

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
(технические науки)

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Москва, 2024 г.

Работа выполнена на кафедре 1101 «Технологии и системы автоматизированного проектирования металлургических процессов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: – доктор технических наук, доцент
Серов Михаил Михайлович

Официальные оппоненты: – **Овчинников Виктор Васильевич**,
доктор технических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «Московский политехнический
университет», заведующий кафедрой

– **Ленковец Александр Сергеевич**,
кандидат технических наук,
АО «Композит», начальник НИО

Ведущая организация: – ФГБУ «Всероссийский научно-
исследовательский и проектный институт
тугоплавких металлов и твердых сплавов»

Защита диссертации состоится «26» декабря 2024 г. в 16 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.327.04 (Д 212.125.15) в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3. ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvortsovasv@mai.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте <https://mai.ru/events/defence/?bypost=Y>

Автореферат разослан «___» _____ 202_ г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета



Скворцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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

Основной целью работ, проводимые в настоящее время, в области кобальтовых сплавов является повышение их износостойкости. 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. Перспективным направлением является легирование исходного твердого раствора, введение частиц тугоплавких соединений; образование интерметаллидных соединений; или образование сложных карбидов; совершенствование технологического процесса изготовления износостойких материалов или комбинация этих методов. Известно применение методов закалки расплава, которые позволяют за счет достижения сверхвысоких скоростей охлаждения добиться расширения пределов растворимости в твердом состоянии; измельчения зерен с возможной модификацией формы зерен и текстуры; уменьшения или исключения микросегрегаций упрочняющих фаз; образования метастабильных фаз. Перечисленные изменения в структуре материала приводят к повышению механических характеристик материала. Среди многочисленных методов закалки расплава применяется метод экстракции висящей капли расплава (ЭВКР), который позволяет для проведения исследований создавать исходные композиции сочетающие металлические основы и добавки тугоплавких фаз и, благодаря, бестигельной плавке материала и возможности достижения скоростей охлаждения до 10^6 К/с добиваться формирования однородной структуры.

Поэтому проведение исследований по применению метода экстракции висящей капли расплава (ЭВКР), для повышения механических свойств высоколегированных кобальтовых сплавов с дисперсным упрочнением

тугоплавкими частицами путем их высокоскоростной кристаллизации с целью повышения их износостойкости является актуальной научной и практической задачей для решения задачи повышения КПД отечественных ГТД и ГТУ. Наряду с задачей получения дисперсных частиц стоит задача их консолидации в компактный материал с сохранением высокого уровня достигнутых свойств.

Цель и задачи

Целью диссертационной работы является в повышение износостойкости и твердости сплава на основе кобальта путем легирования состава тугоплавкими соединениями TiC, V₄C, Co₃V в сочетании с закалкой расплава и горячим прессованием.

Для достижения поставленной цели в работе 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

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- γ -фазы.

2. Установлено, что в сплавах системы Co-Co₃V-V₄C 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 бестигельной 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.

Методология и методы исследования

Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых, государственные стандарты РФ.

При выполнении работы были использованы современные методы исследования: металлографический анализ, сканирующая электронная микроскопия (МРСА), дифференциальный термический анализ (ДТА), рентгенофазовый анализ (РФА).

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).

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.

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.)

Публикации: 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.

Список основных публикаций по работе приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы (90 наименований) и содержит 112 страниц машинописного текста, в том числе 64 рисунка, 24 таблицы.

Основное содержание работы

Глава 1. Обзор исследований в области разработки износостойких сплавов на основе кобальта

В главе рассмотрены имеющиеся в научно-технических источниках основные сведения о равновесных и метастабильных диаграммах состояния систем на основе кобальта, таких, как Co–C, Co–B, Co–C–B–(Me).

Выделены сплавы на основе кобальта, сочетающие такие качества, как высокая износостойкость и прочность при высоких температурах и отсутствии смазочных материалов, высокая твердость, коррозионная стойкость. Рассмотрены основные группы износостойких сплавов по фазовому составу: с карбидной фазой, с интерметаллидной фазой (Triballoy), на основе твердых растворов.

