

УДК 669.018.25

А. Ф. Лисовский (г. Киев, Украина)

О создании наноструктурированных твердых сплавов WC—Co

Обоснована размерная область существования наночастиц WC и наноструктурированных твердых сплавов WC—Co. Показано, что существующие технологии спекания не позволяют получать беспористые твердые сплавы WC—Co с размером карбидных частиц 5—40 нм. Предложен метод формирования наноструктурированных твердых сплавов.

Ключевые слова: спеченные твердые сплавы, наноструктура, технология.

ВСТУПЛЕНИЕ

В настоящее время исследователи и производители проявляют повышенный интерес к созданию наноструктурированных композиций, ожидая получить уникальные свойства материалов. Преследуя эту цель, ряд исследовательских центров мира и передовых фирм приступили к созданию наноструктурированных твердых сплавов WC—Co. Обзор опубликованных результатов исследований [1—3] показал, что на этом пути предстоит решить ряд трудных проблем. Кроме того, многие из этих исследований проведены без глубокой теоретической проработки, в результате чего не дали ожидаемых результатов.

Следует обратить внимание на то, что до настоящего времени теоретически не обоснована область существования спеченных твердых сплавов WC—Co, обладающих наносвойствами. Как следствие этого во многих опубликованных работах исследователи не видят разницы между наноразмерными и наноструктурированными твердыми сплавами WC—Co.

Цель настоящей работы — обосновать область существования наноструктурированных твердых сплавов WC—Co и, исходя из достижений наноструктурного материаловедения, определить перспективные направления исследований для получения наноструктурированных твердых сплавов.

О РАЗМЕРНОЙ ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ WC И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ WC—Co

Наноструктурированные твердые сплавы формируют из наночастиц WC и связи, поэтому на первом этапе рассмотрим область существования наночастиц WC. Физические тела по размерам можно разделить на следующие классы — макрочастицы, наночастицы, кластеры, молекулы, атомы и т. д. Интересы автора сосредоточены на первых двух классах. Макрочастицы имеют определенную структуру и объем, при этом их физические, механические, химические, термодинамические и другие свойства не зависят от размера. Отличительной особенностью наночастиц является зависимость вышеуказанных свойств от размера частицы. На рис. 1 представлены области существования макро- и наночастиц.

© А. Ф. ЛИСОВСКИЙ, 2010

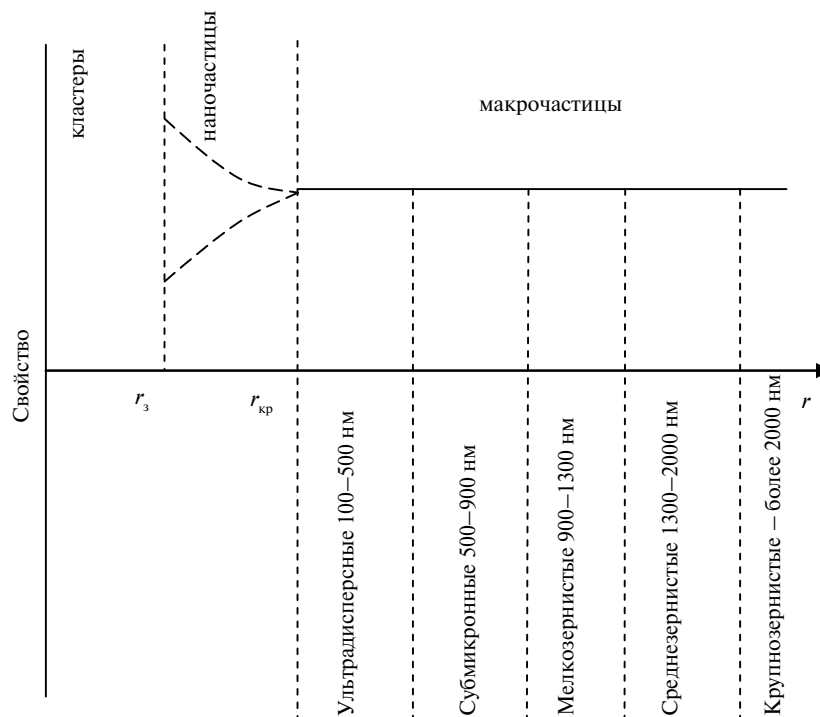


Рис. 1. Градация частиц карбида WC по размерам.

