УДК 669.018.95
DOI: 10.15587/1729-4061.2020.206568

In situ формування боридів молібдену при електродуговому наплавленні порошковими електродами із реакційною сумішшю B_4C/Mo

П. М. Присяжнюк, Л. С. Шлапак, О. О. Іванов, С. А. Корній, Л.Д. Луцак, М.Й. Бурда, І.О. Гнатенко, В. В. Юрків

Досліджено формування фазового складу, структури і властивостей електродугових покриттів порошковими електродними матеріалами системи Fe-Mo-B-C. Сплави для наплавлення наносилися з використанням дугового наплавлення порошковими дротами (FCAW), які складались із оболонки з низьковуглецевої сталі, заповненої реакційною порошковою сумішшю, яка містила карбіду бору та молібден у пропорції 1:1.

Розрахунок фазового складу сплавів, які відповідають наплавленим шарам методом CALPHAD з використанням програм Thermo-Calc OpenCalphad, показує, що за рівноважних умов боридні фази молібдену та ферит не можуть співіснувати. Основною фазою таких сплавів є сполука $FeMo_2B_2$, яка утворює евтектику із аустенітом. Враховуючи, що для евтектичних структур із боридами характерна висока крихкість, то введення компонентів проводилось у вигляді реакційної для отримання in situ сформованих боридних фаз у вигляді окремих структурних складових.

Аналіз результатів дослідження мікроструктури та фазового складу покриттів показує, що вони складаються із трьох основних структуриних складових: фериту евтектики ($FeMo_2B_2$+фериту) та зерен тетраборида молібдену MoB_4. Таким чином, за умов наплавлення реакційною сумішшю формується нерівноважна структура, яка є сприятливою із позиції забезпечення зносостійкості через високу мікротвердість MoB_4 > 27 ГПа.

Твердість отриманих покриттів знаходиться на рівні 63 – 65 HRC, а зносостійкість є вищою порівняно із серійними високохромистими сплавами (марок Т620 та Т590) у 2–2,5 рази. Це дозволяє рекомендувати покриття даної системи для зміцнення робочих поверхонь обладнання у вугільній, переробній, деревообробній та ін. галузях, де домінуючим видом зношування поверхонь є абразивне.

Ключові слова: порошкова стрічка, електродугове наплавлення, бориди молібдену, реакційний синтез, абразивне зношування.

1. Вступ

Бориди молібдену (MoB_3, $Mo_{1-x}B_3$, MoB_4, Mo_2B_5, MoB, MoB_2) представляють собою групу надтвердих матеріалів, перспективних для нанесення зносостійких покриттів через поєднання твердості та пластичності. За даними теоретичних та

Архів журналу

експериментальних досліджень розрахована хімічна твердість та твердість при наноіндентуванні для боридів Mo знаходиться в межах від 26 до 38 ГПа.

Крім того, сполуки молібдену характеризуються повною змочуваністю металами групи заліза, а розчинення Mo у невеликих кількостях сприяє підвищенню механічних властивостей та умов термообробки низьковуглецевих сталей легованих бором [3].

Такий комплекс властивостей боридів молібдену робить їх перспективними матеріалами для нанесення покриттів, призначених для роботи в абразивному середовищі, де допускається наявність динамічних навантажень. Це особливо актуально для робочих поверхонь обладнання для деревообробки, цегельної та вугільної промисловості, землерийної техніки та ін.

Основним фактором, який гальмує отримання покриттів на основі сплавів заліза та боридів молібдену у вигляді окремих включень, подібно до сплавів для наплавлення систем Fe-Cr-C та Fe-W-C, є їх низька термодинамічна стабільність у системах із залізом. Про це свідчать дані роботи [4], присвяченій вивчення структури та рівноважного фазового складу сплавів системи Fe-Mo-B у широкому діапазоні концентрацій B та Mo (до 32 та 34 ат. %, відповідно). За результатами рентгенівського фазового аналізу та мікроскопічних досліджень не було виявлено структури сплавів сполук типу Mo_xB_y в усьому діапазоні концентрацій. При цьому, як основну фазу даних сплавів було ідентифіковано сполуку $FeMo_2B_2$, яка переважно знаходиться у складі потрійної евтектики із Fe_2B та аустенітом.

Таким чином, формування Mo_xB_y у покриттях на основі заліза можливе лише за умов використання способів нанесення, які забезпечують нерівноважну структуру. Серед них перспективним є метод електродугового наплавлення електродами, заповненими порошковою сумішшю Me+B_4C, який був використаний раніше для *in situ* формування у поверхневому шарі TiB_2 та TiC [5].

