr,W)C$  (рисунок 1.8). Размеры дендритов, в т.ч. их протяженность, во многом зависят от параметров нанесения покрытия: мощности лазера, скорости охлаждения расплава на подложке, легирующих добавок и т.п. В зависимости от толщины формируемого покрытия микроструктура равно, как и свойства, могут существенно отличаться из-за разной скорости отвода тепла. Как правило, в



области ванночки расплава образуется равноосная структура, а ближе к поверхности – дендритная.

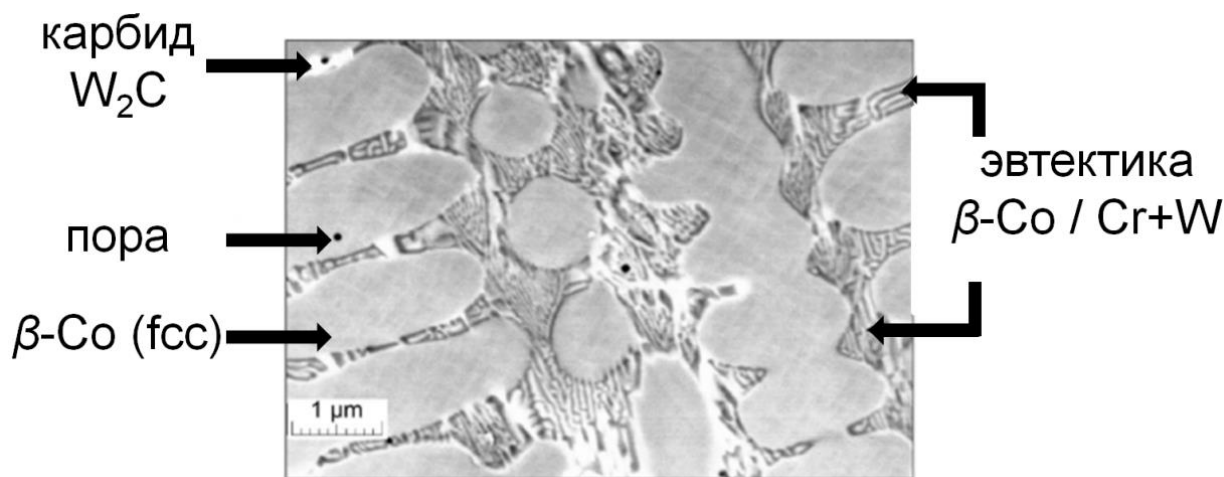


Рисунок 1.7 – Типичная микроструктура износостойкого покрытия на основе стеллита [38]

В работе [39] авторами изучалось влияние температуры подогрева подложки, на которое наносилось износостойкое покрытие, на конечные свойства последнего. Установлено, что подогрев подложки оказывает влияние на междендритную фазу (эвтектику) – увеличение ее объема с увеличением температуры подложки. Большой объем междендритной фазы способствует увеличению значений микротвердости и износостойкости, что хорошо отражено на рисунке 1.10.

Износостойкость и твердость покрытия на основе Stellite-6 с различным содержанием смеси карбидов TiC и WC исследованы в работе [40]. Установлено, что покрытия с содержанием добавок карбидов 40 % обладают большей износостойкостью (рисунок 1.19), т.к. карбиды в бóльшей степени связаны матрицей и менее склонны к выкрашиванию, в отличие от покрытия с содержанием карбидов 60 %.

Одной из разновидностью лазерной наплавки – LENS технологией в работе [41] порошок стеллита наносили на стальную подложку. При нанесении

первых слоев материала охлаждение материала происходит в основном через холодную подложку, что способствует направленному росту зерен в направлении, противоположном направлению отвода тепла. Когда теплопередача через подложку становится равной теплопередачи в окружающую среду, зерна принимают форму, близкую к равноосной.

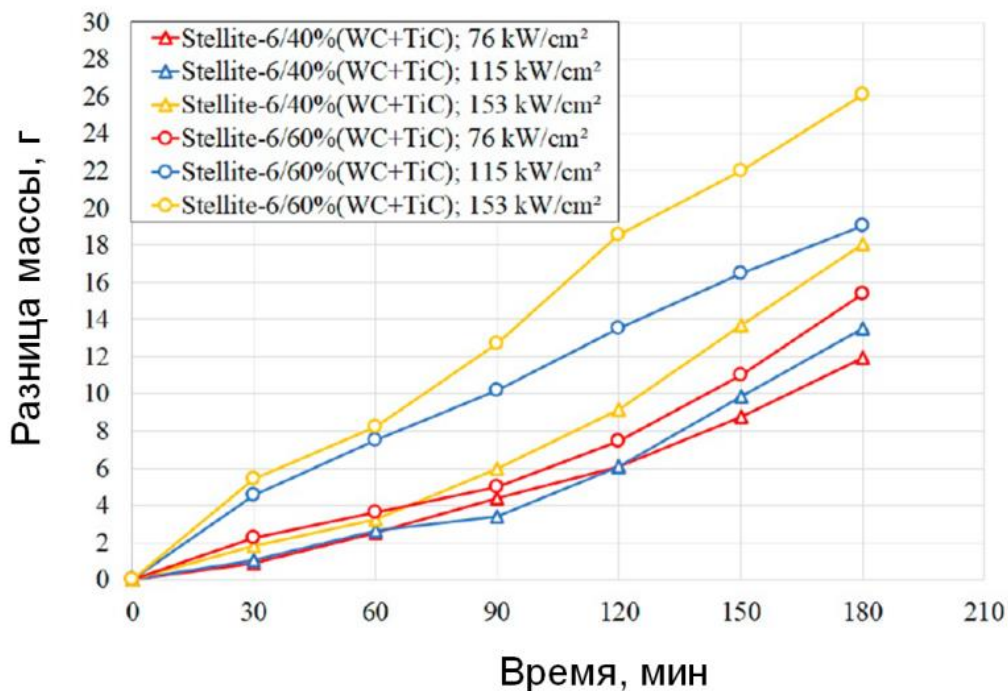


Рисунок 1.8 – Износостойкость лазерного покрытия [40]

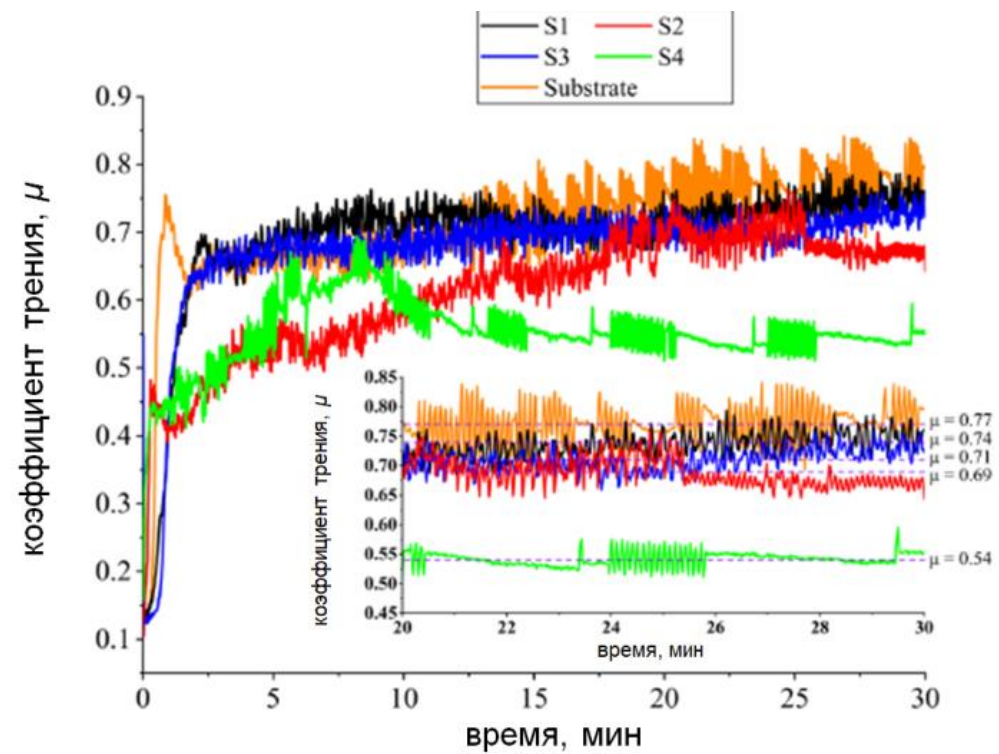
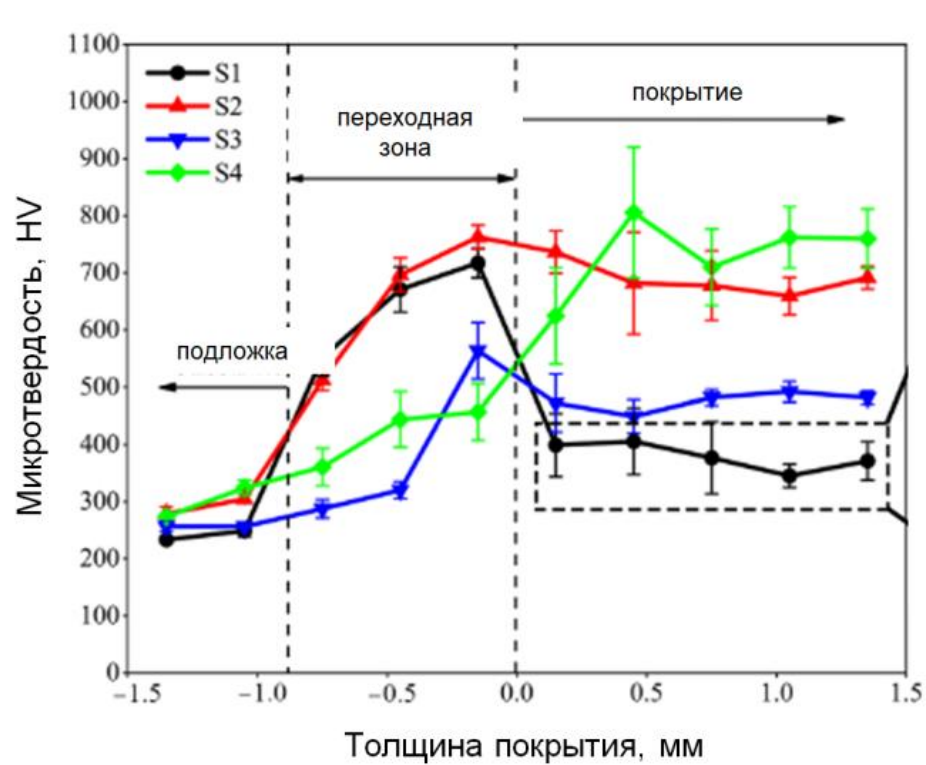


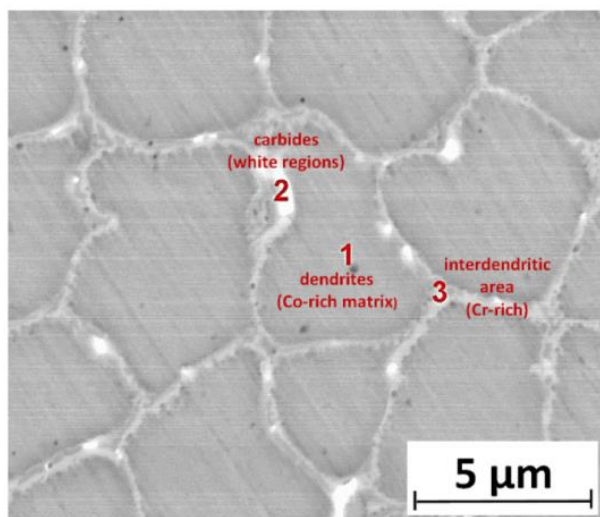
Рисунок 1.10 – Влияние температуры подложки на микротвердость (а) и коэффициент трения (б): S<sub>1</sub>-без подогрева; S<sub>2</sub>-150; S<sub>3</sub>-250; S<sub>4</sub>-350 °С [39]

Микроструктура представляла собой сильно фрагментированные дендриты (со средним размером 5 мкм) на основе кобальта (точка №1 на рисунке 1.11), которые были разделены междендритными участками, обогащенными хромом (точка №3 на рисунке 5). Интересно, что также была обнаружена третья область, содержащая такие элементы, как Cr, Co и W-соединения. Эта область соответствует карбидам с высоким содержанием вольфрама. Это типичная доэвтектическая микроструктура нанесенный лазером стеллит 6 содержит богатые кобальтом дендриты и богатые хромом междендритные области. Такой тип мелкозернистой дендритной структуры обусловлен высокой скоростью охлаждения, возникающей при лазерной наплавке. Рентгеноструктурный анализ выявил характерные для такого покрытия пики Co, соединения CoCr и карбида  $Co_3W_3C$ , а малая ширина пиков подтвердила относительно низкий уровень внутренних напряжений.

Значения микротвердости покрытия составили 550 HV, а проведенные испытания на изгиб показали, что покрытия по технологии LENS обладают пластичностью на 30 % ниже, чем образец, полученный методом ГИП (~1500 МПа). Тип разрушения покрытия был хрупким вдоль междендритных областей.

В работе [42] наносили покрытия из сплава Stellite 21 на подложку из мартенситностареющей стали Maraging 350. Установлено, что изотермическое старение образцов стали с нанесенным покрытием при температуре 650°C привело к полиморфному превращению кобальта из ГЦК в ГПУ, содержащегося в покрытии Stellite 21. Согласно картотеке JCPDS № 05-0727, значение параметра решетки чистой фазы  $\gamma$ -Co составляет 3,545 Å. В данной работе ГЦК-Co имеет значительно более высокий параметр кристаллической решетки, чем чистый  $\gamma$ -Co. Это может быть связано с различиями в атомных радиусах составляющих элементов (например, Co, Cr и Mo). В частности, радиус Mo значительно больше, чем у Co и Cr, что потенциально приводит к увеличению параметра кристаллической решетки в образцах без термообработки. Увеличение параметра решетки из-за

изотермического старения можно объяснить синергетическим эффектом мартенситного фазового превращения и теплового расширения. Предполагается, что полиморфное превращение послужило снижения износостойкости образцов.



Chemical composition [wt. %]						
Area	Mo	Cr	Fe	Co	Ni	W
1	0.6	21.8	24.4	48.7	1.2	3.3
2	2.2	27.0	22.7	38.2	0.5	0.3
3	1.4	32.6	22.2	37.1	0.9	5.8

Рисунок 1.9 – Микроструктура покрытия из порошка стеллита, нанесенного по технологии LENS [41]

### 1.3.3 Газотермическое напыление

Газотермическое напыление является практически незаменимой технологией во многих отраслях промышленности. Газотермические покрытия, в т.ч. износостойкие, широко используются в автомобильной и аэрокосмической промышленности, где они наносятся на детали двигателей внутреннего сгорания для повышения стойкости к износу при работе в условиях высоких температур, например, поршни, клапаны, головки цилиндров, пальцы, коленчатые валы или кулачки [43-45].

На адгезионную прочность газотермических покрытий существенное влияние оказывает остаточное напряжение. Поскольку остаточное напряжение в покрытии зависит от его толщины, то значения адгезионной прочности будут меняться с изменением толщины покрытия [46].

Микроструктура износостойких покрытий на основе кобальта, нанесенных газотермическим способом представлена на рисунке 1.12. Микроструктура покрытия, получаемого газотермическим напылением, обычно представляет собой слои с включением некоторого количества оксидов в результате окисления порошка, межслойных пор и пустот на границах раздела и нерастворившихся частиц.

Пористость может быть вызвана недостаточной скоростью нанесения покрытия, неправильным углом нанесения или усадкой. В процессе газотермического напыления более высокая температура предварительного нагрева подложки приводит к уменьшению пористости. Наличие нерасплавленных частиц может быть вызвано недостатком тепла для их расплавления.

Одной из разновидностью лазерной наплавки – LENS технологией порошок стеллита наносили на стальную подложку. При нанесении первых слоев материала охлаждение материала происходит в основном через холодную подложку, что способствует направленному росту зерен в направлении, противоположном направлению отвода тепла. Когда теплопередача через подложку становится равной теплопередачи в окружающую среду, зерна принимают форму, близкую к равноосной.

Холодное газодинамическое напыление износостойкого покрытия исследовалось в работах [48], суть которого заключается в том, что покрытие наносится при сверхзвуковой скорости подаваемого порошка за счет высокого давления газов и в результате пластической деформации порошка происходит «склеивание» порошка. При этом температура порошка находится ниже точки плавления.

Газоплазменное напыление износостойкого покрытия с последующим его азотированием проводилось в работе [49]. Микроструктура покрытия представлено дендритными ветвями кобальта, в междендритном пространстве содержатся карбиды типов  $M_7C_3$  и  $M_{23}C_6$ , а приповерхностный

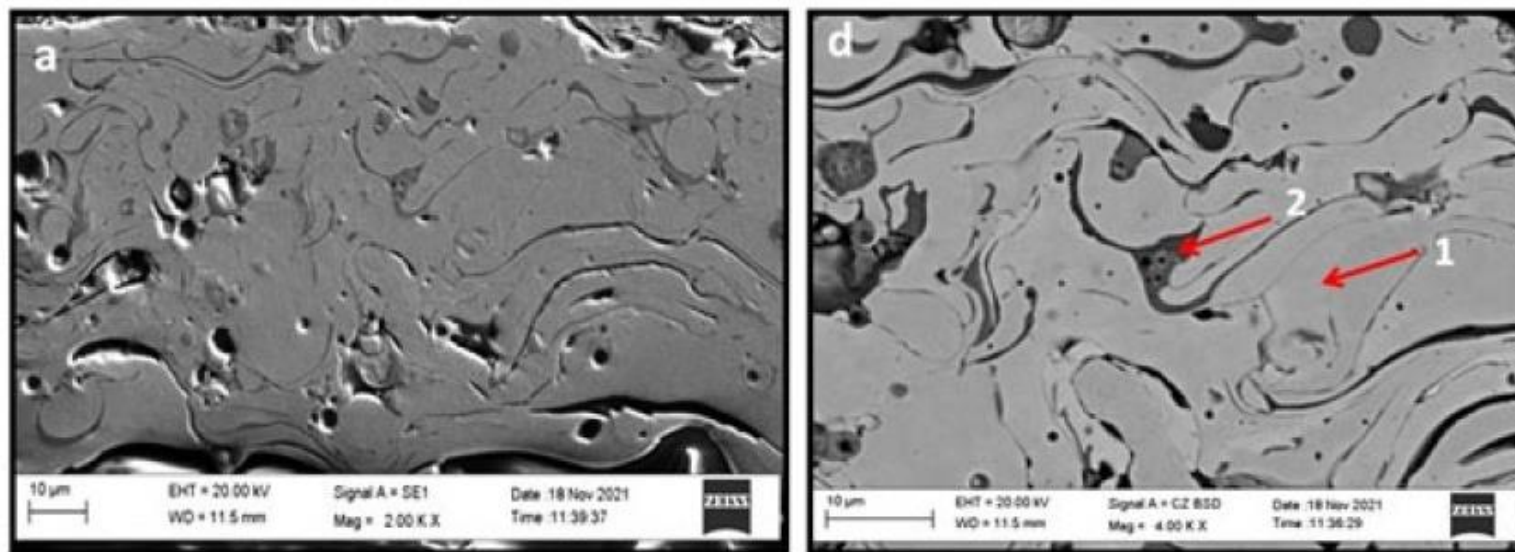


Рисунок 1.10 – Типичная микроструктура плазменного износостойкого покрытия на примере Stellite 6 [47]

слой в процессе азотирования образует нитриды  $\text{CoN}$  и  $\text{CrN}$ . Азотированное покрытие обладает меньшим соотношением коэффициента трения к износу, чем стеллит. Это говорит о том, что покрытие менее подвержено износу. Однако недостатком азотированного слоя является низкая коррозионная стойкость в растворе  $\text{NaCl}$ , поскольку  $\text{CrN}$  препятствует образованию защитного слоя на основе оксида хрома. При исследовании рентгенограмм в работе [50] было обнаружено уширение пиков из-за возникающих микронапряжений при формировании покрытия. Помимо этого, наблюдался оксид  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , образовавшийся вследствие окисления порошков на этапе напыления.

#### **1.3.4 Легирование состава порошка**

Износостойкость сплавов на основе кобальта может быть улучшена путем введения в состав упрочняющих дисперсных фаз микронных размеров, например, нитрида  $\text{VN}$ , карбидов  $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ , оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и др.

Для работы пар трения в условиях коррозии морской воды в работе [51] к порошку на основе системы  $\text{Co-Cr-W}$  добавляли порошок серебра и путем селективного лазерного сплавления (SPS) получали покрытие. В результате SPS серебро не вступало во взаимодействие со стеллитом, однако, проведенные исследования износа в растворе  $\text{NaCl}$  показали, что при определенной концентрации серебра оно в купе с образованной оксидной пленкой значительно понижает коэффициент трения.

Известен наплавочный сплав марки ПН-АН34 на основе кобальта, легированный от 4 до 8 %  $\text{Ni}$  и от 0,6 до 0,9 %  $\text{B}$ , который отличается стойкостью против образования кристаллизационных трещин. Никель придавал пластичности металлу, а бор повышал твердость и износостойкость. При этом сохраняется высокая коррозионная стойкость –  $2,7 \times 10^{-3}$  мм/год, тогда как у сплава ВЗК  $3,6 \times 10^{-3}$  мм/год. Боросодержащий сплав имеет более низкую температуру плавления, благодаря чему



снижаются энергозатраты на нанесение покрытия, а подложка менее подвержена термическому воздействию [52].

**Упрочнение оксидами.** В работе [53] путем лазерного напыления на стальную подложку получили покрытие из механической смеси Stellite 6 с оксидом  $Y_2O_3$  при содержании оксида в количестве от 0,6 до 1,5 мас. %. Установлено, что микротвердость сплава увеличивается до 15 % при добавлении 0,6 мас.%  $Y_2O_3$  и составляет 548 HV, а удельная скорость износа уменьшается почти в 2,5 раза. Связано это в первую очередь с тем, что частицы оксида  $Y_2O_3$  при кристаллизации располагаются в междендритных ветвях и препятствуют росту равноосных зерен, а из работы [54] известно, что мелкие равноосные зерна повышают износостойкость. По мере увеличения содержания оксида до 4 мас. % наблюдается увеличение коэффициента трения [55] из-за скапливания частиц  $Y_2O_3$  по границам зерен, вследствие чего блокируется возможность перемещения кристаллических дислокаций и возможно образование трещин.

В работе [56] наносили Stellite 6, содержащий смесь Fe-ZrO<sub>2</sub> (количество оксида было равно 1, 2,5 и 7,5 об. %). Твердость покрытия с добавками была ниже, чем Stellite 6, что объясняется повышенным содержанием железа, которое препятствует образованию эвтектических карбидов и увеличивает объемную долю твердого раствора, обогащенного кобальтом.

Добавки оксида TiO<sub>2</sub> исследовали в работе [57]. Износостойкое покрытие получали дуговой наплавкой электрода, который предварительно погружали в шликер для образования на нем пленки из оксида титана. Количество оксида в покрытие регулировали продолжительностью выдержки электрода в шликере. В процессе наплавки вследствие высокой температуры происходит диссоциация TiO<sub>2</sub> на Ti и O<sub>2</sub>. При кристаллизации расплава первыми вновь образуются оксиды титана Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 2130 °С и TiO<sub>2</sub> при температуре 1840 °С, затем образуются и растут дендриты при температуре 1475 °С. Последними растут карбиды M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> при температуре

1175 °С. Оксиды титана приводят к тому, что расстояние между дендритами уменьшается, образовывается более тонкая карбидная сетка, дисперсионно упрочненная оксидами.

**Упрочнение карбидами.** В работе [58] авторам удалось добиться повышения твердости Stellite 6 карбидом TiC. Для этого к порошку стеллита добавляли порошки титана и углерода, готовили механическую смесь и путем лазерной наплавки наносили на стальную подложку. Исследования показали, что титан, обладающий высоким сродством к углероду, образуют в расплаве первичные карбиды TiC. После кристаллизации карбида TiC кристаллизуется эвтектика, состоящая из карбида (Ti,W)C и  $\gamma$ -Co, при этом объемная доля карбидов хрома уменьшается, т.к. титан обладает бóльшим сродством к углероду, чем хром. Установлено, что карбид (Ti,W)C повышает значение микротвердости и эрозионной стойкости.

Упрочнение карбидом TiC износостойкого покрытия также исследовалось в работах [59, 60] в которых авторами установлено, что по мере увеличения содержания TiC износ покрытия меняется с пластичного расслаивания к абразивному и износостойкость, в т.ч. при повышенных температурах, почти в шесть раз выше, чем у сплава Stellite 6.

Влияние добавок карбида WC на механические свойства, в т.ч. износостойкость при повышенных температурах (400 °С), покрытий на основе стеллита, полученных лазерной наплавкой, исследовалось в работе [61, 62]. Было установлено, что в процессе формирования покрытия частицы карбида WC выступают концентраторами напряжений, что в совокупности с высокой температурой затвердевания покрытия приводит его растрескиванию. Отчетливо это наблюдается при высоком содержании карбидов – 10 %. Добавки карбида WC в количества 2,5, 5 и 10 мас. % существенного влияния на микроструктуру не оказывают, при этом микротвердость образцов находится практически на одном уровне с покрытием из Stellite 6 без добавления карбидов и составляет 600 HV. Однако удалось достичь высокой износостойкости покрытий с карбидами

при повышенной температуре. Чем выше объемная доля WC, тем меньше коэффициент трения у покрытия в целом. К похожим выводам приходят авторы работы [63], в которой покрытия представляли собой смесь Stellite-6/WC-6Co, полученные лазерной наплавкой. Повышенную микротвердость – 843 HV удалось достичь диффузией W и C в матрицу. В основном покрытие состоит из матричного кобальта в кубической и гексагональной плотноупакованных решетках, карбидов WC, Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C и Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Перечисленные карбиды повышают износостойкость покрытия при температуре окружающей среды, а при повышенной температуре – 600 °C происходит окисление поверхности с образованием тонкого оксидного слоя, представленного CoWO<sub>4</sub> и CoO, вследствие чего коэффициент трения уменьшается, а износостойкость повышается.