При уменьшении макрочастицы, т. е. при движении по размерной оси r (см. рис. 1) справа налево достигаем критического размера $r_{кр}$, за которым наступают изменения свойств частицы. Это связано с влиянием малого размера частицы на ее структуру и энергетические уровни атомов. При достижении размера частицы, соизмеримого с длиной свободного пробега электрона, электрические свойства частицы будут зависеть от ее размера. Значение $r_{кр}$ определяет начало изменения физических, механических, химических, термодинамических и других свойств частицы. Отметим, что в зависимости от измеряемых свойств значение $r_{кр}$ может быть разным для одного и того же физического тела. Очевидно, что длина свободного пробега электрона и размер дислокации также будут неодинаковыми для одного и того же тела.

Нижний размер существования наночастиц определяется размером критического зародыша r_3 . Все частицы, размер которых больше r_3 , устойчивы в материнской среде, из которой они образовались, и способны к дальнейшему росту. Такие частицы имеют ядро α , структура которого идентична или близка к структуре макрофазы, и поверхностный слой β (рис. 2). В физической химии поверхностных явлений слой β рассматривают как особую фазу, имеющую определенный объем, давление, структуру, отличную от структуры ядра α , избыточную энергию, энтропию и особые физико-механические свойства. Второй отличительной особенностью наночастиц от макрочастиц является соизмеримость объемов ядра и поверхностного слоя.

Согласно имеющимся экспериментальным данным, в наночастицах тугоплавких соединений (боридов, карбидов, нитридов, оксидов) толщина поверхностного слоя составляет один-два периода решетки. Поэтому приняли, что в наночастице WC, образовавшейся из расплава кобальта, толщина поверхностного слоя равна $\sim 0,6$ нм. Согласно исследованиям [4], поверхностный слой в частице WC состоит из атомов вольфрама и углерода, которые не

образуют кристаллическую структуру. Кроме того, в сплаве WC—Co в контактной зоне частиц WC имеются атомы кобальта, которые также оказывают влияние на структуру поверхностного слоя. Вышеизложенное позволяет рассматривать поверхностный слой как самостоятельную фазу, именуемую в дальнейшем фазой β . Расчет показал, что в наночастице WC радиусом 10 нм объем поверхностного слоя составляет $\sim 17\%$ (по объему).

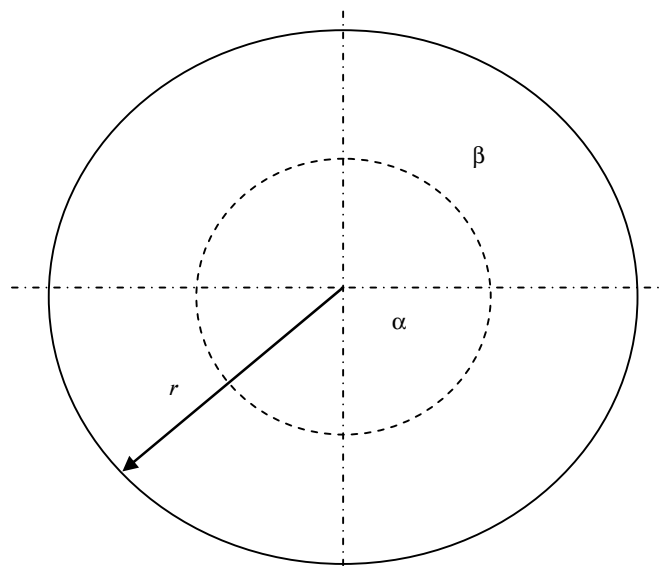


Рис. 2. Модель структуры наночастицы: α — ядро; β — поверхностный слой.

Ядро α имеет структуру макрофазы, если его размер составляет не меньше трех координационных сфер [5]. С учетом этого положения и предполагаемой толщины слоя β нижний размер наночастиц карбида вольфрама составляет ~ 5 нм. В связи с тем, что особое внимание уделяется физико-механическим свойствам наноструктурированных сплавов WC—Co, для определения верхнего размера наночастиц WC использованы теоретические работы по устойчивости дислокаций в наночастицах [6, 7], где был обоснован характерный размер L^* наночастицы, ниже которого существование подвижных дислокаций маловероятно:

$$L^* = \frac{kGb}{2\tau_{PN}},$$

где k — коэффициент, зависящий от геометрии дислокации, изменяющийся в пределах 0,1—1,0; G — модуль сдвига; b — вектор Бюргерса; τ_{PN} — напряжение Пайерлса-Набарро.