Висока мікротвердість боридів молібдену та позитивний вплив (при незначному розчиненні) на властивості сталей робить їх перспективними для застосування як складових електродних матеріалів для наплавлення. Дослідження таких матеріалів передбачає розроблення нових зносостійких покриттів із композитною будовою, що є актуальним для матеріалознавства та трибології.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Серед сполук тугоплавких металів, отриманих *in situ* із порошкових сумішей Me + B_4C на даний час найбільш вивченою залишається система Ti – B_4C. Результат взаємодії компонентів у вказаній системі зводиться до отримання зерен TiB_2 та TiC у чистому вигляді або вигляді включень у матриці із вибраного сплаву. У роботі [6] показано можливість формування поверхневого шару зміцненого *in situ* частинками TiB_2 та TiC у процесі реакційного зварювання тертям із перемішуванням за рахунок додавання B_4C у зону зварювання. Твердість титанового сплаву такої обробки зростає практично у 2 рази. TiB_2 та TiC, синтезовані *in situ*, було виявлено також при лазерному нанесенні покриттів із суміші порошків Ni, Cr, Ti та

For reading only

B_4C. Покриття має виразну гетерофазову будову та мікротвердість ~ 12 ГПа [7]. Аналогічний характер формування сполук титану відбувається також при електродуговому нанесенні покриттів неплавким (вольфрамовим) електродом попередньо нанесених сумішей Ti та B_4C із різним співвідношенням компонентів (5:1, 3:1 та 3:2) [8]. При цьому співвідношення компонентів не впливає на принципову можливість формування сполук титану, а лише на якість зв'язку між покриттям і основою. Якість сплавлення покриття з основою покращується при збільшенні вмісту Ti, а абразивна зносостійкість закономірно зростає при збільшенні вмісту B_4C. У роботі [9] досліджували композити із титановою матрицею, отримані методом гарячого пресування із суміші готових порошків TiC та TiB_2 та отриманих *in situ* із реакційної суміші Ti та B_4C. Важливо відзначити, що порівняльний аналіз властивостей композитів, отриманих при однаковому співвідношенні фаз, показує що абразивна зносостійкість композитів, отриманих *in situ* є вищою у ~ 1,5 рази.

Інші тугоплавкі метали (окрім Ti) у сумішах із карбідом бору використовують переважно для отримання *in situ* композитів та чистих сполук. Авторами [10] із суміші порошків Co, Zr та B_4C методом реакційного термічного синтезу за температур ~ 1200 °C було отримано ZrB_2, ZrC та потрійну боридну фазу $ZrCo_3B_2$. За результатами рентгенівського фазового аналізу слідів вихідного B_4C серед продуктів взаємодії виявлено не було, що свідчить про повноту проходження реакції. Подібним чином, за рахунок проходження самопоширюючого високотемпературного синтезу у системі Cu – Zr – B – C було отримано частинки ZrB_2 та ZrC у мідній матриці [11]. In situ утворені бориди VB_2 та $(Ti,V)B_2$ були виявлені авторами [12]. VB_2 та $(Ti,V)B_2$, сформовані *in situ* були виявлені авторами [12] при отриманні композитів на основі B_4C, методом гарячого пресування сумішей порошків B_4C, TiH_2 та VC при 2200 °C. У роботі [13] VBx та VC були отримані у структурі покриттів із мікротвердістю ~ 12 ГПа, за рахунок взаємодії феровanадію із B_4C. Авторами [14] було проведено дослідження впливу добавок Nb та B_4C в однаковій кількості (~ 5 %) на структуру та зносостійкість покриттів із високохромистих сплавів Fe, отриманих лазерним нанесенням. Результати показали, що при взаємодії Nb та B_4C формується лише карбідна фаза Nb, а замість прогнозованої NbB_2 утворюється фаза на основі Fe_2B.

Літературні дані щодо використання системи Mo-B_4C у чистому вигляді для електродугових покриттів не виявлені. За даними [14], при отриманні покриттів системи Fe–Ti–Mo–B–C методом лазерного нанесення суміші порошків феросплавів та B_4C підвищення вмісту Mo призводить до значного подрібнення структури. При збільшенні вмісту Mo до ~8 мас. % розміри зерен $(Ti,Mo)B_2$ та (Ti,Mo)C зменшуються від ~100 до ~10 мкм, а твердість покриття зростає від 900 до 1300 HV. Одним із аргументів, що підтверджують можливість утворення боридів молібдену різного складу із реакційної суміші Mo+B_4C, є робота [15], де показано принципову можливість отримання ряду сполук Mo_xB_y шляхом нагрівання суміші Mo/B_4C у діапазоні температур 1273 – 1673 K.

Ознайомчий

Проведений аналіз літературних даних показує, що основною проблемою створення покриттів на основі заліза зміцненого Mo_xB_y у вигляді відокремлених включень, подібно до TiB_2 [6–9], є взаємодія у системі Fe–Mo_xB_y. Її результатом є утворення фази $FeMo_2B_2$, яка входить до складу евтектики із залізом, формуючи структуру, яка не є оптимальною із позиції забезпечення зносостійкості, порівняно із композитною [11–13]. Тому традиційні методи наплавлення із використанням електродних матеріалів у вигляді готових сплавів або феросплавів, які перебачають повне розплавлення та перекристалізацію сплаву використовувати для покриттів системи Fe–Mo_xB_y не раціонально. Композитна структура може бути отримана, зокрема, шляхом поєднання *in situ* формування та електродугового наплавлення через використання реакційних сумішей Mo та B_4C. За таких умов, через високу швидкість процесів структуроутворення значно мінімізується ступінь взаємодії у системі Fe–Mo_xB_y та, відповідно, гальмування небажаної, для таких покриттів, дифузійної взаємодії. Крім того, твердість та зносостійкість покриттів, які містять тверді тугоплавкі сполуки, синтезовані *in situ*, є суттєво вищою порівняно із традиційними покриттями на основі сплавів системи Fe-Cr(B)-C. Абразивна зносостійкість композитів, які містять сполуки, сформовані *in situ*, є суттєво вищою порівняно із композитами аналогічного фазового складу, отриманих із використанням готових сполук. Це створює передумови для розроблення нових безхромистих матеріалів для наплавлення із порівняно високою твердістю, тріщиностійкістю та циклічною стійкістю, які можуть бути нанесені електродуговими методами за простою технологією.

