

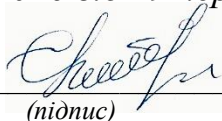
Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Навчально-науковий інститут «Фізико-технічний факультет»

Кафедра матеріалів реакторобудування та фізичних технологій

До захисту допущено
кафедрою матеріалів реакторобудування та фізичних технологій,
протокол № 13 / 2025-2026 від 19 червня 2026 р.

завідувач кафедри



(підпис)

Сергій ЛИТОВЧЕНКО
(ім'я, прізвище)

«19» червня 2026 р.

Кваліфікаційна робота

здобувача першого (бакалаврського) рівня вищої освіти

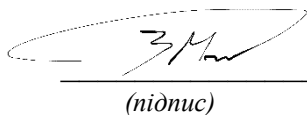
Вплив технологічних параметрів електроконсолідації на
властивості безкобальтового карбіду вольфраму

Influence of Electroconsolidation Processing Parameters on the
Properties of Cobalt-Free Tungsten Carbide

Спеціальність 105 Прикладна фізика та наноматеріали

Освітня програма «Прикладна фізика»

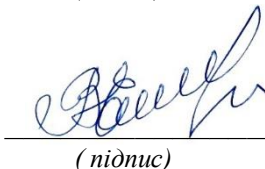
Виконавець



(підпис)

Марія ЗАХАРОВА
(ім'я, прізвище)

Науковий керівник



(підпис)

Володимир ЧИШКАЛА
(ім'я, прізвище)

Харків – 2026

ЗМІСТ

ВСТУП	6
1. РОЗДІЛ 1. СТАН ПИТАННЯ ТА АНАЛІЗ НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	9
1.1. Фізико-хімічна природа та структурні особливості карбіду вольфраму.....	9
1.2. Еволюція твердих сплавів системи WC-Co	10
1.3. Обмеження металевої зв'язки в екстремальних умовах експлуатації.....	11
1.4. Фізичні основи консолідації беззв'язного карбіду вольфраму.....	11
1.5. Вплив розміру частинок на процеси ущільнення та механічні властивості	12
1.6. Високошвидкісні методи спікання.....	13
1.7. Технологія електроконсолідації як альтернативний метод	14
1.8. Порівняльний аналіз фізико-механічних характеристик беззв'язного та композиційного карбіду вольфраму	15
1.9. Експлуатаційна стійкість у агресивних середовищах та при високих температурах.....	16
1.10. Обґрунтування вибору напрямку дослідження	17
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1	18
2. РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	19
2.1 Режими отримання та обробки зразків	20
2.2 Методи аналізу структури та фазового складу	21
2.3 Визначення фізико-механічних характеристик.....	22
3. РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	24

3.1. Елементний та фазовий склад безсполучної кераміки WC.....	24
3.2. Мікроструктурні особливості та локальний хімічний аналіз.....	28
3.3. Мікроструктура та топографія поверхонь руйнування.....	30
3.4. Макроскопічні механічні властивості та кінетика тріщиноутворенн.	31
3.5. Вплив температури консолідації на процеси ущільнення... ..	34
3.6. Наноіндентаційне картування та анізотропія мікроструктурних елементів	36
ВИСНОВКИ.....	39
ПОСИЛАННЯ НА ЛІТЕРАТУРУ.....	41

РЕФЕРАТ

Дипломна робота: 43 с., 10 рис., 4табл., 26 джерел.

Об'єкт дослідження – процеси структуроутворення та консолідації порошкових беззв'язних матеріалів на основі карбіду вольфраму.

Предмет дослідження – закономірності впливу параметрів електроконсолідації та дисперсності порошку на фазовий склад, мікроструктуру та механічні властивості беззв'язного карбіду вольфраму.

Мета роботи – обґрунтування та експериментальне підтвердження ефективності отримання високощільних безкобальтових інструментальних матеріалів з мікродисперсного порошку карбіду вольфраму методом електроконсолідації змінного струму.

Методи досліджень: спікання здійснювали методом прямого пропускання промислового змінного струму під одновісним тиском (45 МПа). Фазовий склад визначено методом рентгенофазового аналізу (РФА). Мікроструктуру та поверхні руйнування досліджували за допомогою растрової електронної мікроскопії. Вимірювали механічні властивості - твердість за Віккерсом (H_V) та в'язкість руйнування (K_{1C} за Палмквістом).

Наукова новизна та отримані результати: доведено можливість заміни дороговартісної нанодисперсної сировини на промисловий мікродисперсний порошок WC (100–200 нм) для отримання високощільної беззв'язної кераміки. Встановлено, що оптимізація температури спікання в діапазоні 1400–1700 °C забезпечує досягнення відносної щільності 99.0%. Отриманий матеріал продемонстрував надвисоку твердість $H_V = 30.06$ ГПа (на 14% вище за наноструктурні аналоги) за в'язкості руйнування $K_{1C} = 6.59$ Мпа м^{0,5}.

Виявлено, що при температурах понад 1600 °C активується процес часткового знеуглецювання з утворенням субмікронних включень фази W_2C , яка додатково зміцнює матрицю.

Практичне значення: розроблена технологія дозволяє виключити використання дефіцитного і токсичного кобальту, знизити енергоємність виробництва за рахунок відмови від імпульсних генераторів та зменшити собівартість зносостійких інструментальних елементів для умов абразивного зносу.

Ключові слова: *БЕЗЗВ'ЯЗНИЙ КАРБІД ВОЛЬФРАМУ, ЕЛЕКТРОКОНСОЛІДАЦІЯ, МІКРОСТРУКТУРА, ТВЕРДІСТЬ, ФАЗОВИЙ СКЛАД.*

ВСТУП

Сучасний розвиток машинобудування, металообробки та гірничодобувної промисловості висуває підвищені вимоги до експлуатаційних характеристик інструментальних матеріалів. Традиційні тверді сплави на основі системи карбід вольфраму – кобальт WC-Co впродовж багатьох десятиліть залишаються базовими матеріалами для виготовлення ріжучого, бурового та зносостійкого інструменту. Проте, наявність кобальтової пластичної зв'язки суттєво обмежує температурний поріг експлуатації таких сплавів (через розм'якшення кобальту при температурах понад 800 °C), знижує їхню корозійну стійкість в агресивних середовищах та призводить до інтенсивного адгезійного зносу. Крім того, кобальт належить до критичної, дорогої та токсичної сировини, що стимулює світове наукове співтовариство до пошуку альтернативних безкобальтових рішень.

Перспективним напрямком вирішення цієї проблеми є створення чистої беззв'язної (binderless) кераміки на основі чистого карбіду вольфраму. Такі матеріали мають екстремально високу твердість, жорсткість та відмінну термічну стабільність. Однак консолідація чистого порошку WC ускладнена низьким коефіцієнтом самодифузії вольфраму та вуглецю, що вимагає застосування надвисоких температур (понад 1800 °C) та тисків при класичному гарячому пресуванні, а це веде до інтенсивного росту зерен і крихкості матеріалу. Для стримування росту зерен зазвичай використовують дорогі нанодисперсні порошки.

Тому актуальним є розробка енергоощадних методів консолідації, які дозволяють отримувати високощільну беззв'язну кераміку з більш доступного та дешевого мікродисперсного порошку карбіду вольфраму без погіршення її механічних властивостей.

Мета і завдання дослідження: метою дипломної роботи є обґрунтування та експериментальне підтвердження ефективності отримання високощільних безкобальтових інструментальних матеріалів з мікродисперсного порошку карбіду вольфраму методом електроконсолідації змінного струму.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

1. Здійснити аналіз сучасного стану розвитку технологій отримання беззв'язного карбіду вольфраму та методів його швидкісного спікання.
2. Провести експериментальну консолідацію зразків мікродисперсного порошку WC при різних температурних режимах на обладнанні прямого пропускання змінного струму.
3. Дослідити вплив температури електроконсолідації на відносну щільність, фазовий склад та еволюцію мікроструктури отриманого матеріалу.
4. Оцінити механічні характеристики (твердість за Віккерсом та в'язкість руйнування) консолідованої безкобальтової кераміки.

Об'єкт дослідження – процеси структуроутворення та консолідації порошкових беззв'язних матеріалів на основі карбіду вольфраму.

Предмет дослідження – закономірності впливу параметрів електроконсолідації та дисперсності вихідної сировини на фазовий склад, мікроструктуру, фізико-механічні властивості беззв'язного карбіду вольфраму.

У роботі використано: електроконсолідацію мікропорошкових зразків карбіду вольфраму під тиском промисловим змінним струмом; рентгенофазовий аналіз (РФА) для визначення фазового складу; растрове електронно-мікроскопічне дослідження для аналізу мікроструктури; методи макро - та мікроіндентування для визначення твердості та тріщиностійкості.

Доведено можливість досягнення гранично високої щільності (99.0%) та надвисокої твердості 30,06 ГПа беззв'язного карбіду вольфраму шляхом швидкісної електроконсолідації промислового мікродисперсного порошку (0,1–2 мкм), що руйнує стереотип про обов'язкове використання нанопорошків.

Встановлено температурний поріг (понад 1600 °C) ініціації субмікронних включень фази W_2C в процесі електроконсолідації змінного струму та оцінено її позитивний внесок у загальне зміцнення матриці.