Авторы [7] приводят расчетные данные для призматических дислокационных петель и линейных краевых дислокаций, которые для наночастиц находятся в диапазоне 2—40 нм. Исходя из результатов исследований [6, 7], для наночастиц WC верхний размер приняли равным 40 нм.

Спеченные твердые сплавы WC—Co, у которых размеры частиц WC находятся в диапазоне 5—40 нм, имеют особые наносвойства. Эти сплавы следует выделить в отдельный класс. Наноструктурированный твердый сплав WC—Co состоит из ядер α , имеющих структуру макрофазы WC, фазы β с

особой структурой и свойствами, и связки γ — твердого раствора W и C в кобальте. Автор выполнил расчет, который показал, что в сплаве WC—6Co (6 % (по массе) Co) с радиусом частиц WC равным 10 нм, объем фазы α составляет 75 %, фазы β — 15 % и фазы γ — 10 %. Таким образом, наноструктурированный твердый сплав WC—6Co следует рассматривать как трехфазный, состоящий из фаз α , β и γ . Учитывая полученные расчетные данные, следует отметить, что поверхностный слой (фаза β) будет оказывать влияние на свойства наноструктурированного твердого сплава WC—Co. В целом свойства такого сплава определяются свойствами фаз α , β , γ и межфазной поверхностью β — γ . Сплавы WC—Co, у которых объемная доля фазы β существенно меньше объемной доли фазы α , следует отнести к ультрадисперсным, субмикронным и другим твердым сплавам. Расчет показал, что в сплаве WC—6Co с радиусом частиц WC равным 100 нм объемная доля фазы β составляет ~ 1,8 % (по объему). Этот сплав не является наноструктурированным. По мнению автора, исходя из физической трактовки термина наночастица, сплав WC—Co с радиусом частиц WC 100 нм следует отнести к классу ультрадисперсных и во избежание путаницы исключить из употребления термин наноразмерный. С учетом изложенного выше для сплавов WC—Co целесообразно ввести следующую классификацию: наноструктурированные — с размером частиц WC 5—40 нм, ультрадисперсные — с размером частиц WC 40—500 нм, далее — согласно принятой классификации [1].

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ WC—Co

Термодинамическими исследованиями [8] установлено, что нанодисперсная система является неустойчивой. Реальные системы всегда полидисперсны. Согласно известному уравнению Гиббса-Томсона, концентрация компонента в окрестности крупной частицы меньше, чем в окрестности более мелкой, в результате чего имеет место градиент химического потенциала компонента и, как следствие, диффузионный массоперенос вещества от мелкой частицы к крупной. Таким образом, размер крупной частицы увеличивается, а мелкой уменьшается, что вызывает последующее увеличение градиента химического потенциала и возникновение еще более мощных диффузионных потоков вещества. Этот процесс для нанодисперсной системы развивается по сценарию катастрофы. Исследования [8] показали, что наночастица может сохраняться сколь угодно долго в условиях постоянного объема, температуры и количества компонентов. Эти условия можно выполнить, если наночастицу поместить в оболочку, препятствующую массообмену частицы с окружающей средой. Для сплавов WC—Co последнее требование полностью выполнить трудно, потому что консолидация частиц WC протекает в условиях массообмена с окружающим их расплавом кобальта. Второй проблемой в формировании наноструктурированных сплавов WC—Co является пористость. Спеченные твердые сплавы WC—Co относятся к композиционным материалам I класса [9]. В этих материалах существует явление ПМР — поглощение металлических расплавов беспористыми спеченными композиционными телами [10]. В спеченных твердых сплавах WC—Co выше температуры плавления связующего металла существует давление миграции П, которое имеет физический смысл давления всасывания [11]. В результате действия этого давления в сплавах WC—Co образуются устойчивые поры [12]. Если давление миграции П больше капиллярного давления P_k , образующегося в поре, то жидкость не поступает в пору и такая пора является устойчивой. Если $P_k > П$,