Авторами работы [64] изучено влияние добавки Ti/V<sub>4</sub>C (в молярном соотношении 3:1) объемом 2%, 4%, 6% и 8% в покрытии на основе Stellite 12, получаемом методом лазерной наплавки на подложке из нержавеющей стали 304. Смесь порошков получали путем размолла в планетарной мельнице в течение 6 часов. Введение добавки способствует улучшению поглощения энергии материалом покрытия в процессе лазерной наплавки, что, в свою очередь, приводит к абсорбции железа субстрата в состав покрытия. Установлено, что с увеличением содержания добавки Ti/V<sub>4</sub>C дендритная структура покрытия изменяется на равноосную, постепенно формируется равноосный поликристаллический массив. Под действием внешней силы трения скольжения поликристаллические зерна могут достигать взаимной координации и препятствовать перемещению дислокаций. В ходе экспериментов на трение-скольжение и износу средние коэффициенты трения подложки из нержавеющей стали марки 304, Stellite 12+0% Ti/V<sub>4</sub>C, стеллита 12+4% Ti/V<sub>4</sub>C и стеллита 12+8% Ti/V<sub>4</sub>C составили 0,62, 0,55, 0,47 и 0,41 соответственно. В ходе лазерной наплавки формировалась твердая фаза TiC, а не полностью расплавленный V<sub>4</sub>C служил катализатором формирования гетерогенной фазы и способствовал дисперсионному

упрочнению. Твердые фазы TiC способствовали измельчению кристаллических зерен в процессе отверждения. Средняя микротвердость покрытий составила 457 HV, 576 HV, 614 HV, наибольшая микротвердость составила 650 HV (покрытие с добавкой 8%).

Порошковую смесь Stellite 6-(10Ti+3B<sub>4</sub>C) наносили плазменной наплавкой на стальную подложку в работе [65]. Фазовый состав сформированного покрытия содержит дисперсные частицы TiC и TiB, карбиды (Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> и  $\alpha$ -Co. Рисунок 1.13 наглядно демонстрирует влияние добавок титана и карбида бора на коэффициент трения и степень износа покрытия. Так, в сравнении с покрытием Stellite 6 композиция имеет коэффициент трения на 20 % меньше, а износ на 37 % меньше.

Порошковую смесь Stellite 1-(WC-Ni) наносили высокоскоростным напылением в работе [66] с последующей термической обработкой. На микроструктуре покрытия отслеживаются отдельные частицы WC, которые сохраняются даже после термообработки. Рентгенофазовый анализ выявил незначительное количество W<sub>2</sub>C. Напыленное покрытие обладало микротвердостью 668 HV, а после термообработки, которая заключалась в быстром нагреве и охлаждении, наблюдалось увеличение микротвердости до 812 HV.

**Упрочнение сульфидами.** В работе [67] порошок стеллита смешивали с карбидом NbC в пропорции 7:3 и наносили на металлическую подложку лазерной наплавкой в виде текстурированного слоя. Следующим этапом наносили сульфид WS<sub>2</sub>, а поверх него слой стеллита. Проводили испытания полученного покрытия на износ при повышенных температурах (200, 400 и 800 °C), в ходе которых было установлено, что наибольшим коэффициентом трения покрытия обладает в начальный момент трения, затем он снижается за счет смазывающего эффекта фаз WS<sub>2</sub> и CrS. С ростом температуры существенное влияние на коэффициент трения (его уменьшение) оказывает образование оксидных пленок. Однако оксидной пленка обладает низкой

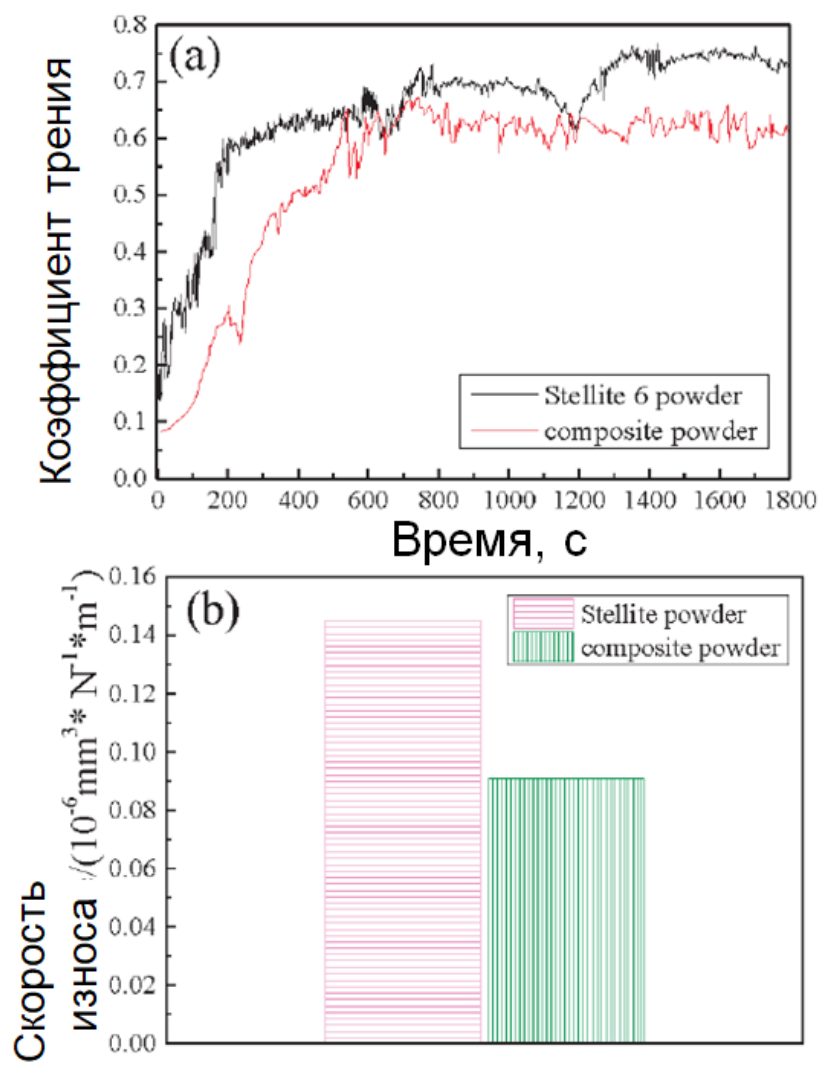


Рисунок 1.11 – Коэффициент трения (а) и степень износа (б) покрытия Stellite 6 и композиции [65]

адгезией, поэтому происходит высокий износ материала при длительных режимах работы.

Влияние добавок карбида  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и сульфида  $\text{WS}_2$  на структуру и механические свойства изучали в работе [68]. Добавки карбида и сульфида в процессе напыления образуют новые фазы – карбиды  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и  $(\text{Cr,W})\text{C}$ , а также сульфид  $\text{CrS}$ . Благодаря  $\text{CrS}$  и остаточному  $\text{WS}_2$  улучшаются смазывающие свойства и износостойкость покрытия. Средняя микротвердость покрытия достигает значений 556 HV и тем больше, чем больше карбидов  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  содержится в покрытии. Коэффициент трения образцов при температуре 25 °С в среднем составляет 0,4 благодаря сульфиду  $\text{WS}_2$ . Коэффициент трения снижается до 0,28 при температуре 200 °С благодаря тому, что при повышении температуры на поверхность выступают частицы углерода, которые выступают в качестве смазки. Образовавшееся в результате трения бороздка на образцах гладкая, без следов выкрашиваний и больших царапин.

***Упрочнение имплантацией ионов.*** Для повышения механических свойств, в частности износостойкости, в работе [69] проводили имплантацию ионов азота в покрытие из стеллита, полученного горячим изостатическим формованием. Ионы высокой энергии проникают в мишень, соударяются с атомами и передают им свою энергию, что приводит к смещению этих атомов из их первоначального положения и, как следствие, к образованию дефектов. При столкновении с мишенью ионы рассеиваются из-за изменения их траектории; в результате они останавливаются и остаются в мишени на определенной глубине. Установлено, что имплантация ионов азота способствует снятию внутренних напряжений, повышает в два раза стойкость к эрозионному износу за счет превращения решетки матрицы из ГПУ в ГЦК и, как следствие, удержание карбидов типа  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  в кобальте.

В работе [70] в результате имплантации ионов азота на рентгенограмме покрытия помимо кобальта и карбида  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  обнаружены карбид  $\text{Co}_2\text{C}$  и

нитриды  $\text{CoN}$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Имплантация марганца к образованию новых фаз не приводит, а образуют твердый раствор. Коэффициент трения образцов с имплантированными ионами азота составляет 0,5 до того момента, пока модифицированный слой полностью не износится. Имплантация ионов марганца не уменьшает, а увеличивает износ образцов в зависимости от пучка имплантируемых ионов.

### **1.3.5 Наплавка порошковой проволоки**

Наплавка порошковой проволоки дуговой сваркой, несмотря на свою простоту, имеет ряд недостатков, а именно высокая теплоемкость, что приводит к охрупчиванию материала покрытия, его деформации и нестабильности размеров. Кроме того, этот метод требует много времени, его трудно автоматизировать и требуется относительно большое количество исходного порошка из-за невысокого КПД. Расслаивание является доминирующим механизмом износа наплавляемых сварных швов из порошка стеллита, используемых в качестве покрытий, что приводит к необходимости использования промежуточного слоя между подложкой и самим покрытием.

Помимо этого, высокое содержание W и C приводит к ухудшению свариваемости и образованию трещин. Поэтому на сварки применяют стеллиты с содержанием углерода до 0,5 мас. %.

Физико-механические свойства покрытия сильно зависят от параметров сварки. В случае с микротвердостью большое влияние оказывает сила сварочного тока. Чем выше сила тока, тем выше твердость, а при низкой скорости и малом токе твердость снижается. Наплавляемая часть сварного шва имеет максимальную твердость на границе раздела фаз и основного сплава.

Как правило, проблема традиционных методов дуговой сварки/наплавки заключается в большом количестве тепла, которое они передают подложке во время процесса. Нагрев изменяет микроструктуру и фазовый состав материала, что нежелательно из-за возможных изменений

критических свойств материала. Чрезмерное нагревание также затрудняет контроль разрежения, деформирует компоненты или вызывает высокие остаточные напряжения. Еще одной проблемой, связанной с традиционными методами дуговой сварки, является разбрызгивание присадочного материала. Это разбрызгивание вокруг сварного шва обычно требует последующей работы по очистке, что расходует ресурсы и время.

Дуговая сварка Stellite 12 с добавками 7,5 мас.%  $40\text{WS}_2$ -40MoS<sub>2</sub>-20CaF<sub>2</sub> в виде порошковой проволоки [71]. Покрытие состоит из Co, карбида  $\text{M}_7\text{C}_3$  с содержанием 2,5 об.% сульфида хрома, а микротвердость составляет 530 HV. Во время испытаний на износостойкость при температуре 300 °C на контактирующих поверхностях образуются большие оксидные слои.

Методом холодной сварки (СМТ) на стальную подложку наносили износостойкий материал Stellite 12 в работе [72] и Stellite 6 в работах [73] [74]. Такое покрытие, как отмечают авторы, обладает низкой микротвердостью (~ 490 HV) и низкой износостойкостью из-за неоднородной структуры, которая состоит из отдельных частиц вольфрама и хрома. Это вызвано тем, что процесс нанесения покрытия происходит при относительно низких температурах и тугоплавкие частицы W и Cr не могут расплавиться.

Микроструктура покрытий, полученных сваркой, как правило имеет четкую границу раздела (рисунок 1.14). Со стороны наплавленного покрытия Stellite-6 вблизи границы раздела видна дендритная структура, обогащенная кобальтом.

В таблице 1.7 представлены сравнительные характеристики износостойких материалов, полученных различными методами порошковой металлургии.





Рисунок 1.12 – Микроструктура покрытия, полученного холодной сваркой [75]

Таблица 1.7 – Сравнение механических свойств износостойких покрытий

№ п/п	Вид износостойкого материала	Метод получения	Механические свойства		Ссылка на источник
			Микро-твердость, HV	Коэффициент трения	
1	Stellite 6	Лазерная наплавка	550	–	[41]
2	Stellite 6	Ионизация	370	0,5	[70] [79]
3	Stellite 12		1001*	0,61-0,68	[49]
4	Stellite6 - WC	Легирование состава	732	0,55	[39]
5	Stellite 6 - (WC-6Co)		843	–	[63]
6	Stellite 6 - (Ti+WC)		980	–	[40]
7	Stellite 12 - (WS <sub>2</sub> -MoS <sub>2</sub> -CaF <sub>2</sub> )		530	–	[71]
8	Stellite 6 - (TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> )		520	–	[57] [80]
9	Stellite 20	Газотермическая наплавка	690	0,5	[50]
10	Stellite 1		720	–	[81]
11	Stellite 6	Сварка	380	–	[74]
12	Stellite 12		530	–	[71]

\* – для азотированного слоя

### 1.3 Износостойкие материалы на основе кобальта, полученные методами литья по выплавляемым моделям

Для упрочнения бандажных полок лопаток турбин используются материалы, которые сочетают в себе коррозионную стойкость при высоких температурах и высокую износостойкость. Представлены эти материалы сплавами ХТН-61 и В4К. Из сплавов по выплавляемым моделям изготавливают пластины, которые наносятся пайкой на торцы лопаток. Однако их применение ограничено из-за сложной конфигурации бандажных

полок лопаток, подбором припоя и различным с лопаткой и припоем коэффициентом термического расширения.

Сплав ХТН-61 представляет собой эвтектический сплав системы Co-NbC, легированный Cr, W, Al, Mo. При кристаллизации формируется структура, которая представляет собой матрицу, армированную дисперсными карбидами. Сплав ХТН-61 является очень требовательным к контролю химического состава, т.к. незначительное превышение углерода или хрома приводит к образованию легкоплавкой эвтектики, что затрудняет процесс пайки изделий.

Сплав В4К представляет собой стеллит системы Co-Cr-W-C, легированный элементами IV-V групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева и используется для упрочнения бандажных полок рабочих лопаток современных ГТД. Сплав может работать в диапазоне температур 800–1100°C, сохраняя при этом высокую износостойкость [76-78].

### **Выводы по главе**

По результатам проведенного анализа научно-технической литературы можно сделать вывод, что повышение износостойкости кобальтовых сплавов направлено прежде всего на образование в сплаве новых фаз, отличающихся высокой твердостью и износостойкостью и получение микрокристаллической структуры.

Для последующей консолидации частиц с микрокристаллической структурой, упрочненных дисперсными выделениями тугоплавких фаз и изготовления изделий перспективно применение методов горячего прессования.

## ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1 Материалы

В качестве исходных компонентов для получения материала высокоскоростным затвердеванием расплава в работе использовались порошки кобальта, карбида титана, карбида бора, бориды кобальта, порошок кобальтового сплава системы Co-Cr-W, порошок бора.

Порошок кобальта марки ПК-1У, ГОСТ 9721. Содержание кобальта не менее 99,35 %, размер основной фракции от 5 до 15 мкм.

Порошок карбида титана TiC (рисунок 2.1), размер основной фракции от 5 до 15 мкм;

Порошок карбида бора B<sub>4</sub>C, ТУ 6-09-668-76 (рисунок 2.2). Размер основной фракции от 5 до 15 мкм.

Порошок бориды кобальта Co<sub>3</sub>B, ТУ 6-09-03-427-76. Размер основной фракции от 5 до 15 мкм.

Порошок кобальтового сплава системы Co-Cr-W. Размер основной фракции от 15 до 40 мкм. Химический состав приведен в таблице 2.1.

Порошок бора аморфного Б-99, ТУ 1-92-154-90. Размер основной фракции от 5 до 15 мкм.

Вышеперечисленные порошки перед применением сушили в сушильном шкафу при температуре (150±10) °С в течение 2 ч.

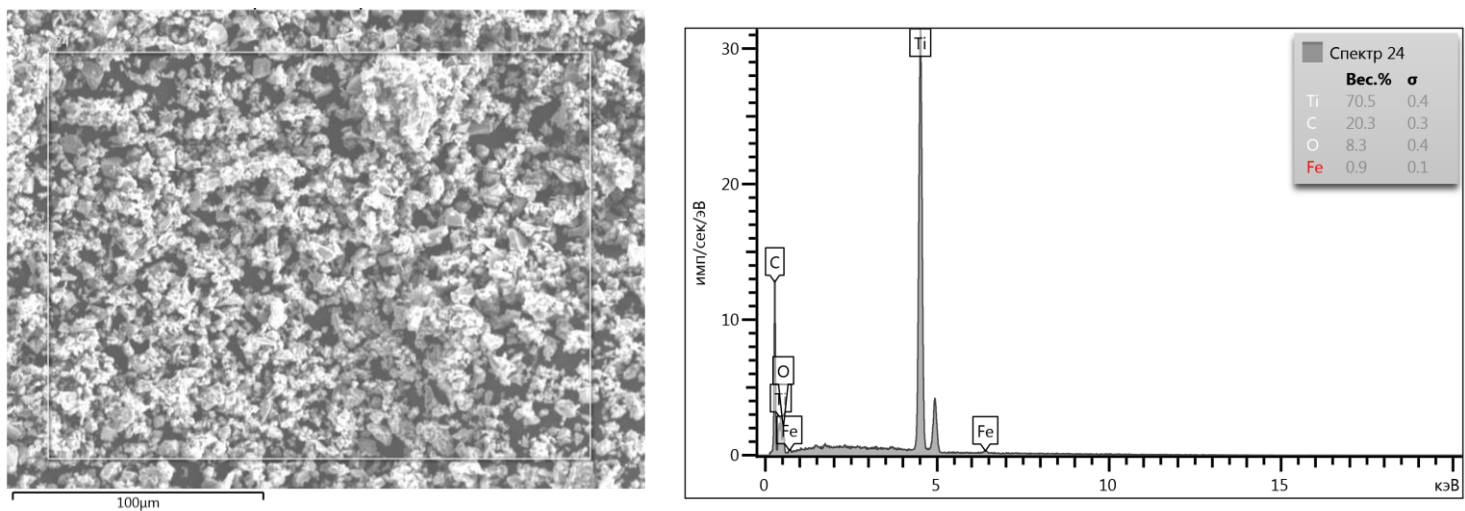


Рисунок 2.1 – Порошок карбида TiC

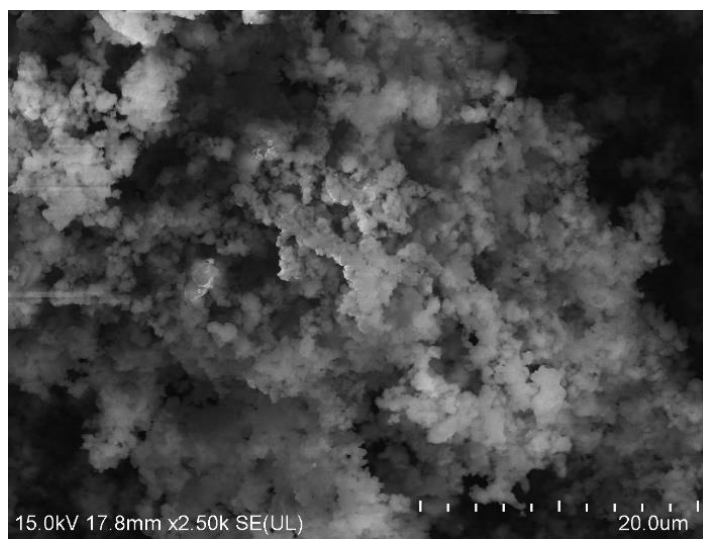


Рисунок 2.2 – порошок карбида V<sub>4</sub>C

Таблица 2.1 – Химический состав порошка системы Co-Cr-W

Химический состав, мас. %				
Co	Cr	W	C	Fe, Ni
осн.	24,5	8,8	1,2	≤ 10,5

Составы порошковой композиции (таблица 2.2) для исследования подбирались исходя из фазовых диаграмм состояния сплавов систем Co-B, Co-C для получения доэвтектических, эвтектических и заэвтектических сплавов.

Таблица 2.2 – Составы исходных порошковых композиций для исследований

№ п/п	Содержание компонента в исходной смеси, мас. %				
	Co	TiC	B <sub>4</sub> C	Co <sub>3</sub> B	B
1	100	–	–	–	–
2	осн.	6	–	–	–
3	осн.	12	–	–	–
4	осн.	3	2	–	–
5	осн.	6	3	–	–
6	осн.	–	6	–	–
7	осн.	–	–	69	–
8	осн.	–	2	40	–
9	осн.*	5	1,5	–	–
10	осн.*	5	–	–	1,5

\* – Co-Cr-W

## 2.2 Оборудование для изготовления образцов

Получение и исследование образцов представляет собой поэтапное выполнение работы, которая заключается в приготовлении порошковой смеси частиц кобальта или сплава на его основе с порошковыми частицами тугоплавких соединений, которую затем формуют в заготовки с последующим спеканием, подвергают переработке методом ЭВКР для получения дискретных волокон с микрокристаллической структурой, подвергают измельчению с целью повышения насыпной плотности и

последним этапом подвергают горячему прессованию с последующей термической обработкой (рисунок 2.3).

**Смешивание.** Для получения порошковой композиции исходные порошки в приведенных выше составах (таблица 9) взвешивались на электронных лабораторных весах и загружались в смеситель типа «пьяная бочка». Смешивание порошков проводили не менее 2 ч с частотой 100 Гц.

**Прессование.** Прессование порошковой композиции проводили в стальной пресс-форме на гидравлическом прессе при давлении от 120 до 150 МПа. Для улучшения прессования в порошковую композицию добавляли связующий материал – жидкое стекло, в количестве от 2 до 3 мл на 30 г композиции, которое обеспечивало прочность связи частиц порошка. Затем прессовку сушили в сушильном шкафу при температуре  $(300 \pm 10)$  °С.

**Спекание.** Спекание полученных заготовок проводили для превращения непрочной заготовки в прочное спеченное тело для дальнейшего крепления в захватах установки ЭВКР. Спекание проводили в вакуумных электропечах при температуре от 1000 до 1100 °С и остаточном давлении в камере не хуже  $1 \times 10^{-3}$  Па в течение от 2 до 3 ч.

**Получение материала с микрокристаллической структурой.** Материал с микрокристаллической структурой получали на установке ЭВКР, реализующая метод высокоскоростного затвердевания расплава – экстракция висящей капли расплава.

Установка ЭВКР состоит из следующих узлов: вакуумная камера с системой вакуумных насосов, электронно-лучевая пушка для плавления заготовок, система для поступательной подачи заготовки в вертикальной плоскости, вращающийся водоохлаждаемый теплоприемник, бункер для сбора материала.

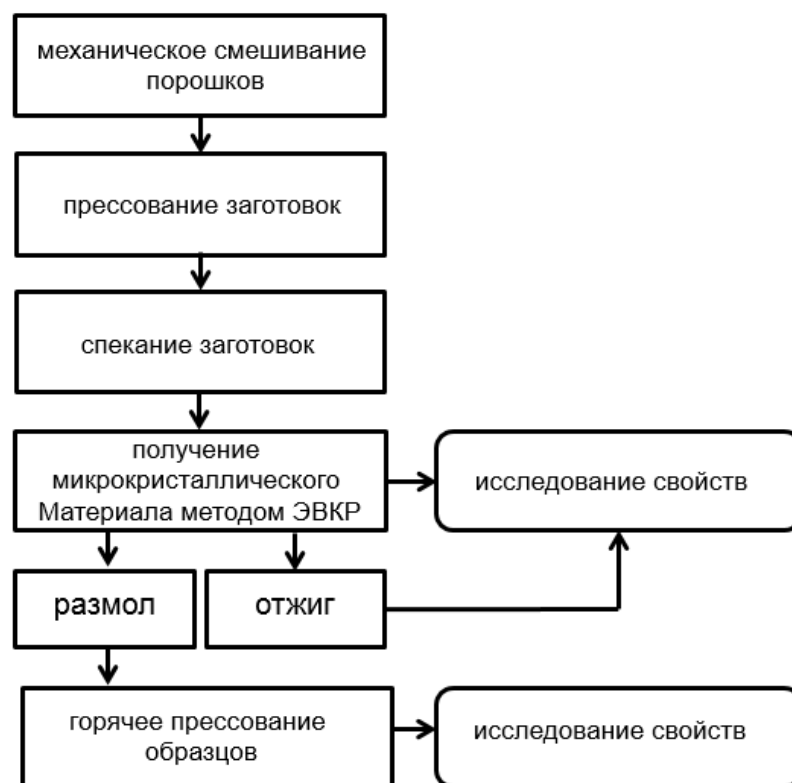


Рисунок 2.3 – Схема проведения работы

Метод экстракции висящей капли расплава реализуется путем плавления нижнего торца вертикально расположенного стержня с образованием висящей капли расплава путем локального нагрева посредством электронно-лучевой пушки. С каплей контактирует вершина рабочей кромки вращающегося охлаждаемого теплоприемника, которая заточена в форме равнобедренного треугольника. В зоне контакта происходит затвердевание расплава. Вследствие вращения теплоприемника, затвердевший материал выносится из расплава в виде волокна и под действием центробежных сил сбрасывается с вершины рабочей кромки и попадает в бункер. По мере выработки материала из капли расплава системой подачи заготовка движется по направлению к кромке теплоприемника. Непрерывность процесса обеспечивается синхронизации скорости подачи заготовки и скоростью экстракции материала из капли расплава. На рисунке 2.4 продемонстрирован процесс получения металлического волокна высокоскоростным затвердеванием расплава на установке ЭВКР. Для



получения дискретных волокон процесс экстракции расплава прерывается за счет нанесения насечек на рабочей кромке диска – кристаллизатора.

