

Методы компактирования наноструктурных вольфрам-кобальтовых сплавов из нанопорошков, полученных методом плазмохимического синтеза

**Ю. В. Благовещенский, Н. В. Исаева, Н. В. Благовещенская,
Ю. И. Мельник, В. Н. Чувильдеев, А. В. Нохрин,
Н. В. Сахаров, М. С. Болдин, Е. С. Смирнова,
С. В. Шотин, Ю. В. Левинский, Г. М. Вольдман**

Обобщен опыт использования традиционных и современных методов спекания нанопорошковых композиций WC – Co, получаемых с использованием технологии плазмохимического синтеза. Проведен сравнительный анализ процессов структурообразования, протекающих при спекании нанопорошковых композиций WC – Co в условиях квазистационарного и высокоскоростного нагрева. Показано, что основные закономерности эволюции структуры при спекании носят достаточно общий характер и являются общими как для обычного вакуумного спекания, так и для высокоэнергетических методов компактирования. Установлено, что в условиях высокоскоростного нагрева существенный вклад в ускорение спекания нанопорошковых материалов при пониженных температурах вносит не только малый размер зерна, но и процесс зернограничной диффузии. Показано, что образцы твердых сплавов, спеченные из нанопорошков карбидов полученных методом плазмохимического синтеза, имеют значительно более высокую твердость и трещиностойкость чем твердые сплавы, получаемые с использованием обычных технологий синтеза и компактирования. С использованием технологии плазмохимического синтеза и электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) получены образцы наноструктурного карбида вольфрама и твердых сплавов WC – Co, механические свойства (твердость, трещиностойкость) которых существенно превосходят свойства обычных мелкозернистых материалов.

Ключевые слова: плазмохимический синтез, нанопорошки, карбид вольфрама, твердые сплавы, электроимпульсное спекание.

Введение

Одним из наиболее перспективных способов повышения служебных характеристик твердо-сплавного инструмента, наряду с оптимизацией его геометрии и нанесения износостойких нанокompозитных покрытий, является поиск путей формирования в твердом сплаве однородного высокоплотного карбида WC с предельно малым размером зерна (в пределе — нано).

Основное внимание исследователей в течение последних 20 лет при решении этой задачи было уделено проблеме разработки стабильной промышленной технологии получения нанопорошков WC и

разных композиций (в том числе — WC – Co) на его основе.

Среди зарубежных технологий следует отметить разработку фирм “OMG American Co.” (США) и “OMG European GmbH” (Германия), позволяющую с использованием технологии быстрого карботермического восстановления (Rapid Carbothermal Reduction, RCR), получать нанодисперсные (0,2 мкм), ультрадисперсные (0,4 мкм) и субмикронные (0,8 мкм) порошки карбида WC [1].

Фирмой “Nanodyne Inc.” (США) разработана технология конверсионного распыления (Spray Conversion Process, SCP), позволяющая получать нанодисперсные композитные порошки WC – Co

размером 20 – 50 нм. Технология SCP включает три основные операции — смешение водных растворов, сушку распылением и реакцию между твердыми частицами в газовой фазе [2, 3]. Однако данная технология не получила промышленного развития.

Фирмой “H.C. Starck” (Германия) разработана технология получения в промышленном масштабе нанодисперсного (200 нм) карбида вольфрама методом газозафазного науглероживания исходного вольфрам-содержащего порошкообразного соединения при температурах более 850 °С в газовой фазе CO_2/CO [4]. Отличительной особенностью синтезируемых порошков является низкая плотность дефектов в кристаллической решетке карбида WC. Недостатком этой технологии, также как и RCR-технологии, является невозможность получения порошков с размером частиц менее 200 нм.

В ИМЕТ РАН разработан способ двухстадийного плазмохимического синтеза нанопорошков карбида вольфрама. На первой стадии синтеза в потоке газа с температурой выше 3000 К, имеющего восстановительный потенциал из триоксида вольфрама в присутствии углеводорода получают нанопорошок системы W – C определенного химического состава, а затем в процессе термообработки получают однофазный монокарбид вольфрама $\alpha\text{-WC}$. [5]. Для получения нанопорошковых композиций WC – Co был разработан химико-металлургический метод нанесения ультратонких (в пределе – монокристаллических) слоев кобальта путем осаждения из раствора солей [6].

Вместе с тем опыт применения традиционных технологий порошкового материаловедения (обычное вакуумное спекание (ВС) предварительно спрессованных порошков, горячее прессование (ГП) (изостатическое), вакуум-компрессионное спекание и др.), отличительной особенностью которых является необходимость длительной выдержки при повышенных температурах, показал, что при спекании нанопорошков интенсивность роста зерен существенно превышает интенсивность роста зерен при спекании обычных мелкозернистых порошков.

Это обстоятельство накладывает весьма жесткие ограничения и на качество используемых нанокристаллических и особоультрамелкозернистых порошков, в которых даже малое присутствие других фаз (вольфрама, графита, W_2C , WC_{1-x} и др.) вызывает аномальный рост зерен, интенсивность которого много больше, чем при спекании мелкозернистых твердых сплавов.

При этом в твердом сплаве формируется неоднородная бимодальная структура, в которой “деформационная” способность “крупных” и “мелких” зерен существенно отличается. Это приводит к

преждевременному разрушению твердосплавного инструмента при его работе в условиях высокоскоростного резания.