то пора заполняется жидкостью. Из равенства $P_k = \Pi$ находят критический размер поры $R_{кр}$. Все поры, у которых $R > R_{кр}$, устойчивы. Поры, у которых $R < R_{кр}$, заполняются жидкостью. Применительно к нанодисперсным композициям выражение для определения $R_{кр}$ имеет следующий вид [13]:

$$\frac{k\gamma_{т-г} \cos \theta}{R_{кр}} = \frac{1}{3} \frac{\Delta S_{т-г}}{\Delta V} (\gamma_{т-г} - 2g\gamma_{т-ж}) + \frac{2}{3r} \frac{1}{\Delta V} (\gamma_{т-г} - \gamma_{т-ж}) \sum_{i=1}^k m_i^m \Omega_i, \quad (1)$$

где θ — краевой угол смачивания; k — коэффициент, учитывающий геометрическую форму поры (для сферической поры $k = 2$); $\gamma_{т-г}$, $\gamma_{т-т}$, $\gamma_{т-ж}$ — поверхностные натяжения на границах твердое тело—газ, твердое тело—твердое тело, твердое тело—жидкость соответственно; $\Delta S_{т-г}$ — изменение площади контактной поверхности; ΔV — изменение объема композиции; r — радиус частиц; m — количество компонента i ; Ω — объем одной молекулы или атома.

В настоящее время отсутствуют надежные методики определения поверхностного натяжения на контактных поверхностях твердое тело—твердое тело и межфазных твердое тело—жидкость. В связи с этим непосредственный расчет значений $R_{кр}$ из выражения (1) связан с определенными трудностями. Тем не менее, автор провел оценочный расчет значения $R_{кр}$ для спеченного твердого сплава WC—6Co. С целью упрощения расчета в выражении (1) пренебрегли последним слагаемым, а давление миграции Π определили по методике, изложенной в [11], капиллярное давление в сферической поре вычислили по формуле

$$P_k = \frac{k\gamma_{ж-г}}{R} \cos \theta.$$

Расчет критического радиуса поры проведен для твердого сплава WC—6Co (94 % (по массе) WC, 6 % (по массе) Co), который имел частицы WC радиусом 50 нм и был нагрет до температуры 1400 °С. При этой температуре сплав состоит из частиц карбида WC и расплава кобальта, насыщенного вольфрамом и углеродом. Поверхностное натяжение расплава кобальта принято равным 1,55 Н/м [14]. В системе WC—Co краевой угол смачивания частиц WC расплавом кобальта равен нулю [15]. Согласно расчетам, в рассмотренном сплаве величина радиуса $R_{кр} \approx 150$ нм. Это значение завышено, потому что при расчетах пренебрегли последним членом в выражении (1). Таким образом, даже при абсолютной чистоте твердосплавной смеси WC—6Co в спеченном изделии устойчивыми будут поры в широком диапазоне размеров, вплоть до величины ~ 100 —150 нм.

Из этих данных следует, что известная технология получения спеченных твердых сплавов методом порошковой металлургии малоприспособна для формирования нанодисперсионных твердых сплавов. Размер частиц кобальта, полученного низкотемпературным восстановлением, составляет 400—1000 нм. Такие частицы кобальта являются источником пор в нанодисперсионных спеченных сплавах. Возникают также трудности по равномерному распределению частиц в твердосплавных смесях.

Получение наноразмерных порошков WC размолотом малоприспособно для последующего формирования наноструктурированных твердых сплавов. Чтобы получить размеры порошков WC на субмикро- и наноуровне, необходимо применять размольные устройства с высокой энергией. Размол в течение 100 ч в атриторе или планетарной мельнице позволяет получить частицы

WC размерами 10—20 нм [3]. Этот метод имеет ряд недостатков — он малопродуктивный, энергоемкий, вносит загрязнения в результате намола материала футеровки мельницы и размольных тел. Порошки WC после интенсивного размола имеют дефектную структуру, широкий диапазон по размерам и содержат повышенную поглощенную энергию. Все эти факторы активизируют рост частиц в период спекания твердых сплавов.

