

## Формирование сплава системы кобальт-хром-молибден методом селективного лазерного плавления

Н. А. Сапрыкина<sup>1а</sup>, А. А. Сапрыкин<sup>1б</sup>, Ю.П. Шаркеев<sup>2с</sup>, Е.А. Ибрагимов<sup>1д</sup>, М.А. Химич<sup>2е</sup>

<sup>1</sup> Юргинский Технологический Институт (филиал) Томского Политехнического Университета, Ленинградская, 26, Юрга, Россия

<sup>2</sup> Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Академический пр., 2/4, Томск, Россия

<sup>а</sup> saprikina@tpu.ru, <sup>б</sup> sapraa@tpu.ru, <sup>с</sup> sharkeev@ispms.tsc.ru, <sup>д</sup> egor83rus@tpu.ru, <sup>е</sup> khimich@ispms.tsc.ru

<sup>а</sup> <http://orcid.org/0000-0002-6391-6345>, <sup>б</sup> <http://orcid.org/0000-0002-6518-1792>,

<sup>с</sup> <http://orcid.org/0000-0001-5037-245X>, <sup>д</sup> <http://orcid.org/0000-0002-5499-3891>,

<sup>е</sup> <http://orcid.org/0000-0001-5859-7418>

Статья поступила 14.04.2021, принята 16.04.2021

*В современном машиностроении кобальт-хром-молибденовый сплав находит применение благодаря своим уникальным свойствам. Однако этот сплав является труднообрабатываемым материалом из-за уникального сочетания свойств, которые включают высокую прочность, ударную вязкость, износостойкость, низкую теплопроводность, устойчивость к коррозии и износу. Это делает их перспективным материалом для изготовления ветряных турбин и компонентов двигателей. Механическая обработка этого сплава приводит к быстрому износу инструмента и сокращению срока его службы. Метод селективного лазерного плавления (СЛП) позволяет изготовить сложнопрофильные детали, которые трудно изготовить классическим способом и получить сплав с уникальной структурой, несвойственной сплаву, получаемому традиционными методами. В СЛП заготовка создается из порошкового материала. Тонкий слой порошка, а также часть нижележащего слоя расплавляются лазером, управляемым системой сканирования. Когда материал затвердевает, образуется металлургическое соединение расплава между соседними и нижележащими слоями. Есть две кристаллические модификации структуры кобальта: низкотемпературная фаза эpsilon с гексагональной плотноупакованной решеткой и высокотемпературная фаза gamma с кубической гранцентрированной решеткой. Значение твердости сплава напрямую зависит от количества низкотемпературной фазы. Метод лазерного плавления позволяет сократить время воздействия луча лазера на порошковую композицию за счет увеличения мощности и скорости перемещения лазера. Вследствие высокой теплопроводности металлического сплава происходит быстрое затвердевание и охлаждение, что способствует увеличению эpsilon-мартенситной фазы в сплаве и повышению твердости и износостойкости деталей. В данной работе представлены исследования направленные на создание трехкомпонентного сплава (Co-66 масс.% Cr-6 масс. % Mo) со стабильной фазовой структурой на основе системы кобальт-хром-молибден, сформированной методом селективного лазерного плавления.*

**Ключевые слова.** сплав, структура, свойства, плавление, аддитивные технологии, селективное лазерное плавление, металлический порошковый материал.

## Formation of the cobalt-chromium-molybdenum system with the help of selective laser melting

N.A. Saprykina<sup>1а</sup>, A.A. Saprykin<sup>1б</sup>, Yu.P. Sharkeev<sup>2с</sup>, E.A. Ibragimov<sup>1д</sup>, M.A. Khimich<sup>2е</sup>

<sup>1</sup> Yurga Institute of Technology of National Research of Tomsk Polytechnic University; 26, Leningradskaya St., Yurga, Russia

<sup>2</sup> Institute of Strength Physics and Materials Science of SB RAS; 2/4 Akademicheskoy Pros., Tomsk, Russia

<sup>а</sup> saprikina@tpu.ru, <sup>б</sup> sapraa@tpu.ru, <sup>с</sup> sharkeev@ispms.tsc.ru, <sup>д</sup> egor83rus@tpu.ru, <sup>е</sup> khimich@ispms.tsc.ru

<sup>а</sup> <http://orcid.org/0000-0002-6391-6345>, <sup>б</sup> <http://orcid.org/0000-0002-6518-1792>,

<sup>с</sup> <http://orcid.org/0000-0001-5037-245X>, <sup>д</sup> <http://orcid.org/0000-0002-5499-3891>,

<sup>е</sup> <http://orcid.org/0000-0001-5859-7418>

Received 14.04.2021, accepted 16.04.2021

*In modern mechanical engineering, the cobalt-chromium-molybdenum alloy occupies a certain niche due to its unique properties. However, this alloy is difficult to process because of its unique combination of properties, which include high strength, impact strength, wear resistance, low thermal conductivity, resistance to corrosion and wear. This makes the alloy a promising material for the manufacture of wind turbines and engine components. Mechanical processing of this alloy leads to rapid tool wear and a reduction in its service life. The method of selective laser melting (SLM) makes it possible to produce complex-profile parts that are difficult to produce in the classical way and to obtain an alloy with a unique structure that is not characteristic of the alloy obtained by traditional methods. In SLM, the billet is created from a powder material. A thin layer of powder, as well as part of the underlying layer, is melted by a laser*