В связи с этим основное внимание исследователей в настоящее время сосредоточено на поиске новых эффективных технологий компактирования нанопорошков, позволяющих сохранить в спекаемом из нанопорошков материале однородную ультрамелкозернистую (УМЗ) структуру с одновременным обеспечением в материале высокой плотности (в пределе — теоретической).

Среди разрабатываемых процессов низкотемпературной ускоренной консолидации порошковых материалов особого внимания заслуживает метод высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС, в иностранной литературе используется термин “Spark Plasma Sintering”).

Технология ЭИПС является следующим шагом в развитии высокоэнергетических технологий за счет сочетания в себе комплекса факторов, обеспечивающих положительное влияние на ускорение процесса спекания — сверхвысокие скорости спекания, вакуум или инертная среда, возможность приложения гидростатического давления и др. [7 – 9].

Среди основных преимуществ технологии ЭИПС — возможность существенного снижения оптимальной температуры спекания нано- и ультрамелкозернистых материалов и реализацию эффекта твердотвердого спекания.

Вместе с тем следует отметить, что физике процессов высокоскоростного спекания в настоящее время уделяется очень мало внимания. Основные исследования здесь сосредоточены на обсуждении роли эффектов взаимодействия между частицами при нагреве импульсами электрического тока большой плотности [10, 11].

Процесс спекания керамических материалов не может быть осуществлен за счет прямого прохождения электрического тока через спекаемый материал, в связи с чем вопрос о роли импульсного тока остается открытым, а наблюдавшееся в экспериментах подобие кинетики спекания металлических (проводящих) и керамических (непроводящих) материалов означает, что роль явлений, связанных с проявлением “искровых” и “плазменных” эффектов несколько преувеличена.

Вследствие этого подходы к повышению эксплуатационных характеристик нано- и ультрамелкозернистых материалов с использованием метода ЭИПС в настоящее время сводятся к перебору основных параметров процесса, которые, по мнению исследователей, могут оказывать наиболее существенное влияние на параметры структуры спекаемого

материала — скорость нагрева, температура и время спекания, время изотермической выдержки при ступенчатых режимах нагрева, величина приложенного гидростатического давления, тип защитной среды, скорость охлаждения и др. Вместе с тем следует отметить, что даже такой полуэмпирический подход к подбору оптимальных режимов ЭИПС позволил многим авторам добиться весьма впечатляющих успехов в области создания новых наноструктурных металлов и керамик. Металлические и керамические материалы полученные методом ЭИПС по сравнению с материалами полученными с использованием стандартных технологий порошковой металлургии отличает высокая (близкая к теоретической) плотность, высокие механические свойства, радиационная стойкость и др. [12–14].

Цель данной работы — изучение компактирования нанопорошков системы WC – Co при традиционном ВС, ГП и ЭИПС, сравнительный анализ процессов структурообразования, протекающих при спекании нанопорошковых композиций WC – Co в условиях квазистационарного и высокоскоростного нагрева.

Оборудование, материалы, методики эксперимента

Для проведения исследований были получены опытные образцы порошков карбида вольфрама (α -WC) с удельной поверхностью $6 - 8 \text{ м}^2/\text{г}$ и содержанием общего углерода $C_{\text{общ}} = 6,12 - 6,35 \text{ масс. \%}$.

Нанопорошки α -WC с разным содержанием кобальта ($6 - 10 \text{ масс. \%}$) получены осаждением соли кобальта из раствора с последующим восстановлением водородом. В этом же процессе в композицию вводили и ингибирующие добавки VC, TaC, Cr₃C₂, которые были синтезированы по той же схеме, что и α -WC.

Исследования полученных материалов включали: (1) рентгенофазовый анализ (РФА), проведенный на дифрактометре RIGAKU Ultima-4 в отфильтрованном $\text{CuK}\alpha$ -излучении с высокоскоростным детектором D/teX; (2) измерение удельной поверхности порошков на анализаторе Micromeritics TriStar-3000; (3) ретровую электронную микроскопию (РЭМ) на микроскопах JSM-6700F и JSM-6490; (4) определение содержания углерода $C_{\text{общ}}$ на анализаторе LECO CS-400; (5) определение содержания кислорода на анализаторе LECO TC-600; (6) химический анализ на содержание металлов (кобальт, ванадий, хром, тантал) на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Ultima-2 фирмы “Jobin Yvon Horiba”; (7) измерение плотности методом гидро-

статического взвешивания на весах “Sartorius CPA 225D”; (8) измерение твердости по Виккерсу (H_V) и трещиностойкости по Палмквисту на микротвердомерах Buehler Micromet 2004 и Duramin Struers-5.

Спекание нанопорошков осуществляли методом свободного спекания в вакууме (вакуумная печь сопротивления BC-16-22-У фирмы “ВакЭТО”), ГП (установка для горячего прессования с индукционным нагревателем ОАО “ВНИИНМ”) и методом электроимпульсного плазменного спекания (установка “Dr. Sinter model SPS-625” SPS SYNTEX Inc.).

Спекали образцы цилиндрической (пресс-форма $\varnothing 10 \text{ мм}$) и прямоугольной формы. Относительная начальная плотность помещаемых в пресс-форму порошков составляла $30 - 45\%$ (масса навесок порошков — от 9 до 14,5 г). Перед спеканием образцы отжигали в среде водорода при температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$ для отгонки полиэтиленгликоля (ПЭГ).