В свете вышеизложенного требуется новая технология, в которой распределение компонентов осуществляется на атомном уровне, т. е. с использованием растворов, например, хлорида или ацетата кобальта с метавольфрамом аммония и т. п. Такая технология реализована в технологическом процессе Spray Conversion Process [16]. Она позволяет получать твердосплавные смеси WC—Co на наноуровне с равномерным распределением кобальта. Положительные результаты получены при использовании газофазных химических реакций синтеза карбида вольфрама (Chemical vapor phase reaction synthesis [17]). Этот метод предусматривает восстановление соединений вольфрама водородом и карбидизацию углеводородным газом. Если хлорид вольфрама используют как прекурсор и метановодородную смесь как восстановитель и карбюризатор, то карбид вольфрама получают по реакции



В качестве прекурсоров применяют также гексафторид или гексакарбонил вольфрама и водородно-углеродные агенты — пропан, ацетилен, метан. Порошки WC и твердосплавные смеси WC—Co, полученные по технологиям Spray Conversion Process и Chemical vapor phase reaction synthesis, по сравнению с технологией механического размола имеют узкий размерный диапазон, меньшую избыточную энергию и соответственно меньшую склонность к росту в период консолидации.

Согласно термодинамическим исследованиям и проведенному выше анализу, возможность для роста наночастиц в период спекания твердых сплавов реально существует и этот процесс активно протекает. Задача состоит в том, чтобы не допустить его развития до уровня потери наноструктурных свойств твердых сплавов. В настоящее время предприняты попытки разработать технологии спекания наноструктурированных твердых сплавов — традиционно жидкофазного спекания (LPS) [18—20], горячего прессования (HP) [21], горячего изостатического прессования (HIP) [22], электроискрового спекания (spark plasma sintering (SPS) [23]), спекания высокочастотным индукционным нагревом (high frequency induction heated sintering (HFHS) [24]), быстрого компактирования (rapid omni compaction (ROC) [25]), спекания в пульсирующей плазме (pulse plasma sintering (PPS) [26]), сверхвысокого скоростного горячего прессования (ultrahigh pressure rapid hot consolidation (UPRC) [27]). Результаты спекания твердосплавных смесей по различным технологиям представлены в таблице. Из данных таблицы следует, что применение давления в сочетании с высокой скоростью нагрева позволяет достичь консолидации твердосплавных смесей и получить размер частиц WC в диапазоне 780—100 нм. Полученные твердые сплавы относятся к классу ультрадисперсных. Принимая во внимание, что массоперенос диффузией в твердых телах на несколько порядков меньше чем в жидкости, исследователи предпочитали вести консолидацию порошков по технологии твердофазного спекания, однако этот процесс не позволил получить беспористые твердые сплавы.

Беспористые твердые сплавы могут быть получены при жидкофазном спекании с применением давления. Консолидация нанопорошков WC—Co в

присутствии жидкой фазы сопровождается быстрым ростом частиц WC и потерей наноразмерности. Автор [28] установил, что после 30 с спекания при температуре 1400 °С в сплаве WC—10Co частицы WC с начальным размером 200 нм выросли до 2000 нм. Введение ингибиторов роста (карбидов ванадия, хрома, тантала) оказалось малоэффективным. Таким образом, возникает трудноразрешимое противоречие между сохранением частиц WC в наноразмерном диапазоне и получением беспористых твердых сплавов. В настоящее время разработанные оригинальные технологии (см. таблицу) не позволяют получать беспористые наноструктурированные спеченные твердые сплавы. Особого внимания заслуживает технология PPS. По этой технологии из исходных порошков размером 60 нм получили спеченные твердые сплавы WC—12Co с размером частиц карбида вольфрама 50 нм. Однако этот феномен требует дополнительных исследований.

Спекание смесей WC—Co по различным технологиям [3]

Технология спекания	Температура спекания, °С	Выдержка, с	Скорость нагрева, град/мин	Давление, МПа	Состав исходных порошков, % (по массе)	Размер исходных частиц WC, нм	Относительная плотность, %	Размер частиц WC после спекания, нм
HP	1300	5400	—	25	WC—11Co	80	100	780
HP	1000	3600	—	150	WC—10Co	—	100	~ 400
SPS	1100	600	150	60	WC—12Co—1VC	40—250	95,94	470
HFHS	1200	55	1400	60	WC—10Co	100	99,4	323
ROC	1000	10	—	830	WC—8Co	~ 100	—	150
UPRC	1200	900	200	1000	WC—10Co	50	99,4	~100