Розроблено та апробовано енергоощадну технологічну схему консолідації беззв'язних матеріалів, яка дозволяє відмовитися від складних імпульсних генераторів струму. Виключення кобальту знижує екологічні ризики виробництва та собівартість кінцевої продукції. Отриманий матеріал може бути рекомендований для виготовлення сопел піскострумінних апаратів, бурових вставок та деталей вузлів тертя, що працюють в екстремальних умовах абразивного зносу.

Структура та обсяг роботи: дипломна робота складається зі вступу, 3 розділів, висновків та списку використаних джерел із найменувань. Повний обсяг роботи становить 40 сторінок машинописного тексту, включаючи рисунки та таблиць.

РОЗДІЛ 1. СТАН ПИТАННЯ ТА АНАЛІЗ НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Фізико-хімічна природа та структурні особливості карбіду вольфраму

Карбід вольфраму WC займає особливе місце серед індустріальних твердих матеріалів завдяки унікальному поєднанню фізико-механічних властивостей [1]. З кристалографічної точки зору, найбільш стабільною фазою є монокарбід вольфраму з гексагональною щільноупакованою ґраткою (ГЩУ). Особливість міжатомної взаємодії в кристалі WC полягає в одночасній присутності трьох типів зв'язку: ковалентного, металевого та іонного. Сильні ковалентні зв'язки між атомами вольфраму та вуглецю зумовлюють надзвичайно високу твердість та температуру плавлення, тоді як металевий характер зв'язку забезпечує електро- та теплопровідність, що є нетиповим для більшості керамічних сполук [2].

Термічна стабільність WC дозволяє матеріалу зберігати експлуатаційні характеристики в умовах інтенсивного фрикційного нагріву, що є критичним для металообробного інструменту. Проте, незважаючи на високі механічні властивості самого карбіду, його консолідація у монолітний матеріал традиційно потребує використання допоміжних фаз.

Сучасне матеріалознавство надає перевагу беззв'язному карбіду вольфраму (BTC - Binderless Tungsten Carbide), який позбавлений традиційної кобальтової зв'язки. Це пов'язано з недоліками кобальту: його нестабільністю при високих температурах, що сприяє інтенсифікації дифузійних процесів та окисленню поверхні інструменту. Крім того, використання кобальту пов'язане з екологічними та токсикологічними загрозами. Тому перспективним напрямком є створення однофазних матеріалів WC з високою густиною та покращеними експлуатаційними характеристиками, що не потребують металевої зв'язки [3].

1.2. Еволюція твердих сплавів системи WC-Co

Історично склалося, що найбільш поширеним методом отримання виробів на основі WC є створення композитів з металевою зв'язкою, де найчастіше використовується кобальт Co [3, 4]. Роль кобальту полягає у забезпеченні рідкофазного спікання, де він виступає пластичною матрицею, що оточує зерна карбіду, створюючи оптимальний баланс між твердістю та в'язкістю руйнування [5].

Незважаючи на досконалість технології виробництва WC-Co сплавів, сучасні геополітичні та економічні реалії ставлять під загрозу стабільність їх використання. Згідно з актуальними звітами Європейського Союзу, вольфрам та кобальт внесені до переліку критичної сировини (Critical Raw Materials, CRMs) [6]. Це зумовлено кількома факторами:

1. Ризики постачання: концентрація видобутку вольфраму в обмеженій кількості регіонів створює високу волатильність ринку.
2. Екологічні обмеження: видобуток та переробка кобальту пов'язані зі значним техногенним навантаженням на довкілля.
3. Токсичність: дослідження останніх років підтверджують високу токсичність кобальту для людського організму, включаючи канцерогенні ризики та системні порушення здоров'я при тривалому контакті з пилом твердих сплавів [8].

Крім того, наявність металевої зв'язки ускладнює процеси рециклінгу відпрацьованого інструменту. Хоча світовий рівень переробки вольфраму досягає 30-35%, виділення чистого карбіду зі складних кобальтовмісних матриць потребує енергоємних хімічних процесів [11]. У зв'язку з цим, розробка беззв'язних (binderless) матеріалів на основі WC є не лише науковим завданням, а й стратегічною необхідністю для прогнозованого функціонування промисловості.

1.3. Обмеження металевої зв'язки в екстремальних умовах експлуатації

Хоча вміст кобальту варіюється залежно від призначення сплаву [7], його присутність накладає фундаментальні обмеження на експлуатаційні характеристики:

- Термічна деградація: при температурах понад 600-800 °С кобальтова зв'язка розм'якшується, спостерігається прискорення дифузійного руйнування поверхневих шарів, а також посилення процесів окислення. Ці явища негативно впливають на довговічність ріжучого інструменту та призводять до нестабільності його геометричних характеристик, що, у свою чергу, знижує точність обробки та погіршує якість поверхні оброблюваних деталей.
- Корозійна вразливість: в агресивних середовищах кобальт піддається вибіркового вилуговуванню, що руйнує цілісність композиту [24].
- Зниження граничної твердості: металева фаза, будучи м'якшою за карбід, обмежує максимально можливу твердість матеріалу, що критично для обробки надміцних композитів та в'язких сплавів.

Саме тому наукова спільнота останнє десятиліття активно досліджує можливості отримання чистого (binderless) карбиду вольфраму, який би поєднував зносостійкість кераміки з міцністю традиційних сплавів [12, 13].

1.4. Фізичні основи консолідації беззв'язного карбиду вольфраму

Отримання монолітного карбиду вольфраму без додавання металевої зв'язки є значним технологічним викликом. Основна причина полягає в низьких коефіцієнтах самодифузії вольфраму та вуглецю в кристалічній ґратці WC, що вимагає екстремально високих температур для активації процесів масопереносу [12, 15].

Традиційне спікання без прикладання тиску не дозволяє досягти теоретичної щільності матеріалу навіть при температурах вище 2000 °С. При таких режимах виникає ризик термічної дисоціації WC з утворенням напівкарбіду вольфраму W_2C , що суттєво знижує тріщиностійкість матеріалу. Окрім того, тривале перебування при високих температурах стимулює неконтрольований ріст зерен, що негативно позначається на механічних характеристиках [16, 25].

Сучасна практика для подолання зазначених обмежень використовує методи інтенсифікованої консолідації, серед яких виділяються іскрове плазмове спікання (SPS), гаряче пресування (HP) та методи швидкісного ущільнення. Ці технології дозволяють досягти значного зниження температури та часу витримки завдяки подвійній дії тиску та імпульсного електричного струму. Це призводить до активації дифузійних процесів на межах зерен WC. Механізм ущільнення значною мірою залежить від процесів поверхневої дифузії та пластичної деформації окремих мікрочастинок. Ці процеси сприяють формуванню міцних контактів між зернами ще до досягнення температури, при якій відбувається активний об'ємний масоперенос. Це дозволяє уникнути повної рекристалізації та контролювати ріст зерен, зберігаючи таким чином дрібнозернисту структуру матеріалу.

1.5. Вплив розміру частинок на процеси ущільнення та механічні властивості

Ефективність консолідації беззв'язного WC безпосередньо залежить від дисперсності вихідних порошків.

1. Наноструктурні ефекти та зміцнення: використання нанопорошків дозволяє знизити температуру спікання завдяки високій питомій поверхневій енергії частинок. Згідно з класичним законом Холла-Петча, зменшення розміру зерна до субмікронного та нано- розміру призводить до різкого зростання твердості та межі плинності [19, 20]. Проте останні

дослідження вказують на існування ефектів, що виходять за межі традиційного закону Холла-Петча, де при досягненні критично малих розмірів зерен механізми деформації змінюються на користь проковзування по межах зерен [1].

2. Проблема агломерації та вартості: незважаючи на переваги нанопорошків з розміром 50–100 нм, вони схильні до утворення міцних агломератів, що призводить до нерівномірної щільності в об'ємі заготовки та виникнення внутрішніх напружень [25]. Крім того, вартість нанопорошків WC у декілька разів перевищує вартість мікропорошків, а також малі потужності випуску цих порошків робить виробництво економічно недоцільним для масового застосування.
3. Перспективи мікропорошків: актуальним науковим завданням є розробка методів, які дозволили б отримувати високощільні зразки з мікродисперсних порошків (0,1–2 мкм) без втрати цільових характеристик, що і є однією з цілей даної роботи.

1.6. Високошвидкісні методи спікання

Для подолання труднощів дифузії в системі без зв'язки було розроблено методи консолідації з одночасним використанням електричного струму та тиску. Найбільш відомим є метод іскрового плазмового спікання (Spark Plasma Sintering, SPS), також відомий як технологія консолідації, активована полем (Field-Activated Sintering Technique, FAST) [21].

Ключові переваги SPS:

- Швидкість нагріву: завдяки прямому проходженню імпульсного струму через графітову прес-форму та порошок, швидкість нагріву може досягати сотень градусів за хвилину. Це мінімізує час витримки при критичних температурах, запобігаючи росту зерен [22].

- Активація поверхонь: вважається, що мікророзряди між частинками порошку сприяють видаленню оксидних плівок та активують дифузійні процеси на межах розділу [21].
- Висока щільність: більшість робіт, присвячених отриманню матеріалів на основі карбиду вольфраму, демонструють, що метод SPS дозволяє отримувати беззв'язний WC з відносною щільністю 98–100%, який зберігає високу міцність при температурах до 1500 °C [23, 14].

Проте класичне SPS-обладнання є надзвичайно дорогим через використання складних генераторів імпульсів прямокутної форми високої потужності та високі витрати на експлуатацію.