3. Мета та задачі дослідження

Метою роботи було розроблення нових електродних порошкових матеріалів для електродугового наплавлення на основі системи легування Fe-Mo-B-C шляхом використання реакційної суміші Mo/B_4C із розрахунку на *in situ* формування сполук молібдену з бором із підвищеною мікротвердістю.

Для досягнення поставленої мети були поставлені такі завдання:

– шляхом термодинамічного аналізу системи Fe–Mo–B–C провести оцінку фазового складу сплавів у концентраційно-температурних діапазонах, які відповідають формуванню електродугових покрить із сумішей Mo/B_4C;

– встановити фазовий склад, структуру та механізм структуроутворення поверхневого шару при електродуговому наплавлення порошковими електродами із реакційною сумішшю Mo/B_4C;

– визначити твердість та зносостійкість покриттів та надати практичні рекомендації, щодо їх застосування.

4. Матеріали і методика досліджень структури і властивостей електродугових покриттів, нанесених електродами із реакційною сумішшю Mo/B_4C

Порошкові електроди виготовляли на стенді конструкції ІЕЗ Патона у вигляді однозамкової порошкової стрічки із низьковуглецевої сталі марки 08кп ГОСТ

For reading only

3559-75 заповненої сумішшю порошків Mo (марки МПЧ) та B_4C (марка 2В ISO 9001:2008) із середнім розміром частинок ~5 та ~20 мкм, відповідно. Порошки Mo B_4C змішувались у барабанному змішувачі інерційного типу у пропорції 4:1 протягом 24 год. Після змішування суміш пластифікували із використанням розчину пульвербакеліту в спирті. Далі проводилось сушіння суміші при 150–200 °С протягом 2 год та її грануляція шляхом перетирання через сито із розміром комірки 1 мм. Для підвищення технологічних властивостей процесу наплавлення (захист атмосфери, стійкість горіння дуги) до суміші додатково вводили рутил (TiO_2) та фтористий кальцій (CaF_2) у пропорції 1:2 та у кількості 20 % від маси суміші. Коефіцієнт заповнення готових порошкових електродів (відношення маси шихти до маси електроду) знаходився на рівні 0,4. Таким чином, розрахований елементний склад поверхневого шару був наступний, мас. %: Mo – 35 %; B – 4 %; C – 1 %. Електродугове наплавлення проводили на постійному струмі зворотної полярності (величина струму – 160 А, напруга – 30 В).

Фазовий склад покриттів визначали методом рентгенівського фазового аналізу (РФА) із використанням дифрактометра ДРОН – 3М у фільтрованому CuK_α випромінюванні. Мікроструктуру покриттів визначали методом сканівної електронної мікроскопії (СЕМ), а розподіл хімічних елементів у структурних складових методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДС) із використанням електронного мікроскопу CarlZeiss EVO 40XVP оснащеного спектрометром INCA ENERGY 350. Визначення розмірів зерен за проводили за методикою описаною у роботі [16]. Макротвердість покриттів визначали за методом Роквела (шкала С), а мікротвердість за методом Віккерса при навантаженні на індентор 50 гр. Зносостійкість покриттів визначали за умов тертя по циліндричних зразків по монолітному абразиву (карборундовому кругу) при навантаженні 5 кН, швидкості ковзання 3 м/с та шляху тертя 500 м. Для проведення порівняльного аналізу властивостей дослідних матеріалів із серійними було вибрано електродні матеріали систем Fe-Cr-C-B та Fe-Cr-C-B-Ti марок Т520 та Т690 виробництва ІЕЗ ім. Патона.

Термодинамічний аналіз фазової рівноваги у політермічних січеннях системи Fe-Mo-B-C, які відповідають складу покриттів проводили із використанням програмного забезпечення Thermo-Calc та OpenCalphad [17]. Моделювання проводилось шляхом екстраполяції термодинамічних функцій систем нижчого порядку, а саме Fe–Mo–C [18], Fe–B–C [19], Fe-Mo-B [4], а також даних, наведених у роботі [20].

