УДК 66.011:620.22:669.018.025

Ю.Г. ГУЦАЛЕНКО, с.н.с., НТУ «ХПИ», Харьков

ПРОГНОЗ СЕМИКАРБИДА ВОЛЬФРАМА В ВОЛЬФРАМОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТАХ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ С ЭЛЕКТРОКОНСОЛИДАЦИЕЙ ПОРОШКОВ НА МОНОКАРБИДНОЙ ОСНОВЕ

Актуалізація уваги до семікарбіду вольфраму (карбіду дівольфраму) W_2C у вольфрамокерамічних композитах пояснюється виявленням тенденції збільшення вмісту W_2C за результатами швидкісного спікання щільних керамічних структур на основі карбіду (монокарбіду) вольфраму WC з нанопорошків у технологіях електроконсолідації під тиском. У зв'язку з цим представлено модель масового прогнозу і деякі аспекти ролевого прогнозу підвищеної присутності W_2C у таких структурах.

Actualization of attention to tungsten semicarbide (ditungsten carbide) W_2C in tungstenous-ceramic composites is been explained of uncovered tendency of W_2C content gain after rapid sintering of compact ceramic structures on the base of tungsten carbide (monocarbide) WC from nanopowders technology-based on electroconsolidation under pressure. Model of mass forecast of W_2C heightened presence in this structures is presented in connection with that.

Введение. Высокие износостойкость, сопротивляемость термоудару и устойчивость к окислению составляют основу уникального комплекса эксплуатационных свойств карбида вольфрама [1-3]. Он является самым твердым бинарным карбидом, сохраняющим эффективный уровень свойств при температурах порядка 1000 °C. Поэтому вольфрамокарбидная основа остается объектом повышенного внимания в современном развитии наноматериалов инструментального назначения.

Полиморфизм W_2C_x , известный сопутствием практическим реализациям монокарбидных WC технологий, достаточно изучен. Свойства семикарбида W_2C и их сопоставление со свойствами основного монокарбида WC нашли свое отражение в фундаментальных исследованиях, например [4-7]. Однако ставшее привычным относительно небольшое присутствие W_2C в керметах на вольфрамокарбидной основе (как правило, менее 3 мас. %), хотя и находит свое отражение в научно-технической литературе в связи с эксплуатационными свойствами керметов [1, 7, 8], но практически вне должного внимания в учебной литературе последнего десятилетия [3, 9], тем более вовсе вне предметного анализа как потенциального резерва управления свойствами конечных продуктов, в особенности инструментального назначения, в регулируемых процессах спекания, в особенности с многопараметрическим комбинированным воздействием механического давления и электрического тока [10-13].

Осознание современной актуализации и следующей из нее необходимости исследований в этом направлении и явилось побудительным мотивом, подвигнувшим автора к этой работе.

Постановка и актуализация проблемы. Согласно обобщению [14], плотность нанокристаллических материалов, полученных разными методами компактирования нанопорошков, составляет от 70-80 до 95-97 % от теоретической. Как известно [15, 16], обеспечение высокоплотных высокодисперсных структур является основной задачей современного наноструктурного материаловедения, в том числе в производстве инструментальной керамики.

Исследованиями, выполняющимися в последние годы в Харькове совместными усилиями специалистов УкрГАЖТ, ХНУ, НТУ «ХПИ» под руководством профессора Э.С.Геворкяна [13], развивается прогрессивный метод горячего прессования порошковых сред с прямым токоподводом к ним. Практические реализации этого метода особенно эффективны в получении высокоплотных керамических структур в субмикро- и наноразмерном диапазоне [17-22].

На смену представлениям о межкристаллитных структурах в наноматериалах, как о разупорядоченных, не имеющих не только дальнего, но и ближнего порядка размещения атомов, а потому даже получивших название газоподобных (gas-like structure, [23-25]), пришло подтвержденное современными методами исследования, в том числе электронной микроскопией высокого разрешения [26], анализом экспериментальных данных по рентгеновской дифракции и рентгеновской абсорбционной спектроскопии [27, 28], представление об аналогичной обычным поликристаллам картине подчинения атомов границ раздела влиянию только двух соседних кристаллитов. При этом в консолидированных продуктах поры обнаруживались только в тройных стыках (зоны τ_2 по рис. 1), а не по всей протяженности границ раздела; плотность атомов в межкристаллитных границах оказалась практически такой же, как в кристаллитах.