Вакуумное спекание нанопорошков осуществляли в печи фирмы “ВакЭТО” BC-16-22-У, оснащенной системой регулирования нагрева и охлаждения, в интервале температур $800 - 1480 \text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме с при остаточном давлении 10^{-3} и 10^{-4} мм рт.ст. Время спекания варьировали от 0,25 до 1,5 ч.

Одноосное горячее прессование осуществляли в графитовых пресс-формах ($\varnothing 10 \text{ мм}$) в вакууме, при температурах $1000 - 1600 \text{ }^\circ\text{C}$. Начальная длина заготовки составляла 35 мм, что соответствует начальной плотности засыпки $\sim 25 - 30\%$.

ЭИПС осуществляли на установке “Dr. Sinter SPS-625” фирмы “SPS SYNTEX Inc.” (Япония). Температуру измеряли с помощью пирометра, который был сфокусирован на поверхности графитовой матрицы. Спекание проводили в вакууме 10 Па в графитовой матрице с внутренним диаметром 10 мм. Скорость нагрева варьировали от 10 до 2500 град./мин, давление — от 30 до 100 МПа, температура спекания — до $1700 \text{ }^\circ\text{C}$, время спекания — до 90 мин. С использованием dilatометра, входящего в состав “Dr. Sinter SPS-625”, измеряли усадку (L , мм) и скорость усадки (S , мм/с).

Экспериментальные результаты

Вакуумное спекание

Исследования усадки образцов проводили в интервале температур начиная с $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Спекание образцов осуществляли в диапазоне температур $1280 - 1450 \text{ }^\circ\text{C}$, то есть как в твердой фазе, так и значительно выше точки плавления эвтектики.

Проведенные исследования показали, что усадка спекаемых нанопорошков начинается при темпе-

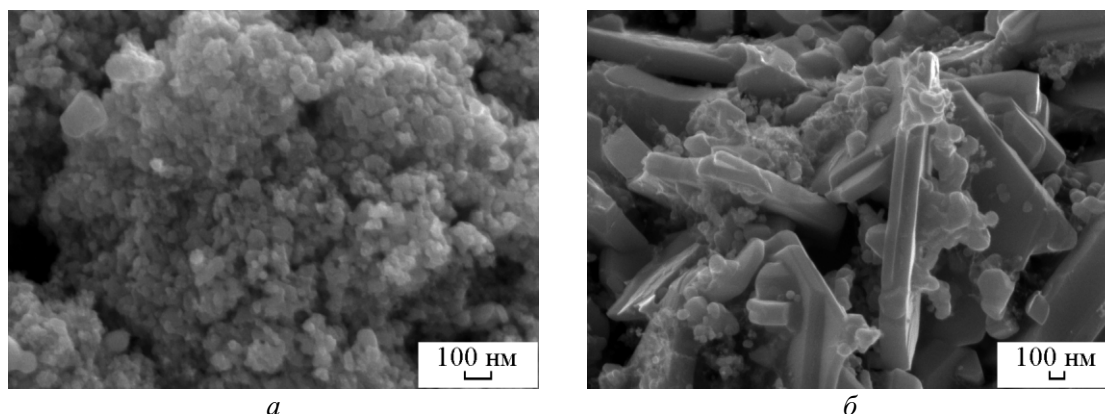


Рис. 1. РЭМ изломов образцов ВК8, полученных методом вакуумного спекания при температурах, °С: а – 850, б – 1150.

ратуре 850 – 900 °С, при которой относительная плотность составляла 0,45 – 0,50 от теоретической величины. Вблизи температуры образования жидкой фазы (1300 °С) плотность образцов составляет ~0,85 от теоретического значения. Быстрое исчезновение открытой пористости связано, по нашему мнению, с перегруппировкой частиц, а также с эволюцией зеренной структуры спекаемых твердых сплавов — изменением формы зерен WC и их дальнейшим ростом.

Форма зерна карбида вольфрама, как известно, оказывает влияние на механические свойства твердосплавного режущего инструмента [15]. В зависимости от области применения металлообрабатывающего инструмента в процессе спекания необходимо обеспечить условия или для получения сильно анизотропных зерен WC [16] или, напротив, для формирования высокоплотной структуры с зернами “округлой” формы [17]. Обычно предполагается, что характер морфологии зерен карбида вольфрама обусловлен различиями в энергии [18 – 20] и скорости роста [21, 22] разных граней.

Отметим, что и объемная доля легкоплавкой фазы (кобальта) также может влиять на форму зерна, поскольку при малом содержании Co возникают многочисленные контакты между растущими зернами WC. Это приводит к изменению скорости их миграции и, как следствие, к изменению морфологии зерен WC.

В ряде работ также было показано, что морфология зерна WC зависит от соотношения C/W в сплаве [23 – 25] и на нее влияет добавка ингибиторов [26]. В связи с этим морфология зерен WC является своеобразным “структурно-чувствительным параметром”, контроль которого необходимо осуществлять в процессе спекания твердого сплава WC – Co. На рис. 1а, 1б представлены микроструктура образцов

ВК8 (92 WC – 8 Co), полученных методом ВС при температурах 850 и 1150 °С. На рис. 1 отчетливо виден не только рост зерна карбида вольфрама, но и изменение морфологии зерен WC в процессе вакуумного спекания. Видно, что частицы карбида вольфрама в процессе нагрева спекаемой нанопорошковой композиции WC – Co от 800 до 1150 °С изменяют свою форму от равноосной до плоско-ограниченной формы (пластины угловатой формы). Это является отличительным признаком равновесной формы кристаллов WC, которая обусловлена анизотропией поверхностной энергии частиц карбида вольфрама [27].

