

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

Національний технічний університет України

“Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського”,

Київ, Україна

*aminitsky@gmail.com

Дослідження впливу високошвидкісних режимів спікання на структуру та властивості твердосплавного композита на основі WC з високоентропійною зв'язкою

Встановлено вплив швидкісних режимів спікання електронно-променевим (EBS) та іскро-плазмовим (SPS) методами на формування мікроструктури та властивостей композита $90WC + 10FeCrNiWMo$ (в % (за масою)). Встановлено вплив технологічних параметрів спікання на формування структури та фазового складу металокерамічного композита з високоентропійною зв'язкою. Встановлено зміну стехіометричного складу карбиду вольфраму після спікання композита методом SPS. Проведено порівняння механічних властивостей (міцності, твердості, тріщиностійкості, міцності на стиск) для зразків, спечених методами EBS та SPS. Встановлено, що за оптимальних режимів електронно-променевого методу спікання металокерамічного композита з високоентропійною зв'язкою є більш перспективним, порівняно з іскро-плазмовим методом. Результати досліджень можуть бути використані в інструментальному виробництві та у військовій промисловості для виготовлення броньованих сердечників стрілецької зброї.

Ключові слова: високоентропійний сплав, карбід вольфраму, електронно-променеве спікання, іскро-плазмове спікання.

ВСТУП

Широке застосування твердих сплавів на основі карбиду вольфраму в інструментальній промисловості обумовлено вдалим поєднанням фізико-механічних властивостей (високої температури плавлення, високої твердості, питомого модуля пружності, хімічної стійкості до корозії і окислення). Тверді сплави зазвичай складаються з твердих зерен карбиду вольфраму, оточених пластичною зв'язкою, в якості якої використовують кобальт. Останнім часом відбуваються спроби замінити кобальт багатокомпонентним сплавом (також відомим як високоентропійний сплав – ВЕС), який не має в своєму складі кобальту [1]. Така заміна дозволяє позбутися росту зерна під час спікання, внаслідок чого завдяки дрібнозернистій структурі відбувається значне покращення твердості, міцності, в'язкості руйнування та інших механічних властивостей матеріалу [2].

Високоентропійні сплави відрізняються високими показниками твердості (10 ГПа і більше) [3], щільності ($\sim 15 \text{ г/см}^3$), міцності (границя міцності на стиск та розрив [2]) та в'язкості руйнування ($> 10 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$), що головним

чином залежить від вповільнення росту зерна карбідної складової [4]). Саме через такі унікальні властивості цей матеріал набув широкого поширення в різноманітних інженерних розробках. До того ж, головною проблемою все ще залишається неможливість використання кобальту в жорстких умовах, таких як високі температури або агресивні середовища, адже він має низьку термо- та корозійну стійкість [4]. До того ж, під час проходження процесів спікання кобальт виділяє канцерогенні речовини в повітря [5], що викликає професійні захворювання легенів та занепокоєння багатьох спеціалістів, які намагалися знайти альтернативні методи виготовлення твердих сплавів або якісну заміну канцерогенної кобальтової зв'язки [6, 7].

В останні роки різні галузі виробництва приділяють велику увагу матеріалам з ВЕС. Унікальні та характерні механічні властивості високоентропійних сплавів можуть бути використані для різноманітних спеціальних застосувань в аерокосмічній та автомобільній промисловості. Такі технології, як іскроплазмове спікання (SPS) та електронно-променеве спікання (EBS), можуть бути перспективними для отримання металокерамічних композитів з високими характеристиками. Ці методи забезпечують нагрів матеріалу на високих (400–500 град/хв) швидкостях, що унеможливує ріст зерен, розміри яких залишаються майже такого ж розміру, як вихідний порошок. Найпоширенішими промисловими твердими сплавами на сьогодні, безперечно, є сплави WC–Co, але заміна кобальтової зв'язки на більш ефективні багатокomпонентні сплави з високою термічною стабільністю, твердістю та міцністю є дуже перспективною з точки зору їхнього використання в якості матеріалів для інструментального та балістичного застосування. Останнім часом активно розробляють новий клас ВЕС, які мають унікальне поєднання фізико-механічних властивостей порівняно зі звичайними сплавами [8–10]. Варіюючи комбінацію елементів та їхньою концентрацію, можна отримати сплави з різним фазовим складом та структурою, які досягають високих значень твердості та міцності разом з достатньою пластичністю, покращеною термічною стабільністю та високою зносо- і корозійною стійкістю [11, 12].