5. Результати досліджень формування структури електродугових покриттів із порошкових електродів із реакційною сумішшю Mo/B4C

5. 1. Термодинамічний аналіз сплавів багатих залізом системи Fe–Mo–B–C

Політермічне січення Fe–Mo–B–C (рис. 1, *а*) у концентраційному діапазоні характерному для сплавів системи Fe+B_4C, які можна отримати шляхом наплавлення порошковими дротами, відноситься до евтектичного типу. Стабільними фазами у даній системі є : розплав (L), сполука $FeMo_2B_2$ (τ), високо- та низькотемпературний ферит (F та F^{HT}), аустеніт (A), нижчий борид заліза (Fe_2B) та цементит (Cem). Спо-

Not a reprint

лука τ є домінючою фазою розглянутих сплавів. входить до складу усіх сплавів із вмістом Fe–$MoBC_{0,25}$ від 0 до 30 ат. % лише у вигляді евтектики із аустенітом або одночасно у чистому вигляді та у вигляді евтектики. Повністю евтектична структура припадає концентрація припадає на ~ 10 ат. % $MoBC_{0,25}$ та температуру ~ 1500 К. Процес кристалізації типового доевтектичного сплаву (рис. 1, *б*) починається із кристалізації високотемпературного фериту та наступного його перетворення на аустеніт. Він існує у рівновазі із розплавом до температури ~ 1500 К, при якій відбувається евтектичний розпад розплаву за схемою: L→A+ τ. Така евтектика існує у рівновазі із розплавом до температури 1400 К, при якій проходить утворення потрійної евтектики A+τ+Fe_2B. Ця структура є стабільною у достатньо широкому температурному інтервалі до температур 1100 та 1000 К, при яких проходить перетворення аустеніту на ферит та його евтектоїдний розпад, відповідно. Евтектоїдний розпад аустеніту супроводжується зникненням фази Fe_2B.

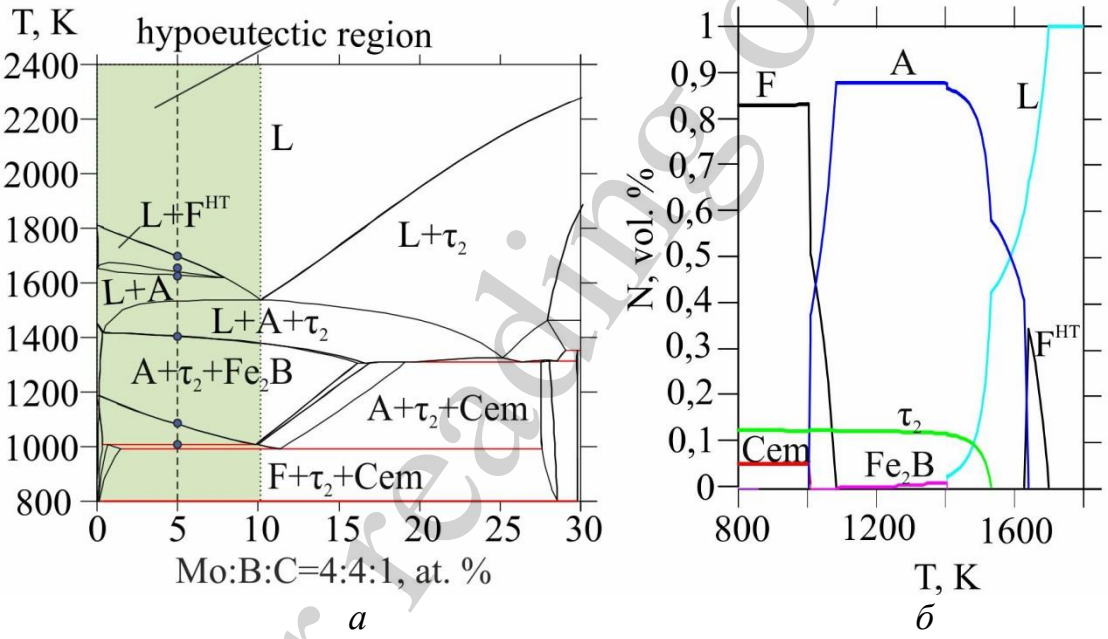


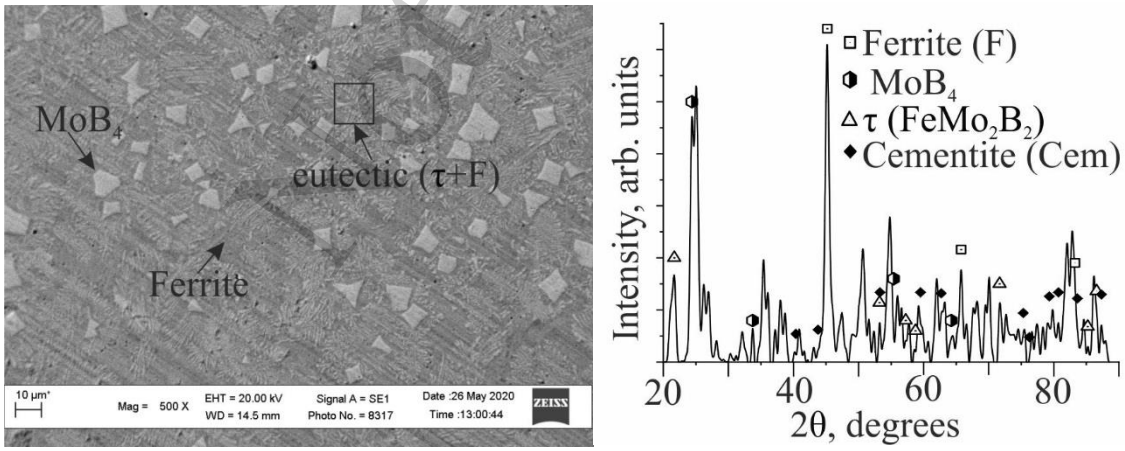
Рис. 1. Результати розрахунку фазової рівноваги системи Fe–Mo–B–C у діапазоні: *а* – фрагмент політермічного січення системи Fe–Mo–B–C для сплавів багатих залізом по лінії Fe–$MoBC_{0,25}$; *б* – температурна залежність рівноважної кількості фаз типового доевтектичного сплаву

