

2011 – № 1. – С. 7-11.

2. Митчелл А. Об изготовлении крупных поковок из сплавов, чувствительных к сегрегации // Современная электрометаллургия. – 2005. – №2. – С. 3-8.

3. Gamanyuk S.B., Rutsikii D.V., Zyuban N.A., Kirilichev M.V., Nikitin M.S., Gurulev D.N. Application of physical simulation to evaluate the impact of teeming method and rate on axial zone formation of large ingots. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022;65(11):814-823. Russ.) <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-11-814-823>

4. Макуров С.Л., Силкін Д.В. Дослідження впливу низькочастотної гідроімпульсної обробки в процесі затвердіння сталі на макроструктуру та неоднорідність великого сталюого злитку // Вісник приазовського державного технічного університету, 2013. – Серія: Технічні науки. – Вип.26. – С.40-45.

Шапошнікова Є.С., Наконечний С.О., Мініцький А.В., Юркова О.І.

(КПІ ім. Ігоря Сікорського, м. Київ)

ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ СПЛАВИ НА ЗАМІНУ КОБАЛЬТОВОЇ ЗВ'ЯЗКИ В СПЛАВАХ НА ОСНОВІ КАРБІДУ ВОЛЬФРАМУ

E-mail: liza.shaposhnikova0312@gmail.com

Цементовані карбіди, також відомі як тверді метали, стали одним з найважливіших інженерних матеріалів з моменту їх винаходу на початку 1920-х років. Цементовані карбіди WC-Co застосовуються в багатьох сферах завдяки унікальному поєднанню твердості, в'язкості руйнування та стійкості до стирання. У своїй найпростішій формі ці матеріали складаються із зерен карбіду вольфраму в пластичному металевому зв'язуючому, як правило, кобальті. Вольфрамо-карбід-кобальтові матеріали мають високу твердість (майже до 20 ГПа [1]), густину ($\approx 15 \text{ г/см}^3$ [1, 2] при 10 мас. % Co), в'язкість руйнування ($>10 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ при 10 мас. % Co залежно від середнього розміру зерен вольфраму [3]) і міцність (межа міцності при поперечному розриві (TRS) понад 3000 МПа при 10 мас. % Co [1]).

Це унікальне поєднання різних властивостей робить цементовані карбіди найвідомішими матеріалами для багатьох застосувань. На жаль, використання кобальту ($T_{\text{melt}} = 1495 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [2]) як зв'язуючого в цементованих карбідах є не вигідним при високих температурах, в сильних корозійних середовищах та в інших суворих умовах через його низьку корозійну стійкість та стійкість до високих температур [4]. Крім того, кобальтове зв'язуюче в цементованих карбідах на основі WC має канцерогенний вплив на здоров'я людини в разі постійного та довготривалого контакту з ним в місцях виробництва сплавів [5]. Через ці побоювання щодо здоров'я, а також з метою адаптації або покращення механічних властивостей цементованих карбідів на основі WC, було зроблено численні спроби знайти альтернативні зв'язуючі [6, 7]. Тому метою даної роботи є дослідження переваг заміни кобальтової зв'язки на високоентропійну зв'язку складу $FeCrNiWMo$.

Для дослідження обрано високоентропійний сплав еквіатомного складу, а саме, Ni–Fe–Cr–W–Mo. Додавання W та Mo в ВЕС зазвичай збільшує міцність сплавів та питому вагу. Крім того, дані елементи мають високу схильність до утворення дрібних осадів, тобто додавання W та Mo в сплав може сприяти утворенню досить дрібної структури в твердому сплаві, а також, за рахунок високих температур плавлення цих елементів та уповільненої дифузії самого ВЕС, сповільнювати ріст зерен WC, що має значний вплив на механічні характеристики твердого сплаву. Mo та Cr значною мірою впливають на підвищення корозійної стійкості сплаву. Ni стабілізує ГЦК фазу, Cr в поєднанні з Fe також збільшує твердість зі збільшенням вмісту компонентів. Рівномірний розподіл Ni, який при спіканні переходить в розплавлений стан дозволяє загальмувати процес коалесценції та коагуляції зерен карбіду вольфраму і забезпечить швидкісне ущільнення до безпористого стану.