Методом структурных исследований по аннигиляции позитронов (продлению времени их жизни захватом вакансиями, вакансионными скоплениями (нанопорами) или порами, рис. 1, по сравнению с пребыванием в бездефектных структурах) [29] определены три типа свободных объемов как дефектов внутренней структуры неплотно компактированных нанокристаллических материалов: отдельные вакансии; вакансионные агломераты или нанопоры, образующиеся в тройных стыках кристаллитов; большие поры на месте отсутствующих кристаллитов.



Рисунок 1 – Двумерная модель нанокристаллического материала с микроскопическими свободными объемами, обнаруживаемыми методом аннигиляции позитронов [30]: вакансия в границе раздела (время жизни позитрона τ_1); вакансионный агломерат (нанопора) в тройном стыке кристаллитов (τ_2) и большая пора (τ_3) на месте отсутствующего кристаллита [14].

Это позволяет рассматривать неплотные консолидаты (в том числе с участием исходных порошков различной зернистости в микро-, субмикро- и нанодиапазоне) с позиций единого представления о типичных дефектах, моделировать их и априорно выстраивать пути развития наноматериалов и нанотехнологий из соответствующих имитационных подходов. В поддержку подобных рассмотрений свидетельствуют, например, данные [31], также полученные методом аннигиляции позитронов в компактированных средах и подтверждающие сходство микроструктуры нано- и субмикрокристаллических материалов, в частности, наличие в них свободных объемов одинакового типа.

При этом очевидно, что обнаруживаемые в тройных стыках поры (уже упоминавшиеся выше зоны τ_2 по рис. 1) являются наследием исходной несплошности спекаемой насыпки, трансформирующейся в поры неплотного конечного продукта.

В предыдущих работах с участием автора предпринимались (и продолжают предприниматься) попытки уменьшить эффект исходной несплошности (а с ним или неплотность конечного продукта, или время достижения ранее обеспечиваемой плотности) введением в консолидируемую порошковую смесь порошковых добавок уже присутствующих в ней химических составов, но меньшей зернистости. При этом объемно-геометрические решения принимаются из определенных представлений о геометрии зерен исходного порошка (равноразмерных сферических или, в общем случае, подчиняющихся заданным форморазмерным распределениям).

Первые результаты формирования керамических композитов инструментального назначения на основе монокарбида вольфрама WC с использованием изложенного выше принципа, полученные с участием автора, оказались положительными и притом соответствующими априорной логистике. Однако проявился и незапланированный эффект повышенного содержания семикарбида W₂C в конечном продукте, увеличение которого (мас. %) оказалось примерно соответствующим увеличению площади межзеренных границ в исходной порошковой смеси, включающей частичное замещение ее относительно крупнозернистого участника его химически идентичным относительно мелкозернистым аналогом. При этом частицы каждой зернистости рассматриваются как равноразмерные сферы. Электрофизикохимическому феномену увеличения присутствия семикарбида вольфрама W₂C в конечном продукте на основе монокарбида вольфрама, получаемом электроспеканием под давлением [13, 17-22], предполагается уделить отдельное внимание. Здесь же, по результатам предыдущих исследований, позволивших установить определенную связь генезиса экспансии W₂C в основанных на WC керамических продуктах электроконсолидации под давлением, будет, вопервых, предложена расчетная схема прогноза экспансии W₂C в таких технологиях. Во-вторых, в связи с повышением ролевого участия W₂C в результирующих свойствах системы WC-W₂C, – выполнено сопоставление свойств с выделением наиболее значимых механических, тепловых и электрических контрастов в свойствах моно- и семиформного участников рассматриваемого вольфрамокарбидного симбиоза.

Массовый прогноз. Процессы электроконсолидации порошковых сред под давлением по своей природе, в значительной мере определяемой электроразрядной спецификой, 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 W₂C_x, который идентифицируем как $k_{\text{var }W_2C_x}$. Очевидно, что в контексте выдвинутого предположения о прямой пропорциональности можем записать:

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

где m – концентрация добавки в химически идентичной насыпке; $0 \prec m \prec 1$ 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 $k_{\text{var}} W_2 C_x^{(Mac.)} = k_{\text{var}} W_2 C_x^{(of.)}$.