Проведенные экспериментальные исследования показали, что при равномерном нагреве со скоростью 20 град./мин до температур 1280 – 1480 °С с последующей выдержкой 15 – 90 мин в образцах обеспечивается плотность не более 0,95 от теоретической величины. Исследование шлифов спеченных образцов показало наличие пор округлой формы, средний размер которых менее 0,1 мкм (рис. 2). Это может свидетельствовать о наличии остаточных газов в спеченных образцах.

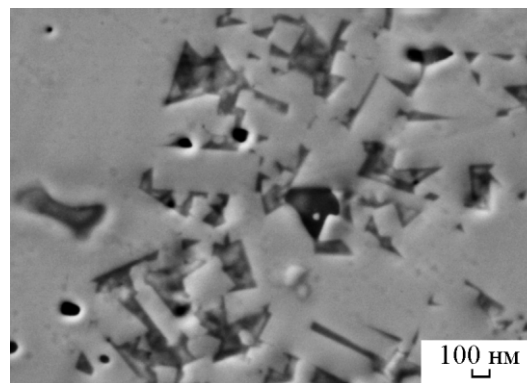


Рис. 2. РЭМ шлифа твердого сплава ВК8 с нанопорами.

Предварительная выдержка при температуре начала усадки (850 – 900 °С), но существенно ниже температуры начала жидкофазного спекания, позволила контролировать выделение газов из образцов с помощью вакуумметра. “Введение” в процесс спекания промежуточной стадии дегазации позволило повысить плотность образцов до > 0,98 от теоретической величины.

Проведенные исследования показали, что в нанопорошках чистого карбида вольфрама содержания кислорода равно ~0,25 масс. %, а в нанопорошковых композициях WC – Co — может возрастать до 0,5 – 0,7 масс. %. Отметим, что значительная часть кислорода адсорбирована на поверхности нанопорошков, а остальное количество связано в соединениях кобальта и вольфрама. Удаление “связанного” кислорода в процессе карботермического восстановления при температурах выше 800 °С приводит к обезуглероживанию материала и, как следствие, к образованию сложных двойных карбидов (η -фазы), что подтверждается данными рентгенофазового анализа шлифов. Наличие η -фазы в твердом сплаве приводит к уменьшению его трещиностойкости. Это связано как с высокой хрупкостью самой фазы, так и с негативным ее влиянием на фазовый состав твердого сплава. Вследствие того, что часть кобальта входит в состав двойного карбида (η -фазы), полученные твердые сплавы WC – Co содержат уже значительно меньше кобальта в виде твердого раствора вольфрама и углерода, необходимого для спекания нанопорошков карбида вольфрама при низких температурах и обеспечения высокой трещиностойкости твердого сплава. В связи с этим контроль содержания кислорода и наличие “избытка” углерода в порошках полученных методом плазмохимического синтеза является одним из необходимых условий для “подавления” процесса образования η -фазы.

Здесь важно отметить, что концентрация свободного углерода в нанопорошках не должна быть настолько велика, чтобы это приводило к образованию графита. Появление графита приводит к снижению служебных характеристик твердого сплава, а также к аномальному росту зерен даже при твердофазном спекании твердого сплава (рис. 1б).

Особое внимание при анализе результатов по VC наноструктурированных порошков WC – Co следует уделить эффекту уменьшения плотности спеченных сплавов при введении в твердый сплав ингибиторов. Проведенные исследования показывают, что интенсивность уплотнения в процессе спекания нанопорошков WC – Co сильно уменьшается с добавлением карбида ванадия (1 об. % VC). Введение карбида ванадия приводит не только к уменьшению

среднего размера зерна карбида вольфрама, но и к изменению морфологии — зерна WC в спеченном твердом сплаве сохраняют равноосную форму вплоть до температуры спекания 1300 °С, в то время как зерна WC в образце без добавок ингибитора почти сразу же с момента начала усадки начинают трансформироваться в хорошо выраженную ограниченную форму, что подтверждают результаты работы [27].

Влияние ингибитора VC на рост зерна карбида вольфрама в процессе спекания системы WC – Co не ограничивается лишь фазой жидкофазного спекания, где влияние VC обычно связывают с растворением ванадия в кобальте, а оказывает весьма существенное влияние на рост зерна и уплотнение в более широком интервале температур, который, в том числе, включает и область твердофазного спекания. Изменение морфологии зерен карбида вольфрама при “введении” ингибитора VC свидетельствует также о том, что частицы карбида ванадия не только изменяют энергию межфазной границы зерен WC, но и уменьшают вероятность соприкосновения зерен WC с другими зернами тех же ориентаций. Это позволяет существенно ограничить рост зерен WC путем их слияния, который и является причиной появления характерной плоско-ограниченной формы у зерен WC.

Горячее прессование

При исследованиях процессов консолидации наноструктурных твердых сплавов методом ГП было показано, что увеличение давления (P) приводит к росту плотности образцов. При ГП в области твердофазного спекания повышение давления от 30 до 51 МПа приводит к возрастанию относительной плотности с 87 до 95%. Исследование структуры твердого сплава спеченного при температуре 1100 °С показывают, что основная объемная доля частиц карбида вольфрама имеет средний размер менее 100 нм. Вместе с тем в структуре спеченного образца также присутствуют и частицы карбида вольфрама, средний размер которых составляет 0,2 – 1,0 мкм, что существенно больше среднего размера зерен нанокристаллической матрицы WC.