Один из наиболее распространенных видов материалов с высокой износостойкостью – стеллиты, представляющие собой сплавы системы Co–Cr–W(Mo)–C, обладают низким коэффициентом трения, высокой твердостью и ударной вязкостью. Как правило, сплавы из группы стеллитов используются при температурах до 600 °С. Отмечается, что стеллиты считаются труднообрабатываемым сплавами по сравнению с другими металлами и сплавами. Стеллиты неоднородное распределение карбидов по размерам и объему сплава, неоднородность кристаллической структуры, повышенные остаточные напряжения, приводят к снижению свойств.

На основе анализа литературных данных была поставлена цель работы и сформулированы конкретные задачи исследований.

Глава 2. Объекты и методы исследования

В качестве исходных компонентов для получения материала высокоскоростным затвердеванием расплава в работе использовались следующие компоненты:

- 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, размер основной фракции от 5 до 15 мкм;
- порошок карбида бора B₄C, ТУ 6-09-668-76, размер основной фракции от 5 до 15 мкм;
- порошок бориды кобальта Co₃B, 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 1;
- порошок бора аморфного Б-99, ТУ 1-92-154-90, размер основной фракции от 5 до 15 мкм.

Составы порошковой композиции (таблица 2) для исследования подбирались исходя из фазовых диаграмм состояния сплавов систем Co-B, Co-C для получения доэвтектических, эвтектических и заэвтектических сплавов.

Таблица 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

Методика изготовления и исследования образцов включала следующие операции (Рисунок 1):

- приготовление порошковой смеси частиц кобальта или сплава на его основе с порошковыми частицами тугоплавких соединений,
- формование порошковой смеси в заготовки с последующим спеканием,
- переработка спеченных материалов методом экстракции висящей капли расплава (ЭВКР) для получения дискретных волокон с микрокристаллической структурой,

- измельчение полученных волокон для повышения насыпной плотности,
- горячее прессование.

Таблица 2 – Составы исходных порошковых композиций для исследований

№ п/п	Содержание компонента в исходной смеси, мас. %				
	Co	TiC	B ₄ C	Co ₃ 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

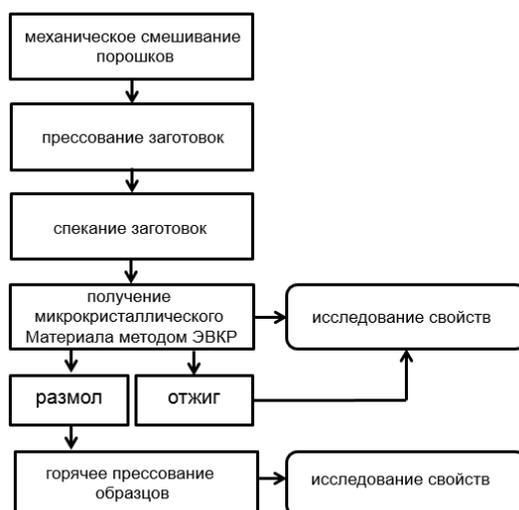


Рисунок 1 – Схема проведения работ

В работе при проведении структурных исследований использованы оптическая микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, исследованы

микротвердость по Виккерсу и твердость по Роквеллу, линейный износ и интенсивность изнашивания в паре трения с конструкционной сталью.

Предложена методика испытаний на растяжение, учитывающая особенности геометрии волокон, изготовленных методом ЭВКР и исследованы прочностные характеристики. Сущность методики заключается в том, что полученное металлическое волокно крепится в бумажной рамочке с рабочей зоной 25 мм. Рамочка устанавливается в испытательной машине на растяжение. Под воздействием растягивающей силы происходит разрушение волокна. Поскольку волокно обладает серповидной формой в сечении, после разрушения необходимо определить площадь излома волокна. Для определения площади излом фотографировали при помощи электронного микроскопа. Затем снимок излома загружали в САПР КОМПАС-3D, строили кривую, повторяющую контур излома, и рассчитывали площадь (F_k) по формуле (1):

$$F_k = \frac{S_2 \times S_3}{S_1} \quad (1)$$

где S_1 – площадь достроенного квадрата, длина стороны которого равна длине масштабного маркера на снимке излома, мм²;

S_2 – площадь изображения излома волокна на снимке, мм²;

S_3 – площадь достроенного квадрата масштабного маркера, мкм².

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 (2):

$$S_k = \frac{P_k}{F_k} \quad (2)$$

где P_k – нагрузка, действующая на образец в момент разрушения.

Для стеллита системы Co-Cr-W, использованного в работе величина относительного сужения составляет 0,5 %, а введение тугоплавких частиц не приводит к повышению показателей пластичности. Это позволяет перейти от истинных напряжений в момент разрыва к оценке величины временного сопротивления.