Из преобразования (1) к более удобному виду

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

следует, что в интервале $0 \prec m \prec 1$ $k_{\text{var } W_2 C_x} > 1}$ при $k_s > 1$, т. е. в рассматриваемом нами случае нанодобавок следует ожидать увеличения выхода $W_2 C_x$ в конечном продукте.

Именно такой результат и был получен нами в опытной практике, 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 BK8.

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:

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

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

Подстановкой (3) в (2) получаем:

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

или, в частном случае, когда зерна вводимой добавки на один порядок (в 10 раз) меньшего размера, чем зерна основного порошка, как это имело место как раз в приведенной выше для примера опытной практике,

$$k_{\operatorname{var} W_2 C_x} = 1 + 9m \tag{5}$$

Тогда, приближенно оценивая привнесенные 15 мас. % нанокарбида WC в основную рецептуру BK8 как 1/6 всего содержания карбида вольфрама в ней, как это имело место в той же, приведенной выше практике, в контексте представленных выкладок из (5) следовало бы ожидать $k_{\text{var } W_2 C_x} = 2,5$, 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.

Очевидно, что предложенная расчетная зависимость (4), рис. 2, нуждается в дополнительных проверках в широком диапазоне варьирования управляющими воздействиями в параметрическом технологическом базисе электроконсолидации под давлением, абсолютными значениями d, а также соотношением d_{1-m}/d_m .



Рисунок 2 – Прогностические прямые $k_{\text{var }W_2C_x}$ увеличения присутствия фаз W_2C_x в системе WC–W₂C с увеличением присутствия фракции зернистости $d_m < d_{1-m}$ в зависимости от концентрации *m*.

Кроме этого, в перспективной работе с наноразмерными порошками, зерна которых характеризуются *d* порядка ~10 нм и менее, следует учитывать вероятность вовлечения в электроразрядную наследственность большей части или даже всего объема зерна, что приводит к заметному локальному деформированию относительной равномерности распределения фаз W₂C (и, соответственно, свойств) в общей системе WC – W₂C. Все большего значения и влияния на межкристаллитные взаимодействия, в том числе и электроразрядные, с уменьшением размеров зерен, особенно до тех же *d* порядка ~10 нм и менее, следует, по-видимому, ожидать от состояния межкристаллитных (межзеренных) границ. Как известно, их ширина в плотных структурах, определяемая разными методами на различных нанокристаллических материалах, практически индифферентна размеру кристаллита и составляет от 0,4 до 1,0 нм [32-35]. При этом значимым является не только наличие или отсутствие пор в межкристаллитных границах, но и их чистота, поскольку ее нарушения в определенных ситуациях применения электроконсолидации под давлением признаются провокаторами и объектами электроразрядных воздействий [36, 37], в самом процессе взаимного скольжения друг по другу в ходе компактирования, по-видимому, реализующихся по типу искровых разрядов в диэлектриках [38], по границе раздела сред с различной диэлектрической проницаемостью [39] или электроэрозионных скользящих электрических контактов [40] в токопроводящих порошках, в том числе оксидированных диэлектрической пленкой [41].

Ролевой прогноз. Присутствие вольфрама в составе металлосодержащих материалов контактных поверхностей, особенно повышенное, привычно ассоциируется с повышенной твердостью и износостойкостью. Широко известны его применения в качестве основы твердых сплавов, а также в технологиях износостойких наплавочных покрытий на металлические поверхности (в частности, в виде сплава W и W₂C) [42-45].

Однако двухвольфрамовый карбид W_2C , несмотря на вольфрамовую доминанту и 10 %-ную прибавку в плотности, не только не превосходит монокарбид WC по твердости, а даже несколько уступает ему, табл. 1.

Из данных натурного исследования и данных объемной стехиометрии по сумме атомных объемов компонентов, по рекомендации [4] в аналитических расчетных приближениях карбидов вольфрама включающей данные по углероду в более плотной, соответствующей гранецентрированной кубической (алмазной) системной модификации, в реальности молекулярный объем семикарбида W_2C уступает расчетному (номинальному) ожиданию в большей степени (на 2,3 %), чем в случае монокарбида WC (на 1,2 %), табл. 2, что солидаризируется с данными энциклопедического источника [46] о величине теплового эффекта экзотермических реакций: в термодинамической системе образования α -W₂C в относительном W₂C-WC сопоставлении он заметно больший, примерно в соотношении 4:3 (47,2 кДж/моль у α-*W*₂*C* против 35,2 кДж/моль у α-*WC*, табл. 1).

