НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
Навчально-науковий інститут
матеріалознавства та зварювання імені Є. О. Патона
Кафедра високотемпературних матеріалів та порошкової металургії

До захисту допущено:

Завідувач кафедри

_____ Юрій БОГОМОЛ

«___»_____2023 р.

Дипломна робота

«Нанотехнології та комп'ютерний дизайн матеріалів»
спеціальності 132 «Матеріалознавство»
на тему: «Вплив часу подрібнення порошкової суміші WC– 10FeCrNiWMo на щільність, структуру та механічні властивості спечених композитів»

Виконав:
студент IV курсу, групи ФН-91
Дмитришин Данило Ростиславович _____

Керівник:
Професор каф. ВТМтаПМ, д.т.н професор
Юркова Олександра Іванівна _____

Консультант з економічно-організаційного розділу:
Доцент, к. е. н., доцент
Нараєвський Сергій Вікторович _____

Консультант з охорони праці:
Завідувач кафедри, д.т.н., професор
Левченко Олег Григорович _____

Нормоконтроль:
Доцент, к. т. н., доцент,
Бірюкович Л. О. _____

Рецензент:
д.т.н., професор
Макогон Юрій Миколайович _____

Засвідчую, що у цій дипломній роботі немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.
Студент _____

Київ – 2023 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Навчально-науковий інститут
матеріалознавства та зварювання імені Є. О. Патона
Кафедра високотемпературних матеріалів та
порошкової металургії

Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)

Спеціальність – 132 «Матеріалознавство»

Освітньо-професійна програма «Нанотехнології та комп'ютерний дизайн матеріалів»

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри
_____ Юрій БОГОМОЛ
«___»_____2023 р.

ЗАВДАННЯ

на дипломну роботу студенту

Дмитришин Данило Ростиславович

1. Тема роботи «Вплив часу подрібнення порошкової суміші WC– 10FeCrNiWMo на щільність, структуру та механічні властивості спечених композитів», керівник роботи професор каф. ВТМтаПМ, д.т.н., професор Юркова О. І., затверджені наказом по університету від «1» червня 2023 р. № 2122-с

2. Термін подання студентом роботи 18.06.2023

3. Вихідні дані до роботи: Тверді сплави, які вже давно стали невід'ємною частиною промисловості, продовжують займати ключові позиції в багатьох галузях промисловості. Це свідчить про їх незамінність та важливість у сучасному світі. Вони використовуються в різних сферах, від виробництва до військової промисловості, завдяки своїм унікальним механічним властивостям, таким як висока твердість, міцність та зносостійкість при високих температурах або при високій інтенсивності роботи. Наприклад, в області виробництва, тверді сплави

використовуються для виготовлення різального та гірничого інструменту. Це може включати все, від простих ручних інструментів до складних машин та обладнання, які використовуються в гірничодобувній промисловості. Ці інструменти повинні бути здатні витримувати високі навантаження та високі температури, в той час як тверді сплави часто є ідеальним матеріалом для цього. В інших галузях промисловості тверді сплави використовуються для виготовлення різноманітних компонентів, включаючи ракетні сопла, бронежилети високого рівня захисту, бронепластини для військової техніки та окремі критичні деталі. Ці матеріали вимагають високої міцності, зносостійкості та термостійкості, які можуть надати тверді сплави. Тому оптимізація процесу виготовлення виробів, навіть за допомогою традиційних технологій, є актуальною проблемою. Це може включати вдосконалення процесів виробництва, властивостей матеріалу або впровадження нових технологій. Отже, саме тому в цій роботі досліджується можливість покращити властивості твердих сплавів, що допоможе розвинути сферу використання твердих сплавів.

4. Зміст роботи: Інформаційно-патентний пошук, та написання літературного огляду. Обґрунтування та вибір хімічного складу порошку високоентропійного сплаву, з метою покращення механічних властивостей. Отримання ВЕС Fe-Cr-Ni-W-Mo методом механічного легування. Змішування порошків WC та FeCrNiWMo, в барабанному млині, протягом різного часу, з метою дослідження впливу на механічні характеристики. Дослідження фазового складу, мікроструктури та мікротвердості після спікання. Проведення обговорень по отриманим результатам. В економічному розділі: 1) розрахунок витрат на проведення науково-дослідної роботи; 2) розрахунок економічної ефективності науково-дослідної роботи. Розділ охорона праці: 1) встановлення правових та організаційних основ охорони праці на підприємствах; 2) аналіз параметрів запиленості повітря, електробезпеки, пожежної безпеки на підприємстві. Формулювання та написання висновків на основі результатів дослідження.

5. Перелік ілюстративного матеріалу (із зазначенням плакатів, презентацій тощо): тема науково дослідницької роботи (слайд); актуальність теми роботи (слайд); мета дослідження; тверді сплави на основі WC, та використання ВЕС як зв’язки (слайд); методологія отримання твердого сплаву (слайд); спектри рентгенівської дифракції (слайд); мікроструктура твердого сплаву (слайд); механічні властивості (слайд); висновки.

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Організаційно-економічний	Доцент, к. е. н., доцент Нараєвський С.В.		
Охорона праці	Завідувач кафедри, д.т.н., професор Левченко О. Г.		

7. Дата видачі завдання _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1	Патентно-інформаційні дослідження за темою. Написання літературного огляду	17.04	виконано
2	Вибір та обгрунтування хімічного складу ВЕС зв'язки з метою отримання твердих сплавів з підвищеними механічними характеристиками	21.04	виконано
3	Підготовка вихідних порошків та їх сумішей: розрахунок наважок; визначення вихідних параметрів порошків (морфологія та розмір частинок)	24.04	виконано
4	Отримання вихідних порошкових сумішей за різного часу (1–4 год.) подрібнення в планетарному млині та дослідження їх фазового та хімічного складу, структури, розмірів частинок	28.04	виконано
5	Отримання зразків твердих сплавів з сумішей порошків з різним часом подрібнення	01.05	виконано
6	Дослідження щільності,-фазового та хімічного складу, мікроструктури та механічних властивостей спечених зразків твердих сплавів	08.05	виконано
7	Обробка отриманих експериментальних даних	12.05	виконано
8	Аналіз та узагальнення результатів досліджень	15.05	виконано
9	Розділ охорони праці та економічний розділ	19.05	виконано
10	Оформлення дипломної роботи	26.05	виконано

Студент Данило ДМИТРИШИН

Керівник Олександра ЮРКОВА

РЕФЕРАТ

Дипломна робота вміщує: 97 с., 47 рис., 19 табл., 57 джерела.

ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ СПЛАВИ, ЗМІШУВАННЯ, МЕХАНІЧНЕ ЛЕГУВАННЯ, МІКРОТВЕРДІСТЬ, ПОРОШКИ, ПОДРІБНЕННЯ, СПІКАННЯ, СТРУКТУРА, ТВЕРДІ СПЛАВИ, ФАЗОВИЙ СКЛАД.

Мета роботи: дослідження впливу часу змішування порошків WC та FeCrNiWMo на структуру та механічні властивості спечених металокерамічних композитів.

Методи дослідження та апаратура: отримання FeCrNiWMo високоентропійного сплаву, подрібнення суміші порошків WC – 10 мас. % FeCrNiWMo ВЕС проводили в планетарному млині. Спікання композиційних сумішей WC – 10 FeCrNiWMo ВЕС після різного часу подрібнення (1 год.; 2 год.; 3 год. і 4 год.) проводили в вакуумній печі за температури 1550 °С протягом 1 години. За допомогою скануючого електронного мікроскопу РЕММА-106И та рентгенівського дифрактометра Ultima IV, Rigaku досліджено структурні та фазові перетворення в порошкової суміші та в спечених зразках залежно від часу подрібнення, Щільність спечених зразків визначали методом гідростатичного зважування. Мікротвердість визначали за методом Віккерса на приладі MHV-1000, модуль пружності Е визначали методом безперервного вдавлювання індентора Берковича на приладі Мікрон-гама.

Отримані результати: встановлено, що зі збільшенням часу змішування порошку WC із порошком FeCrNiWMo ВЕС у планетарному млині зменшується розмір частинок вихідної суміші від 4,47 мкм до 2,3 мкм, що зумовлює підвищення показників мікротвердості HV до 21,7 ГПа, критерію в’язкості руйнування $К_{1С}$, до 9,2 ГПа і модулю пружності Е до 513 ГПа.

.

ABSTRACT

The work includes: 97 p., 47 fig., 19 tab., 57 sources.

HIGH-ENTROPY ALLOYS, MIXING, MECHANICAL ALLOYING, MICROHARDNESS, POWDERS, MILLING, SINTERING, STRUCTURE, HARD ALLOYS, PHASE COMPOSITION.

The purpose of the work: To investigate the influence of the mixing time of WC and FeCrNiWMo powders on the structure and mechanical properties of sintered metal-ceramic composites.

Research methods and equipment: obtaining high-entropy alloy FeCrNiWMo, and milling powder mixture of WC - 10 wt. % FeCrNiWMo HEA was ground in a planetary mill. The sintering of composite mixtures of WC - 10 FeCrNiWMo HEA after different grinding times (1 hr.; 2 hrs.; 3 hrs. and 4 hrs.) was carried out in a vacuum furnace at a temperature of 1550 °C for 1 hour. Structural and phase transformations in the powder mixture and in the sintered samples depending on the grinding time were investigated using a scanning electron microscope REMMA-106I and an X-ray diffractometer Ultima IV, Rigaku. The density of the sintered samples was determined by the method of hydrostatic weighing. Microhardness was determined by the Vickers method on the MHV-1000 device, and the modulus of elasticity E was determined by the method of continuous indentation of the Berkovich indenter on the Micron-gamma device.

The obtained results: it has been established that as the mixing time of WC powder with FeCrNiWMo BES powder in a planetary mill increases, the particle size of the initial mixture decreases from 4.47 microns to 2.3 microns. This leads to an increase in the HV microhardness indicators to 21.7 GPa, the K_{1C} fracture toughness criterion to 9.2 GPa, and the E modulus of elasticity to 513 GPa.

ЗМІСТ

ВСТУП 9
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД 10
1.1 Загальна характеристика твердих сплавів на основі карбіду вольфраму 10
1.2 Властивості карбіду вольфраму 11
1.3 Методи/технології отримання твердих сплавів на основі карбіду вольфраму 12
1.4 Властивості твердих сплавів на основі карбіду вольфраму 15
1.4.1 Фактори що впливають на властивості твердих сплавів 15
1.4.2 Методи покращення властивостей твердих сплавів 17
1.5 Зв'язки для твердих сплавів на основі WC 20
1.6 Високоентропійні сплави – альтернативна зв’язка на заміну Co для твердих сплавів на основі WC 22
1.6.1 Загальна характеристика високоентропійних сплавів 22
1.6.2 Методи отримання високоентропійних сплавів 22
1.6.3 Вплив окремих елементів на структуру та властивості високоентропійних сплавів 23
1.6.4 Композити із застосуванням ВЕС 25
1.6.5 Застосування ВЕС в якості зв'язки на заміну Co в твердих сплавах 26
1.7 Висновки та постановка завдань дослідження 27
2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ 29
2.1 Отримання вихідних порошкових сумішей та їх консолідація 29
2.2 Дослідження структури та фазового складу 32
2.3 Визначення твердості та в’язкості руйнування 43
2.4 Визначення модуля Юнга методом безперервного вдавлювання 45
3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ 49
3.1 Вплив часу подрібнення на структуру порошкових сумішей та твердих сплавів з ВЕС зв’язкою 49
3.2 Вплив часу подрібнення порошкових сумішей на механічні властивості твердих сплавів з ВЕС зв’язкою 60
4 ОХОРОНА ПРАЦІ 64
4.1 Характеристика об'єкту (комплексу) та умови його експлуатації 64
4.2 Оцінка ключових небезпечних та шкідливих виробничих факторів і розроблення заходів поліпшення (нормалізації) умов праці 68
4.2.1 Фізичні джерела небезпечних і шкідливих виробничих факторів 68

4.2.2 Запиленість повітря 69
4.2.3 Небезпека ураження людини електричним струмом 71
4.2.4 Пожежна безпека 72
5 ОРГАНІЗАЦІЙНО-ЕКОНОМІЧНИЙ РОЗДІЛ 75
5.1. Науково-технічна актуальність НДР 75
5.2 Розрахунок витрат на проведення НДР 76
5.2.1 Витрати на оплату праці 76
5.2.2 Єдиний соціальний внесок 78
5.2.3 Матеріали, необхідні для проведення досліджень 79
5.2.4 Енергоносії для проведення досліджень 80
5.2.5 Витрати на спеціальне обладнання 80
5.2.6 Вартість послуг сторонніх організацій 80
5.2.7 Витрати на службові відрядження 81
5.2.8 Інші прямі невраховані витрати 81
5.2.9 Накладні витрати 81
5.2.10 Розроблення планової калькуляції кошторисної вартості теми 82
5.3 Науково-технічна ефективність НДР 83
ВИСНОВКИ 87
CONCLUTIONS 88
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ 89

ВСТУП

Тверді сплави, які вже давно стали невід'ємною частиною промисловості, продовжують займати ключові позиції в багатьох галузях промисловості. Це свідчить про їх незамінність та важливість у сучасному світі. Вони використовуються в різних сферах, від виробництва до військової промисловості, завдяки своїм унікальним механічним властивостям, таким як висока твердість, міцність та зносостійкість при високих температурах або при високій інтенсивності роботи.

Наприклад, в області виробництва, тверді сплави використовуються для виготовлення різального та гірничого інструменту. Це може включати все, від простих ручних інструментів до складних машин та обладнання, які використовуються в гірничодобувній промисловості. Ці інструменти повинні бути здатні витримувати високі навантаження та високі температури, в той час як тверді сплави часто є ідеальним матеріалом для цього. В інших галузях промисловості тверді сплави використовуються для виготовлення різноманітних компонентів, включаючи ракетні сопла, бронежилети високого рівня захисту, бронепластини для військової техніки та окремі критичні деталі. Ці матеріали вимагають високої міцності, зносостійкості та термостійкості, які можуть надати тверді сплави.

Тому оптимізація процесу виготовлення виробів, навіть за допомогою традиційних технологій, є актуальною проблемою. Це може включати вдосконалення процесів виробництва, властивостей матеріалу або впровадження нових технологій. Отже, саме тому в цій роботі досліджується можливість покращити властивості твердих сплавів, що допоможе розвинути сферу використання твердих сплавів.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Загальна характеристика твердих сплавів на основі карбіду вольфраму

Інструментальні матеріали на основі твердих сплавів є популярними в промисловості. Вони виготовляються методами порошкової металургії і містять карбіди тугоплавких металів, таких як TiC, WC, TaC, а також пластичний зв'язувальний матеріал (метал або сплав), при цьому ~~з~~ вміст~~ом~~ тугоплавкої фази становить більше п’ятдесяти 50 % об’єму. Сучасні тверді сплави отримують за допомогою спікання за наявності рідкої фази, при температурі 1100-1300 °C. Вихідними матеріалами для виробництва твердих сплавів виступають карбіди тугоплавких металів в поєднанні з металами групи заліза (Fe, Co, Ni), які використовують, в тому числі, завдяки їх гарним механічним властивостям.

Тверді сплави традиційно включають три класи [1]:

– WC-Co однокарбідні тверді сплави, які відносяться до сплавів групи ВК;

– WC-TiC-Co двокарбідні тверді сплави, які відносяться до сплавів групи ТК;

– WC-TiC-TaC-Co трикарбідні тверді сплави, які відносяться до сплавів групи ТТК.

Тверді сплави дуже популярні в автоматизованому обладнанні, яке працює за високої температури в зоні різання. Часто такі сплави застосовуються при дифузійному та окисному зношуванні. Під час різання взаємодія між інструментом та деталлю залежить не тільки від їхніх механічних та фізико-хімічних властивостей, але й від оточення. Газова атмосфера впливає на силу тертя, швидкість зносу та шорсткість поверхні обох елементів. Крім того, вона може спричиняти механічне та хімічне зношування через дифузійні процеси та хімічні реакції, котрі активуються деформацією та виділенням тепла. [2].

В переважній більшості у якості основи для твердих сплавів використовується саме карбід вольфраму (WC). Проте в силу високої енергоємності при виробництві карбіду вольфраму, вартість такого матеріалу значно збільшується, і є відчутно вищою, у порівняні з альтернативами [1].

1.2 Властивості карбіду вольфраму

Карбід вольфраму (WC) є неорганічною сполукою, що складається з атомів вольфраму та вуглецю в рівних атомних частках. Вперше, він був синтезований у 1890-х роках, хіміком Анрі Муассаном [3].

В загальному можна виділити наступні характерні властивості карбід вольфраму (табл. 1.1) [4]:

- висока температура плавлення;
- стійкість до окислення;
- хімічна стабільність;
- порівняно висока твердість (але для тугоплавких сполук порівняно невисока твердість);
- вища, порівняно з іншими тугоплавкими сполуками, мікропластичність;
- відносно низький коефіцієнт тертя;
- висока електропровідність.

На відміну від багатьох інших керамічних матеріалів, карбід вольфраму є чудовим тепло- та електропровідником, в той час, коли, переважна більшість кераміки є ізоляторами. Таким чином, WC має відмінні фізико-механічні характеристики у порівнянні з більшістю відомими матеріалами, металами та сплавами, що зумовлюють його широке використання в промисловості. Це робить карбід вольфраму незамінним матеріалом для виробництва різноманітних інструментів та деталей, що вимагають високої стійкості до зносу та корозії. Крім того, його висока теплопровідність робить його ідеальним для застосування в умовах високих температур [3].

Таблиця 1.1 – Загальні механічні характеристики карбід вольфраму [5]

Механічні властивості	Значення
Щільність	15,63 г/см^3
Температура плавлення	2870 °С
Твердість за Віккерсом	17,8 ГПа
Міцність поперечного розриву	2150 МПа
Модуль Юнга	720 ГПа
Характеристика пластичності δ_H (отримана методом індентування)	0,82
Питома теплоємність	39,8 Дж/Моль · К
Коефіцієнт Пуассона	0,24
Теплопровідність	110 Вт/(м · К)

1.3 Методи/технології отримання твердих сплавів на основі карбіду вольфраму

Загальна схема технології отримання твердого сплаву на основі карбіду вольфраму з традиційною кобальтовою зв’язкою (сплави ВК), як найбільш поширеного представника твердих сплавів, подано на рисунку 1.1 [6].

Змішування вихідних порошків карбід вольфраму і кобальту здійснюється в барабанних млинах, після чого отриману суміш змішують з пластифікатором, наприклад, розчином каучуку в бензині або поліетиленгліколем, з метою надання більшої міцності пористим заготовкам, отриманим в процесі пресування (формування). Крім цього, отриману пластифіковану суміш попередньо гранулюють перед пресуванням для забезпечення рівномірного розподілу компонентів та текучості порошку. Спресований виріб також може піддаватись висушуванню та попередньому спіканню з метою видалення залишків пластифікуючої речовини перед спіканням.

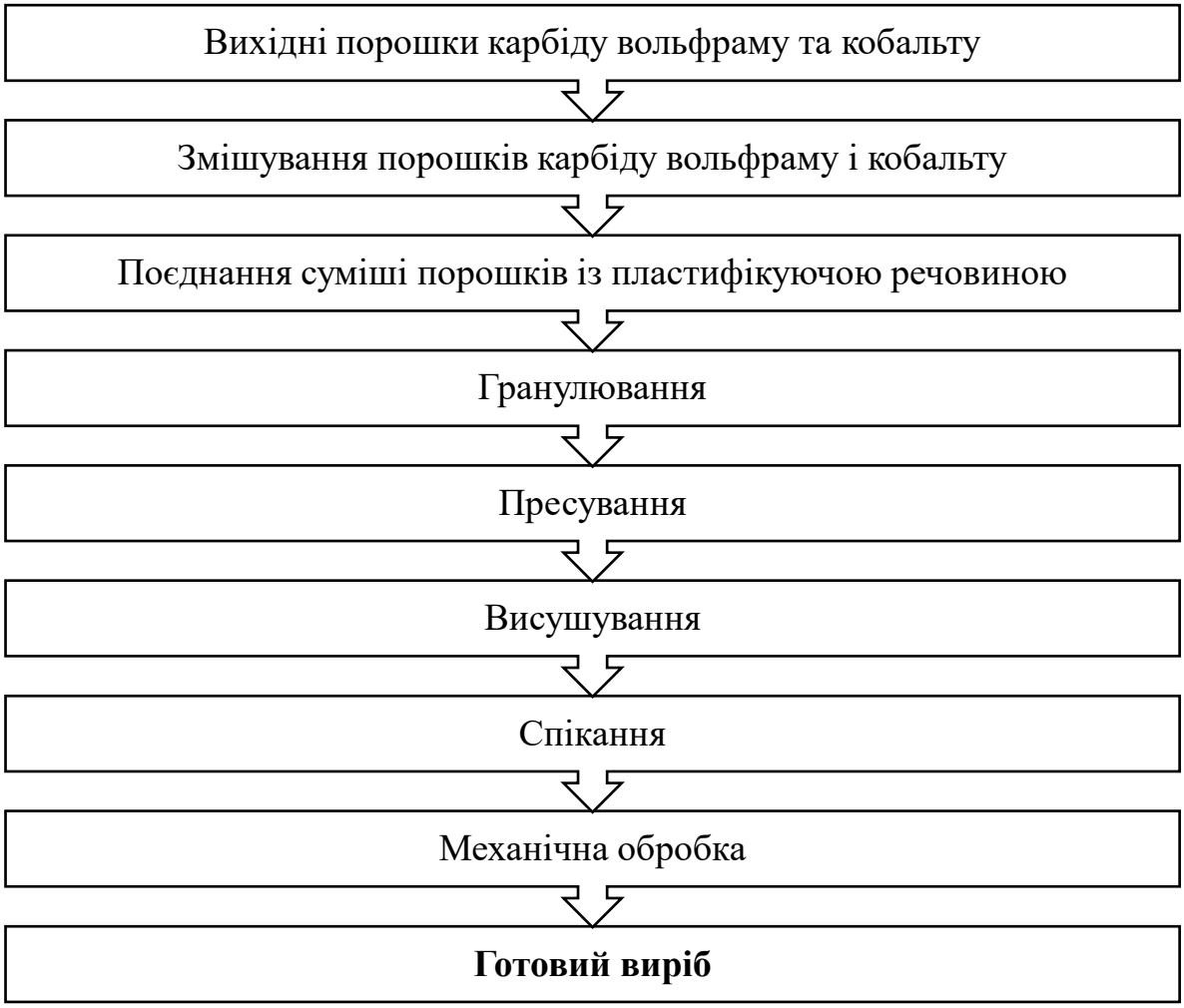


Рисунок 1.1 – Технологічна схема отримання виробу з карбіду вольфраму на кобальтової зв’язці

Кінцевою стадією отримання твердих сплавів є рідкофазне спікання, схематичне зображення якого наведено на рисунку. 1.2 [8]. Рідкофазне спікання можна охарактеризувати як процес що складається з декількох етапів: формування рідини шляхом перегрупування частинок, що представляє собою об’ємне переміщення зерен, стимульоване дією капілярних сил, та як наслідок розподіляє рідину в область шийки поміж частинками; перенос матеріалу дифузією атомів через плівку рідини від відповідної зони контакту між частинками, до місця поза її контактом, що в результаті впливає на збільшення площі контакту і являє собою ущільнення [9].

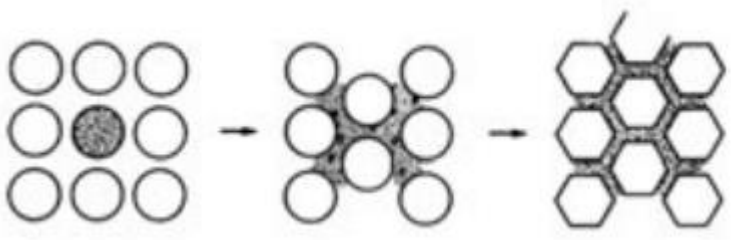


Рисунок 1.2 – Схематичне зображення рідкофазного спікання [8]

При цьому є декілька методів кінцевого спікання твердих сплавів: вакуумне спікання, іскро-плазмове спікання, гаряче пресування тощо.

Найбільш традиційною є технологія вакуумного спікання, однак дана технологія вимагає довгих ізотермічних витримок, що призводить до росту зерен WC. Крім цього, збільшується можливість утворення різного роду окрихчуючих карбідних фаз. Таким чином, не дивлячись на значну розповсюдженість, технологія вакуумного спікання має свої суттєві недоліки, які ускладнюють підвищення характеристик отриманого твердого сплаву.

Одним з найбільш нових та перспективних методів отримання твердих сплавів та багатьох інших матеріалів є іскро-плазмове спікання (SPS – Spark Plasm Sintering). Іскрове плазмове спікання (SPS) представляє собою техніку спікання під тиском, яка використовує постійні струмові імпульси для створення високотемпературних розрядів між частинками матеріалу. Оскільки механізм нагрівання порошку та виділення тепла відбувається безпосередньо на місці спікання, процес можна значно пришвидшити. Матеріал швидко нагрівається в момент проходження електричного струму і охолоджується після припинення струму. Таким чином, передача енергії робить процес теплоефективним. Іскрові розряди запалюються в порах між окремими частинками порошку.