Глава 3. Получение микрокристаллических материалов системы Co-Ti-B-C и исследование их свойств

Глава посвящена изучению влияния введения тугоплавких частиц TiC, B₄C и Co₃B на структуру и свойства сплавов кобальта в условиях высокоскоростного затвердевания расплава и равновесной кристаллизации. Введение частиц тугоплавких соединений в состав сплава преследует несколько целей. Во-первых, растворение тугоплавких соединений в расплаве и последующая высокоскоростная кристаллизация приведут к их выделению в виде ультрадисперсных частиц и равномерному распределению в объеме материала. Во-вторых, это способ введения в состав сплава бора и углерода. В-третьих, известно, что B₄C интенсивно взаимодействует с расплавом кобальта, что может оказать модифицирующее влияние на структуру сплава.

При закалке расплава исходных составов Co-6TiC и Co-12TiC мас.% (система Co-Ti-C), которые представляют согласно диаграмме состояния Co-TiC эвтектический и заэвтектический сплавы соответственно, формировалась в основном столбчатая структура, ориентированная в направлении теплоотвода. Проведенный рентгенофазовый анализ сплава, полученного в условиях равновесной кристаллизации, показал, что присутствует одна линия ГПУ- α -фазы ($2\theta \approx 47^\circ$). Это самый интенсивный рефлекс (101) ГПУ- α -фазы, и его слабая интенсивность свидетельствует о том, что в сплаве при кристаллизации с обычными скоростями присутствуют только следы равновесной ГПУ- α -фазы. Существует вероятность того, что ослабление рефлекса (101) вызвано текстурованностью ГПУ- α -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- α -фазы в случае очень высокой степени ее текстурованности, которую она должна наследовать от текстуры высокотемпературной ГЦК- γ -фазы. Тем не менее интенсивности рефлексов γ -фазы свидетельствуют об отсутствии в ней текстуры. Это означает, что образующаяся из γ -фазы в результате мартенситного превращения α -фаза также должна быть бестектурной. Таким образом, TiC способствует формированию однофазной структуры на основе ГЦК- γ -фазы как при обычной, так и при

сверхбыстрой кристаллизации (рисунок 2). Отсутствие рефлексов карбида титана и карбида кобальта на рентгенограмме волокна (рисунок 2б) может быть следствием их дисперсности (размер включений $\sim 0,1$ мкм), малого количества и фрагментированности структуры.