Відомо, що типові ВЕС складаються з елементів, які утворюють ОЦК структуру за атмосферного тиску, водночас вибір сплаву на основі п'яти компонентів системи ґрунтується на унікальності властивостей кожного елемента. Легкі метали вибирають для зменшення щільності й поліпшення пластичності [13], тугоплавкі, такі як Nb, V і Zr, відповідають за тугоплавкі та міцнісні характеристики матеріалу. Багато ВЕС сплавів містять у своєму складі Fe, Ni і Cr як основні елементи, що забезпечує формування аустенітної ГЦК фази [14].

З точки зору твердосплавної промисловості, найбільш цікавими ВЕС є сплави на основі перехідних тугоплавких металів (W, Mo), що забезпечує високі значення твердості, міцності та жаростійкості. Проте, недоліком ВЕС із тугоплавких елементів є висока крихкість, наприклад з'єднання NbMoCrTiAl має межу плинності 600 МПа за температури 1000 °С, але цей сплав стає дуже крихким за кімнатної температури [15]. В [16] армовані частинками вольфраму матричні композити FeNiMnAlW ВЕС було успішно отримано за допомогою термічної реакції. Щільність таких композитів FeNiMnAlW/W становить 10,55 г/см³, межа плинності композитів – 1241 МПа, а максимальна міцність на стиск та пластична деформація перевищували 2530 МПа та 15 % відповідно, що демонструє високі комплексні характеристики.

В [17, 18] було виявлено, що додавання невеликої кількості певних елементів може значно поліпшити характеристики цементованих карбідів. Ці нещодавні дослідження показують, що ВЕС можуть бути перспективною

зв'язкою для WC металокерамічних матеріалів з підвищеними властивостями за рахунок інгібування збільшення зерен WC.

В [19] в якості зв'язки з високоентропійного сплаву використовували порошки високої (> 99,5 %¹) чистоти: Al, Fe, Co, Ni, Cr, Ti з розміром частинок < 20 мкм. Вихідний розмір частинок порошку WC становив ~ 150 нм. В результаті було встановлено, що AlFeCoNiCrTi BEC як зв'язка може ефективно зменшувати розмір частинок WC та інгібувати зростання зерен WC в ультрадрібнозернистих цементованих карбідах системи WC–BEC.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Досліджували порошки карбіду вольфраму з вихідним середнім розміром частинок 4,0–6,0 мкм (ТУ 48-19-540–92). Для високоентропійного матеріалу було обрано суміш еквіатомного складу, а саме Ni–Fe–Cr–W–Mo. Вихідні порошки металів: вольфраму (ТУ 48-19-72–92), молібдену (ТУ 48-19-316–80), карбонільного нікелю (ГОСТ 9722–97), хрому (ГОСТ 14-00186482-051–2005), карбонільного заліза (ГОСТ 13610–79). Під час вибору елементів сплаву керувалися наступним:

– додавання вольфраму та молібдену збільшує міцність сплавів та питому вагу, крім того, дані елементи можуть сприяти утворенню досить дрібної структури в твердому сплаві, а також за рахунок високих температур плавлення цих елементів та уповільненої дифузії самого BEC сповільнюється ріст зерен карбіду вольфраму, що визначає механічні характеристики твердого сплаву;

– введення хрому значною мірою впливає на підвищення корозійної стійкості сплаву, водночас хром в поєднанні з залізом також збільшує твердість зі збільшенням вмісту компонентів;

– нікель стабілізує ГЦК фазу, а молібден та хром за високих температур сприяють утворенню ОЦК структури;

– рівномірний розподіл нікелю, який під час спікання переходить в розплавлений стан, дозволяє загальмувати процеси коалесценції та коагуляції зерен карбіду вольфраму і забезпечити швидкісне ущільнення до безпористого стану.

Хімічний склад досліджуваного сплаву Ni–Fe–Cr–W–Mo наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Хімічний склад Ni–Fe–Cr–W–Mo сплаву

Елемент	Ni	Fe	Cr	W	Mo
Вміст, %	13,15	12,51	11,65	41,19	21,50

Фізичні властивості обраних матеріалів наведено в табл. 2 з метою встановлення умов отримання параметрів, за якими можна контролювати утворення твердого розчину.

В табл. 3 зведено розраховані значення ентропії ΔS_{mix} , ентальпії змішування ΔH_{mix} , різниці атомних радіусів δ та концентрації валентних електронів (КВЕ) для сплаву NiFeCrWMo.