Таблица 1

Некоторые свойства α-карбидов вольфрама [46]					
Показатель	$\alpha - W_2 C$	$\alpha - WC$			
Параметры гексагональной кристаллической решётки,					
HM:					
а	0,2992	0,2906			
с	0,4722	2839			
Плотность, г/см ³	17,2	15,6			
Твёрдость по Роквеллу, МПа	800	810			
Модуль Юнга, ГПа	428	720			
Теплота (стандартная энтальпия) образования (ΔH_{ofn}^0),					
кДж/моль	-47,2	-35,2			
Стандартная энтроия (S_{298}^0), Дж/(моль•К)	11,70	8,98			
Термичкский коэффициент линейного расширения, 10 ⁻⁶ /К					
	1,2	3,9			
Теплопроводность, Вт/(м•К)	29,3	29,3			
Электрическое удельное сопротивление, 10 ⁻⁷ Ом/м					
	7,6	1,92			
Температурный коэффициент электрического сопротивления,					
10 ⁻⁵ /K	1,95	0,495			

Таблица 2

Некоторые линейные и объемные характеристики карбидов вольфрама [4]

Показатель			W_2C	WC	
Параметры гексагональной			а	0,299	0,294
кристаллической решётки		с	0,472	0,286	
Плотность, г/см ³			17,15	15,52	
Молекулярный объём, 10 ⁻³ нм ³		Фактический		22.1	12.94
	Номинальный (расчёт)	Атомный	W	9.53	9.53
			С	3,57	3,57
			(алмаз)		
		п		2	1
		nW + C		22,63	13,1
W-C			0,215	0,222	
Кратчайшие межатомные расстояния, нм		W - W	0,278	0,286	
<i>C</i> – <i>C</i>			C - C	0,299	0,286

Отметим, что использование по [4] в расчетах молекулярных объемов W_2C и WC данных в части углерода, соответствующих его наиболее плотной кубической аллотропной модификации, сочетаются с рассмотрением в целом параметров гексагональной α -формы кристаллической решетки карбида вольфрама. Кубическая β -форма из очевидных практических соображений здесь в расчет не принимается, поскольку температурный порог устойчивости этой формы ограничивается снизу далекой от практических применений температурой 2525°C [42].

В линейных характеристиках кратчайших межатомных расстояний [4] привлекают внимание выделенные здесь два обобщающих момента.

Первый заключается в наблюдаемых в W_2C более коротких внутриатомных связях W-C и W-W, чем это имеет место в WC. Казалось бы, следует ожидать повышенных физико-механических характеристик, например, большей твердости, к тому же от более плотного, как уже отмечалось выше, W_2C . Однако, по-видимому, в этом конкурентном WC – W_2C противостоянии определяющей является теснота межмолекулярных связей. По приводимому [4] кратчайшему C–C межатомному расстоянию оно выше как раз у W_2C (табл. 2), по твердости не превосходящего WC, а по прочности сильно ему уступающему (табл. 1).

Второй момент состоит в том, что интервал рассеивания кратчайших межатомных расстояний, приводимых [4] (W–C, W–W, C–C; табл. 2), у WC заметно меньше (от 0,222 до 0,286 нм, т. е. 64 нм), чем у W_2C (84 нм). Повидимому, это обстоятельство послужило в пользу большей прочности WC, причем это увеличение прочности в оценке соотношением модулей Юнга (720/428, табл. 1) примерно соответствует обратному соотношению квадратов приведенных диапазонов рассеяний (84²/64²).

Таким образом, с точки зрения формирования основных физикомеханических свойств твердого тела, характеристики архитектуры кристаллической решетки монокарбида WC оказались более гармоничными, чем архитектурный рисунок семикарбида W_2C . По-видимому поэтому с появлением и повышением содержания семикарбида W_2C от инструментальных материалов на основе карбида вольфрама WC не приходится ожидать облегчения эксплуатационных трудностей в прочностном направлении.

