

УДК 620.3: 621.762.5: 669.017.16

Э.С. ГЕВОРКЯН, д-р техн. наук, доцент, профессор УкрГАЗТ, Харьков
Ю.Г. ГУЦАЛЕНКО, с.н.с., НТУ "ХПИ", Харьков

ГЕНЕЗИС ЭКСПАНСИИ СЕМИКАРБИДА ВОЛЬФРАМА В ВОЛЬФРАМОКЕРАМИЧЕСКИХ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ КОМПОЗИТАХ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ С ЭЛЕКТРОКОНСОЛИДАЦИЕЙ НАНОПОРОШКОВ НА МОНОКАРБИДНОЙ ОСНОВЕ

Розглядається тенденція збільшення змісту семікарбіду вольфраму (карбіду дивольфраму) W_2C , що виявлено за результатами швидкісного спікання щільних керамічних структур на основі карбіду (монокарбіду) вольфраму WC з нанопорошків у технологіях електроконсолідації під тиском. Сформульовано і пояснено питання генезису експансії W_2C у цих технологіях отримання нанопорошкових консолідатів на основі WC.

Рассматривается тенденция увеличения содержания семикарбида вольфрама (карбида дивольфрама) W_2C , выявленная по результатам скоростного спекания плотных керамических структур на основе карбида (монокарбида) вольфрама WC из нанопорошков в технологиях электроконсолидации под давлением. Сформулированы и объяснены вопросы генезиса экспансии W_2C в этих технологиях получения нанопорошковых консолідатов на основе WC.

The tendency of content gain of tungsten semicarbide (ditungsten carbide) W_2C after rapid sintering of compact ceramic structures on the base of tungsten carbide (monocarbide) WC from nanopowders technology-based on electroconsolidation under pressure is been considered. The questions of W_2C expansion genesis in these technologies of production of nanopowder consolidates on WC base are formulated and explained.

Введение

Востребованность карбида вольфрама среди других тугоплавких керамических материалов, используемых в инструментальных применениях, обуславливается объединением в этом соединении уникального комплекса эксплуатационных свойств, среди которых выделяются [1-3] износостойкость, сопротивляемость к термоудару (скачку температуры) и устойчивость к окислению. Карбид вольфрама является самым твердым бинарным карбидом, сохраняющим эффективный уровень свойств при температурах порядка $1000^{\circ}C$. Поэтому вольфрамокарбидный базис сохраняет приоритетность в современном развитии и наноматериалов инструментального назначения, и соответствующих им нанотехнологий.

Температуростойкий карбид вольфрама составляет основу подавляющего марочного большинства вольфрамосодержащих твердых

сплавов. Для примера, в версии наиболее распространенных промышленных твердых сплавов по [4] – для всех приведенных марок, от 66% (Т30К4) до 98% (ВК2), причем для 32-х из 37-ми марок, приведенных в [4] как наиболее распространенные, паспортное содержание WC не ниже 80%. Лишь в некоторых, немногочисленных марочных случаях в черед вольфрамсодержащих твердых сплавов (например, Т60К6) основным карбидом является невольфрамовый.

Наиболее проблемным эксплуатационным свойством металлокерамических твердых сплавов, в том числе вольфрамовой керамики, во все времена единодушно [5-9, 4, 3] признается прочность. Для вольфрамовой керамики это объясняется повышенной хрупкостью или весьма малой пластичностью, что связано с относительно низким сопротивлением растягивающим напряжениям и, особенно, ударным нагрузкам. Поэтому любые возмущения структуры твердого сплава, вызванные технологическими особенностями его металлургии, рассматриваются прежде всего с позиций влияния на прочностные свойства конечного продукта.

Постановка проблемы

Известно [5-7, 3], что в системе W–C, рис. 1 [10], наряду с монокарбидами WC низкотемпературной гексагональной и высокотемпературной кубической, соответственно α и β модификаций, наблюдается полиморфизм W_2C_x . Повышенное присутствие фаз W_2C_x в продуктах развиваемых нами нанотехнологий электроконсолидации под давлением монокарбида вольфрама WC и композитов на его основе, в том числе инструментального назначения [11-17], побуждает нас уделить отдельное внимание возможным эксплуатационным последствиям (в том числе понижению прочности, предвосхищаемому сопоставлением свойств WC и W_2C [10]) и причинам повышенной побочной карбидизации вольфрама с трансформацией основного монокарбида WC в семикарбид W_2C , объясняющим его генезис и экспансию.