1.7. Технологія електроконсолідації як альтернативний метод

На відміну від стандартного SPS, метод електроконсолідації надає комплексний вплив на порошковий компакт [25]: окрім ефекту Джоуля, значну роль відіграють електроміграція атомів та локальна іонізація на межах зерен, що прискорює формування міжчастинкових контактів та знижує активацію дифузії. Даний метод з різними варіантами реалізації, розроблений та запатентований спочатку у США та Японії, а потім кількома групами українських вчених у Харкові, базується на прямому пропусканні змінного струму високої амплітуди через порошковий компакт [26].

Наукова новизна та переваги методу:

1. Економічна ефективність: відсутність дорогого імпульсного генератора суттєво знижує собівартість кінцевого продукту [26].
2. Масоперенос під дією струму: дослідження 2024 року підтверджують, що проходження струму безпосередньо через частинки WC активує додаткові механізми фазоутворення та ущільнення, що дозволяє отримувати дрібнозернисту структуру навіть з вихідних порошків мікронного розміру [2].

3. Універсальність: метод дозволяє ефективно працювати як з нано-, так і з мікродисперсними структурами, забезпечуючи гомогенний розподіл властивостей по всьому об'єму [22].

1.8. Порівняльний аналіз фізико-механічних характеристик беззв'язного та композиційного карбіду вольфраму

Одним із ключових аспектів аналізу літератури є порівняння граничних можливостей матеріалів, отриманих різними методами. Традиційні сплави WC-Co демонструють високу в'язкість руйнування K_{1C} , проте твердість стрімко падає при збільшенні вмісту кобальту або підвищенні температури [8].

У таблиці 1. наведено узагальнені дані щодо механічних властивостей беззв'язного карбіду вольфраму порівняно з класичними марками твердих сплавів, згідно з актуальними дослідженнями [13, 17, 23, 25].

Таблиця 1. Порівняння механічних властивостей WC-матеріалів

Тип матеріалу	Метод отримання	Розмір зерна, мкм	Твердість HV, ГПа	В'язкість K_{1C} , МПа · м ^{0,5}	Джерело
WC-6%Co	Рідкофазне спікання	1.0–2.0	15–17	10–12	[7, 8]
WC-10%Co	Традиційне спікання	0.8–1.5	13–15	14–16	[3, 4]
Беззв'язний WC	Гаряче пресування (HP)	0.5–0.8	22–24	7.0–11.0	[17]
Беззв'язний WC	SPS / FAST	0.2–0.5	26–28	6.5–8.5	[23, 25]
Нанополікристалічний WC	Гаряче пресування при високому тиску (HPHT)	<0.1	30–35	5.5–7.0	[13, 14]
Мікропорошковий WC	Електроконсолідація	1.0–3.0	20–23	6.0–8.0	[2, 22]

Аналіз даних показує, що беззв'язний карбід вольфраму, отриманий методами інтенсивного енергетичного впливу (SPS, Електроконсолідація),

значно перевершує традиційні сплави за твердістю (на 40–60%), що робить його ідеальним для роботи в умовах інтенсивного абразивного зносу.

Проте, слід враховувати, що зростання твердості у беззв'язних WC-матеріалах неминує тягне за собою зниження їхньої здатності протистояти розтріскуванню. Причина цього полягає в тому, що в таких матеріалах відсутня пластична металева фаза, яка в класичних WC–Co сплавах ефективно поглинає енергію.

Додатково, з аналізу таблиці 1 видно, що нанокристалічні структури забезпечують максимальну твердість, проте їхня термічна стабільність є низькою. Це зумовлено інтенсивним ростом зерен, що може призвести до погіршення характеристик матеріалу під час експлуатації.

1.9. Експлуатаційна стійкість у агресивних середовищах та при високих температурах

Однією з головних переваг відсутності металевої зв'язки є хімічна інертність матеріалу. У роботі [24] детально досліджено поведінку беззв'язного WC в лужних та кислотних середовищах. Встановлено, що швидкість корозії композитів WC-Co у 5–10 разів вища через виникнення гальванічних пар між електропозитивним карбідом та електронегативним кобальтом. Безкобальтові матеріали демонструють пасивну поведінку, що дозволяє використовувати їх у хімічних насосах, соплах для гідроабразивного різання та арматурі нафтогазової галузі [12, 24].

Крім того, відсутність легкоплавкої металевої фази запобігає ефекту "повзучості" (creep) при температурах експлуатації понад 1000 °C, що є недосяжним для класичних твердих сплавів [3].

1.10. Обґрунтування вибору напрямку дослідження

Незважаючи на значні успіхи в отриманні наноструктурного беззв'язного карбіду вольфраму, залишається актуальною проблема високої вартості наносировини та складності її рівномірного ущільнення без агломерації [25]. Більшість існуючих технологій SPS орієнтовані на лабораторні масштаби та високовартісну імпульсну техніку.

Таким чином, існує наукове та практичне протиріччя між необхідністю отримання високоякісних безкобальтових матеріалів та економічною доцільністю їх виробництва.

Використання мікродисперсних порошків карбіду вольфраму (WC) надає значно кращу стабільність як при зберіганні, так і під час підготовки сировинних сумішей. Ці порошки менше схильні до агломерації та деградації поверхні, що суттєво полегшує процеси змішування компонентів та формування порошкових заготовок перед етапом консолідації. Крім того, застосування методу електроконсолідації змінним струмом [26] дозволяє ефективно компенсувати природно нижчу реакційну здатність мікрочастинок. Це досягається завдяки двом основним механізмам: локальному нагріву матеріалу за рахунок джоулевого ефекту та ефектам електроміграції. В результаті забезпечується формування щільної структури кінцевого виробу без необхідності застосування надзвичайно високих температур або використання дороговартісного обладнання. Отже, запропонований підхід дозволяє досягти балансу між економічною ефективністю, стабільністю та відтворюваністю виробничого процесу, а також відкриває шлях до створення нового покоління інструментальних матеріалів.

Висновки до Розділу 1

На основі проведеного аналізу науково-технічної літератури можна зробити наступні висновки:

1. Карбід вольфраму залишається базовим матеріалом для важливих секторів промисловості, проте традиційне використання кобальтової зв'язки обмежене екологічними нормами (CRM) та недостатньою термічною стійкістю сплавів. До того ж, останні наукові роботи показують, що головна проблема з погіршенням властивостей WC–Co при високих температурах та в агресивних умовах – це саме металева зв'язка.
2. Створення беззв'язного WC є перспективним напрямком, що дозволяє підвищити твердість та корозійну стійкість виробів, проте вимагає спеціальних методів активації спікання через низьку дифузійну рухливість фаз.
3. Технології SPS та FAST дозволяють досягти високої щільності, але мають високу капітальну вартість. Метод електроконсолідації є більш доступним у використанні простішого обладнання та масштабуванні процесу для промислових умов без суттєвого зростання енергетичних витрат.
4. Доведено можливість отримання конкурентоспроможних характеристик з використанням мікродисперсної сировини замість дорогої нанодисперсної, що потребує детального експериментального підтвердження.

Метою даної роботи є встановлення закономірностей впливу параметрів електроконсолідації на структуру та фізико-механічні властивості беззв'язного карбіду вольфраму, отриманого з мікродисперсних вихідних порошків.

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

У роботі в якості вихідної сировини використовували ультрадисперсний порошок монокарбіду вольфраму (WC), виготовлений компанією Pol-Auga (Польща). Згідно з результатами електронної мікроскопії (Рис. 1), морфологія порошку представлена частинками мікронного розміру (близько 1 – 1,5 мкм) та конгломератами 0,1-0,5 фракцій.

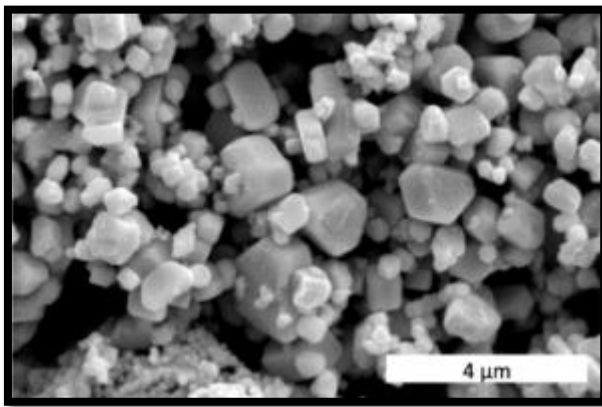


Рис.1 Порошок карбіду вольфраму (Pol Auga).

Процес отримання компактних зразків здійснювали методом швидкісного спікання на запатентованій установці для електроконсолідації [27–29].

Ключовою особливістю даного методу, що відрізняє його від традиційного іскрового плазмового спікання (SPS), є використання промислового змінного струму, який подається безпосередньо на пресовану заготовку під осьовим тиском без генерації прямокутних імпульсів.