С другой стороны, больший уровень энтропии определенного состояния одной и той же системы, как известно [38], свидетельствует о большем уровне ее термодинамической устойчивости в этом состоянии. В этом плане в системе W–C семикарбид W₂C несколько выигрывает у монокарбида WC; в стандартных условиях (T=298°K, P=0,1 МПа) – примерно на 30% (табл. 1).

Чтобы читатель имел возможность самостоятельно оценить правомерность используемого здесь обращения к данным более чем восьмидесятилетней давности [4], которые с точки зрения автора являются весьма полезными для сопоставительного WC-W₂C анализа свойств, в табл. 1 и 2 намеренно приводятся разделенные более чем полувековой дистанцией представления о параметрах гексагональной кристаллической решетки и плотности в интерпретациях [4] (1929 г.) и [46] (1988 г.). Разночтения после адекватно значимых приближений наблюдаем в отношении половины из этих численных оценок, но они не превышают 0,6-1,0%. А ведь если вернуться в атмосферу материаловедческой литературы старого света к концу 1928 года, вошедшей в обзор [4], то в ней еще, например, обсуждается объявленное (Ruff and Wunsch), но не подтвержденное рентгенографическими исследованиями существование трехвольфрамового карбида... Тем большую ценность представляет используемый здесь как дополнительный источник, аккуратный своей ответственностью обобщающий справочный труд М. Нейбургера в русскоязычном переводе [4], впервые опубликованный в 1929 году в Штутгарте ("Rontgenographie der metalle und ihrer legierunger"), в котором отдельное и весьма подробное внимание уделено автором системе вольфрам-углерод.

В подтверждение неизбежности некоторого разброса приводимых здесь по [4] и [46] экспериментальных данных, а с тем и основательности М. Нейбургера [4] (см. табл. 2), без комментариев представим здесь для дополнительного сопоставления данные, как наиболее достоверные по их мнению, приведенные Р. Киффером (Австрия) и П. Шварцкопфом (США) в совместном фундаментальном исследовании, используемом здесь в переводе с немецкого [5] оригинальной монографии "Hartstoffe und Hartmetalle" (R. Kieffer und P. Schwarzkopf), почти одновременно вышедшей в свет летом 1953 г. в Германии и США. Соответственно для WC и W₂C: a=0,2900 и 0,298 нм, с=0,2831 и 0,471 нм, действительная плотность 15,5 – 15,7 и 17,2 г/см³.

Следует заметить, что отмеченная выше относительная прочностная несостоятельность семикарбида W_2C в сравнении с монокарбидом WC (по модулю продольной упругости α - W_2C уступает α -WC почти в 1,7 раза [46]) является лишь одним из весьма заметных возмущений равномерности в системе физико-механических, тепло-, электрофизических и других свойств в объеме вольфрамовой карбидной керамики с изменением ее структуры от монокарбида WC к поликарбидной композиции WC – W_2C , табл. 1.

 W_2C и WC, как это следует из данных об их теплопроводности по табл. 1, при нормальных условиях находятся в состоянии абсолютного теплофизического паритета. Однако при термических нагружениях, например,

сопровождающих механические в инструментальных применениях, наблюдаемая из табл. 1 значительная разница в термических коэффициентах линейного расширения может выступать самостоятельным фактором, провоцирующим трещинообразование, проявляющимся тем значительней, чем больше содержание W₂C в общем WC – W₂C объеме. Наблюдаемое формирование повышенного содержания W₂C в продуктах спекания нанопорошков WC электроконсолидацией под давлением следует поэтому оценивать и, соответственно, управлять этим формированием, с особым вниманием с позиций возможных эксплуатационных последствий.

В электрофизическом плане следует обратить внимание, что семикарбид W₂C вчетверо превосходит свой монокарбидный WC–аналог и по электрическому удельному сопротивлению в нормальных условиях, и по температурному коэффициенту электрического сопротивления, т. е. в темпе роста сопротивления в термических нагружениях. Поэтому повышенное содержание W₂C обещает значительное ослабление электропроводности, особенно при повышенных температурах эксплуатации композитов на вольфрамокарбидной основе.