*controlled by the scanning system. When the material hardens, a metallurgical melt connection is formed between the adjacent and underlying layers. The structure of cobalt exists in two crystal modifications: the epsilon phase with a hexagonal tightly packed lattice, the low-temperature phase, and the gamma phase with a cubic face-centered lattice, the high-temperature phase. The value of the alloy hardness directly depends on the amount of low-temperature phase. The laser melting method reduces the time of the laser beam exposure to the powder composition by increasing the power and speed of the laser movement. Due to the high thermal conductivity of the metal alloy, rapid solidification and cooling occurs, which increases the epsilon-martensitic phase in the alloy and increases the hardness and wear resistance of the parts. This paper presents studies aimed at creating a three-component alloy (Co-66 wt.% Cr-6 wt.% Mo) with a stable phase structure based on the cobalt-chromium-molybdenum system formed by selective laser melting.*

**Keywords:** alloy, structure, property, melting, additive technologies, selective laser melting, metal powder material.

**Введение.** Как правило, жаропрочные сплавы получают на алюминиевой, титановой, железной, медной, кобальтовой и никелевой основах. Сплав на основе кобальта имеет более высокую температуру плавления и повышенные характеристики длительной прочности, его применяют для изготовления изделий, эксплуатируемых при более высоких температурах по сравнению со сплавами на основе железа и никеля. Сплавы на основе кобальта с добавлением хрома и молибдена обладают уникальными свойствами (например, жаропрочность, износостойкость, коррозионная стойкость и др.), применяемыми для работы в агрессивных средах и при высоких температурах. Высокое содержание хрома увеличивает сопротивление горячей коррозии. Добавление молибдена улучшает коррозионную стойкость и прочность. Традиционные методы получения таких сплавов металлургическими способами хорошо известны, но они являются сложными, трудоемкими и дорогими. Это связано, в частности, с большой разницей температур плавления кобальта (1768 °С), хрома (2130 °С) и молибдена (2890 °С) и плотности (у кобальта 8,9 г/см<sup>3</sup>, у хрома 7,19 г/см<sup>3</sup>, молибдена 10,22 г/см<sup>3</sup>). Для получения однородного по структуре сплава необходимо применять сложные и многоступенчатые методы термомеханической обработки. У кобальта, хрома и молибдена значительно отличаются и теплофизические свойства (теплопроводность, коэффициент линейного расширения), что тоже создает технологические сложности при получении сплавов из этой системы. Решение данной проблемы является актуальным для современного машиностроения. Развиваемые аддитивные технологии и оборудование для реализации этих технологий являются определяющим путем для решения вышеперечисленных проблем. Преимущество аддитивных технологий и прежде всего селективного лазерного плавления заключается в возможности формирования в процессе плавления не только объема изделия, но и внутренней структуры. Одновременно в процессе формирования структуры можно синтезировать новый материал (сплав), используя в качестве исходного материала смесь порошковых материалов в необходимом соотношении. При этом применение аддитивных технологий, в частности методов послойного лазерного синтеза, позволяет решить перечисленные проблемы, а также реализовать задачи получения сплава (Co-66 масс.% Cr-6 масс.% Mo) с высоким содержанием эpsilon-мартенситной фазы.

В последние годы в аддитивных технологиях находят применение металлические порошки, включающие чистое железо, нержавеющей сталь, инструментальную сталь, титановые сплавы, кобальт-хромовые сплавы, суперсплавы на основе никеля, сплавы на основе

меди, алюминия и др. [1]. Деталь, изготовленная методом послойного лазерного плавления, состоит из отвержденных дорожек и объединенных слоев. В процессе локального плавления металлического порошка лучом лазера, быстрого затвердевания и охлаждения можно получить уникальные микроструктурные особенности, свойственные только этому методу. Перспективным направлением является создание мартенситной структуры. Все существующие исследования проведены на образцах, полученных из коммерчески доступного порошка сплава Co<sub>29</sub>Cr<sub>6</sub>Mo и на промышленном коммерческом оборудовании. Большое количество работ посвящено определению условий лазерного плавления для получения образцов из порошка сплава CoCrMo [2]. В работе [3] описано увеличение мартенситной структуры в образцах из порошка сплава CoCrMo, полученных методом селективного лазерного плавления после проведения процедуры старения. Образцы с самой высокой микротвердостью были получены в процессе старения при 900 °С в течение 10 часов. В этих исследованиях установлена взаимосвязь между процессом термообработки, микроструктурой и микротвердостью. В статьях [4], [5], [6] исследовано получение сплава в процессе лазерного плавления из порошковой смеси сплава CoCrW и Cu и проведены исследования механических свойств полученных образцов. Перед лазерным плавлением два порошка равномерно перемешивали вместе в течение 30 минут. Вагусса и др. [7] изучили структуру образцов из Co<sub>24</sub>Cr<sub>5</sub>Mo, изготовленных с помощью селективного лазерного плавления, и подтвердили фазовый переход от гамма (кубическая гранцентрированная решетка) к эpsilon (гексагональная плотноупакованная решетка) и образование карбидов с помощью электронной микроскопии, а также обнаружили неожиданно высокие значения твердости по сравнению с образцом, полученным из сплава, изготовленного традиционным методом. В России, в СТАНКИНе, Назаровым А.П. [8] разработан технологический процесс изготовления сложнопрофильных деталей из жаропрочного кобальтового сплава методом селективного лазерного плавления. Между параметрами селективного лазерного плавления, структурой и фазовым составом жаропрочного кобальтового сплава были найдены зависимости. Масштабные исследования в области селективного лазерного плавления из CoCrMo-сплава проводятся в Масачусетском технологическом институте (Бостон, США) [9]. В России селективным лазерным спеканием (плавлением) изделий занимается коллектив профессора Шишковского И.В. [10, 11] совместно с Национальной инженерной школой Сент-Этьен (Франция) [12] и