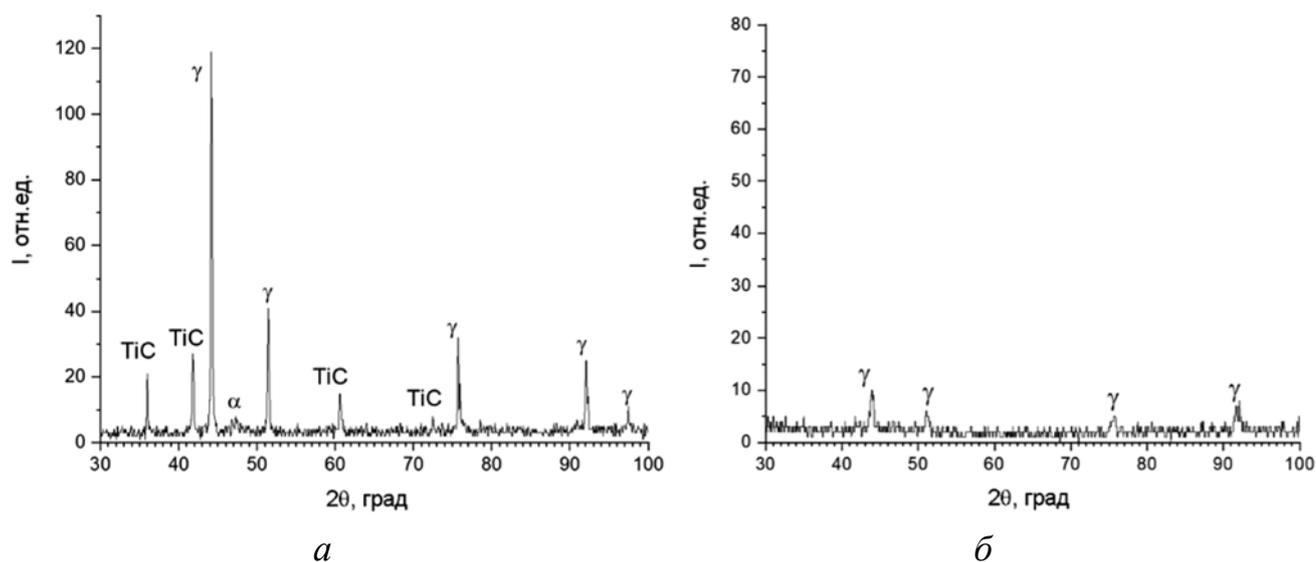


Рисунок 2 – Рентгенограммы Co-6TiC: а – равновесная кристаллизация, б – экстракция из расплава

Измерение микротвердости проводилось на поперечном срезе волокна исследуемых сплавов в исходном состоянии, т.е. после закалки расплава и после отжига при температуре 300 и 450 °С в среде вакуума в течение 10 ч. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты определения микротвердости быстрозакаленных волокон

Сплав волокна, мас. %	Микротвердость, HV			Торец волокна при исследовании микротвердости
	Без Т/О	Т/О 300 °С, 10 ч	Т/О 450 °С, 10 ч	
Со	305	324	280	
Со-6TiC	363	319	300	
Со-12TiC	500	457	418	

Более высокая микротвердость волокон сплавов системы Co-TiC является следствием неравновесного затвердевания расплава в присутствии карбида TiC. Дополнительный эффект упрочнения при быстром охлаждении (методом ЭВКР) дают повышение искажения и фрагментация кристаллической решетки матрицы и карбидных частиц. Уменьшение значений микротвердости волокон в следствие отжига связано прежде всего с ростом зерна.

Исследуемые сплавы системы Co-B-C представлены исходными составами: Co-6B₄C, Co-69Co₃B, и Co-40Co₃B-2B₄C (мас.%), которые содержат от 18,5 до 20,7 ат. % бора. В результате высокоскоростного затвердевания расплава происходит изменение не только фазового, но и химического состава сплава.

При высокоскоростном затвердевании расплава исходного состава Co-6B₄C, являющимся заэвтектическим в системах Co-B и Co-C, в поперечном сечении волокон формируется столбчатая структура (рисунок 4а) с сетчатыми выделениями боридов кобальта (предположительно Co₃B и Co₂B) по данным МРСА. Присутствия карбида углерода не обнаружено.

Измерения микротвердости образца капли расплава, затвердевшей при медленном охлаждении показали, что ось дендрита имеет значение микротвердости выше, чем междендритная область – 1494 и 1225 HV соответственно.

ДТА сплава Co-6B₄C, полученного экстракцией из расплава (рисунок 3), выявил сложные фазовые превращения, протекающие в материале. Так, в интервале температур 1104 – 1129 °C при нагреве наблюдается двойной эндотермический эффект, а при охлаждении экзотермические эффекты, которые соответствуют эвтектическому превращению $J \leftrightarrow Co + Co_3B$ и перитектике $J + Co_2B \leftrightarrow Co_3B$ на диаграмме состояния Co-B и линии ликвидус на диаграмме Co-C.

Микроструктура волокон для сплавов Co-69Co₃B и Co-40Co₃B-2B₄C (рисунок 4б и 4в соответственно) представляют собой три зоны:

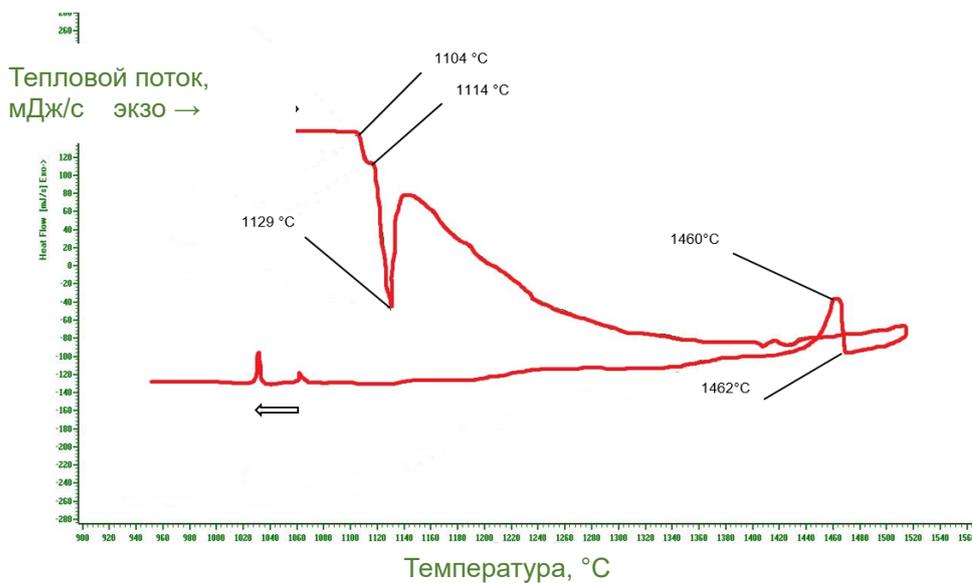


Рисунок 3 – ДТА волокна состава $\text{Co-6B}_4\text{C}$, полученного экстракцией расплава

- зона 1 – равноосные зерна в зоне контакта расплава с теплоприемником;
- зона 2 – зона гетерогенной кристаллизацией за счет формирования кластеров Co_3B . По литературным данным, на основании измерения удельного электросопротивления и плотности установлено, что при содержании бора выше 6 ат. % в расплаве существуют кластеры Co_3B , которые в данном случае служат центрами кристаллизации, что приводит к тому, что в структуре волокон появляется область гетерогенной кристаллизации.;
- зона 3 – зона развитых дендритов.

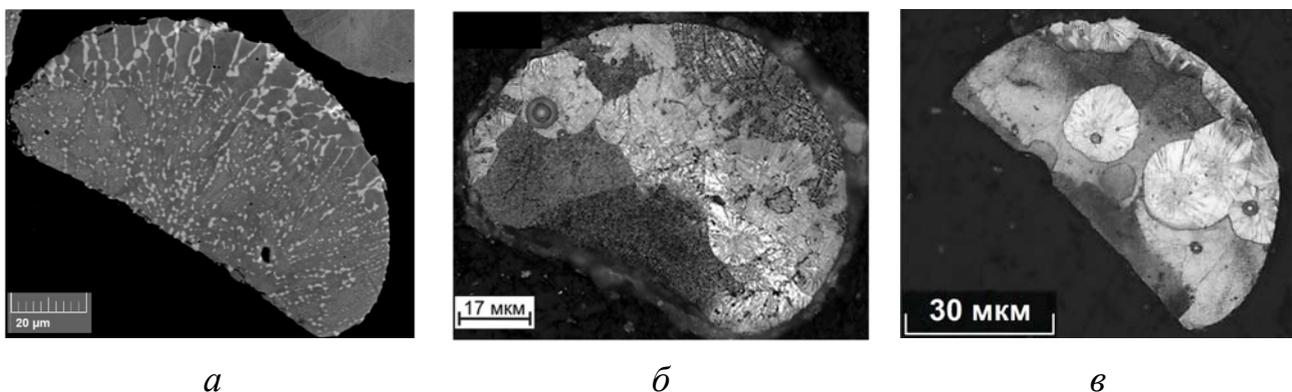


Рисунок 4 – Микроструктура сплавов при экстракции из расплава: а – $\text{Co-6B}_4\text{C}$, б – $\text{Co-69Co}_3\text{B}$, в – $\text{Co-40Co}_3\text{B-2B}_4\text{C}$

Значения микротвердости сплавов, в т.ч. волокон полученных закалкой расплава представлены в таблице 4. Здесь и далее под «литым» понимается образец капли расплава, затвердевшей при медленном охлаждении.

Таблица 4 – Микротвердость образцов сплавов системы Co-B-C, полученных при равновесной кристаллизации и экстракцией из расплава

Микротвердость, HV								
Co-69Co ₃ B			Co-40Co ₃ B-2B ₄ C			Co-6B ₄ 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

Для сплавов системы Co-Ti-B-C, представленных Co-3TiC-2B₄C и Co-6TiC-3B₄C (мас.%) проведены исследования изменения фазового состава материала в процессе переработки от смеси порошков до формирования быстрозатвердевшей структуры волокон. РФА прессовки из исходной смеси подтвердил наличие в смеси α-Co, γ-Co, TiC и B₄C (рисунок 5а). После плавления смеси остаются отражения от γ-Co и TiC, отражения B₄C исчезают, появляются борид титана и интерметаллид TiCo₂ (рисунок 5б). После закалки расплава фазовый состав представлен γ-Co, TiB, TiCo₂, Co₂B, Co₃B (рисунок 5в). Отсутствие рефлексов карбидов может быть связано с их дисперсностью, т.к. проведенный анализ химического состава волокон подтвердил наличие углерода в количестве 0,7 мас. %.