В контексте с этим мы считаем особенно важным определиться с возможными последствиями такой экспансии, уделить внимание свойствам неполных карбидов вольфрама на примере его семикарбида, ролевому прогнозу влияния повышенного присутствия неполных карбидов на эксплуатационные свойства конечного керамического продукта, в том числе с перспективой последующего изыскания возможно необходимых оптимизационных технологических управляющих механизмов регулирования присутствия неполных карбидов в нем.

Необходимость экспериментальных и аналитических разработок в этом направлении диктуется еще и тем, что предыдущие работы, в которых обращалось внимание на связь эксплуатационных свойств керметов на вольфрамокарбидной основе с присутствием в них семикарбида W_2C , среди

которых можно выделить [1, 9, 18], выполнялись с оглядкой на относительно небольшое присутствие W_2C (обычно менее 3 мас.%) и, соответственно, априорно предвосхищаемое незначимое влияние этого присутствия на свойства объекта присутствия в целом.

С переходом к использованию нанопорошков и к формированию наноразмерных фазовых структур в производстве твердосплавных WC-Co порошковых композитов проявляется повышенное внимание к сопутствующим химическим процессам, их влиянию на качество конечного продукта технологических реализаций [19]. Разрабатываются новые технологии напыления новых твердосплавных составов с повышенной адгезионной способностью, поддерживаемой повышенным содержанием Co [20-22]. Отнюдь не противоречит такому пути в развитии инструментального материаловедения, мы обращаем внимание на возможности, предоставляемые в совершенствовании традиционных подходов расширяющимся промышленным освоением производства нанопорошковых материалов, в рассматриваемой задаче – монокарбида WC (практически работаем с нанопорошками WC производства Wolfram (Австрия) – см., например, [17]).

В построениях своих экспериментальных исследований принимаем во внимание драматичность (в оригинале [23] – "dramatic effect") уплотнения нанопорошков нагревом, наблюдаемого в спекаемых WC-Co системах с жидкой компонентой, и избегаем ее, на необходимость чего со ссылкой на результаты работ Р. Пората и др. [24] указывает Дж. Гроза [23]. Полное и низкотемпературное уплотнение ускоренным спеканием в размерном нанодиапазоне способно обеспечить только спекание твердотельных WC-Co состояний.

Нанозеренные WC-Co порошки могут быть полностью консолидированы с минимальным ростом зерен традиционным спеканием, но окончательный размер зерна будет составлять все же порядка 100-200 нм. [25-27]. Сопоставимые результаты с использованием нетрадиционных методов спекания, в том числе относящихся к развиваемой нами группе поддерживаемого (активированного) электрическим полем (Field Assisted Sintering, [23]), достижимы при более низком уровне температур и за более короткое время.

В исследованиях диффузионных процессов в технологиях консолидации нанопорошковых керамических материалов [28-30] указывается на возрастание их роли. Вместе с тем, среди других характерных особенностей работы с нанопорошками, в обобщении мирового опыта [23] выделяются меньшие уровни энергии активации, чем этого требует поверхностная диффузия. Например, в случае вольфрамового порошка со средним размером зерна 40 нм, соответственно [31] 134 кДж/моль и ~340 кДж/моль. В силу этого сглаживающее вакансионные нарушения кристаллической архитектуры, и поэтому улучшающее объемное диффундирование в наноструктурах уже обеспечивается, если в результате дополнительного энергетического, в первом

приближении равномерно распределенного воздействия, например теплового под прямым электронагревом, достигается запуск уплотняющих структуру диффузионных процессов в поверхностном слое.

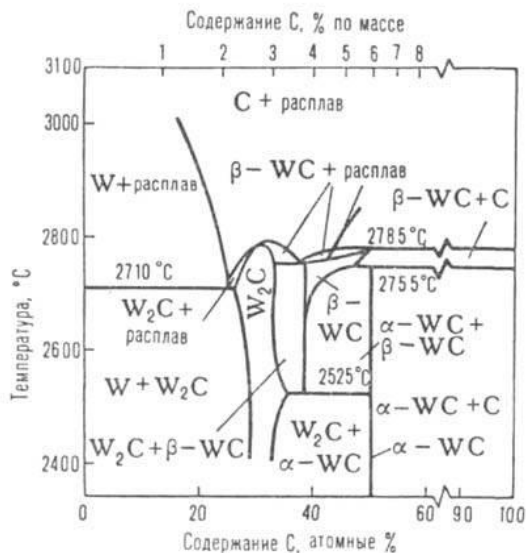


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма системы вольфрам – углерод [10]

Предлагаемым исследованием нами предпринята попытка отойти от сложившегося стереотипа достаточно пассивного, фактически конформистского восприятия W_2C в вольфрамокарбидной керамике вообще и, особенно, инструментального назначения, через выделение и рассмотрение возможных причин увеличения содержания W_2C в продуктах электроконсолидации под давлением – передового скоростного метода, предоставляющего изготовителю серьезные экономические преимущества в производстве изделий высокоплотной субмикро- и наноразмерной структуры.