«Лабораторией инновационных аддитивных технологий» МГТУ «СТАНКИН» [13, 14].

Целью исследования является создание трехкомпонентного сплава (Co-66 масс.%, Cr-28 масс. %, Mo-6 масс. %) со стабильной фазовой структурой на основе системы кобальт-хром-молибден, сформированного методом селективного лазерного плавления.

#### Решение задач

В качестве исходных материалов использованы порошки кобальта, хрома и молибдена. Порошок кобальта имеет неправильную форму частиц размером 10-150 мкм. Фазовый состав представлен одной низкотемпературной эpsilon-фазой. Элементный состав частиц: кобальт, кислород до 1 мас. % и кальций не более 2 мас. %. Однофазный порошок хрома включает в себя смесь отдельных частиц размером до 50 мкм и конгломератов неправильной формы, размер которых варьируется в диапазоне 10-250 мкм, при этом доля крупных конгломератов не превышает 15%. Химический состав соответствует хрому при наличии кислорода не более 2 мас. %. Однофазный порошок молибдена состоит из конгломератов размером 10-150 мкм, которые, в свою очередь, содержат мелкие частицы размером не более 15 мкм. Доля крупных конгломератов в порошке не превышает 10 об. %. Массовая доля кислорода в среднем составляет 5%.

В начале работы исходные порошки были классифицированы на ситах с размерами ячеек 20-70 мкм. Исходные порошки в следующем соотношении: 66 мас. % Co, 28 мас. % Cr, 6 мас. % Mo были помещены в емкость и подвергались механическому перемешиванию вручную в течение 15 минут. Механическое легирование осуществлялось в стаканах высокоэнергетической планетарной шаровой мельницы АГО-2С в течение 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 40 и 60 минут в защитной атмосфере аргона и на воздухе. В каждый стакан помещалось 10 г порошковой смеси требуемого состава с добавлением 10 капель реагента, контролирующего процесс (этиловый спирт). В качестве мелющих тел выступали шары диаметром 5 и 6 мм из конструкционной стали ШХ15 в массовом соотношении «порошок - шары» – 1:10. При механическом легировании ускорение мелющих тел составило 40g (g – ускорение свободного падения). Обработка осуществлялась при водяном охлаждении стаканов мельницы. Ручное механическое перемешивание приводит к частичному дроблению конгломератов. Существенного измельчения частиц, также как и формирования общих конгломератов, не происходит. Имеет место частичное перемешивание частиц исходных компонентов. Неравномерное распределение частиц исходных компонентов в порошковом материале для СЛП может быть причиной неравномерного распределения кобальта, хрома и молибдена в получаемых образцах сплава, что, в свою очередь, может привести к микросегрегации элементного состава и формированию отдельных фаз, в том числе интерметаллидных, таких как Co<sub>2</sub>MoCr, Co<sub>3</sub>Cr, Co<sub>2</sub>Cr, Co<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub> [15]. Фазового превращения не происходит. В порошке присутствуют фазы эpsilon-кобальта, хрома и молибдена. В силу большой разницы твердости исходных частиц кобальта, хрома и молибдена для полного перемешивания компонентов и рав-

номерного распределения элементов необходима большая длительность перемешивания или существенный вклад энергии, который могут обеспечить другие методы, например механическое легирование. Механическое легирование в планетарной шаровой мельнице в течение 2, 4, 6, 8, 10, 12 и 14 минут не приводит к полному равномерному распределению компонентов. Постепенно происходит частичное дробление крупных конгломератов и формирование агломератов, состоящих из мелких частиц исходных компонентов. В порошке, подвергнутом легированию в течение 2 минут, наблюдаются отдельные частицы кобальта, хрома и молибдена, не изменившие свою форму, морфологию поверхности и размер. Отмечается формирование плоских частиц, что является следствием расплющивания конгломератов при воздействии шаров мельницы. Можно видеть следы пластической деформации на поверхности крупных конгломератов, что является следствием их дробления при воздействии мелющих тел в мельнице. На поверхности крупных конгломератов можно видеть мелкие частицы чешуйчатой формы, которые закрепляются на сформировавшихся неровностях и поверхностных дефектах. При увеличении длительности легирования объемная доля мелких частиц увеличивается, что указывает на продолжение процесса интенсивного измельчения крупных конгломератов. Визуально наблюдается уменьшение объемной доли крупных частиц. Размер фрагментов не превышает 100 мкм. При 6 минутах обработки отмечается большое количество следов пластической деформации, а также формирование новых поверхностей. Большая часть порошка имеет форму пластин с развитой морфологией. Наблюдается малое количество частиц, сохранивших исходную форму и размер, однако компоненты распределены по поверхности неравномерно.