Главным преимуществом данного метода перед остальными литейными методами является использование бестигельной плавки диспергируемого материала, что позволяет создавать материалы без лишних затрат на футеровки, получать волокна из большого спектра материалов.

К недостаткам метода относятся сложность обеспечения устойчивости капли расплава, возникающей в основном из-за недостаточного контакта расплава с кромкой диска – кристаллизатора. Вследствие колебаний капли расплава происходит изменение геометрических параметров продукции. Помимо этого, есть возможность прерывания процесса из-за подъема капли, так и заглублиния диска – кристаллизатора в капле расплава до критических значений, вследствие чего происходит отрыв капли от стержня.

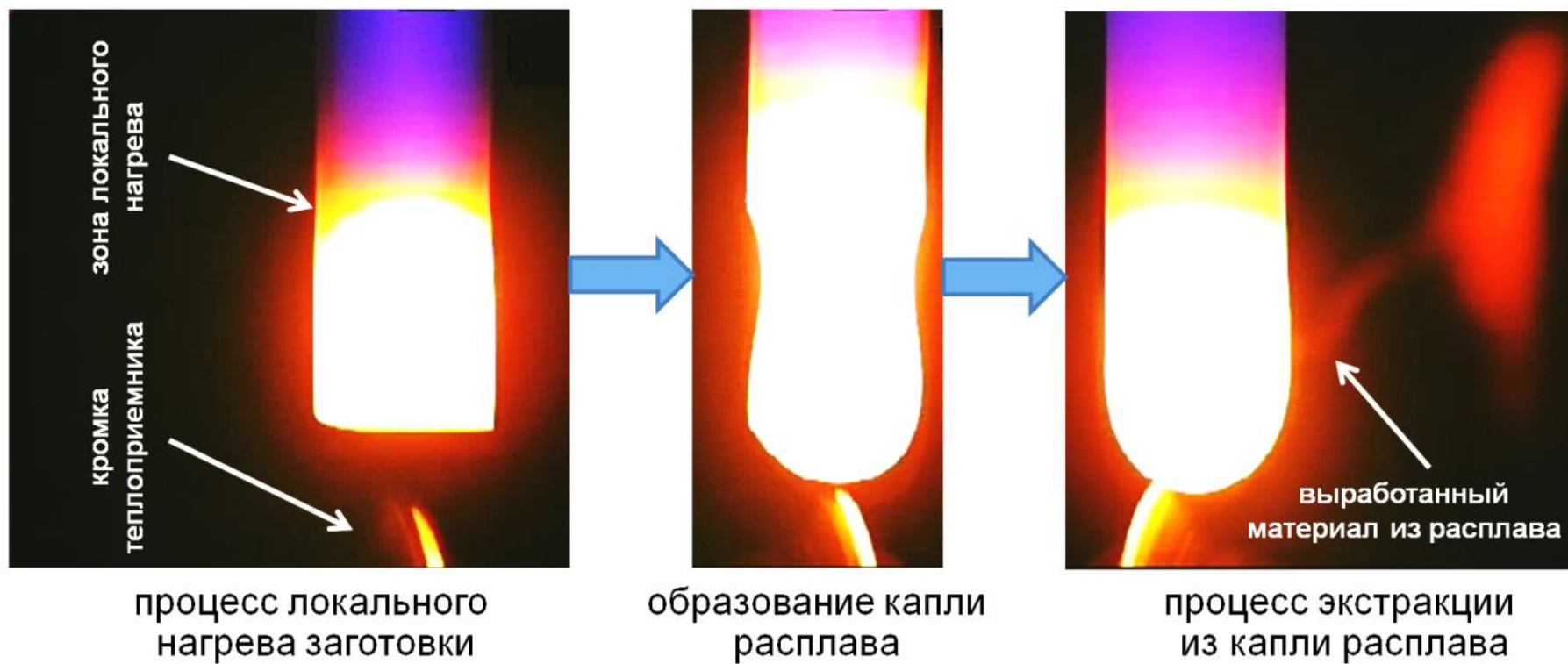


Рисунок 2.4 – Процесс экстракции волокна

**Измельчение.** С целью повышения насыпной плотности дискретные волокна засыпали в цилиндрическую пресс-форму и прикладывали давление  $100 \pm 5$  МПа, в результате материал измельчался. Насыпная плотность увеличивалась до  $1,6 \text{ г/см}^3$ .

**Горячее прессование.** Горячее прессование осуществляли с использованием универсальной диффузионной вакуумной установки СДВУ-50 (рисунок 2.5), технические характеристики приведены в таблице 2.3.



Рисунок 2.5 – Универсальная сварочная диффузионная вакуумная установка СДВУ-50

Таблица 2.3 – Технические характеристики установки СДВУ-50

Характеристика	Значение
Усилие сжатия, кН	30,0
Температура нагрева наибольшая, К	1373
Давление в камере остаточное, Па	$5 \times 10^{-2}$
Ход штока наибольший, м	0,03
Внутренние размеры камеры, мм	385 × 405 × 405
Размеры свариваемых деталей:	
максимальная площадь сварки, мм <sup>2</sup>	250
высота, мм	200
Нагрев свариваемых деталей	радиационный

Для получения образцов была изготовлена пресс-форма из жаропрочного никелевого сплава марки ЭП648. Полученный методом ЭВКР материал после измельчения укладывался равномерным слоем в пресс-форму, которая затем размещалась в установке диффузионной сварки и подвергалась уплотнению.

## 2.3 Оборудование для подготовки и исследования образцов

### 2.3.1 Приготовление металлографических шлифов

Металлографические шлифы для структурных исследований и определения микротвердости изготавливали при помощи системы пробоподготовки фирмы Sturiers. Запрессовку образца в токопроводящую смолу проводили на прессе Citopress-15. Шлифование и полирование поверхности образцов осуществлялось на автоматическом шлифовально-полировочном станке Tegramin-30. Для шлифования использовали абразивную бумагу SiC фирмы Struers с зернистостью от 46 до 10 мкм. Для финальной полировки использовали коллоидную кремниевую суспензия OP-S с дисперсностью оксидных частиц 0,01 мкм и сукно MD-Floc.

### **2.3.2 Оптическая микроскопия**

Исследования структуры образцов сплавов и волокон методом оптической микроскопии осуществлялись на металлографическом микроскопе AXIO Imager A1 фирмы CarlZeiss, оснащенного комплексом программно-аппаратного анализа изображений Thixomet Pro. Исследование зеренной макроструктуры производилось на шлифах после травления

### **2.3.3 Сканирующая электронная микроскопия**

Исследование микроструктуры образцов волокон осуществлялось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа S-3400N, оснащенного приставкой рентгеновского энергодисперсионного анализа NORAN System 7 X-ray Microanalysis System. Разрешающая способность микроскопа составляет около 100 нм. Первичный пучок электронов генерируется вольфрамовым катодом посредством термоэлектронной эмиссии и ускоряется до 0,2-30 кэВ за счет разности потенциалов. Изображение формировали по силе тока обратнорассеянных и вторичных электронов при ускоряющем напряжении первичного пучка электронов 15 кэВ.

### **2.3.4 Исследование микротвердости**

Микротвердость исследуемых сплавов определяли по методу Виккерса на микрошлифах поперечного сечения быстрозатвердевшего материала (волокна) и на образцах, полученных при условиях, близких к равновесной кристаллизации под нагрузкой от 10 г до 20 г. Диагональ отпечатка определяли с помощью оптического микроскопа с применением программного обеспечения. Микротвердость измерялась по отношению площади отпечатка на образце к максимальной нагрузке, по формуле (1):

$$HV = \frac{P_{max}}{A_r} = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1,854 \frac{P}{d^2} \quad (1)$$

где:  $F$  – нагрузка, кгс;

$M$  – площадь поверхности отпечатка, мм<sup>2</sup>;

$\alpha$  – угол между противоположными гранями пирамиды при вершине (136°);

$d$  – среднее арифметическое значение длин обеих диагоналей отпечатка после снятия нагрузки, мм

### 2.3.5 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Исследование структурных превращений в образцах металлических волокон из кобальтовых высоколегированных сплавов осуществлялось методом дифференциальной сканирующей калориметрии при помощи прибора DSC PT 1600. Образцы нагревались в защитной атмосфере аргона со скоростью 50 град/мин с последующим охлаждением до 25°C и повторным нагревом.

### 2.3.6 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ образцов осуществлялся на дифрактометре D2 PHASER компании Bruker AXS GmbH, оснащенный пакетом программного обеспечения DIFFRAC.SUITE. Съёмку рентгенограмм проводили с использованием рентгеновской трубки оснащенной медной мишенью с длиной волны монохроматического излучения  $\text{CuK} = 1,5418 \text{ \AA}$  в диапазоне углов рассеяния  $2\theta = 20 - 140^\circ$  с шагом  $0,1^\circ$ ; времени съёмки – 1,5 ч при времени измерения интенсивности излучения на точку – 0,6 с. Полученные дифрактограммы анализировали в программе DIFFRAC.EVA, позволяющей осуществлять одновременный поиск в нескольких справочных базах данных, таких как базы данных ICDD PDF2 и PDF4.

### 2.3.7 Исследование износостойкости

Износостойкость исследовали на образцах, полученных горячим прессованием в паре трения с конструкционной сталью 30ХГСА на машине сухого трения (рисунок 2.6). Принцип действия заключается в измерении момента трения при прижиге с заданной нагрузкой не вращающегося образца к вращающемуся с установленной скоростью образцу посредством перемещения подвижной бабки, на которой закреплен невращающийся образец. Заданная нагрузка прижима в процессе испытания поддерживается в автоматическом режиме. При испытании также производится измерение числа оборотов вращающегося образца и времени испытания. За результат испытаний оценивались износостойкость (потеря массы образцов), коэффициент трения, характер и степень износа образцов.



Рисунок 2.6 – Машина сухого трения для исследования износостойкости:

1 – высокоскоростной привод; 2 – держатели образцов; 3 – система нагружения

### 2.3.8 Исследование прочностных характеристик

Определение прочностных характеристик в процессе разработки новых конструкционных материалов является актуальной задачей. Обычно это многостадийный трудоемкий процесс, что особенно характерно для материалов, получаемых по технологиям заковки расплава. Он включает в себя приготовление шихты, отливку заготовки, ее распыление, подготовку порошка к компактированию, консолидацию частиц, изготовление образцов для механических испытаний, что приводит к значительному расходу материала.

Используемый в настоящей работе метод экстракции висящей капли расплава дает возможность получения материала в виде длинномерных волокон (рисунок 2.7), которые можно подвергнуть испытаниям на растяжение. Как видно, волокно имеет волнистую поверхность переменного поперечного сечения.



Рисунок 2.7 – Поверхность волокна из титана марки ВТ 1-0



Испытания на растяжение производились на разрывных машинах типа «Instron 5982» по ГОСТ 32667-2014 при скорости испытания 2 мм/мин. Особенностью испытаний металлического волокна на растяжение является способ его крепления в испытательной машине. Металлическое волокно длиной 60 мм закрепляли в специальной рамке, рабочая зона которой составляла 25 мм (рисунок 2.8).

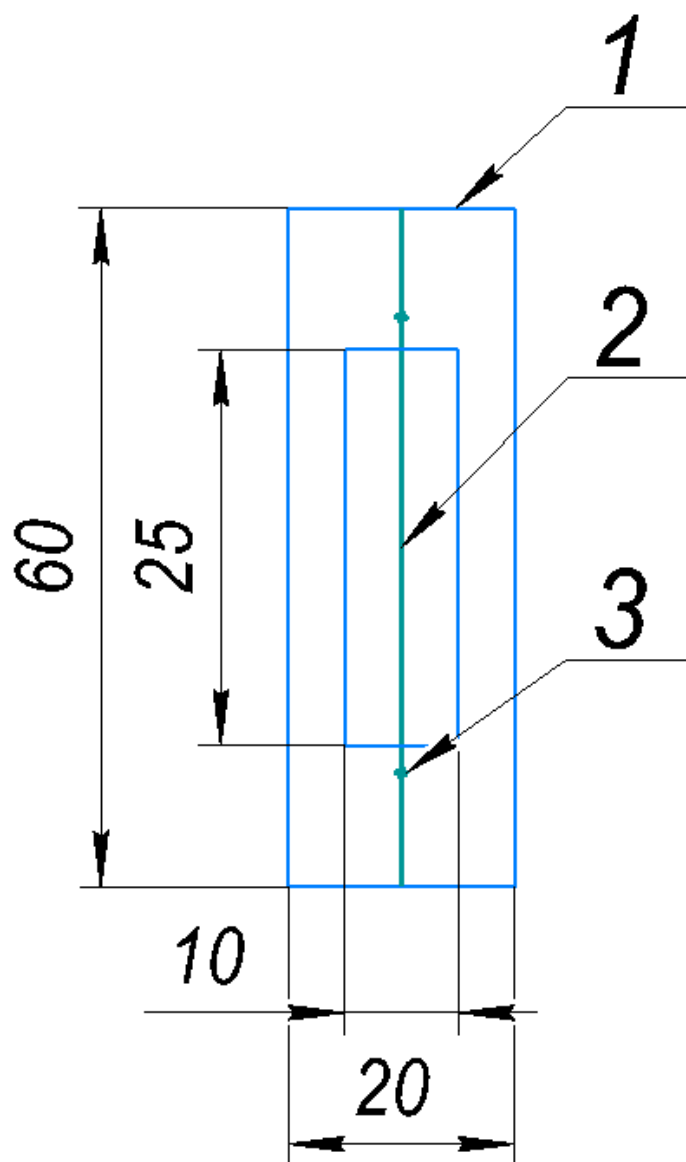


Рисунок 2.8 – Рамка для крепления образца: 1 – рамка; 2 – металлическое волокно; 3 – места крепления волокна к рамке

Рамка изготавливалась из бумаги, толщиной не более 0,2 мм. Металлическое волокно крепилось к рамке при помощи клея или эпоксидной смолы. Рамка устанавливалась в верхнем и нижнем захвате испытательной машины. Захваты устанавливались на траверсах, один из которых перемещается с заданной скоростью по направляющим. После установки образца для испытания бумажная рамка разрезалась по длине на две равные части. Измерение нагрузки производилось при помощи тензодинамометра испытательной машины. Типичные зависимости изменения нагрузки на волокно от перемещения захватов показаны на рисунке 2.9.

Для определения площади разрушения металлического волокна его излом фотографировали при помощи электронного микроскопа. Затем снимок излома загружали в САПР КОМПАС-3D (рисунок 2.10), и рассчитывалась площадь поперечного сечения образца после разрушения ( $F_k$ ) по формуле (2):

$$F_k = \frac{S_2 \times S_3}{S_1} \quad (2)$$

где:  $S_1$  – площадь достроенного квадрата, длина стороны которого равна длине масштабного маркера на снимке излома, мм<sup>2</sup>;

$S_2$  – площадь изображения излома волокна на снимке, мм<sup>2</sup>;

$S_3$  – площадь достроенного квадрата масштабного маркера, мкм<sup>2</sup>.

Поскольку неравномерность сечения металлического волокна, полученного быстрым затвердеванием расплава на установке ЭВКР, ведет к преждевременному образованию шейки и понижению предела прочности, то предложенная методика позволяет оценить нижнее значение истинных напряжений в момент разрыва волокна по формуле (3):

$$S_k = \frac{P_k}{F_k} \quad (3)$$

где:  $P_k$  – нагрузка, действующая на образец в момент разрушения;

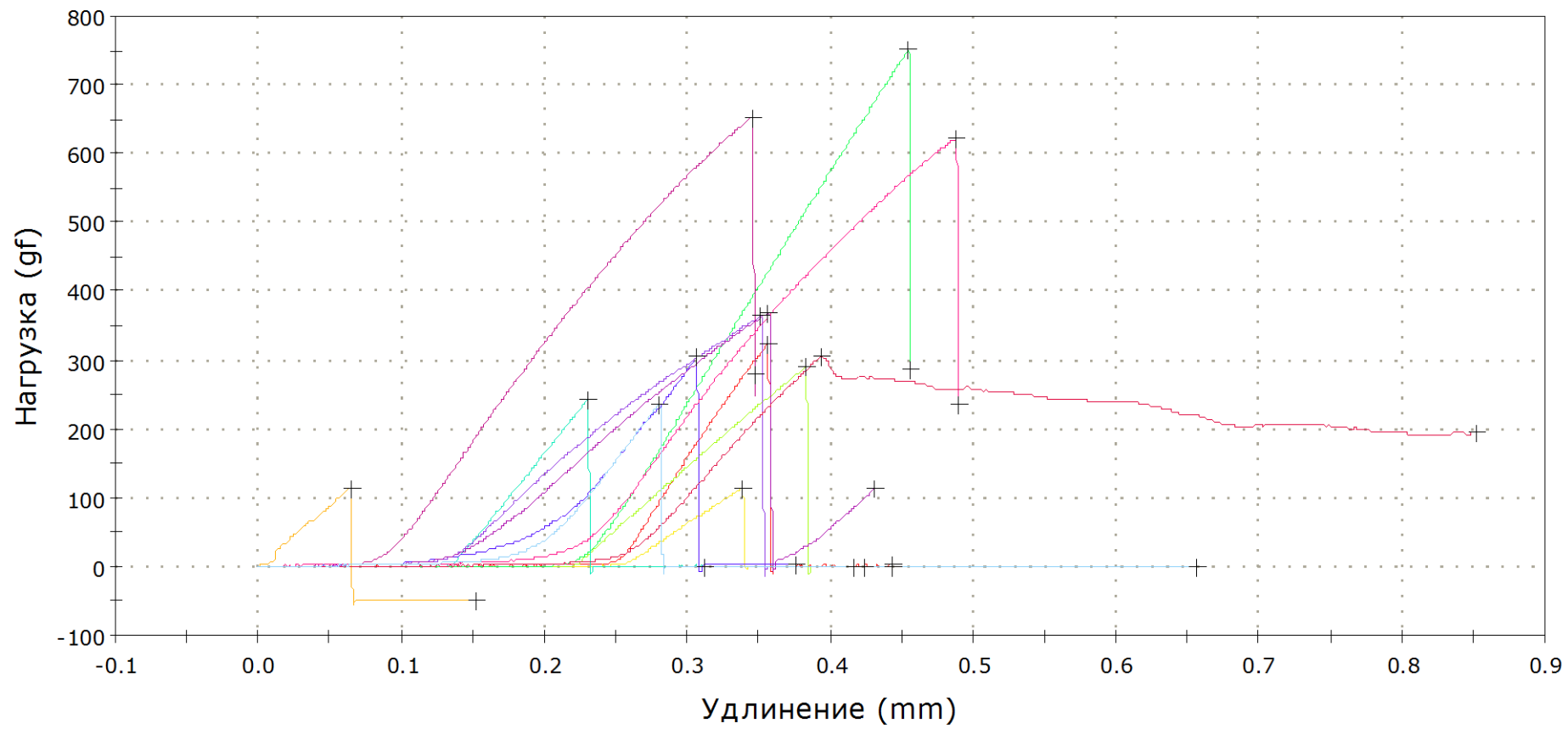


Рисунок 2.9 – Определение свойств волокна при растяжении волокна

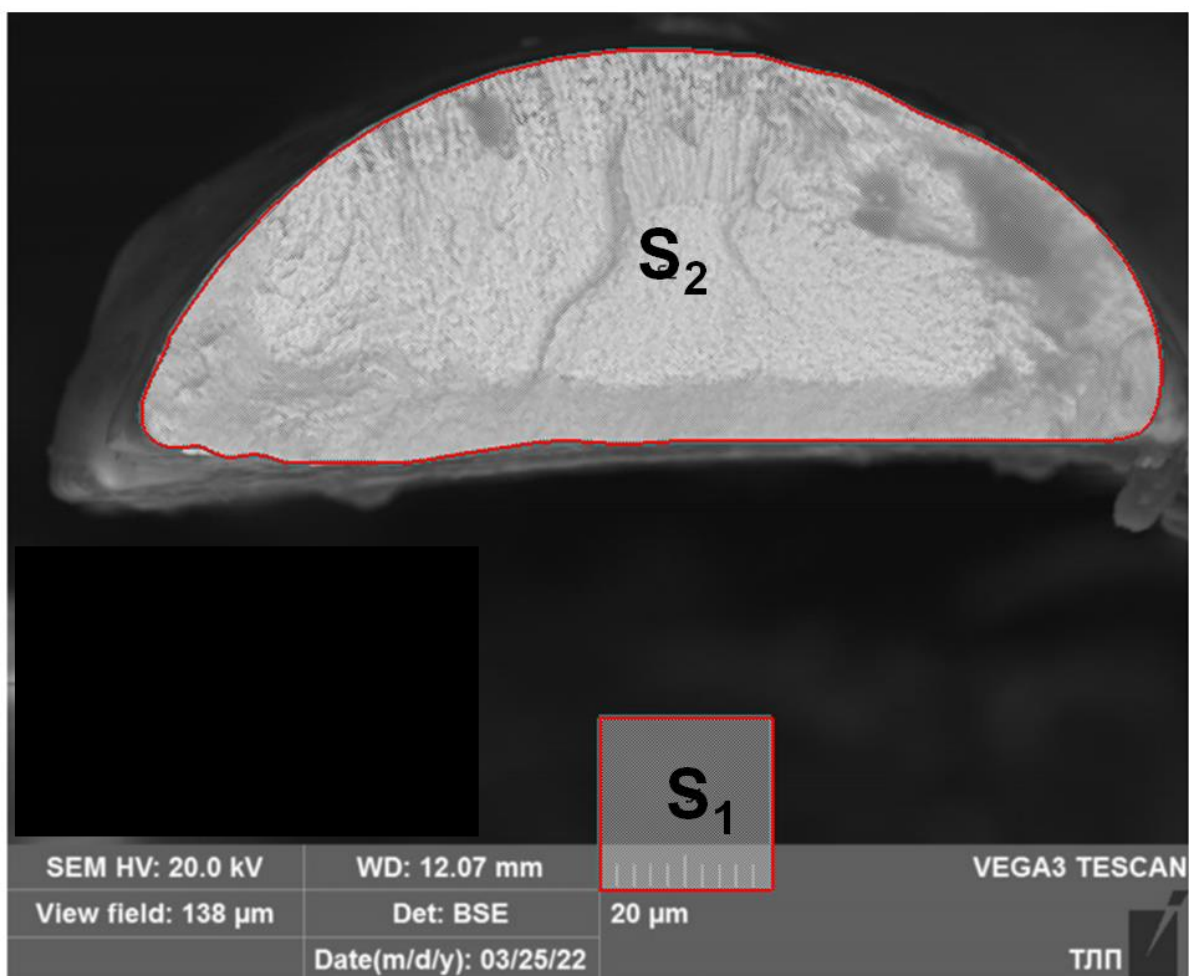


Рисунок 2.10 – Поверхность разрушения волокна

С целью оценки корректности применения данной методики, волокна из сплава ВТ 1-0, полученные методом ЭВКР и проволоку диаметром 0,5 мм из этого же сплава помещали в тигель и отжигали при 680 °С в течение одного часа и проводили испытания на растяжение в соответствии с ранее изложенной методикой. Результаты испытаний проволоки приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Результаты испытаний проволоки из сплава ВТ 1-0

№ образца	$F_0, \text{ м}^2$	$F_K, \text{ м}^2$	$P_K, \text{ Н}$	$\sigma_B, \text{ МПа} \left( \frac{P_K}{F_0} \right)$	$S_K, \text{ МПа} \left( \frac{P_K}{F_K} \right)$
1	$2,08 \cdot 10^{-7}$	$5,93 \cdot 10^{-8}$	103,01	494,7	1823
2	$1,97 \cdot 10^{-7}$	$5,12 \cdot 10^{-8}$	107,62	547,4	2101
3	$1,94 \cdot 10^{-7}$	$4,66 \cdot 10^{-8}$	108,66	561,3	2331
4	$1,97 \cdot 10^{-7}$	$5,17 \cdot 10^{-8}$	105,53	534,3	2042
Среднее				534	2074

$F_0$  – начальная площадь поперечного сечения проволоки, измеренная на снимке;

Величина временного сопротивления титана марки ВТ 1-0, после отжига по приведенному режиму, изменяется в пределах 400 – 550 МПа. Таким образом, полученные результаты определения величины  $\sigma_B$  соответствуют литературным данным. Отношение  $\frac{S_K}{\sigma_B}$  составляет примерно 3,9.

В таблице 2.6 приведены результаты испытаний волокон титана марки ВТ 1-0, отожженных вместе с образцами волокон.

Таблица 2.6 – Результаты испытаний волокон титана марки ВТ 1-0

№ образца	$F_K, \text{ м}^2$	$P_K, \text{ Н}$	$S_K, \text{ МПа} \left( \frac{P_K}{F_K} \right)$
1	$2,91 \cdot 10^{-9}$	4,48	1540
3	$1,89 \cdot 10^{-9}$	4,57	2418
4	$1,05 \cdot 10^{-9}$	2,72	2590
5	$2,77 \cdot 10^{-9}$	4,59	1657
6	$1,78 \cdot 10^{-9}$	3,19	1792
7	$1,85 \cdot 10^{-9}$	5,36	2897
8	$3,84 \cdot 10^{-9}$	5,93	1544
Среднее			2063

Полученный результат близок к значениям, полученным при испытании проволоки, что позволяет использовать методику для оценки прочностных свойств материалов.