Таким чином, перевагами даного методу є: простота застосування, можливість точно та чутливо контролювати енергію спікання, високу швидкість нагріву та охолодження спеченого матеріалу, зниження енергоспоживання, невеликі витрати, безпеку та надійність. При цьому метод SPS дозволяє спікати велику різноманітність матеріалів, включаючи нанокристалічні, градієнтні,

армовану волокнами кераміку, передові композитні матеріали та біоматеріали, які складно отримати звичайними методами [10].

1.4 Властивості твердих сплавів на основі карбіду вольфраму

Основними властивостями твердих сплавів на основі карбіду вольфраму, які виділяють їх серед інших композитів, є висока твердість, та висока зносостійкість, зокрема абразивна стійкість.

1.4.1 Фактори що впливають на властивості твердих сплавів

Властивості твердого сплаву залежать від наступних ключових факторів: розмір зерна (рис. 1.3), хімічний склад (тобто матеріал у якості зв’язки, та його масовий відсоток вмісту) [11].

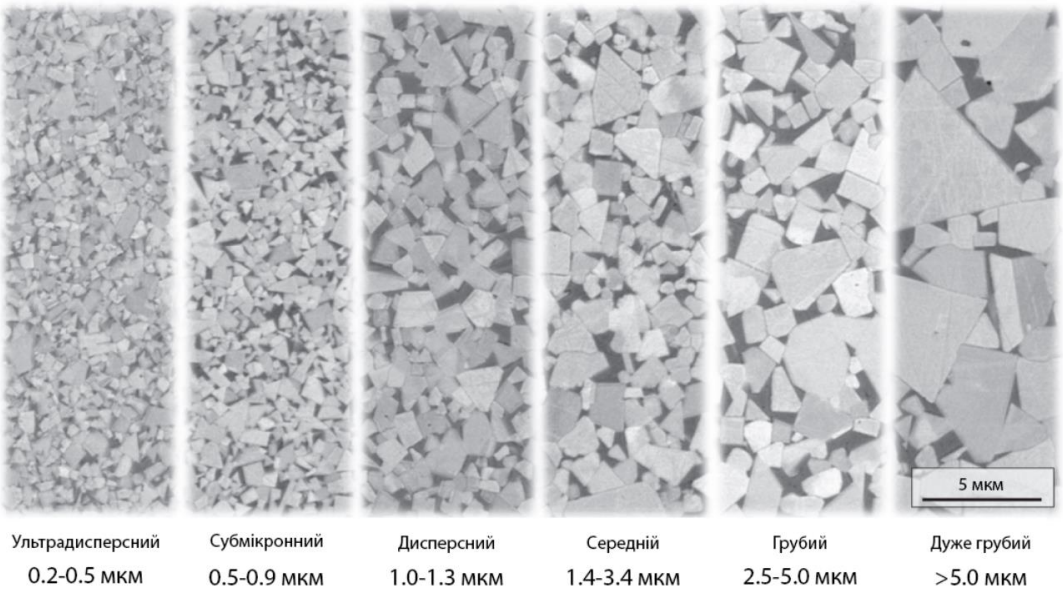


Рисунок 1.3 – Класифікація твердих сплавах типу WC-Co за розміром зерен WC [11]

Існує декілька класифікацій розміру зерна WC у твердих сплавах (див. рис. 1.3): ультрадисперсний, субмікронний, дисперсний, середній, грубий та дуже

грубий розміри. Розмір зерен WC суттєво впливає, наприклад, на твердість отриманого твердого сплаву. Чим менший розмір зерен WC, тим вище твердість отриманого сплаву (рис. 1.4), незалежно від вмісту кобальту в сплаві [11]. Матеріали, включаючи тверді сплави (рис. 1.4), з ультрадисперсним розміром зерна мають найвищу твердість, в той час як матеріали з середнім розміром зерна мають найнижчу твердість. Субмікронний розмір зерна демонструє середній рівень твердості. Це свідчить про те, що менший розмір зерна сприяє більшій твердості, можливо, через більшу область зв'язку між зернами. Однак при цьому виникає проблема збереження надзвичайно дрібного розміру зерен, особливо при збільшенні вмісту кобальту, що в умовах рідкофазного спікання може призвести до пришвидшеного росту зерен і втрати переваги ультрадисперсного стану.

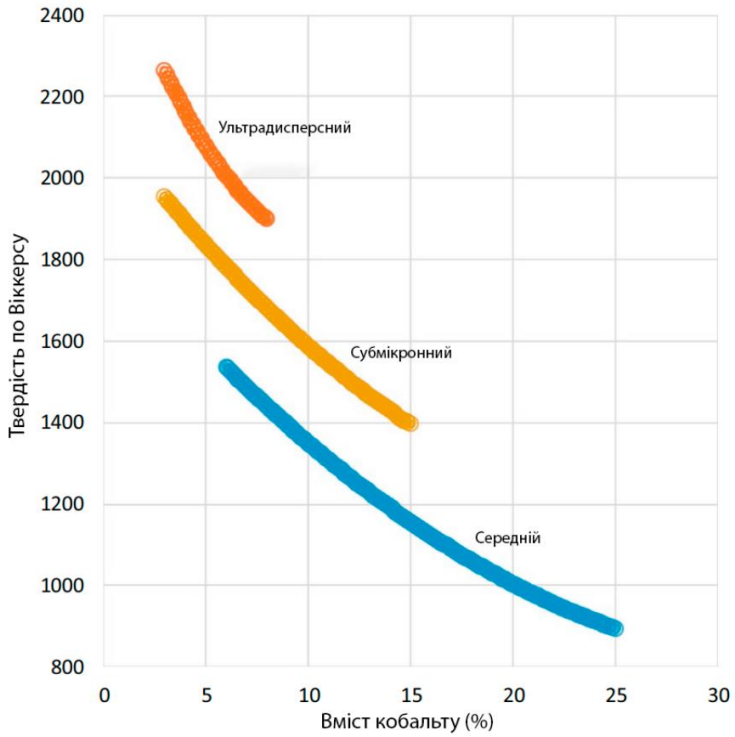


Рисунок 1.4 – Твердість твердих сплавів системи WC-Co в залежності від розміру зерен WC та відсоткового вмісту кобальту [11]

Крім твердості, розмір зерен WC та вміст кобальтової зв’язки також можуть впливати на модуль пружності, зносостійкість, міцність на згин та стиск отриманих твердих сплавів (табл. 1.2) [12]. Збільшення вмісту кобальтової зв’язки підвищує

міцність твердого сплаву на згин через підвищену пластичність кобальту, знижуючи при цьому міцність на стиск, модуль пружності та зносостійкість. Зменшення розміру зерен WC при сталому вмісті кобальтової зв'язки знижує міцність на згин, але підвищує міцність на стиск, модуль пружності та зносостійкість.

Таблиця 1.2 – Вплив розміру зерен та вмісту кобальту на характеристики твердих сплавів системи WC-Co [12]

Вміст Co, мас. %	Розмір зерна, мкм	Твердість за Роквелом, HRA	Міцність на згин, МПа	Міцність на стиск, МПа	Модуль пружності, ГПа	Відносна зносостійкість, %
3	1-2	92,5-93,2	1590	5860	641	100
6	0,5-1,0	92,5-93,1	1790	5930	614	100
6	1-2	91,7-92,2	2000	5450	648	58
6	2-5	90,5-91,5	2210	5170	641	25
10	0,5-1,0	90,7-91,3	3100	5170	620	22
10	2-5	87,4-88,2	2760	4000	552	7

1.4.2 Методи покращення властивостей твердих сплавів

Як було зазначено раніше, на властивості твердих сплавів впливає, в першу чергу, розмір зерна і вміст зв'язки. Регулювання характеристик твердого сплаву зміною вмісту зв'язки найбільш простий спосіб, який ~~та~~ дозволяє отримати тверді сплави різного призначення шляхом зміни вмісту твердого карбідного та м'якого металевого компонентів.

Для покращання ж властивостей твердих сплавів шляхом регулювання розміру зерна потрібно зменшувати розмір вихідних частинок, наприклад, за рахунок збільшення часу розмелу порошку. Механічний/високоенергетичний помел широко використовується для отримання нанокристалічних частинок.

Ключовими складовими при розмелі є: час, швидкість розмелу; середовище для розмелу; температура; матеріал контейнеру для помелу, тощо [13]. Зміну розміру зерна та відповідних властивостей можна розглянути саме на прикладі зміни часу розмелу порошку вольфраму.

Відповідний дослід був проведений авторами [13]. Тож, згідно з їхнім дослідженням було порівняно використання різного середовища (кульки для розмелу): з вольфраму та карбід вольфраму (для цього вони застосували планетарний млин моделі BGD 2009). Результати досліджень авторів [13] залежності властивостей вольфраму від часу розмелу є на рисунку 1.5 та у таблиці 1.3 [13].

Тож, таблиця 1.3 демонструє тенденцію зменшення частинок вольфраму, згідно зі збільшенням часу його розмелу (для середовища вольфраму та карбіду вольфраму). Причому, розмір частинок при використанні кульок з карбіду вольфраму є більшим, так як його кінетична енергія, прикладена до порошку є нижчою, у порівнянні із кульками чистого вольфраму (це обумовлено різною щільністю матеріалів: 19,3 г/см^3 для W, та 15,6 г/см^3 для WC). Це впливає на властивості самого матеріалу, вже після спікання – щільність вища саме у того зразка, для розмелу котрого використовувався вольфрам (табл. 1.3).

Автори [13] описують дані з рисунку 1.5 як зменшення розміру частинок спеченого зразка при тривалому розмелі порошку у барабані. Відповідно є перевага використання саме вольфраму у якості кульок. Згідно даних таблиці 1.3, під час процесу розмелу кульки з карбід вольфраму сприяють появі домішок у порошку, таких як: вуглець, кисень та кобальт. Але домішки збільшуються при використанні будь-якого матеріалу кульок, за умовою збільшення часу процесу розмелу.

Відповідно, потрібно знайти оптимальний час розмелу, котрий сприятиме отриманню найвищих показників властивостей твердого сплаву. Згідно роботи, проведеної авторами [14] з’ясовано, що для композиту WC-10Co, час при якому спостерігаються найкращі властивості становить 48 годин. Спроба збільшити час розмельного процесу до 96 годин, навпаки ж, лиш негативно позначається на його параметрах, через зростання вмісту кисню погіршується змочуваність кобальту по

відношенню до частинок карбіду вольфраму і як наслідок, відбувається зменшення щільності [14].

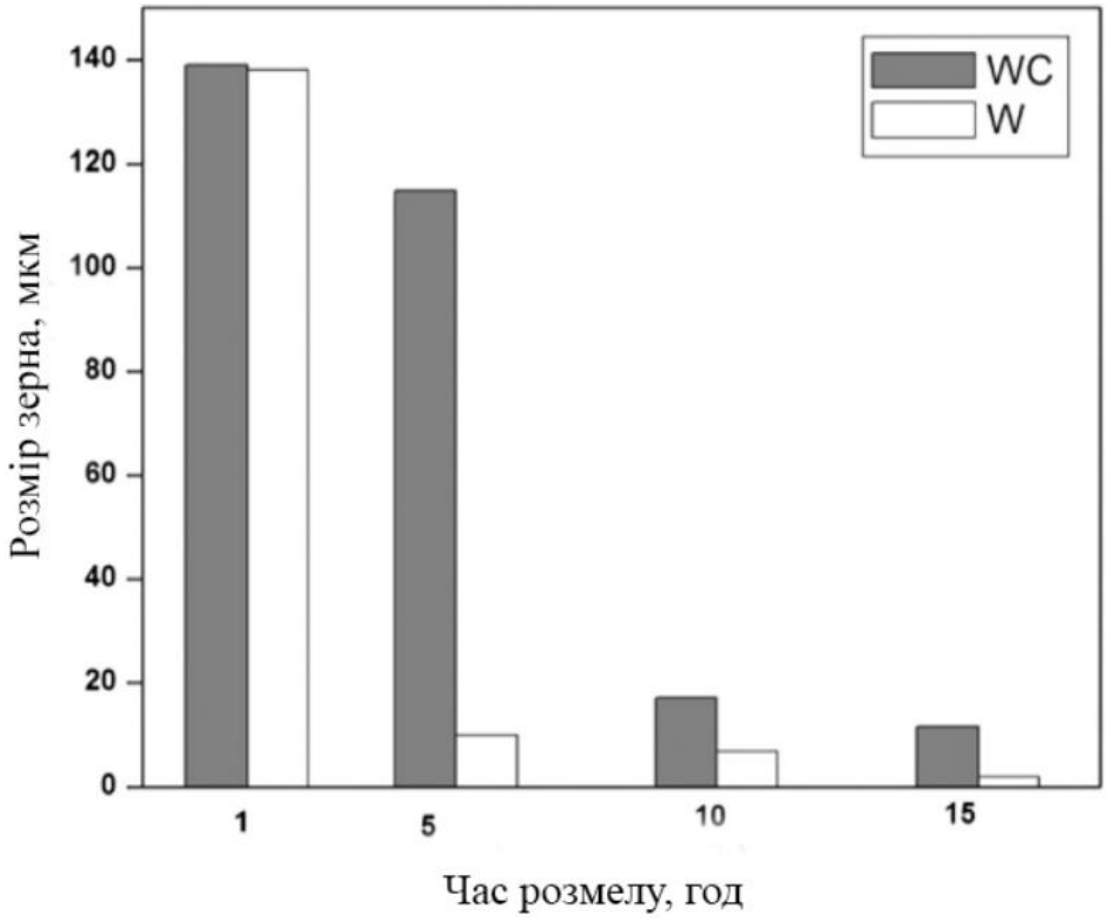


Рисунок 1.5 – Залежність розміру зерна спеченого зразка, від часу розмелу (в розмелюваньних середовищах W і WC) [13]

Особливу увагу також варто приділити процесу спікання, та його впливу на характеристики твердого сплаву. Для прикладу розглянемо дослідження авторів [15]. В проведеному ними експерименті спікання дрібнозернистого сплаву WC-Co відбувалося за допомогою методу гарячого ізостатичного пресування, в атмосфері Ar (аргону), протягом 40 хвилин та під тиском 5 МПа при температурах: 1350, 1400 та 1430 °С. Результати та висновки дослідження вони описують як наявність тенденції підвищення щільності та механічних властивостей (твердості) із ростом температури спікання. Авторами [15] виявлено, що для дрібнозернистого сплаву

WC-Co такі параметри спікання як: температура 1430 °C та час витримки 40 хвилин дають поєднання чудової твердості (1775 кг/мм^2) та міцності.

Таблиця 1.3 – Поглинання порошком вуглецю, кисню та кобальту [13]

Середовище розмелу	Час розмелу, Год.	Щільність спеченого зразка, %	Розмір частинок, мкм	Твердість за Віккерсом HV30
WC	0	80	11,6	282 ± 2
	1	87	7,0	317 ± 3
	5	96	3,5	322 ± 2
	10	95	2,5	500 ± 4
	15	94	0,73	536 ± 3
W	0	80	11,6	282 ± 2
	1	88	6,5	325 ± 3
	5	96	1,75	330 ± 2
	10	98	1,2	332 ± 1
	15	98	0,35	333 ± 2

1.5 Зв'язки для твердих сплавів на основі WC

У 1923 році винайдено твердого сплаву WC-Co (карбід вольфраму із кобальтовою зв’язкою), який з того часу став широко використовуватися для виготовлення деталей з відносно високою зносостійкістю, різальних інструментів, різноманітних прес-форм, та гірничодобувної галузі. Це обумовлено його високими характеристиками. Загалом, вміст зв’язки кобальту (Co) в твердому сплаві на основі WC від 5 мас. % до 25 мас. % дає змогу отримати високі значення твердості, високу міцність на стиск, в’язкість руйнування, міцність на поперечний розрив, тощо. У зв’язку з цим такі фактори як відсотковий вміст матеріалу зв’язки,

розмір зерен карбіду вольфраму та їх розподіл є основними складовими, які визначають кінцеві властивості твердих сплавів [16].

Кобальт (Co) зазвичай використовується як зв'язувальна речовина в традиційних процесах спікання завдяки комбінації таких переваг як: здатність Co добре змочувати карбід вольфраму, міцний міжфазний зв'язок, який виникає між WC і Co, пластичність кобальтової фази в композиті, а також міцність, зносостійкість та стійкість до корозії кобальту. Однак можливості кобальтової зв'язки вичерпуються властивостями самого кобальту, в той час як кобальт є достатньо рідкісним та екологічно небезпечним матеріалом, створюючи необхідність пошуку інших альтернатив [17].

На шляху пошуку альтернативних зв'язок на заміну Co в першу чергу привертають уваги найбільш подібні до нього інші метали групи заліза (Fe, Co, Ni).

Так, наприклад, Ni має нижчу ціну, ніж кобальт, та добре змочує WC [18]. Тверді сплави WC-Ni широко використовуються в сферах, де важлива стійкість до окислення та корозії. Дані тверді сплави мають перевагу перед твердими сплавами на основі WC з кобальтовою зв'язкою завдяки вищій ефективності в суворих умовах. Однак механічні властивості WC-Ni твердих сплавів, включаючи твердість та міцність, відносно нижчі, ніж у WC-Co твердих сплавів [11].

Іншим прикладом зв'язки для карбіду вольфраму є залізо (Fe), яке має значно меншу вартість та більшу поширеність у природі, на відміну від кобальту. Також деякими факторами, які посприяли поширенню застосування заліза у якості зв'язки є: відносно висока в'язкість до руйнування, його нетоксичність, відносно висока зносостійкість [10] . Додавання заліза як зв'язувальної речовини може призупинити ріст зерен карбіду вольфраму, в момент спікання, і, як наслідок, підвищити характеристики твердого сплаву·[20].

Однак, попри свою низьку ціну та інші переваги, дуже широкого розповсюдження композит WC-Fe не отримав. Через недостатню змочуваність цих двох компонентів між собою кінцевий виріб може мати значну залишкову пористість, в той час як низька корозійна стійкість заліза знижує корозійну стійкість самого твердого сплаву [19].

1.6 Високоентропійні сплави – альтернативна зв’язка на заміну Co для твердих сплавів на основі WC

1.6.1 Загальна характеристика високоентропійних сплавів

Високоентропійні сплави (ВЕС) – це сплави, що містять від п’яти або більше основних елементів, із концентрацією того чи іншого елемента в діапазоні від 5 ат. % до 35 ат. %. Використання високоентропійних сплавів може бути більш доцільним, оскільки вони часто володіють високою стабільністю фаз завдяки підвищеної ентропії змішування, що може призвести до покращення механічних властивостей твердих сплавів на основі WC. Крім того, ВЕС можуть забезпечити більшу гнучкість при проектуванні матеріалів, оскільки вони дозволяють комбінувати різні елементи в одному сплаві.

В порівнянні з традиційними матеріалами ВЕС мають вищі властивості: високу термічну стабільність, високу твердість та міцність, відмінну стійкість до зносу, електричні та магнітні властивості, високу корозійну стійкість [21].

1.6.2 Методи отримання високоентропійних сплавів

В залежності від стану ВЕС або його компонентів в процесі отримання розрізняють три основні класи методів отримання ВЕС – в газоподібному, рідинному та твердому станах (рис. 1.6) [22].

Методом отримання порошкових ВЕС у твердому стані є метод механічного легування (МЛ). Цей метод базується на повторюваному процесі міжчастинкового "холодного зварювання" під час деформації частинок між зіштовхувальними розмельними тілами, що веде до розшарування до досягнення гомогенної структури. Завдяки формуванню наноструктурного стану частинок метод забезпечує підвищену ентропію змішування. Регулюючи параметри подрібнення, можна керувати мікроструктурою і властивостями ВЕС. На відміну від хімічних

методів, цей метод дозволяє масштабне виробництво порошку за допомогою різних типів млинів [23].

Рисунок 1.6 – Методи отримання високоентропійних сплавів

1.6.3 Вплив окремих елементів на структуру та властивості високоентропійних сплавів

Вивчення впливу окремих елементів на структуру та властивості високоентропійних сплавів є критично важливим, оскільки вони можуть значно змінювати характеристики матеріалу. Особливості елементів, такі як їх атомні розміри, хімічні властивості, температура плавлення, ентропія та ентальпія змішування тощо, можуть впливати на формування твердих розчинів, мікроструктуру, механічні та інші властивості сплавів.

Значення вмісту того чи іншого компонента в сплаві напряму впливають на характеристики отриманого сплаву, що можна побачити в таблиці 1.4

Таблиця 1.4 – Вплив вмісту заліза на характеристики $Fe_xCoNiCu$ ВЕС [24]

ВЕС	Твердість, HV	Міцність на розрив, МПа
$Fe_{1.5}CoNiCu$	323	392
$Fe_2CoNiCu$	335	474
$Fe_{2.5}CoNiCu$	516	639
$Fe_3CoNiCu$	654	576

Так, наприклад збільшення вмісту заліза в високоентропійному сплаві $Fe_xCoNiCu$ збільшує його значення твердості, проте міцність на розрив у $Fe_{2.5}CoNiCu$ більша, аніж у $Fe_3CoNiCu$, що пояснюється наявністю у $Fe_{2.5}CoNiCu$ нанорозмірних виділень, які покращують твердість сплаву.

Таблиця 1.5 демонструє механічні властивості високоентропійного $Al_{0.75}FeNiCr$ сплаву та вплив доданням Co ($Al_{0.75}FeNiCrCo$) та Ti ($Al_{0.75}FeNiCrCoTi_{0.25}$)

Таблиця 1.5 – Механічні властивості ВЕС різного складу [25]

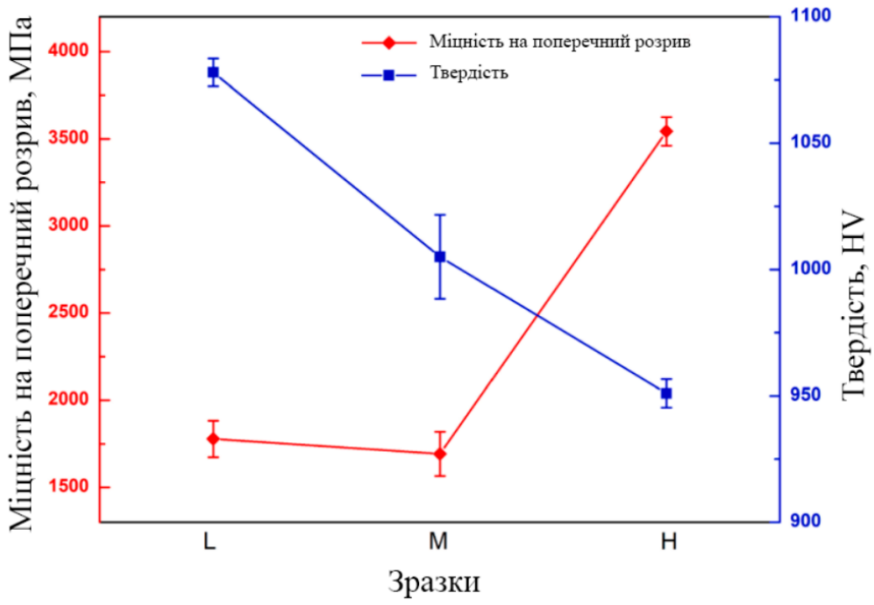
Сплав	Межа текучості, МПа	Міцність на стиск, МПа	Твердість, Hv
$Al_{0.75}FeNiCr$	1741	2184	556
$Al_{0.75}FeNiCrCo$	1938	2221	577
$Al_{0.75}FeNiCrCoTi_{0.25}$	1926	2376	609

Високі показники міцності та твердості досліджуваних сплавів, можливо, визначаються додатковим зміцненням твердого розчину, яке викликане атомами Al та/або Ti з більшим атомним радіусом, ніж у інших компонентів, двостороннім зміцненням, а також зміцненням на границях зерен через ультра-дрібнозернисту структуру. Наявність Co у ВЕС впливає на міцність на стиск, межу текучості та

твердість сплаву. Відповідно, додавання кобальту до ВЕС $Al_{0.75}FeNiCr$ покращує його механічні властивості. З введенням Ti сплав $Al_{0.75}FeNiCrCoTi_{0.25}$ виявляє більшу міцність на стиск і трохи меншу стійкість до руйнування, ніж Al0,75FeNiCrCo. Більше того, $Al_{0.75}FeNiCrCoTi_{0.25}$ показує найвищу твердість за Віккерсом серед усіх трьох досліджуваних сплавів.

1.6.4 Композити із застосуванням ВЕС

Оскільки композити на основі із WC є найперспективнішими у своїй галузі, через їхні високі механічні характеристики, можна розглянути та порівняти композити з однаковою основою (рис. 1.7), але різними ВЕС зв'язками [26].



L – 30Co-23Ni-7Fe-3Cr-37WC; M – 33Co-27Ni-7Fe-2Cr-31WC; H – 37Co-27Ni-8Fe-4Cr-24WC

Рисунок 1.7 –Міцність на поперечний розрив та твердість композитів WC-ВЕС з різними зв'язками [26]

Авторами [26] встановлено міцність на поперечний розрив і твердість WC-CoNiFeCr твердих сплаві (рис. 1.7). У порівнянні з зразком H, твердість значно підвищується, але міцність на поперечний розрив суттєво зменшується при

наявності крихкої η-фази у зразках L і M. У двофазному режимі (без η-фази), твердість зразка H досягає HV 951, а міцність на поперечний розрив – 3543 МПа. Окремі кластери в зразку M спричиняють збільшення твердості кластерів з η-фазою, в той час як твердість за межами кластерів знижується, що веде до великого розкиду значень твердості. Таким чином, зразок M має велику дисперсію твердості і найнижче значення міцності на поперечний розрив серед усіх зразків [26].