При увеличении длительности легирования до 8 минут объемная доля мелких фрагментов продолжает расти и достигает 80%. При этом они приобретают округлую форму. Размер крупных частиц не превышает 100 мкм. Они сохраняют пластинчатую форму с чешуйчатыми частицами размером не более 10 мкм на поверхности. Наблюдаются отдельные частицы хрома, сохранившие исходную форму и морфологию со следами пластической деформации. Подобная картина наблюдается и при 14-ти минутной обработке. Доля мелких частиц уменьшается, при этом можно видеть частицы неправильной формы, которые сформировались в результате агломерации мелких фрагментов. Доля крупных пластинчатых частиц уменьшается, а их размер не превышает 70 мкм. На частицах всех размеров отчетливо видны следы пластической деформации. Происходит постепенное перераспределение элементного состава, однако равномерного распределения компонентов не наблюдается. Можно видеть локальные участки повышенных или пониженных концентраций всех компонентов. Следует отметить, что при механическом легировании на воздухе наблюдается увеличение концентрации кислорода, который равномерно распределяется на поверхности частиц, что, по видимому, приводит к формированию небольшой доли оксидов. Увеличение длительности легирования в диапазоне 2-14 минут не приводит к фазовому превраще-

нию. На рентгеновских профилях во всех случаях наблюдаются рефлексы от трех фаз исходных компонентов: эpsilon-кобальт, хром и молибден. При этом следует отметить небольшой подъем фона и уширение рентгеновских пиков, что указывает на рост внутренних упругих напряжений, а также уменьшение размеров областей когерентного рассеяния и рост запасенной внутренней энергии, что свойственно процессу механического легирования. Увеличение запасенной энергии деформации должно обеспечивать протекание диффузионных процессов, приводящих к формированию интерметаллидов, равновесных и метастабильных твердых растворов [16]. Оказалось, что обработка в течение 14 минут недостаточна для начала фазовых превращений, а также для равномерного распределения компонентов в обрабатываемом порошке.

Для повышения уровня запасенной энергии в формируемом порошковом материале длительность механического легирования была увеличена, она составила 40 и 60 минут. Как известно, кислород является реакционным компонентом в механохимическом синтезе. При механическом легировании он проникает в кристаллическую решетку участвующих в обработке компонентов, способствует образованию дислокационных стенок, что приводит к снижению пластичности получаемого материала и его измельчению [17]. С целью избежания формирования оксидов и влияния кислорода на структуру и фазовый состав получаемого порошка, обработка проводилась в защитной атмосфере аргона. В порошковом материале, подвергнутом механическому легированию в течение 40 минут, объемная доля крупных частиц составила около 15%, а их размер не превышал 70 мкм. При этом наблюдается общий тренд формирования морфологии и формы как крупных, так и мелких частиц порошка. Они имеют форму окатышей с развитой морфологией, при этом на поверхности крупных частиц можно видеть закрепившиеся мелкие частицы размером не более 10 мкм. На растровых электронных изображениях, полученных в пучке обратно-отраженных электронов, можно видеть, что частицы представляют собой агломераты из мелких фрагментов. На некоторых крупных агломератах наблюдаются следы пластической деформации. Элементный состав соответствует следующему соотношению компонентов: 66 мас. % Co, 28 мас. % Cr, 6 мас. % Mo. Наблюдается небольшое количество кислорода, не более 4 мас. %, наличие которого объясняется его наличием в исходных порошках, использованных для обработки. Распределение компонентов равномерное, что указывает на то, что сорокаминутное механическое легирование достаточно для полного перемешивания исходных компонентов.

Аналогичная тенденция формирования морфологии и поверхности частиц наблюдается при легировании порошка в течение 60 минут. Частицы порошка представляют собой агломераты в форме окатышей с развитой поверхностью. Следует отметить, что при такой длительности обработки объемная доля мелких частиц не превышает 20%, что указывает на продолжение процесса агломерации и его преобладание над процессом разрушения крупных частиц. Размер крупных агломератов достигает 150 мкм. Кобальт, хром и

молибден распределены равномерно, что указывает на полное перемешивание исходных компонентов. Как и в случае легирования в течение 40 минут, химический состав соответствует соотношению компонентов 66 мас. % Co, 28 мас. % Cr, 6 мас. % Mo, при этом массовая доля кислорода не превышает 3 мас. %. Кислород равномерно распределен по поверхности частиц, что указывает на возможное образование оксидного слоя. Следует отметить, что при 60 минутах обработки в порошке появляется небольшое количество железа, около 2 мас. %. Его появление в обрабатываемом порошке связано с большой продолжительностью легирования, длительная обработка приводит к «откалыванию» отдельных фрагментов от мелющих тел и стаканов шаровой мельницы. Таким образом, обработка в течение 60 минут приводит к частичному загрязнению порошкового материала, что является нежелательным эффектом.