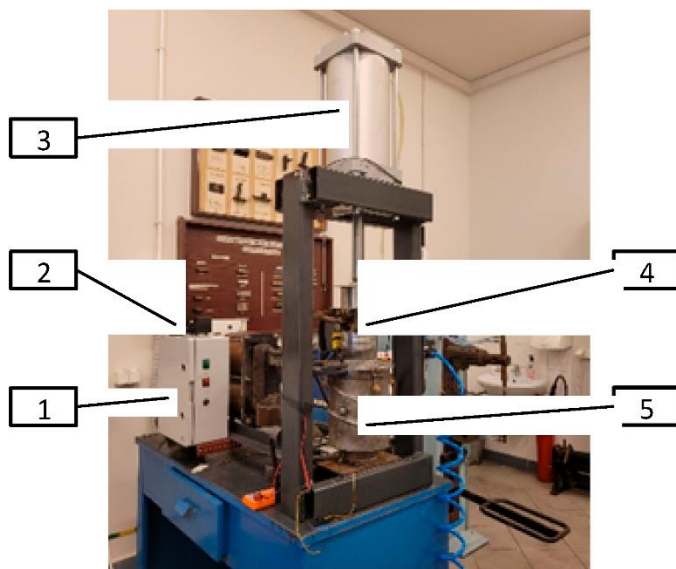


Рис 2. Обладнання для електроконсолідації

2.1 Режими отримання та обробки зразків

Для досягнення високої щільності порошок проходив стадію попереднього холодного пресування. Процес відбувався в металевій формі з використанням графітового прошарку при тиску 50 МПа (діаметр пуансона - 12,5 мм). Наявність графітової фолії на поверхні зразка після пресування сприяла кращому контакту в графітовій матриці під час основного етапу спікання.

Термічний цикл консолідації під тиском складався з двох стадій:

- нагрівання до 1200 °С зі швидкістю до 150 °С/хв при поступовому підвищенні тиску з 10 до 20 МПа.
- прискорене нагрівання (250 °С/хв) до досягнення цільової температури і витримки при тиску 45 МПа.

Дослідження проводили для серії зразків, спечених при 1400°С, 1500°С, 1600°С та 1700 °С. Час ізотермічної витримки становив 2 та 3 хвилини.

Отримані циліндричні зразки (Ø12,5 мм, товщина 3-5 мм) піддавали механічному шліфуванню та поліруванню по 30 хвилин кожний з використанням алмазних дисків від № 120 до № 3000 з магнітною основою та

водного охолодження для досягнення субмікронної шорсткості. Полірування зразків проводилось із застосуванням полірувальних паст № 8000 та №30000. Після полірування поверхню зразків протирали безворсовою тканиною змоченою у ізопропіловому спирті, а фінішне очищення проводилось у середовищі ізопропілового спирту за допомогою ультразвукових коливань потужністю 200 Вт.

2.2 Методи аналізу структури та фазового складу

Морфологію поверхні та мікроструктуру вивчали за допомогою польового емісійного скануючого електронного мікроскопа (FE-SEM) Hitachi SU-70.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) виконували на випромінюванні $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) у діапазоні кутів 2θ від 20° до 90° . Для розрахунку масових часток фаз (WC , W_2C та W) застосовували метод повнопрофільного аналізу Ритвельда.



Рис 3. Емісійний скануючий електронний мікроскоп (FE-SEM) Hitachi SU-70

Рентгенофазовий аналіз (РФА) виконували на випромінюванні $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) у діапазоні кутів 2θ від 20° до 90° . Для розрахунку масових часток фаз (WC , W_2C та W) застосовували метод повнопрофільного аналізу Ритвельда.

2.3 Визначення фізико-механічних характеристик

Тріщиностійкість (K_{1c}): Оцінку в'язкості руйнування проводили методом віккерсівського індентування при навантаженні 49 Н. Розрахунок критичного коефіцієнта інтенсивності напружень за довжиною тріщин, що виходять із кутів відбитка, здійснювали за формулою:

$$K_{1c} = 0.067 \cdot \left(\frac{E}{HV}\right)^{0.4} \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-1.5} \cdot HV \cdot a^{0.5}$$

де a - напівдіагональ відбитка (м); E - модуль пружності (ГПа); H_V - твердість (ГПа); c - довжина тріщини від центру відбитка (м).

Мікроіндентування: Оскільки матеріал містить агрегати частинок, локальні механічні властивості матриці та окремих зерен досліджували згідно з ISO 14577-1:2015 на приладі Hysitron TS77 Select. Використовували індентор Берковича (навантаження 10 мН). Твердість індентування (H_{IT}) розраховували як:

$$H_{IT} = \frac{P_{max}}{A}$$

де P_{max} - пікове навантаження, A - площа контакту, що є функцією глибини впровадження h_c .



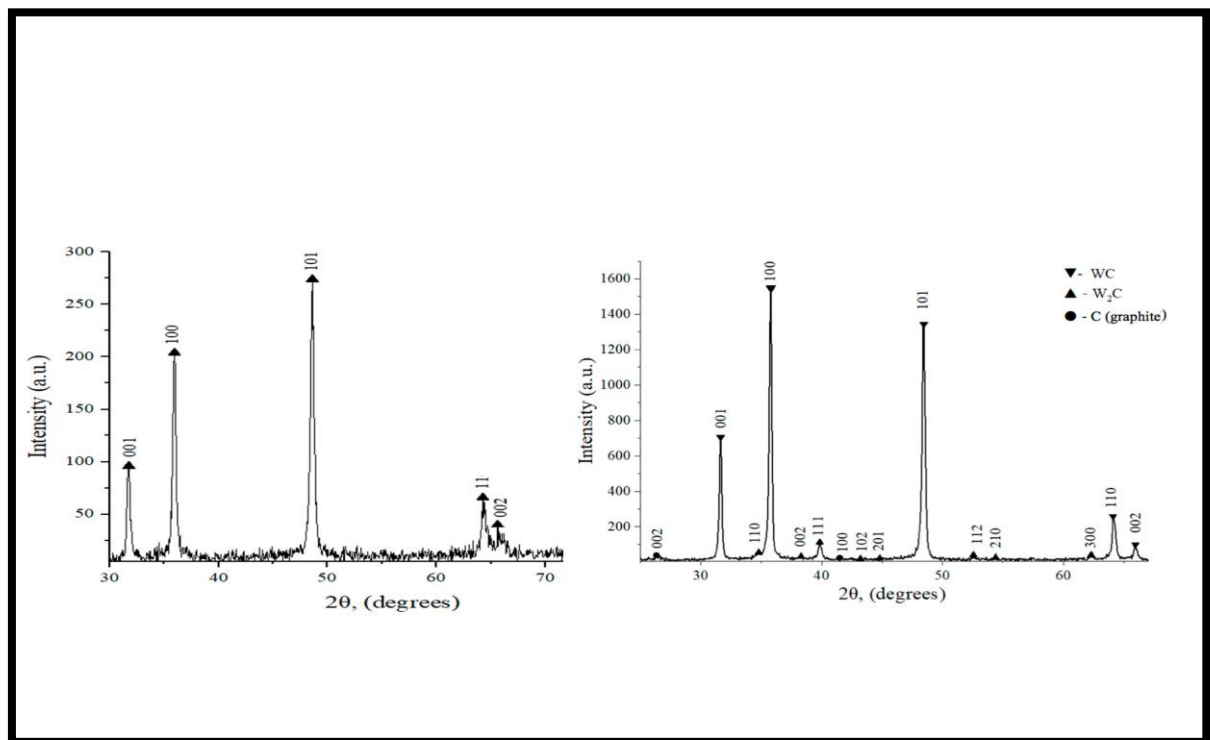
Рис 4. Наноіндентор Hysitron TS77 Select

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Елементний та фазовий склад безсполучної кераміки WC

Для ідентифікації структурно-фазових перетворень, що відбуваються в процесі високотемпературного короткочасного спікання (електроконсолідації), було виконано комплексний рентгеноструктурний аналіз вихідних порошкових систем та консолідованих зразків.

Структури за результатами повнопрофільного аналізу приведено в таблиці 2.



а

б

Рис 5. Рентгенівські дифрактограми карбіду вольфраму: а) вихідний нанодисперсний порошок WC (100–200 нм); б) консолідований зразок без сполучного матеріалу ($T = 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 45\text{ МПа}$, 2 хвилини)

Таблиця 2. Кількісні параметри кристалічної структури та фазового складу матеріалу до і після електроконсолідації

Стан зразка / Режими обробки	Ідентифіковані фази	Кристалічна решітка / Сингонія	Параметри решітки, нм	Об'ємна частка фази, %
Вихідний нанопорошок	WC	Гексагональна	a = 0,2906 c = 0,2837	100
Спечений зразок T = 1700 °C, p = 45 МПа, 2 хв	WC	Гексагональна	a = 0,2906 c = 0,2837	86,5
	W ₂ C	Орторомбічна / Гексагональна	a = 0,2992 c = 0,4722	11,3
	C _{вільний}	Аморфна / Графіт		2,2

Аналіз параметрів кристалічної решітки основної фази монокарбіду вольфраму WC показав їх високу стабільність: як у вихідному стані, так і після екстремального термічного впливу при 1700⁰ C значущих спотворень чи змін періодів решітки не виявлено. Це свідчить про те, що внутрішні макронапруження в матриці WC частково релаксують безпосередньо під час високотемпературної витримки під тиском.

Проте, ключовою особливістю високотемпературної консолідації безсполучникових систем є інтенсифікація процесів декарбонізації. З наведених даних видно, що при досягненні критичних температур активізується термічна дисоціація монокарбіду вольфраму. Цей процес супроводжується частковим розпадом WC з утворенням субкарбіду вольфраму W₂C та виділенням вільного вуглецю.