1.6.5 Застосування ВЕС в якості зв'язки на заміну Co в твердих сплавах

Тверді сплави на основі WC отримав широке застосування (різка металу, свердління, виготовлення зносостійких деталей) завдяки своїм властивостям, таким як: висока твердість, міцність, в’язкість руйнування та висока стійкість до корозії та зносу. На даний момент традиційною зв`язувальною речовиною є Co. Проте кобальт не є достатньо жаротривким, має низьку корозійну стійкість та погано витримує суворі умови під час експлуатації. Було встановлено, що додавання додаткових елементів до матеріалу зв’язки можуть значно покращити його експлуатаційні характеристики.

Високоентропійні сплави мають значний потенціал в даній області. Так, можна розглянути використання ВЕС як зв'язувального матеріалу у твердих сплавах на основі WC і порівняти його ефективність з традиційною кобальтовою зв'язкою.

Авторами дослідження [27] було взято два твердих сплави: WC-Co, та WC-AlFeCoNiCrTi (табл. 1.6).

Дані таблиці 1.6 дають якісну оцінку, що властивості твердого сплаву покращуються із заміною кобальту на високоентропійний сплав AlFeCoNiCrT. Міцність на стиск, твердість та в’язкість руйнування значно підвищується після заміни Co зв’язки на ВЕС. Таким чином збільшення вмісту зв’язки надає оптимальні значення його механічних характеристик WC-20AlFeCoNiCrT сплаву.

Таблиця 1.6 – Механічні властивості твердих сплавів [27]

Зразки	Твердість, HV	В`язкість руйнування, МПа/м	Міцність на стиск, МПа
WC-Co	1910	8,10	3595
WC-10AlFeCoNiCrTi	2231	8,33	5219
WC-20AlFeCoNiCrTi	2358	12,10	5420

1.7 Висновки та постановка завдань дослідження

Прогрес у багатьох промислових секторах вимагає постійного розвитку та створення нових матеріалів, які відповідають сучасним технічним вимогам для роботи в екстремальних умовах. В цьому контексті, металокерамічні композити на основі WC зі зв’язкою з високоентропійних сплавів (ВЕС) виявляються особливо перспективними, оскільки їх унікальні властивості значно перевищують властивості традиційних композитів. Висока термічна стабільність, підвищені характеристики твердості, міцності та зносостійкості, відмінна корозійна стійкість, інші властивості та їх комбінації відкривають значні перспективи застосування цих композитів у різних галузях.

Основна мета цієї роботи полягає в дослідженні впливу часу змішування порошків WC та FeCrNiWMo ВЕС на структуру та механічні властивості спечених металокерамічних композитів.

Для досягнення цієї мети, в роботі вирішуються наступні задачі:

– вибрати та обґрунтувати параметри змішування порошків для отримання металокерамічного композиту на основі WC з FeCrNiWMo ВЕС зв’язкою;

– дослідити вплив часу змішування на структуру та фазовий склад порошкової суміші;

– дослідити вплив часу змішування на механічні властивості спечених композитів;

– проаналізувати отримані результати та зробити висновки.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Отримання вихідних порошкових сумішей та їх консолідація

Вихідними матеріалами для цього дослідження є порошки карбід вольфраму (WC) та ВЕС (FeCrNiWMo). Вміст кожного окремного компонента для обраного високоентропійного сплаву становить 20 ат.%.

Складові для високоентропійного сплаву було обрано з метою отримання твердого розчину. Таким чином, потрібно задовільнити умови термодинамічних параметрів, для формування стабільного твердого розчину, які можна описати наступним чином: параметр ентропії змішування ΔS_{mix} має бути вищим за значення 12 Дж/(К·моль); ентальпія змішування ΔH_{mix} має бути в інтервалі від –15 КДж/моль до 5 КДж/моль відповідно; міжатомна різниця радіусів δ сплаву не має перевищувати 6,4 %.

Всі перелічені величини, а також концентрацію валентних електронів (КВЕ) для визначення типу кристалічної решітки твердих розчинів розраховували з врахуванням даних [28]-[32].

Ентропія змішування визначається за формулою:

$$\Delta Smix = R \cdot ln(n), \tag{2.1}$$

де R – газова стала;

n – число хімічних елементів в сплаві

Різниця атомних радіусів δ визначається за формулою:

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \tag{2.2}$$

де

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^{n} c_i r_i,$$

де c_i – концентрація *i*-ї складової в сплаві;

r_i – атомний радіус *i*-го елементу.

Ентальпія змішування ΔH_{mix} визначається за рівнянням:

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i\neq j}^{n} \Omega_{ij} c_i c_j, \tag{2.3}$$

де

$$\Omega_{ij} = 4\Delta_{mix}^{AB},$$

де Δ_{mix}^{AB} – ентальпія змішування подвійних сплавів AB.

Концентрація валентних електронів визначається за формулою:

$$\text{КВЕ} = \sum_{i=1}^{n} c_i (\text{КВЕ})_i, \tag{2.4}$$

де c_i – концентрація *i*-ї складової в сплаві.

Після розрахунку параметрів згідно формул (2.1)-(2.4) отримані дані термодинамічних параметрів було зведено до таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Значення ентропії ΔS_{mix}, ентальпії змішування ΔH_{mix}, різниці атомних радіусів δ та КВЕ для сплаву FeCrNiWMo

ΔS_{mix}, Дж/моль·К	ΔH_{mix}, кДж/моль	δ, %	КВЕ, ел/ат	Прогнозуємий фазовий склад
13,38	–3,68	4,49	7,2	ОЦК та ГЦК твердий розчин

Для отримання порошку високоентропійного сплаву FeCrNiWMo застосовано метод механічного легування (МЛ).

Механічне легування – це процес, в якому вихідні матеріали у формі порошків змішуються і подрібнюються в млині з високою енергією. Цей процес використовує механічну енергію для інтенсивного змішування, деформації та фрагментації порошків, що призводить до змішування, подрібнення та сплавоутворення у твердому стані. В процесі механічного легування відбувається не тільки змішування, але і деформація, фрагментація та холодне зварювання частинок порошків.

Перед початком дослідження підготовлено відповідні зразки, для дослідження їх структури та властивостей, а саме декілька варіацій сплаву WC-10% FeCrNiWMo з різним часом змішування вихідних порошкових сумішей.

Спершу було підготовлено чотири суміші WC- BEC, змішуючи порошок WC та порошку FeCrNiWMo, у вагових пропорціях 9:1 відповідно. Процес змішування відбувався шляхом розмелу в планетарному млині PM100, Retsch протягом різного часу: 1 год., 2 год., 3год. і 4 год. (для порівняння структури та властивостей спечених композитів, від часу розмелу вихідних порошкових сумішей).

Далі проводилось змішування сумішей з пластифікатором та просушування у вакуумній шафі за 60 °C, 2 год, для видалення залишків вологи. Виготовлення гранул (шляхом протирання суміші через сито) з метою підвищення формуємості під час пресування.

Було виконано одноосьове пресування у сталевих прес формах під тиском 150 МПа для отримання циліндричних пресовок (діаметр 10 мм і висота 20 мм), визначення їх вихідної пористості (близько 38–40 %). Сушіння у вакуумі при 80 °C протягом 3 год.

Для видалення пластифікатора та підвищення міцності пресовок проведено попереднє спікання у середовищі водню при температурі 900 °C протягом 30 хв. з витримкою при 350 °C (початок процесу активного розпаду пластифікатора) протягом 30 хв.

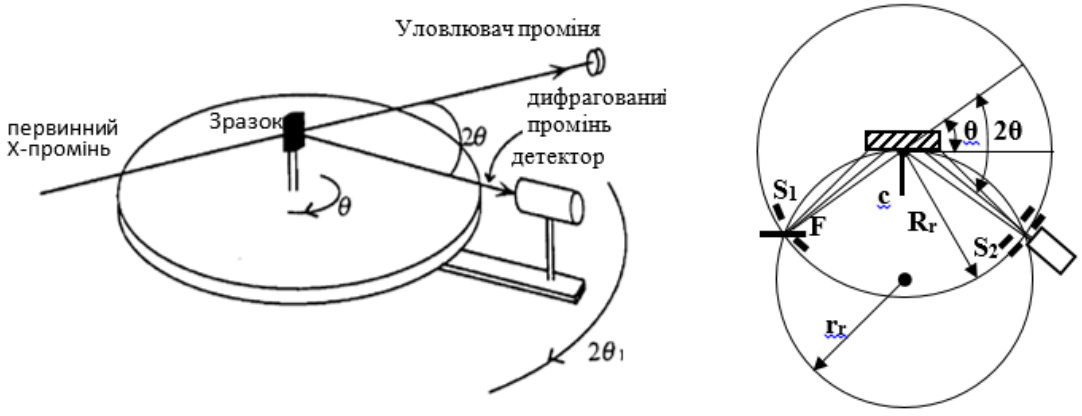
Консолідацію сумішей (90 мас.% WC : 10 мас. % ВЕС) порошків після різного часу змішування здійснювали методом вакуумного спікання за температури 1500 °С, в печі «Кристал – 206», протягом 1 години.

2.2 Дослідження структури та фазового складу

Аналіз мікроструктури та хімічного складу зразків виконувався за допомогою скануючого електронного мікроскопа РЕММА-106И. Цей прилад працює на основі сканування поверхні об'єкта дослідження сфокусованим електронним пучком середньої енергії в умовах високого вакууму.

Для аналізу фазового складу зразків використовували рентгенівський дифрактометр Ultima IV, ф. Rigaku. Зйомка дифрактограм виконувалася за такими параметрами: струм 30 мА, висока напруга 30 кВ, використовувалося Cu $K\alpha_1$ випромінювання (λ Cu $K\alpha_1$ = 0,154051 нм), монохроматор – FixedMonochro, та геометрія зйомки за Бреггом-Брентано. Обробка дифрактограм здійснювалася за допомогою програми ArtifexGhostscript 8.60, визначались кути відбиття та параметри кристалічної гратки.

Спрощена схема зйомки за Бреггом-Брентано показана на рисунку 2.1.



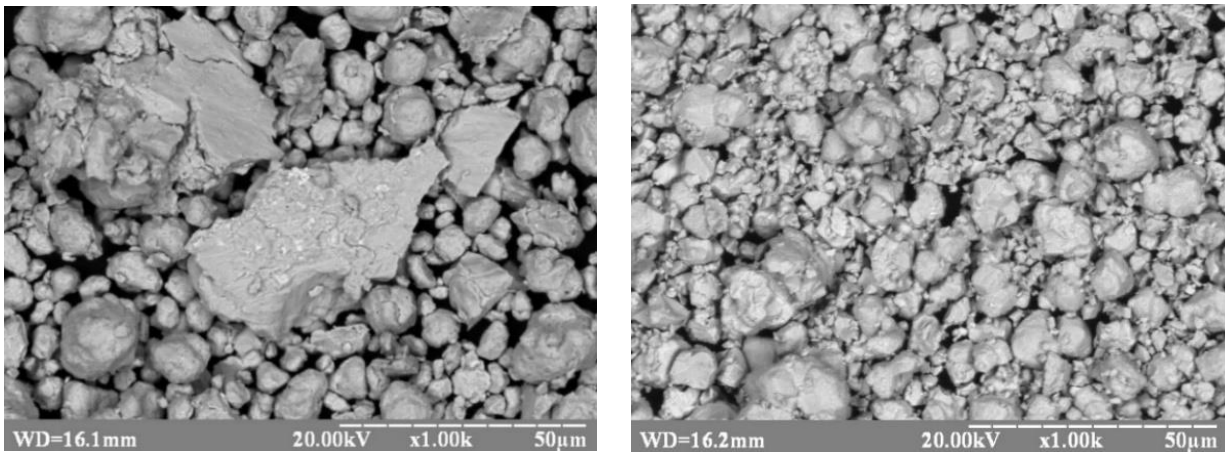
а б

а – схематичне зображення зйомки; б – схема фокусування за Бреггом-Брентано

Рисунок 2.1 – Зйомка зразка за схемою Брегга-Брентано

Для дотримання умов фокусування при автоматичній реєстрації дифракційної картини кутова швидкість обертання лічильника повинна бути вдвічі більше швидкості обертання зразка. Зразок поміщають в утримувач гоніометра (пристрою, призначеного для обертання зразка і лічильника й вимірювання їх кутів повороту) таким чином, щоб його поверхня знаходилася на осі обертання гоніометра. Пучок рентгенівських променів проходить через обмежувальну щілину S_1, відбивається від площини полікристалічного зразка і фокусується на приймальні щілини S_2 лічильника квантів (див. рис. 2.1 б).

На рисунку 2.2 представлено СЕМ зображення мікроструктури порошку WC та порошкового FeCrNiWMo високоентропійного сплаву, отриманого після 10 год. механічного легування в середовищі очищеного бензину при швидкості обертання розмельного барабана 400 об/хв.



а б

а – FeCrNiWMo; б – WC

Рисунок 2.2 – СЕМ зображення частинок порошкового FeCrNiWMo високоентропійного сплаву (а), отриманого після 10 год. механічного легування, та вихідного порошку WC (б)

На рисунку 2.3 представлено СЕМ зображення мікроструктури порошкової суміші WC-10FeCrNiWMo після 2 год. подрібнення.

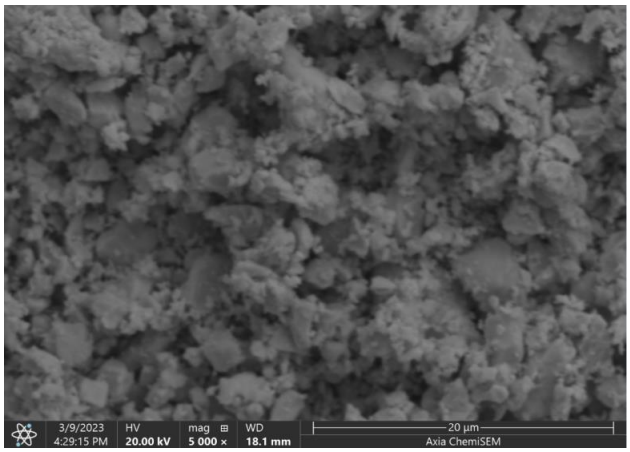


Рисунок 2.3 – СЕМ зображення частинок порошкової суміші WC-10FeCrNiWMo після 2 годин подрібнення

На рисунку 2.4 представлено розподіл за розміром частинок вихідного порошку WC. Відповідний аналіз розподілу частинок порошку за розмірами було проведено на лазерному аналізаторі Bettersizer S3 Plus. Цей прилад є лазерним дифракційним аналізатором розміру та форми частинок, оснащений двома високошвидкісними ПЗЗ-камерами (з 0,5-кратним і 10-кратним збільшенням) для отримання зображень досліджуваного зразка.

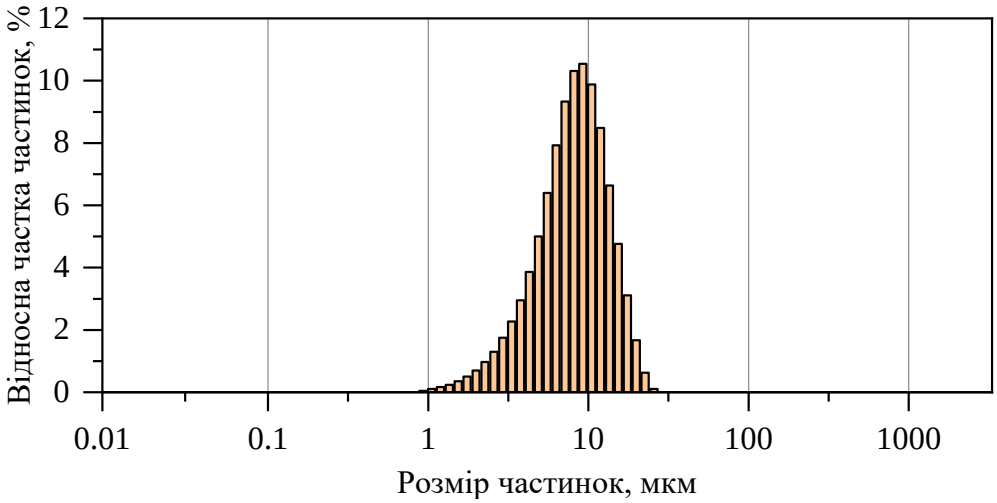


Рисунок 2.4 – Розподіл за розміром частинок вихідного порошку WC

Під час вимірювання частинки, диспергувані у вибраному середовищі, прокачуються через дві кювети для зразків. У першому короткохвильове лазерне світло (532 нм) освітлює частинки і розсіюється. 96 детекторів виявляють оптичні сигнали в діапазоні кутів від 0,02° до 165°. ПЗЗ-камери безперервно знімають

частинки через другу комірку зразка, щоб надати інформацію про форму в діапазоні від 2 мкм до 3500 мкм.

На рисунку 2.5 представлено розподіл за розміром частинок у порошковому FeCrNiWMo високоентропійного сплаву, який було отримано після 10 год. механічного легування.

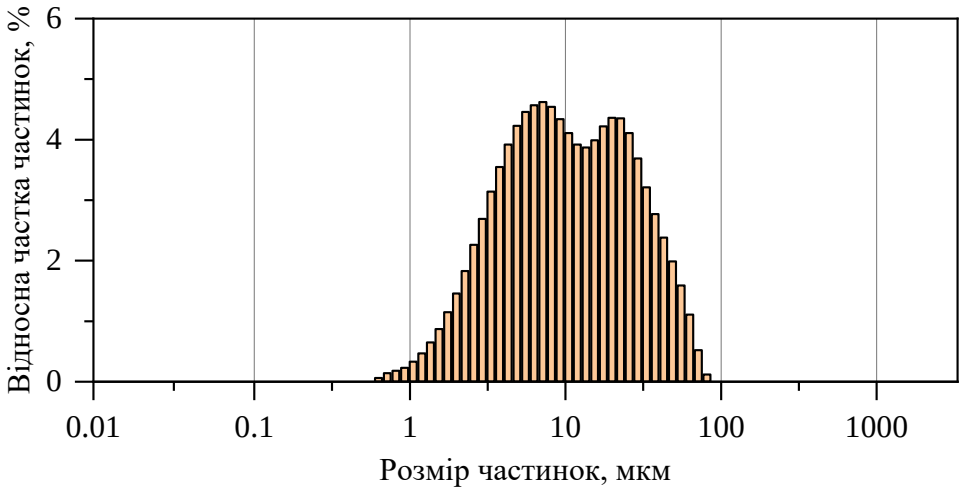


Рисунок 2.5 – Розподіл за розміром частинок у порошковому FeCrNiWMo ВЕС, отриманому після 10 год. механічного легування

На рисунку 2.6 представлено розподіл за розміром частинок суміші порошків «WC-10FeCrNiWMo», які були отримані після 1 години подрібнення.

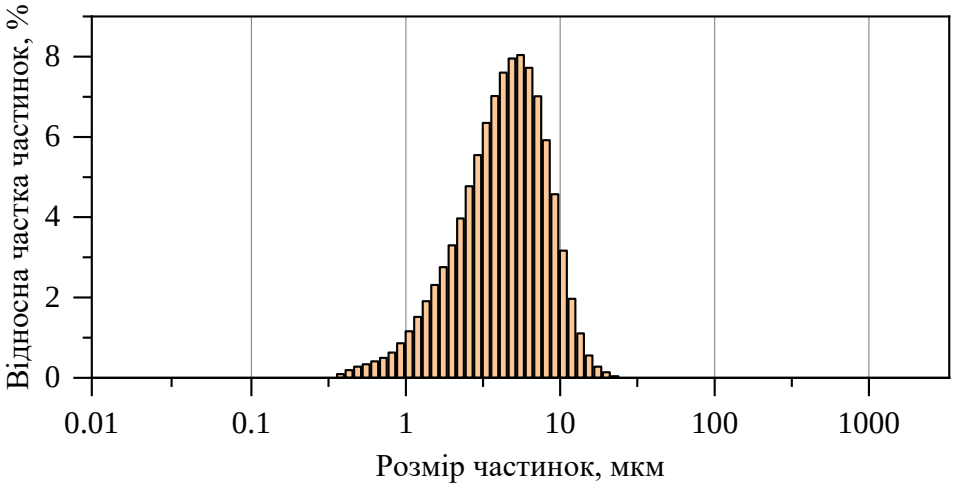


Рисунок 2.6 – Розподіл за розміром частинок суміші порошків WC-10FeCrNiWMo, отриманої після 1 год. подрібнення

На рисунку 2.7 представлено розподіл за розміром частинок суміші порошків WC-10FeCrNiWMo, які були отримані після 2 години подрібнення.

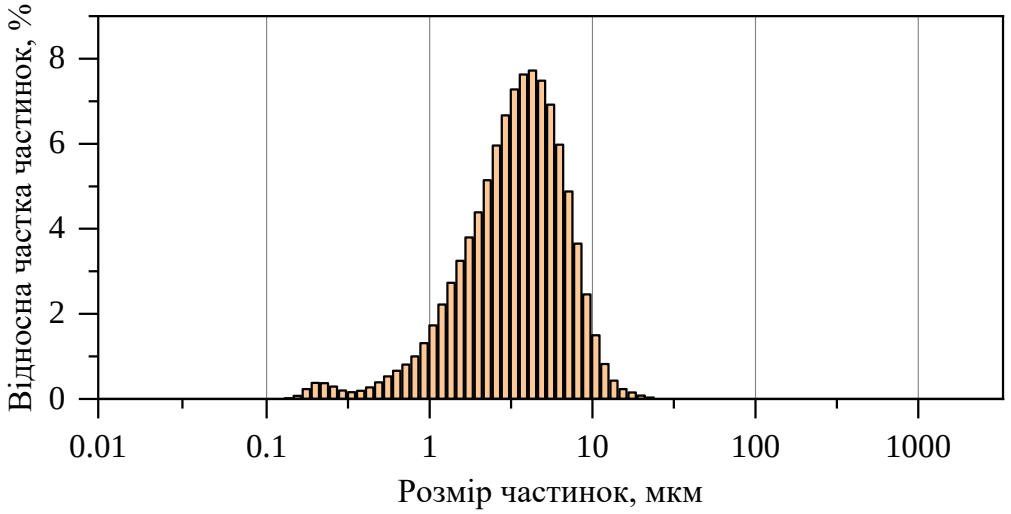


Рисунок 2.7 – Розподіл за розміром частинок суміші порошків WC-10FeCrNiWMo, отриманої після 2 год. подрібнення

На рисунку 2.8 представлено розподіл за розміром частинок суміші порошків «WC-10FeCrNiWMo», які були отримані після 3 години подрібнення.

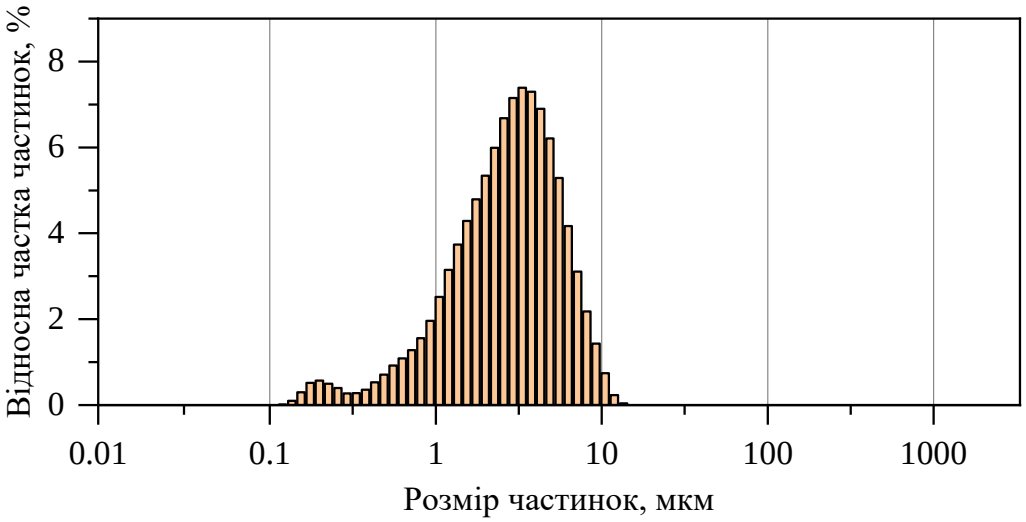


Рисунок 2.8 – Розподіл за розміром частинок суміші порошків WC-10FeCrNiWMo, отриманої після 3 год. подрібнення

На рисунку 2.9 представлено розподіл за розміром частинок суміші порошків WC-10FeCrNiWMo, які були отримані після 4 години подрібнення.