Генезис W_2C под прессованием WC с прямым токоподводом

Присутствие фаз W_2C_x в продуктах электроконсолидации с участием порошкового монокарбида WC, характерных его разложению с выделением углерода [32], зафиксировано рентгенографически, например, и в наших композитных образцах из нанопорошковых смесей Al_2O_3 -WC [11] (рис. 2а), и в экспериментах по твердосплавному производству на основе стандартной порошковой комбинации ВК8, усиленной нанопорошковыми добавками монокарбида WC (рис. 2б). При этом было замечено, что введение нанозернистых добавок WC в стандартную вольфрамокобальтовую порошковую комбинацию повышает выход фаз W_2C_x в конечном продукте.

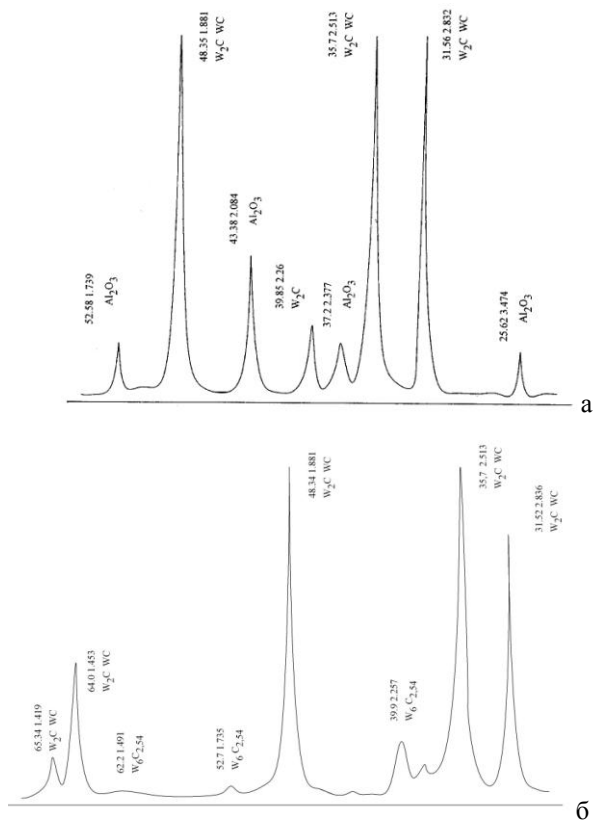


Рисунок 2 – Рентгенограммы образцов Al₂O₃-WC (50/50 мас. %) (а) и BK8 с добавкой 15 мас. % нанопорошка WC (б) после горячего вакуумного прессования с прямым электронагревом переменным током

Если убедительное объяснение локальных всплесков температур до порогового предела (при нормальном давлении – 2780°C [32]), открывающего "шлюзы" разложению WC с выделением фаз W₂C_x и углерода, в традиционных технологиях спекания представляется сложным, в том числе с привлечением фактора взаимного сдавливания стремящихся к тепловому росту зерен, трибологического аспекта интенсификации трения по скользящим друг по другу их границам, то в практикуемых нами технологических решениях с привлечением электроконсолидации прямым пропусканием тока [11-17] понимание такой возможности совершенно естественно. Повышенный температурный режим вне пределов регистрируемой средней по объему камеры спекания температуры нагрева ее

содержимого, необходимый для такого разложения, соответствует низкотемпературной плазме [33] в зоне локальных электрических разрядов, например, короткоживущей в скользящих искровых разрядах в переменном электрическом поле на границе газообразной и твердотельной сред между порой и порошковым консолидатом [34, 35].