З термодинамічної точки зору, утворення фази W₂C у вакуумних умовах або за наявності залишкового кисню обумовлено декількома паралельними факторами. По-перше, має місце власна термічна дисоціація, яка стає кінетично можливою при температурах вище 1500⁰ C. По-друге, дефіцит вуглецю в системі може штучно поглиблюватися через взаємодію поверхневих оксидів із вуглецем матеріалу. Нанодисперсні порошки через розвинену питому поверхню завжди мають адсорбований кисень або тонкі

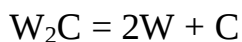
плівки оксидів типу WO_3 . Під час нагрівання відбуваються реакції відновлення, які "вимивають" вуглець із кристалічної решітки WC, трансформуючи його в газоподібні оксиди CO та CO_2 .

Узагальнену схему фазових перетворень та декарбонізації при дефіциті вуглецю або при впливі високотемпературного вакуумування можна описати послідовністю реакцій:

На першій стадії (дисоціація):



При подальшому збідненні на вуглець (або реакціях з оксидами):



Для того, щоб подавити процеси декарбонізації порошку у процесі спікання до карбіду вольфраму додається порошок високочистого вуглецю у кількостях біля 0,2 мас. Але це не входило в завдання роботи. Зворотні процеси вторинного карбідоутворення, які теоретично можуть протікати при охолодженні за схемою:



є кінетично ускладненими через високу швидкість охолодження, характерну для методів електроконсолідації. Як наслідок, високотемпературна фаза W_2C фіксується у структурі при кімнатній температурі.

Для детальнішого вивчення кінетики цього явища та визначення температурних меж стабільності безсполучної кераміки було проведено серію експериментів у широкому температурному діапазоні консолідації $1400^{\circ}C - 1700^{\circ}C$. Динаміку зміни кількісного фазового складу наведено в таблиці 3.

Таблиця 3. Вплив температури електроконсолідації на кількісний фазовий склад зразків безсполучного WC

Температура спікання, T (°C)	Вміст фази WC, мас. %	Вміст фази W ₂ C, мас. %	Вміст вільного вуглецю C, мас. %
1400	99,8	Сліди (<0,1)	0,1
1500	98,6	0,9	0,5
1600	91,2	6,9	1,9
1700	86,5	11,3	2,2

Аналіз даних таблиці 3 дозволяє стверджувати, що температура 1500⁰ C є умовною межею стабільності монофазного стану для даного дисперсного підкладу порошку. Нижче цієї температури консолідовані зразки зберігають базову структуру монокарбіду WC без суттєвих ознак деградації. Починаючи з температури 1600⁰ C, швидкість дисоціації різко зростає: концентрація субкарбіду вольфраму збільшується майже в 7 разів порівняно з режимом при 1500⁰ C і досягає максимального значення 11,3 % при 1700⁰. Високі швидкості нагрівання, які застосовувалися в роботі, дозволяють дещо обмежити розвиток цієї реакції, проте повністю нівелювати її при температурах понад 1600⁰ C не уявляється можливим.

Присутність субкарбіду вольфраму має двоякий вплив на комплекс фізико-механічних властивостей отриманого матеріалу. З одного боку, фаза W₂C має вищі показники власної мікротвердості порівняно з WC, що зумовлює загальне зростання твердості композиту при підвищенні температури спікання. З іншого боку, орторомбічна модифікація W₂C є надзвичайно крихкою фазою. Її локалізація на межах зерен монокарбіду створює зони підвищеної концентрації напружень, полегшує зародження мікротріщин та призводить до суттєвого зниження в'язкості руйнування K_{1с}. Таким чином, контроль об'ємної частки W₂C через оптимізацію температурно-часових параметрів консолідації є критично важливим для досягнення збалансованих експлуатаційних характеристик кераміки.

3.2. Мікроструктурні особливості та локальний хімічний аналіз

Електронно-мікроскопічні дослідження шліфів спечених зразків виявили певну структурну неоднорідність. Для з'ясування природи цих включень та характеру їх розподілу було проведено елементне картування (mapping) поверхні спеченої кераміки методом мікрофлуоресцентного аналізу (рис 6).

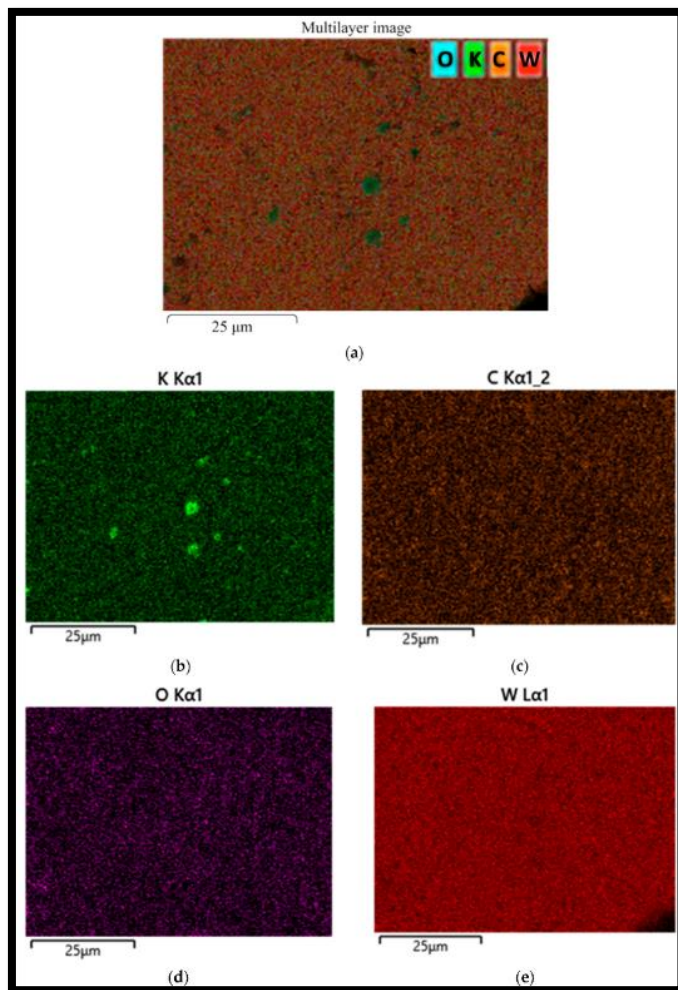


Рис 6. Карти розподілу хімічних елементів на поверхні зразка (задано палітрою мікрофлуоресцентного аналізу): а) інтегральна

Багатошарова карта; б) локалізація калію (K); с) розподіл вуглецю (C); д) розподіл кисню (O); е) розподіл вольфраму (W)

Результати картування наочно демонструють, що базові елементи (W та C) розподілені по матриці високооднорідно. Кисень має незначні скупчення на межах деяких зерен, що підтверджує теорію про поверхневе окиснення

вихідних порошків. Сторонні лужні та лужноземельні елементи мають чітко виражений кластерний (острівковий) характер розподілу. Вони концентруються виключно в ізольованих порах або на стиках декількох зерен, не дифундуючи всередину кристалічної решітки карбїду вольфраму.

Проведені додаткові хіміко-аналітичні дослідження вихідної сировини засвідчили, що дані елементи (Ca, Na, K, Cl) присутні в порошку лише у вигляді слідових кількостей (у межах від 0,1 до 0,2 мас. %). У процесі термічної консолідації через загальну усадку матеріалу ці легкі домішки витісняються рухомими межами зерен у залишковий поровий простір, де їхня локальна концентрація геометрично зростає, що й фіксується EDS-датчиком.

Найбільш ймовірними джерелами походження цих мікродомішок є:

1. Залишки сольових розчинів та каталізаторів, що використовуються на стадіях хімічного синтезу (осадження) попередників карбїду вольфраму (наприклад, вольфрамової кислоти).
2. Забруднення, що виникають під час тривалого зберігання, транспортування порошків або внаслідок зносу футеровки та мелючих тіл (кульок) під час розмелу й гомогенізації порошкових сумішей.

В межах кваліфікаційної роботи окрему увагу було приділено оцінці впливу цих локальних забруднень на фізико-механічні властивості кераміки. Серійні вимірювання твердості за Віккерсом (H_v) та тріщиностійкості (K_{Ic}) безпосередньо у зонах виявлення домішок та на чистих ділянках матриці не показали статистично значущих відмінностей. Це дозволяє зробити важливий технологічний висновок: зафіксована кількість легких домішок (Ca, Na, K, Cl) у вигляді ізольованих мікрокластерів не чинить деструктивного впливу на інтегральні механічні характеристики безсполучникового карбїду вольфраму.

Проте, їхня потенційна небезпека може виявитися при експлуатації матеріалу в екстремальних умовах (високотемпературна повзучість, циклічні термічні навантаження або агресивні хімічні середовища), де межі зерен, збагачені

хлоридами чи оксидами лужних металів, можуть стати каналами прискореної корозії чи руйнування. Наприклад, при обробці металів різанням за допомогою керамічних непереточуваних пластин.

3.3. Мікроструктура та топографія поверхонь руйнування

Для детального аналізу морфології зеренної структури та оцінки якості міжзеренних меж безсполучникових матеріалів було проведено електронно-мікроскопічні дослідження поверхонь зламу. Використання режиму зворотно розсіяних електронів (BSE) дозволило отримати високий фазовий та топографічний контраст.