Заключение. Карбидные соединения W₂C_x с повышенным содержанием вольфрама против монокарбида WC, как это следует из выполненного сопоставительного анализа свойств в паре карбидов вольфрама WC – W2C, вносят определенный диссонанс в прогностические характеристики поведения конечных продуктов нанопорошкового WC-спекания, основанные на свойствах монокарбида WC. Наиболее значимы отличия W2C от WC по прочности (W₂C существенно проигрывает), тепловому расширению (W₂C заметно отстает) и электрическому сопротивлению (W2C намного превосходит, особенно с ростом температуры). Выделенные прочностной, тепловой и электрический факторы влияния ограничивают эксплуатационные возможности инструментальных керметов на основе монокарбида WC с повышенным содержанием W₂C: прочностной – механическое нагружение, тепловой – термическое нагружение, электрический – применение электротехнологий с токоподводом в зону обработки. Определение численных характеристик показателей твердотельного спеченного объединения WC – W2C в зависимости от содержания в нем W₂C требует специальных исследований. Целесообразность проведения таких исследований определится из весомости экономической подоплеки проведения ускоренного спекания электроконсолидацией под давлением, электрофизикохимические особенности и эффекты которого приводят к повышенному присутствию W₂C в конечном продукте.

Важным ресурсом обеспечения приемлемого паритета экономических интересов производителя и потребителя инструментальной керамики на основе WC в связи с этим остается продолжение исследований процесса спекания нанопорошков электроконсолидацией под давлением, поиск рациональных сочетаний ступенчатых циклограмм по току, температуре и давлению в управляемом цикле спекания, с маневром исходной зернистостью порошка, его чистотой, вольт-амперной и частотной характеристиками токоподвода, средой в камере спекания и т. д.