Вміст кожного елемента в сплаві складає 20 ат. %. Вміст кожного елемента в мас. % наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад досліджуваного Ni–Fe–Cr–W–Mo сплаву, мас. %

Ni	Fe	Cr	W	Mo
13,5	12,51	11,65	41,19	21,50

Для отримання ВЕС його складові обирали з врахуванням закономірностей утворення в багатокомпонентних сплавах стабільних твердих розчинів, що базуються на наступному:

- 1) різниця атомних радіусів компонентів $\delta < 8,5\%$;
- 2) ентропія змішування, $\Delta S_{\text{mix}} > 11 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$;
- 3) ентальпія змішування, ΔH_{mix} , що характеризує сумісність складових сплаву, нормативні значення якої коливаються в проміжку від -22 до 7 кДж/моль ;
- 4) концентрація валентних електронів $6,87 < \text{КВЕ} < 8$, яку можна використовувати для прогнозування утворення твердих розчинів.

В табл. 2 зведено розраховані перелічені вище значення: ентропія ΔS_{mix} , ентальпія ΔH_{mix} , різниця атомних радіусів δ та концентрація валентних електронів (КВЕ) для сплаву NiFeCrWMo.

Таблиця 2 – Ентропія ΔS_{mix} , ентальпія змішування ΔH_{mix} , різниця атомних радіусів δ та концентрація валентних електронів (КВЕ) для NiFeCrWMo сплаву

Ентропія змішування ΔS_{mix} , $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	Ентальпія змішування ΔH_{mix} , кДж/моль	Різниця атомних радіусів δ , %	КВЕ	Прогнозований фазовий склад
41,57	-3,3544	5,2231	7,2	ОЦК+ГЦК

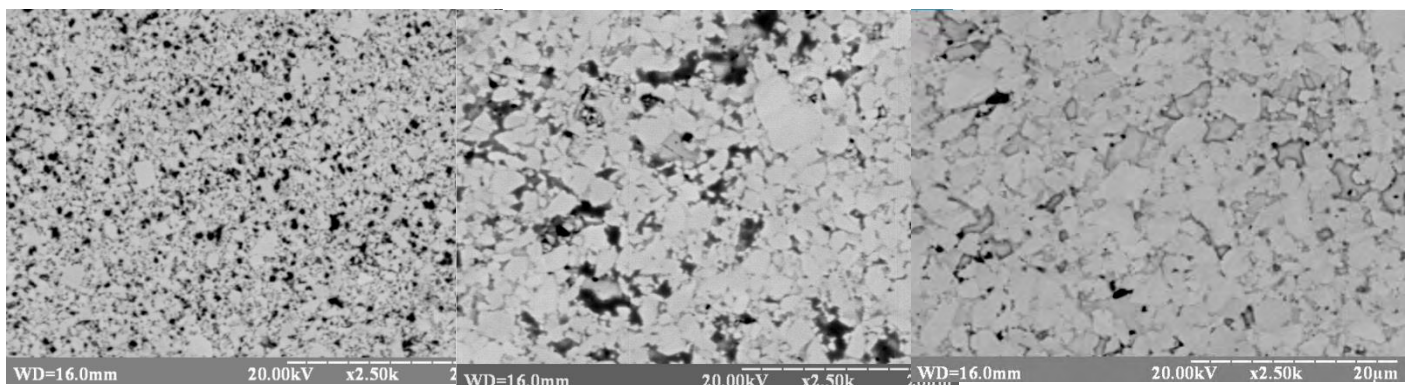
Для сплаву значення ентропії змішування більше $11 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, що є головною передумовою для утворення стійких твердих розчинів. Значення ентальпії змішування становить $-3,3544 \text{ кДж/моль}$ та знаходиться в межах від -22 до 7 кДж/моль , а різниця атомних радіусів $5,2231\%$, що менше $8,5\%$, що також обґрунтовує отримання твердих розчинів. Значення концентрації валентних

електронів становить 7,3, а отже знаходиться в діапазоні від 6,87 до 8, що вказує на формування двофазного сплаву, який містить тверді розчини з ОЦК та ГЦК гратками.

Сплав, отриманий механічним легуванням суміші порошків Fe, Ni, Cr, W та Mo в планетарному млині в бензині протягом 10 год (середній розмір частинок близько 15 мкм з розкидом від 4 до 50 мкм), та комерційний порошок WC (GrandLada, ТУ 48–19–540–92, середній розмір частинок близько 6 мкм). Масовий вміст високоентропійного FeCrNiWMo сплаву складає 10 мас. %.

Для порівняння було взято стандартний порошок ВК8, який був подрібнений протягом 120 годин в шаровому млині до стану розмілу частинок приблизно 1–2 мкм. Обидва зразки були спечені за допомогою електронно-променевого спікання на установці «ЭЛА–6», укомплектованою вакуумним устаткуванням фірми Pfeiffer Vacuum GmbH (Німеччина). Спікання електронним променем проводили за різними режимами залежно від сили струму (4–6 мА).