На рис 7 представлено мікрофотографії поверхонь зламу зразків безсполучного карбіду вольфраму, отриманих із вихідних порошків різної дисперсності: мікро - (μWC , 100-1500 нм) та нанорозмірного (nWC, 50-70 нм) діапазонів.

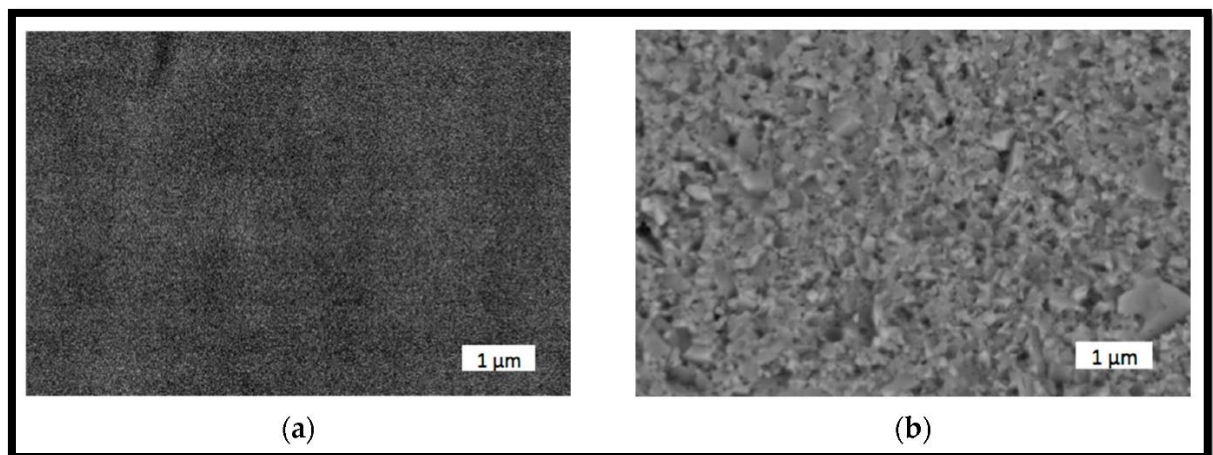


Рис 7. СЕМ-мікрофотографії (BSE) поверхонь зламу безсполучної кераміки WC, консолідованої при $T = 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 45\text{ МПа}$, $t = 2\text{ хв}$: а) система μWC (вихідний порошок 100–200 нм); б) система nWC (вихідний порошок 50–70 нм)

Характерною особливістю представлених мікроструктур є формування високощільних безпористих конгломератів із так званими «жорсткими» міжзеренними межами. Відсутність класичного металевого сполучного

(наприклад, кобальту) суттєво ускладнює дифузійні процеси при ущільненні через високу енергію активації самодифузії вольфраму та вуглецю. Проте, застосування методу високошвидкісної електроконсолідації дозволяє досягти глибокого фізичного контакту між зернами. На зображеннях спостерігається практично повне зрощення елементів структури, що свідчить про завершеність стадії ущільнення та ефективне протікання процесів масопереносу на міжатомному рівні.

Аналіз у режимі BSE підтвердив високу хімічну та фазову однорідність матриці. Зображення характеризуються стабільним, рівномірним сірим контрастом без локальних флуктуацій яскравості, які були б неминучими за наявності залишкових прошарків пластичного металу (кобальт у BSE-режимі виглядав би значно світлішим через більший атомний номер).

Додатковою перевагою отриманої структури є повна відсутність мікропор на стиках зерен та відсутність термічних мікротріщин, які часто виникають внаслідок релаксації залишкових напружень при охолодженні. Це вказує на те, що обрані механічні режими тиску ($p = 45$ МПа) є достатніми для компенсації термічного стиснення границь.

3.4. Макроскопічні механічні властивості та кінетика тріщиноутворення

Для дослідження локальної міцності та схильності безсполучних матеріалів до крихкого руйнування було застосовано метод мікроіндентування Віккерса. Характер поширення магістральних тріщин, що зароджуються в кутах відбитка індентора, є прямим індикатором в'язкості руйнування матеріалу.

На рис 8 наведено порівняльний аналіз геометрії тріщин для безсполучного μWC та класичного твердого сплаву системи WC–Co.

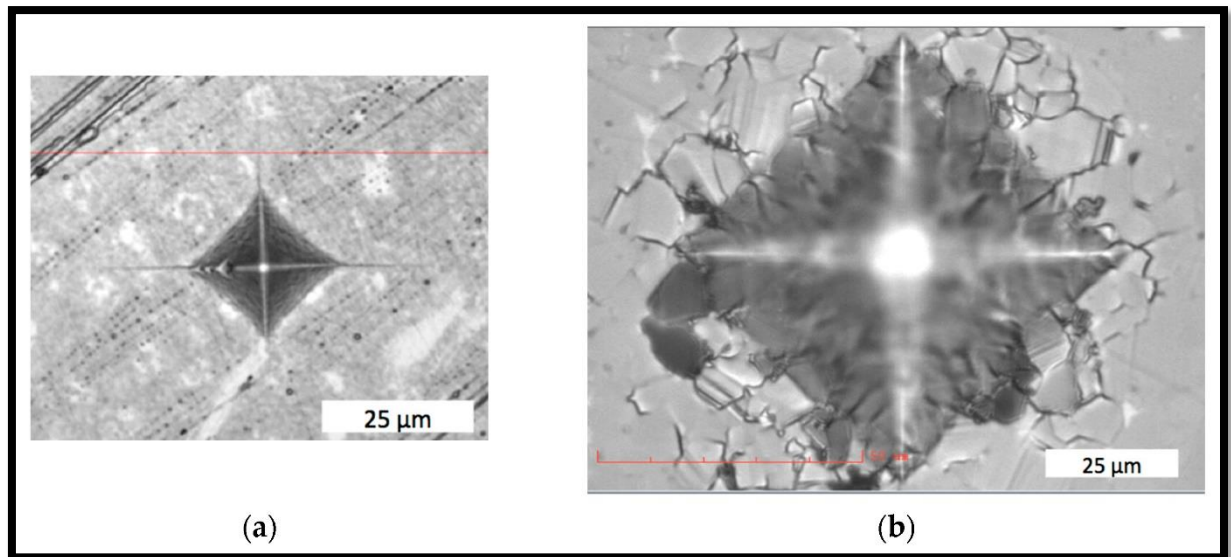


Рис 8. Морфологія поширення тріщин від кутів відбитка індентора Віккерса: а) безсполучна кераміка μWC ($T = 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 хв); б) композиційний твердий сплав WC–6 мас. % Co ($T = 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 хв)

Процес тріщиноутворення в безсполучному монокарбіді вольфраму μWC суттєво відрізняється від традиційних гетерофазних систем. У безсполучниковому матеріалі (рис.8(а)) тріщини мають прямолінійну траєкторію, орієнтовану строго вздовж діагоналей відбитка. Руйнування носить переважно транскристалічний характер (тріщина проходить безпосередньо через тіло зерна карбіду), що повністю відповідає класичній теоретичній моделі крихкого розтріскування Гріффітса (Палмквіста). У такій системі опір поширенню тріщини визначається виключно когезійною міцністю самого карбіду вольфраму.

Натомість у системі WC - Co (рис. 8(б)) спостерігається зовсім інший механізм. Тріщина зазнає чисельних відхилень, розгалужень та звивин, огинаючи призматичні зерна карбіду по міжфазних межах WC - Co. Пластична кобальтова матриця виступає як демпфер: вона поглинає кінетичну енергію тріщини за рахунок мікропластичної деформації та місткового ефекту. Це забезпечує вищі значення в'язкості руйнування, але суттєво знижує загальну твердість матеріалу.

Розрахунок критичного коефіцієнта інтенсивності напружень (в'язкості руйнування K_{1c}) проводився на основі геометричних параметрів довжини тріщин Палмквіста. Зведена порівняльна характеристика механічних властивостей розроблених безсполучних матеріалів та комерційних аналогів представлена в таблиці 4.

Таблиця 4. Фізико-механічні характеристики консолідованих зразків карбиду вольфраму залежно від дисперсності та режимів спікання

Склад та маркування матеріалу	Вихідний розмір частинки, нм	Температура спікання T , (°C)	Час витримки, хв	Твердість HV, ГПа	В'язкість руйнування K_{1c} , МПа · м ^{0,5}	Відносна густина, %
μWC (безсполучний)	100–2000	1700	3	28.96 ± 0,34 (при 49 Н)	5,42 ± 0,43	99,05
				30,06 ± 0,91 (при 9.8 Н)	6,59 ± 0,56	
nWC (безсполучний)	50–70	1700	2	26,40 ± 0,52	8,50 ± 0,52	99,21
WC–6 мас. % Со	~1000	1350	30	16,50 ± 0,30	9,00 ± 0,41	99,51
WC–8 мас. % Со (пром.)	~1500	1400	60	15,20 ± 0,42	10,50 ± 0,61	99,62

Перехід від мікророзмірного порошку (μWC) до наноструктурного ($n\text{WC}$) за однакових умов консолідації демонструє класичну залежність, яка має свої особливості для безсполучних систем. Для наноматеріалу $n\text{WC}$ зафіксовано зниження твердості на $\sim 14\%$ порівняно з μWC , але при цьому в'язкість руйнування зросла на 22% , досягши рекордних для безсполучникових систем $8.5 \text{ МПа м}^{0.5}$. Це значення практично зрівнюється з показниками пластифікованого сплаву $\text{WC}-6\text{Co}$ ($9.0 \text{ МПа м}^{0.5}$), тоді як твердість наноматеріалу є вищою на 70% .