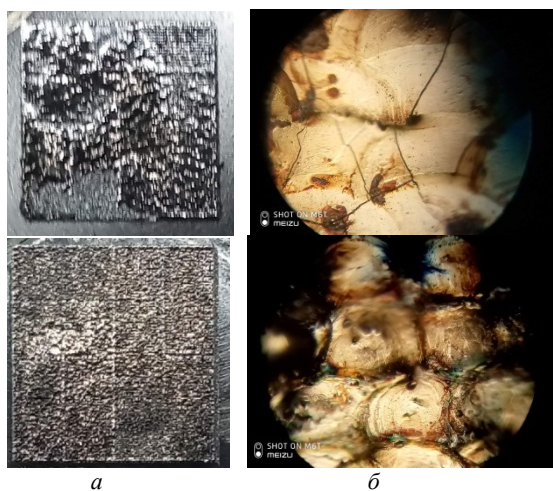
Исследование фазового состава показало, что при механическом легировании в течение 40 и 60 минут на рентгеновских профилях наблюдаются рефлексы от трех исходных фаз: эpsilon-кобальта, хрома и молибдена. При этом фазовых превращений не происходит. Следует отметить общую тенденцию к росту уровня фона и уширению рентгеновских пиков как в сравнении с профилями исходных компонентов, так и с профилями, полученными от порошков, обработанных в течение 2, 4, 6, 8, 10, 12 и 14 минут. Такое поведение рентгеновских профилей свидетельствует о существенном росте внутренних остаточных напряжений, а также об уменьшении размеров областей когерентного рассеяния и увеличении в частицах порошка запасенной энергии. Кроме того, следует уточнить, что пики всех фаз смещены по оси углов, что указывает на рост внутренних напряжений, а также может свидетельствовать о частичном замещении атомов в кристаллической решетке одного компонента атомами другого (например, частичное замещение атомов кобальта в гексагональной решетке атомами молибдена или хрома). Таким образом, в результате эксперимента по формированию порошкового материала состава: 66 мас. % Co, 28 мас. % Cr, 6 мас. % Mo, для реализации метода селективного лазерного плавления были получены две композиции: при «ручном» механическом перемешивании и при механическом легировании. На основании полученных экспериментальных данных было принято решение сформировать образцы методом селективного лазерного плавления порошка, полученного «ручным» перемешиванием в течение 15 минут, полученного механическим легированием на воздухе в течение 14 минут.

Эксперимент по формированию объемных образцов из смеси порошков 66 мас. % Co, 28 мас. % Cr, 6 мас. % Mo был реализован на установке селективного лазерного плавления ВАРИСКАФ-100МВС. Процесс плавления порошковых материалов осуществлен в камере, заполненной инертным газом Ar после предварительного вакуумирования. Образцы сформированы на подложке из титана марки ВТ1-0, предварительно нагретой до температуры 190-200 °С. Анализ литературных данных и имеющийся опыт работы с тугоплавкими металлическими порошками позволили предварительно

но оценить диапазоны варьируемых параметров установки. Диапазоны скоростей сканирования - 50-90 мм/с и 350-400 мм/с; толщина слоя порошка - 25 мкм; шаг сканирования (межстрочное расстояние) - 100 мкм; мощность лазерного излучения - 100 Вт; режим лазера - импульсный. Схема сканирования построчная по областям, направление штриховки взаимоперпендикулярное от слоя к слою.

Из порошков, полученных ручным перемешиванием и механическим легированием, изготавливались серии образцов с варьированием технологических параметров (мощность лазерного луча, скорость сканирования, частота модуляций) с целью поиска режима, позволяющего формировать образцы минимальной пористости.

Под воздействием лазерного излучения получены образцы квадратного сечения со стороной 10 мм, содержащие по 15 слоев. Установлено, что при относительно низких скоростях сканирования (50-90 мм/с) наблюдается значительное коробление образцов, на поверхности видны глубокие трещины, значительно превосходящие толщину слоя порошка. При увеличении скорости сканирования до 350-400 мм/с на поверхности сплавленного образца трещины отсутствовали. На оптическом изображении поверхности образца, полученного при высокой скорости сканирования, можно видеть границы ванн расплава, имеющих форму вырожденной окружности. Такая форма связана с применением импульсно-периодического режима СЛП (рис. 1).



**Рис. 1.** Поверхность образцов при различных скоростях сканирования: скорость сканирования 80 мм/с, скорость сканирования 400 мм/с

В образцах, выращенных селективным лазерным плавлением порошка, полученного «ручным» механическим перемешиванием в течение 15 минут, наблюдается развитая открытая пористость. Присутствуют округлые газовые поры, наличие которых, по-видимому, связано с усадкой порошкового материала при СЛП и высвобождением пузырьков воздуха, оставшегося в порошке после перемешивания. Пористость, определенная металлографическим методом, составила  $11 \pm 4$  %. Участки «непроплава» не наблюдались. В порах наблюдались отдельные области рас-