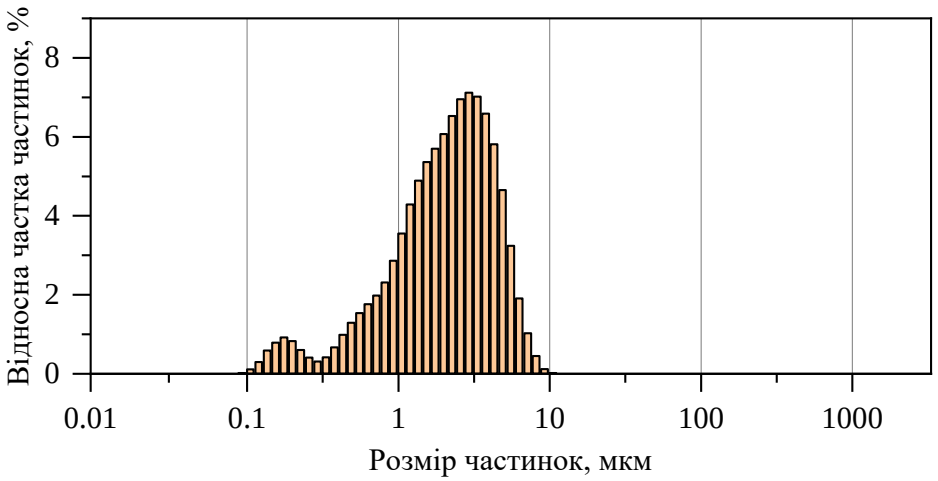


Рисунок 2.9 – Розподіл за розміром частинок суміші порошків WC-10FeCrNiWMo, отриманої після 4 год. подрібнення

На рисунку 2.10 представлено спектри рентгенівської дифракції вихідного порошкового FeCrNiWMo високоентропійного сплаву, який отримано після 10 год. механічного легування.

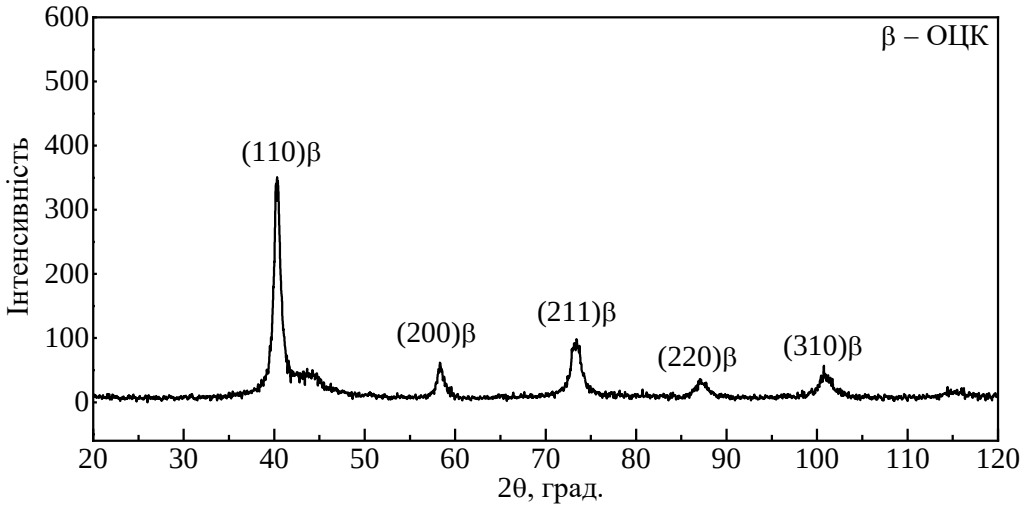


Рисунок 2.10 – Спектри рентгенівської дифракції вихідного порошкового FeCrNiWMo високоентропійного сплаву, отриманого після 10 год. механічного легування

На рисунку 2.11 представлено спектри рентгенівської дифракції вихідного порошку WC.

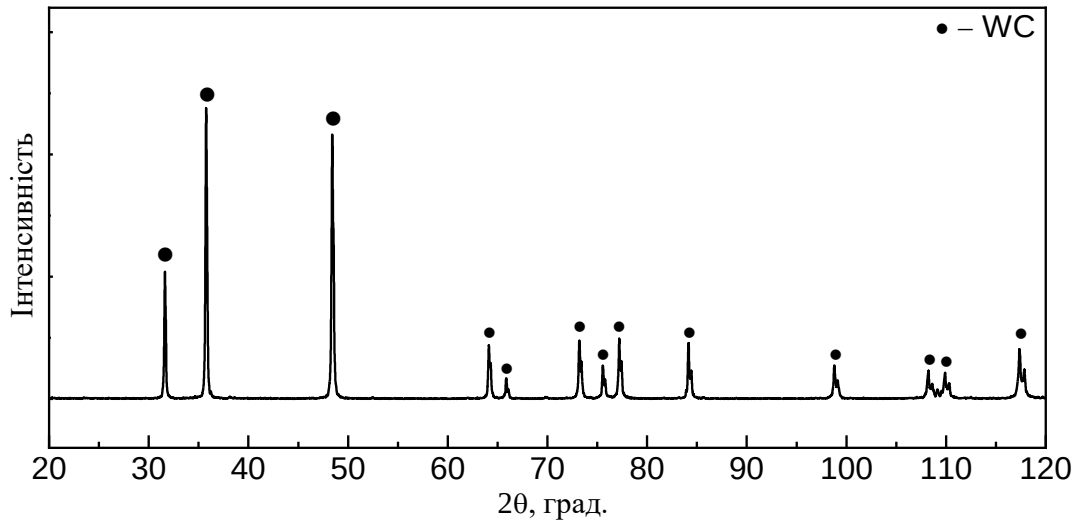


Рисунок 2.11 – Спектри рентгенівської дифракції вихідного порошку WC

На рисунку 2.12 на прикладі порошкової суміші "WC-10FeCrNiWMo" отриманої після 2 год. подрібнення, представлено типовий спектр дифракції порошкової суміші WC-10FeCrNiWMo після різного часу подрібнення.

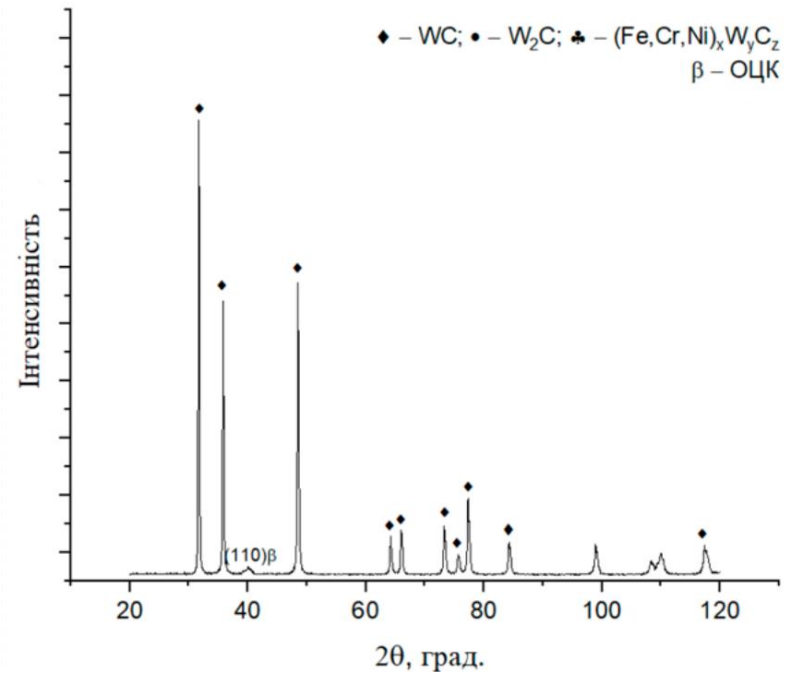


Рисунок 2.12 – Спектр рентгенівської дифракції порошкової суміші WC-10FeCrNiWMo, після 2 год подрібнення

На рисунку 2.13 представлено спектри рентгенівської дифракції спеченого зразка WC–10FeCrNiWMo після 1 год. розмелу порошкової суміші.

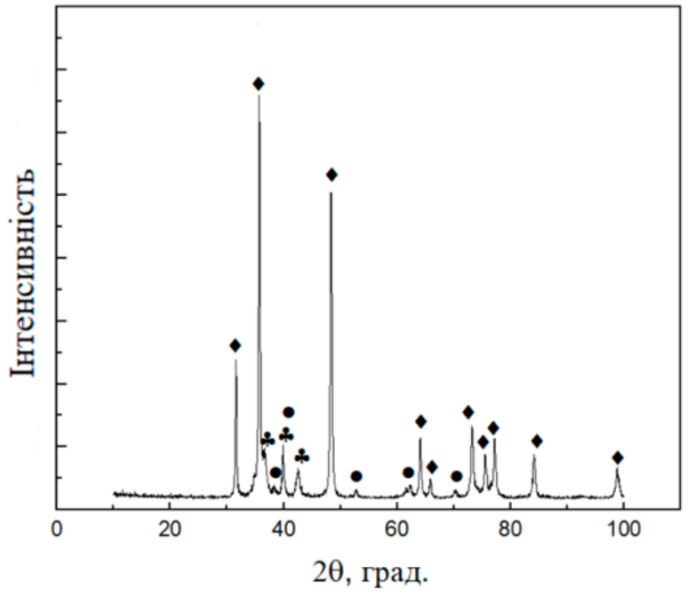


Рисунок 2.13 Спектр рентгенівської дифракції спеченого композиту WC-10FeCrNiWMo після 1 год. розмелу порошкової суміші

На рисунку 2.14 представлено спектри рентгенівської дифракції спеченого композиту WC-FeCrNiWMo після 2 год. розмелу.

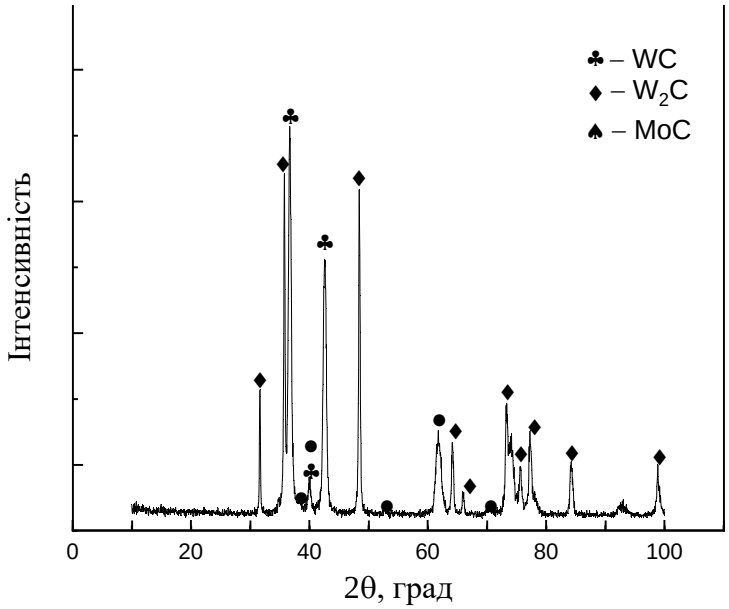


Рисунок 2.14 – Спектри рентгенівської дифракції спеченого композиту WC-10FeCrNiWMo після 2 год. розмелу порошкової суміші

На рисунку 2.15 представлено спектри рентгенівської дифракції спеченого композиту WC-FeCrNiWMo після 3 год. розмелу порошкової суміші.

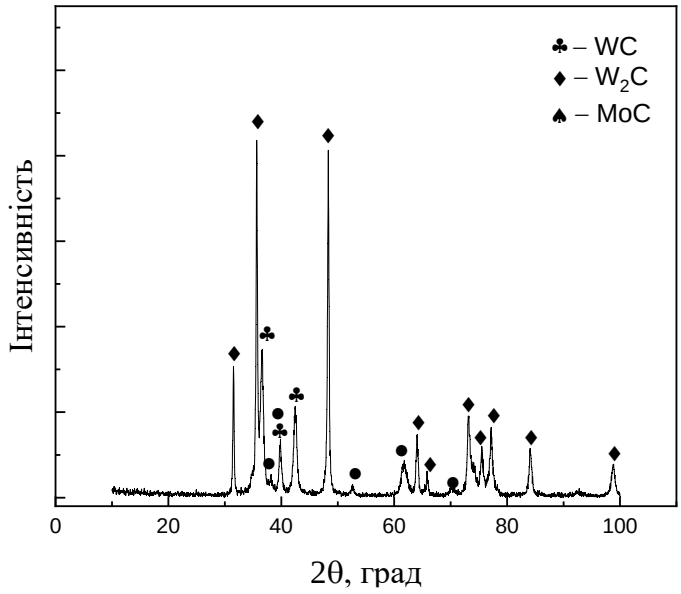


Рисунок 2.15 – Спектри рентгенівської дифракції спеченого композиту WC-10FeCrNiWMo після 3 год. розмелу порошкової суміші

На рисунку 2.16 представлено спектри рентгенівської дифракції спеченого композиту WC-10FeCrNiWMo після 4 год. розмелу.

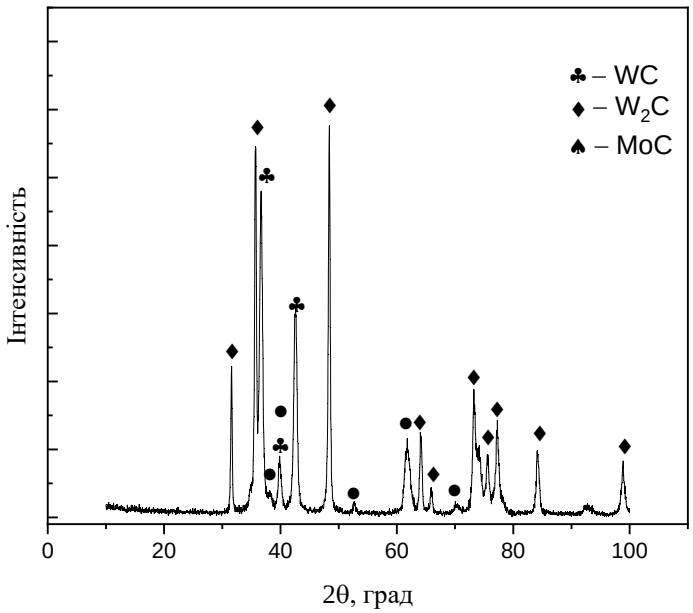
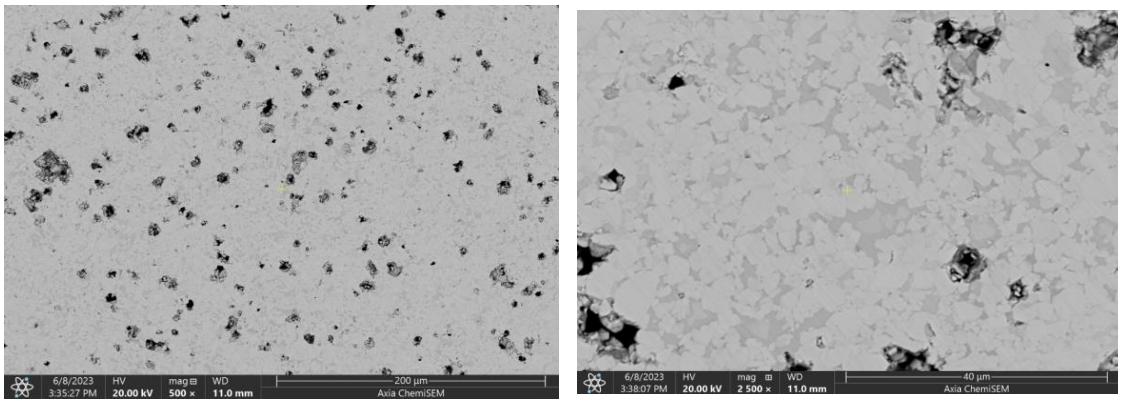


Рисунок 2.16– Спектри рентгенівської дифракції спеченого композиту WC-10FeCrNiWMo після 4 год. розмелу порошкової суміші

На рисунку 2.17 представлено СЕМ зображення мікроструктури спеченого твердого сплаву WC-10FeCrNiWMo, після 1 години подрібнення порошкової суміші, зі збільшенням х500 та х2500, відповідно.

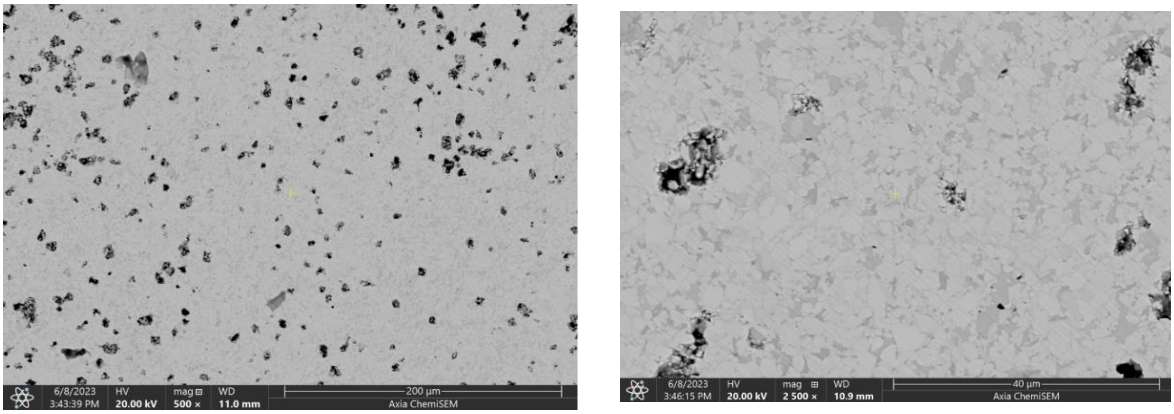


а б

а – збільшення х500; б – збільшення х2500

Рисунок 2.17 – СЕМ зображення мікроструктури WC-10FeCrNiWMo твердого сплаву, після 1 год. подрібнення порошкової суміші

На рисунку 2.18 представлено СЕМ зображення мікроструктури спеченого твердого сплаву WC-10FeCrNiWMo, після 2 годин подрібнення порошкової суміші, зі збільшенням х500 та х2500 відповідно.

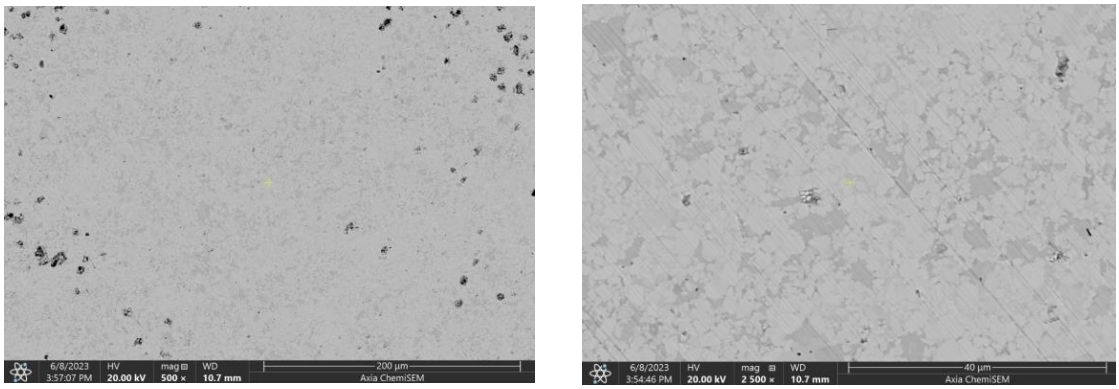


а б

а – збільшення х500; б – збільшення х2500

Рисунок 2.18 – СЕМ зображення мікроструктури WC-10FeCrNiWMo твердого сплаву, після 2 год. подрібнення порошкової суміші

На рисунку 2.19 представлено СЕМ зображення мікроструктури спеченого твердого сплаву WC-FeCrNiWMo, після 3 годин подрібнення, на збільшенні х500 та х2500, відповідно.

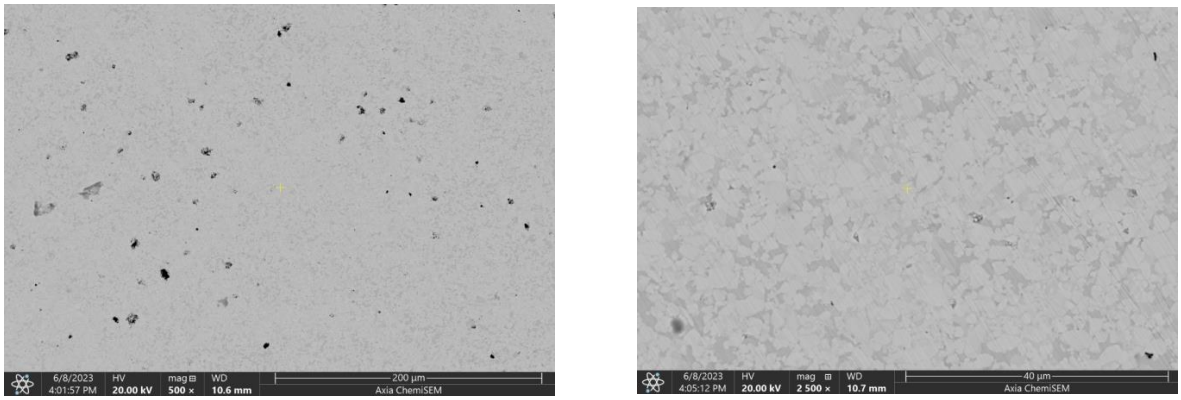


а б

а – збільшення х500; б – збільшення х2500

Рисунок 2.19 – СЕМ зображення мікроструктури WC-10FeCrNiWMo твердого сплаву, після 3 год. подрібнення порошкової суміші

На рисунку 2.20 представлено СЕМ зображення мікроструктури спеченого твердого сплаву WC-10FeCrNiWMo, після 4 годин подрібнення порошкової суміші, на збільшенні х500 та х2500 відповідно.



а б

а – збільшення х500; б – збільшення х2500

Рисунок 2.20 – СЕМ зображення мікроструктури WC-10FeCrNiWMo твердого сплаву, після 4 год. подрібнення порошкової суміші

2.3 Визначення твердості та в’язкості руйнування

Визначення мікротвердості HV порошку було виконано за методом Віккерса використовуючи пристрій MHV-1000 з навантаженням 9,8 Н з витримкою 10 с.

Основний принцип методу полягає в наступному: в поліровану поверхню зразка вдавлюється зазвичай алмазний індентор у формі чотиригранної піраміди під певним навантаженням протягом заданого часу. Після зняття навантаження залишається відбиток. На основі виміру діагоналей цього відбитка, і їх середнього значення обчислюється мікротвердість [33], [34].

Розрахунок твердості за Віккерсом визначається як відношення навантаження, що прикладається до індентора, до площі бокової поверхні відбитка індентора і розраховується за формулою [33], [34]:

$$HV = \frac{2F \sin \gamma_1}{d^2} \cdot 10^{-3} = 1{,}8544 \cdot \frac{F}{d^2} \cdot 10^{-3}, \quad (2.5)$$

де $2\gamma_1$ – кут протилежних граней пірамідки Віккерса (що становить 136° ± 0,5°);

F – навантаження, яке прикладають до індентора, кг або у Н;

d – довжина діагоналі відбитку, виміряна в міліметрах, визначається як середнє арифметичне значення довжин двох діагоналей індентора d_1 d_2.

Середньо квадратичне відхилення випадкової похибки результатів вимірювання твердості визначають за формулою [33], [34]:

$$\pm\sigma = \sqrt{\frac{\sum(HV_c - HV_n)^2}{(n-1)}}, \quad (2.6)$$

де HV_c – середнє арифметичне значень твердості;

HV_n – значення твердості n-ого вимірювання;

n – кількість вимірювань.

Також, було визначено твердість за методом Роквелла, який полягає в вимірюванні глибини проникнення алмазного індентора, за заданого навантаження на зразок. Сам індентор виконаний у формі конуса, який має кут загострення 120°, та зазвичай зроблений з алмазу. Величина навантаження становила 588 Н

Відповідно, формула для визначення твердості за Роквеллом має вигляд [33], [34]:

$$HRA = 100 - \frac{H - h}{0{,}002}, \tag{2.7}$$

де Н – глибина занурення індентора після основного навантаження, у мм;

h – глибина занурення індентора за попереднім навантаженням, у мм.

Середньо квадратичне відхилення випадкової похибки результатів вимірювання твердості визначають за формулою [33], [34]:

$$\pm\sigma = \sqrt{\frac{\sum(HR_c - HR_n)^2}{(n-1)}}, \tag{2.8}$$

де HR_c – середнє арифметичне значень твердості;

HR_n – значення твердості n-ого вимірювання;

n – кількість вимірювань.

Додатково було визначено в’язкість руйнування (тріщиностійкість) спечених композитів. В’язкість руйнування – це здатність матеріалу протистояти утворенню і розповсюдженню тріщин під впливом внутрішніх або зовнішніх напружень. В’язкість руйнування матеріалу визначали за величиною критичного коефіцієнту інтенсивності напружень K_{IC}, який розрахували за довжиною тріщин після індентування за Віккерсом [34] за навантаження 294 Н за формулою:

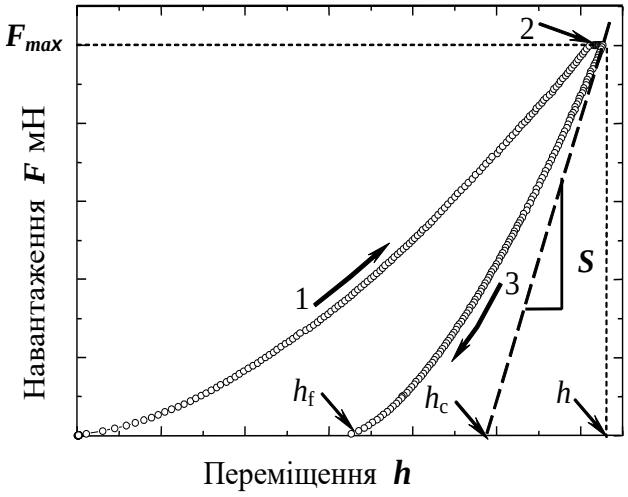
$$K_{IC} = 0{,}0028\sqrt{HV}\sqrt{\frac{P}{T}}, \tag{2.9}$$

де Р – навантаження на індентор (стандартно 30 кг);

T – загальна довжина тріщин, у мм.