Отже, рівноважна структура доевтектичних сплавів системи Fe–$MoBC_{0,25}$ складається із евтектики F+τ (на момент утворення A+ τ), евтектоїду (F+Cem) та фериту F. Через наявність τ фази, бориди Mo не є стабільними за усього розглянутого діапазону концентрацій, тому традиційними методами електродугового наплавлення структуру із включеннями боридів молібдену у феритній або аустенітній матриці отримати неможливо.

For reading only

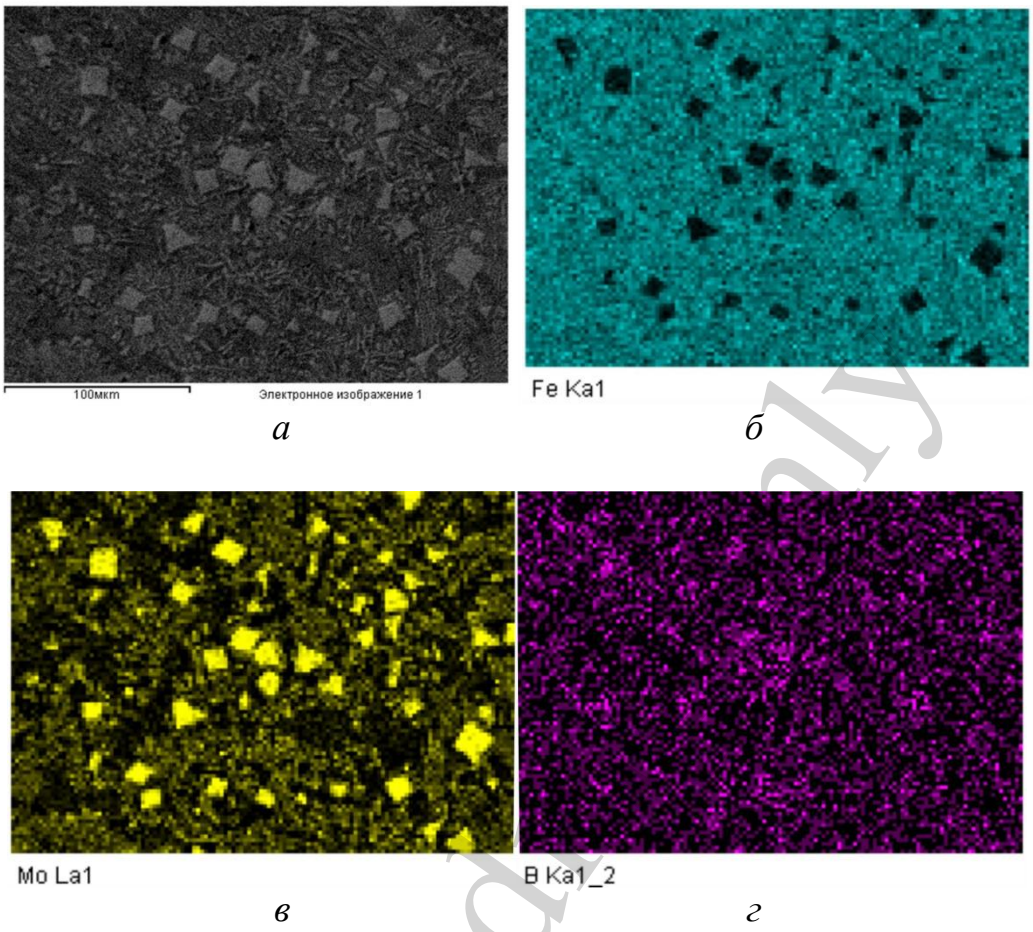
5. 2. Структура та фазовий склад електродугових покриттів системи Fe–Mo–B–C, отриманих із реакційної суміші B_4C/Mo

Аналіз мікроструктури поверхневого шару, отриманого наплавленням електродами із порошковою сумішшю B_4C/Mo (рис. 2, *а*) показує, що воно має гетерофазову будову. Основним структурними складовими покриття: огранені зерна із січеннями трикутної, прямокутної, шестикутної форми, пластинчасту евтектику, яка оточує вказані зерна та однофазову матрицю сплаву. Форма січень зерен є характерною для сполук, що утворюють гексагональну сингонію. Морфологічні особливості евтектики відповідають евтектиці ($FeMo_2B_2$+аустеніт), виявленій у роботі [4] у Fe-Mo-B сплавах. За результатами рентгенівського фазового аналізу було виявлено три основні фази: $Mo_3B_{0.91}$ із гексагональною граткою, низькотемпературний ферит та $FeMo_2B_2$. Параметри граток фаз мають наступні значення: $Mo_3B_{0.91}$ – a=5,317 та c=6,103 Å-(просторова група $P6_3/mmc$); ферит – a=2,842 Å (просторова група Im-3m); $FeMo_2B_2$ – a=5,76 та c=3,198 Å (просторова група P4/mbm). Крім того, було виявлено незначні сліди цементиту, а також сполук Fe_2B та Mo_2CB. Аналіз розподілу хімічних елементів по площі (рис. 3) показує, що огранені зерна (фаза білого кольору) містять одночасно високий вміст Mo та B при практично повній відсутності слідів Fe. Це разом із результатами ренгенівського фазового аналізу, та аналізу форми зерен дозволяє ідентифікувати вказану фазу як тетраборид молібдену MoB_4. Евтектика навколо зерен MoB_4 містить одночасно високий вміст Fe, Mo та B. Враховуючи характер фазової рівноваги у системі Fe–Mo–B–C та результати ренгенівського фазового аналізу, це евтектична суміш $FeMo_2B_2$ (τ) та фериту. Матриця сплаву представляє собою ферит зі збільшеним параметром гратки за рахунок розчинення Mo та C.