Така поведінка обумовлена дією закону Холла-Петча щодо розміру зерен та зміною характеру руйнування. Ультрадрібне зерно в системі $n\text{WC}$ переводить магістральну тріщину з транскристалічного (через зерно) на міжкристалічний русло (по межах зерен), що різко подовжує траєкторію тріщини та збільшує енергоємність її розвитку.

З економічної та технологічної точок зору, використання мікропорошку μWC також має суттєві переваги: цей порошок є значно дешевшим у виробництві, а отримані показники надвисокої твердості (30 ГПа) роблять його незамінним для інструментів, що працюють в умовах чистого абразивного зносу. До того ж, порівняно з промисловим сплавом $\text{WC}-8\text{Co}$, час високотемпературного етапу скорочено з 60 до 3 хвилин, що кардинально знижує енергоємність виробництва.

3.5. Вплив температури консолідації на процеси ущільнення

Для встановлення температурних залежностей формування механічних властивостей матеріалу μWC було проведено систематичний аналіз зразків, отриманих у діапазоні температур $1400 - 1700^\circ \text{C}$. Кінетичні криві еволюції твердості та тріщиностійкості приведено на рис 9.

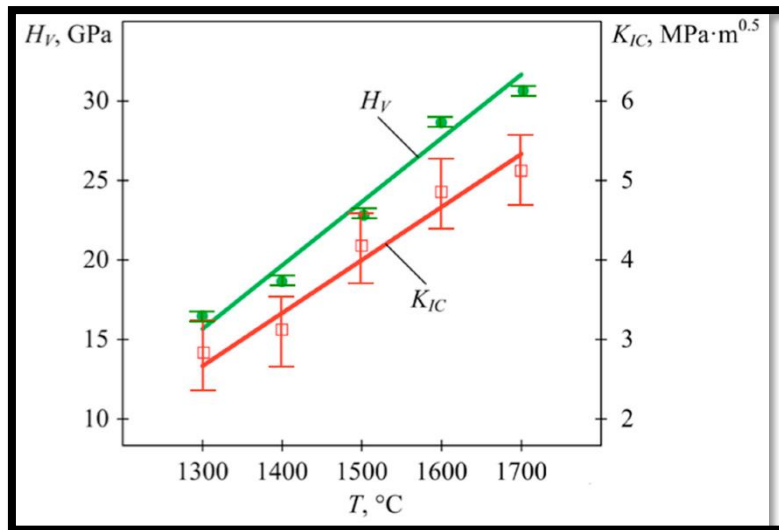


Рис 9. Експериментальні графіки залежності макротвердості (H_V) та коефіцієнта інтенсивності напружень (K_{IC}) безсполучного матеріалу μWC від температури електроконсолідації.

Експериментальні дані свідчать про те, що в досліджуваному інтервалі температур функція зміни властивостей має близький до лінійного (пропорційного) характер. Підвищення температури з 1400^0 C до 1700^0 C приводить до практично дворазового монотонного зростання як твердості (H_V), так і в'язкості руйнування (K_{IC}).

Така чітка кореляція пояснюється фундаментальними змінами в структурі під час спікання:

1. Активація дифузійного повзучості: при 1400^0 C дифузійні процеси є млявими, матеріал має високу залишкову поруватість, а контакти між зернами є слабкими (менша відносна густина).
2. Інтенсифікація ущільнення: при підвищенні температури до 1700^0 C досягається максимальна відносна густина (99.05 %). Зменшення поруватості автоматично прибирає локальні концентратори напружень, піднімаючи міцність та в'язкість.
3. Формування міжзеренних границь: за високих температур відбувається рекристалізація, межі зерен очищуються від адсорбованих газів та

формують міцні металоїдні зв'язки W - W та W - C, що безпосередньо впливає на стабільність структури під дією зовнішніх навантажень.

Зразки, отримані при 1700°C , продемонстрували оптимальний комплекс характеристик, тому саме їх було обрано як базові об'єкти для подальших прецизійних наномеханічних досліджень.

3.6. Наноіндентаційне картування та анізотропія мікроструктурних елементів

Для детального вивчення локальної гетерогенності, оцінки мікромеханічних характеристик окремих структурних складових та перевірки однорідності зразків було застосовано метод високошвидкісного наноіндентаційного картування за допомогою системи Bruker Hysitron. На рис. 10 представлено двовимірні топографічні карти розподілу локальної нанотвердості (H) та зведеного модуля пружності (E_r). Подані карти нанотвердості та зведеного модуля пружності відображають якісний топографічний розподіл механічних властивостей у відносних одиницях (шкала градієнта сигналу). Вони слугують для візуалізації фазової неоднорідності та анізотропії зерен WC,

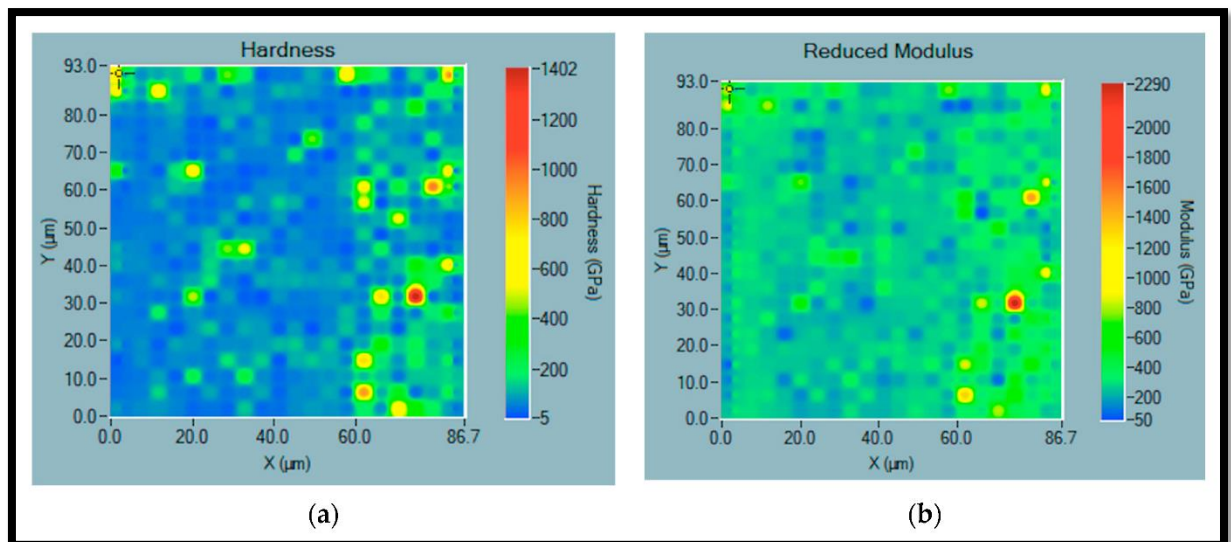


Рис 10. Двовимірні карти наноіндентаційного розподілу механічних властивостей по поверхні кераміки μWC ($T = 1700^{\circ}\text{C}$, 3 хв): а) просторовий

розподіл нанотвердості (H , ГПа); b) просторовий розподіл зведеного модуля пружності (E_r , ГПа)

тоді як інтегральні кількісні показники матеріалу визначаються методами макроіндентування.

Результати нанокартування продемонстрували дискретний характер розподілу властивостей на мікрорівні. На загальному однорідному фоні чітко виділяються окремі кластери (точки), які мають аномально високі значення нанотвердості та модуля Юнга, що суттєво перевищують середні макроскопічні показники матеріалу.

Існує два фундаментальних фізичних фактори, які повністю пояснюють таку мікромеханічну неоднорідність:

1. Кристалографічна анізотропія карбіду вольфраму:

монокарбід вольфраму має гексагональну кристалічну решітку, яка характеризується різко вираженою анізотропією властивостей залежно від напрямку прикладання навантаження. Твердість зерен WC при індентуванні в площині базису (0001) може сягати 40 – 42 ГПа, тоді як у призматичних площинах (1010) вона падає до 25 – 28 ГПа. Таким чином, випадкова текстура (орієнтація) окремих зерен, що потрапили під наконечник наноіндентора, формує коливання твердості по площині.

2. Локальна присутність вторинної фази W_2C :

Як було доведено вище методом РЗА (табл. 3), при температурі спікання 1700°C у структурі утворюється близько 11 % субкарбіду вольфраму W_2C . Ця фаза характеризується вищою власною мікротвердістю порівняно зі стехіометричним WC ($H_{V\ W_2C} > H_{V\ WC}$). Локальні вимірювання в зонах виділення субкарбіду фіксують різкі сплески твердості, що узгоджується з ефектом дисперсного зміцнення композитів системи WC - W_2C .

Важливим науковим результатом є те, що незважаючи на наявність таких високотвердих, загальний статистичний розподіл наноіндентування залишається стабільним. На картах не виявлено жодних "м'яких" областей із деградацією властивостей. Це переконує, що раніше знайдені технологічні мікродомішки лужних металів (Розділ 3.2), які локалізуються на межах зерен, не створюють масштабних полів послаблення і не знижують конструкційну стабільність безсполучного карбіду вольфраму при кімнатних температурах. Механічна поведінка матеріалу є прогнозованою та стабільною по всьому об'єму консолідованого тіла.