На представлених на рис. 1 знімках світло-сірим кольором відображена матриця WC, а темно-сірим – високоентропійна зв'язка складу (FeCrNiWMo/Co). У всіх зразках кінцевий розмір зерен WC майже не відрізняється від вихідного.



а

б

в

Рис. 2. СЕМ зображення ВК8 (а) та WC-FeCrNiWMo (б, в), спечених електронно-променевим високошвидкісним методом з параметрами 6 мА, 4 хв, ~1350 °С (а) та 6 мА/8 мА, 4 хв, ~1350 °С/~1450 °С (б, в) відповідно

Так, на всіх зображеннях спостерігається двофазний контраст із світліших частинок WC та сірих частинок зв'язки (FeCrNiWMo/Co). Найбільш однорідний розподіл спостерігаємо для WC–FeCrNiWMo сплаву, отриманого при температурі 1450 °C (4 хв), та твердого сплаву BK8, отриманого при температурі 1350 °C. Другий зразок містять великі пори, що говорить про те, що при використанні високоентропійної зв'язки в твердих сплавах на основі карбиду вольфраму для отримання кращих механічних властивостей необхідним є збільшення температурного режиму спікання. Також слід врахувати, що певна неоднорідність, представлена на структурах, може бути викликана шліфуванням на абразивних кругах.

Таким чином, дане дослідження показує, що заміна кобальтового зв'язуючого на ВЕС може призвести до покращення зерен WC. Заміщення Co на ВЕС також впливає на фазові перетворення у в'язуючому (між ОЦК та ГЦК фазами). Ці фазові перетворення можуть бути успішно використані для цілеспрямованої модифікації властивостей карбідів, цементованих WC-ВЕС. Зокрема, велику роль в спіканні подібних сплавів відіграє явище змочування границь зерен (ГЗ), що дозволяє рівномірно розташовувати фази ВЕС вздовж ГЗ у вигляді суцільних шарів або регулярних ланцюжків лінзоподібних осадів. Зміна форми зерен WC також може впливати на механічні властивості цементованих карбідів. Найбільш можливою причиною такої поведінки є зміна умов для ковзання дислокацій, а також для розвитку і росту тріщин на останніх стадіях деформації. Тому заміна кобальтового зв'язуючого на ВЕС є дуже перспективною для подальшого розвитку цементованих карбідів [8].

Робота виконана за часткової фінансової підтримки Міністерства освіти та науки України (проект № 2404-ф, Номер державної реєстрації - № 0121U109789)

Література:

1. Cardarelli, F. Materials Handbook: A Concise Desktop Reference; Springer Science & Business Media: Berlin/Heidelberg, Germany, 2008.

2. Haynes, W.M. CRC Handbook of Chemistry and Physics; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2014.

3. Swab, J.J.; Wright, J.C. Application of ASTM C1421 to WC-Co fracture toughness measurement. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2016, 58, 8–13.

<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.03.007>.

4. Kwak, B.W.; Song, J.H.; Kim, B.S.; Shon, I.J. Mechanical properties and rapid sintering of nanostructured WC and WC-TiAl₃ hard materials by the pulsed current activated heating. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2016, 54, 244–250.

<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.08.003>.

5. Huang, B.; Chen, L.D.; Bai, S.Q. Bulk ultrafine binderless WC prepared by spark plasma sintering. Scripta Mater. 2006, 54, 441–445.

<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.10.014>.

6. Norgren, S.; Holmstrom, E.; Linder, D. Cemented Carbide with Alternative Binder. Patent US 11 213 892 B2, 4 January 2022.

7. Wittmann, B.; Schubert, W.D.; Lux, B. WC grain growth and grain growth inhibition in nickel and iron binder hardmetals. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2002, 20, 51–60. [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(01\)00070-1](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(01)00070-1)

8. Nakonechnyi S., Yurkova A., Minitsky A. WC-based Cemented Carbides with Nanostructured NiFeCrWMo High-Entropy Alloy Binder. Conference: 2022 IEEE 12th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP). 2022. <http://dx.doi.org/10.1109/NAP55339.2022.9934594>

Шевчук В.М., Підгайчук С.Я., Блінніков Г.П.
(НАДПСУ, м. Хмельницький)

**ЗМЕНШЕННЯ ЗАБРУДНЕННЯ ДОВКІЛЛЯ АВТОТРАНСПОРТОМ ЗА
РАХУНОК РАЦІОНАЛЬНОЇ ЕКСПЛУАТАЦІЇ**

E-mail: vikashevchuk71@gmail.com

У зв'язку із збільшенням негативного впливу на довкілля всіх видів людської діяльності, в тому числі викидів автомобільного транспорту, актуальною є потреба в аналізі спостережень і досліджень викидів шкідливих