В работах [82-84] проанализировали взаимосвязь между твердостью и прочностью, основываясь на анализе размера углубления, они обнаружили, что отношение твердости к пределу текучести связано с пределом текучести, модулем Юнга, коэффициентом Пуассона, показателем упрочнения и половинным углом индентора. Помимо этих теоретических анализов, во многих работах широко используется одно эмпирическое уравнение (4) зависимость между твердостью  $H_V$  и пределом текучести  $\sigma_\tau$  приблизительно имеет следующий вид:

$$H_V = 3 \times \sigma_\tau \quad (4)$$

где  $H_V$  – значение микротвердости;  
 $\sigma_\tau$  – предел текучести.

В нескольких публикациях [85, 86] сообщалось о взаимосвязи между пределом прочности при растяжении и твердостью. Анализ результатов испытаний углеродистых и легированных сталей показал, что наблюдается довольно хорошая взаимосвязь в широком диапазоне значений прочности, которую можно выразить в уравнении (5):

$$H_V = 3 \times \sigma_B \quad (5)$$

где  $H_V$  – значение микротвердости;  
 $\sigma_B$  – предел прочности при растяжении.

### ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Co-Ti-B-C И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Основываясь на фазовых диаграммах состояния Co-C, Co-B, а также Co-TiC были выбраны и исследованы сплавы системы Co-Ti-B-C, составы которых приведены в таблице 2.2.

Для проведения сравнительного анализа и оценки влияния быстрого охлаждения расплава на структуру и свойства материала также были исследованы сплавы, полученные путем равновесной кристаллизации и чистого кобальта.

Полученные быстрым охлаждением расплава микрокристаллические материалы (волокно) обладали серповидной формой (рисунок 3.1), размер основной фракции в поперечном сечении составил от 60 до 150 мкм.

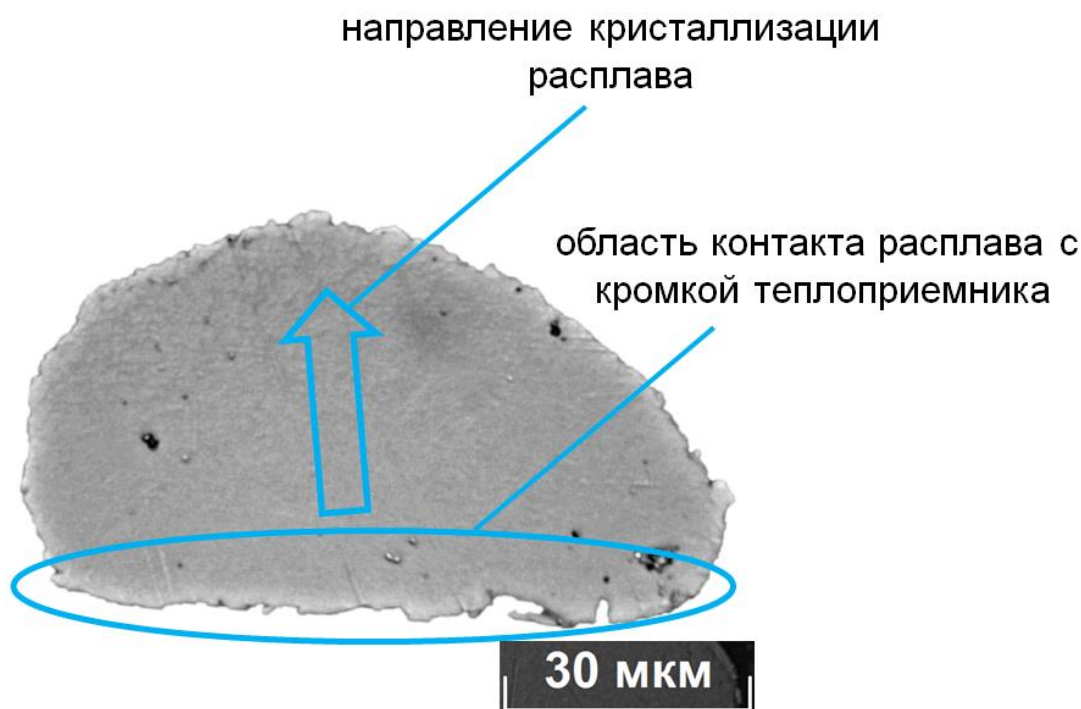


Рисунок 3.1 – Поперечное сечение волокна из кобальта

### 3.1 Сплавы системы Co-Ti-C

В подразделе рассмотрены сплавы следующих исходных составов: Co, Co-6TiC и Co-12TiC.

**Исследование микроструктуры.** Для волокон из кобальта в поперечном сечении характерна мелкозернистая равноосная форма зерен с размером 3-4 мкм.

При закалке расплавов системы Co-TiC формировалась в основном столбчатая структура, ориентированная в направлении теплоотвода. Вблизи внешней поверхности некоторых волокон сплавов исходных составов Co-6TiC (рисунок 3.2) и Co-12TiC (рисунок 3.3) обнаружены частицы карбида TiC. Их выделение обусловлено градиентом теплоотвода, который снижается от приконтактной с теплоприемником зоны к внешней поверхности волокна.

**Рентгенофазовый анализ.** Кобальт, полученный в условиях равновесной кристаллизации и в результате высокоскоростного затвердевания, имеет одинаковый фазовый состав: стабильную при нормальной температуре ГПУ- $\alpha$ -фазу и метастабильную ГЦК- $\gamma$ -фазу (рисунок 3.4). При этом соотношение количества фаз и периоды их решетки после ВЗР иные, что следует из различий в положении рефлексов и их интенсивности. Расчет количественного соотношения ГПУ- и ГЦК-фаз показал, что доля ГЦК-фазы кобальта в равновесном состоянии составляет  $\approx 27\%$  (таблица 3.1), а в волокне ее количество значительно выше и составляет  $\approx 55\%$  (таблица 3.2), что характерно для неравновесных условий ВЗР.

Таблица 3.1 – Полусные плотности hkl-рефлексов  $\gamma$ -фазы  $P_{hkl}^{\gamma}$  и  $\alpha$ -фазы  $P_{hkl}^{\alpha}$  кобальта при равновесной кристаллизации

$hkl$	$I_{hkl}^{\gamma}$	$R_{hkl}^{\gamma}$	$I_{hkl}^{\gamma}/R_{hkl}^{\gamma}$	$P_{hkl}^{\gamma}$	$hkl$	$I_{hkl}^{\alpha}$	$R_{hkl}^{\alpha}$	$I_{hkl}^{\alpha}/R_{hkl}^{\alpha}$	$P_{hkl}^{\alpha}$
111	61,5	548	0,112	0,8	100	12	125	0,096	0,26
200	30	253	0,119	0,9	002	129,6	133	0,978	2,68
220	22	149	0,148	1,1	101	100	501	0,200	0,55
311	30	191	0,157	1,2	110	14	75	0,187	0,51
$k_{\gamma} = 0,134; f_{\gamma} = 26,9 \%$					$k_{\alpha} = 0,365; f_{\alpha} = 73,1 \%$				



Таблица 3.2 – Полюсные плотности  $hkl$ -рефлексов  $\gamma$ -фазы  $P_{hkl}^{\gamma}$  и  $\alpha$ -фазы  $P_{hkl}^{\alpha}$  кобальта при высокоскоростном затвердевании

$hkl$	$I_{hkl}^{\gamma}$	$R_{hkl}^{\gamma}$	$I_{hkl}^{\gamma}/R_{hkl}^{\gamma}$	$P_{hkl}^{\gamma}$	$hkl$	$I_{hkl}^{\alpha}$	$R_{hkl}^{\alpha}$	$I_{hkl}^{\alpha}/R_{hkl}^{\alpha}$	$P_{hkl}^{\alpha}$
111	70	548	0,128	0,5	100	24	125	0,192	0,9
200	62,5	253	0,247	0,9	002	20	133	0,151	0,7
220	54	149	0,363	1,4	101	92,5	501	0,185	0,9
311	60	191	0,315	1,2	110	24	75	0,320	1,5
$k_{\gamma} = 0,263; f_{\gamma} = 55,4 \%$					$k_{\alpha} = 0,212; f_{\alpha} = 44,6 \%$				

На рентгенограмме сплава исходного состава Co-6TiC (рисунок 3.5) в условиях равновесной кристаллизации присутствует одна линия ГПУ- $\alpha$ -фазы ( $2\theta \approx 47^\circ$ ). Это самый интенсивный рефлекс (101) ГПУ- $\alpha$ -фазы, и его слабая интенсивность свидетельствует о том, что в сплаве при кристаллизации с обычными скоростями присутствуют только следы равновесной ГПУ- $\alpha$ -фазы.

Существует вероятность того, что ослабление рефлекса (101) вызвано текстурованностью ГПУ- $\alpha$ -фазы, но тогда должен усиливаться другой, текстурный рефлекс. В качестве такого рефлекса может быть, например, рефлекс, фиксируемый при  $2\theta \approx 42^\circ$  и идентифицированный как рефлекс, принадлежащий TiC с индексами (200). Однако под таким же углом может находиться рефлекс (100) ГПУ- $\alpha$ -фазы в случае очень высокой степени ее текстурованности, которую она должна наследовать от текстуры высокотемпературной ГЦК- $\gamma$ -фазы. Тем не менее интенсивности рефлексов  $\gamma$ -фазы свидетельствуют об отсутствии в ней текстуры. Это означает, что образующаяся из  $\gamma$ -фазы в результате мартенситного превращения  $\alpha$ -фаза также должна быть бестекстурной. Таким образом, TiC способствует формированию однофазной структуры на основе ГЦК- $\gamma$ -фазы как при обычной, так и при сверхбыстрой кристаллизации.

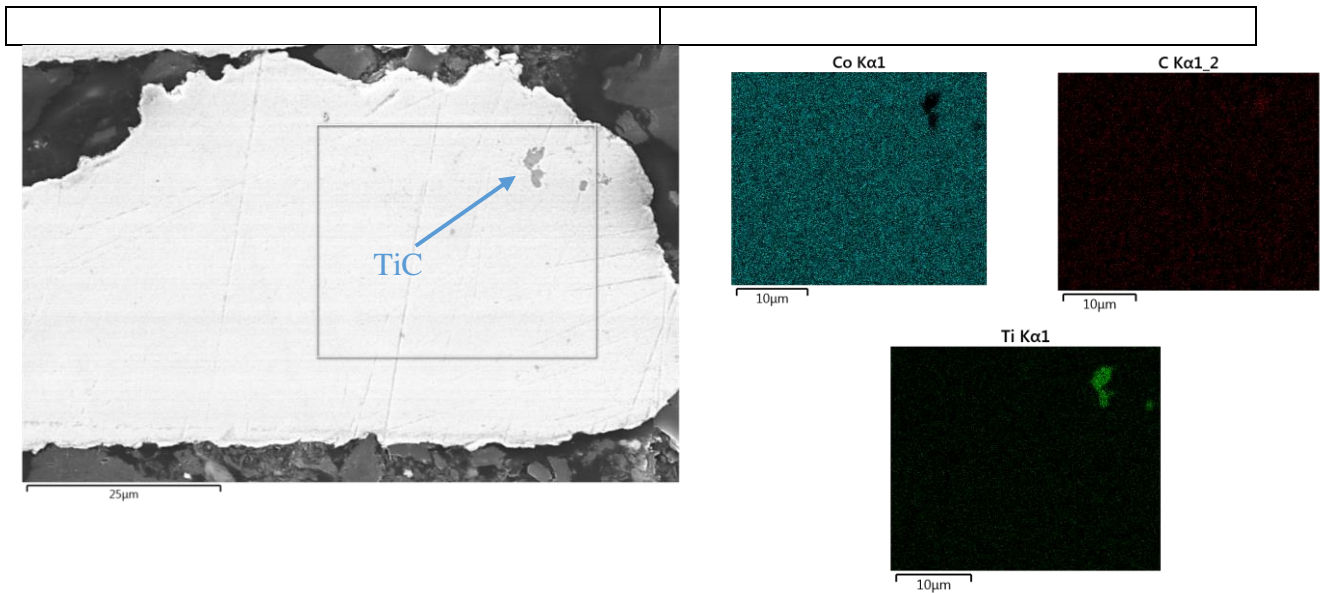


Рисунок 3.2 – Волокно исходного состава Co-6TiC

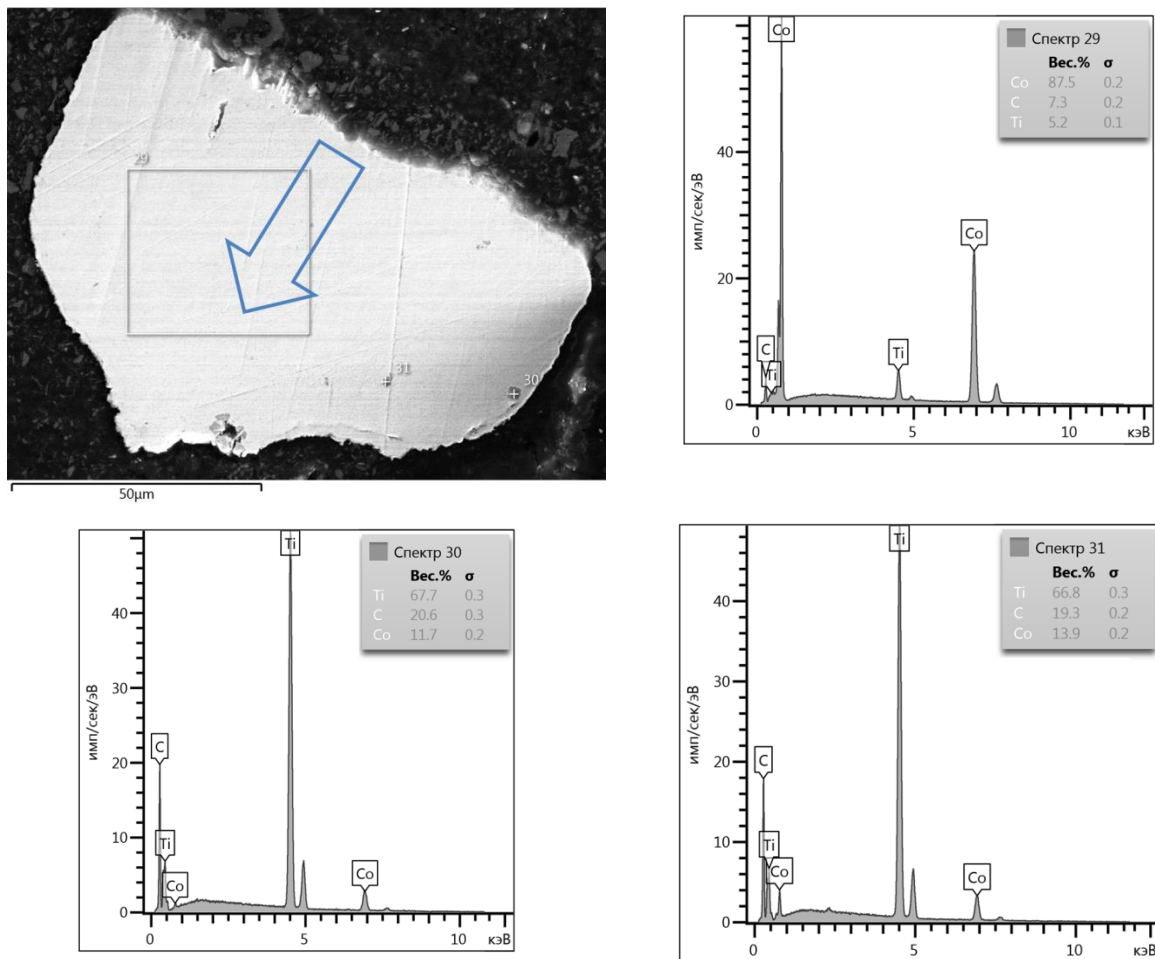
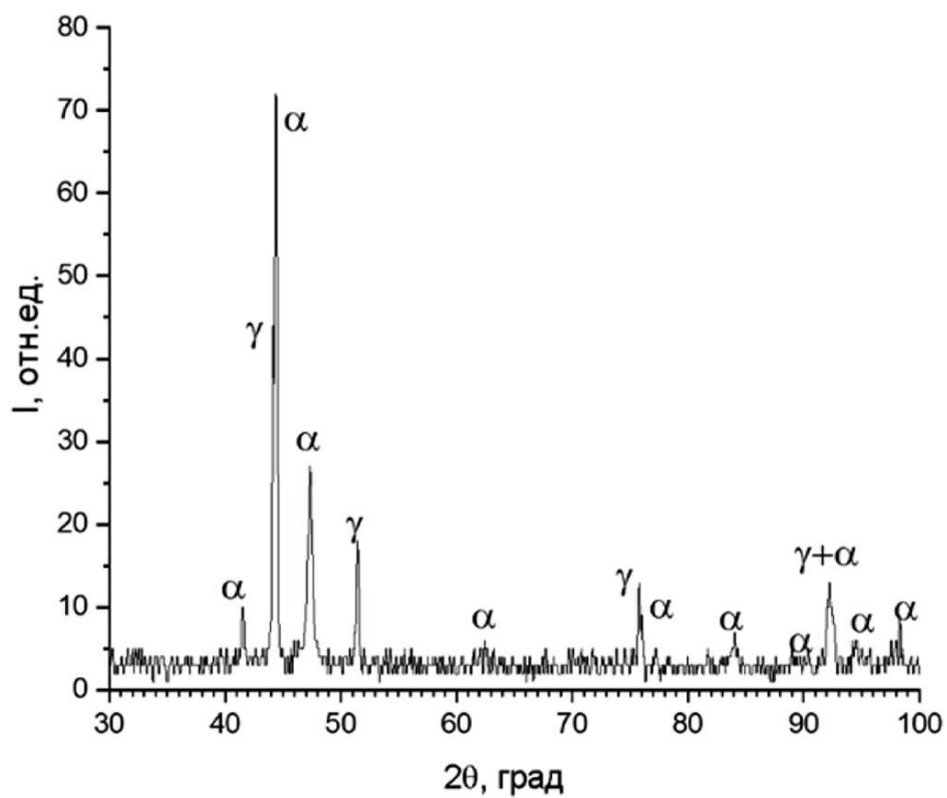
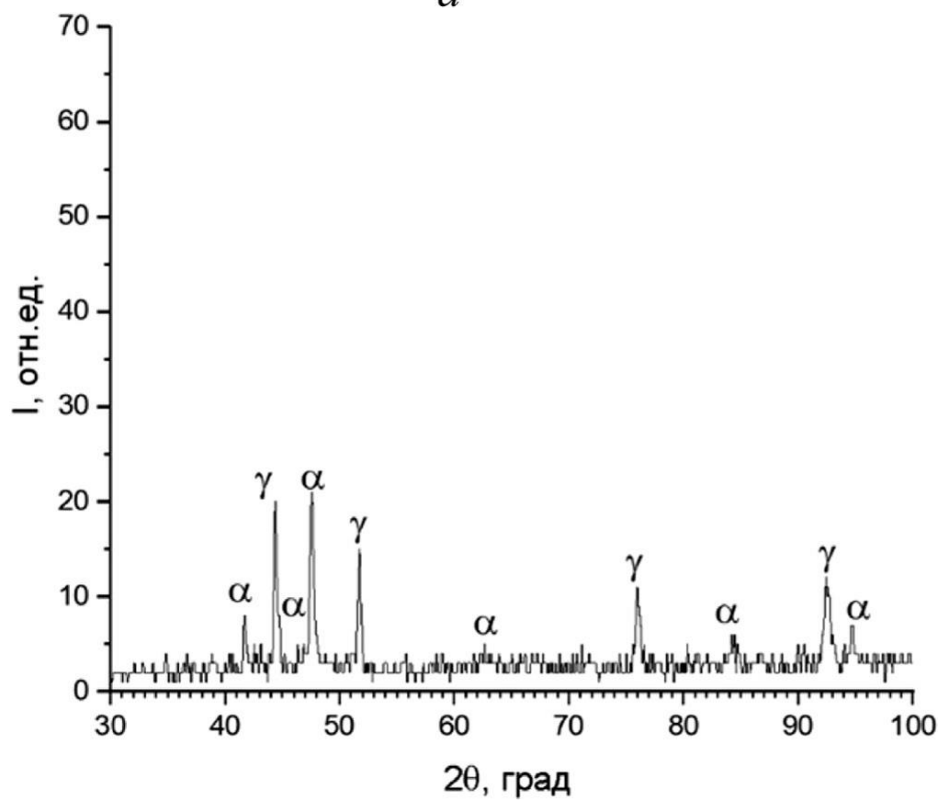


Рисунок 3.3 – Волокно исходного состава Co-12TiC. Стрелкой показано направление кристаллизации



*a*



*б*

Рисунок 3.4 – Рентгенограммы Co: а – равновесная кристаллизация,  
 б – высокоскоростное затвердевание

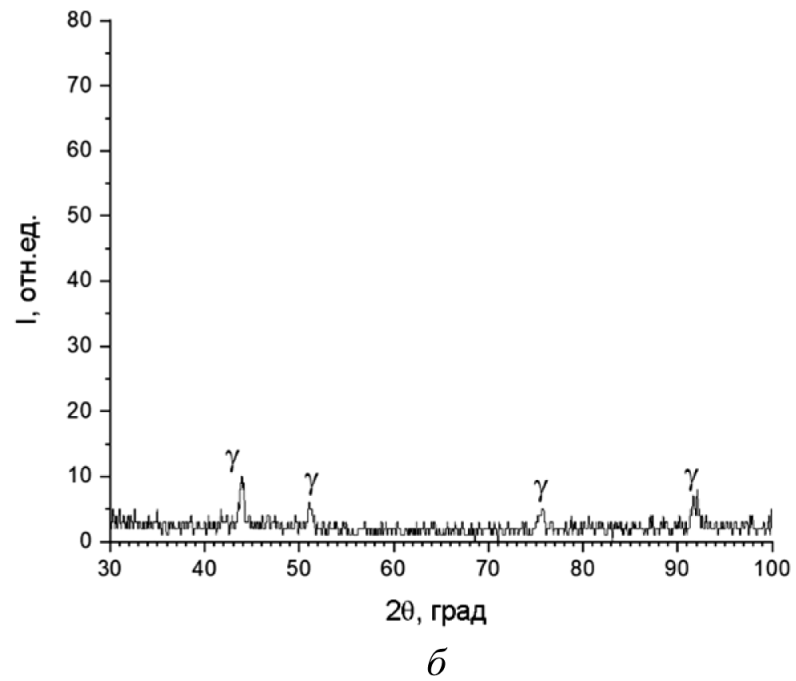
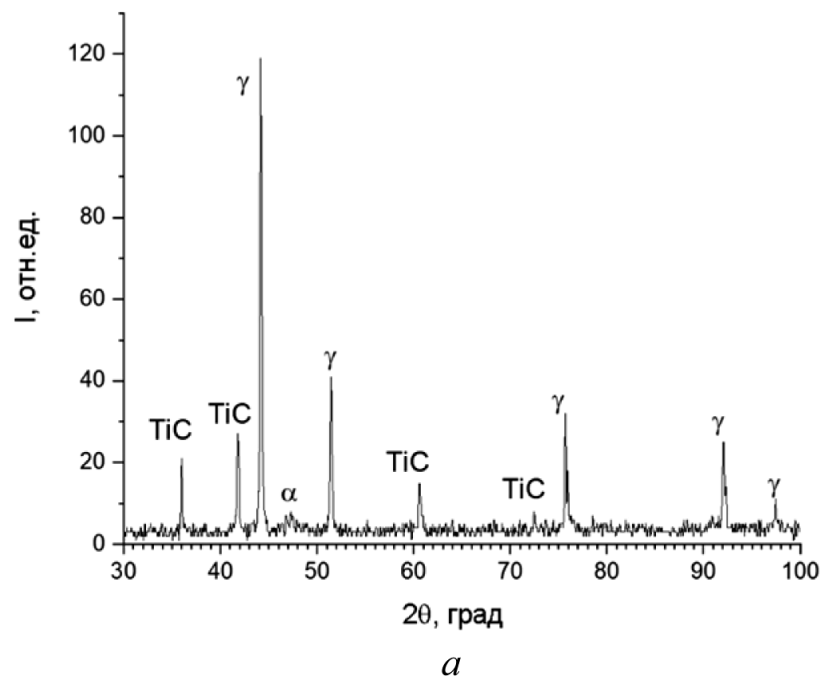


Рисунок 3.5 – Рентгенограммы Co-6TiC: а – равновесная кристаллизация,  
 б – высокоскоростное затвердевание

**Дифференциально-термический анализ.** Кривые ДТА сплавов исходных составов Co-6TiC и Co-12TiC, полученных при высокоскоростном затвердевании приведены на рисунках 3.6 и 3.7 соответственно. Температуры начала плавления и кристаллизации на кривых ДТА совпадают с фазовой диаграммой состояния Co-TiC (рисунок 1.2).

**Исследование механических свойств.** Измерение микротвердости проводилось на поперечном срезе волокна исследуемых сплавов в исходном состоянии, т.е. после высокоскоростного затвердевания расплава и после термической обработки при температуре 300 и 450 °C в среде вакуума в течение 10 ч. Результаты приведены в таблице 3.3.

Исходя из изложенных выше результатов рентгеноструктурного анализа следует, что в процессе ВЗР расплава существенно изменяется субструктура как матричной (Co), так и карбидной фазы.

Для материала при равновесной кристаллизации характерны узкие интенсивные дифракционные линии матричной фазы и TiC, что свидетельствует о низкой степени как искажения, так и фрагментации кристаллической решетки.

Дифракционные линии матрицы волокон при ВЗР, напротив, характеризуются низкой интенсивностью, искажением формы и уширением, что связано с микродеформациями решетки и фрагментацией субзеренной структуры. Отсутствие рефлексов карбида титана TiC и карбида кобальта Co<sub>2</sub>C на рентгенограмме волокна (рисунок 26) может быть следствием их дисперсности (размер включений  $\approx 0,1$  мкм), малого количества и фрагментированности структуры. Можно предположить, что при прямо противоположных содержаниях кобальта и TiC в волокне на рентгенограмме были бы лишь рефлексы TiC.