Розроблений сплав має значення ентропії змішування більше 11 Дж·К⁻¹·моль⁻¹ (див. табл. 3), що є головною передумовою для утворення стійких твердих розчинів. Значення ентальпії змішування знаходиться в межах від –22 до 7 кДж/моль, а різниця атомних радіусів менше 8,5 %, що свідчить про отри-

¹ Тут і далі склад матеріалів приведено в % (за масою).

манья твердих розчинів. Значення КВЕ знаходяться в діапазоні від 6,87 до 8,0, це вказує на формування двофазного сплаву, що містить тверді розчини з ОЦК та ГЦК ґратками.

Таблиця 2. Фізичні властивості вихідних елементів

Параметр	Елемент				
	Ni	Fe	Cr	W	Mo
Атомний номер	28	26	24	74	42
Атомний радіус, нм	0,125	0,127	0,130	0,137	0,136
$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	1453	1538	1857	3423	2629
Кристалічна структура	ГЦК	ОЦК	ОЦК	ОЦК	ОЦК
Кількість валентних електронів	10	8	6	6	6
Електронегативність	1,91	1,83	1,66	2,3	2,16

Таблиця 3. Ентропія $\Delta S_{\text{міх}}$, ентальпія змішування $\Delta H_{\text{міх}}$, різниця атомних радіусів δ , та КВЕ сплаву NiFeCrWMo

$\Delta S_{\text{міх}},$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\Delta H_{\text{міх}},$ кДж/моль	$\delta,$ %	КВЕ	Прогнозований фазовий склад
41,57	-3,3544	5,2231	7,2	ОЦК+ГЦК

Для реалізації процесу механічного легування суміш ВЕС подрібнювали в планетарному млині в середовищі бензину з часом розмелу від 1,5 до 10 год (рис. 1).

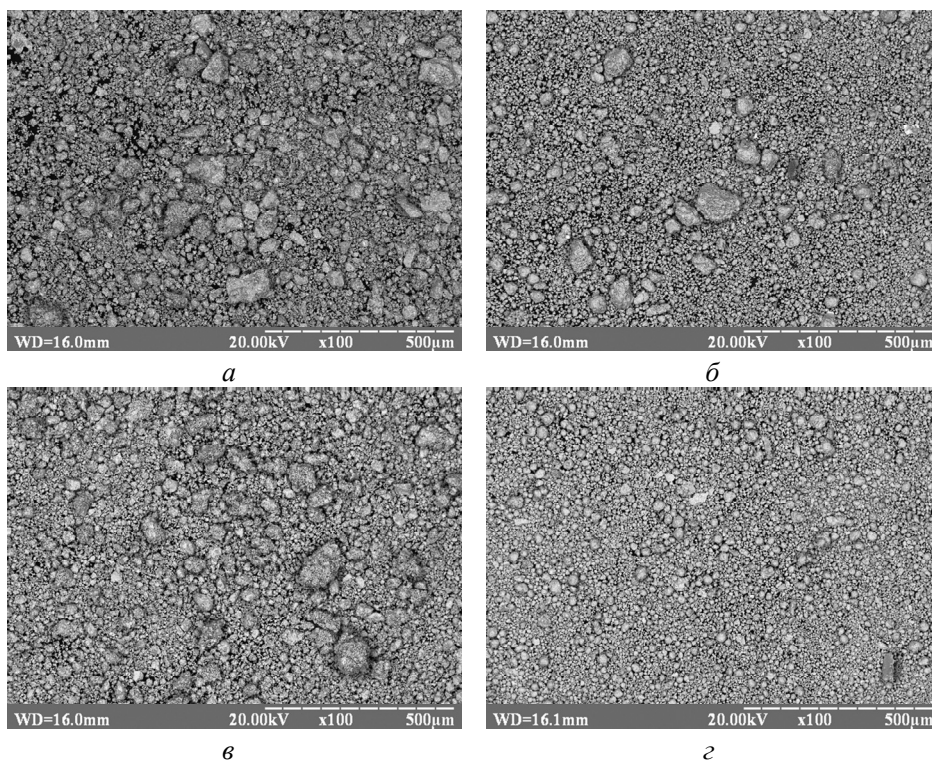


Рис. 1. РЕМ-зображення суміші ВЕС після різного часу розмелу: 1,5 (а), 3 (б), 5 (в), 10 (г) год.

Отриману суміш ВЕС після 10 год розмелу змішували з карбідом вольфраму у співвідношенні WC–ВЕС (90WC + 10FeCrNiWMo). Для забезпечення формувальної здатності заготовок було додано пластифікатор (розчин каучуку в бензині) в співвідношенні 200 мл на 1 кг суміші ВЕС. Для видалення вологи заготовки були просушені в сушильній шафі протягом 3 год за температури 60 °С. Необхідну текучість суміші забезпечували грануляцією порошку крізь сито з розміром комірки 0,1.