Как известно [33], области с преобладанием заряда какого-либо знака, возникающие в электрическом поле, охватывающем нетокопроводную порошковую смесь или связанные совокупности нетокопроводных компонентов порошковой смеси, инициируют на диэлектрических поверхностях заряды другого знака, вследствие чего по этим диэлектрическим поверхностям стелются (скользят) искровые каналы искровых разрядов. Это приводит, во-первых, к эффективному электронагреву и уплотнению консолидируемой среды [36-38], обусловленному значительным электрическим сопротивлением в зоне электропередачи; во-вторых, – к термическому очищению межзеренных границ [35]. В имитационных модельных приближениях применительно к использованию промышленного переменного тока частота возникновения искровых разрядов может рассматриваться соответствующей частотной характеристикой этого тока.

Высокоэнергетическая специфика действия электрических разрядов сопровождается к тому же высокоскоростными ударно-волновыми микроэффектами дополнительного давления. По различным, но практически сходящимся в порядке величин оценкам, приводимым, например, А. Л. Лившицем и Ю. С. Волковым для электроэрозионных микроразрушений [39], эти скорости достигают нескольких сотен метров в секунду, до 500-1000 м/с. В смесях спекаемых под действием электрического тока наноразмерных порошков такие эффекты ожидаемы прежде всего на границах наноразмерных пор, одновременно с нанесением короткоживущей в канале разряда низкотемпературной плазмой термического удара в пятне контакта канала разряда с поверхностью кристаллита.

В канву такого рода термических ударов, сопровождаемых ударно-волновой динамикой, органично вписывается инициирование известного высокотемпературного ($T > 2780^\circ\text{C}$) термического разложения WC по химическому механизму с образованием W_2C и C [32]. При этом импульсный и вероятностный во времени возникновения и по времени протекания характер электроразрядной специфики в порах между кристаллитами вдоль их границ и в межкристаллитных контактах, в уплотняемой под давлением порошковой среде по электрофизической сути аналогичных подвижным электрическим контактам [40]; высокоскоростной локальный импульсный нагрев по следу канала разряда и быстрое (в силу локальности воздействия) охлаждение способствуют расширенному проявлению полиморфизма W_2C_x , поскольку теплоэнергетическая поддержка термического разложения WC не

является достаточно стабильной для заверщенного перехода к однородной однофазной семиркарбидной структуре.

Процессы электроконсолидации порошковых сред под давлением по своей природе особенно чувствительны к изменению площади зеренных границ консолидируемых порошков, являющихся как бы подмостками в театре электроразрядных действий, на которых эти действия собственно и происходят. В предположении прямой пропорциональности выхода фаз W_2C_x от суммарной площади зеренных границ консолидируемой порошковой смеси можно рассмотреть приближенную модель влияния исходного привнесения нанодобавок в обычные порошковые среды, подготавливаемые для электроконсолидации (в общем случае – привнесения группировки частиц меньшего размера, например, в субмикронном диапазоне, к основному порошку большего размерного уровня, например, микронного).

Определим далее в качестве оценки такого влияния коэффициент изменения (вариации) количественного присутствия фаз W_2C_x , который идентифицируем как $k_{\text{var } W_2C_x}$. Очевидно, что в контексте выдвинутого предположения о прямой пропорциональности можем записать:

$$k_{\text{var } W_2C_x} = mk_s + 1 - m, \quad (1)$$

где m – концентрация добавки в химически идентичной насыпке; $0 < m < 1$ в нетривиальных случаях (ненулевых в смысле участия добавки, $m \neq 0$, и в смысле присутствия в насыпке основного порошка, $m \neq 1$);

k_s – коэффициент изменения площади поверхности зерен в единице массы или объема, причем объема – в чистом безвоздушном измерении, обеспечивая тем самым индифферентность выбора ввиду равнозначности

$$k_{\text{var } W_2C_x} (\text{мас.}) = k_{\text{var } W_2C_x} (\text{об.}).$$

Из преобразования (1) к более удобному виду

$$k_{\text{var } W_2C_x} = 1 + m(k_s - 1) \quad (2)$$

следует, что в интервале $0 < m < 1$ $k_{\text{var } W_2C_x} > 1$ при $k_s > 1$, т.е. в рассматриваемом нами случае нанодобавок следует ожидать увеличения выхода W_2C_x в конечном продукте.

Именно такой результат и был получен нами в опытной практике по рис. 2б, когда выход фаз W_2C_x составил примерно 5-8 мас. % по сравнению с выходом в размере 2-3 мас. % тех же структур при спекании традиционного сплава ВК8.

И наоборот, в общем гипотетическом рассмотрении, от добавления крупноразмерного порошка-добавки в мелкозернистую порошковую основу

следует ожидать уменьшения выхода W_2C_x в конечном продукте электроконсолидации под давлением.