2.4 Визначення модуля Юнга методом безперервного вдавлювання

Модуль Юнга E визначали з використанням діаграми безперервного вдавлювання індентора (рис. 2.21), яку отримували при індентуванні тригранною пірамідою Берковича на мікротестері «Мікрон-гама». Так як процес розвантаження індентора є пружним, то з'являється можливість оцінити модуль пружності матеріалу.



1 – ділянка зростання навантаження на індентор, *2* – ділянка витримки індентора під максимальним навантаженням, *3* – ділянка розвантаження індентора; h – повне (максимальне) переміщення індентора; h_c – глибина контакту при максимальному навантаженні F_{max}; h_f – глибина відбитку після розвантаження індентора

Рис. 2.21 – Діаграма навантаження–розвантаженнч індентора Берковича в координатах «навантаження F – переміщення h»

Модуль Юнга – це коефіцієнт між напруженням і відносною деформацією, тобто нахил кривої розвантаження в її початковій лінійній області (рис. 2.21).

Оцінювання модуля пружності виконують на начальної стадії розвантаження індентора, тому що механічна поведінка на цієї ділянці є пружною. Метод Олівера і Фарра [35] вимірювання модуля Юнга на ділянці розвантаження індентора Берковича оснований на рівнянні контактної теорії пружності, що зв'язує жорсткість контакту S з приведеним модулем пружності E* і з площею проекції відбитку A'.

Ґрунтуючись на рішенні Снеддона [36], Алехин та ін. показали, що для кривої пружного розвантаження як осесиметричних, так і пірамідальних штампів:

$$S = \frac{dF}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E^* \sqrt{A'}, \qquad (2.10)$$

де $S = dF/dh$ – експериментально виміряна жорсткість верхньої частини кривої розвантаження (див. рис. 2.21);

A' – площа проекції контакту (відбитку);

E^* – приведений модуль пружності, який задається наступним співвідношенням:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \qquad (2.11)$$

де E і ν – модуль Юнга і коефіцієнт Пуассона для матеріалу зразка;

E_i та ν_i – ці ж параметри для індентора (для алмаза E = 1143 ГПа та ν = 0,07).

Рівняння (2.10) і (2.11) дозволяють знайти модуль пружності зразка E за кривою розвантаження індентора.

Жорсткість контакту S дорівнює тангенсу кута нахилу початкової ділянки кривої розвантаження індентора (див. рис. 2.21). Це рівняння (2.10) спочатку було отримано для гострого конусу, а потім С.І. Буличев та ін. [37] показали, що його можна застосовувати також для пірамідальних інденторів. Особливістю методу

індентування є то, що для анізотропного матеріалу значення модуля пружності усереднюються по об’єму пружно деформованої зони.

Безперервне індентування широко застосовується для находження модуля пружності у тих випадках, коли звичайні методи випробувань не можна застосувати – зразки малих розмірів, тонкі плівки, покриття, окремі фази в багатофазних матеріалах, крихкі матеріали.

Щільність композитів визначали за формулою [38]:

$$\rho = \frac{m}{V}, \tag{2.12}$$

де m – маса матеріалу;

V – об’єм матеріалу.

Відносну щільність композитів визначали за формулою:

$$\rho_{\text{відносне}} = \frac{\rho_{\text{мат.}}}{\rho_{\text{стандартне}}}, \tag{2.13}$$

де $\rho_{\text{мат.}}$ – щільність матеріалу, що випробовується;

$\rho_{\text{стандартне}}$ – щільність речовини, прийнятої за стандартну (наприклад вода).

В таблиці 2.2 представлено значення властивостей спечених зразків, залежно від часу подрібнення порошкової суміші WC-10FeCrNiWMo

Таблиця 2.2 – Вплив часу подрібнення порошкової суміші WC-10FeCrNiWMo на властивості композитів, спечених у вакуумі за температури 1500 °С протягом 1 год.

Властивості	Час подрібнення, год			
	1	2	3	4
Щільність після пресування, г/см^3	9,33 ± 0,05	9,32 ± 0,04	9,33 ± 0,08	9,31 ± 0,07

Продовження таблиці 2.2

Властивості	Час подрібнення, год			
	1	2	3	4
Щільність після спікання, г/см^3	13,49 ± 0,04	13,95 ± 0,16	14,43 ± 0,12	14,81 ± 0,05
Відносна щільність композиту, %	89,72 ± 0,71	92,78 ± 0,84	95,97 ± 0,52	98,5 ± 0,23
Середній розмір частинок вихідної композиційної суміші порошків, мкм	4,47 ± 0,39	3,55 ± 0,28	2,86 ± 0,22	2,19 ± 0,17
Середній розмір зерен композиту, мкм	4,47 ± 0,13	3,52 ± 0,17	2,93 ± 0,19	2,31 ± 0,21
Твердість композиту, HRA	91,5 ± 0,5	93 ± 0,6	93,8 ± 0,4	94,5 ± 0,3
Твердість HV композиту, ГПа	17,67 ± 0,44	19,96 ± 0,29	20,81 ± 0,31	21,70 ± 0,25
Тріщиностійкість $К_{IC}$ композиту, МПа·м$^{1/2}$	7,56 ± 0,21	8,43 ± 0,30	8,87 ± 0,26	9,18 ± 0,33
Модуль пружності композиту, ГПа	418 ± 14	461 ± 9	492 ± 10	513 ± 13

3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Вплив часу подрібнення на структуру порошкових сумішей та твердих сплавів з ВЕС зв'язкою

Зміна середнього розміру частинок суміші порошків WC–FeCrNiWMo від часу подрібнення представлена на рисунку 3.1. Залежність має спадаючий характер, тобто зі збільшенням часу подрібнення розмір частинок порошку зменшується.

В цілому, як показує рисунок 3.1, існує тенденція зменшення розміру частинок із збільшенням часу подрібнення. Таким чином, після 1 год. розмелу середнє значення розміру частинок порошкової суміші становить 4,47 ± 0,39 мкм, а для 4 год. - 2,19 ± 0,17 мкм.

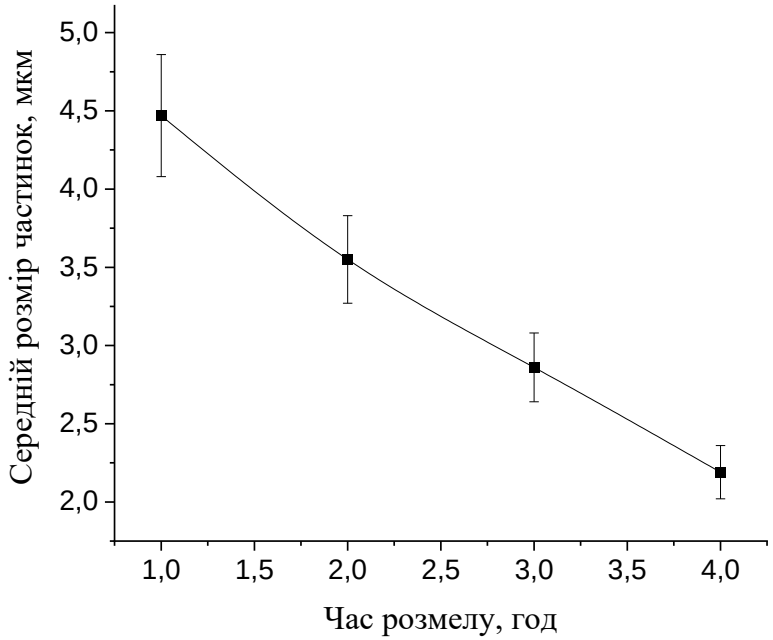


Рисунок 3.1 – Зміна середнього розміру частинок суміші порошків WC– 10FeCrNiWMo від часу подрібнення

Автори дослідження [13] пояснюють зменшення розміру частинок, із збільшенням часу подрібнення наступним чином: зменшується розмір кристалітів у частинках порошків протягом подрібнення, та з'являються внутрішні дефекти,

які виникають через значне напруження частинок від високих сил удару під час кульового розмелу.

Типова морфологія частинок суміші порошків WC–10FeCrNiWMo після подрібнення показано на рисунку 3.2.

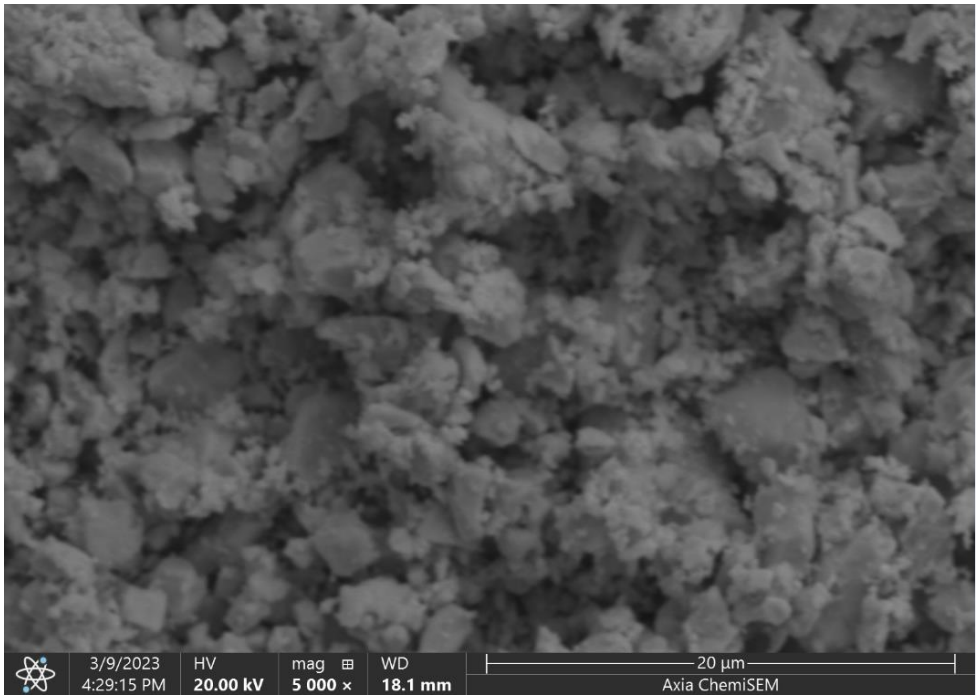
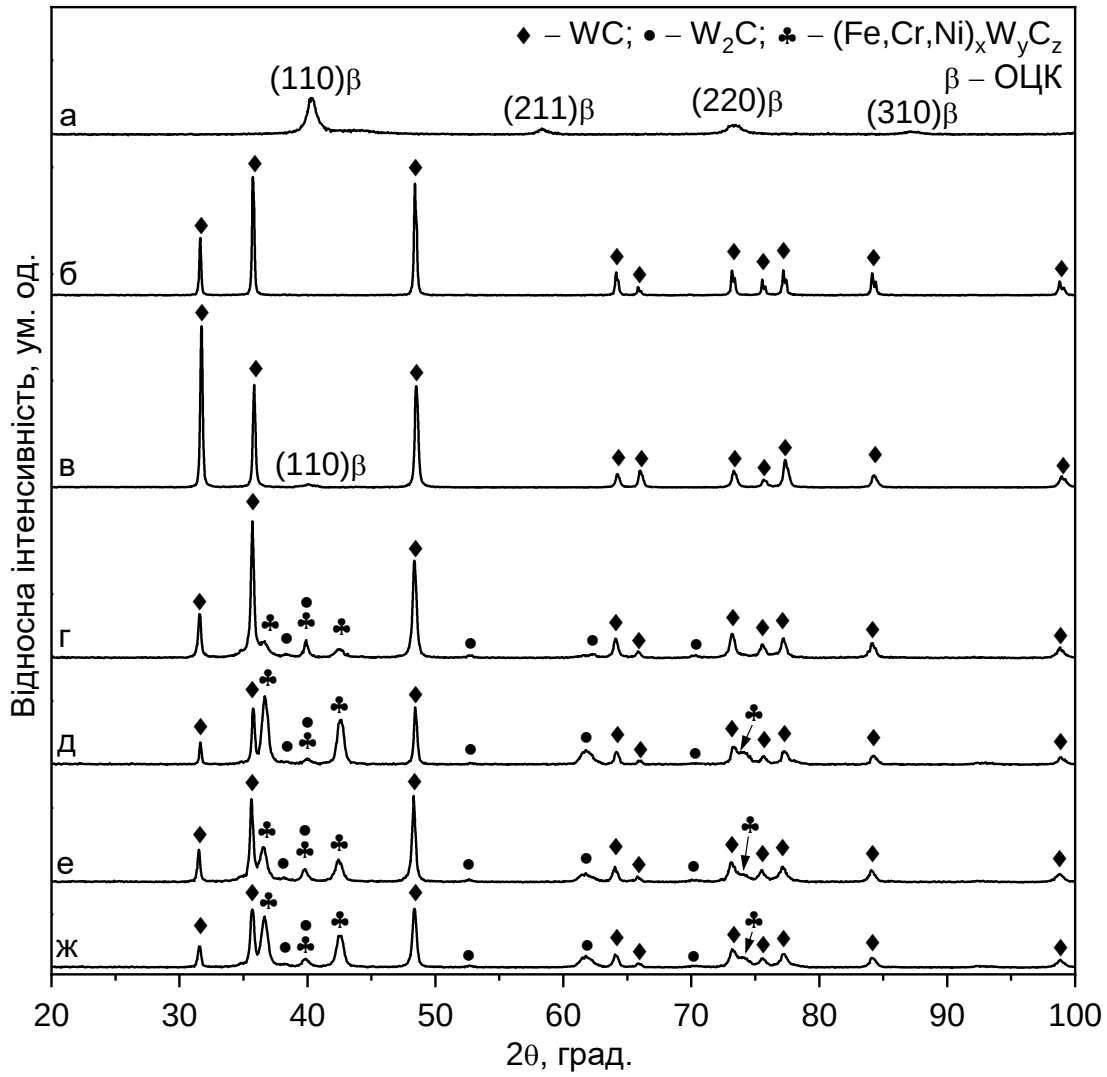


Рисунок 3.2 – СЕМ зображення суміші порошків WC-10FeCrNiWMo після 2-х год подрібнення

На СЕМ зображенні видно, що в процесі подрібнення в планетарному млині порошкової суміші WC–10FeCrNiWMo субмікронні частинки FeCrNiWMo ВЕС покривають поверхню частинок WC з утворенням композитних гранул внаслідок прилипання дрібних частинок ВЕС до більш великих частинок WC. Цей процес сприяє гомогенізації суміші через значну різницю в густині WC та ВЕС. Змішування/подрібнення не тільки забезпечує однорідний розподіл компонентів, але й сприяє спіканню та покращенню характеристик WC/10ВЕС твердого сплаву завдяки наноструктурованим субмікророзмірним частинкам ВЕС зв’язки [39]. Розмір частинок WC після короткочасного (2 год.) подрібнення істотно не змінюється і становить приблизно 3,55 мкм.

На рисунку 3.3 представлено спектри рентгенівської дифракції вихідних порошків FeCrNiWMo (рис. 3.3 а) і WC (рис. 3.3 б), порошкової суміші WC–10FeCrNiWMo (рис. 3.3 в) та спечених зразків твердого сплаву WC-FeCrNiWMo, зі збільшенням часу подрібнення від 1 год. до 4 год. (рис. 3.3 г-є).



а – порошок FeCrNiWMo; *б* – порошок WC; *в* – порошкова суміш WC-FeCrNiWMo після 2 годин розмелу.; *г* – після 1 год. подрібнення; *д* – після 2 год. подрібнення; *е* – після 3 год. подрібнення; *ж* – після 4 год. подрібнення

Рисунок 3.3 – Спектри рентгенівської дифракції порошків WC, FeCrNiWMo ВЕС, порошкової суміші WC–10FeCrNiWMo після подрібнення та твердих сплавів, спечених після різного часу подрібнення порошкової суміші

Протягом 10 годин механічного легування (МЛ) з суміші елементарних порошків формується однофазний високоентропійний сплав (ВЕС), який складається з твердого розчину заміщення (β–фаза) та має ОЦК структуру (рис. 3.3 а). Таким чином, отримані експериментальні результати підтверджують прогнозування за розрахунками термодинамічних параметрів щодо формування твердого розчину з ОЦК кристалічною структурою в сплаві системи Ni-Fe-Cr-W-Mo. Дифракційні максимуми твердого розчину (β–фази) мають низьку інтенсивність та суттєве розширення, що вказує на його наноструктурний стан, спотворення кристалічної ґратки, мікронапруження високого рівня як результат інтенсивної пластичної деформації (ІПД) під час процесу МЛ [40]-[43], а також як наслідок взаємного розчинення різнорозмірних елементів у спільній ґратці [44], [45].

Параметр кристалічної ґратки *a* ОЦК-твердого розчину (β-фази), розрахований за положенням максимуму (310)β, становить 0,3163 нм, а середній розмір кристалітів (ділянок когерентного розсіювання – ДКР) становить 22 нм і величина деформації кристалічної ґратки (мікронапруження) дорівнює 0,61 %. Розмір ДКР та величину деформації кристалічної ґратки ОЦК-твердого розчину визначено за методом вільямсона-Холла за розширенням дифракційних відбитків, виключаючи вплив інструментального розширення (ширини лінії еталону), відповідно до загальноприйнятої методики [46].

Вихідний порошок WC має вузькі дифракційні лінії значної інтенсивності (рис. 3.3 б), що вказує на відсутність значних внутрішніх напружень або дефектів кристалічної структури. Параметри ґратки WC становлять $a = 0{,}2907$ нм і $c = 0{,}2838$ нм. В дифракційних спектрах вихідного порошку WC (рис. 3 б), так само як і ВЕС (рис. 3.3 а), відсутні дифракційні максимуми, що належать оксидним фазам.

На рисунку 3.3 в наведено типовий дифракційний спектр порошкової суміш WC–10ВЕС після 2 год. подрібнення у планетарному кульовому млині. Виходячи з дифракційних даних композиційна суміш містить дві фази, а саме WC і ОЦК-твердого розчину (β-фазу) ВЕС, будь-яких інших фаз, в т.ч. оксидних, в рентгенівському спектрі не спостерігається. Дифракційні максимуми, що належать

WC і, особливо, ОЦК твердому розчину (β-фазі) ВЕС, стають значно ширшими та менш інтенсивними (рис. 3.3 в) порівняно з вихідним станом до змішування (рис. 3.3 а, б), що є результатом подрібнення зеренної структури компонентів суміші, спотворення їх кристалічних ґраток та нагромадження внутрішніх мікронапружень внаслідок ІПД під час подрібнення в млині. Тільки значно розширений (110)β дифракційний максимум, що належить ОЦК твердому розчину FeCrNiWMo ВЕС, виявляється в спектрі порошкової суміші WC–10ВЕС, тоді як інші максимуми на більших бреггівських кутах 2θ відсутні. Це може бути спричинено наноструктурним станом (низькою кристалічністю) ОЦК-твердого розчину FeCrNiWMo ВЕС внаслідок інтенсивної пластичної деформації під час процесу механічного легування та подальшого подрібнення в суміші з WC, а також його незначнимим вмістом (10 мас. %) у суміші з більш важкою карбідною WC фазою, що має набагато вищий коефіцієнт поглинання рентгенівських променів порівняно з металевим компонентом суміші [46].

Тому, у зв’язку з вищезазначеними обставинами, неможливо визначити зміну розміру кристалітів і параметру ґратки ОЦК-твердого розчину в суміші WC/10ВЕС. Параметри ґратки WC після 2 годин змішування з ВЕС не змінюються і залишаються такими ж, як і для вихідного порошку WC, тобто a = 0,2906 нм і c = 0,2839 нм. Таким чином, під час змішування відбувається подрібнення частинок і зеренної структури WC та FeCrNiWMo ВЕС, а також накопичення в них внутрішніх мікронапружень без взаємодії між компонентами суміші. Вільний вуглець, оксиди та потрійні карбідні фази у вихідній суміші порошків відсутні. Тобто, фазовий склад композиційної суміші не змінюється і вона складається з 90 мас.% WC та 10 мас.% ВЕС.

Після спікання у вакуумі за температури 1500 °C протягом 1 год. композиційних порошкових сумішей з різним часом подрібнення (від 1 год. до 4 год.) в спектрах рентгенівської дифракції WC–10ВЕС твердих сплавів (рис. 3.3 г-ж) крім ліній, що належать WC та ОЦК твердому розчину (β-фазі) FeCrNiWMo ВЕС, виявляються додаткові, що свідчить про зміни у фазовому складу порошкових сумішей в процесі спікання. Ледь помітні лінії дуже малої

інтенсивності на кутах 2θ: 40; 53; що належать напівкарбіду W_2C і свідчать про наявність лише «слідів» цієї фази. Також в дифракційних спектрах наявна система лінії більш значної інтенсивності, яка відповідає комплексному карбіду $(Fe,Ni,Cr)_xW_yC_z$. Такі зміни в дифракційній картині спечених зразків порівняно з вихідною порошковою сумішшю свідчать про утворення під час спікання незначної кількості W_2C, тобто про наявність лише «слідів» цієї фази, та більш відчутної кількості комплексного $(Ni,Fe,Cr)_xW_yC_z$ карбіду, дифракційні піки якого (рис. *3 г*) частково збігаються з більш інтенсивними характерними піками карбіду Co_3W_3C (η-фази) у традиційному твердому сплаві ВК8 (WC–8Co). При цьому, найбільша інтенсивність ліній комплексного $(Ni,Fe,Cr)_xW_yC_z$ карбіду, а значить і найбільша його кількість, спостерігається в сплаві, спеченому після 2-х год. подрібнення вихідної порошкової суміші (рис. 3.3 д), тоді як після 1 год. подрібнення інтенсивність його ліній мала (рис. 3.3 г), відповідно, мала і його кількість у складі твердого сплаву і він в основному складається з WC і ВЕС. В сплавах, спечених після подрібнення суміші порошків WC–ВЕС протягом 3-х годин кількість $(Ni,Fe,Cr)_xW_yC_z$ карбіду, порівняно зі сплавами, спеченими після 2-х год. подрібнення вихідної порошкової суміші, значно зменшується, що віддзеркалюється в дифракційної картині (рис. 3.3 е). Після 4-х год. подрібнення кількість $(Ni,Fe,Cr)_xW_yC_z$ карбіду в твердому сплаві зростає порівняно з попереднім випадком, але залишається меншою ніж в сплавах після 2-х годин подрібнення, про що свідчать зміни інтенсивності дифракційних ліній на рис. 3.3 ж. Таким чином спостерігається немонотонний характер зміни кількості комплексного $(Ni,Fe,Cr)_xW_yC_z$ карбіду в твердих сплавах, що утворюється під час спікання суміші порошків WC–ВЕС після різного часу подрібнення.