Циліндричні зразки зі співвідношенням висоти до діаметру > 2 були спресовані методом двостороннього статичного пресування на гідравлічному пресі за тиску 150 МПа. Подальша трьохгодинна сушка в сушильній шафі за температури 80 °С була проведена задля видалення залишкової вологи. Попереднє спікання для видалення пластифікатору проводили в середовищі водню за температури 800 °С протягом 90 хв.

Спікання заготовок було проведено двома високошвидкісними методами: іскро-плазмовим та електронно-променевим спіканням. Оскільки не існує структурованих теоретичних даних для електронно-променевого спікання твердих сплавів з високоентропійною зв'язкою, головною метою дослідження є встановлення оптимальних режимів спікання цим методом, в порівнянні з більш дослідженим іскро-плазмовим спіканням [20, 21].

Спікання електронним променем проводили на установці ЭЛА-6, що оснащена термокатодом із гексабориду лантану, який слугує джерелом вільних електронів. Електронно-променева гармата формує потік прискорених електронів (електронний промінь), розігнаних у електричному полі до швидкості 10^4 – 10^5 м/с. На установці ЭЛА-6 реалізується процес спікання в ручному і повністю автоматичному режимах деталей з різних матеріалів з вертикальною і горизонтальною віссю обертання. Після відкачування вакууму спікання циліндричних зразків електронним променем проводили за режимів 4–8 мА, з часом ізотермічної витримки 0–6 хв.

Спікання іскро-плазмовим способом відбувалося в графітових пресформах на установці KSE®-FCT HP D 25-SD з часом ізотермічної витримки 5 хв за температури спікання в середовищі вакууму 1380 °С та тиску 35 МПа.

Дослідження мікроструктури зразків, отриманих різними методами, проводили за допомогою сканувального електронного мікроскопа РЕММА–101А, оснащеного енергодисперсійним спектрометром.

Для рентгенівських досліджень використовували стаціонарне рентгенівське устаткування Rigaku Ultima IV. Цей прилад використовували для визначення фазового складу досліджуваних зразків та їхньої ідентифікації (якісний аналіз). Твердість *HRA* визначали алмазним конусом, притиснутим до поверхні зразка за методом Роквелла на випробувальній машині ТК-2 згідно з ISO 4498. Мікротвердість *HV* визначали на приладі ПМТ-3 з навантаженням на індентор 9,8 Н.

Метод гідростатичного зважування використовували для визначення об'єму зразків з метою встановлення їхньої щільності. Визначення тріщиностійкості за Палмквістом проводили після визначення твердості через вимірювання довжини утворених тріщин та діагоналей відбитка.

Випробування міцності на стиснення проводили на повіреній універсальній машині CERAMTEST потужністю до 10 т за ISO 133314:2011(E) за допомогою програм розрахунку кривих навантаження під час стиснення.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Дослідження часу розмелу суміші ВЕС у планетарному млині показало вплив кінетики процесу механічного легування на зміну розмірів та форми

частинок суміші. Після розмелу протягом 1,5 год (див. рис. 1, *а*) спостерігали великі світло-сірі частинки, розмір яких коливався від 2 до 65 мкм, а форма частинок була близькою до сферичної. Збільшення часу розмелу до 3 год (див. рис. 1, *б*) приводить до значного подрібнення утворених частинок, водночас форма частинок стає неправильною, а частинки агломеруються у великі частинки неправильної та сферичної форми за рахунок холодного зварювання в процесі механічного легування у планетарному млині, завдяки чому загальний розмір частинок коливається в межах від 1,5 до 120 мкм. У разі збільшення часу розмелу до 5 год (див. рис. 1, *в*) процес подрібнення частинок і холодного зварювання продовжується, водночас зміни у складі частинок не відбуваються, що свідчить про завершення формування ВЕС. Фактичний розмір отриманих частинок коливається від 1,2 до 108 мкм, проте, порівняно з агломератами після розмелу 3 год (див. рис. 1, *б*), розмір частинок в утворених агломератах зменшується в 3–4 рази. Форма частинок та їхні агломератів мають неправильну форму, а сферичні агломерати відсутні. Подальше збільшення часу механічного легування до 10 год (див. рис. 1, *з*) приводить до значного прискорення холодного зварювання в процесі розмелу, водночас агломератів більше не спостерігали, а загальний розмір частинок коливався від 1,0 до 54 мкм. Форма менших частинок була сферичною або близькою до сферичної. Відповідно до результатів проведених досліджень часу розмелу, подальші експерименти проводили з ВЕС, що отримано після 10 год розмелу.