ВИСНОВКИ

1. Обґрунтовано вибір технологічного режиму та сировини. Доведено принципову можливість відмови від дороговартісної нанодисперсної сировини на користь доступного промислового мікродисперсного порошку WC (0,1-2 мкм). Встановлено, що метод швидкісної електроконсолідації прямої дії промисловим змінним струмом під одновісним тиском 45 МПа забезпечує інтенсивне ущільнення матеріалу в діапазоні температур 1400–1700 °С, що дозволяє уникнути значного енергоспоживання завдяки відмові від складних імпульсних генераторів.

2. Встановлено закономірності структуроутворення. Виявлено, що підвищення температури електроконсолідації забезпечує монотонне зростання відносної щільності матеріалу з досягненням максимального показника 99.0% при 1700 °С. Методом рентгенофазового аналізу зафіксовано, що до температури 1500 °С матеріал зберігає однофазну структуру WC, а при температурах понад 1600 °С активується процес часткового зневуглицювання з утворенням субмікронних включень фази W₂C на межах зерен.

3. Оцінено фізико-механічні характеристики. Отриманий беззв'язний WC продемонстрував екстремально високі показники механічних властивостей: мікротвердість досягла значення $H_V = 30.06$ ГПа (що на 14% вище за наноструктурні аналоги), зі збереженням задовільного рівня в'язкості руйнування $K_{1C} = 6.59$ МПа м^{0,5} за Палмквістом), що зумовлено збалансованим розподілом вторинної фази W₂C.

4. Для підвищення тріщиностійкості карбіду вольфраму у подальших дослідженнях планується вводити домішки карбіду кремнію, карбіду та бори́ду титану, графену і діоксиду цирконію. Враховуючи, що при

збільшенні частки W_2C підвищується твердість, але тріщиностійкість зменшується, необхідно проводити процеси електроконсолідації при температурах не більше 1600^0 C або збільшувати прикладений тиск консолідації. Кількість графену коригуватиметься таким чином, щоб кількість W_2C була мінімальна, а збільшення K_{1c} максимальним.

ПОСИЛАННЯ НА ЛІТЕРАТУРУ

1. Anderson, K.P.; Wollmershauser, J.A.; Ryou, H.; Goswami, R.; Rommel, S.; Aindow, M.; Gorzkowski, E.P.; Feigelson, B.N. Nanostructural effects beyond Hall-Petch: Towards superhard tungsten carbide. *Acta Mater.* 2024, 275, 120004. https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=6150597
2. Hevorkian, E.; Mamalis, A.G.; Nerubatskyi, V.; Rucki, M.; Samociuk, W.; Chishkala, V. Effect of electric current on phase formation in tungsten monocarbide in the process of electro consolidation of nano powders. *Evol. Mech. Eng.* 2024, 5, EME.000615.
3. Hevorkian, E.; Samociuk, W.; Rucki, M.; Krzysiak, Z.; Pieniak, D.; Nerubatskyi, V.; Chyshkala, V.; Lytovchenko, S.; Chalko, L.; Morozow, D.; et al. Microstructure and Properties of Binderless μ WC Obtained Using the Electroconsolidation Method. *Materials* 2025, 18, 4646. <https://doi.org/10.3390/ma18204646>
4. Pittari III, J.J.; Murdoch, H.A.; Kilczewski, S.M.; Hornbuckle, B.C.; Swab, J.J.; Darling, K.A.; Wright, J.C. Sintering of tungsten carbide cermets with an iron-based ternary alloy binder: Processing and thermodynamic considerations. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2018, 76, 1–11.
5. Riccardo Polini, Andrea Marcucci, Cadia D'Ottavi, Patrizia Nunziante, Paolo De Filippis, and GianCarlo Marcheselli. Toward Greener Synthesis of WC Powders for Cemented Tungsten Carbides Manufacturing <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01286>
6. Rizzo, A.; Goel, S.; Grilli, L.M.; Iglesias, R.; Jaworska, L.; Lapkovskis, V.; Novak, P.; Postolnyi, B.O.; Valerini, D. The critical raw materials in cutting tools for machining applications: A review. *Materials* 2020, 13, 1377.
7. Pittari III, J.J.; Swab, J.J.; Wright, J.; Atwater, K. Mechanical evaluation of WC-Co materials with varying microstructures. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2022, 104, 105809.

8. Preisser, A.M., Scheit, L., Kraft, A. *et al.* Long-Term Clinical and Toxicological Follow-up of Severe Cobalt and Chromium Intoxication—a Case Report. *SN Compr. Clin. Med.* 5, 58 (2023). <https://doi.org/10.1007/s42399-023-01393-4>
9. Zeiler, B.; Bartl, A.; Schubert, W.D. Recycling of tungsten: Current share, economic limitations, technologies and future potential. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2021, 98, 105546.
10. J.L. Sun, J. Zhao, F. Gong, X.Y. Ni, Z.L. Li, Development and application of WC-based alloys bonded with alternative binder phase. *Crit. Rev. Solid. State.* 44(3), 211–238 (2019). <https://doi.org/10.1080/10408436.2018.1483320>
11. Dong, H.; Li, B.; Liu, B.; Zhang, Y.; Sun, L.; Luo, K.; Wu, Y.; Ma, M.; Liu, B.; Hu, W.; et al. Extraordinary high-temperature mechanical properties in binder-free nanopolycrystalline WC ceramic. *J. Mater. STechnol.* 2022, 97, 16912.
12. Mengjie Zhao, Qiqi Zhu, Ji Zou, Weimin Wang, Ruilin Zeng, Lin Zhao, Wei Ji, Zhengyi Fu. Binderless nanocrystalline tungsten carbide with enhanced hardness induced by high-pressure sintering. *Journal of the European Ceramic Society*
13. Dapeng Sun, Zhongbiao Tang, Jiuxing Zhang, Cuiliu Han, Guojian Lin. Spark plasma sintering of binderless tungsten carbide: Densification, grain growth mechanism and mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society* Volume 46, Issue 2, February 2026, 117827
14. Mukhopadhyay, A.; Basu, B. Recent developments on WC-based bulk composites. *J. Mater. Sci.* 2010, 46, 571–589.
15. Kodash, V.Y.; Gevorkyan, E.S. Tungsten Carbide Cutting Tool Materials. US Patent 6,617,271 USA C04B35/36, 9 September 2003.
16. Gubernat, A.; Rutkowski, P.; Grabowski, G.; Zientara, D. Hot pressing of tungsten carbide with and without sintering additives. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014, 43, 193–199.
17. Jadhav, P.; Kumar, S.; Bongale, A. Optimization of cutting forces by cryogenic treatment on tungsten carbide inserts during dry turning of the P 20 tool steel. *Mater. Today Proc.* 2020, 28, 2485–2493.

18. Mohammadi, A.; Enikeev, N.A.; Murashkin, M.Y.; Arita, M.; Edalati, K. Examination of inverse Hall-Petch relation in nanostructured aluminum alloys by ultra-severe plastic deformation. *J. Mater. Sci. Technol.* 2021, 91, 78–89.
19. Schmuck, K.; Burtscher, M.; Alfreider, M.; Kiener, D. Assessing the fracture toughness in Tungsten-based nanocomposites: A micro-mechanical approach. *Mater. Des.* 2024, 247, 113433.
20. Stuer, M.; Bowen, P.; Zhao, Z. Spark Plasma Sintering of Ceramics: From Modeling to Practice. *Ceramics* 2020, 3, 476493. <https://doi.org/10.3390/ceramics3040039>
21. Gevorkyan, E.; Prikhna, T.; Vovk, R.; Rucki, M.; Siemiątkowski, Z.; Kucharczyk, W.; Chishkala, V.; Chałko, L. Sintered nanocomposites ZrO₂–WC obtained with field assisted hot pressing. *Compos. Struct.* 2021, 259, 113443.
22. Silvestroni, L.; Gilli, N.; Migliori, A.; Sciti, D.; Watts, J.; Hilmas, G.E.; Fahrenholtz, W.G. Binderless WC with high strength and toughness up to 1500 °C. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020, 40, 2287–2294
23. Qin, J.; Sun, Z.; Zhou, Y.; Dong, W.; Bai, Y.; Luo, Y.; Zhu, S. Corrosion and corrosion-friction effects induced by cutting fluid on binderless WC matrix composite and cemented carbide. *Ceram. Int.* 2024, 50 Pt B, 43334–43339.
24. Cha, S.I.; Hong, S.H. Microstructures of binderless tungsten carbides sintered by spark plasma sintering process. *Mater. Sci. Eng. A* 2003, 356, 381–389.
25. Dopita, M.; Salomon, A.; Chmelik, D.; Reichelt, B.; Rafaja, D. Field assisted sintering technique compaction of ultrafine-grained binder less WC hard metals. *Acta Phys. Pol. Ser. A* 2012, 122, 639–642
26. Gevorkyan, E.S.; Azarenkov, M.O.; Lytovchenko, S.L.; Chyshkala, V.O.; Tymofeieva, L.A.; Melnyk, O.M.; Hutsalenko, Y.H. Device for Hot Pressing Powders by Direct Transmission of Electric Current. UA Patent 72841, MPK B22F 3/00. No. u201203031, 27 August 2012.