Микроструктуру быстрозакаленной частицы можно разделить на две зоны. В первой зоне (зона начала кристаллизации при контакте с теплоприемником) формируется равноосные зерна. При этом, в рассматриваемой области содержание титана ~ 1,5 раза больше, чем в оставшемся объеме. Во второй зоне, по мере удаления фронта кристаллизации частицы от теплоприемника снижается скорость кристаллизации и формируются развитые дендриты.

температуре 1482 °С происходит плавление образца. Такой результат может быть связан с плавлением метастабильной эвтектики в системе Со-В (аналогично превращениям в композиции Со-6В₄С), а плавление образца при температуре 1482 °С соответствует линии ликвидус диаграммы состояния Со-С.

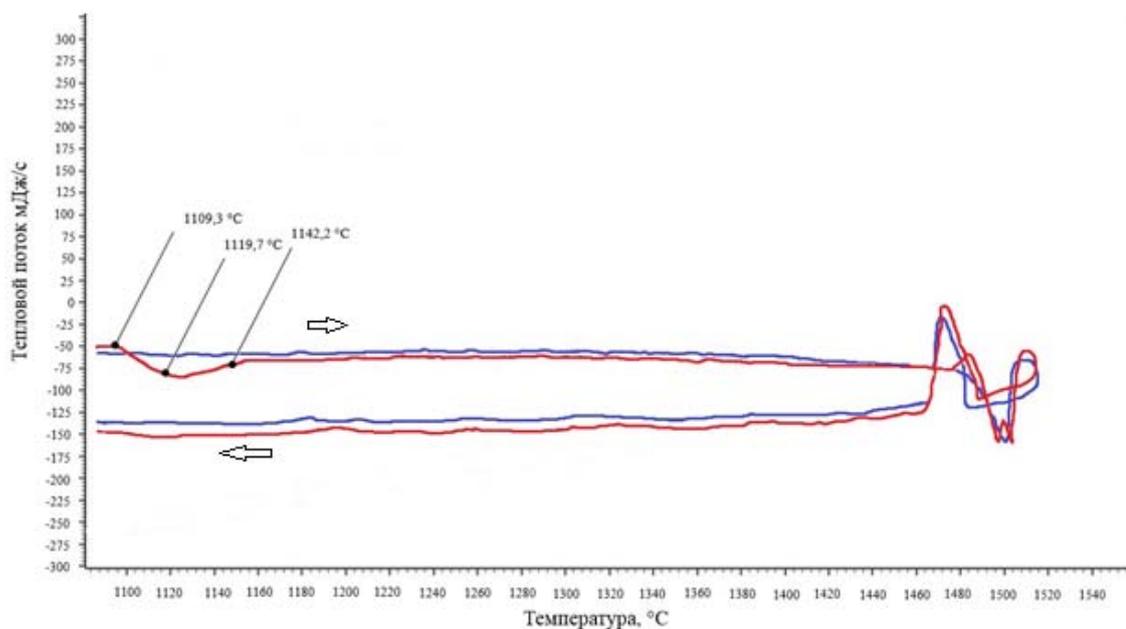


Рисунок 6 – ДТА волокна состава Со-3ТiС-2В₄С, полученного экстракцией из расплава

- – первый нагрев;
- – повторный нагрев

Быстрозакаленное волокно обладает микротвердостью 795 НV, а после отжига при температуре 1110 °С величина микротвердости уменьшается до 676 НV (таблица 5). Исходя из рентгенофазового анализа металлических волокон до и после отжига можно установить, что увеличение микротвердости материала после закалки расплава достигается наличием метастабильных дисперсных фаз Со₂В и Со₃В и карбидных фаз.