Таким образом, более высокая микротвердость волокон сплавов Co-TiC является следствием синергетического эффекта от неравновесного затвердевания расплава в присутствии TiC. Прежде всего это стабилизация

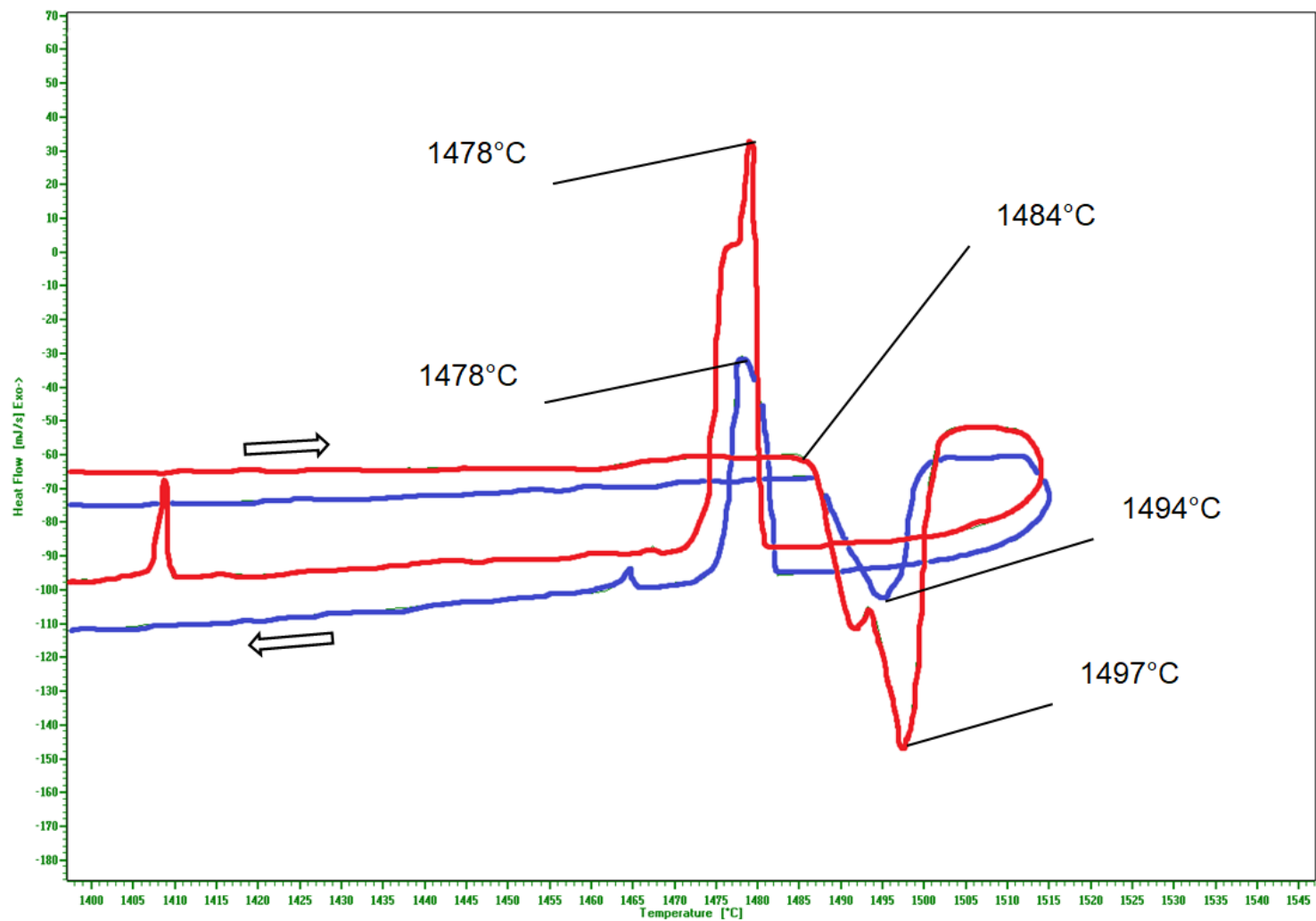


Рисунок 3.6 – ДТА волокна сплава исходного состава Co-6TiC при ВЗР

- — первый нагрев;
- — повторный нагрев

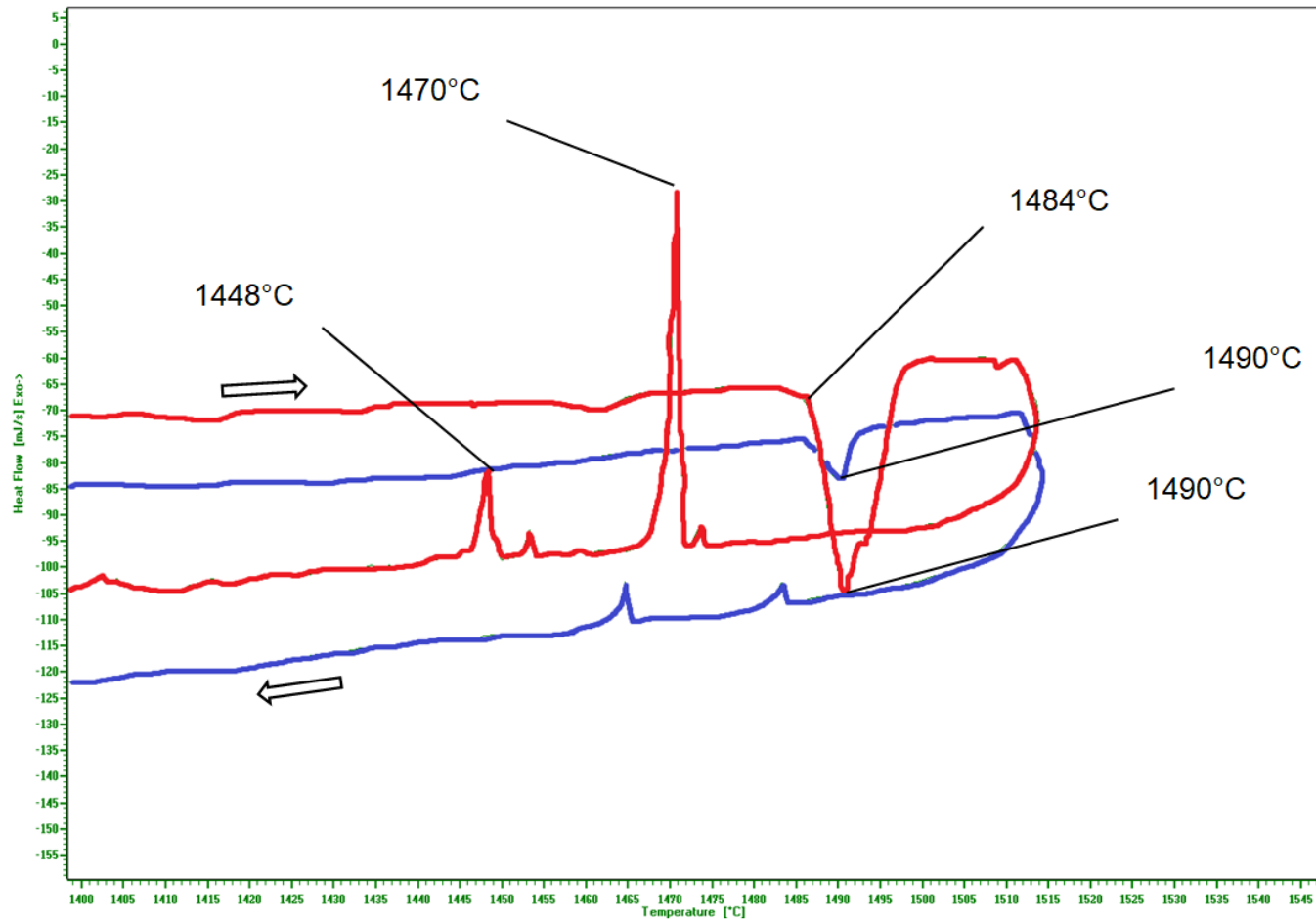


Рисунок 3.7 – ДТА волокна сплава исходного состава Co-12TiC при ВЗР

- — первый нагрев;
- — повторный нагрев

метастабильной  $\gamma$ -фазы кобальта, которую карбид титана обеспечивает даже при обычной скорости охлаждения (известно, что стабилизация метастабильных фаз, как правило, сопровождается упрочняющими эффектами различной природы). Дополнительный эффект упрочнения при быстром охлаждении дают повышение искажения и фрагментация кристаллической решетки матрицы и карбидных частиц.

Уменьшение значений микротвердости волокон в следствие отжига связано, предположительно, с ростом зерна и распадом фазы  $\text{Co}_2\text{C}$ , которое, как отмечалось ранее, происходит в интервале температур 300-450 °С.

Таблица 3.3– Исследование микротвердости быстрозакаленных волокон

Сплав волокна	Микротвердость, НV		
	Без Т/О	Т/О 300 °С, 10 ч	Т/О 450 °С, 10 ч
Со	305±13	324±15	280±17
Со-6TiC	363±40	319±35	300±44
Со-12TiC	500±10	457±44	418±11

### 3.2 Сплавы системы Со-В-С

В подразделе рассмотрены сплавы исходных составов  $\text{Co-69Co}_3\text{V}$ ,  $\text{Co-6B}_4\text{C}$  и  $\text{Co-40Co}_3\text{V-2B}_4\text{C}$ . При пересчете в ат. % можно записать сплавы как  $\text{Co}_{81,5}\text{V}_{18,5}$  (что соответствует эвтектическому составу в системе Со-В (рисунок 4)  $\text{Co}_{74,57}\text{V}_{20,76}\text{C}_{4,67}$  и  $\text{Co}_{79,71}\text{V}_{18,65}\text{C}_{1,64}$  соответственно).

В работе [87] исследовалось аморфизации сплавов системы Со-В-С методом закалки расплава сплавов  $\text{Co}_{76-x}\text{B}_{24}\text{C}_x$  и  $\text{Co}_{88-y}\text{V}_y\text{C}_{12}$  (ат. %) с суммарным содержанием неметаллов от 24 до 44 ат. %. Авторами работы отмечается, что сплав системы Со-В-С склонен к аморфизации при быстром затвердевании, если содержание бора в расплаве находится от 30 ат.% и больше.

**Исследование микроструктуры.** Сплав исходного состава  $\text{Co-69Co}_3\text{V}$  в результате равновесной кристаллизации представляет собой дендриты кобальта с кубической кристаллической решеткой и междендритного



пространства в виде эвтектики  $\text{Co}+\text{Co}_3\text{B}$  (рисунок 3.8). Косвенным подтверждением этих результатов может служить исследование микротвердости как дендритов, так и междендритного пространства (таблица 3.4)

Микроструктура волокна в результате ВЗР (рисунок 3.9) можно разделить на три области: Область контакта расплава с теплоприемником и начало кристаллизации с максимальной скоростью (порядка  $10^6$  К/с), которая представлена мелкими равноосными зернами размером около 1 мкм. Вторая область – область формирования столбчатых кристаллов. И третья область, наиболее удаленная контактной поверхности расплава с теплоприемником и более низкой скоростью охлаждения представлена в виде развитых дендритов.

Для выявления микроструктуры использовался травитель на основе водного раствора с добавлением 30%  $\text{HNO}_3$  + 60%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

В работе [88] построена часть фазовой диаграммы  $\text{Co}-\text{B}$  при концентрации бора от 0 до 33 ат.% в расплаве. На основании измерения удельного электросопротивления и плотности установлено, что при содержании бора выше 6 ат. % значение электросопротивления резко возрастает за счет появления  $\text{Co}_3\text{B}$ . В этом случае присутствие в расплаве кластеров  $\text{Co}_3\text{B}$ , и служащих центрами кристаллизации приводит к тому, что зона столбчатых кристаллов заменяется зоной гетерогенной кристаллизации.

В работе [89] отмечается, что кобальт, железо и никель при температурах плавления интенсивно реагируют с карбидом бора. Механизм взаимодействия в этих системах отличается многообразием химических реакций на межфазных границах. Микроструктура сплава  $\text{Co}-6\text{B}_4\text{C}$  при равновесной кристаллизации представлена на рисунке 3.10. Кристаллизация сплава начинается с выделения фазы  $\text{Co}_3\text{B}$ , после чего из оставшегося расплава формируется эвтектика  $\alpha\text{-Co}+\text{Co}_3\text{B}$ .

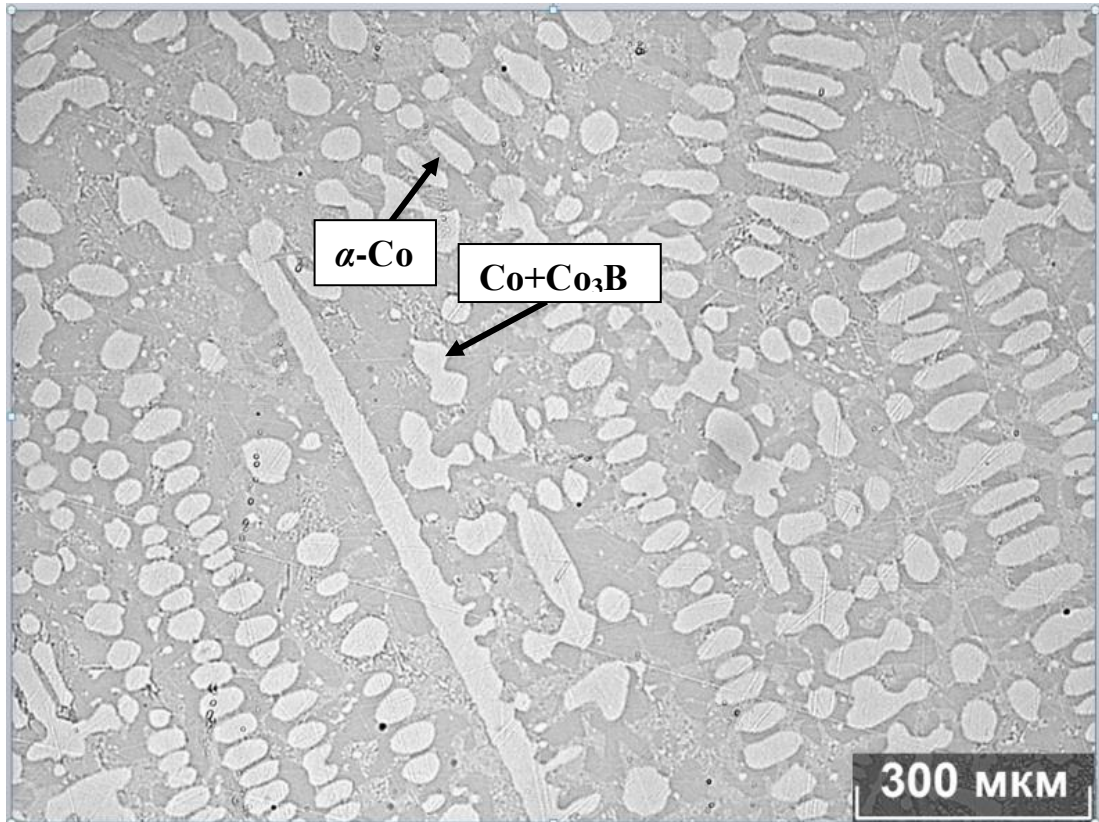


Рисунок 3.8 – Структура сплава  $\text{Co-69Co}_3\text{V}$  при равновесной кристаллизации

Микроструктура волокна сплава исходного состава Co-6B<sub>4</sub>C приведена на рисунке 3.11. В результате высокоскоростного затвердевания расплава происходит изменение не только фазового состава, но и химического. МРСА полученных волокон показал, что серые участки могут состоять из карбоборида кобальта, а светлые участки – карбид Co<sub>3</sub>C.

В процессе равновесной кристаллизации сплава состава Co-40Co<sub>3</sub>B-2B<sub>4</sub>C образуются дендриты α-Co, междендритная область представлена в виде эвтектики Co+Co<sub>2</sub>B (рисунок 3.12).

При высокоскоростном затвердевании расплава Co-40Co<sub>3</sub>B-2B<sub>4</sub>C формируется микроструктура аналогичная сплавам системы Co-69Co<sub>3</sub>B. Микроструктура волокна сплава Co-40Co<sub>3</sub>B-2B<sub>4</sub>C, полученная в результате ВЗР приведена на рисунке 3.13.

*Дифференциально-термический анализ* проводился при исследовании сплава Co-6B<sub>4</sub>C, полученного в результате высокоскоростного затвердевания расплава. На кривой ДТА (рисунок 3.14) в интервале температур 1104-1129 °C наблюдается двойной эндотермический эффект, который соответствует эвтектике и перитектике на фазовой диаграмме состояния Co-B.

*Исследование механических свойств.* В таблице 3.4 представлены результаты измерения микротвердости образцов, полученных при равновесном (литой) и неравновесном (волокно) процессе кристаллизации. Для сплавов в литом состоянии измерение микротвердости проводилось как для дендритов, так и для междендритной области. Так микротвердость дендритов на основе α-Co не превышает 350 HV. Для сравнения микротвердость технического чистого кобальта не превышает 260 HV. Микротвердость междендритного пространства находится в пределах от 560 до 585 HV. Микротвердость волокна достигает 630 HV, что сопоставимо по уровню износостойких стеллитовых покрытий, получаемых лазерной наплавкой порошков.

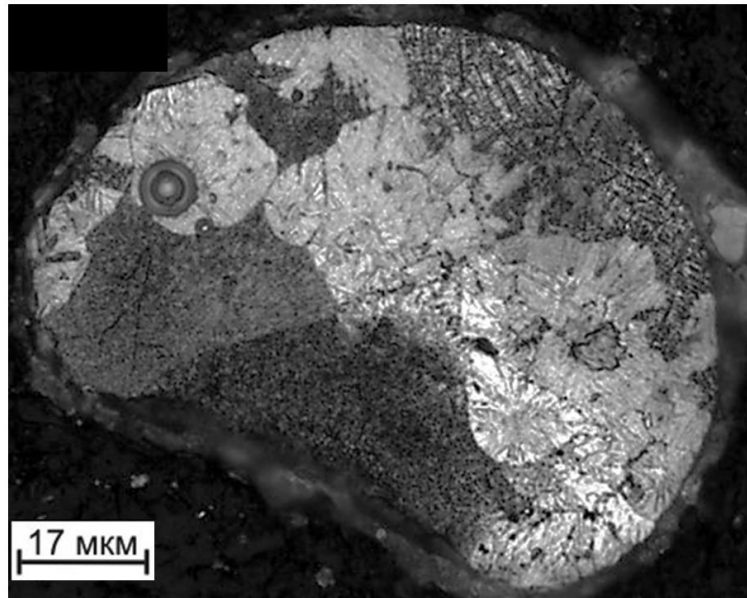


Рисунок 3.9 – Структура высокоскоростной гомогенной кристаллизации расплава  $\text{Co-69Co}_3\text{B}$

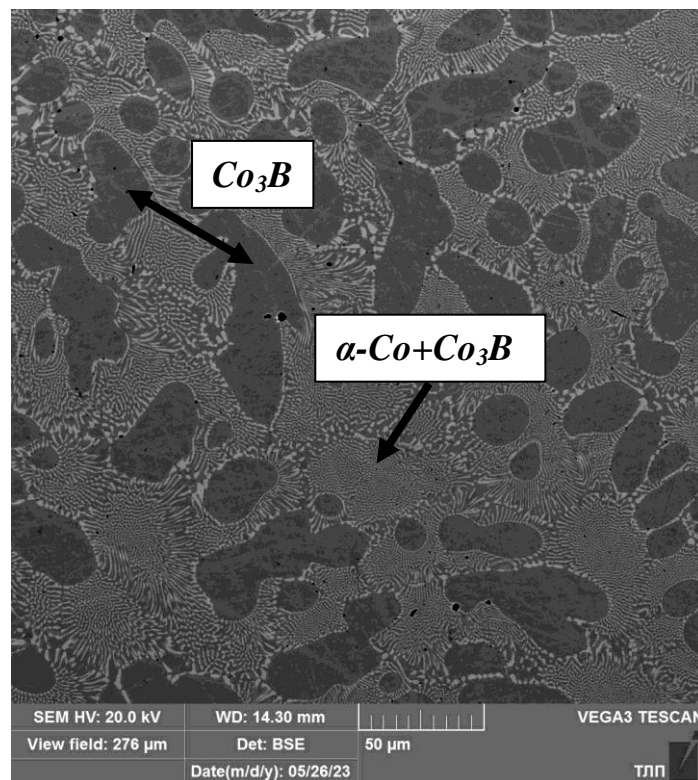


Рисунок 3.10 – Структура сплава  $\text{Co-6B}_4\text{C}$  в результате равновесной кристаллизации

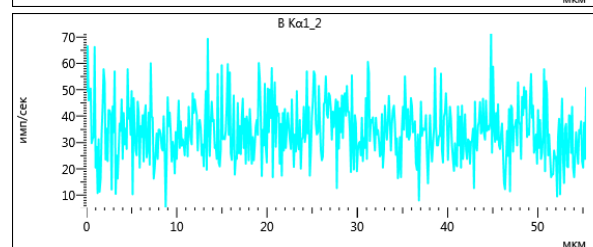
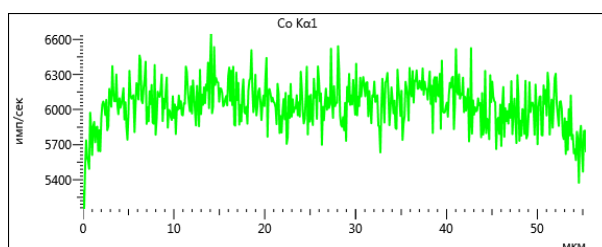
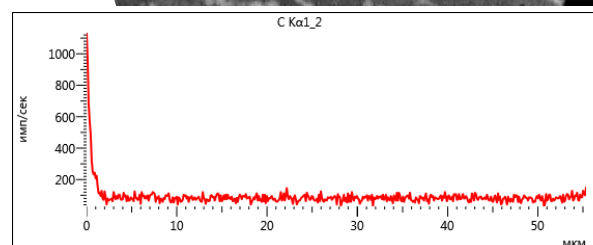
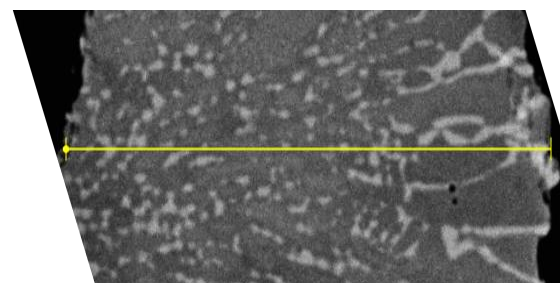
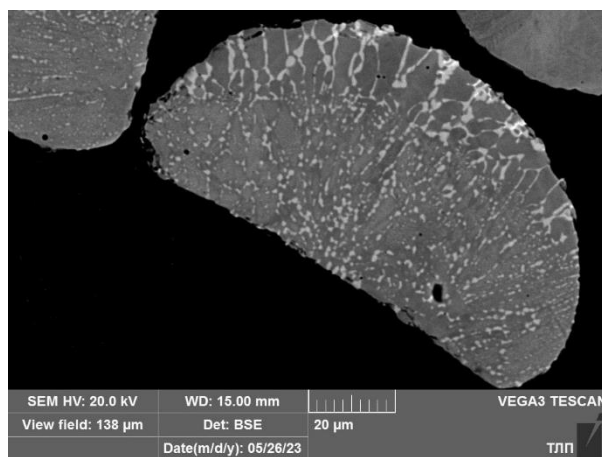


Рисунок 3.11 – Структура сплава исходного состава  $\text{Co-6B}_4\text{C}$  после закалки расплава



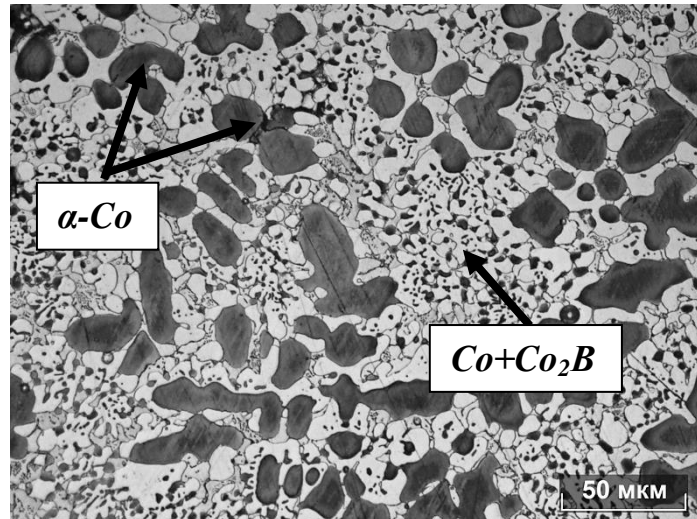


Рисунок 3.12 – Сплав  $Co-40Co_3V-2V_4C$  в результате равновесной кристаллизации