Список литературы: 1. Самсонов Г.В., Упадхая 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. Нейбургер М. Рентгенография металлов и сплавов / Пер. с нем. -Л.: Госхимтехиздат, Ленингр. отд-ние, 1932. – 223 с. 5. Киффер Р., Шварикопф П. Твердые сплавы / Пер. с нем. – М.: Металлургиздат, 1957. – 664 с. 6. Самсонов Г.В., Уманский Я.С. Твердые соединения тугоплавких металлов. - Изд-во лит. по чер. и цв. металлургии, 1957. - 388 с. 7. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 527 с. 8. Чапорова И.Н., Чернявский К.С. Структура спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1975. – 248 с. 9. Либенсон Г.А. Производство порошковых изделий: Учеб. для техникумов. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Металлургия, 1990. - 240 с. 10. Groza J.R. Field Assisted Sintering // Powder Metallurgy. - 1998. - Vol.7. - №2. - PP. 583-589. 11. Tokita M. Mechanism of Spark Plasma Sintering // J. Material Science. - 2004. - Vol.5. - Nº45. -PP. 78-82. 12. 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. – 2004. – №36. – РР. 155-164. 13. Геворкян Е.С. Щільні та поруваті конструкційні матеріали з нано- та субмікронних порошків WC, Al₂O₃ і SiC поліфункціонального призначення: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.11 - Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. - Харків, 2008. - 289 с. 14. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. - Екатеринбург: УрО РАН, 1998. - 199 с. 15. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. - М.: Физматлит, 2001. - 224 с. 16. 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. 17. Sintering of Al₂O₃ and WC powders activated by electric field / E.S. Gevorkyan, Yu.G. Gutsalenko, V.A. Chishkala, A.P. Khrishtal // Proceedings of the 5-th International Conference "Research and Development in Mechanical Industry" RaDMI 2005 4-7 Sept. 2005, Vrnjacka Banja, Serbia and Montenegro. - РР. 694-696. 18. Активоване електричним полем спікання порошкової кераміки Al₂O₃ i WC /С.С. Геворкян. Ю.Г. Гуцаленко, В.О. Чишкала, А.П. Хришталь // Высокие технологии: тенденции развития. Материалы XIV междунар. науч.-техн. семинара, 12-17 сент. 2005 г. - Харьков-Алушта: НТУ "ХПИ", 2005. - С. 31-32. 19. 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 СD-ROM. - PP. 198-201. - ISBN 978-86-83803-24. 20. Геворкян Э.С., Гуцаленко Ю.Г. Особенности формирования тугоплавкой керамики из нанопорошков Al₂O₃ и WC прессованием с прямым электронагревом // Физические и компьютерные технологии: Тр. 14-й Междунар. науч.-техн. конф., 24-25 сент. 2008 г. – Харьков: ХНПК "ФЭД", 2008. – С. 174-178. 21. Геворкян Э.С., Гуцаленко Ю.Г. Некоторые закономерности горячего прессования нанопорошков монокарбила вольфрама // Вісн. Нац. техн. ун-ту "Харк. політехн. ін-т". Темат. вип.: Технології в машинобудуванні. – 2008. – №35. – С. 44-48. 22. Геворкян Э.С., Гуцаленко Ю.Г. Подбор оптимальных режимов горячего прессования нанопорошковых смесей Al₂O₃ - WC для инструментальных применений / Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2010. – №5/1(47). – С. 13-18. 23. Birringer R., Gleiter H. // Encyclopedia of Material Science and Engineering Suppl. V.1 / Ed. R.W.Cahn. Oxford, 1988. P. 339. 24. Gleiter H. // Progr. Mater. Sci. 1989. V.33, No.4. P. 233. 25. Zhu X., Birringer R., Herr U., Gleiter H. // Phys. Rev. B. 1987. V.35, No.17. P. 9085. 26. Ishida Y., Ichinose H., Kizuka T., Suenaga K. // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No.1-4. P. 115. 27. Loffler J., Weissmuller J., Gleiter H. // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No.5-8. P. 567. 28. Weissmuller J., Loffler J., Kleber M. // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No.1-4. Р. 105. 29. Лаповок В.Н., Новиков В.И., Свирида С.В. и др. // ФТТ. – 1983. – T.25, №6. – C. 1846. 30. Schaefer H.-E. // Mechanical Properties and Deformation Behaviour of Materials Having Ultrafine Microstructure / Ed. M.A.Nastasi. Netherlands, Dordrecht, 1993. P. 81. 31. Wurschum R., Greiner W., Valiev R.Z. et al. // Scripta Metall. Mater. 1991. V.25, No.11, P. 2451, 32. Wunderlich W., Ishida Y., Maurer R. // Scripta Metall, Mater, 1990, V.24, No.2. P. 403. 33. Tomas G.J., Siegel R.W., Eastmen J.A. // Scripta Metall. Mater. 1990. V.24, No.1. P. 201. 34. Mutschele T., Kirchheim R. // Scripta Met. 1987. V.21, No.2. P. 135. 35. Schaefer H.-E., Kisker H., Kronmuller H., Wurschum R. // Nanostruct. Mater. 1992. V.1, No.6. P. 523. 36. Anderson K.R., Groza J.R. Surface Oxide Debonding in Field Assisted Powder Sintering // Mater. Sci. Engin. - 1990. - №27. - PP. 278-282. 37. Guicciardi S. Composition Dependence of Mechanical and Wear Properties of Electroconductive Ceramics //Порошковая металлургия. - 1999. - №3-4. - С. 32-41. 38. Физический энциклопедический словарь/Гл. ред. А. М. Прохоров. - М.: Сов. энциклопедия, 1983. - 928 с. 39. Особенности скользящего разряда по границе раздела диэлектриков с различной диэлектрической проницаемостью / В.К. Бакшин, Г.П. Кузьмин, И.М. Минаев, А.А. Рухадзе, Н.Б. Тимофеев // Прикладная физика. – 2005. –№ 6. – С. 54-59. 40. Намитоков К.К. Электроэрозионные явления. - М.: Энергия, 1978. - 456 с. 41. Иванов В.А., Коныжев М.Е., Сахаров А.С. Возбуждение микроплазменных разрядов на металлах с диэлектрической пленкой // Прикладная физика. - 2006. -№6. – С. 114-121. 42. Химический энциклопедический словарь / Гл. ред. И.Л. Кнуняни. – М.: Сов. энциклопедия, 1983. – 792 с. 43. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения: Справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с. 44. Креймер Г.С. Прочность твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1971. – 247 с. 45. Рыжов Э.В., Клименко С.А., Гуцаленко О.Г. Технологическое обеспечение качества деталей с покрытиями. - К.: Наук. думка, 1994. - 180 с. 46. Вольфрама карбиды / А.Н.Пилянкевич // Химическая энциклопедия: В 5 т.: т.1. – М.: Сов. энциклопедия, 1988. - C. 420-421.

Поступила в редколлегию 15.09.2010