Термодинамическими исследованиями [8] установлено, что для предотвращения роста наночастицы необходимо устранить ее массообмен с окружающей средой. Эта цель может быть достигнута, если наночастицу заключить в оболочку, непроницаемую для компонентов частицы. На рис. 3 представлена модель такой композиции. В данной модели наночастицы WC (1) размерами 5—40 нм могут достаточно долго находиться в расплаве кобальта (2). Для формирования оболочек на частицах WC могут быть использованы нитриды переходных металлов IV—VI групп Периодической системы химических элементов. Положительные результаты в этом направлении исследований получены авторами [29], которые покрыли частицы WC нитридом титана.

Согласно этой модели, формирование наноструктуры в сплавах WC—Co можно проводить при жидкофазном спекании, что гарантирует получение беспористых материалов. По мнению автора, для создания наноструктурированных твердых сплавов по модели, представленной на рис. 3, перспективной является технология интенсивного электроспекания [30], которая позволяет на начальном этапе нагревать изделия со скоростью до 1000 град/с под давлением 360 МПа.

Опишем структуру композиции, представленной на рис. 3. В качестве объекта изучения возьмем сплав WC—6Co с размером частиц WC равным 20 нм. Расчет показал, что удельная поверхность частиц WC в таком сплаве

$S_{\gamma}^{WC} = 2,7 \cdot 10^8 \text{ м}^2/\text{м}^3$. Принимаем, что все частицы WC покрыты оболочкой (см. рис. 3) толщиной 0,5 нм. Фазовый состав такой композиции выглядит следующим образом: кобальтовая связка (фаза γ) — 10 % (по объему), материал оболочки (фаза ϵ) — 13 % (по объему), объем поверхностного слоя частиц WC (фаза β) — 13 % (по объему), карбид вольфрама, обладающий структурой макрофазы (фаза α) — 64 % (по объему). Из этих данных следует, что все четыре фазы α , β , ϵ , γ вносят заметный вклад в свойства наноконпозиции WC—6Co. Согласно данным [31], для среднезернистых сплавов смежность $C_{WC} = 0,6 \pm 0,1$. Приняв значение $C_{WC} = 0,6$ по всему объему образца, рассчитали среднюю толщину прослоек кобальта в рассматриваемом сплаве WC—6Co, которая составила $0,9 \pm 0,1$ нм. Следует отметить, что свойства прослоек кобальтовой фазы толщиной 0,9 нм не равны свойствам макрофазы кобальта. Нанопрослойки кобальта имеют неизвестные наносвойства и их пригодность выполнять роль связки требует специального изучения. Поэтому выбор связки для наноструктурированных материалов представляет самостоятельный объект для исследования. Высокая удельная площадь межфазных поверхностей в наноструктурированных твердых сплавах будет оказывать существенное влияние на их свойства, которые, очевидно (см. рис. 3), существенно зависят от структуры и свойств межфазных поверхностей β — ϵ и ϵ — γ .

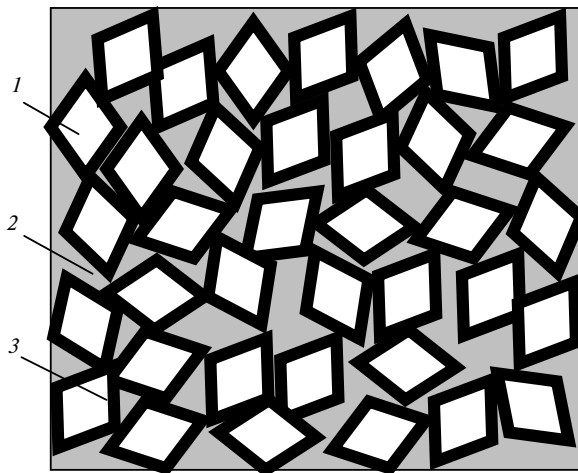


Рис. 3. Модель композиции с наночастицами (1), заключенными в оболочку (3); 2 — связующая фаза.

Одним из направлений создания наноструктурированных твердых сплавов следует признать их сборку на атомном уровне. Для этой цели могут быть задействованы методы создания материалов с использованием мегатронных плазмотронов. Эти технологии широко применяют для создания наноструктурных покрытий [32] и последующий этап развития технологии для создания объемных тел не представляется сложным.