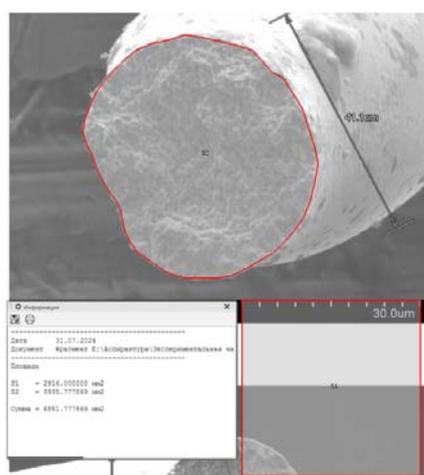
Таблица 5 – Микротвердость образцов сплавов системы Со-Тi-В-С, полученных при равновесной и экстракцией из расплава

Микротвердость, НV						
Со-3ТiС-2В ₄ С				Со-6ТiС-3В ₄ С		
литой		волокно	волокно Т/О	литой		волокно
дендрит	эвтектика			дендрит	эвтектика	
440	1068	795	676	506	1116	1240

Исследование системы Co-Cr-W-Ti-B-C проводилось на двух сплавах: (Co-Cr-W)-5TiC-1,5B₄C и (Co-Cr-W)-5TiC-1,5B (мас.%), где Co-Cr-W представляет собой порошок стеллита.

Значение микротвердости полученных экстракцией из расплава исследуемых сплавов составило 1560 HV для сплава с добавлением карбида B₄C и 1600 HV для сплава, легированного бором. В результате высокотемпературной обработки (1000 °С в течение 1 ч) значение микротвердости снижалось до 720 HV.

На рисунке 7 приведены изломы волокон для определения прочности при растяжении при разработанной методике. В ходе испытаний было установлено, что прочность металлического волокна составляет 1250 МПа. Дополнительно исследовалось влияние термической обработки на прочность металлического волокна. Результаты испытаний приведены в таблице 6.



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

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

Рисунок 7 – Излом волокна после испытаний на растяжение и определение площади излома

Таблица 6 – Значения прочности и микротвердости исследуемых сплавов

Сплав волокна	Прочность. Среднее значение, МПа	Микротвердость, HV
Co-6TiC	830	534
Co-6TiC (после термической обработки 450°C)	1060	376
(Co-Cr-W)-TiC-1,5B ₄ C	1250	1600
(Co-Cr-W)-TiC-1,5B ₄ C (после термической обработки 1000°C)	2280	720

В таблице 7 представлены обобщающие результаты исследования микротвердости рассматриваемых сплавов, полученных в результате экстракции из расплава. Наибольшими значениями микротвердости обладают сплавы на основе смеси порошков (Co-Cr-W), TiC и В₄C(B).

Таблица 7 – 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

В результате проведенных исследований было установлено, что экстракция из расплава в целом увеличивает микротвердость сплавов; при добавлении в систему Co-B углерода происходит измельчение микроструктуры образцов и увеличение значений микротвердости.

На основе полученных результатов для дальнейшей работы выбрана система (Co-Cr-W)-TiC-1,5В₄C.

Глава 4 Получение компактных образцов и оценка эксплуатационных характеристик материала

Определение эксплуатационных характеристик компактного материала проводили на кольцевых образцах, изготовленных методом горячего прессования. Ввиду большого объема, занимаемого волокнами, изготовленными методом ЭВКР, предварительно их измельчали. Для получения кольцевых образцов была изготовлена пресс-форма из жаропрочного никелевого сплава ЭП648. На стенки прессформы для предотвращения схватывания наносили оксид хрома. Измельченный порошок помещали в пресс-форму в камере установки СДВУ 50. Из камеры откачивали воздух до остаточного давления $5 \cdot 10^{-2}$ Па. Затем на пресс-форму прикладывали давление до 100 МПа, температуру прессования варьировали в пределах 750 – 1000 °С, а усилие прессования от 10 до 20 кН. Длительность изотермической выдержки составляла 15 мин. Установлено, что более длительная выдержка не приводила к дополнительной 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 8 и на рисунке 8 приведены результаты и показаны зависимости относительной плотности горячепрессованного образца от температуры и давления прессования.