плавленного материала. На РЭМ-изображениях поверхностей, параллельной и перпендикулярной подложке, образцов после полировки наблюдались участки темно- и светло-серого контраста, а также белые и темные включения. Размер включений не превышал 30 мкм. На изображениях, полученных в пучке обратноотраженных электронов, отчетливо видны границы включений, а также области, имеющие форму «завихрений», в которых можно наблюдать переход контраста от темного к светлому и наоборот. Из результатов энергодисперсионного микроанализа следует, что в основной массе материала кобальт, хром и молибден распределены равномерно. Их соотношение соответствует заявленному составу. Наиболее светлые включения соответствуют молибдену, в то время как наиболее темные – хрому. Химический состав в темно-серых участках соответствует кобальту и хрому, при этом их концентрации изменяются, в зависимости от участка, в диапазоне концентраций кобальта от 98 мас. % до 55 мас. %, при этом изменяется и цветовой контраст изображения. Присутствие таких областей указывает на формирование отдельных интерметаллидных фаз твердых растворов системы кобальт-хром:  $Co_3Cr$ ,  $Co_2Cr$ ,  $Co_3Cr_2$ . В светло-серых областях химический состав соответствует молибдену и кобальту, при этом концентрации компонентов в них меняются: изменение концентрации кобальта в них соответствует диапазону 2-8 мас. %. Присутствие таких областей указывает на частичное перемешивание компонентов кобальта и молибдена. Области, где наблюдаются «завихрения», имеют переменный состав, в зависимости от их локализации в объеме образца. В них присутствуют кобальт, хром и молибден в разных концентрациях, соответствующих таким интерметаллидам, как  $Co_2MoCr$ ,  $Mo_3Co_2$ ,  $Mo_6Co_7$ ,  $MoCo$ ,  $Mo_2Co_9$ ,  $Co_3Cr$ ,  $Co_2Cr$ ,  $Co_3Cr_2$ ,  $Cr_0,6Co_0,4$ ,  $Co_0,8Mo_0,2$ ,  $Co_0,35Mo_0,65$  и др. Следует отметить, что все указанные включения и области разного контраста распределены в объеме неравномерно. Это, по-видимому, связано с неполным перемешиванием компонентов при подготовке порошкового материала и указывает на необходимость увеличения длительности перемешивания. В то же время присутствие таких включений и неоднородностей элементного состава может оказать позитивное влияние на прочностные свойства и деформационное поведение получаемых образцов сплава.

На рентгеновских профилях полученных образцов идентифицируется многофазное состояние. Основной является эpsilon-фаза, при этом наблюдаются характерные пики, идентифицированные как отражения от плоскостей (111) и (200) гамма-фазы. Ее формирование, наиболее вероятно, связано с высокой скоростью кристаллизации сплава, т.к. гамма-фаза является метастабильной при комнатных температурах в случае неравновесных условий охлаждения, которые свойственны процессу СЛП, а также с высоким уровнем внутренних напряжений, которые могут привести к мартенситному превращению сплавов системы Co-Cr-Mo [18]. Смещение рефлексов основной эpsilon-фазы по оси углов свидетельствует об изменении параметров решетки, что, в свою очередь, указывает на высокий уровень внутренних напряжений, а также на формиро-

вание твердого раствора на основе гексагональной кристаллической решетки за счет замещения части атомов кобальта атомами хрома и молибдена. Параметры решетки эpsilon-фазы составили:  $a = 0,2535 \pm 0,0003$  нм,  $c = 0,4053 \pm 0,0004$  нм. Такое несоответствие параметров решетки эpsilon-фазы эталона и в исследуемых образцах косвенно указывает на формирование твердого раствора на основе гексагональной эpsilon-фазы кобальта. Однако следует уточнить, что в кристаллическую решетку эpsilon-кобальта встраиваются атомы хрома с большей вероятностью, чем молибдена, т.к. параметр  $a$  эpsilon-фазы в полученном образце превышает стандартное значение, а параметр  $c$  имеет значение меньшее, чем в эталоне. Данный вывод следует из того, что молибден обладает атомным радиусом, существенно превышающим по своему значению равные атомные радиусы кобальта и хрома ( $R_{Mo} = 0,136$  нм,  $R_{Co} = R_{Cr} = 0,125$  нм) [19] и согласуется с результатами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа. Фазы интерметаллидов методом рентгеновской дифракции не идентифицированы, что, по-видимому, связано с их малой объемной долей в объеме образцов. Как известно, формирование двухфазного эpsilon-гамма состояния в совокупности с мелким размером зерна позволяет улучшать деформационное поведение сплава [20]. Кроме того, присутствует неидентифицированный пик на  $47^\circ$ , который, наиболее вероятно, относится к фазе молибдена. Данное предположение согласуется с результатами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа, а также со сделанным предположением о том, что в кристаллическую решетку кобальта встраиваются только атомы хрома, но не молибдена. Также следует отметить высокий уровень фона и заметное уширение рентгеновских пиков, которые свидетельствуют о высоких внутренних напряжениях и малых размерах областей когерентного рассеяния. Заметного перераспределения интенсивностей рентгеновских пиков не наблюдается. Таким образом, преимуществен-

ного направления кристаллографического роста в данном случае нет.

Значения микротвердости в сечении, параллельном подложке, варьировались в диапазоне 4000-8900 МПа. Ее среднее значение составило  $5600 \pm 900$  МПа. В сечении, перпендикулярном подложке, среднее значение микротвердости оказалось равным  $5300 \pm 370$  МПа с разбросом в диапазоне 4800-5900 МПа. По-видимому, разница значений обусловлена неравномерным распределением включений и участков темного и светлого контраста в объеме образца, что связано с используемой стратегией послойного формирования образцов, а также неравномерным распределением компонентов в объеме образца.