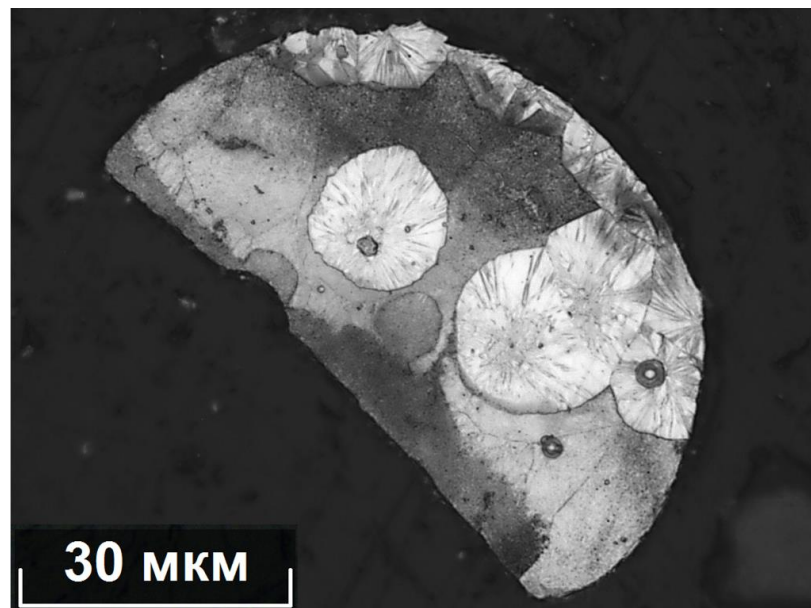


Рисунок 3.13 – Сплав  $Co-40Co_3V-2V_4C$  в результате ВЗР

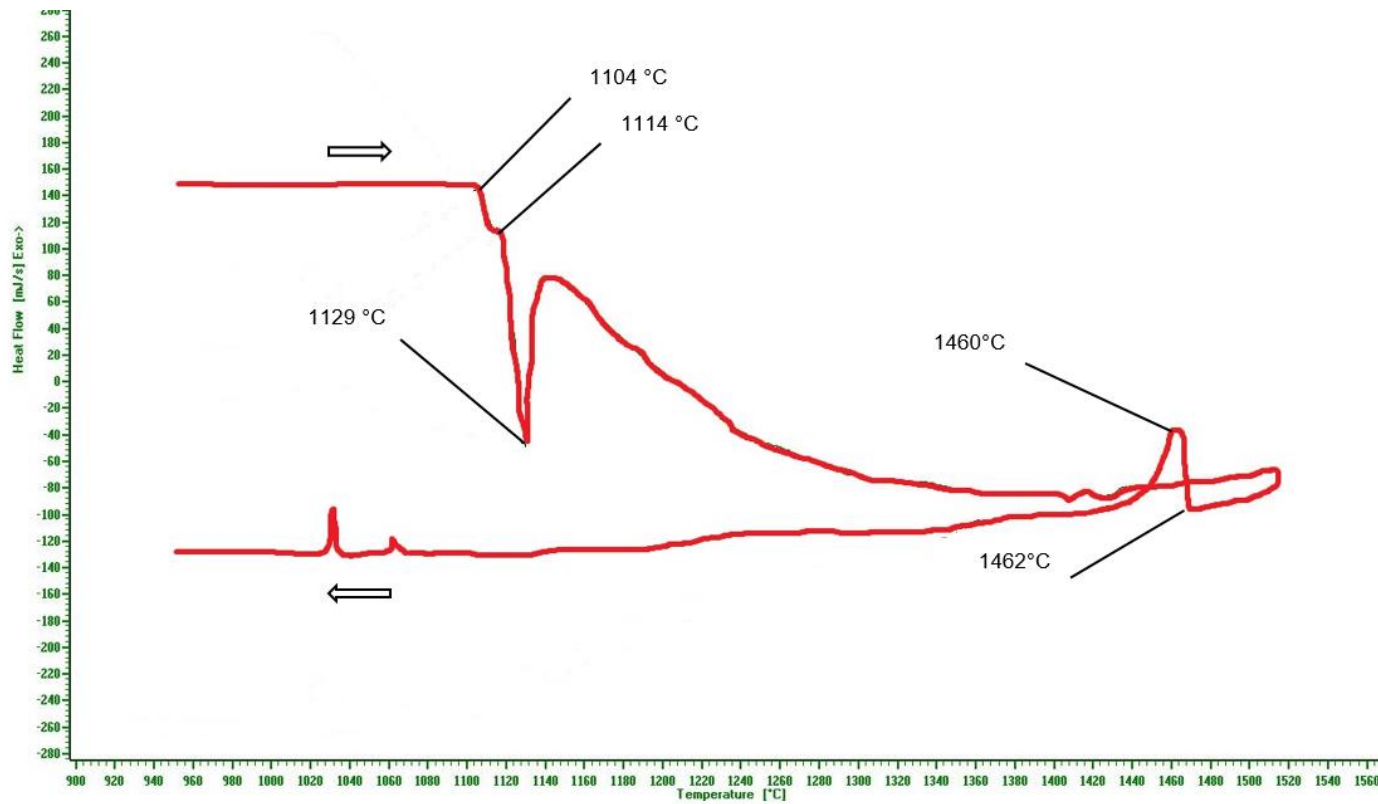


Рисунок 3.14 – ДТА волокна сплава исходного состава Co-6B<sub>4</sub>C при ВЗР

Таблица 3.4 – Микротвердость образцов сплавов системы Co-B-C, полученных при равновесной и неравновесной кристаллизации

Микротвердость, HV								
Co-69Co <sub>3</sub> B			Co-40Co <sub>3</sub> B-2B <sub>4</sub> C			Co-6B <sub>4</sub> C		
литой		воло- кно	литой		воло- кно	литой		воло- кно
дендрит	эвтек- тика		дендрит	эвтек- тика		дендрит	эвтек- тика	
322	560	602	350	585	630	1494	1225	1485

### 3.3 Сплавы системы Co-Ti-B-C

В подразделе рассмотрены сплавы следующих исходных составов: Co-3TiC-2B<sub>4</sub>C и Co-6TiC-3B<sub>4</sub>C.

*Исследование микроструктуры.* Микроструктура литого образца сплава Co-3TiC-2B<sub>4</sub>C, который в ат. % можно записать в виде Co<sub>82,68</sub>Ti<sub>1,61</sub>B<sub>7,59</sub>C<sub>8,12</sub> представляет собой дендриты, и междендритное пространство, представляющее собой эвтектикой (рисунок 3.15). Дендриты преимущественно состоят из кобальта (до 76 ат. %), количество растворенного бора и углерода примерно равно и в сумме не превышает 24 ат. %, титана содержится ничтожно мало, что его количеством можно пренебречь. Эвтектику в ат. % можно представить в виде Co<sub>58,5</sub>Ti<sub>4,3</sub>B<sub>23,5</sub>C<sub>13,7</sub>.

Микроструктуру быстрозакаленного металлического волокна этого же сплава можно разделить на две области. Первая – область начала кристаллизации волокна, с высокой скоростью охлаждения, вследствие чего формируется однородная структура. По мере отделения волокна от теплоприемника скорость кристаллизации замедляется и, вследствие чего, наблюдается вторая область, которая преимущественно состоит из дендритной структуры.



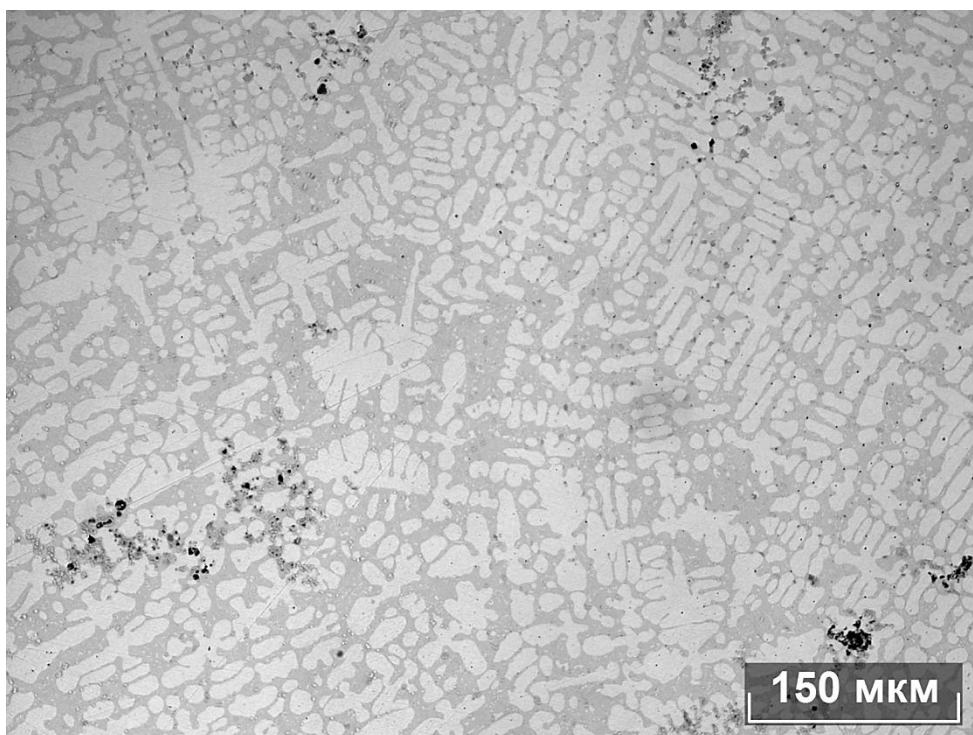


Рисунок 13 – Сплав Co-3TiC-2B<sub>4</sub>C в результате равновесной кристаллизации

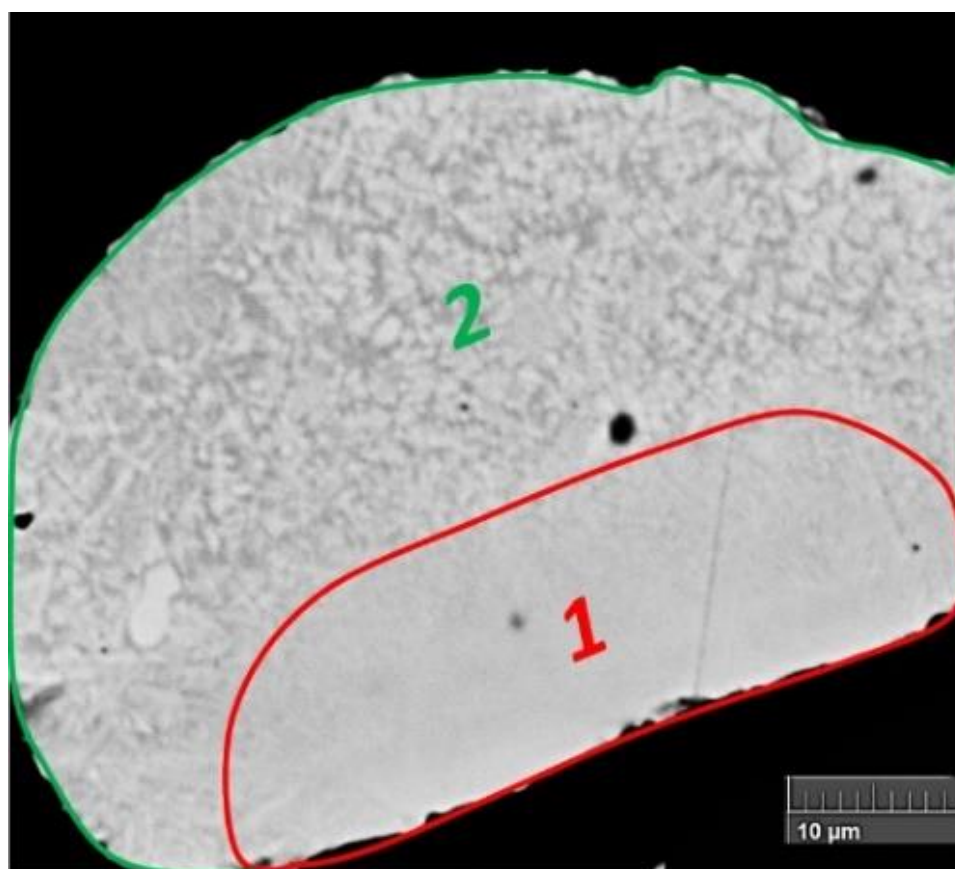


Рисунок 3.16 – Сплав Co-3TiC-2B<sub>4</sub>C в результате ВЗР

Микроструктуру быстрозакаленной частицы можно разделить на две области (рисунок 3.16). Первая область (1) – начало кристаллизации волокна (отмечена красным цветом) со скоростью охлаждения  $\sim 10^6$  К/с (формирование однородной структуры). При этом, в рассматриваемой области содержание титана  $\sim 1,5$  раза больше, чем в другой области, обозначенной на рисунке цифрой 2. По мере удаления фронта кристаллизации частицы от теплоприемника снижается скорость кристаллизации, вследствие этого формируется область, образованная дендритами (2).

На рисунке 3.17 представлен снимок торца частицы с распределением компонентов по мере удаления от фронта кристаллизации. В области 1 (рисунок 3.16) наблюдается более высокое содержание титана.

Образцы сплава Co-6TiC-3V<sub>4</sub>C как в литом (рисунок 3.18), так и в волокне (рисунок 3.19) содержат нерасплавленные частицы карбида TiC. Как и в случае со сплавом Co-12TiC это указывает на то что в системе содержится большое количество тугоплавкой карбидной фазы, которая не успевает полностью раствориться в расплаве кобальта в связи со скоротечностью процесса получения металлических волокон

Результаты дифференциального термического анализа волокон сплава Co-3TiC-2V<sub>4</sub>C свидетельствуют, что на участке 1109 – 1142 °C (рисунок 3.20) присутствует эндотермический эффект в системе, отсутствующий при повторном нагреве и только при температуре 1482 °C происходит плавление образца. Такой результат может быть связан с плавлением эвтектики в системе Co-V, а плавление образца при температуре 1482 °C соответствует  $L \rightarrow Co + TiC$  фазовой диаграмме состояния Co-TiC (рисунок 1.2).

Проведен рентгеноструктурный анализ волокна сплава Co-3TiC-2V<sub>4</sub>C в исходном состоянии (после закалки) и после термической обработки при температуре 1100 °C в вакуумной среде в течение 1 ч. Рентгенограммы приведены на рисунке 3.21. Установлено, что волокно благодаря большой

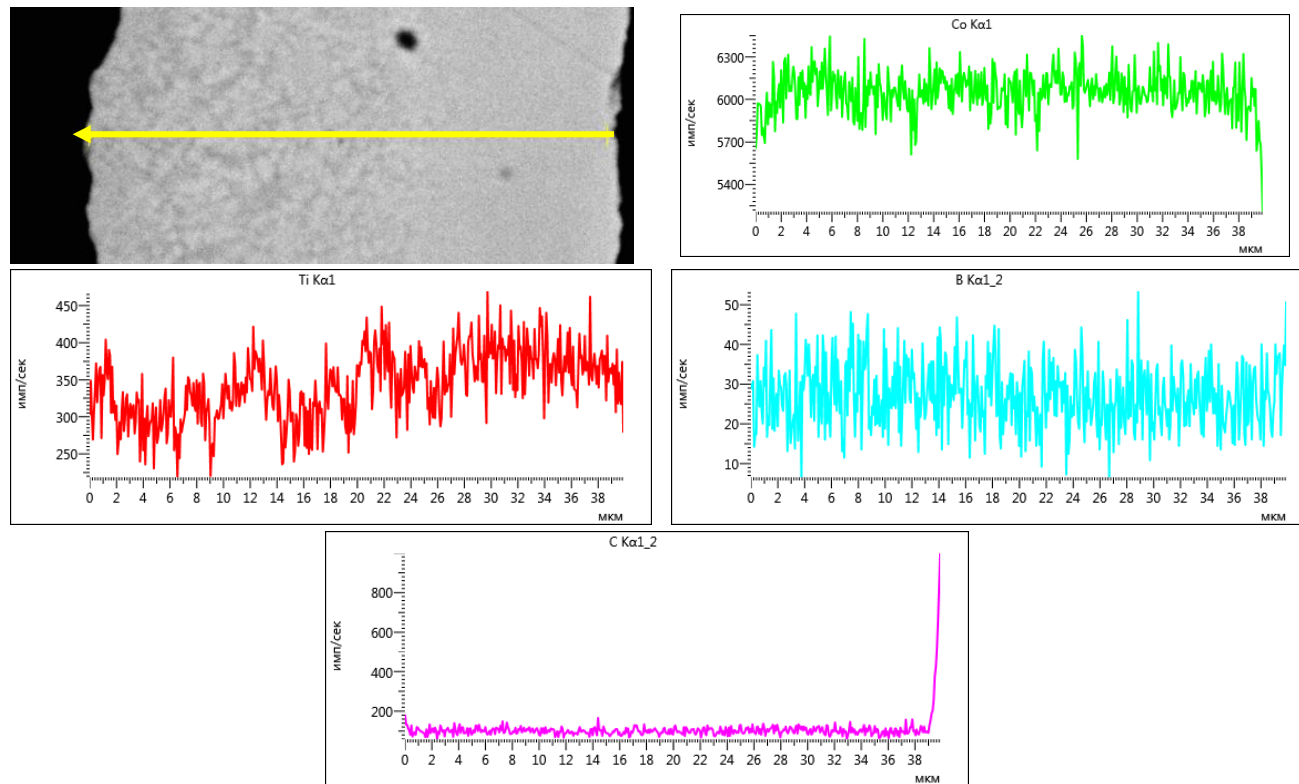


Рисунок 3.17– Микроструктура сплава  $\text{Co-3TiC-2B}_4\text{C}$  с распределением легирующих элементов по мере удаления от фронта кристаллизации

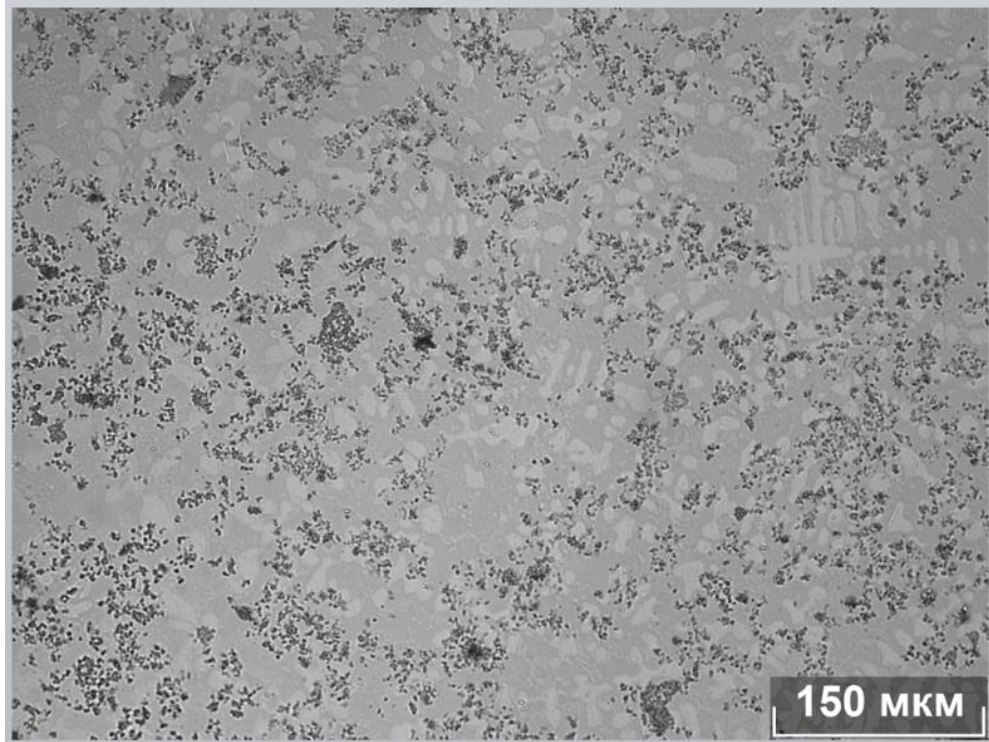


Рисунок 3.18 – Структура сплава Co-6TiC-3V<sub>4</sub>C в результате равновесной кристаллизации

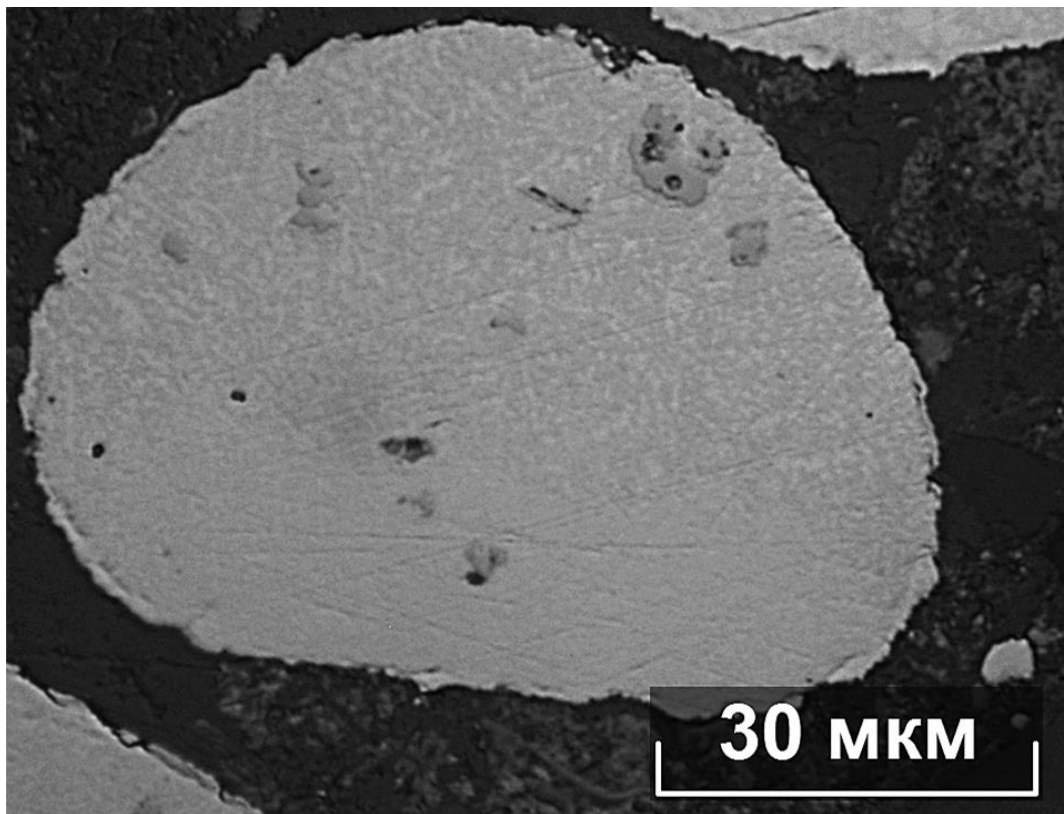


Рисунок 3.19 – Структура сплава Co-6TiC-3V<sub>4</sub>C в результате ВЗР

скорости охлаждения имеет метастабильные фазы  $\text{Co}_2\text{V}$  и  $\text{Co}_3\text{V}$ , представленные в виде дисперсных включений в образовавшемся расплаве. Отжиг при  $1110\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к перекристаллизации боридной фазы (рисунок 3.22), что подтверждается отсутствием теплового эффекта при повторном нагреве волокон. При температуре отжига  $1155\text{ }^\circ\text{C}$  волокна оплавляются.

Отсутствие рефлексов карбидов может быть связано с их дисперсностью, т.к. проведенный анализ химического состава волокон подтвердил наличие углерода в количестве  $0,7\text{ масс. \%}$

Быстрозакаленное волокно обладает микротвердостью  $795\text{ HV}$ , а после отжига при температуре  $1110\text{ }^\circ\text{C}$  величина микротвердости уменьшается до  $676\text{ HV}$  (таблица 3.5). Исходя из рентгенофазового анализа металлических волокон до и после отжига можно установить, что повышенная микротвердость волокна достигается наличием метастабильных дисперсных фаз  $\text{Co}_2\text{V}$  и  $\text{Co}_3\text{V}$ . Вследствие отжига они распадаются, что и приводит к уменьшению значения микротвердости.