ВЫВОДЫ

Исходя из теоретических разработок по устойчивости дислокаций в наночастицах определен размерный диапазон существования наночастиц WC и наноструктурированных твердых сплавов WC—Co, который составляет 5—40 нм.

Существующие технологии — твердо- и жидкофазное спекание, интенсивный нагрев и применение высоких давлений — не позволили получить беспористые наноструктурированные твердые сплавы WC—Co с размером частиц 5—40 нм.

На основании термодинамических исследований доказано, что для предотвращения роста наночастиц WC их необходимо заключать в оболочку, непроницаемую для вольфрама и углерода.

Одной из возможных технологий получения наноструктурированных твердых сплавов представляется технология атомной сборки материала с помощью мегатронных плазмотронов.

Обґрунтовано розмірну область існування наночастинок WC та наноструктурованих твердих сплавів WC—Co. Показано, що існуючі технології спікання не дозволяють отримувати безпористі тверді сплави WC—Co з розміром карбідних частинок 5—40 нм. Запропоновано метод формування наноструктурованих твердих сплавів.

Ключові слова: спечені тверді сплави, наноструктура, технологія.

The dimensional area of existence of WC nanoparticles and nanostructure cemented carbide WC—Co is proved. It is shown, that existing technologies of sintering do not allow to receive free-pore cemented carbide WC—Co with a size carbide particles 5—40 nanometers. The method of formation of nanostructure cemented carbides is offered.

Key words: cemented carbide, nanostructure, technology.

1. Фальковский В. А., Клячко Л. И., Смирнов В. А. Нанокристаллические и ультрадисперсные порошки вольфрама, карбида вольфрама и вольфрамокобальтовые твердые сплавы на их основе. — М.: Изд-во ФГУП ВНИИТС, 2004. — 105 с.
2. Панов В. С. Нанотехнологии в производстве твердых сплавов // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. — 2007. — № 2. — С. 63—68.
3. Zak Fang, Xu Wang, Taegong Ryu et al. Synthesis, sintering and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide. A review // Int. J. Refract. Metals Hard Mater. — 2009. — 27. — P. 288—299.
4. Henjered A., Hellsing M., Andres H. O., Norden H. The presence of cobalt at WC/WC interfaces. // Sci. Hard Mater. Proc. Int. Conf., Rhodes, 23—28 Sept., 1984. — Boston: Bristol, 1986. — P. 303—309.
5. Глезер А. М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы // Рос. хим. журн. — 2002. — 46, № 5. — С. 50—56.
6. Грязнов В. Г., Карпелов А. Е., Романов А. Е. О кристаллической устойчивости дислокаций в микрокристаллах // Письма ЖТФ. — 1989. — 15, № 2. — С. 39—44.
7. Gryaznov V. G., Polonsky I. A., Romanov A. E., Trusov L. I. Size effect of dislocation stability in nanocrystals // Phys. Rev. B. — 1991. — 44. — P. 42—46.
8. Лисовский А. Ф. Термодинамика воздействия ансамбля наночастиц с макрофазой // Сверхтв. материалы. — 2008. — № 6. — С. 23—28.
9. Lisovsky A. F. Formation of nonequilibrium dihedral angles in composite materials // Int. J. Powder Metall. — 1990. — 26, N 1. — P. 45—49.
10. Лисовский А. Ф. Явление ПМП: научное обоснование и практическое применение // Сверхтв. материалы. — 2001. — № 1. — С. 3—9.
11. Лисовский А. Ф. Формирование структуры композиционных материалов при обработке металлическими расплавами. — Киев: Наук. думка, 2008. — 198 с.
12. Lisovsky A. F. Thermodynamics of isolated pores filling with liquid in sintered composite materials // Metall. Mater. Trans. A. — 1993. — 25. — P. 733—740.
13. Лисовский А. Ф. О заполнении поры в нанодисперсной системе твердое тело—жидкость // Сверхтв. материалы. — 2008. — № 5. — С. 51—58.
14. Туманов В. И., Функе В. Ф., Беленькая Л. И., Усольцева Л. Г. Влияние легирования на поверхностное натяжение металлов группы железа // Изв. АН СССР, ОТН Металлургия и топливо. — 1962. — № 6. — С. 43—48.
15. Чапорова И. Н., Чернявский К. С. Структура спеченных твердых сплавов. — М.: Металлургия, 1975. — 246 с.