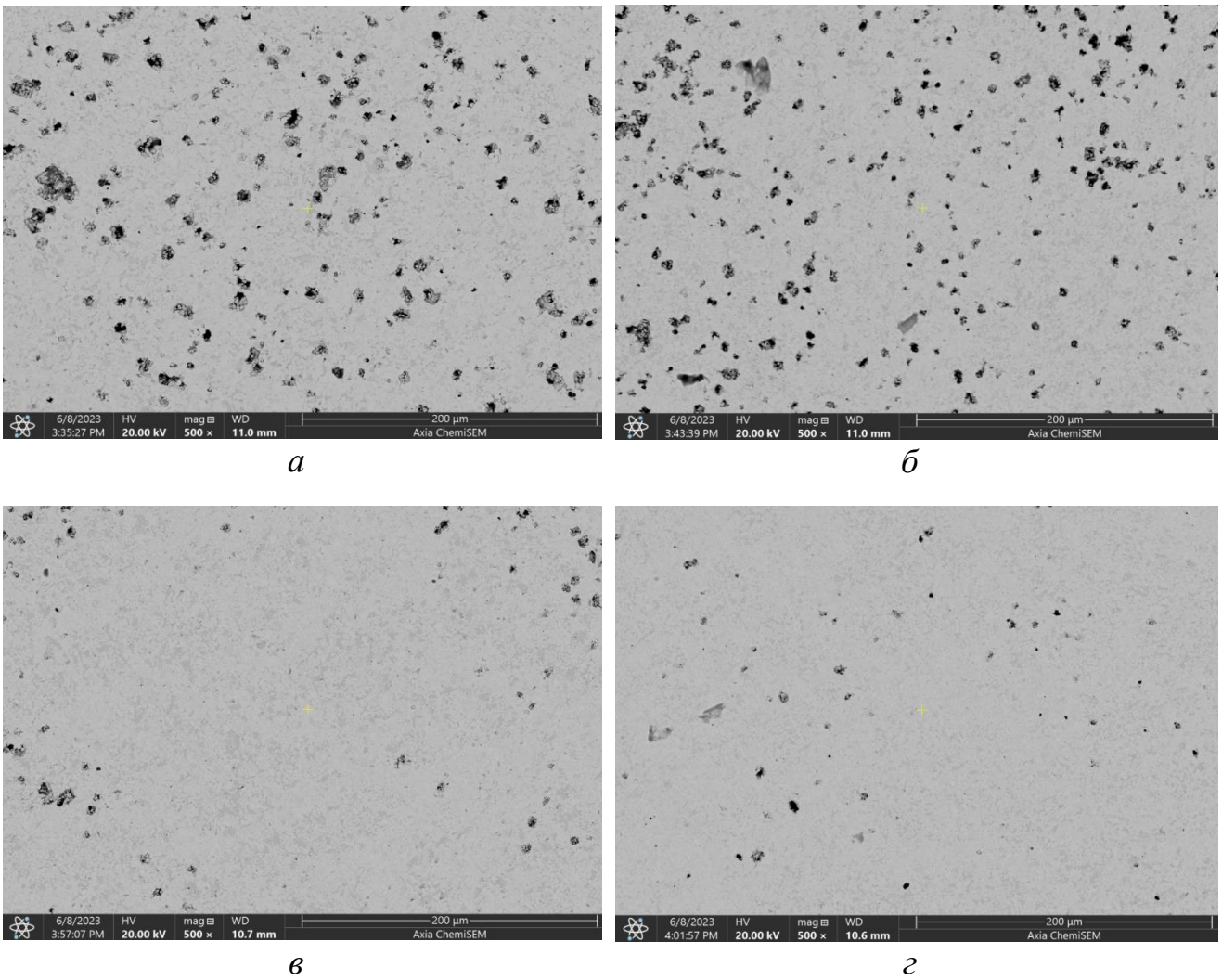
Загальновідомо, що метали Co, Ni, Fe, Cr можуть утворювати карбіди $M_xW_yC_z$ (η-фазу) в системах W–C–Me [47, 48]. Подібним чином складний карбід $(Ni,Fe,Cr)_xW_yC_z$ (η-фаза) утворюється за наявності металів Ni, Fe та Cr у зразках WC–10FeCrNiWMo твердого сплаву, що вказує на високотемпературну хімічну взаємодію між WC і ВЕС зв'язкою під час спікання. Оскільки елементи Ni, Fe та Cr мають подібні атомні радіуси та електронегативність [49], вони можуть

розчинятися та замінювати один одного, утворюючи $(Ni,Fe,Cr)_xW_yC_z$) карбід. Як утворення під час спікання карбіду Co_3W_3C (η-фази) в традиційних твердих сплавах типу ВК відбувається у разі дефіциту вуглецю в ділянках багатих на Co, так і формування складного карбіду $(Ni,Fe,Cr)_xW_yC_z$ в WC–10FeCrNiWMo твердих сплавах відбувається у разі дефіциту вуглецю в ділянках багатих, відповідно, на Co та на Ni, Fe, Cr, через нестехіометричний склад WC.

Таким чином, більш високий вміст комплексної карбідної $(Ni,Fe,Cr)_xW_yC_z$ фази в твердих сплавах свідчить про помітне відхилення від стехіометрії WC, а низький вміст карбіду $(Ni,Fe,Cr)_xW_yC_z$ – навпаки, про незначне відхилення від стехіометрії WC. Наявність кисню як у вихідних порошках, так і в порошковій суміші після подрібнення також може викликати утворення карбідних фаз [48] Однак це дає змогу знизити початковий вміст кисню в порошковій суміші під час спікання і, як наслідок, підвищити контактну міцність, а також кінцеві властивості отриманих твердих сплавів. Таким чином, результати рентгенівського аналізу показують, що оксидні фази, які погіршують характеристики, не виявляються після спікання WC–10FeCrNiWMo твердих сплавів (рис. 3.3 г-ж).

Слід відзначити, що навіть після спікання наноструктурний стан ОЦК твердого розчину FeCrNiWMo ВЕС зв’язки зберігається, і, як наслідок, інтенсивність його максимумів, за винятком одного слабоінтенсивного і розширеного (110)β (рис. 3.3 г-ж), є недостатньою для їх виявлення та ідентифікації в спектрах рентгенівської дифракції композитів. Це підтверджує високу стабільність наноструктурного стану FeCrNiWMo ВЕС. Внаслідок збереження наноструктурного стану ВЕС зв’язки в спечених зразках та відсутності більшості його дифракційних максимумів неможливо визначити параметр ґратки ОЦК твердого розчину, а також зміни середнього розміру ДКР та величини деформації кристалічної гратки після спікання твердих сплавів. Параметри ґратки *a* і *c* WC після спікання не змінюються і становлять 0,2909 нм і 0,2839 нм, відповідно.

На рисунку 3.4 подано СЕМ зображення мікроструктури твердого сплаву WC-FeCrNiWMo, спеченого за температури 1500°С протягом 1 год. у вакуумі.



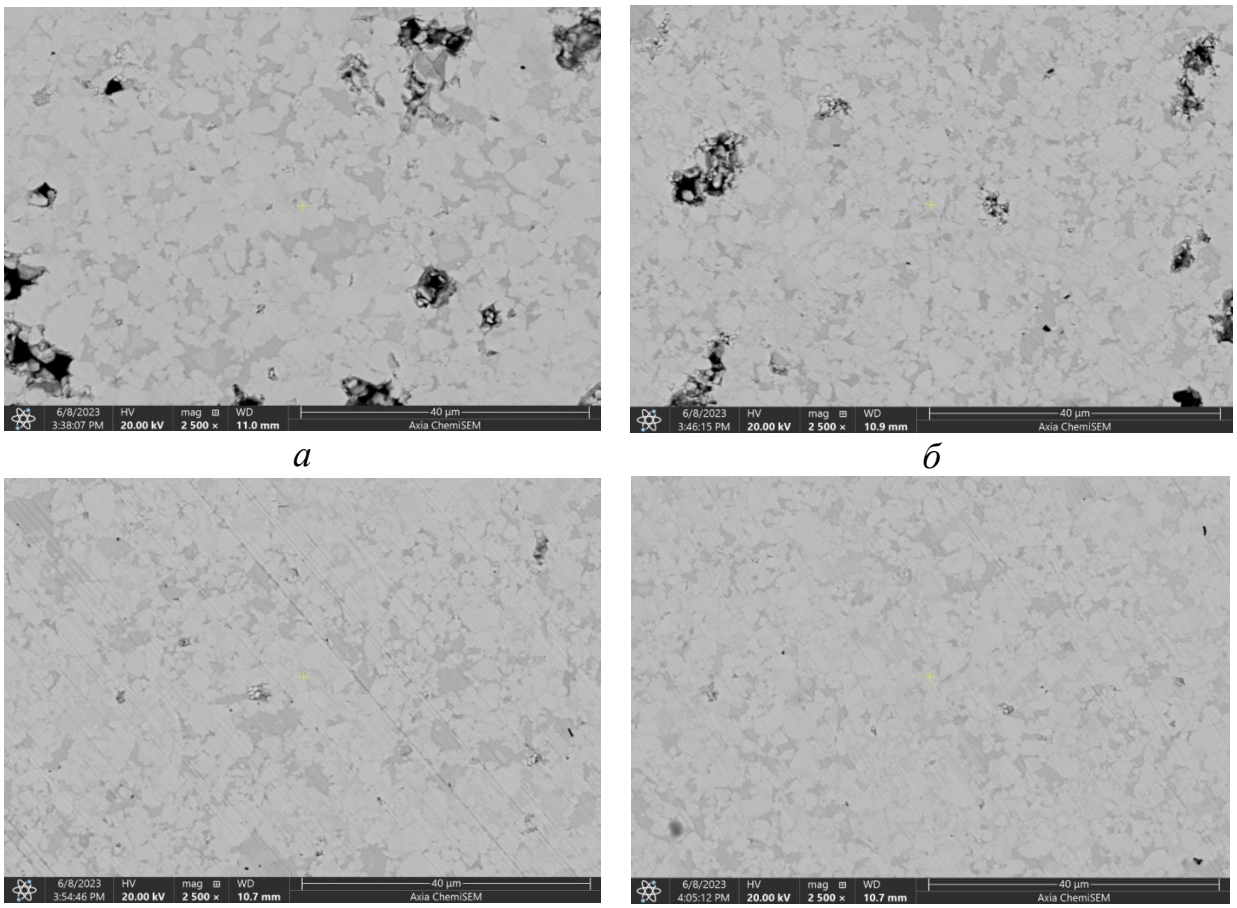
а *б*

в *г*

а – 1 година; *б* – 2 години; *в* – 3 години; *г* – 4 години

Рисунок 3.4 – СЕМ зображення мікроструктури спеченого сплаву WC-10FeCrNiWMo, отримані після різного часу подрібнення

На рисунку 3.5 подано СЕМ зображення мікроструктури твердого сплаву WC-FeCrNiWMo, спеченого за температури 1500°С протягом 1 год. у вакуумі.



а *б*

в *г*

а – 1 година; *б* – 2 години; *в* – 3 години; *г* – 4 години

Рисунок 3.5 – СЕМ зображення мікроструктури спеченого WC-FeCrNiWMo, отримані після різного часу подрібнення

Аналіз мікроструктури спечених зразків (рис. 3.4 та 3.5) показує, що зі збільшенням часу подрібнення суміші порошків WC та FeCrNiWMo, відповідно зменшуються розміри зерен спеченого зразка. Більш якісніше це спостерігається на рисунку 3.5. На СЕМ зображеннях мікроструктури світла фаза відповідає карбіду вольфраму, а темна фаза – високоентропійному сплаву FeCrNiWMo, який застосовано в якості зв’язувальної речовини. Також, спостерігається суттєве зменшення кількості та розміру пор, що, як наслідок, зумовлює підвищення параметру щільності спечених зразків.

Зміни величини середнього розміру зерен WC твердого сплаву після спікання (рис. 3.6), цілком повторює характер змін на рисунку 3.1, та фактично співпадають

зі значеннями середніх розмірів частинок в порошкових сумішах після різного часу подрібнення до спікання.

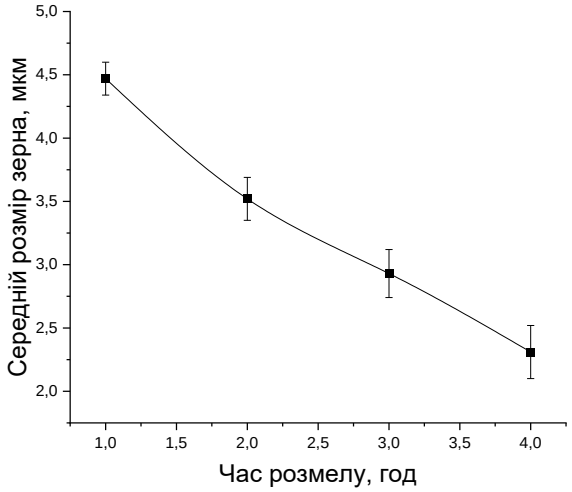


Рисунок 3.6 – Зміна середнього розміру зерен WC, спеченого твердого сплаву WC-FeCrNiWMo від часу подрібнення

Проаналізувавши отримані результати щодо зміни середнього розміру зерен WC спечених зразках (див. рис. 3.6, рис 3.7), можна зробити висновок, що середні розміри зерен WC у твердих сплавах WC-10FeCrNiWMo відповідають середньому розміру частинок WC у вихідних порошкових сумішах WC-10FeCrNiWMo до спікання.

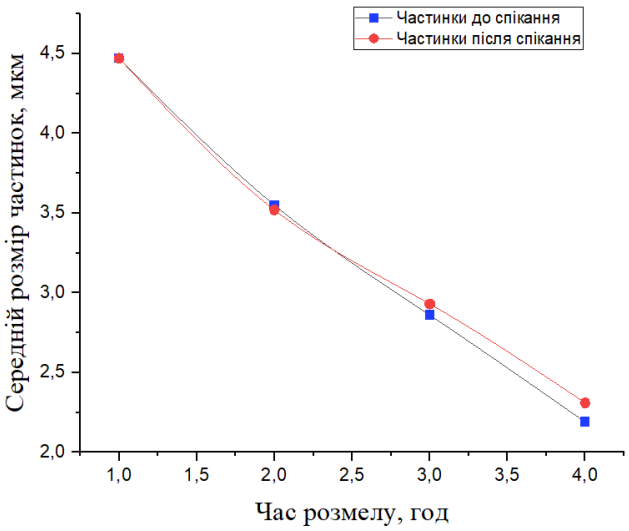


Рисунок 3.7 – Зміна середнього розміру частинок порошкової суміші та зерен спечених твердих сплавів WC-10FeCrNiWMo від часу подрібнення

Під час спікання порошкової суміші WC-10FeCrNiWMo відбувається уповільнення росту зерна. Як зазначають автори [50] це можна пояснити ефектом повільної дифузії через використання високоентропійного сплаву у якості зв'язки, так як збільшується енергія активації для росту зерен WC. Багатоелементний склад ВЕС зв'язки зумовлює наявність різної міжфазної енергії між WC і металевою матрицею, що призводить до різних енергетичних бар'єрів дифузії для W і C в матриці [27], [51], [52]. Отже, п'ятикомпонентна FeCrNiWMo ВЕС зв'язка має хорошу здатність стримувати (уповільнювати) зростання зерен WC.

На рисунку 3.8 представлена зміна відносної щільності, зразків спечених твердих сплавів WC-10FeCrNiWMo від часу подрібнення вихідної порошкової суміші.

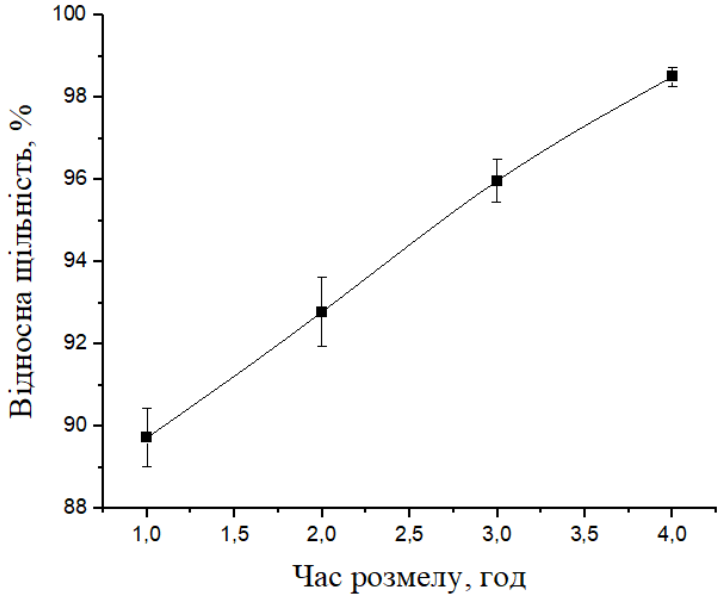


Рисунок 3.8 – Зміна відносної щільності, спечених твердих сплавів WC-10FeCrNiWMo від часу подрібнення вихідної порошкової суміші

Аналізуючи графік (рис. 3.8) можна зробити висновок, що відносна щільність спечених зразків твердих сплавів WC-10FeCrNiWMo зростає зі збільшенням часу подрібнення вихідної порошкової суміші, відповідно зменшенням розмірів частинок WC. Як видно з таблиці 2.2, щільність зразків композитів, спечених після 1 год. подрібнення вихідної порошкової суміші, дорівнює 13,49 ± 0,04 г/см^3, а після 4 год. подрібнення становить 14,81±0,05 г/см^3.

У дослідженнях [11], [13] поведінку зростання щільності із збільшенням часу розмелу пояснюють появою в результаті подрібнення нових поверхонь, які призводять до росту поверхневої енергії порошків та спрощують рух атомів під час подальшого спікання.

3.2 Вплив часу подрібнення порошкових сумішей на механічні властивості твердих сплавів з ВЕС зв'язкою

На рисунку 3.9 представлена зміна мікротвердості, визначеної за методом Віккерса, спечених зразків сплаву WC-10FeCrNiWMo від часу подрібнення вихідної порошкової суміші.

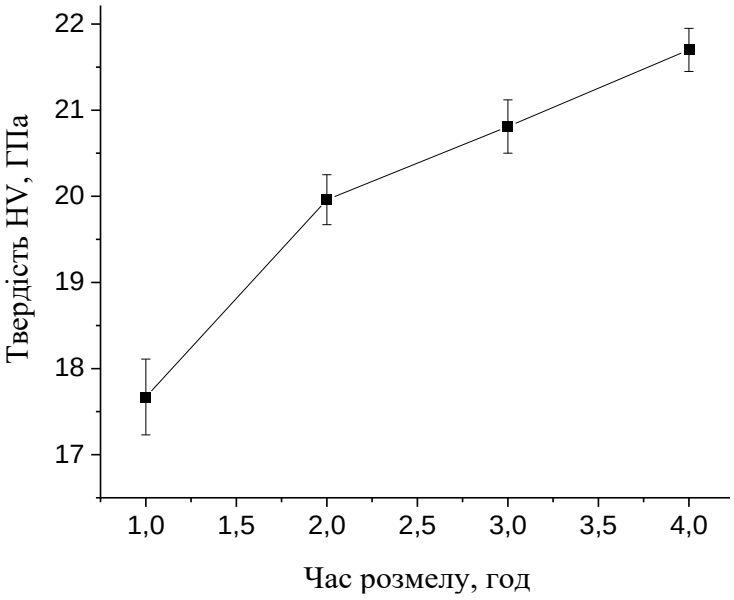


Рисунок 3.9 – Зміна мікротвердості за Віккерсом твердих сплавів WC-10FeCrNiWMo, спечених після різного часу подрібнення вихідної порошкової суміші

Зі збільшенням часу подрібнення вихідної порошкової суміші та, відповідно зменшення розміру частинок, спостерігається суттєве підвищення мікротвердості за Віккерсом. Так, після 1 год. подрібнення значення твердості HV спеченого WC-10FeCrNiWMo сплаву дорівнює 17,67±0,44 ГПа, а після 4 год. подрібнення

твердість сплаву значно зростає і досягає 21,70±0,25 ГПа. Зростання твердості сплаву зі зменшенням розміру зерен відповідає співвідношенню Холла-Петча. Формула Холла-Петча є універсальною і добре описує вплив розміру зерна не тільки на границю плинності але і на твердість. Кореляція між твердістю за Мейером *HM* ($HV = HM \sin\gamma_1$, де γ_1 – кут загострення індентора) та границею плинності σ_s, яка встановлена Д. Тейбором, описується співвідношенням: $HM = c \cdot \sigma_s$, де коефіцієнт c=3 для металевих матеріалів. Крім того, збільшення кількості дисперсних виділень складної карбідної $(Ni,Fe,Cr)_xW_yC_z$ фази також може сприяти підвищенню твердості. Межі зерен виступають у ролі бар'єрів для руху дислокацій, які є основним механізмом пластичної деформації в кристалічних матеріалах. Це означає, що коли дислокації намагаються рухатися через матеріал під час деформації, вони зіштовхуються з цими межами зерен, що утруднює їх рух. В результаті, матеріал стає більш твердим.

На рисунку 3.10 представлена зміна твердості, визначеної за Роквеллом, зразків сплаву WC-10FeCrNiWMo, спечених після різного часу подрібнення вихідної порошкової суміші.

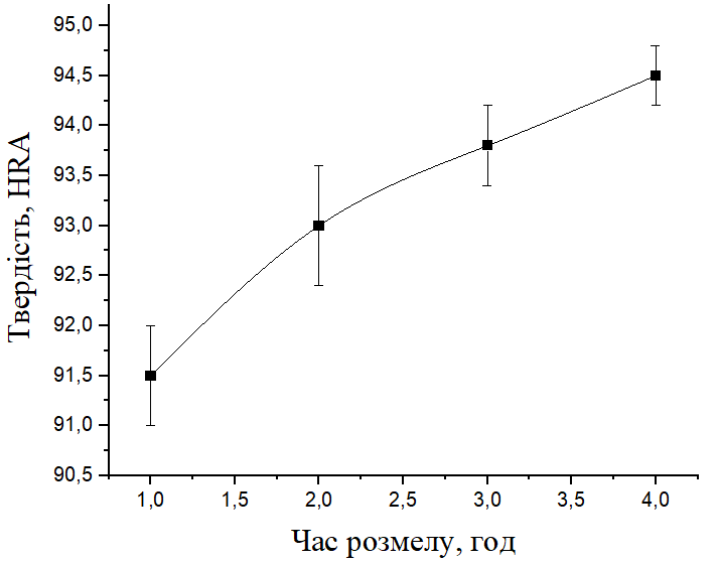


Рисунок 3.10 – Зміна твердості за Роквеллом твердих сплавів WC-10FeCrNiWMo, спечених після різного часу подрібнення вихідної порошкової суміші

Підвищення величини твердості HV спеченого композиту також підтверджується результатами вимірювання твердості за Роквеллом, яка збільшується від 91,5 HRA до 94,5 HRA зі збільшенням часу подрібнення вихідної порошкової суміші, і, відповідно, зменшення розмірів частинок/зерен WC (див. табл. 2.2, рис 3.10). Автори дослідження [14] пов’язують збільшення твердості, зі зменшенням розміру зерна, зумовлене більшим часом розмелу, що також узгоджується з дослідженням [13].

Крім того, процес подрібнення може збільшити кількість дефектів на межах зерен. Дефекти, такі як вакансії або дислокації, можуть зміцнити матеріал, збільшуючи його твердість. Це відбувається, оскільки дефекти створюють додаткові бар'єри для руху дислокацій, змушуючи їх обходити або переміщуватися через ці дефекти, що вимагає більше енергії.

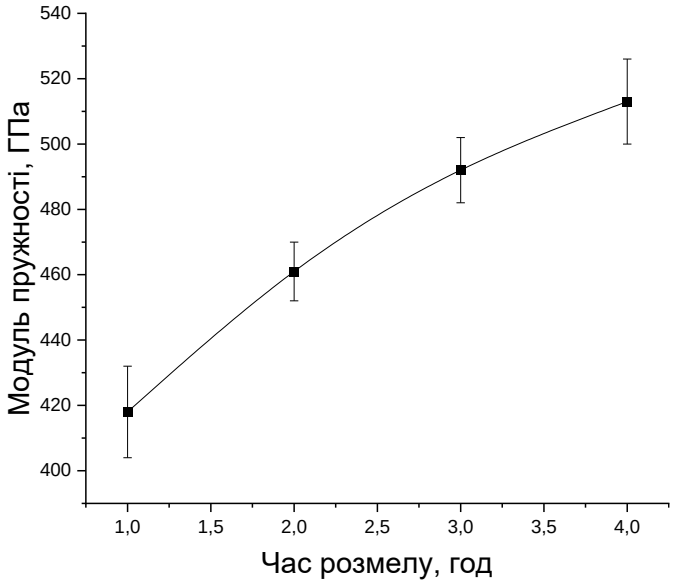


Рисунок 3.11 – Зміна модуля пружності спеченого твердого сплаву WC-10FeCrNiWMo від часу подрібнення вихідної порошкової суміші

Випробування спечених зразків методом безперервного вдавлювання індентора показали зростання значень модуля пружності WC-10FeCrNiWMo твердих сплаві зі збільшенням часу подрібнення вихідної порошкової суміші від 1 год. до 4 год. (рис. 3.11). Оскільки із збільшенням часу подрібнення зменшується

середній розмір частинок вихідної суміші, відповідно зменшується і розмір зерен спечених композитів, що призводить до підвищення їх щільності від 89,72±0,71 % до 98,5±0,23 %, наслідком чого є зростання сили зв'язків атомів, тобто міцності міжатомних зв'язків що зумовлює зростання модуля пружності.

На рисунку 3.12 представлено вплив часу подрібнення вихідної порошкової суміші на критерій в'язкості руйнування $К_{1С}$ спечених твердих сплавів WC-10FeCrNiWMo.

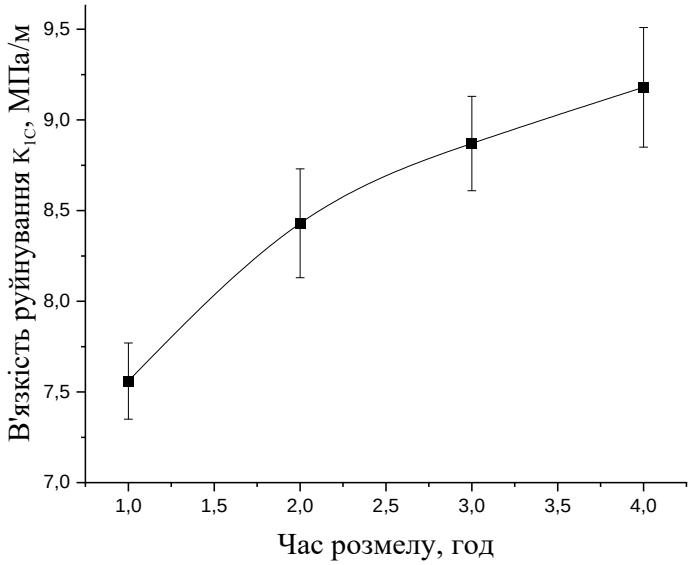


Рисунок 3.12 – Зміна критерію в'язкості руйнування $К_{1С}$ спеченого твердого сплаву WC–10FeCrNiWMo від часу подрібнення вихідної порошкової суміші

Зростання параметру в'язкості руйнування $К_{1С}$ спеченого WC-FeCrNiWMo композиту із збільшенням часу подрібнення вихідної порошкової суміші можна пояснити збільшенням щільності самого матеріалу. Оскільки при спіканні відносна щільність матеріалу збільшується від 89,72 ± 0,71 % після 1 год. подрібнення до 98,5 ± 0,23 % після 4 год. подрібнення (див. рис. 3.5), то це призводить до зменшення розміру та кількості пор. Більш щільний матеріал надає більший опір розповсюдженню тріщин, а зменшення кількості пор усуває потенційні місця концентрації напружень, де можуть виникнути тріщини. Зменшення розміру зерна збільшує твердість і модуль пружності матеріалу, що також може підвищити його тріщиностійкість.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ

Охорона праці є основою для стабільної та безпечної трудової активності. Вона представляє собою набір правових, соціально-економічних, технічних і організаційних, санітарно-гігієнічних, а також медичних та профілактичних дій і засобів, мета яких полягає у збереженні життя, здоров'я та робочої здатності людей під час їхньої трудової діяльності.