Дослідження мікроструктури зразків WC + 10FeCrNiWMo (рис. 2) показало, що кількість пор для зразків, виготовлених за обома методами за оптимальних параметрів не перевищувала 0,3–1,3 %, що підтверджують результати визначення щільності зразків методом гідростатичного зважування.

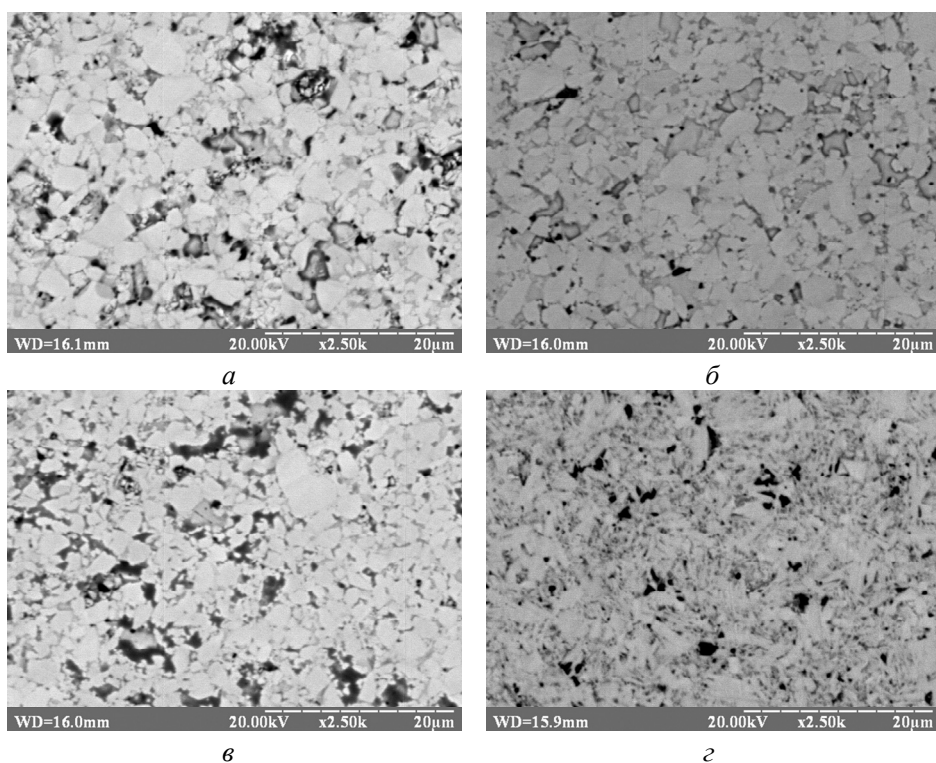


Рис. 2. Мікроструктура зразків після спікання високошвидкісними методами: EBS, 2 хв, 1450 °C (*а*), EBS, 4 хв, 1450 °C (*б*), EBS, 4 хв, 1350 °C (*в*), SPS, 5 хв, 1400 °C, 35 МПа (*з*).

Рентгенофазовий аналіз (рис. 3) показав збереження ОЦК структури для зразків, спечених електронно-променевим методом та утворення значної кількості складних карбідних фаз для зразків, спеченого іскро-плазмовим методом.

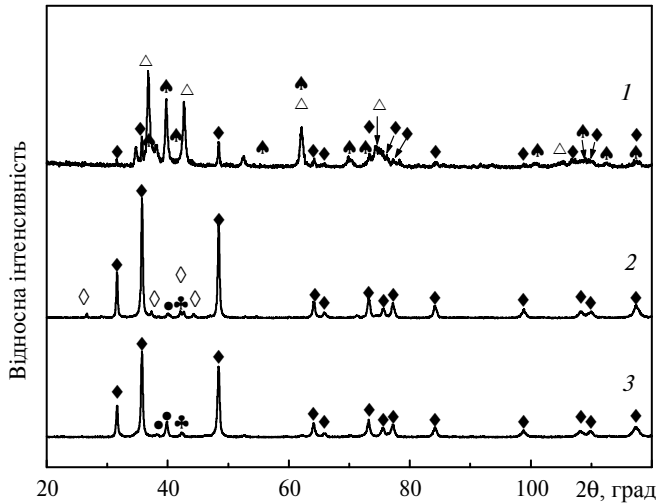


Рис. 3. Дифракційні спектри WC–BEC (90WC + 10FeCrNiWMo), отриманих методами SPS за $T = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 5 хв (1), EBS за $T = 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 4 хв (2), EBS протягом 4 хв за $T = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3): WC (♦), W_2C (●), $\text{Fe}_x\text{W}_y\text{C}_2$ (◇), $\text{W}_{12}\text{C}_{5,08}$ (♠), $(\text{Cr}_3\text{Mo}_{2,18}\text{C}_{4,18})_{0,193}$ (Δ), BCC (HEA) (♣).