Таблица 3.5 – Микротвердость образцов сплавов системы  $\text{Co-Ti-V-C}$ , полученных при равновесной и неравновесной кристаллизации

Микротвердость, HV					
$\text{Co-3TiC-2V}_4\text{C}$			$\text{Co-6TiC-3V}_4\text{C}$		
литой		волокно	литой		волокно
дендрит	эвтектика		дендрит	эвтектика	
440	1068	795	506	1116	1240



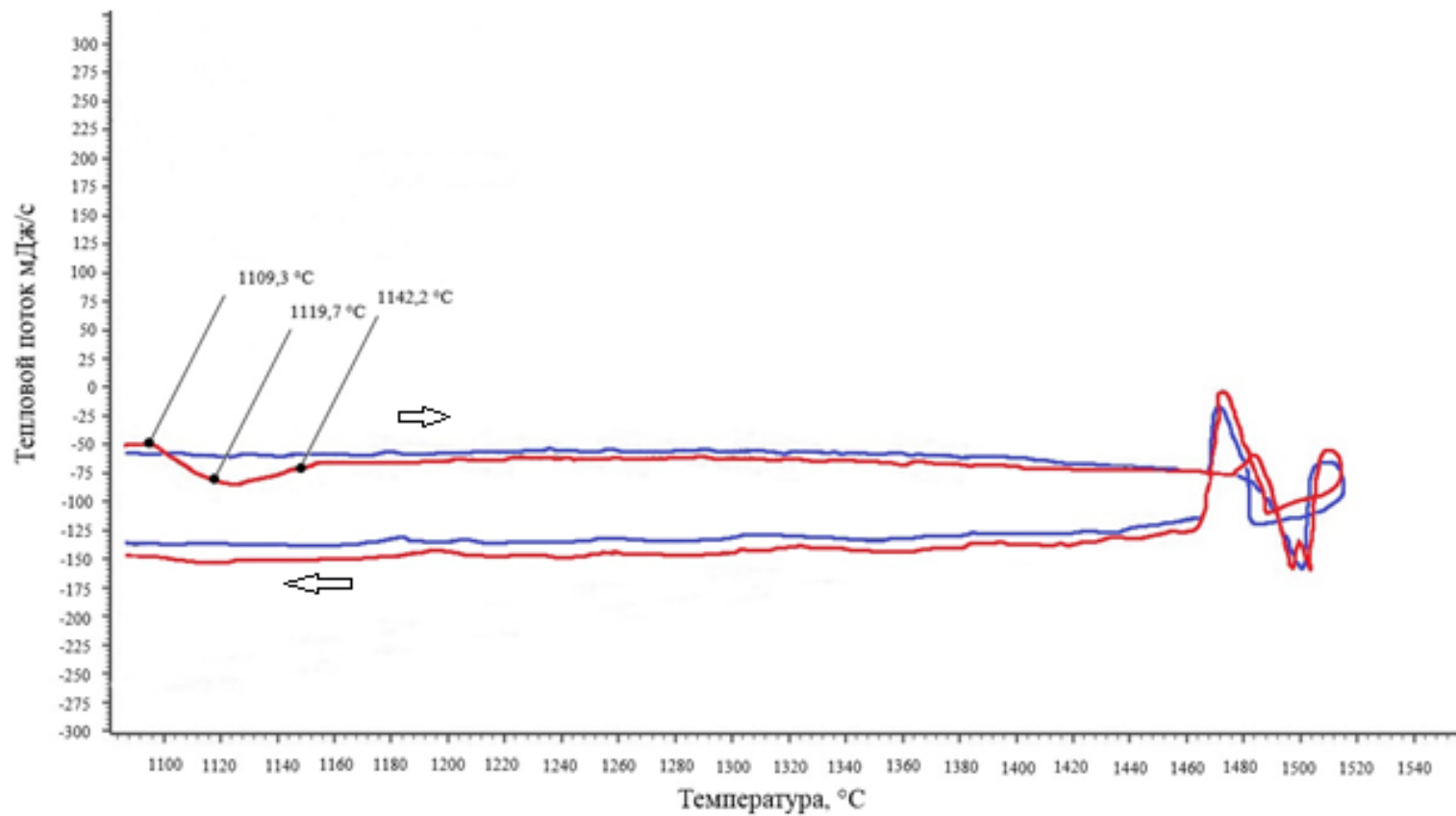


Рисунок 3.20 – ДТА волокна сплава исходного состава  $\text{Co-3TiC-2B}_4\text{C}$ : красным цветом – первый нагрев; синим цветом – повторный нагрев

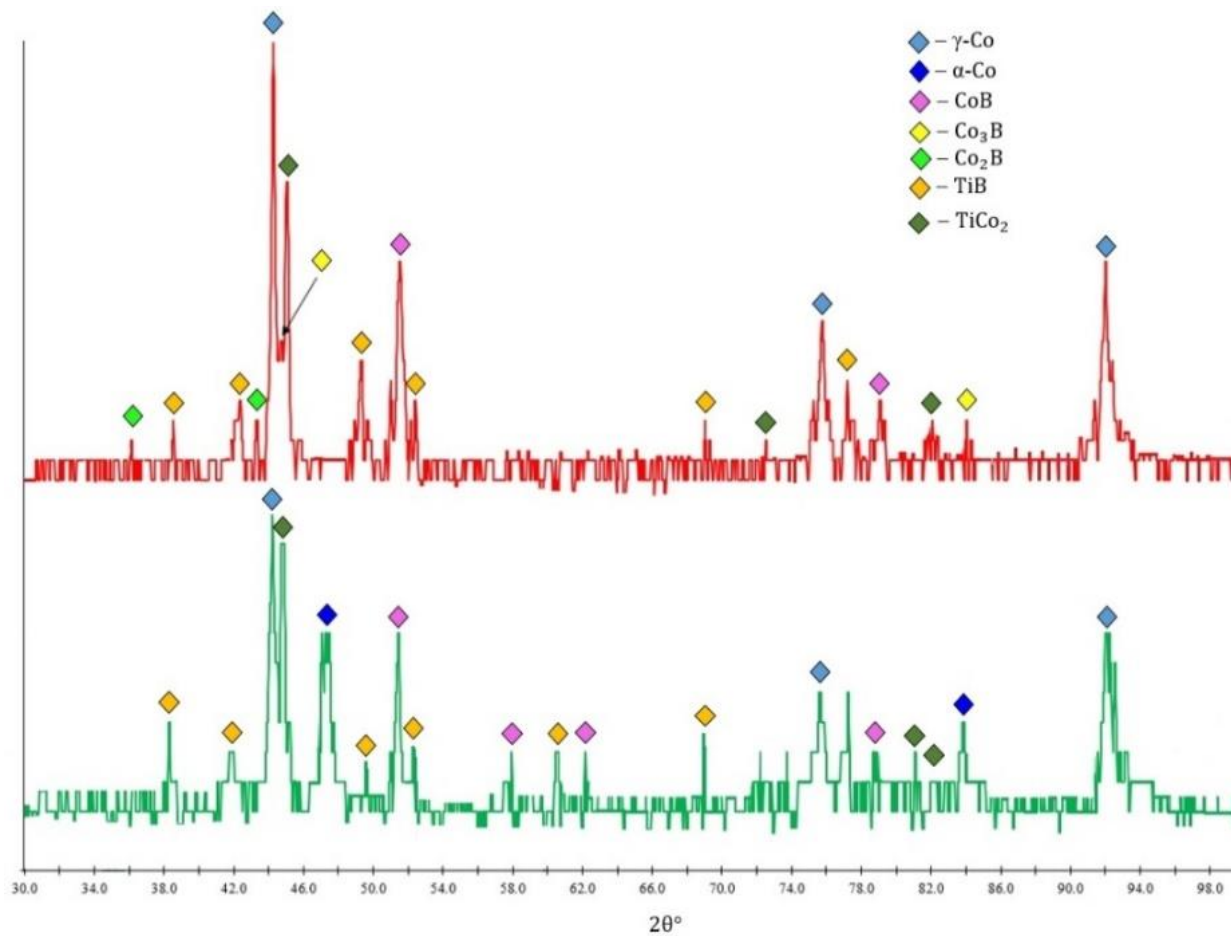


Рисунок 3.21 – Рентгенограммы образцов сплава Co-3TiC-2B<sub>4</sub>C: красным – БЗ-волокно; зеленым – БЗ-волокно после отжига 1110 °С

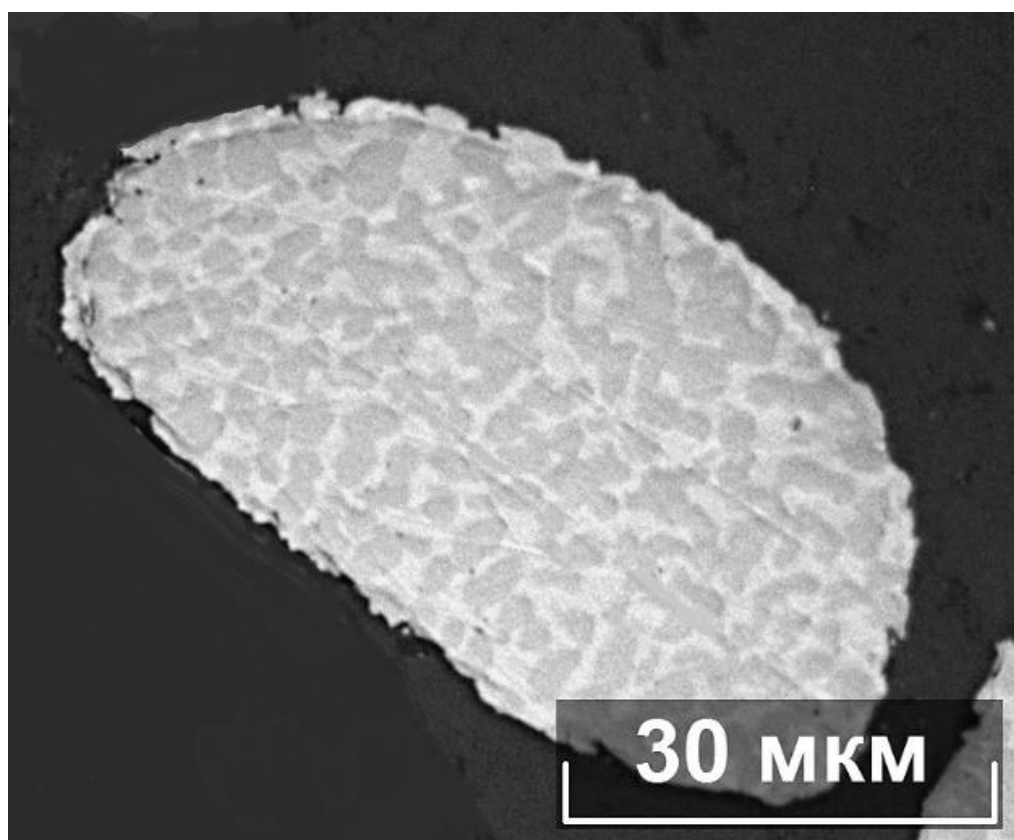


Рисунок 3.22 – Микроструктура волокна сплава  $\text{Co-3TiC-2B}_4\text{C}$  после отжига при  $1110\text{ }^\circ\text{C}$



На рисунке 3.23 приведена диаграмма значений микротвердости быстрозакаленных частиц в зависимости от содержания легирующих элементов.

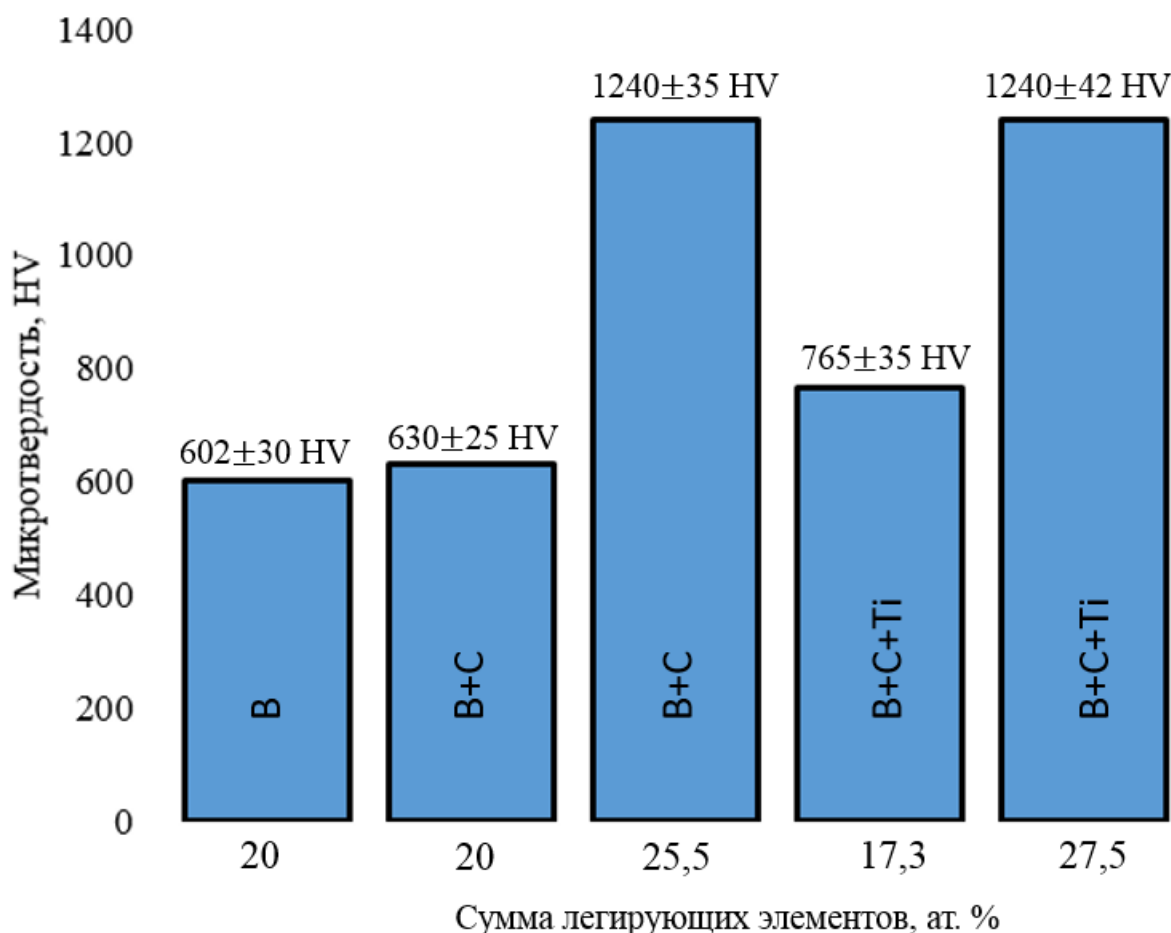


Рисунок 3.23 – Значения микротвердости быстрозакаленных частиц

### 3.4 Сплавы системы Co-Cr-W-Ti-B-C

В подразделе рассмотрены сплавы следующих исходных составов: (Co-Cr-W)-5TiC-1,5B<sub>4</sub>C и (Co-Cr-W)-5TiC-1,5B.

На рисунке 3.24 представлена структура волокна сплава (Co-Cr-W)-5TiC-1,5B<sub>4</sub>C полученного высокоскоростным затвердеванием расплава после испытаний на растяжение. Можно наблюдать, что распределение всех основных и легирующих элементов равномерно по всему торцу быстрозакаленного волокна.

Значение микротвердости полученных ВЗР сплавов составило 1560 HV для сплава с добавлением карбида  $V_4C$  и 1600 HV для сплава, легированного бором. В результате высокотемпературной обработки ( $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч) значение микротвердости снижалось до 720 HV.

Испытания на растяжение по описанной в Главе 2 методике показали, что прочность волокна после ВЗР составляет 1250 МПа и представлены на рисунке 3.25

В таблице 3.6 представлены обобщающие результаты исследования микротвердости рассматриваемых сплавов, полученных в результате ВЗР. Наибольшими значениями микротвердости обладают сплавы на основе смеси порошков (Co-Cr-W), TiC и  $V_4C(B)$ .

В таблице 3.7 представлены обобщающие результаты исследования прочности при растяжении рассматриваемых сплавов, полученных в результате ВЗР.

Таблица 3.6 – значения микротвердости исследуемых сплавов

	Составы исходных сплавов согласно порядковому номеру таблицы 9, №									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
HV	323,5	534,7	530,5	754,1	1202,5	1406,6	529	1314	1560	1600
ГПа	3,1	5,2	5,2	7,8	12,5	13,8	5,2	12,8	15,7	15,3

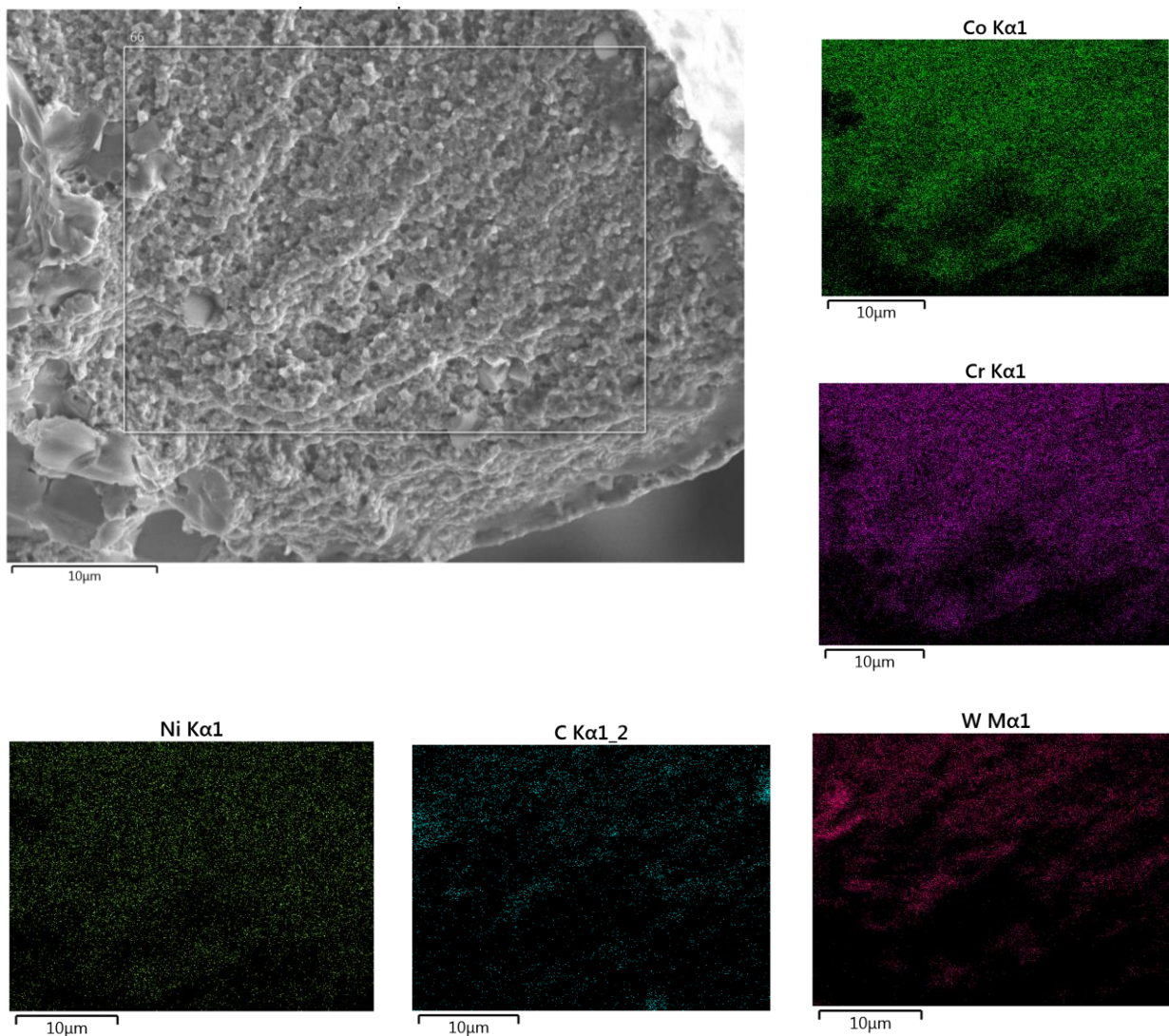
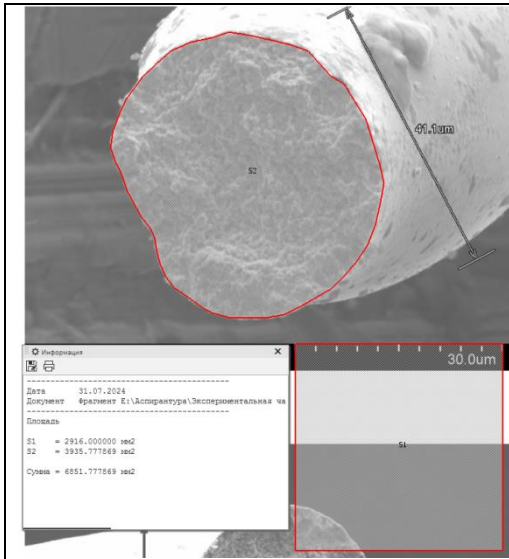
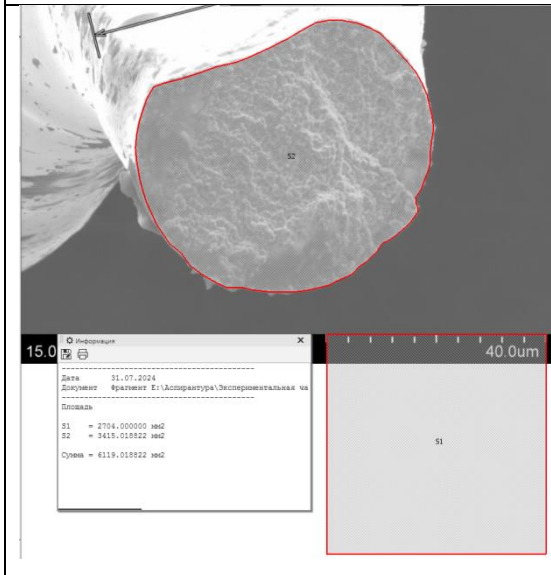


Рисунок 3.24 – Излом волокна исходного состава  $(\text{Co-Cr-W})\text{-}5\text{TiC-}1,5\text{B}_4\text{C}$  при ВЗР



$$\frac{2916}{3935,77} = \frac{900}{F_k}$$

$$F_k = 1214,75 \text{ мкм}^2 = 1,21475 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2$$



$$\frac{2704}{3415,01} = \frac{1600}{F_k}$$

$$F_k = 2020,71 \text{ мкм}^2 = 2,02071 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2$$

Рисунок 3.25 – Излом волокна после испытаний на растяжение и определение площади излома

Таблица 8 – Значение прочности и микротвердости исследуемых сплавов

Сплав волокна	Прочность. Среднее значение, МПа	Микротвердость, HV
Co-6TiC	830±130	534
Co-6TiC (после термической обработки 450 °С)	1059±260	376
(Co-Cr-W)-TiC-1,5B <sub>4</sub> C	1251±236	1600
(Co-Cr-W)-TiC-1,5B <sub>4</sub> C (после термической обработки 1000 °С)	2284±652	720

### Выводы по Главе 3

В работе были рассмотрены сплавы системы Co-Ti-B-C, полученных при кристаллизации близкой к равновесной и при высокоскоростном затвердевании. Проведены исследования микротвердости полученных образцов, по результатам которых установлено, что:

- Высокоскоростное затвердевание расплава в целом увеличивает микротвердость рассматриваемой системы;
- При добавлении в систему Co-B углерода происходит измельчение микроструктуры образцов и увеличение значений микротвердости;
- Наибольших значений микротвердости и прочности удалось получить при использовании порошка системы Co-Cr-W в качестве основного компонента.

На основе полученных результатов для дальнейшей работы выбрана система (Co-Cr-W)-TiC-1,5B<sub>4</sub>C.

## ГЛАВА 4 ПОЛУЧЕНИЕ КОМПАКТНЫХ ОБРАЗЦОВ И ОЦЕНКА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛА

На основании исследований, изложенных в Главе 3, для изготовления компактных образцов был выбран состав (Co-Cr-W)-5%TiC-1,5%В<sub>4</sub>С.

Для проведения триботехнических испытаний было необходимо изготовить образцы в виде кольца (рисунок 4.1.). С этой целью была изготовлена пресс-форма из жаропрочного никелевого сплава марки ЭП648. Для предотвращения схватывания порошка с материалом пресс-формы на стенки прессинструмента наносили оксид хрома.

Методом ЭВКР были получены дискретные волокна материала (рисунок 4.2.а). Ввиду большого объема, занимаемого волокнами, их утрамбовывали в цилиндрическую пресс-форму и прикладывали давление до 100 МПа, в результате материал измельчался (рисунок 4.2.б). Насыпная плотность увеличивалась до 1,6 г/см<sup>3</sup>.

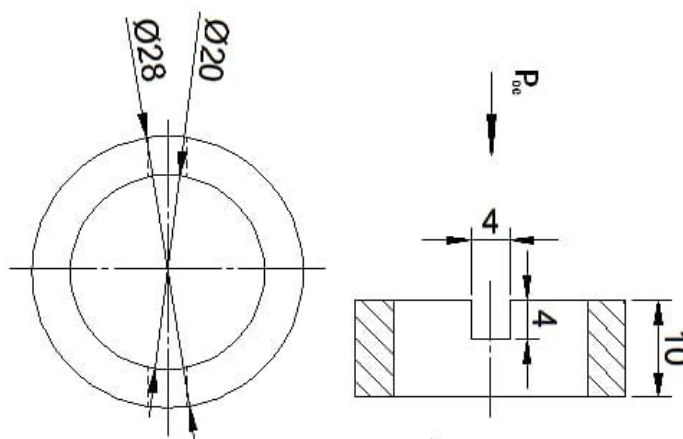


Рисунок 14.1. – Эскиз образца для испытаний на триботехнические характеристики





а



б

Рисунок 15 – Волокна исследуемых материалов а – до и б – после измельчения

Порошок засыпали в прессформу, которую помещали в камеру установки СДВУ 50. Из камеры откачивали воздух до остаточного давления  $5 \cdot 10^{-2}$  Па. Температуру прессования изменяли в пределах 750 – 1000 °С, а усилие прессования от 10 до 20 кН. Длительность изотермической выдержки составляла 15 мин. Более длительная выдержка не приводила к усадке образца. После окончания выдержки нагрев выключали и при достижении температуры в камере ниже 200 °С в камеру напускали воздух и оснастку доставали из камеры, разбирали и извлекали образец. В таблице 4.1 и на рисунке 4.3 приведены результаты и показаны зависимости относительной плотности горячепрессованного образца от температуры и давления прессования.

Таблица 4.1. – Влияние давления и температуры прессования на относительную плотность прессовки

Температура, °С	Давление прессования, МПа		
	30	50	70
750	75,4	76,3	77,2
850	89,0	95,3	98,5
1000	98,2	98,4	-

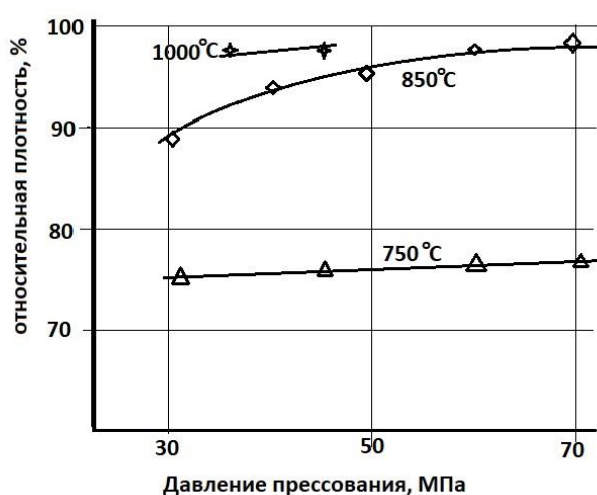


Рисунок 16 – Зависимость относительной плотности от температуры и давления прессования



Температура прессования 750 °С не позволила добиться прочного схватывания между частицами и образец при выпрессовке разрушился. Прессование при температуре 1000 °С привело к интенсивному схватыванию образца с матрицей, что так же привело к излому образца (рисунок 4.4).