Исследование влияния давления на процесс жидкофазного спекания имеет ряд методических сложностей обусловленных тем, что существенное повышение давления может приводить к выдавливанию кобальта из образцов и обеднению твердого сплава. Аналогичная проблема наблюдается и при спекании твердых сплавов при температурах, существенно превышающих температуру начала области жидкофазного спекания — выдержка в течение

Условия ГП и некоторые физико-механические свойства спеченных образцов твердого сплава WC – 6 % Co

№ п/п	Условия ГП			Плотность		Содержание Co, масс. %	Предел прочности, σ_B , МПа	Твердость по Виккерсу H_V , ГПа
	температура, T , °C	давление, P , МПа	длительность, τ , мин	г/см ³	%			
1	1100	33	33	13,95	93	5,9	274	11,0
2	1200	33	27	14,10	94	5,9	470	15,3
3	1300	33	33	14,40	96	5,1	489	17,7
4	1400	33	20	14,55	97	3,9	578	18,7
5	1100	51	50	14,25	95	5,8	431	14,0 – 27,0
6	1300	51	45	14,63	97,5	3,9	538	17,7
7	1400	51	30	14,70	98	1,9	453	16,6
8	1350	30	10	14,85	99	5,8	778	19,7
9	1350	30	20	14,92	99,5	5,75	981	21,7
10	1350	30	30	14,97	99,7	5,75	1030	21,2
11	1350	30	35	15,00	100	5,75	1076	20,6

20 – 30 мин при температуре 1400 °C приводит к резкому уменьшению содержания кобальта в сплаве (табл. 1).

В связи с этим исследование горячего прессования твердых сплавов WC – 6 % Co, WC – 8 % Co и WC – 10 % Co проводили при давлении не более 30 МПа. Показано, что повышение температуры ГП от 1100 до 1350 °C приводит к монотонному повышению плотности наноструктурного твердого сплава. Аналогичные результаты были получены и при изучении влияния времени ГП на плотность — как видно из данных представленных в табл. 1 увеличение времени спекания от 10 до 35 мин при ГП наноструктурного сплава WC – 6 Co (давление 30 МПа, температура 1350 °C) приводит к повышению плотности от 99 до 100%.

Из представленных в табл. 1 результатов видно, что существует достаточно устойчивая корреляция между плотностью материала и его механическими свойствами — повышение плотности при ГП сопровождается повышением твердости и предела прочности при испытаниях на изгиб. Аналогичные результаты получены при ГП образцов наноструктурных сплавов с 8 и 10 % кобальта.

Электроимпульсное плазменное спекание

Предваряя основные результаты исследований ЭИПС твердых сплавов следует отметить, что отличительной особенностью нанопорошков, получаемых методом плазмохимического синтеза, является повышенная концентрация кислорода, адсорбированного на поверхности частиц [6, 28]. Кислород, взаимодействуя в процессе синтеза с карбидом вольфрама, “обедняет” поверхностный слой частиц по углероду. Это приводит к изменению

механизма и кинетики спекания, а также кинетики роста зерен и, соответственно, оказывает заметное влияние на механические свойства твердых сплавов. Возникает необходимость оптимизации содержания углерода $C_{\text{общ}}$ в нанопорошках карбида вольфрама вследствие “обеднения” поверхностного слоя нанопорошков WC по углероду. Величина $C_{\text{общ}}$ в “плазмохимических” порошках должна быть больше стехиометрического значения (6,13 масс. %).

Отметим, что эта задача особенно актуальна для метода ЭИПС, когда характерные температуры консолидации нанопорошков WC – Co [29 – 31] соответствуют области твердофазного спекания и растворимость вольфрама и углерода в кобальтовой “связке” сильно ограничена.

В качестве объектов исследования использовали нанопорошки WC – 6 Co – 1 VC и WC – 10 Co – 1 VC с разным содержанием углерода в монокарбиде, в масс. %: $C_{\text{общ}(1)} = 6,2\%$ ($S_{\text{уд}(1)} = 7,07$ г/см³); $C_{\text{общ}(2)} = 6,3\%$ ($S_{\text{уд}(2)} = 6,9$ г/см³); $C_{\text{общ}(3)} = 6,35\%$ ($S_{\text{уд}(3)} = 7,83$ г/см³). Объемная доля монокарбида вольфрама в карбидной фазе во всех сериях составляла 93,5 – 94 %. Включений графита при электронно-микроскопических исследованиях не выявлено.

Для изучения закономерностей эволюции нанопорошков WC – Co в процессе спекания, были проведены структурные исследования спекаемых образцов. Микрофотографии структур твердых сплавов WC – 6 Co и WC – 10 Co, полученных методом ЭИПС, приведены на рис. 3.