Дослідження механічних характеристик (табл. 4) показали недоцільність використання температурних режимів електронно-променевого спікання нижче за $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$. В цілому, матеріал, спечений методом EBS, має кращі механічні характеристики, в порівнянні з більш поширеним SPS.

Таблиця 4. Механічні характеристики WC–FeCrNiWMo сплавів, отриманих електронно-променевим та іскро-плазмовим спіканням

Метод спікання	Електронно-променеве спікання (EBS)		Іскро-плазмове спікання (SPS)
	6 мА, 4 хв, $\sim 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$	8 мА, 4 хв, $\sim 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$	35 МПа, 5 хв, $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$
Параметри спікання			
Щільність, $\text{г}/\text{см}^3$	13,80	14,95	14,59
Відносна щільність, %	92,14	99,69	97,24
Мікротвердість HV, ГПа	18,6	20,2	21,2
Твердість HRA	91,0	92,5	92,0
K_{Ic} , МПа·м ^{1/2} (за Палквістом)	6,78	11,4	10,8
R_{cm} , МПа	2382	2833	2660

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

Металографічний аналіз спечених матеріалів показав, що режими спікання визначають кількість пор та дефектів металокерамічного композита (на рис. 2 матриця з карбиду вольфраму має світло-сірий колір, високоентропійна зв'язка складу FeCrNiWMo – сірий, пори та дефекти – насичений чорний). У зразках, спечених різними способами, було збережено початковий розмір зерен порошку, що спричинено зменшенням швидкості росту зерен у разі

застосування високошвидкісних методів. Більш гомогенну структуру мають зразки WC–FeCrNiWMo, отримані електронно-променевим способом за температури спікання 1450 °С протягом 4 хв та іскро-плазмовим методом за температури 1380 °С (див. рис. 2, б, в). На зображеннях мікроструктури WC–BEC, що були спечені електронно-променевим способом за іншими параметрами (див. рис. 2, а, в) можна побачити великі пори, що свідчить про недоцільність застосування таких режимів (температура – нижча за 1450 °С, час витримки – менше за 4 хв) у разі спікання WC–BEC високошвидкісними методами.

За результатами рентгеноструктурного аналізу (див. рис. 3) встановлено, що вміст вуглецю в WC зменшується в умовах електронно-променевого та іскро-плазмового спікання через те, що WC перетворюється на W₂C з підвищенням температури. Зміна стехіометричного складу карбіду вольфраму є процесом, що характерний для спікання твердих сплавів у вакуумі. Збільшення інтенсивності всіх фазових піків вказує на певну рекристалізацію зерен під час спікання, але не спостерігали значного зменшення або значного збільшення інтенсивності зі зміною температури під час електронно-променевого спікання (див. рис. 3, б, в), що свідчить про обмежений ріст зернистої структури під час електронно-променевого спікання. Частково це можна пояснити повільною дифузією, яка ускладнює процес росту зерен у високоентропійних сплавах FeCrNiWMo. На рентгенограмах WC–BEC, спечених електронно-променевим методом, помітно утворення твердого ОЦК розчину високоентропійного сплаву, що свідчить про збереження структурного стану BEC.

У разі іскро-плазмового спікання (див. рис. 3, а) утворюється значна кількість карбідних фаз, лінії яких збігаються з ОЦК, тому виділити саме її просто неможливо. Причиною утворення великої кількості карбідної фази складного складу, що спричинила розширення піків на діаграмі, може бути особливість процесу іскро-плазмового спікання, а саме застосування графітових матриць. Водночас відомо, що більшість високоентропійних сплавів мають проміжні фази, які є впорядкованими структурами зі складом у стехіометричному або близькому до стехіометричного співвідношення.

Результати досліджень механічних характеристик отриманих матеріалів показали помітне збільшення показників мікротвердості для зразків, спечених електронно-променевим методом за режимом: 8 мА, 4 хв, ~ 1450 °С, але ці значення все одно є нижчими за результати, отримані для зразка, спеченого іскро-плазмовим методом (див. табл. 4). Незважаючи на високі показники пористості для сплаву, спеченого за режимом 6 мА, 1350 °С протягом 4 хв, він також мав високі значення мікротвердості за рахунок дисперсійного зміцнення WC-сплаву через введення до нього зв'язки 10 % FeCrNiWMo. Встановлено, що щільність заготовок збільшується у разі збільшення температури спікання до 1450 °С для електронно-променевого методу і практично дорівнює теоретичній (15,0 г/см³).