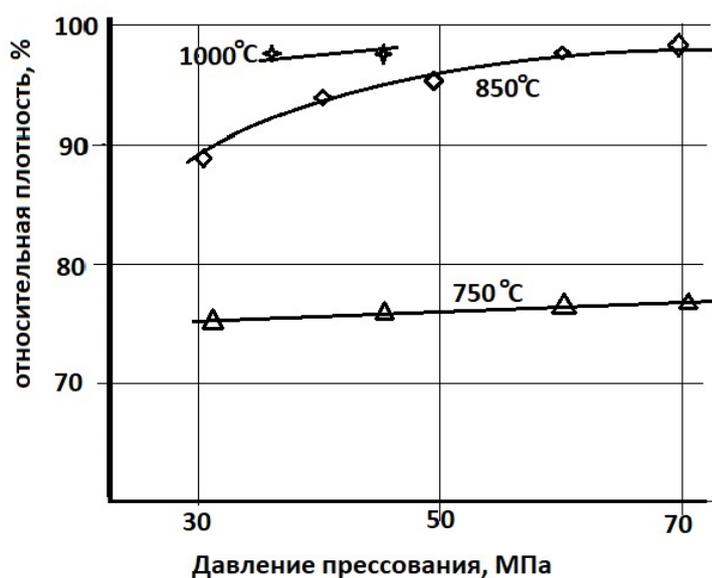


Рисунок 8 – Зависимость относительной плотности от температуры и давления прессования

Таблица 8 – 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	-

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.

По результатам исследований 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 9.

Таблица 9 – 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%B₄C находится в интервале 36 – 39 HRC.

Испытанию на трение-износ подвергались три образца, исследования проводились при следующих условиях: температура испытания 20°C, давление – 0,26 кгс/мм², V – 0,3 м/сек, длительность испытания – 3 ч. Перед и после испытаний замерялась масса каждого образца, оценивался внешний вид. Предварительно образцы шлифовались до достижения средней шероховатости от 1,6 до 2,0 R_a. 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. Полученные в ходе исследований данные приведены в таблице 10.

Таким образом, материал (Co-Cr-W)-5TiC-1,5B₄C, 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.

Таблица 10 – Результаты трибологических испытаний

Материал	№	Линейный износ, мм	Интенсивность изнашивания
(Co-Cr-W)-5TiC-1,5B ₄ C	1	0,096	2,958·10 ⁻⁸
(Co-Cr-W)-5TiC-1,5B ₄ C	2	0,034	1,044·10 ⁻⁸
(Co-Cr-W)-5TiC-1,5B ₄ C	3	0,071	2,206·10 ⁻⁸
(Co-Cr-W), лазерная наплавка	Литературные данные	-	8,089·10 ⁻⁸

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- γ -фазы.

3. Установлено, что в сплавах системы Co-Co₃B-B₄C при скоростях охлаждения расплава 10^5 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 основных публикаций по теме работы в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК

1. Серов М.М., Бецоффен С.Я., Патрушев А.Ю., Дворецков Р.М., Елютин Е.С. Получение микрокристаллических частиц сплавов системы Co(Ni, Fe)-Ti-B-C высокоскоростным затвердеванием расплава // Труды ВИАМ. 2023. № 10 (128). С. 52-63.

2. Серов М.М., Бецоффен С.Я., Патрушев А.Ю., Ашмарин А.А., Гордеева М.И. Влияние высокоскоростного затвердевания расплава на структурные

характеристики сплава Co-6TiC // Деформация и разрушение материалов. 2022. № 11. С. 2-9.

Переводная версия статьи: Serov M.M., Betsofen S.Ya., Patrushev A.Yu., Ashmarin A.A., Gordeeva M.I. Influence of melt quenching on the structural characteristics of a Co-6TiC alloy // Russian Metallurgy (Metally). 2023. Т. 2023. № 4. С. 439-445.

3. Серов М.М., Патрушев А.Ю., Фарафонов Д.П., Валеев Р.А., Сафарян А.И. Структура и свойства сплавов системы Ta-Zr, полученных методом высокоскоростной закалки из жидкого состояния // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2021. Т. 27. № 3. С. 66-72.

Переводная версия: Serov M.M., Patrushev A.Yu., Farafonov D.P., Valeev R.A., Safaryan A.I. Structure and properties of Ta-Zr alloys produced by high-speed quenching from a liquid state // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2021. Т. 62. № 4. С. 448-452.

4. Патрушев А.Ю., Фарафонов Д.П., Серов М.М. Безвольфрамовые твердые сплавы: методы получения, структура и свойства (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. № 11 (105). С. 66-81.

5. Фарафонов Д.П., Серов М.М., Патрушев А.Ю., Лещев Н.Е., Ярошенко А.С. Металлические волокна для новых материалов авиационных двигателей // Труды ВИАМ. 2020. № 12 (94). С. 23-34.