Місце проведення наукових досліджень має забезпечувати безпечні умови для інженерів-дослідників. Сучасні підходи до вивчення обладнання в наукових лабораторіях мають бути спрямовані на уникнення можливих травм, створення найкращих умов праці, а також ефективне усунення впливу шкідливих факторів, які можуть стати причиною професійних захворювань.

Головна ціль даного розділу полягає у вивченні потенційно небезпечних і шкідливих факторів, що можуть виникнути під час дослідження структури та характеристик сплавів WC-FeCrNiWMo. Намір цього розділу включає в себе також розробку практичних вказівок для підвищення безпеки та збереження здоров'я працівників, що сприятиме уникненню можливих загроз і створенню оптимального середовища для всіх учасників науково-дослідних робіт.

4.1 Характеристика об'єкту (комплексу) та умови його експлуатації

Ця дипломна робота розроблена на базі Центрального конструкторського кабінету науково-виробничого об'єднання Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона, у лабораторії № 022, яка розташована в навчальному корпусі №9.

Детальну специфікацію технологічного обладнання та характеристики приміщення, де знаходиться робоче місце, можна знайти в таблицях 4.1 та 4.2. Загальний вид лабораторії на рисунку 4.1.

Рисунок 4.1 – Лабораторія № 022

Таблиця 4.1 – Характеристики науково-дослідної лабораторії

Довжина, м	6
Ширина, м	9
Висота, м	4.5
Площа, м. кВ.	54
Об’єм, м. куб.	243

Оскільки в нашому випадку площа становить:

$$S = 6 \cdot 9 = 54 \text{ м}^2.$$

Об’єм приміщення:

$$V = 6 \cdot 9 \cdot 4{,}5 = 243 \text{ м}^3.$$

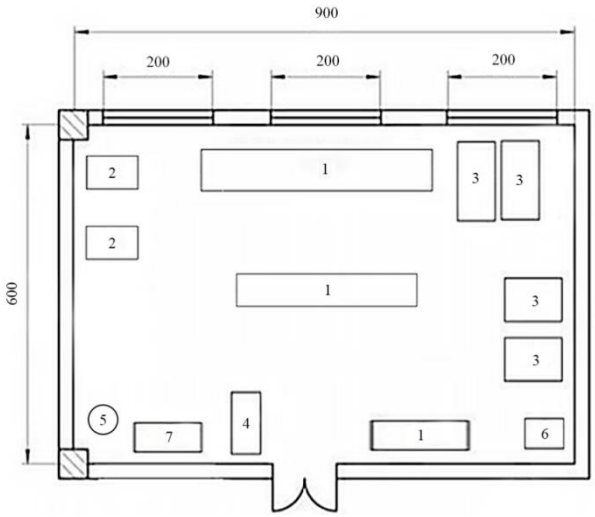
Відповідно розрахунок площі та об’єму на кожного працівника (враховуючи, що в рамках цієї лабораторії працює 3 людини) матиме наступний вигляд:

$$S_ч = \frac{54}{3} = 17 \text{ м}^2.$$

$$V_ч = \frac{243}{3} = 81 \text{ м}^3.$$

Результати розрахунків показують, що приміщення лабораторії № 022 задовольняє стандарти будівель виробничого призначення ДБН В.2.2-28:2010

План приміщення зазначено на рисунку 4.2.



1 – робочий стіл; 2 – гідравлічний прес; 3 – піч спікання; 4 – сушильна шафа 5 – вогнегасник; 6 – умивальник; 7 – шафа

Рисунок 4.2 – План дослідної лабораторії 022-9

Таблиця 4.2. Специфікація технологічного обладнання

№	Найменування	Розміри, м Д/Ш/В	Основні характеристики	Кількість	Позиція на рисунку
1	Гідравлічний прес	1,3/0,8/1,6	Максимальний тиск пресування 50 тон.	2	2
2	Сушильна шафа	1,2/1,8/1,3	Номінальна потужність - 10,4 кВт	1	4
3	Піч спікання	1,1/1,7/2	Номінальна температура спікання – 1000°С	4	3

Лабораторія № 022 містить таке обладнання як: 50 тонний гідравлічний прес для випробування будівельних матеріалів (рис. 4.3); муфельна піч; піч спікання (рис 4.4).

Рисунок 4.3 – Гідравлічний прес

Рисунок 4.4 – Муфельна піч

Під час реалізації даної роботи було встановлено присутність декількох потенційно шкідливих факторів, до яких відносяться: можливість застосування хімічних речовин, які можуть викликати шкоду; робота в умовах підвищення температури, що може становити ризик для здоров'я; робота в середовищі з підвищеним рівнем шуму та вібрації, які можуть негативно впливати на комфорт і

здоров'я працівника; робота в умовах сильного запилення, що може впливати на дихальну систему, а також існування потенціальних ергономічних проблем, що можуть впливати на фізичне благополуччя працівника.

В контексті категорії важкості виконуваної роботи, дана робота відноситься до групи «легких» за версією ДСН 3.3.6.042-99 [53] - категорії 1б. Ця категорія характеризується наявністю легких фізичних навантажень, які можуть включати незначну фізичну напругу і виконуються як у сидячому, так і в стоячому положенні. Не виключено, що в процесі роботи може бути потреба в ходьбі.

4.2 Оцінка ключових небезпечних та шкідливих виробничих факторів і розроблення заходів поліпшення (нормалізації) умов праці

4.2.1 Фізичні джерела небезпечних і шкідливих виробничих факторів

Аналізуючи лабораторію № 022 можна виділити потенційні причини небезпеки, пов’язані з приладами такими як: гідравлічний прес, піч спікання.

Таблиця 4.3 – Основні фізичні небезпеки, які створюються в технологічному процесі.

№	Найменування обладнання	Джерело небезпеки	Причини небезпеки	Наслідки небезпеки
1	Гідравлічний прес	Циліндр гідравлічного пресу	Високий тиск може спричинити несподіваний рух приладу; Механічний шум	Робітник
2	Піч спікання	Вентиляція шафи		Робітник

Шум, який виникає в лабораторії, за своїми характеристиками можна віднести до постійного типу, оскільки протягом робочого дня його рівень майже не

змінюється і не перевищує 7 децибелів. В залежності від джерела походження шум може бути механічним, що виникає в результаті роботи гідравлічного пресу, або печі спікання. При одночасній роботі всієї апаратури, рівень шуму може перевищити норми, встановлені Державними санітарними правилами, що може викликати професійні захворювання. Нормативи для рівня шуму в лабораторіях, де проводяться експериментальні дослідження, дозволяють рівень шуму до 75 децибелів. Максимально зафіксований шум, при роботі всіх приладів в лабораторії № 022 є 55 децибелів, що є прийнятним по відношенню до стандартів (див. таблицю 4.4) [54].

Додатково, важливим аспектом є потенційна небезпека від високого тиску гідравлічного пресу. Робота з таким обладнанням може мати ризик травматизму через неконтрольоване вивільнення енергії під час зміни тиску. Також, в разі пошкодження або несправності гідравлічного пресу, різке збільшення тиску може спричинити викид гідравлічної рідини, яка може викликати травми. З огляду на це, контроль тиску і регулярне технічне обслуговування є важливими заходами з метою зниження цих ризиків.

Таблиця 4.4 – Реальні та нормативні фактори небезпеки, що створюються в технологічному процесі.

№	Фактор небезпеки	Реальне значення	Нормативні значення
1	Шум	65 дБА	75 дБА

4.2.2 Запиленість повітря

Визначення якості атмосфери у приміщенні здійснюється на основі аналізу рівня запиленості повітря. Виробничий процес, що включає формування порошків, може призвести до створення мікроскопічних часток, які репрезентують собою значний ризик з огляду на безпеку праці. Інгаляція таких мікрочастинок може спричинити подразнення, запалення в дихальних шляхах, а також викликати розвиток дихальних хвороб.

Надто, деякі частинки пилу можуть бути насичені токсичними складниками, наприклад, хімічними з'єднаннями або важкими металами. Такі речовини можуть проникнути в організм через дихальні шляхи, спричинивши отруєння, органні ушкодження або навіть онкологічні захворювання. Більше того, мікроскопічні частинки пилу можуть легко розсіюватися повітрям, призводячи до забруднення оточуючого середовища.

Основні рекомендації для зниження загрози від забрудненням повітря полягають в наступному [55]:

– Система вентиляції: Установлення ефективних систем вентиляції допомагає в усуненні пилу з приміщення, що зменшує рівень запиленості повітря;

– Правильне обслуговування обладнання: Обладнання, що використовується для роботи з пилоподібними матеріалами, повинно регулярно обслуговуватися та перевірятися, щоб забезпечити його правильну роботу та мінімізацію викиду пилу;

– Чистка робочого місця: Регулярне прибирання робочих місць допомагає контролювати рівень пилу в повітрі. Це може включати в себе використання промислових пилососів для збору пилу та знежирювання поверхонь;

– Моніторинг якості повітря: Систематичний контроль рівня запиленості повітря за допомогою спеціальних приладів дозволяє вчасно виявити збільшення концентрації пилу і вжити необхідні заходи

Рисунок 4.5 – Вентиляція лабораторії № 022

4.2.3 Небезпека ураження людини електричним струмом

Електричний струм є однією з найбільш серйозних потенційних загроз в лабораторії, особливо в тих, де використовується електричне обладнання великої потужності або високовольтне обладнання. Ураження електричним струмом може відбутися, коли людина стає частиною електричного кола, тобто коли струм проходить через тіло людини, що може призвести до тяжких ушкоджень.

Таблиця 4.5 – Основні небезпеки, які створюються при роботі з електричними приборами

№	Найменування обладнання	Джерело небезпеки	Причини небезпеки	Наслідки небезпеки
1	Піч спікання	Корпус	Замикання дроту, пошкоджена ізоляція	Робітник, технологічний процес
2	Сушильна шафа	Корпус та кожух	Замикання дроту, пошкоджена ізоляція	Робітник, технологічний процес

Основні джерела небезпеки електричного ураження в лабораторії можуть включати:

– Пошкоджена ізоляція обладнання: Обладнання, що використовується в лабораторії, має бути належним чином ізольоване, щоб уникнути прямого контакту користувачів з джерелами електричного струму;

– Пошкодження електричних кабелів: зношені кабелі можуть викликати коротке замикання або витік струму, що створює ризик ураження струмом;

– Вологе середовище: Вологість може знизити опір струму і підвищити ризик ураження електричним струмом, особливо, якщо вода потрапить на електричне обладнання;

– Неналежне заземлення: відсутнє заземлення може збільшити ризик електричного ураження, коли струм від джерела шукає шлях до землі.

Відповідно до вимог щодо електробезпеки в навчально-наукових приміщеннях, для запобігання електричному ураженню від електричних приладів, необхідно їх систематично перевіряти. Також важливо, щоб персонал був обізнаний з безпечними методами роботи на цих пристроях (згідно з ДНАОП 0.00-1.21-98) [56].

4.2.4 Пожежна безпека

Персонал має пройти обов'язкове навчання з питань протипожежної безпеки. Щоб запобігти несподіваним проблемам, викликаним зношуванням компонентів, лабораторія повинна регулярно проходити перевірки з питань протипожежного захисту.

Пожежі в лабораторному приміщенні можуть виникнути через такі причини: електричні збої, що викликають коротке замикання; порушення норм пожежної безпеки при експлуатації електроприладів; проведення виробничих процесів, які включають використання вогню.

Задля усунення, або якомога скорішого вирішення пожежних небезпек, приміщення містить пожежні сигналізатори СПТМ 70-2, вогнегасник ВП-6, окрім цього є план евакуації (див. рисунок 4.6). В коридорі також мається пожежний рукав ПК-26 (див. рисунок 4.7).

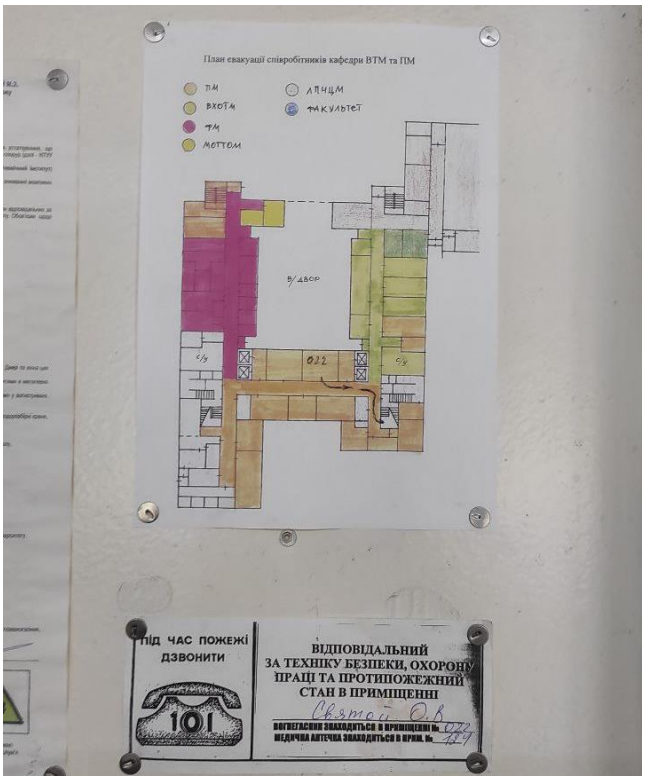


Рисунок 4.6 – План евакуації, розміщений в лабораторії № 022

Рисунок 4.7 – Пожежний рукав в коридорі, поруч із лабораторією № 022

Таблиця 4.6 – Основні пожежні небезпеки, які створюються в технологічному процесі

№	Найменування	Джерело небезпеки	Причини	Наслідки небезпеки
1	Піч спікання	Нагрівальні елементи.	Коротке замикання; неналежне виконування правил пожежної безпеки;	Робітник, технологічний процес
2	Сушильна шафа	Блок електроніки, нагрівальні елементи	Коротке замикання; неналежне виконування правил пожежної безпеки;	Робітник, технологічний процес

Висновки до розділу.

Показники шкідливих впливів, що виникають під час роботи, не перевищують встановлені гранично допустимі величини, що свідчить про дотримання стандартів безпеки. Для запобігання можливих пожежних ситуацій, приміщення обладнано відповідними засобами пожежогасіння. Усі обладнання і прилади у лабораторії періодично перевіряються та обслуговуються, що забезпечує їх безпечну та ефективну роботу. Персонал лабораторії регулярно проходить навчання з питань безпеки, що допомагає запобігти небезпечним ситуаціям та робить лабораторію безпечним місцем для роботи.

5 ОРГАНІЗАЦІЙНО-ЕКОНОМІЧНИЙ РОЗДІЛ

5.1. Науково-технічна актуальність НДР

У сучасному світі, де прогрес технологій вимагає постійного розвитку нових матеріалів, що відповідають високим технічним вимогам, металокерамічні композити на основі WC зі зв’язкою з високоентропійних сплавів (ВЕС) виявляються особливо перспективними. Їх унікальні властивості, такі як висока термічна стабільність, підвищені характеристики твердості, міцності та зносостійкості, а також відмінна корозійна стійкість, відкривають значні перспективи застосування цих композитів у різних галузях промисловості.

Однак, незважаючи на їх потенційні переваги, дослідження впливу часу змішування порошків WC та FeCrNiWMo ВЕС на структуру та механічні властивості спечених металокерамічних композитів є недостатньо дослідженою областю. Це ставить перед нами науково-технічну проблему, яка полягає в необхідності дослідження цих взаємозв'язків, що в свою чергу допоможе в оптимізації процесу виробництва цих композитів.

Таким чином, актуальність даної науково-дослідної роботи полягає в необхідності дослідження впливу часу змішування порошків на структуру та механічні властивості спечених металокерамічних композитів на основі WC з FeCrNiWMo ВЕС зв’язкою.

Результати цих досліджень можуть сприяти подальшому розумінню взаємозв'язків між часом змішування порошків і властивостями спечених композитів, що в свою чергу може призвести до оптимізації процесів виробництва та підвищення якості кінцевого продукту. Також, це може відкрити нові можливості для використання цих композитів у різних галузях промисловості, де вимагається висока термічна стабільність, підвищені характеристики твердості, міцності та зносостійкості.

5.2 Розрахунок витрат на проведення НДР

Визначення всіх витрат, які несе організація-виконавець НДР у зв'язку з реалізацією даної теми, дозволяє встановити її вартість або кошторисну вартість. Кошторис формується виконавцем робіт на основі календарного плану досліджень і отримує затвердження від замовника або органу, відповідального за фінансування робіт. Зазвичай, кошторис розробляється до початку робіт, тому його називають плановим.

Нижче наведено методичні рекомендації щодо визначення величини витрат на проведення робіт за темою в контексті типових статей кошторисної вартості (калькуляції собівартості) НДР.

5.2.1 Витрати на оплату праці

Витрати за цією статтею включають заробітну плату безпосередніх виконавців теми, а заробітна плата адміністративно-управлінського персоналу, працівників дослідних виробництв включаються в кошторисну вартість теми через статтю «Накладні витрати». Крім цього, слід враховувати, що для тем, які фінансуються за рахунок держбюджету прибуток не планується і тому в дану статтю витрат включається тільки основна заробітна плата (без премій та інших виплат, що здійснюються із прибутку).

Витрати на оплату праці розраховують на основі даних про трудомісткість окремих робіт по темі (табл. 1.1) та посадових окладів безпосередніх їх виконавців (табл. 1.2).

Таблиця 5.1 – Трудомісткість робіт по темі

Найменування робіт по темі дослідження	Трудомісткість за виконавцями, людино-днів		
	Провідний науковий співробітник	Молодший науковий співробітник	Інженер-дослідник
Етап підготовки (конкретизація завдань по темі дослідження)	1	–	3
Проведення експериментальних дослідів	–	10	30
Опрацювання результатів	5	2	15
Оформлення результатів роботи	5	8	12
Разом за виконавцями теми	11	20	60

Подальші розрахунки витрат на оплату праці проводяться за алгоритмом, зрозумілим із таблиці 1.2.

Середньоденна заробітна плата за категоріями виконавців розраховується шляхом ділення їх посадового місячного окладу на 21,2 (де 21,2 – усереднене число робочих днів за місяць).

Таблиця 5.2 – Розрахунок витрат на оплату праці

Посада виконавців теми	Планова трудомісткість, люд-днів	Заробітна плата, грн		
		Посадовий місячний оклад	Середньоденна зарплата	Усього за виконавцями
1.Провідний науковий співробітник	11	21062	993.49	10928.39
2. Молодший науковий співробітник	20	8390	395.75	7915
3. Інженер-дослідник	60	6766	319.15	19149
Разом оплата праці з теми				37992.3

5.2.2 Єдиний соціальний внесок

Єдиний соціальний внесок (ЄСВ) – це обов'язкове відрахування на загальнодержавне соціальне страхування. З 1 січня 2016 р. ставка ЄСВ складає 22 %. Базою для нарахування ЄСВ слугують загальні витрати на оплату праці по темі (підсумок по табл. 5.2).

$$ЄСВ = ЗП \cdot 0{,}22 ,$$

де ЗП – загальні витрати на оплату праці по темі.

Наразі ЄСВ буде становити:

$$ЄСВ = 37992.3 \cdot 0{,}22 = 8358.3 \text{ грн.}$$

5.2.3 Матеріали, необхідні для проведення досліджень

В даній статті враховують вартість усіх видів матеріалів, необхідних для проведення НДР, з вирахуванням вартості зворотних відходів.

Тематика дослідницьких робіт, які виконуються в Інституті металознавства та зварювання ім. Є. О. Патона, передбачає використання, перш за все, шихтових матеріалів, технологічних матеріалів для термічної, хіміко-термічної обробки та нанесення спеціальних покриттів, хімічних реактивів, витратних матеріалів для офісної техніки тощо.

Розрахунки зводять за формою у табл. 5.3

Таблиця 5.3 – Розрахунки витрат на матеріали

Найменування матеріалу	Одиниця виміру	Кількість	Ринкова ціна за одиницю, грн.	Сума,грн.
Порошок WC	Кг	0.5	2500	1250
Порошок Fe	Кг	0.05	150	7.5
Порошок Cr	Кг	0.05	1000	50
Порошок Ni	Кг	0.05	1600	80
Порошок W	Кг	0.05	3000	150
Порошок Mo	Кг	0.05	2200	110
Загальні витрати на матеріали				1647.5

Транспортно-заготівельні витрати приймаємо на рівні 10 % від планової вартості загальних витрат на матеріали:

$$\text{Тв} = 1647.5 \cdot 0{,}1 = 164.75 \text{ грн.}$$

У такому разі загальна сума витрат на закупівлю матеріалів та їх транспортування буде становити:

$$В_м = 1647.5 + 164.75 = 1812.25 \text{ грн.}$$

5.2.4 Енергоносії для проведення досліджень

Оскільки досліди проводились в лабораторіях Національного технічного університету України «Київський Політехнічний Інститут ім. Ігоря Сікорського», тому витрати на енергоносії не передбачені

5.2.5 Витрати на спеціальне обладнання

Додатково обладнання не закуповувалось, тому що протягом виконання роботи використовувалось наявне обладнання: мікротвердомір MHV-1000, рентгенівський дифрактометр Ultima IV, ф. Rigaku, лабораторні терези, скануючий електронний мікроскоп РЭМ-106И.

5.2.6 Вартість послуг сторонніх організацій

Ця робота не вимагала оренди дослідницького обладнання, так як всі необхідні установки вже були доступні. Всі зразки аналізувались безпосередньо в лабораторіях Національного технічного університету України «Київський Політехнічний Інститут ім. Ігоря Сікорського», тому не було потреби в послугах зовнішніх організацій.

5.2.7 Витрати на службові відрядження

Всі дослідження відбувались прямо в лабораторіях Національного технічного університету України «Київський Політехнічний Інститут ім. Ігоря Сікорського», тому не було необхідності витрачати кошти на відрядження.

5.2.8 Інші прямі невраховані витрати

У цій статті поєднуються всі витрати на проведення НДР, що не увійшли до попередніх статей. При проведенні роботи інші прямі витрати приймаємо на рівні 10 % від суми врахованих витрати на виконання НДР.

$$I_в = (ЗП + ЄСВ + В_м) \cdot 0{,}1.$$

Наразі $I_в$ буде становити:

$$I_в = (37992.3 + 8358.3 + 1812.25) \cdot 0{,}1 = 4816.28 \text{ грн.}$$

5.2.9 Накладні витрати

Накладні витрати включаються до калькуляції кошторисної вартості теми пропорційно обсягам витрат на оплату праці основних виконавців або пропорційно сумі прямих витрат на виконання теми досліджень по нормативам організації-виконавця цього дослідження.

Ця стаття включає витрати, пов’язані з управлінням організацією-виконавцем теми, витрати на винахідництво і раціоналізацію; витрати на амортизацію основних засобів; витрати на науково-технічну інформацію; витрати на забезпечення нормальних умов праці і техніки безпеки; витрати на оплату послуг банків; податки, збори та інші обов’язкові платежі і витрати тощо.

Розглянемо варіант розрахунку накладних витрат пропорційно сумі прямих витрат на рівні 20 %.

$$Н_в = (ЗП + ЄСВ + В_м + І_в) \cdot 0{,}2.$$

Наразі $Н_в$ буде становити:

$$Н_в = (37992.3 + 8358.3 + 1812.25 + 4816.28) \cdot 0.2 = 10595.82 \text{ грн.}$$

5.2.10 Розроблення планової калькуляції кошторисної вартості теми

Планова калькуляція вартості проведення досліджень по темі складається на підставі виконаних розрахунків та нормативних даних (табл.1.4).