Виміряна твердість зразків знаходиться приблизно в однаковому діапазоні та у разі підвищення температури спікання майже не змінюється, тому недоцільно підвищувати температуру під час обох методів спікання для вище зазначених температурних режимів з метою підвищення показників твердості.

Міцність на стиск має задовільні показники у разі вказаних режимів спікання твердих дрібнозернистих сплавів, найвищий показник міцності на стиск мав зразок, спечений електронно-променевим методом за температури 1450 °С. Відомо, що границя міцності у вольфрамо-кобальтових (ВК) твердих сплавах зменшується зі збільшенням вмісту кобальту, відповідно, застосування високоентропійного сплаву як зв'язки підвищує значення границі міц-

ності зі збільшенням кількості карбідної фази в матриці, що спричинено двома факторами: подрібненням розміру зерна та дисперсійним зміцненням.

Отримані критичні коефіцієнти інтенсивності напружень в зразках показали, що спікання WC–FeCrNiWMo за нижчих температур є недоцільним, якщо необхідно досягти високої ударної в'язкості, незважаючи на те, що показники тріщиностійкості є вищими за стандартні ($9,11 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) значення для сплавів ВК. Низька тріщиностійкість зразка, виготовленого методом EBS за температури $1350 \text{ }^\circ\text{C}$, спричинена недостатніми температурним режимом та часом витримки для повноцінного проходження рідкофазного спікання (змочування зерен WC зв'язкою ВЕС відбувається не повністю). Водночас у разі підвищення температури до $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ відбувається значне покращення показників порівняно зі зразком, спеченим іскро-плазмовим методом.

ВИСНОВКИ

Дослідження впливу режимів спікання твердого сплаву WC з високоентропійною зв'язкою FeCrNiWMo електронно-променевим способом на його фазовий склад, структуру та властивості виявило, що за такого способу спікання за оптимальних режимів температури та часу витримки можна отримати більш високі значення фізико-механічних характеристик, ніж іскро-плазмовим способом.

Показано, що електронно-променеве спікання дозволяє отримати зразки з більш однорідним фазовим складом та вищою щільністю, твердістю, тріщиностійкістю та міцністю на стиск. Отримання кращих властивостей матеріалів за електронно-променевого спікання пов'язано з формуванням дрібнозернистої структури без утворення карбідних фаз, що є характерним для іскро-плазмового спікання. Застосування електронно-променевого методу забезпечує утворення твердого ОЦК розчину високоентропійного сплаву, що обумовлює збереження структурного стану ВЕС.

Доказано перспективність подальшого пошуку оптимальних режимів спікання електронно-променевим способом для твердих сплавів з високоентропійною зв'язкою FeCrNiWMo.

Результати роботи можуть бути корисними в інструментальному виробництві та у військовій промисловості для виготовлення бронебійних сердечників стрілецької зброї.

O. A. Yurkova, A. V. Minitskiy, S. O. Nakonechnyi,
Y. S. Shaposhnikova, I. I. Bilyk
National Technical University of Ukraine
“Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, Ukraine
Investigation of the influence of high-speed sintering modes
on the structure and properties of WC-based carbide
composite with high entropy bonding

The influence of sintering speeds by electron beam sintering (EBS) and spark plasma sintering (SPS) on the formation of the microstructure and properties of a 90 wt % WC + 10 wt % FeCrNiWMo composite was determined. The influence of technological parameters of sintering on the formation of the structure and phase composition of a metal-ceramic composite with a high-entropy bond was determined. The change in the stoichiometric composition of tungsten carbide after sintering the composite by the SPS method was determined. The mechanical properties (strength, hardness, crack resistance, and compressive strength) of the samples sintered by the EBS and SPS methods were compared. It was found that under optimal conditions, the electron beam method of sintering a metal-ceramic composite with a high-entropy

bond is more promising than the spark-plasma method. The research results can be used in toolmaking and the military industry for the manufacture of armor-piercing cores for small arms.

Keywords: high entropy alloy, tungsten carbide, electron beam sintering, spark plasma sintering.