а *б*

Рис. 2. Результати аналізу структури та фазового складу покриття із електродами із реакційною сумішшю B_4C/Mo: *а* – мікроструктура поверхневого шару (×500); *б* – рентгенограма покриття



а *б*

в *г*

Рис. 3. Результати EDS аналізу покриття системи Fe-Mo-B-C: *а* – площа аналізу; *б* – розподіл Fe; *в* – розподіл Mo; г – розподіл B

Наявність фериту у вигляді окремої структурної складової (матриці) покриття передбачає наявність запасу пластичності, та, відповідно, сприяє підвищенню його ударної стійкості.

5. 3. Твердість та зносостійкість електродугових покриттів із порошкових дротів, заповнених реакційною сумішшю B_4C/Mo

Результати визначення зносостійкості отриманих покриттів показують, що їх стійкість за умов тертя по закріпленому абразиву є суттєво (у 2–2,5 рази) вищою порівняно із серійними високохромистими матеріалами для наплавлення (рис. 4).

Висока зносостійкість отриманих покриттів зумовлена у першу чергу вищою мікротвердістю боридів молібдену порівняно із боридними та карбідними фазами хрому, а також більш тонкою структурою евтектики та наявністю феритної матриці, яка міцно утримує карбідні зерна.

For reading only

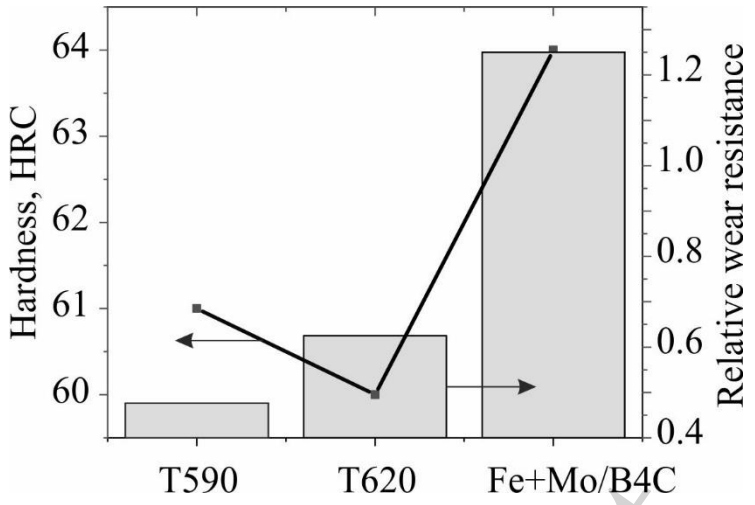


Рис. 4. Результати порівняльного аналізу зносостійкості електродних матеріалів із реакційною сумішшю Mo/B4C та серійних матеріалів для наплавлення

6. Обговорення результатів формування структури електродугових покриттів із порошкових електродів із реакційною сумішшю Mo/B4C

Узагальнення результатів термодинамічного аналізу (рис. 1), структури та фазового складу (рис. 2, 3) показують, що при нанесенні покриттів системи Fe–Mo/B_4C є три основні зони: реакційна, плавлення та затвердіння (рис. 5). У реакційній зоні під дією електричної дуги відбувається реакційний термічний синтез по типу проходження самопоширюючого високотемпературного синтезу, який завершується *in situ* утворенням MoB_4. Враховуючи низьку термодинамічну стабільність карбідів Mo, їх утворення за даних умов не відбувається, натомість виділяється вільний вуглець, який частково взаємодіє із киснем атмосфери утворюючи CO_2, що виконує функцію захисту дуги. У зоні розплавлення відбувається часткове розчинення Mo та B із MoB_4 у залізі. Це веде того, що склад розплаву набуває концентрації, яка відповідає доевтектичним сплавам (рис. 1). Це призводить до того, що у наступній зоні затвердіння проходить кристалізація фаз у наступній послідовності: високотемпературний ферит, аустеніт, евтектика (аустеніт + $FeMo_2B_2$). Після проходження процесу евтектоїдного розпаду аустеніту структура складається із трьох фаз фериту, $FeMo_2B_2$ та MoB_4.