Проведенные исследования показывают, что аномальный рост зерен при спекании твердых сплавов не наблюдается, а увеличение содержания кобальта от 6 до 10 масс. % приводит к снижению объемной доли более вытянутых крупных зерен (отмечены стрелками на рис. 3, средний размер которых

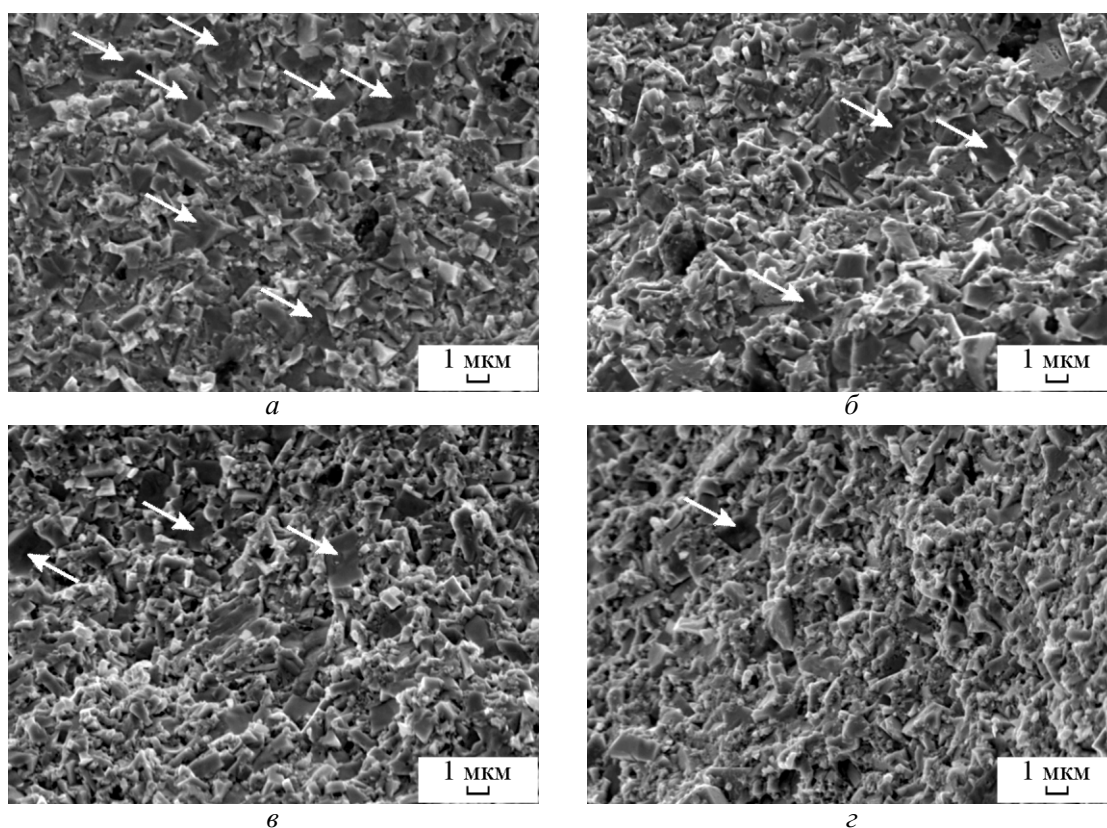


Рис. 3. Микроструктуры твердых сплавов: *а, б* – WC – 6 Co – 1 VC, *в, г* – WC – 10 Co – 1 VC, с содержанием углерода $C_{\text{общ}}$, масс. %: *а, в* – 6,20, *в, г* – 6,35. РЭМ излома Стрелками отмечены крупные зерна.

0,2 – 1 мкм) и получению более однородной мелкозернистой структуры. При этом минимальная объемная доля крупных зерен наблюдается в сплавах с максимальным содержанием углерода $C_{\text{общ}} = 6,35$ масс. %.

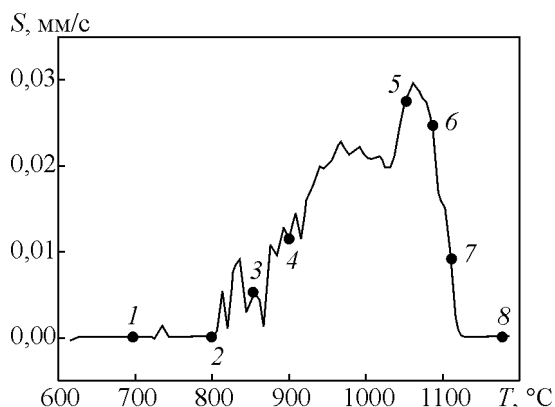


Рис. 4. Зависимость скорости усадки (S) от температуры спекания (T) в условиях высокоскоростного электроимпульсного нагрева нанопорошка WC – 10 Co – 1 VC, полученного методом плазмохимического синтеза (скорость нагрева $V_{\text{н}} = 100$ °C/мин, давление $P = 24$ МПа). Точками отмечены температуры спекания, при которых проводили исследования структуры твердого сплава.

Как видно из рис. 4, спекание порошка начинается при температуре 900 °C, следовательно, усадка, наблюдаемая при меньших температурах связана с выстраиванием порошинок в геометрически более плотную упаковку и не является термоактивированным процессом. При температурах спекания 1050 – 1100 °C, близких к максимуму на графике зависимости скорости усадки от температуры нагрева, заканчивает процесс формирования “связанных” зерен из отдельных частиц порошка, и дальнейшее увеличение температуры спекания приводит к развитию роста зерна. Плотность твердого сплава WC – 10 Co – 1 VC при этом достигает 13,66 г/см³.

В табл. 2, 3 приведены характеристики механических свойств чистого карбида вольфрама и твердых сплавов WC – Co, полученных методом “Spark Plasma Sintering”.