1. Torralba J.M., Alvaredo P., Garcia-Junceda A. High-entropy alloys fabricated via powder metallurgy. A critical review. *Powder Metall.* 2019. Vol. 62. P. 84–114.
2. CRC Handbook of Chemistry and Physics / ed. W.M. Haynes. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2014. 2704 p.
3. Swab J.J., Wright J.C. Application of ASTM C1421 to WC–Co fracture toughness measurement. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2016. Vol. 58. P. 8–13.
4. Yurkova A.I., Hushchuk D.V., Minitsky A.V. Synthesis of high-entropy AlNiCoFeCrTi coating by cold spraying. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2021. Vol. 59, nos. 11–12. P. 681–694.
5. Kwak B.W., Song J.H., Kim B.S., Shon I.J. Mechanical properties and rapid sintering of nanostructured WC and WC–TiAl hard materials by the pulsed current activated heating. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2016. Vol. 54. P. 244–250.
6. Straumal B., Konyashin I. WC-based cemented carbides with high entropy alloyed binders: A review. *Metals.* 2023. Vol. 13, no. 1, art. 171.
7. Norgren S., Holmstrom E., Linder D. Cemented carbide with alternative binder: Pat. 11213892 B2 US. Publ. 04.01.2022.
8. Vaidya M., Muralikrishna G.M., Murty B.S. High-entropy alloys by mechanical alloying: A review. *J. Mater. Res.* 2019. Vol. 34. P. 664–686.
9. Moghaddam A.O., Shaburova N.A., Samodurova M.N., Abdollahzadeh A., Trofimov E.A. Additive manufacturing of highentropy alloys: A practical review. *J. Mater. Sci. Technol.* 2020. Vol. 77. P. 131–162.
10. Torralba J.M., Campos M. High entropy alloys manufactured by additive manufacturing. *Metals.* 2020. Vol. 10, no. 5, art. 639.
11. Olevsky E.A., Dudina D.V. Field-Assisted Sintering: Science and Applications. Springer Int. Publ, 2018. 432 p.
12. Shichalin O.O., Buravlev I.Yu., Portnyagin A.S., Dvornik M.I., Mikhailenko E.A., Golub A.V., Zakharenko A.M., Sukhorada A.E., Talskikh K.Yu., Buravleva A.A., Fedorets A.N., Glavinskaya V.O., Nomerovskiy A.D., Papynov E.K. SPS hard metal alloy WC–8Ni–8Fe fabrication based on mechanochemical synthetic tungsten carbide powder. *Alloys Compounds.* 2020. Vol. 816. P. 331–363.
13. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.H., Chang S.Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Adv. Eng. Mater.* 2004. Vol. 6. P. 299–303
14. Choudhuri D., Gwalani B., Gorsse S., Mikler C.V., Ramanujan R.V., Gibson M.A., Banerjee R. Change in the primary solidification phase from fcc to bcc-based B2 in high entropy or complex concentrated alloys. *Scripta Mater.* 2017. Vol. 127. P. 186–190.
15. Yang S. Khosravi E. An Integrated Study on a Novel High Temperature High Entropy Alloy. Pittsburgh: Southern University and A&M College, 2016. 41 p.
16. Chen G., Luo T., Shen S., Zheng J., Tang X., Tao T., Xue W. Tungsten particles reinforced high-entropy alloy matrix composite prepared by in-situ reaction. *Alloys Compd.* 2021. Vol. 862, art. 158037.
17. Wang J., Yang H., Huang H., Ruan J., Shouxun J. Microstructure and mechanical properties of SiC whisker reinforced CoCrNi medium entropy alloys. *Materials.* 2019. Vol. 204. P. 77–80.
18. Yim D., Sathiyamoorthi P., Hong S.J., Kim H.S. Fabrication and mechanical properties of TiC reinforced CoCrFeMnNi high-entropy alloy composite by water atomization and spark plasma sintering. *Alloys Compd.* 2019. Vol. 781. P. 389–396.
19. Zhou P.F., Xiao D.H., Yuan T.C. Comparison between ultrafine-grained WC–Co and WC–HEA-cemented carbides. *Powder Metall.* 2017. Vol. 60. P. 1–6.
20. Zheng D. high-entropy-alloy CoFeNiCr Bonded WC-based cemented carbide prepared by spark plasma sintering. *Metall Mater Trans A.* 2022. Vol. 53. 2724–2729.
21. Ji X., Zhao J., Wang H., Luo Ch. Sliding wear of spark plasma sintered CrFeCoNiCu high entropy alloy coatings with MoS₂ and WC additions. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2018. Vol. 96. P. 1685–1691.

Надійшла до редакції 04.07.23

Після доопрацювання 05.09.23

Прийнята до опублікування 07.09.23