Отримана у результаті запропонованого процесу наплавлення структура є сприятливою з позиції забезпечення абразивної зносостійкості, оскільки представляє собою включення надтвердої сполуки (MoB_4) у в'язкій матриці. Отримані матеріали можуть бути застосовані для заміни серійних електродних матеріалів системи Fe-Cr-C важких умов роботи, зокрема при зміцненні робочих поверхонь обладнання із видобутку та переробки вугілля, цегельної промисловості, землерийної техніки та ін.

Основним обмеженням застосування розроблених покриттів є неприпустимість повторного переплавлення нанесеного шару або його експлуатація за підви-

Not a reprint

щених температур. Такий вплив призведе до переходу структури у рівноважний стан із евтектичною будовою у результаті розчинення зерен MoB_4 у фериті. Крім того, при нанесенні порошків із реакційною сумішшю необхідно проводити спеціальну підготовки порошків, яка полягає у забезпеченні їх сипучості шляхом введення полімерних зв'язуючих.

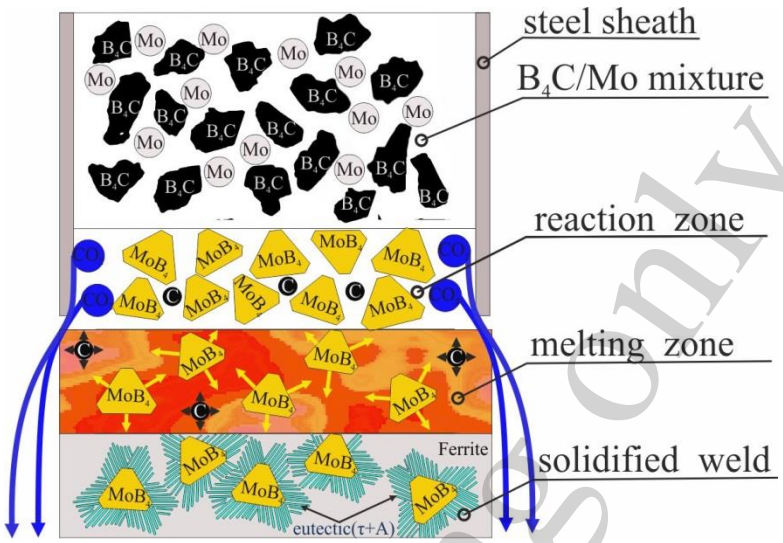


Рис. 5. Схема формування поверхневого шару при наплавленні порошковими електродними матеріалами із реакційною сумішшю Mo/B4C

У подальших дослідженнях необхідно дослідити вплив інших тугоплавких металів, які утворюють тверді боридні фази наприклад Ti, V, Zr у сумішах із Mo та B_4C. Основною складністю при подальшій розробці таких покриттів є повне усунення ферито-боридної евтектики шляхом раціонального підбору складу порошкових сумішей (вихідних реагентів).

7. Висновки

1. Відповідно до розрахованого політермічного січення сплавів системи Fe-Mo-B-C по лінії Fe–MoBC0,25 основною структурною складовою таких сплавів, яка забезпечує зносостійкість, є евтектика ферит + FeMo2B2. Розчинення боридів молібдену фериті за умов електродугового наплавлення веде до формування у поверхневому шарі доевтектичної будови сплавів.

2. При нанесенні покриттів системи Fe-Mo-B-C методом електродугового наплавлення порошковим електродними матеріалами, які містять реакційну суміш B4C/Mo, у поверхневому шарі формуються *in situ* включення метастабільної надтвердої фази MoB_4. Її морфологія представляє собою рівномірно розташовані огранені зерна, які співіснують із багатими залізом доевтектичними сплавами системи Fe-Mo-B-C.

For reading only

3. Твердість покриттів із порошкових дротів, що містять *in situ* утворений MoB_4, знаходиться на рівні 63 – 65 HRC. Їх зносостійкість за умов тертя по монолітному перевищує зносостійкість серійних сплавів систем Fe-Cr-C та Fe-Cr-B-C у 2 – 2,5 рази. Такі покриття рекомендуються для застосування для зміцнення деталей, що працюють за умов підвищеного абразивного зношування, зокрема в вугільній, цегельній та переробній промисловості,