**Заключение.** Таким образом, методом селективного лазерного плавления получены объемные образцы из порошка, подготовленного «ручным» механическим перемешиванием, и порошка, подготовленного механическим легированием в планетарной шаровой мельнице. При плавлении порошка, полученного «ручным» перемешиванием, формируется многофазный сплав, в котором основной является эpsilon-фаза. В полученных образцах сплава присутствовали отдельные включения частиц хрома и молибдена, а также их соединений с кобальтом и без него. Микротвердость полученных образцов составила 5600 МПа в продольном и 5300 МПа в поперечном сечениях. Из порошка, полученного механическим легированием, сформированы образцы многофазного сплава с основной эpsilon-фазой, в которой равномерно распределены кобальт и хром, а также встречаются включения частиц хрома и молибдена и их соединений с кобальтом. Микротвердость полученных образцов составила 5300 МПа в продольном и 5200 МПа в поперечном сечениях.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Томской области в рамках научного проекта №19-48-700022\_p\_a*

#### *Литература*

- Zhou X., Li K., Zhang D., Liu X., Ma J., Liu W., Shen Z. 2015. Textures formed in a CoCrMo alloy by selective laser melting. *J. Alloys Compd.* 631, 2015. P. 153-164. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.096>
- Saprykina N.A., Saprykin A.A., Matrunchik M.S. Formation of Surface Layer of Cobalt Chrome Molybdenum Powder Products with Differentiation of Laser Sintering Modes *Applied Mechanics and Materials* 682, 2014. P. 294-298.
- Zhang M., Yang Y., Song C., Bai Y., Xiao Z. An investigation into the aging behavior of CoCrMo alloys fabricated by selective laser melting. *J. Alloys Compd.* 750, 2018. P. 878-886. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.054>
- Lu Y., Ren L., Xu X., Yang Y., Wu S., Luo J., Yang M., Liu L., Zhuang D., Yang K., Lin J. Effect of Cu on microstructure, mechanical properties, corrosion resistance and cytotoxicity of CoCrW alloy fabricated by selective laser melting. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 81, 2018. P. 130-141. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmbmm.2018.02.026>
- Ren L., Memarzadeh K., Zhang S., Sun Z., Yang C., Ren G., Allaker R.P., Yang K. A novel coping metal material CoCrCu alloy fabricated by selective laser melting with antimicrobial and antibiofilm properties. *Mater. Sci. Eng. C* 67, 2016. P. 461-467. URL: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.05.069>
- Zhang E., Liu C. A new antibacterial Co-Cr-Mo-Cu alloy: Preparation, biocorrosion, mechanical and antibacterial property. *Mater. Sci. Eng. C* 69, 2016. P. 134-143. URL: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.05.028>
- Barucca G., Santecchia E., Majni G., Girardin E., Bassoli E., Denti L., Gatto A., Iuliano L., Moskalewicz T., Mengucci P. Structural characterization of biomedical Co-Cr-Mo components produced by direct metal laser sintering. *Mater. Sci. Eng. C* 48, 2016. P. 263-269. URL: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.12.009>
- Назаров А.П. Разработка технологического процесса изготовления сложнопрофильных деталей и жаропрочного кобальтового сплава методом селективного лазерного плавления: дис. ... канд. техн. наук. М., 2013. 246 с.
- Benjamin M. Wua, Scott W. Borlandb, Russell A. Giordanob, Linda G. Cimac, Emanuel M. Sachsd, Michael J. Cima Solid free-form fabrication of drug delivery devices // *Journal of Controlled Release.* 1996. V. 40, Iss. 1-2, June. P. 77-87.
- Шишковский И.В. Селективное лазерное спекание и синтез функциональных структур: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Самара, 2005. 390 с.