Сравнительный анализ показывает, что образцы чистого карбида вольфрама полученные в настоящей работе методом ЭИПС при высоких скоростях нагрева, обладают исключительно высокой твердостью, демонстрируя при этом прекрасное сочетание свойств “твердость/трещиностойкость”. При малых скоростях нагрева (25 °C/мин) наблюдается повышенная тре-

Таблица 2

Плотность и механические свойства образцов карбида вольфрама полученных методом ЭИПС в настоящей работе (выделено цветом), и характеристики образцов, полученных в работах [32 – 37]

Описание материала	Плотность, %	Твердость по Виккерсу, H_V , ГПа	Трещиностойкость, K_{IC} , МПа·м ^{1/2}
Образцы карбида вольфрама, полученные ЭИПС	98,3	16,5	6,0
нанопорошка карбида вольфрама, синтезированного	98,6	19,5	5,7
плазмохимическим методом	99,1	24,2	6,7
	99,3	26,5	5,4
	99,5	27,1	5,2
	99,7	31,1	5,2
	99,7	34,0	4,3
Образцы карбида вольфрама, полученные ЭИПС	99,2	26,6	5,1
нанопорошка WC фирмы “H.C. Starck”	99,4	31,0	4,0
	99,8	26,0	4,5
Образцы, полученные методом ЭИПС [32]	94,7	23,9	—
	97,8	25,9	—
	99,2	26,7	—
Образцы, полученные методом ЭИПС [33]	96,0	13,8	—
Образцы, полученные высокочастотным индукционным нагревом (*) [34]	99,0	30,2	7,1
Образцы, полученные высокочастотным индукционным нагревом [35]	98,5	28,5	7,1
Образцы, полученные высокочастотным индукционным нагревом [36]	98,5	27,0	4,8
Образцы, полученные методом ЭИПС [37]	97,5	24,8	6,6

* Оригинальное название: “High frequency induction heating sintering method (HFHS) method”.

Таблица 3

Механические свойства разрабатываемых твердых сплавов (выделено цветом) и лучших импортных аналогов системы WC – Co

Твердые сплавы	Средний размер зерна, нм	Плотность, %	Твердость по Виккерсу, H_V , ГПа	Трещиностойкость, K_{IC} , МПа·м ^{1/2}
WC – 6 Co – 0,8 VC	250 – 450	99,1 – 99,4	16,2 – 18,2	10,1 – 14,4
WC – 6 Co – 0,1 VC – 2 Ta	—	99,1	17 – 23,8	9,4 – 10,3
WC – 8 Co – 1 TaC	100 – 150	99,5	19,4 – 21	8 – 9
WC – 10 Co – 0,72 Cr₂C₃ – 0,86 VC – 1,8 TaC	150	99,2	20 – 21,6	8,9 – 10,1
WC – 10 Co – 1 VC	150	97,1	16,9 – 17,1	12,6 – 13,0
WC – 11 Co [12]	230	98	20,3	13,5
WC – 12 Co [12]	800	99,89	14,5	10,9
WC – 12 Co – 1 VC [12]	470	95,94	15,7	11,4
WC – 10 Co – 0,8 VC [12]	<100	95,1	18,9	11,5
WC – 10 Co [12]	350	—	18,0	12,0
Отечественные твердые сплавы [14, 31]	1000 – 3000	~99	10,5 – 14,0	7 – 9
WC – 6 Co (A10, B25, производство “КЗТС”)	—	—	14,2 – 14,4	10,1 – 11,0
WC – 6,78 % Co – 3,02 % TiC – 2,87 % TaC – 0,92 % NbC (производство “Sandvik Coromant”)	—	—	14,5 – 15,7	12,9 – 13,5

щиностойкость образцов при меньших значениях твердости ($H_V = 24,2$ ГПа, $K_{IC} = 6,7$ МПа·м^{1/2}). При высоких скоростях нагрева (2400 °С/мин) наблюдается повышенная твердость при небольшом снижении трещиностойкости ($H_V = 31,1$ ГПа, $K_{IC} = 5,2$ МПа·м^{1/2}).

Спекание нанопорошков монокарбида вольфрама при 1550 °С со скоростью 25 °С/мин под дав-

лением 75 МПа позволяет получать образцы с рекордной твердостью $H_V = 34$ ГПа и удовлетворительной трещиностойкостью $K_{IC} = 4,3$ МПа·м^{1/2}.

Сравнительный анализ представленных в табл. 3 результатов показывает также, что наноструктурные твердые сплавы, спеченные методом ЭИПС из нанопорошков WC – Co, полученных методом плаз-

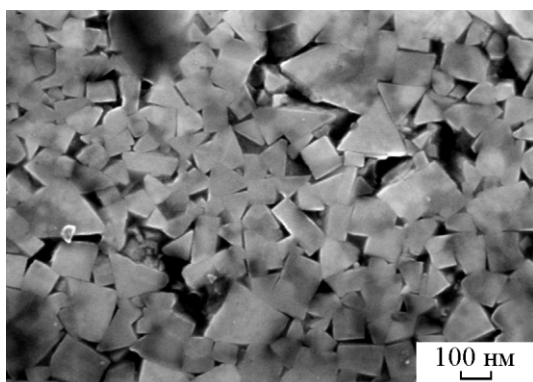


Рис. 5. Структура нанодисперсного твердого сплава WC – 10 Co – 1 VC, полученного методом ЭИПС.

химического синтеза, по своим механически свойствам существенно превосходят характеристики отечественных твердых сплавов, используемых для изготовления твердосплавного режущего инструмента, и соответствуют характеристикам лучших импортных образцов.

Столь высокие механические свойства твердых сплавов удается обеспечить за счет сохранения в них однородной нано- и ультрамелкозернистой структуры (рис. 5) одновременно с высокой плотностью (97–100%).