Література

1. Tang, H., Gao, X., Zhang, J., Gao, B., Zhou, W., Yan, B. et. al. (2019). Boron-Rich Molybdenum Boride with Unusual Short-Range Vacancy Ordering, Anisotropic Hardness, and Superconductivity. Chemistry of Materials, 32 (1), 459–467. doi: https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04052
2. Liang, Y., Yuan, X., Fu, Z., Li, Y., Zhong, Z. (2012). An unusual variation of stability and hardness in molybdenum borides. Applied Physics Letters, 101 (18), 181908. doi: https://doi.org/10.1063/1.4764547
3. Mohrbacher, H. (2018). Property Optimization in As-Quenched Martensitic Steel by Molybdenum and Niobium Alloying. Metals, 8 (4), 234. doi: https://doi.org/10.3390/met8040234
4. Ou Yang, X., Yin, F., Hu, J., Zhao, M., Liu, Y. (2017). Experimental investigation and thermodynamic calculation of the B-Fe-Mo ternary system. Calphad, 59, 189–198. doi: https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.10.007
5. Lutsak, D. L., Prysyazhnyuk, P. M., Karpash, M. O., Pylypiv, V. M., Kotsyubynsky, V. O. (2016). Formation of structure and properties of composite coatings TiB_2-TiC-Steel obtained by overlapping of electric-arc surfacing and self-propagating High-Temperature Synthesis. Metallofizika i Noveishie Tekhnologii, 38 (9), 1265–1278. doi: https://doi.org/10.15407/mfint.38.09.1265
6. Wang, T., Gwalani, B., Shukla, S., Frank, M., Mishra, R. S. (2019). Development of in situ composites via reactive friction stir processing of Ti–B4C system. Composites Part B: Engineering, 172, 54–60. doi: https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.067
7. Han, T., Xiao, M., Zhang, Y., Shen, Y. (2019). Laser cladding composite coatings by Ni–Cr–Ti–B4C with different process parameters. Materials and Manufacturing Processes, 34 (8), 898–906. doi: https://doi.org/10.1080/10426914.2019.1605172
8. Tijo, D., Masanta, M. (2019). Effect of Ti/B4C ratio on the microstructure and mechanical characteristics of TIG cladded TiC-TiB2 coating on Ti-6Al-4V alloy. Journal of Materials Processing Technology, 266, 184–197. doi: https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.11.005
9. Yi, M., Zhang, X., Liu, G., Wang, B., Shao, H., Qiao, G. (2018). Comparative investigation on microstructures and mechanical properties of (TiB + TiC)/Ti-6Al-4V composites from Ti-B4C-C and Ti-TiB2-TiC systems. Materials Characterization, 140, 281–289. doi: https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.04.010

Non-reprint

10. Zhang, M., Huo, Y., Huang, M., Fang, Y., Zou, B. (2015). In situ synthesis and formation mechanism of ZrC and ZrB2 by combustion synthesis from the Co-Zr-B4C system. Journal of Asian Ceramic Societies, 3 (3), 271–278. doi: https://doi.org/10.1016/j.jascer.2015.05.005

11. Zhang, M., Huo, Y., Huang, M., Fang, Y., Wang, G. (2015). The effect of B4C particle size on the reaction process and product in the Cu–Zr–B4C system. Journal of Asian Ceramic Societies, 3 (1), 38–43. doi: https://doi.org/10.1016/j.jascer.2014.10.006

12. Kaidash, O. N., Turkevich, V. Z., Ivzhenko, V. V., Itsenko, P. P., Tkach, V. N. (2018). The Influence of in situ Formed TiB2–VB2 Borides on the Structure and Properties of Hot-Pressed B4C–(TiH2–VC) Ceramic System. Journal of Superhard Materials, 40 (6), 365–373. doi: https://doi.org/10.3103/s1063457618060011

13. Qu, K. L., Wang, X. H., Wang, Z. K. (2016). Characterization of VC–VB particles reinforced Fe-based composite coatings produced by laser cladding. Surface Review and Letters, 23 (04), 1650019. doi: https://doi.org/10.1142/s0218625x16500190

14. Zhang, M., Luo, S. X., Liu, S. S., Wang, X. H. (2018). Effect of Molybdenum on the Wear Properties of (Ti,Mo)C-TiB2-Mo2B Particles Reinforced Fe-Based Laser Cladding Composite Coatings. Journal of Tribology, 140 (5). doi: https://doi.org/10.1115/1.4039411

15. Wang, Y., Zhang, H., Jiao, S., Chou, K., Zhang, G. (2020). A facile pathway to prepare molybdenum boride powder from molybdenum and boron carbide. Journal of the American Ceramic Society, 103 (4), 2399–2406. doi: https://doi.org/10.1111/jace.16984

16. Shlapak, L. S., Shihab, T., Prysyazhnyuk, P. M., Yaremiy, I. P. (2016). Structure Formation of the Chromium Carbide-Based Cermet with Copper–Nickel–Manganese Binder. Metallofizika i Noveishie Tekhnologii, 38 (7), 969–980. doi: https://doi.org/10.15407/mfint.38.07.0969

17. Sundman, B., Kattner, U. R., Palumbo, M., Fries, S. G. (2015). OpenCalphad - a free thermodynamic software. Integrating Materials and Manufacturing Innovation, 4 (1), 1–15. doi: https://doi.org/10.1186/s40192-014-0029-1

18. Hillert, M., Qiu, C. (1992). A reassessment of the Fe-Cr-Mo-C system. Journal of Phase Equilibria, 13 (5), 512–521. doi: https://doi.org/10.1007/bf02665764

19. Miettinen, J., Visuri, V. V., Farbitius, T., Vassilev, G. (2020). Thermodynamic Description of Ternary Fe-B-X Systems. Part 7: Fe-B-C. Archives of Metallurgy and Materials, 65 (2), 923–933. doi: http://doi.org/10.24425/amm.2020.132840

20. Shihab, T., Prysyazhnyuk, P., Semyanyk, I., Anrusyshyn, R., Ivanov, O., Troshchuk, L. (2020). Thermodynamic Approach to the Development and Selection of Hardfacing Materials in Energy Industry. Management Systems in Production Engineering, 28 (2), 84–89. doi: https://doi.org/10.2478/mspe-2020-0013

For reading only