Рисунок 4.4 – Образец после горячего прессования при 1000 °С

Окончательно была выбрана температура прессования 850 °С, давление прессования 70 МПа и длительность изотермической выдержки 15 мин, что обеспечивает достижение относительной плотности 98,5%

Результаты измерения твердости образцов после горячего прессования приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Твердость (HRC) образцов после горячего прессования

№ образца	№ замера					среднее
	1	2	3	4	5	
1	39	38	36	37	34	36,8±1,9
2	38	37	38	38	38	37,8±0,4
3	37	37	39	37	38	37,6±0,9

Таким образом, твердость образцов материала исходного состава (Co-Cr-W)-5%TiC-1,5%В<sub>4</sub>С находится в интервале 36 – 39 HRC.

Испытанию на трение-износ подвергались три образца, исследования проводились при следующих условиях (температура испытания 20 °С, давление - 0,26 кгс/мм<sup>2</sup>, V – 0,3 м/сек, длительность испытания - 3 часа). Перед и после испытаний замерялась масса каждого образца, оценивался

внешний вид. Предварительно образцы шлифовались до достижения средней шероховатости от 1,6 до 2,0 Ra. Постоянную скорость вращающегося образца обеспечивали приводом и контролировали тахометром типа ТЧ 10-Р. Осевую нагрузку на образцы создавали с помощью шагового двигателя и контролировали тензодатчиком типа BS-10t. Внешний вид образцов после испытаний приведен на рисунке 4.5. Полученные в ходе исследований данные приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Результаты трибологических испытаний

Материал	№	Линейный износ, мм	Интенсивность изнашивания
(Co-Cr-W)+5% TiC+1,5% B <sub>4</sub> C	1	0,096	$2,958 \cdot 10^{-8}$
(Co-Cr-W)+5% TiC+1,5% B <sub>4</sub> C	2	0,034	$1,044 \cdot 10^{-8}$
(Co-Cr-W)+5% TiC+1,5% B <sub>4</sub> C	3	0,071	$2,206 \cdot 10^{-8}$
(Co-Cr-W), лазерная наплавка	Литературные данные	-	$8,089 \cdot 10^{-8}$

Таким образом, материал (Co-Cr-W)-5% TiC-1,5% B<sub>4</sub>C, полученный методом закалки расплава и последующего горячего прессования по сопротивлению изнашиванию превосходит примерно в 4 раза сплав (Co-Cr-W), полученный методом порошковой лазерной наплавки.



**Образец 1**



**Образец 2**



**Образец 3**

Рисунок 4.17 – Внешний вид образцов (Co-Cr-W)-5%TiC-1,5%B<sub>4</sub>C после испытаний

#### **Выводы по главе 4**

1. Перед операцией горячего прессования необходимо предварительное измельчение волокон с целью повышения насыпной плотности;
2. Разработан оптимальный режим горячего прессования изделия типа кольцо, который заключается в нагреве до температуры 850 °С, давлении прессования 70 МПа и изотермической выдержке 15 мин;
3. Полученный материал имеет твердость 36 – 39 HRC, и имеет показатель интенсивности изнашивания в условиях сухого трения  $2,2 \cdot 10^{-8}$ , что примерно в 4 раза превосходит сплав (Co-Cr-W-Ni), полученный методом порошковой лазерной наплавки.

## ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Показана принципиальная возможность получения волокон из кобальтовых сплавов системы Co-Cr-W с добавками боридов кобальта и углерода, а также карбида титана методом ЭВКР.
2. Введение в состав кобальтового сплава системы Co-Cr-W добавок TiC до 12 ат. % при сверхбыстрой кристаллизации приводит к формированию однофазной структуры на основе ГЦК- $\gamma$ -фазы.
3. Установлено, что в сплавах системы Co-Co<sub>3</sub>B-B<sub>4</sub>C при скоростях охлаждения расплава 105 К/с наблюдается вторичная кристаллизация, что вызвано существованием в расплаве нанокластеров боридной фазы.
4. Предложена методика оценки прочностных свойств твердых сплавов на основе измерения прочности волокон, полученных методом экстракции висящей капли расплава.
5. Показано, что перед операцией горячего прессования необходимо предварительное измельчение волокон с целью повышения насыпной плотности материала.
6. Разработан оптимальный режим горячего прессования изделия типа кольцо, который заключается в нагреве до температуры 850 °С, давлении прессования 70 МПа и изотермической выдержке 15 мин.
7. Полученный материал имеет твердость 36 – 39 HRC, и имеет показатель интенсивности изнашивания в условиях сухого трения  $2,2 \cdot 10^{-8}$ , что примерно в 4 раза превосходит сплав (Co-Cr-W-Ni), полученный методом порошковой лазерной наплавки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Григорович В.К., Вертман А.А., Недумов Н.А., Диаграммы
- 1] состояния металлических систем // Обзор исследований / АН СССР. Ин-т металлургии им. А. А. Байкова, 1968, С. 303-309;
- Xu Jia, Leilei Zhang, Yi Tian et al., Synthesis of large-sized spherical
- 2] Co–C alloys with soft magnetic properties through a high-pressure solid-state metathesis reaction, RSC Advance, Т. 14, pp. 7490-7498, 2024;
- Мирошниченко И.С., Сергеев Г.А., Галушко И.М.,
- 3] Метастабильные диаграммы в системах никель-углерод и кобальт-углерод // С 164-166;
- Ishihara K.N., Nishitani S.R., Miyake H., Shingu P.H., Rapid
- 4] solidification and the metastable phase diagrams of the Fe-C, Co-C and Ni-C systems // International journal of rapid solidification, 1984, Vol. 1, P 51-58;
- Y.H. Zhao, H.Y. Su, K. Sun, J. Liu, W.X. Li, Structural and electronic
- 5] properties of cobalt carbide Co<sub>2</sub>C and its surface stability: density functional theory study, Surface Science, 2012, V. 606, pp. 598-604;
- O. Ducreux, J. Lynch, B. Rebours, M. Roy, P. Chaumette, In situ
- 6] characterisation of cobalt based Fischer-Tropsch catalysts: a new approach to the active phase, Natural gas conversion V. Studies in surface science and catalysis, V. 119, pp. 125-130, 1998;
- Лякишев Н.П., Диаграммы состояния двойных металлических
- 7] систем: справочник в 3 т., М.: Машиностроение, 2001, с. 872;
- Панов В.С., Чувилин А.М., Технология и свойства спеченных
- 8] твердых сплавов и изделий из них. Учебное пособие для вузов. - М.: МИСиС, 2001, 428 с;
- Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д.,
- 9] Высокотемпературные бориды // М.: Металлургия, 1991, с. 368;

Rodriguez-castro G.A., et al. , Surface & coatings technology micro-  
10] abrasive wear resistance of CoB/Co<sub>2</sub>B coatings formed in CoCrMo alloy // Surf. Coat. Technol., 2015, N. 284, pp. 258-263. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.06.081;

Choi S., et al., Synthesis of cobalt boride nanoparticles using RF  
11] thermal plasma // Adv. Powder Technol, 2014, N. 25, pp. 365-371. DOI: 10.1016/j.appt.2013.06.002;

Heckele M., Lamparter P., Seeb S., Structure of amorphous  
12] (Co,Mn)<sub>76</sub>B<sub>24</sub> and (Co,Mn)<sub>85</sub>B<sub>15</sub> alluys means of x-ray and neutron diffraction // Zeitschrift fur naturforschung, 2014, Vol. 44(6), P 495-503. DOI: 10.1515/zna-1989-0601;

Zhang W. et all, An amorphous nickel–cobalt–boron alloy as advanced  
13] pseudocapacitor material // New J. Chem, 2014, Vol. 38, P. 4666-4669. DOI: 10.1039/C4NJ00912F;

Simsek T. et al., Co<sub>2</sub>B nanopartikulleri ile kapanmis S236JRC karbon  
14] celik malzemelerin farkli kesme yontemleri ile islenebilirlik ozelliklerinin arastitilmasi // journal of polytechnic, 2019, V. 22, N. 1, pp. 169-177;

Martinez-Hernandez A. et all, Effect of heat treatment on the hardness  
15] and wearresistance of electrodeposited Co-B alloy coatings // Journal of materials research and technology DOI: 10.1016/j.jmrt.2018.07.007, 2018;

Martinez-Hernandez A., Meas Y., Perez-Bueno J.J., Electrodeposition  
16] of Co-B hard coatings: characterization and tribological properties // International journal of electrochemical science, т. 12, pp. 1863-1873, 2017;

Гаевская Т.В., Цыбульская Л.С. особенности получения и  
17] микроструктура аморфных сплавов кобальт-бор // ежегодная всероссийская научно- практическая конференция и выставка "гальванотехника, обработка поверхности и экология в XXI веке;

Kutyta D., Palarezyk M., Kotezyk K., Electrodeposition of electroactive

18] Co–B and Co–B–C alloys for water splitting process in 8 M NaOH solutions, *Electrocatalysis*, V. 9, pp. 189-203, 2018;

Khoshsima S., et al. , CoB-TiB<sub>2</sub> crystalline powders: Synthesis,  
19] microstructural analysis and their utilization as reinforcement agent // *Advanced Powder Technology*, 2020, N. 31, pp. 2964-2972. DOI: 10.1016/j.appt.2020.05.026;

N. Morishita, H. Kawatani, A. Shimamoto, N. Kawai, and T. Nimade,  
20] *Br. Corros. J.* 26(1) (1991) 29.

Mégret A., Vitry V., Delaunois F., «The effect of boron-doped cobalt  
21] additions on mechanical properties of a recycled WC-Co powder // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2023, Vol. 111, art. 106098. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2022.106098».

Ahmed R., et. al., «Mapping the mechanical properties of cobalt-based  
22] stellite alloys manufactured via blending. *Advances in Materials and Processing Technologies*, 2023, V. 10, N 3, p. 2531-2560. DOI: 10.1080/2374068X.2023.2220242».

Liu H., et. al., «Effects of Different Die Metals on the Performance and  
23] Friction and Wear of Composite Materials during the Extrusion Process. *Polymers* 2023, 15, art. 4684. DOI: 10.3390/polym15244684».

X. Wu et al., «Microstructure and Wear Performance of High-Entropy  
24] Tribaloy Alloys // *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2023, N. 33 (11), pp. 5868-5880. DOI: 10.1007/s11665-023-08349-8».

Y. Wang et al., «Corrosion behaviour of Tribaloy T400 coating  
25] prepared by laser cladding in molten aluminium alloys // *Advances in Engineering Technology Research*, 2023, N. 5(1), pp. 38-43. DOI: 10.56028/aetr.5.1.38.2023».

Zh. Yuduo et al., «Improvement of the oxidation resistance of Tribaloy  
26] T-800 alloy by the additions of yttrium and aluminium // *Corrosion Science*,



2011, N. 53 (3), pp. 1035-1043. DOI: 10.1016/j.corsci.2010.11.038».

W. Hu et al., «Materials science engineering, 2007, pp. 427-436».

27]

Z. Smoqi et al., «Process-structure relationship in the directed energy  
28] deposition of cobalt-chromium alloy (Stellite 21) coatings // Materials &  
Design, 2020, N. 197, art. 109229. DOI: 10.1016/j.matdes.2020.109229».

J. Chen et al., «Formation and characterisations of S phase in plasma  
29] carburised high carbon Stellite 21 CoCr alloy // Surface Engineering, 2010, N.  
26 (4), pp. 233-241».

Yo. Zhao et al., «The impact of Nb on the microstructure and  
30] mechanical properties of Stellite 21 alloy coatings // Surface and Coatings  
Technology, 2024, N. 489 (16), art. 131113».

P. Huang, et al., «Journal engineering materials technology, 2007, N.  
31] 129 (4), pp. 523-529».

Ilanlou M. et. al., «Additive manufacturing of functionally graded  
32] stellite6/17-4 PH fabricated via direct laser deposition. Journal of Materials  
Research and Technology, 2024, N 32. p. 985-999. DOI:  
10.1016/j.jmrt.2024.07.191».

Soltanipour A. et. al., «Effect of processing parameters on the  
33] microstructure of laser-clad Stellite 6 on the X19CrMoNbVN11-1 stainless-  
steel substrate. Heliyon, 2024, N 10, art. 30176. DOI:  
10.1016/j.heliyon.2024.e30176».

Hamid Hashemi S., et.al., «Statistical-experimental modeling of the  
34] effect of process parameters on geometric characteristics of laser cladding of  
stellite 6 on SS316 using second-order regression. Journal of Materials  
Research and Technology, 2024, V 28, p. 2727-2739. DOI: 10.1016».

Rodriguez Lago P. et. al., «Characterisation of the wear and friction  
35] behaviour of laser deposited cobalt and iron-based hardfacing alloys for

nuclear applications // *Wear*, 2023, art. 204829. DOI: 10.1016/j.wear.2023.204829».

Ostolaza M., «Study of the flexural behaviour and bonding strength of  
36] WC-Co metal matrix composite coatings produced by Laser Directed Energy Deposition // *Surface & Coatings Technology*, 2023, N. 463, art. 129538».

Fasihi P., et. al., «Tribological Properties of Laser Cladded Alloys for  
37] Repair of Rail Components // *materials*, 2022, N. 15, art. 7466. DOI: 10.3390/ma15217466».

Kiehl M., et. al., «Coaxial Laser Cladding of Cobalt-Base Alloy  
38] Stellite-6 on Grey Cast Iron Analysis of the Microstructural and Mechanical Properties Depending on the Laser Power // *Jmepeg*, 2023, art. 32:3821-3838. DOI: 10.1007/s11665-022-07358-3».

Wu T., et. al., «Effect of Preheating Temperature on Geometry and  
39] Mechanical Properties of Laser Cladding-Based Stellite 6/WC Coating // *Materials* 2022, 15, art. 3952. DOI: 10.3390/ma15113952».

Bartkowski D., et. al., «Stellite-6/(WC+TiC) Composite Coatings  
40] Produced by Laser Alloying on S355 Steel // *Materials*, 2023. N. 16, art. 5000. DOI: 10.3390/ma16145000».

Durejko T., et. al., «Characterization of Cobalt-Based Stellite 6 Alloy  
41] Coating Fabricated by Laser-Engineered Net Shaping (LENS) // *Materials*, 2021, N. 14, art. 7442. DOI: 10.3390/ma14237442».

Sougata R., et. al., «Post weld heat treatment and operating temperature  
42] effect on tribological behavior of laser cladded Stellite 21 coating // *Wear*, 2021, V. 482, art. 203990».

Kraft S. et. al., «High-Speed Laser Surface Structuring for Thermal  
43] Spray Coating Preparation. Applications and materials science, 2024, V.211, N 15, art. 2300710. DOI: 10.1002/pssa.202300710».

Singh J., «Slurry erosion performance analysis and characterization of

44] highvelocity oxy-fuel sprayed Ni and Co hardsurfacing alloy coatings // Journal of King Saud University – Engineering Sciences, 2023, V. 35, pp. 415-429;».

Kiatisereekul A. et. al., «Erosion Behavior of Stellite-6 and WC-12Co  
45] Coatings on SA213-T22 Boiler Steel // Coating, 2023, V. 13, art. 1444. DOI: 10.3390/coatings13081444».

Antos J., et. al., «COHESION STRENGHT TEST OF SELECTED  
46] COMMERCIAL HVOF COATINGS // Metal, 2021, N. 1, pp. 841-845. DOI: 10.37904/metal.2021.4206».

Sarangi S., et. al., «An experimental investigation on metallurgical and  
47] corrosion behavior of atmospheric plasma sprayed Stellite 6 powder on AISI 304 stainless steel // Current Chemistry Letters, 2023, N.12, pp. 459-470».

P. Magaro, et. al., «Wear Mechanisms of Cold-Sprayed Stellite-6  
48] During Reciprocated Dry Sliding Under Different Sliding Speeds // Therm Spray Tech, 2023, art. 32:2336-2350. DOI: 10.1007/s11666-023-01643-w».

Poshtahani A.G., et. al., «Plasma nitriding effect on tribological and  
49] corrosion properties of Stellite 6 and 12 PTA weld clad hardfaced on stainless steel 410 // Results in Surfaces and Interfaces, 2023, art. 100108».

Zhou Z., et. al., «Tribological Properties and Corrosion Resistance of  
50] Stellite 20 Alloy Coating Prepared by HVOF and HVOF // Coating, 2023, V. 13, art. 806. DOI: 10.3390/coatings13040806».

Zhou Ya., et. al., «Tribocorrosion behavior of Co-based self-lubricating  
51] composites with varying contents of Ag in NaCl solution//Corrosion Communications, 2023, V 11, pp. 44–51;».

Переплетчиков Е.Ф., «Механизированная наплавка кобальтовых  
52] сплавов в арматуростроении // Технология обработки поверхности, 2011, Т. 2, N. 71, сс. 64-67».

Joowon S. et al., «Control of the grain structure and wear behavior of a

53] Y2O3 nanoparticle dispersed Stellite 6 alloy fabricated by laser-directed energy deposition,» *Journal of Alloys and Compounds*, т. 1002, № DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.175326, p. art. 175326, 2024.

Rao A.P. et. al., «Microstructure and the wear mechanism of grain-  
54] refined aluminum during dry sliding against steel disc, *Wear* 264 (2008) 638–647. DOI: 10.1016/j.wear.2007.05.010.».

Xia K. et. al., «Effect of Y2O3 Content on Microstructure and Wear  
55] Resistance of Laser Cladding Layer of Stellite-6 Alloy. *Processes* 2024, 12, art. 1119. DOI: 10.3390/pr12061119».

Bond D., et al., «Co-based Superalloy (Stellite 6) Powder with Added  
56] Nanoparticles to be Molten by PTA // *Soldagem & Inspecao*, 2020, N. 25, art. e2514.».

Balos S., et al., «Microstructure, Microhardness, and Wear Properties of  
57] Cobalt Alloy Electrodes Coated with TiO2 Nanoparticles // *Metals*, 2019, N. 9, art. 1186».

Górka, J. et. al., «Microstructure and ErosionWear of In Situ TiC-  
58] Reinforced Co-Cr-W-C (Stellite 6) Laser-Cladded Coatings. *Materials* 2024, N 17, art. 3101. DOI: 10.3390/ma17133101;».

Wang R., et.al., «Microstructure and wear resistance of in-situ TiC  
59] reinforced Stellite 6 coating using PTA cladding // *journal of materials research and technology*, 2023, art. 27:2656e2669».

Manukonda S., et. al., «Wear Resistance of Stellite-6/TiC Coating on  
60] Stainless Steel 316L Produced by Laser Cladding Process // *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, 2023, V. 47, N. 2, pp. 75-80».

Ostolaza M., et. al., «High-temperature tribological performance of  
61] functionally graded Stellite 6/WC metal matrix composite coatings manufactured by laser-directed energy deposition. *Friction* 12, 522–538 (2024). DOI:10.1007/s40544-023-0790-2».

Ostolaza M., et. al., «Study of the reinforcement phase dilution into the  
62] metal matrix in functionally graded Stellite 6 and WC metal matrix composite  
by Laser Metal Deposition // 11th CIRP Conference on Photonic  
Technologies, 2020, N. 94, pp. 330-335».

Félix-Martínez Ch. et. al., «Metallurgical evaluation and wear resistance  
63] at room and high temperature of Stellite-6/WC-6Co coatings deposited by  
laser cladding process, 24 October 2023, PREPRINT (Version 1) available at  
Research Square. DOI: 10.21203/rs.3.rs-3455719/v1».

Cheng Q., et. al., «Microstructure, oxidation resistance and mechanical  
64] properties of stellite 12 composite coating doped with submicron TiC/B4C by  
laser cladding // Surface and Coatings Technology, 2020, N. 395, art.  
125810».

Zhu Zh.-Ya., et al., «microstructure and mechanical properties of stellite  
65] 6 alloy powders incorporated with ti/b4c using plasma-arc-surfacing processes  
// Materials and technology, 2019, V. 53, N. 1, pp. 3-8».

Ham Gi-Su et al., «effect of high frequency heat treatment on the  
66] microstructure and macroscopic properties of wc-50ni+stellite 1 coating layer  
fabricated by hvof spray process // Arch. Metall. Mater, 2020, V. 65, N. 3, pp.  
1087-1092».

Yan H., et. al., «Enhancing tribological properties of WS<sub>2</sub>/NbC/Co-  
67] based self-lubricating coating via laser texturing and laser cladding two-step  
process // journal of materials research and technology, 2020, V. 9, N. 5, pp.  
9907-9919. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.07.001».

Chen W., et. al., «Effect of laser cladding stellite 6 -Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-WS<sub>2</sub> self-  
68] lubricating composite coating on wear resistance and microstructure of H13 //  
Metals, 2020, N. 10, art. 785. DOI: 10.3390/met10060785».

Szala M., et. al., «Effect of Nitrogen Ion Implantation on the Cavitation  
69] Erosion Resistance and Cobalt-Based Solid Solution Phase Transformations

of HIPed Stellite 6 // *Materials*, 2021, N. 14, art. 2324».

Budzynski P., et. al., «Impact of nitrogen and manganese ion  
70] implantation on the tribological properties of Stellite 6 alloy // *Wear*, 2020, N. 456, art. 203360».

Tuominen J., et. al., «Microstructure and tribological properties of solid  
71] lubricant-doped CMT-WAAMed Stellite deposits. *Prog Addit Manuf* (2024). DOI: 10.1007/s40964-024-00613-0».

Tapiola J., et. al., «Sliding wear behavior of cold metal transfer clad  
72] Stellite 12 hardfacings on martensitic stainless steel // *Welding in the World*, 2023, N. 67, pp. 573-584».

Thiagarajan T.B., et. al., «Optimization of CMT Welding Parameters of  
73] Stellite-6 on AISI316L Alloy Using TOPSIS Method // *international journal of integrated engineering*, 2023, V. 15, N. 1, pp. 161-172».

Thiagarajan B.I., et. al., «Process Variable Optimization of Cold Metal  
74] Transfer Technique in Cladding of Stellite-6 on AISI 316 L Alloy Using Grey Relational Analysis (GRA) // *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, 2021, V. 45, N. 4, pp. 307-315».

THIAGARAJAN T.B., et. al., «Effect of cladding of stellite-6 filler  
75] wire on the surface of SS316L alloy through cold metal arc transfer process // *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 2021, Vol. 31, No. 3, pp. 70-84».

Д. П. Фарафонов, О. А. Базылева, А. М. Рогалев, «сплавы для  
76] упрочнения бандажных полок рабочих лопаток ГТД // *Научно-технический журнал "ТРУДЫ ВИАМ"*, 2016, N. 9 (45), сс. 53-60».

Д. П. Фарафонов, М. Л. Деговец, А. М. Рогалев, «исследование  
77] экспериментальных композиций износостойких сплавов на основе кобальта для ремонта и упрочнения рабочих лопаток турбин высокого давления методом лазерной наплавки // *Научно-технический журнал "Труды ВИАМ"*, 2017, N. 8 (56), сс. 45-54».

А.Г. Евгенов, С.В. Шуртаков, И.Р. Чуманов, Н.Е. Лещев, «новый  
78] износостойкий сплав на кобальтовой основе: влияние кремния и  
углерода на структуру и триботехнические характеристики. Часть 1 //  
Авиационные материалы и технологии, 2021, N. 4 (65), сс. 59-69».

Kaminski M., et al., «Comparing of Microhardness of the Stellite 6  
79] Cobalt Alloy Implanted with 175 keV Mn<sup>+</sup> Ions and 120 keV N<sup>+</sup> Ions //  
Advances in Science and Technology Research Journal, 2019, V. 13, N. 3, pp.  
179-185. DOI: 10.12913/22998624/111965».

Moreira E.F., et al., «Investigation of the properties and characteristics  
80] of a hardfacing of Stellite 6+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> made by the GTAW-P process //  
Engineering Research Express, 2019, N. 1, art. 015025. DOI: 10.1088/2631-  
8695/ab3aa8».

Satya N.W., et al., «Bond Strength, Hardness, and Microstructure  
81] Analysis of Stellite Coating Applied on 410 Steel Surface Using Flame Spray,  
Plasma Spray, and High-Velocity Oxyfuel Spray Process // IOP Conf. Ser.:  
Mater. Sci. Eng., 2020, N. 924, art. 012016».

Y.-T. Cheng, et al., «General relationship between strength and  
82] hardness // Materials Science and Engineering, 2011, N. 529, pp. 62-73».

X. An, et al., «Evolution of microstructural homogeneity in copper  
83] processed by high-pressure torsion // Materials science, 2010, N. 63, pp. 560-  
563».

L. Lu, et al., «Nano-sized twins induce high rate sensitivity of flow  
84] stress in pure copper // Acta Materialia, 2005, N. 53, pp. 2169-2179».

H.E. Boyer, et al., «Metals Handbook, Desk Edition, ASM  
85] International, 1985».

W.D. Callister Jr., «Materials Science and Engineering, 1992. P. 602».  
86]

Pont M., et al., «Magnetic properties of ternary Co-B-C melt spun

87] alloys amorphized over an extended concentration range // Proceedings of the Third International Workshop on Non-Crystalline Solids. Trends in Non-Crystalline Solids, 1992, pp. 401-404».

С. Е.М., «Диаграммы состояния металлических систем : Обзор исследований // Ин-т металлургии им. А. А. Байкова - Москва: Наука, 1968, с. 322».

П. С. Кислый, М. А. Кузенкова, Н. И. Боднарчук, Б. Л. Грабчук, 89] «Карбид бора // Ин-т сверхтвердых материалов. — Киев : Наук. думка, 1988, с. 215».

Bidare P., et. al., «Porosity, cracks, and mechanical properties of 90] additively manufactured tooling alloys: a review // Adv. Manuf., 2022, N. 10, pp. 175–204. DOI: 10.1007/s40436-021-00365-y».