16. *Spriggs G. E.* History of fine grained hardmetal // *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* — 1995. — **13**, N 5. — P. 241—251.
17. *Hojo J., Oku T., Kato A.* Tungsten carbide powders produced by the vapor phase reaction of the $WCl_6-CH_4-H_2$ system // *J. Less-Common Metal.* — 1978. — **59**, N 1. — P. 85—95.
18. *Bartha L., Atato P., Toth A. L. et al.* Investigation of hip-sintering of nanocrystalline WC/Co powder // *J. Adv. Mater.* — 2000. — **32**, N 3. — P. 23—26.
19. *Carroll D. F.* Sintering and microstructural development in WC/Co-based alloys made with superfine WC powder // *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* — 1999. — **17**, N 1—3. — P. 123—132.
20. *Fang Z. Z., Eason J. W.* Study of nanostructured WC—Co composites // *Ibid.* — 1995. — **13**, N 5. — P. 297—303.
21. *Lin C. G., Kny E., Yuan G. S., Djuricic B.* Microstructure and properties of ultrafine WC—0.6VC—10Co hardmetals densified by pressure-assisted critical liquid phase sintering // *J. Alloys Compd.* — 2004. — **383**, N 1—2. — P. 98—102.
22. *Azcona I., Ordonez A., Sanchez J. M., Castro F.* Hot isostatic pressing of ultrafine tungsten carbide-cobalt hardmetals // *J. Mater. Sci.* — 2002. — **37**, N 19. — P. 4189—4195.
23. *Sivaprahasam D., Chandrasekar S. B., Sundaresan R.* Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC—12Co consolidated by spark plasma sintering // *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* — 2007. — **25**, N 2. — P. 144—152.
24. *Kim H. C., Shon I. J., Jeong I. K. et al.* Rapid sintering of ultra fine WC and WC—Co hard materials by high-frequency induction heated sintering and their mechanical properties // *Metal Mater. Int.* — 2007. — **13**, N 1. — P. 39—45.
25. *Pat. 5773735 US.* Dense fine grained monotungsten carbide transition metal cemented carbide body and preparation thereof / E. M. Dubensky, R. T. Nilsson. — Publ. 30.06.98.
26. *Michalski A., Siemiaszko D.* Nanocrystalline cemented carbides sintered by the pulse plasma method // *Int. J. Refract. Metal and Hard Mater.* — 2007. — **25**, N 2. — P. 153—158.
27. *Wang X., Fang Z., Sohn H. Y.* Nanocrystalline cemented tungsten carbide sintered by an ultra-high-pressure rapid hot consolidation process // *Proc. Int. Conf. on Powder Metallurgy & Particulate Materials* / Ed. J. Engquist. — Denver, US, 2007. — P. 8—10.
28. *McCandlish L. E., Kear B. H., Kim B. K.* Processing and properties of nanostructured WC—Co // *Nanostruct. Mater.* — 1992. — **1**, N 2. — P. 119—125.
29. *Toth R. E., Smid I., Sherman A. et al.* Tough-coated hard powders for hardmetals of novel properties // *Proc. 15th Int. Plansee Seminar* / Eds. G. Kneringer, P. Rödhammer, H. Wildner. — Reutte: Plansee Holding AG, 2001. — Vol. 2. — P. 306—325.
30. *Майстренко А. Л., Иванов С. А., Переяслов В. П., Волошин М. Н.* Интенсивное электро-спекание композиционных материалов // *Сверхтв. материалы.* — 2000. — № 5. — С. 39—45.
31. *Roebuck B., Almond E. A.* Deformation and fracture processes and physical metallurgy of WC—Co hard metals // *Int. Mater. Rev.* — 1988. — **33**, N 2. — P. 90—110.
32. *Munz W.-D.* Large-scale manufacturing of nanoscale multilayered hard coating deposited by cathodic arc/unbalanced magnetron sputtering // *MRS Bulletin.* — 2003. — **28**, N 3. — P. 173—179.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 11.02.10