11. Журавлева И.И., Рожченко Т.В., Петров А.Л., Щербаков В.И., Снарев А.И., Шишковский И.В. Моделирование и изучение свойств градиентных фильтрующих элементов, синтезированных методом СЛС // Изв. Самарского науч. центра РАН. 2006. Т. 8. № 2. С. 419-428.
12. Shishkovskii I.V., Yadroitsev I.A., Smurov I.Yu. Selective laser sintering/melting of nitinol- hydroxyapatite composite for medical applications. Powder Metallurgy and Metal Ceramics September 2011. V. 50, Iss. 5-6. P. 275-283.
13. Назаров А.П., Окунькова А.А. Типовые образцы изделий, получаемых методом селективного лазерного спекания // Вестн. Саратовского гос. технического ун-та. 2012. Т. 3. № 1 (67). С. 76-82.
14. Podrez-Radziszewska M., Haimann K., Dudziński W., Morawska-Sołtysik M. Characteristic of intermetallic phases in cast dental Co-Cr-Mo alloy Archives of foundry engineering. 2010. V. 10, Iss. 3. P. 51-56.
15. Suryanarayana C. Mechanical alloying and Milling // Progress in Materials Science. 2001. V. 46. P. 1-184.
16. Сапрыкина Н.А., Сапрыкин А.А., Яковлев В.И. Влияние механической активации металлических порошков на качество поверхностного слоя, полученного технологией послыйного синтеза // Обработка металлов. 2012. № 4 (57). С. 108-110.
17. Saldívar-García A.J., Lopez H.F. Temperature effects on the lattice constants and crystal structure of a Co-27Cr-5Mo low-carbon alloy. Metallurgical and materials transactions A. 2004. V. 35 A. P. 2517-2523.
18. Huang P., Lopez H.F. Strain induced  $\epsilon$ -martensite in a Co-Cr-Mo alloy: grain size effects. Materials Letters. 1999. V. 39. P. 244-248.
6. Zhang E., Liu C. A new antibacterial Co-Cr-Mo-Cu al-loy: Preparation, biocorrosion, mechanical and antibacterial property. Mater. Sci. Eng. C 69, 2016. P. 134-143. URL: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.05.028>
7. Barucca G., Santecchia E., Majni G., Girardin E., Bassoli E., Denti L., Gatto A., Iuliano L., Moskalewicz T., Mengucci P. Structural characterization of biomedical Co-Cr-Mo components produced by direct metal laser sintering. Mater. Sci. Eng. C 48, 2016. P. 263-269. URL: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.12.009>
8. Nazarov A.P. Development of the technological process of manufacturing complex-profile parts and heat-resistant cobalt alloy by selective laser melting: dis. ... kand. tekhn. nauk. M., 2013. 246 p.
9. Benjamin M. Wua, Scott W. Borlandb, Russell A. Giordanob, Linda G. Cimac, Emanuel M. Sachs, Michael J. Cima Solid free-form fabrication of drug delivery devices // Journal of Controlled Release. 1996. V. 40, Iss. 1-2, June. P. 77-87.
10. Shishkovskij I.V. Selective laser sintering and synthesis of functional structures: dis. ... d-ra fiz.-mat. nauk. Samara, 2005. 390 p.
11. Zhuravleva I.I., Rozhchenko T.V., Petrov A.L., Shcherbakov V.I., Snarev A.I., Shishkovskij I.V. Modeling and studying the properties of gradient filter elements using the synthesized SLS method // Izvestia of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences ("Izvestia RAS SamSC"). 2006. V. 8. № 2. P. 419-428.
12. Shishkovskii I.V., Yadroitsev I.A., Smurov I.Yu. Selective laser sintering/melting of nitinol- hydroxyapatite composite for medical applications. Powder Metallurgy and Metal Ceramics September 2011. V. 50, Iss. 5-6. P. 275-283.
13. Nazarov A.P., Okun'kova A.A. Typical samples of products obtained by selective laser sintering // Vestnik Saratov state technical university. 2012. V. 3. № 1 (67). P. 76-82.
14. Podrez-Radziszewska M., Haimann K., Dudziński W., Morawska-Sołtysik M. Characteristic of intermetallic phases in cast dental Co-Cr-Mo alloy Archives of foundry engineering. 2010. V. 10, Iss. 3. P. 51-56.
15. Suryanarayana C. Mechanical alloying and Milling // Progress in Materials Science. 2001. V. 46. P. 1-184.
16. Сапрыкина Н.А., Сапрыкин А.А., Яковлев В.И. Влияние механической активации металлов на качество поверхностного слоя, полученного технологией послойного синтеза // Обработка Металлов (Metal Working and Material Science). 2012. № 4 (57). P. 108-110.
17. Saldívar-García A.J., Lopez H.F. Temperature effects on the lattice constants and crystal structure of a Co-27Cr-5Mo low-carbon alloy. Metallurgical and materials transactions A. 2004. V. 35 A. P. 2517-2523.
18. Huang P., Lopez H.F. Strain induced  $\epsilon$ -martensite in a Co-Cr-Mo alloy: grain size effects. Materials Letters. 1999. V. 39. P. 244-248.

#### References

1. Zhou X., Li K., Zhang D., Liu X., Ma J., Liu W., Shen Z. 2015. Textures formed in a CoCrMo alloy by selective laser melting. J. Alloys Compd. 631, 2015. P. 153-164. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.096>
2. Saprykina N.A., Saprykin A.A., Matrunchik M.S. Formation of Surface Layer of Cobalt Chrome Molybdenum Powder Products with Differentiation of Laser Sintering Modes Applied Mechanics and Materials 682, 2014. P. 294-298.
3. Zhang M., Yang Y., Song C., Bai Y., Xiao Z. An investigation into the aging behavior of CoCrMo alloys fabricated by selective laser melting. J. Alloys Compd. 750, 2018. P. 878-886. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.054>
4. Lu Y., Ren L., Xu X., Yang Y., Wu S., Luo J., Yang M., Liu L., Zhuang D., Yang K., Lin J. Effect of Cu on microstructure, mechanical properties, corrosion resistance and cytotoxicity of CoCrW alloy fabricated by selective laser melting. J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 81, 2018. P. 130-141. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.02.026>
5. Ren L., Memarzadeh K., Zhang S., Sun Z., Yang C., Ren G., Allaker R.P., Yang K. A novel coping metal material CoCrCu alloy fabricated by selective laser melting with antimicrobial and antibiofilm properties. Mater. Sci. Eng. C 67, 2016. P. 461-467. URL: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.05.069>