Таблиця 5.4 – Планова калькуляція кошторисної вартості НДР

Найменування статей витрат	Сума, грн	Обґрунтування
1.Витрати на оплату праці	37992.3	Відповідно до розрахунків
2.Єдиний соціальний внесок	8358.3	22,0 % від загальних витрат на оплату праці
3.Матеріали для проведення досліджень	1812.25	Відповідно до розрахунків
4.Енергоносії для проведення досліджень	–	Відповідно до розрахунків (у нашому випадку включаються у статтю накладні витрати)
5.Спецобладнання для наукових цілей	–	Відповідно до розрахунків (у нашому випадку включаються у статтю накладні витрати)
6.Вартість послуг сторонніх організацій	–	За договором із сторонніми організаціями (у нашому випадку включаються у статтю накладні витрати)
7.Витрати на службові відрядження	–	Відповідно до розрахунків (у нашому випадку не передбачено)
8.Інші невраховані прямі витрати по темі	4816.28	10 % від суми прямих розрахованих витрат по темі
9.Накладні витрати	10595.82	Відповідно до нормативів організації-виконавця теми (у нашому випадку 20 % від суми прямих витрат)
10.Усього витрат по темі	63599.7	Сума попередніх статей

5.3 Науково-технічна ефективність НДР

Розрахунок очікуваного економічного ефекту НДР необхідно для визначення доцільності проведення даної роботи. Проте він може бути розрахований лише по НДР, які безпосередньо спрямовані на створення нових матеріалів, покращення параметрів якості продукції, а також створення нових конструкцій.

Для визначення річного економічного ефекту скористаємося бальною системою оцінювання економічної ефективності за наступними показниками[57]:

– важливість розробки ($К_1$);
– можливість використання результатів розробки ($К_2$);
– теоретичне значення та рівень новизни ($К_3$);
– складність дослідження ($К_4$).

Коефіцієнт $К_1$ може приймати наступні значення:

а) ініціативна робота, яка не входить до складу комплексної програми та не є завданням директивних органів – 1 бал;

б) робота виконується за угодою про науково-технічне співробітництво – 3 бали;

в) робота являє собою частину відомчої програми – 5 балів;

г) робота являє собою частину комплексної міжвідомчої програми з елементами впровадження результатів – 7 балів;

д) робота є частиною міжнародної комплексної програми – 8 балів.

Коефіцієнт $К_2$ може приймати такі значення:

а) результати розробки можна використати тільки в даному підрозділі – 1 бал;

б) результати розробки можуть бути використані тільки однією організацією – 3 бали;

в) результати розробки можуть бути використані декількома організаціями – 5 балів.

г) результатами розробки можуть користуватися в масштабах однієї галузі – 8 балів;

д) результатами розробки можуть користуватися у різних галузях – 10 балів.

Коефіцієнт $К_3$ може приймати такі значення:

а) робота являє собою аналіз, узагальнення або класифікацію відомої інформації, подібні результати раніше були відомі в досліджуваній галузі – 2 бали;

б) під час виконання роботи отримана нова інформація, яка доповнює уявлення про сутність досліджуваних процесів – 3 бали;

в) внаслідок виконання роботи отримана нова інформація, яка частково змінює уявлення про природу досліджуваних процесів – 5 балів;

г) внаслідок виконання НДР створені нові теорії, методики тощо – 6 балів;

д) отримана інформація формує принципово нові уявлення, які не були відомі раніше – 8 балів.

Коефіцієнт $К_4$ може приймати такі значення:

а) роботу виконує один підрозділ, витрати до 10 000 гривень – 1 бал;

б) роботу виконує один підрозділ, витрати від 10 000 до 50 000 гривень – 3 бали;

в) роботу виконує один підрозділ, витрати від 50 000 до 100 000 гривень – 5 балів;

г) робота виконується декількома підрозділами, витрати від 100 000 до 200 000 гривень – 7 балів;

д) робота виконується декількома організаціями, витрати понад 200 000 гривень – 9 балів.

Загальна бальна оцінка (Б) вираховується перемноженням коефіцієнтів:

$$Б = К_1 \cdot К_2 \cdot К_3 \cdot К_4$$

В нашому випадку бальна оцінка ефективності згідно табл.. 5.5 становить:

$$Б = 3 \cdot 8 \cdot 3 \cdot 5 = 360.$$

Таблиця 5.5 – Бальна оцінка ефективності НДР

Показник оцінки ефективності НДР	Умовне позначення показника	Характеристики даної роботи	Кількість балів
1. Важливість розробки	$К_1$	Робота виконується за угодою про науково-технічне співробітництво	3
2. Можливість використання результатів розробки	$К_2$	Результатами розробки можуть користуватися в масштабах однієї галузі	8
3.Теоретична значимість та рівень новизни розробки	$К_3$	Під час виконання роботи отримана нова інформація, яка доповнює уявлення про сутність досліджуваних процесів	3
4.Складність дослідження	$К_4$	Робота виконується одним підрозділом, витрати від 50 000 до 100 000 гривень	5

Умовний ефект НДР розраховується за формулою:

$$Е^{у}_{НДР} = 500 \cdot Б - Е_н \cdot В_{НДР},$$

де 500 – умовна вартість одного балу;

$Е_н$ – нормативний коефіцієнт економічної ефективності (може бути в межах 0,1 – 0,3);

$В_{НДР}$ – сумарні витрати на виконання НДР (підсумок табл. 1.4);

У нашому прикладі умовний ефект виконання НДР буде становити:

$$Е_{НДР} = 500 \cdot 360 - 0{,}3 \cdot 63599.7 = 160\,920{,}09 \text{ грн.}$$

Економічна ефективність НДР визначається коефіцієнтом умовної економічної ефективності E_e. Він є відношенням умовного ефекту виконання НДР до сумарних витрат на виконання НДР та розраховується за формулою:

$$E_e = \frac{E_{НДР}}{B_{НДР}}.$$

E_e буде становити:

$$E_e = \frac{160\ 920.09}{63\ 599.7} = 2{,}53.$$

Коефіцієнт умовної економічної ефективності науково-дослідної роботи становить 2.53 (перевищує одиницю), що свідчить про доцільність її виконання.

ВИСНОВКИ

Проведений аналіз літератури показав, що дослідження твердих сплавів на основі WC з використанням високоентропійних сплавів ,як зв'язувальної речовини, є дуже перспективним, через їх високі механічні характеристики.

Методом механічного легування отримано порошок високоентропійного сплаву FeCrNiWMo зі структурою ОЦК твердого розчину, який було змішано та подрібнено із порошком WC протягом різного часу. Порошкові суміші WC–10FeCrNiWMo спікали за температури 1500 °C протягом 1 год. у вакуумі.

Рентгеноструктурний аналіз зразків показав, що спечені тверді сплави WC-10FeCrNiWMo додатково до WC та FeCrNiWMo зв'язки містять незначну кількість W_2C та складні карбіди $(Fe,Cr,Ni)_xW_yC_z$, кількість яких найбільша для сплаву після 2 год. подрібнення вихідної порошкової суміші.

Мікроструктурним аналізом з'ясовано, що збільшення часу подрібнення у планетарному млині від 1 год. до 4 год. зумовлює зменшення розміру частинок вихідного порошку від 4,47±0,39 мкм до 2,19±0,17 мкм, та як наслідок, і розміру зерен в спечених зразках твердого сплаву від 4,47 ± 0,13 мкм до 2,31 ± 0,21 мкм.

Встановлено, що найбільше значення мікротвердості (21,70 ± 0,25 ГПа), відповідає найменшому значенню розміру зерна твердого сплаву (2,31 ± 0,21 мкм) після подрібнення порошкової суміші протягом 4 годин. Також встановлено, що збільшення часу подрібнення зумовлює підвищення таких механічних характеристик як: модуль пружності (від 418 ± 14 ГПа для 1 год. розмелу до 513 ± 13 ГПа для 4 год. розмелу), в'язкість руйнування (від 7,56 ± 0,21 МПа·м$^{1/2}$ до 9,18 ± 0,33 МПа·м$^{1/2}$ для 1 год. та 4 год. подрібнення, відповідно).

Ідентифіковано потенційно шкідливі впливи на працівника і розроблено протидії, які гарантують здорове робоче середовище та механізми забезпечення безпеки при надзвичайних обставинах.

Виконано економічно-організаційні завдання, на основі яких визначено витрати на проведення науково-дослідної роботи і обчислено науково-технічну ефективність роботи.

CONCLUTIONS

The conducted literature analysis showed that the study of hard alloys based on WC using high-entropy alloys as a binder is very promising due to their high mechanical characteristics.

By the method of mechanical alloying, a powder of the high-entropy alloy FeCrNiWMo with the structure of the FCC solid solution was obtained, which was mixed with WC powder for different times. The obtained powder mixtures WC–10FeCrNiWMo were sintered at a temperature of 1500 °C for 1 hour in a vacuum.

X-ray structural analysis of the samples showed that the sintered hard alloys WC-10FeCrNiWMo, in addition to WC and FeCrNiWMo bonds, contain a small amount of W2C and complex carbides (Fe,Cr,Ni)xWyCz, the amount of which is greatest for the alloy after 2 hours of grinding the initial powder mixture.

With the help of microstructure analysis, it was found that increasing the grinding time in a planetary mill from 1 hour to 4 hours results in a decrease in the particle size of the initial powder from 4.47 ± 0.39 μm to 2.19 ± 0.17 μm, and as a result, the grain size in the sintered samples of the hard alloy from 4.47 ± 0.13 μm to 2.31 ± 0.21 μm.

It was found that the highest value of microhardness (21.70 ± 0.25 GPa) corresponds to the smallest grain size of the hard alloy (2.31 ± 0.21 μm) after grinding the powder mixture for 4 hours. Also, it was found that increasing the grinding time results in an increase in such mechanical characteristics as: modulus of elasticity (from 418 ± 14 GPa for 1 hour of grinding to 513 ± 13 GPa for 4 hours of grinding), fracture toughness (from 7.56 ± 0.21 MPa· $m^{1/2}$ to 9.18 ± 0.33 MPa· $m^{1/2}$ for 1 hour and 4 hours of grinding, respectively).

Potentially harmful impacts on the worker were identified and countermeasures were developed that guarantee a healthy working environment and safety mechanisms in emergency situations.

Economic and organizational tasks were performed, based on which the costs of conducting scientific research were determined and the scientific and technical efficiency of the work was calculated.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Інструментальні матеріали для виготовлення різального інструменту : навчальний посібник для здобувачів ступеня бакалавра за освітньою програмою «Конструювання та дизайн машин» спеціальності 131 «Прикладна механіка» / В. С. Майборода, Д. Ю. Джулій, І. В. Слободянюк, Н. В. Гаврушкевич ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. –112 с.

2. Ryzhkin A. A. Wear and Performance of Hard Alloys [Electronic resource] / A. A. Ryzhkin, V. E. Burlakova, A. A. Novikova // Russian Engineering Research. – 2018. – Vol. 38, no. 6. – P. 438–441. – Mode of access : https://doi.org/10.3103/s1068798x18060151. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

3. Fang Z. Z. Cemented Tungsten Carbide Hardmetal-An Introduction [Electronic resource] / Z. Zak Fang, Mark C. Koopman, Hongtao Wang // Comprehensive Hard Materials. – [S. l.], 2014. – P. 123–137. – Mode of access : https://doi.org/10.1016/b978-0-08-096527-7.00004-0. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

4. Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis: History, Theory, Technology, and Products [Text] / Alexander Gromov, Alexander Rogachev, Evgeny Levashov [et al.]. – [S. l.] : Elsevier Science & Technology Books, 2017. – 466 p.

5. Мильман В. Ю. Влияние структурного состояния и температури на механические свойства и механизми деформации твердого сплава WC – Co [Текст] / Ю.В. Мильман // Сверхтвердие материали. – 2014. – № 2. – С. 3-23.

6. Ткачук Т. В. Вплив природи пластифікатору на формування структури та властивостей твердого сплаву типу ВК : магістерська дисертація : 132 / Ткачук Тетяна Володимирівна. – Київ, 2019. – 88 с.

7. Stanciu V. I. Tungsten carbide powder obtained by direct carburization of tungsten trioxide using mechanical alloying method [Electronic resource] / Victor Ioan Stanciu, Véronique Vitry, Fabienne Delaunois // Journal of Alloys and Compounds – 2016. – Vol. 659. – P. 302–308. – Mode of

access : https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.265. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

8. Leriche A. Sintering of Ceramics: An overview [Electronic resource] / Anne Leriche, Francis Cambier, Stuart Hampshire // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. – [S. l.], 2020. – Mode of access : https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.12083-1. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

9. Bordia R. K. Current understanding and future research directions at the onset of the next century of sintering science and technology [Electronic resource] / Rajendra K. Bordia, Suk-Joong L. Kang, Eugene A. Olevsky // Journal of the American Ceramic Society. – 2017. – Vol. 100, no. 6. – P. 2314–2352. – Mode of access : https://doi.org/10.1111/jace.14919. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

10. Wachowicz J. Structure and cutting properties of WC-Co composites obtained by the SPS - Spark Plasma Sintering method [Electronic resource] / Joanna Wachowicz, Jeremi Gos, Jacek Wilkowski // Annals of WULS, Forestry and Wood Technology. – 2021. – Vol. 113. – P. 109–120. – Mode of access : https://doi.org/10.5604/01.3001.0015.2356. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

11. Cemented carbide microstructures: a review [Electronic resource] / José García, Veronica Collado Cipres, Bartek Kalpan [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2019. – Vol. 80. – P. 40–68. – Mode of access : https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.12.004. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

12. Mammadov F. F. Facilities of Obtaining Solid Alloys of WC Group by Using Nanodispersed Particles [Electronic resource] / F. F. Mammadov // IFAC-PapersOnLine. – 2018. – Vol. 51, no. 30. – P. 641–645. – Mode of access : https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2018.11.231. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

13. High energy milling on tungsten powders [Electronic resource] / U. Ravi Kiran, M. Prem. Kumar, T. K. Nandy [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2015. – Vol. 48. – P. 74–81. – Mode of access : https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.06.025. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

14. Effect of particle size and high-energy ball milling time on microstructure and mechanical properties of WC-10Co cemented carbides with plate-like WC grains [Electronic resource] / Yan Wen, Jiaxi Liao, Quimin Yang [et al.] // Materials Research Express. – 2019. – Vol. 6, no. 10. – P. 106570. – Mode of access: https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3886. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023

15. The effects of fine WC contents and temperature on the microstructure and mechanical properties of inhomogeneous WC-(fine WC-Co) cemented carbides [Electronic resource] / Qiumin Yang, Jiangao Yang, Hailing Yang [et al.] // Ceramics International. – 2016. – Vol. 42, no. 16. – P. 18100–18107. – Mode of access : https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.119. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

16. Additive manufacturing of WC-Co hardmetals: a review [Electronic resource] / Yankun Yang, Chaoqun Zhang, Dayong Wang [et al.] // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2020. – Vol. 108, no. 5-6. – P. 1653–1673. – Mode of access : https://doi.org/10.1007/s00170-020-05389-5. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

17. A Review on Binderless Tungsten Carbide: Development and Application [Electronic resource] / Jialin Sun, Jun Zhao, Ke Yan [et al.] // Nano-Micro Letters. – 2019. – Vol. 12, no. 1. – Mode of access : https://doi.org/10.1007/s40820-019-0346-1. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

18. Spark plasma sintering of nanostructured powder composites (WC–Ni) prepared by carboreduction reaction [Electronic resource] / Maria J. S. Lima, Fernando E.S Silva, Herick D. Lima [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2020. – Vol. 254. – P. 123439. – Mode of

access : https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123439. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

19. Effects of metal binder content and carbide grain size on the microstructure and properties of SPS manufactured WC–Fe composites [Electronic resource] / Yafei Pan, Aijun Liu, Lei Huang [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 784. – P. 519–526. – Mode of access : https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.057. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

20. ALTERNATIVE BINDER PHASES FOR WC CEMENTED CARBIDES : MASTER THESIS / CHUNXIN LIU // ENGINEERING MATERIALS SCIENCE. – 2014. – P. 1–121.

21. A review on fundamental of high entropy alloys with promising high–temperature properties [Electronic resource] / Jian Chen, Xueyang Zhou, Weili Wang [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 760. – P. 15–30. – Mode of access : https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.067. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

22. Zhang W. Science and technology in high-entropy alloys [Electronic resource] / Weiran Zhang, Peter K. Liaw, Yong Zhang // Science China Materials. – 2018. – Vol. 61, no. 1. – P. 2–22. – Mode of access : https://doi.org/10.1007/s40843-017-9195-8. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

23. Vaidya M. High-entropy alloys by mechanical alloying: A review [Electronic resource] / Mayur Vaidya, Garlapati Mohan Muralikrishna, Budaraju Srinivasa Murty // Journal of Materials Research. – 2019. – Vol. 34, no. 5. – P. 664–686. – Mode of access : https://doi.org/10.1557/jmr.2019.37. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

24. Effect of Fe content upon the microstructures and mechanical properties of FexCoNiCu high entropy alloys [Electronic resource] / Huan Qiu, Heguo Zhu, Jifeng Zhang [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2020. – Vol. 769. – P. 138514. – Mode of access : https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138514. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

25. Effects of Co and Ti on microstructure and mechanical behavior of Al0.75FeNiCrCo high entropy alloy prepared by mechanical alloying and spark plasma

sintering [Electronic resource] / Zhen Chen, Weiping Chen, Bingyong Wu [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2015. – Vol. 648. – P. 217–224. – Mode of access : https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.08.056. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

26. Effect of the carbon content on the morphology evolution of the η phase in cemented carbides with the CoNiFeCr high entropy alloy binder [Electronic resource] / Cheng Qian, Yong Liu, Huichao Chen [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2022. – T. 102. – C. 105731. – Mode of access : https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105731. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

27. Zhou P. F. Comparison between ultrafine-grained WC–Co and WC–HEA-cemented carbides [Electronic resource] / P. F. Zhou, D. H. Xiao, T. C. Yuan // Powder Metallurgy. – 2016. – Vol. 60, no. 1. – P. 1–6. – Mode of access : https://doi.org/10.1080/00325899.2016.1260903. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

28. High-Entropy Alloys : Second Edition [Text] / B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan [et al.] // Elsevier. – London, 2019. – 388 p.

29. High-entropy alloy : challenges and prospects [Text] / Y. F. Ye, Q. Wang, J. Lu [et al.] // Materials Today. – 2016. – Vol. 19. – P. 349–362.

30. Formation rules of single phase solid solution in high entropy alloys [Text] / L. Jiang, Y. P. Lu, H. Jiang, T. Wang // Materials Science and Technology. – 2016. – Vol. 32. – P. 1–5.

31. High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications [Text] / M. C. Gao, J. W. Yeh, P. K. Liaw, [et al.] // Springer Publishing co. – New York, 2016. – 514 p.

32. A geometrical parameter for the formation of disordered solid solutions in multi-component alloys [Text] / A. K. Singh, K. Kumar, A. Dwivedi, A. Subramaniam // Intermetallics. – 2014. – Vol. 53. – P. 112–119.

33. Fracture toughness of cemented carbides: testing method and microstructural effects [Electronic resource] / Saad Sheikh [et al.] // International journal of refractory metals and hard materials. – 2015. – Vol. 49. – P. 153–160. – Mode of

access: https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.08.018. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

34. Теоретичні основи і методи визначення механічних властивостей матеріалів та покриттів при індентуванні на мікро- та макрорівнях [Текст] / О. В. Бякова, О. І. Юркова, Ю. В. Мільман, О.В. Білоцький. – Київ : Гаран-Сервіс, 2011. – 144 с.

35. W.C. Oliver. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation [Text] / W.C. Oliver, J. Mater. Res, G.M. Pharr [et al.]. – 1992. – V. 7, No 6. – P. 1564-1583.

36. Sneddon I. N. The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile // International Journal of Engineering Science. – 1965. – V. 3, № 1. – P. 47–56.

37. Булычев С. И. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора / С. И. Булычев, В. П. Алехин. – М. : Машиностроение, 1990. – 224 с.

38. Гогаєв К. О. Визначення формуємості порошку за допомогою балу формуємості / К. О. Гогаєв, О. К. Радченко, М. Г. Аскеров // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії : зб. наук. праць. – Краматорськ : ДГМА, 2007. – № 1 (7). – С. 28–33.

39. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide – A review [Electronic resource] / Z. Z. Fang, X. Wang, T. Ryu [et al.] // International journal of refractory metals and hard materials. – 2009. – Vol. 27, no. 2. – P. 288–299. – Mode of access : https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.07.011. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

40. Vaidya M. High-entropy alloys by mechanical alloying: A review [Electronic resource] / Mayur Vaidya, Garlapati Mohan Muralikrishna, Budaraju Srinivasa Murty // Journal of Materials Research. – 2019. – Vol. 34, no. 5. – P. 624–646. – Mode of access : https://doi.org/10.1557/jmr.2019.37. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

41. Suryanarayana C. Mechanical alloying: a novel technique to synthesize advanced materials [Electronic resource] / Challapalli Suryanarayana // Research. – 2019. – Vol. 2019. – P. 1–17. – Mode of access:

https://doi.org/10.34133/2019/4219812. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

42. El-Eskandarany M. S. Mechanical alloying: nanotechnology and materials science / M. Sherif El-Eskandarany. – [S. l.] : Elsevier Science & Technology Books, 2015. – 348 p.

43. Structure formation and mechanical properties of the high-entropy AlCuNiFeCr alloy prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering [Electronic resource] / A.I. Yurkova, V.V. Cherniavsky, V. Bolbut [et al.] // Journal of alloys and compounds. – 2019. – Vol. 786. – P. 139–148. – Mode of access : https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.341. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

44. Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Si alloy systems with multi-principal elements [Electronic resource] / J.W. Yeh, S.Y. Chang, Y. Der Hong [et al.] // Materials chemistry and physics. – 2007. – Vol. 103, no. 1. – P. 41–46. – Mode of access : https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.01.003. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

45. Formation of supersaturated solid solutions by mechanical alloying [Electronic resource] / . B.L. Huang, R.J. Perez, E.J. Lavernia [et al.] // Nanostructured materials. – 1996. – Vol. 7, no. 1-2. – P. 67–79. – Mode of access : https://doi.org/10.1016/0965-9773(95)00299-5. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

46. Suetin D. V. Structural, electronic and magnetic properties of η-carbides M3W3C (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) [Electronic resource] / D. V. Suetin, N. I. Medvedeva // Journal of alloys and compounds. – 2016. – Vol. 681. – P. 508–515. – Mode of access : https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.279. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

47. Luo W. Wetting behaviors and interfacial characteristics of molten Al CoCrCuFeNi high-entropy alloys on a WC substrate [Electronic resource] / Wenyan Luo, Yunzhong Liu, Cheng Tu // Journal of materials science & technology. – 2021. –

Vol. 78. – P. 192–201. – Mode of access : https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.067. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

48. Phase compatibility in (WC-W2C)/AlFeCoNiCrTi composite produced by spark plasma sintering [Electronic resource] / S. Teslia, I. Solodkyi, O. Yurkova [et al.] // Journal of alloys and compounds. – 2022. – P. 166042. – Mode of access : https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166042. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

49. Guo S. Phase stability in high entropy alloys: formation of solid-solution phase or amorphous phase [Electronic resource] / Sheng Guo, C. T. Liu // Progress in natural science: materials international. – 2011. – Vol. 21, no. 6. – P. 433–446. – Mode of access : https://doi.org/10.1016/s1002-0071(12)60080-x. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

50. Luo W. Effects of binders on the microstructures and mechanical properties of ultrafine WC-10%AlxCoCrCuFeNi composites by spark plasma sintering [Electronic resource] / Wenyan Luo, Yunzhong Liu, Junjian Shen // Journal of alloys and compounds. – 2019. – Vol. 791. – P. 540–549. – Mode of access : https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.328. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

51. Microstructure and properties of ultrafine grained AlCrFeCoNi/WC cemented carbides [Electronic resource] / P.L Zhou., D.H. Xiao, P.F. Zhou [et al.] // Ceramics international. – 2018. – Vol. 44, no. 14. – P. 17160–17166. – Mode of access : https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.171. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

52. Novel cermet material of WC/multi-element alloy [Electronic resource] / C. S. Chen, C.-C. Yang, H.-Y. Chai [et al.] // International journal of refractory metals and hard materials. – 2014. – Vol. 43. – P. 200–204. – Mode of access : https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.11.005. – Title from screen. – Date of access : 20.05.2023.

53. Охорона праці та цивільний захист [Текст] : навч. посіб. / О. Г. Левченко, О. І. Полукаров, В.В. Зацарний [та ін.] ; [за ред. О.Г. Левченка]. – Київ : Основа, 2019. – 472 с.

54. Будинки адміністративного та побутового призначення [Текст] : ДБН В.2.2- 28:2010. – [Чинний від 2011-10-01]. – Київ : Мінрегіонбуд України, 2011. – 52 с.

55. Опалення, вентиляція та кондиціонування [Текст] : ДБН В.2.5-67:2013. – [Введений з 01.01.2014]. – Київ : Держстандарт України, 2014. – 240 с.

56. Про затвердження Правил безпечної експлуатації електроустановок споживачів [Текст] : ДНАОП 0.00-1.21-98. – [Введений з 09.01.1998]. – Київ : 1998. – 394 с.

57. Магістерська дисертація за освітньо-професійною програмою : рекомендації до проєктування : навч. посіб. для студ. спеціальності 132 “Матеріалознавство” освітної програми “Нанотехнології та комп’ютерний дизайн матеріалів” : 2 частини / НТУУ “КПІ ім. Ігоря Сікорського”; уклад.: А. М. Степанчук, А. В. Мініцький, С. В. Нараєвський. – Частина 2. – Київ : НТУУ “КПІ ім. Ігоря Сікорського”, 2021. – 87 с.