Исходя, например, далее из простой и максимально энергетически устойчивой сферической (строго говоря, в кристаллографических описаниях, – квазисферической) модели элементарного зерна порошка, при имитации зерен равноразмерными сферами

$$k_s = d_{1-m} / d_m, \quad (3)$$

где d_{1-m} и d_m – диаметры зерен основного порошка (d_{1-m}) и добавки (d_m).

Подстановкой (3) в (2) получаем:

$$k_{\text{var}} W_2C_x = 1 + m \frac{d_{1-m}}{d_m} - 1, \quad (4)$$

или, в частном случае, когда зерна вводимой добавки на один порядок меньшего размера, чем зерна основного порошка, как это имело место в проиллюстрированном рис. 2б случае,

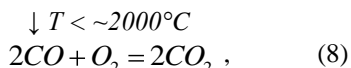
$$k_{\text{var}} W_2C_x = 1 + 9m. \quad (5)$$

Тогда, приблизительно оценивая привнесенные 15 мас. % нанокарбида WC в основную рецептуру ВК8 как 1/6 всего содержания карбида вольфрама в ней, в контексте наших модельных выкладок из (5) для показанного на рис. 2б следовало бы ожидать $k_{\text{var}} W_2C_x = 2,5$, что при базовом значении 2-3 мас. % фаз W_2C_x в реализации основной технологии означает ожидание 5-7,5 мас. % фаз W_2C_x в рассматриваемой экспериментальной, что практически идентично объявленным выше 5-8 мас. %, установленным рентгенографически.

Поскольку электрическое сопротивление и, соответственно, интенсивность теплового действия тока, увеличиваются по мере увеличения концентрации эквиполярных линий (уменьшения сечения проводника), то в области нарушения консолидируемой проводящей среды газозвушной порой наблюдается более высокая температура, чем в зонах полной сплошности. В связи с этим очевидно, и это используется в модельных теоретических интерпретациях формирования плотных структур спеканием порошков при наложении электрического тока [41], что чем крупнее пора, тем больше температура на пограничной с ней поверхности спекаемой порошковой среды и тем больше кинетическая и химическая активность содержимого поры, особенно на ее периферии. Следовательно, больше и вероятности, во-первых, подвижки этого содержимого к интеграции с менее нагретыми порами меньших размеров; во-вторых, первоочередного связывания активированного повышенным нагревом содержимого пор в

химических реакций с участием материала порошкового консолидата, вызванных высокотемпературным нагревом.

Одним из примеров такого связывания является возможная цепочка реакций в случае горячего прессования порошка монокарбида вольфрама:



представляющая получение вольфрамового семикарбида (6), а также, с понижением температуры (7), образование связывающего кислород воздуха оксида углерода (угарного газа), вытеснение которого из консолидата по сравнению с воздухом вообще и, тем более, кислородом, требует меньших усилий, благодаря его меньшей плотности. Более легкий, он стремится улечься в менее плотные верхние слои атмосферы, не требуя дополнительного механического или иного принудительного воздействия в условиях связности с внешней воздушной средой пор уплотняемого горячим прессованием консолидата.

Ликвидация пористости под давлением, как это практикуется и нами [11-17], с корректным управлением усилием прессования в цикле спекания [17], препятствует росту зерен в пространство пор, как это обычно наблюдается [42, 43]. При этом присутствие в газовой среде пор потенциальных реагентов химических реакций, возможных в результате термодинамических фазовых превращений, стабилизирует их протекание [44] и является дополнительным фактором локальных и общего уплотнений.

Кроме того, дополнительная энергия искровых разрядов, привносимых в газозвушную среду межзеренных пор при прямом токоподводе, в подвижных при прессовании порошков межзеренных контактах, в технологиях электроконсолидации выступающих аналогами обычных электрических контактов [40], обратимо поглощается молекулярным кислородом воздуха с образованием озона O_3 [32]:



Очевидно, что выделяющийся в обратной реакции самопроизвольного разложения известного [32] своей неустойчивостью озона атомарный кислород повышает активность его связывания с тем же выходом (7):



Реакции (7) и (10) в консолидируемых прессованием системах (или фрагментах систем) с открытой пористостью дополнительно интенсифицируют их уплотнение в воздушной среде, а также с открытием до того закрытых пор в среду еще более плотного аргона, который, следуя [45,

46], мы также практикуем, противоборствуя нежелательному самопроизвольному адгезионному агломерированию наноразмерных порошков до активированного спекания.

Предотвращению закрытия пористости до ее полной ликвидации избранным нами [11-17] комбинированным действием электрического тока и прессования способствует определенная постепенность (ступенчатость) нагрева и управление (контроль) его скорости [47, 48], обеспечивающие постепенность вытеснения газовых пор на поверхность.

В то же время процесс подавления (вытеснения) газов из пор спекаемого консолидата не следует понимать как одноактный, автоматически разрешаемый, например, реакцией по типу (7) в системах с открытой пористостью, поскольку известно [48], что уровень абсорбции нанопорошками таких газов как CO и CO₂ может быть весьма высоким, т.е. в общем случае процесс может развиваться в обе стороны, и как раз непрерывность в системе определенных режимов давления и электроконсолидации до полного или достаточного уплотнения консолидата призвана обеспечить эффективность уплотнения.

Из экспериментальной практики известно [44], что с уменьшением зернистости исходных порошков степень усадки твердосплавных керамических композитов повышается в любых технологиях спекания, в частности, при спекании и в твердой фазе, и в присутствии жидкой. Как и в наших опытах [11-17], в этом проявляется более высокоплотный (менее пористый) не только исходный потенциал мелкозернистых насыпок (с меньшим объемом межзеренных зазоров), но и консолидационный (с меньшим объемом больших пор на месте отсутствующих кристаллитов и меньшим объемом вакансионных агломератов в их стыках [45, 46, 49]). В ряду характерных дефектов субмикро- и нанокристаллической вольфрамовой керамики, к которым можно отнести, помимо упомянутых выше больших пор и вакансионных агломератов в межзеренных стыках, состояние границ зерен с вакансиями по линиям их контактов, присутствие нежелательных фаз и микротрещин, облегчается влияние локальных пористых образований, особенно больших пор, частично подавляемых с образованием семикарбида вольфрама по реакционной схеме (6)-(8), в том числе с учетом меньших объемов интегрированных газообразных продуктов реакций по отношению к сумме объемов реагентов.

Заключение

Экспансия W₂C в вольфрамокерамических инструментальных композитах горячего прессования с электроконсолидацией нанопорошков своим генезисом обязана прежде всего электроразрядным эффектам в газовых порах вдоль границ зерен спекаемого порошка и образованием в их зоне низкотемпературной плазмы электрического разряда, вызывающей локальные всплески температуры достаточного уровня для разложения основного карбида (WC). Другим важным фактором интенсификации выхода фаз W₂C_x в электроконсолидационной работе с порошками меньших зернистостей является повышенная площадь зеренных границ –

потенциальных электродов искровых разрядных контактов. В объединении этих двух факторов в нанопорошковом спекании под давлением с прямым токоподводом к консолидируемой среде заключается основной источник расширенного присутствия семикарбидной фазы в конечном продукте на основе монокарбида WC.

В связи с этим целесообразно исследовать свойства инструментальных материалов на нанокарбидвольфрамовой основе, полученных по методу электроконсолидации под давлением, наиболее значимые в практических применениях и определяющие устойчивость в механических, тепловых, электрических и комбинированных нагружениях (твердость, прочность, трещиностойкость и др.). При установлении значимых негативных проявлений, вызванных повышенным выделением семикарбидной фазы в активированном электрофизическим воздействием и его последствиями разложении WC, провести дополнительные экспериментальные исследования и, по аналогии с [17], принять экономически взвешенные решения относительно ступенчатых структур и параметризации циклограмм по току, температуре и давлению в технологических процессах спекания под давлением с участием прямого действия электрического тока, обеспечивающих получение высокоплотных тонкодисперсных структур повышенной функциональности.

Список литературы: 1. Самсонов Г. В., Упадхя Г. Ш., Нешпор В. С. Физическое материаловедение карбидов. – К.: Наук. думка, 1974. – 455 с. 2. Болгар А. С., Турчанин А. Г., Фесенко В. В. Термодинамические свойства карбидов. – К.: Наук. думка, 1973. – 270 с. 3. Панов В. С., Чувилин А. М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них: Учеб. для вузов. – М.: МИСИС, 2001. – 428 с. 4. Либенсон Г. А. Производство порошковых изделий: Учеб. для техникумов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1990. – 240 с. 5. Нейбургер М. Рентгенография металлов и сплавов / Пер. с нем. – Л.: Госхимтехиздат, Ленингр. отд-ние, 1932. – 223 с. 6. Киффер Р., Шварцкопф П. Твердые сплавы / Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1957. – 664 с. 7. Самсонов Г. В., Уманский Я. С. Твердые соединения тугоплавких металлов. – М.: Изд-во лит. по чер. и цв. металлургии, 1957. – 388 с. 8. Тинклето Дж. Р., Крэндалла У. Б. Керметы / Пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – 368 с. 9. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 527 с. 10. Вольфрама карбиды / А. Н. Пиляквич // Химическая энциклопедия: В 5 Т: Т. 1. – М.: Сов. энциклопедия, 1988. – С. 420-421. 11. Геворкян Е. С. Щільні та поруваті конструкційні матеріали з нано- та субмікронних порошоків WC, Al₂O₃ і SiC поліфункціонального призначення: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.11 – Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Харків, 2008. – 289 с. 12. Sintering of Al₂O₃ and WC powders activated by electric field / E.S. Gevorkyan, Yu.G. Gutsalenko, V.A. Chishkala, A.P. Khrishnal // Proceedings of the 5-th International Conference "Research and Development in Mechanical Industry" RaDMI 2005 4-7 Sept. 2005, Vrnjaska Banja, Serbia and Montenegro. – PP. 694-696. 13. Активоване електричним полем спікання порошоків кераміки Al₂O₃ і WC / Є.С. Геворкян, Ю.Г. Гуцаленко, В.О. Чішкала, А.П. Хриштал // Высокие технологии: тенденции развития. Материалы XIV междунар. науч.-техн. семинара, 12-17 сент. 2005 г. – Харьков-Алушта: НТУ „ХПИ“, 2005. – С. 31-32. 14. Gevorkyan E.S., Gutsalenko Yu.G. Electrically activated hot pressing behavior of Al₂O₃ and WC nanopowders // 8-th International Conference "Research and Development in Mechanical Industry" RaDMI 2008 14-17 Sept. 2008, Uzice, Serbia: Proceedings on CD-ROM. – PP. 198-201. – ISBN 978-86-83803-24. 15. Геворкян Э.С., Гуцаленко Ю.Г. Особенности формирования тугоплавкой керамики из нанопорошков Al₂O₃ и WC прессованием с прямым электронгревом // Физические и компьютерные технологии: Тр. 14-й Междунар. науч.-техн. конф., 24-25 сент. 2008 г. – Харьков: ХНПК „ФЭД“, 2008. – С. 174-178. 16. Геворкян Э.С., Гуцаленко Ю.Г. Некоторые

закономерности горячего прессования нанопорошков монокарбида вольфрама // Вісн. Нац. техн. ун-ту "Харк. політехн. ін-т". Темат. вип.: Технології в машинобудуванні. – 2008. – №35. – С. 44-48. **17. Георгян Э. С., Гуцаленко Ю. Г.** Подбор оптимальных режимов горячего прессования нанопорошковых смесей Al_2O_3-WC для инструментальных применений // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2010. – № 5/1 (47). – С. 13-18. **18. Чапорова И. Н., Чернышский К. С.** Структура спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1975. – 248 с. **19. McCandlish L.E., Kear B.H., Kim B.K.** Chemical Processing of Nanophase WC-Co Composite Powders // Materials Science and Technology, 6 (1990): pp. 953-957. **20. He J., Ice M., Lavernia E.J.** Synthesis of Nanostructured WC-12%Co Coating Using Mechanical Milling and HVOF Thermal Spraying // Metall. Mater. Trans., 31A (2000): pp. 541-543. **21. Stewart D.A., Shipway P.H., McCartney D.G.** Abrasive Wear Behavior of Conventional and Nanocomposite HVOF-sprayed WC-Co Coatings // Wear, 225-229 (1999): pp. 789-798. **22. Verdon C., Karimi A., Martin J.-L.** A Study of High Velocity Oxy-Fuel Thermally Sprayed Tungsten Carbide Based Coatings. Part 1: Microstructures // Mat. Sci. & Eng. A, 246 (1998): pp. 11-24. **23. Groza J.R.** Nanocrystalline Powder Consolidation Methods // Nanostructured Materials: Processing, Properties and Potential Applications / Ed. by C.C. Koch. – Norwich, N.Y., U.S.A.: Noyes Publications, William Andrew Publishing, 2002. – PP. 115-178. **24. Porat R., Berger S., Rosen R.** Dilatometric Study of the Sintering Mechanism of Nanocrystalline Cemented Carbides // Nanostr. Mater., 7 (1996): pp. 429-436. **25. Grain Growth Inhibition in Sintering of Nanostructured WC-Co Alloys / L. Wu, B.K. Kim, B.H. Kear, L.E. McCandlish // Proc. 13th Intern. Plansee Seminar / Ed. by A. Bildstein and R. Eck, Vol.3. – Reute: Metallwerk Plansee, 1993: pp. 667-679. **26. Fang Z., Eason J.W.** Study of Nanostructured WC-Co Composites // Int. J. Refractory & Hard Met., 13 (1995): pp. 297-303. **27. McCandlish L.E., Kear B.N., Kim B.K.** Processing and Properties of Nanostructured WC-Co // Nanostr. Mater., 1 (1992): pp. 119-124. **28. Horvath J., Birringer R., Gleiter H.** Diffusion in Nanocrystalline Material // Sol. Stat. Comm., 62 (1987): pp. 319-322. **29. Mishin Y., Herzig C.** Diffusion in Fine Grained Materials: Theoretical Aspects and Experimental Possibilities // Nanostr. Mater., 6 (1995): pp. 859-862. **30. Atkinson A.** Diffusion in Ceramics // Materials Science and Technology, Vol.11, Structure and Properties of Ceramics / Ed. by M.V. Swain. – Weinheim: VCH, 1994. – pp. 299-338. **31. Trusov L.I., Lapovok V.N., Novikov V.I.** Problems of Sintering Ultrafine Powders // Science of Sintering / Ed. by D.P. Uskokovic, H. Plamour III, R.M. Spriggs. – N.Y.: Plenum Press, 1989. – PP. 185-192. **32.** Химический энциклопедический словарь / Гл. ред. *И.Л. Кнунянц*. – М.: Сов. энциклопедия, 1983. – 792 с. **33.** Физический энциклопедический словарь/Гл. ред. *А. М. Прохоров*. – М.: Сов. энциклопедия, 1983. – 928 с. **34.** Особенности скользящего разряда по границе раздела диэлектриков с различной диэлектрической проницаемостью / *В.К. Бакиши, Г.П. Кузьмин, И.М. Минаев, А.А. Рухадзе, Н.Б. Тимофеев // Прикладная физика*. – 2005. – №6. – С. 54-59. **35. Anderson K.R., Groza J.R.** Surface oxide debonding in field assisted powder sintering // Mater. Sci. Engin., 27 (1990): pp. 278-282. **36. Groza J.R.** Field assisted sintering // Powder Metallurgy., Vol.7., No.2 (1998): pp. 583-589. **37. Tokita M.** Mechanism of Spark Plasma Sintering // J. Material Science., Vol.5, No.45 (2004): pp. 78-82. **38.** Dense nanostructured materials obtained by Spark Plasma Sintering and Field Activated Pressure Assisted Synthesis starting from mechanically activated powder mixtures/*F. Berhard, S. Le Gallet, N. Spinassou et al. // Science of Sintering*, 36 (2004): pp. 155-164. **39. Лившиц А.Л., Волков Ю.С.** О физическом механизме эвакуации металла из лунки // Электрофизические и электрохимические методы обработки. – 1974. – Вып.12. – С. 1-4. **40. Намитков К.К.** Электроэрозионные явления. – М.: Энергия, 1978. – 456 с. **41. Райченко А.И.** Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока. – М.: Металлургия, 1987. – 128 с. **42. Lin Y., Patterson R.R.** Grain Growth Inhibition by Porosity // Acta Metall. Mater., 41 (1993): pp. 2651-2656. **43. Mayo M.J., Hague D.C.** Porosity-Grain Growth Relationships in the Sintering of Nanocrystalline Ceramics // Nanostruct. Mater., 3 (1993): pp. 43-52. **44. Porter D.A., Easterling K.E.** Phase Transformations in Metals and Alloys, 2nd ed. – London: Chapman & Hall, 1992. – 113 p. **45. Гусев А. И.** Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 199 с. **46. Гусев А. И., Ремпель А. А.** Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит, 2001. – 224 с. **47. Скороход В. В., Уварова И. В., Разуля А. В.** Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах. – Київ: Академперіодика, 2001. – 180 с. **48. Andrievski R.A.** Compaction and Sintering of Ultrafine Powders // Intern. Powder Metall., 30 (1994): pp. 59-66. **49.** Nanostructured Materials: Processing, Properties and Potential Applications / Ed. by C. C. Koch. – Norwich, N.Y., U.S.A.: Noyes Publications, William Andrew Publishing, 2002. – 612 p.**

Поступила в редколлегию 15.09.2010