Следует отметить, что многие процессы эволюции структуры при ЭИПС схожи с процессами, происходящими при обычном ВС.

В частности, при ЭИПС наноструктурированного карбида вольфрама был обнаружен аномальный рост зерен (рис. 6, более подробно в [31]).

Как и в случае ВС и ГП, аномальный рост зерен в карбиде вольфрама при ЭИПС связан с присутствием в спекаемых нанопорошковых композициях частиц, химический и фазовый состав которых отличен от

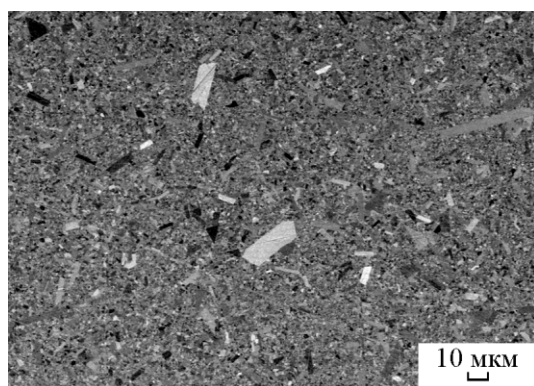
монокарбида α -WC [38, 39]. В качестве таких “инициаторов” аномального роста зерен могут выступать, например, частицы вольфрама, присутствие которых возможно при малых температурах и временах восстановительного отжига [6].

В связи с этим правильный выбор режимов синтеза и последующего восстановительного отжига, обеспечивающего получение предельно высокой (100 %-й) объемной доли монокарбида вольфрама в нанопорошках WC – Co — одна из наиболее актуальных задач, решение которой необходимо для успешного использования технологии плазмохимического синтеза.

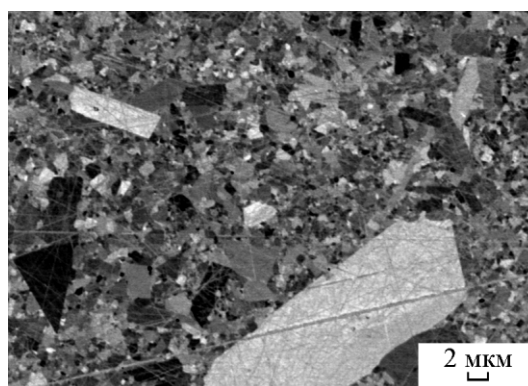
Другой эффект, который так же был обнаружен как при ЭИПС, так и при спекании нанопорошков WC – Co методами ВС и ГП, — эффект замедления спекания при “введении” в наноструктурный твердый сплав частиц-ингибиторов.

На рис. 7 представлены температурные зависимости усадки образцов WC – 10 Co с добавкой 1 % и 5 % TaC, полученные в режиме непрерывного нагрева со скоростью 50 °C/мин (вакуум 3 Па, давление 50 МПа). Как видно из представленных графиков, кривая усадки образца смещается в сторону роста температуры с увеличением процентного содержания карбида тантала TaC. Отметим также, что максимальная скорость усадки для образца с 1 % TaC достигается при температуре нагрева 850 °C, а для образца с 5 % TaC — лишь при температуре 1030 °C. При этом несмотря на то, что стадия активной усадки в обоих случаях практически и заканчивается при температуре 1100 °C, но, тем не менее, различие в кинетике спекания оказывает свое влияние и на итоговую плотность спеченных твердых сплавов.

Зависимость плотности от температуры спекания для наноструктурных сплавов WC – Co с различным содержанием ингибитора TaC представлена на



а



б

Рис. 6. Аномальный рост зерен при ЭИПС (скорость нагрева 25 °C/мин, давление 75 МПа): а — карбид вольфрама, б — твердый сплав WC – 10 Co. Содержание монокарбида 93,6 %. Температура спекания 1460 °C.

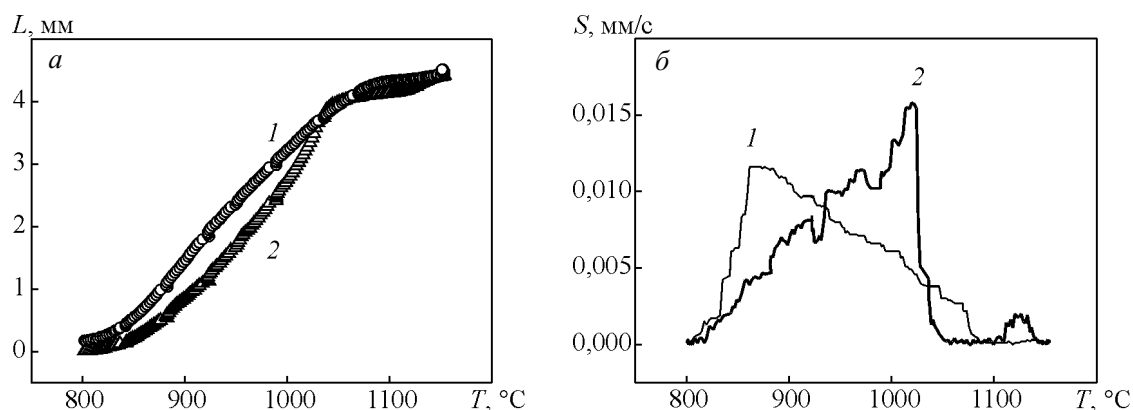


Рис. 7. Температурные зависимости: а – усадки (L , мм), б – скорости усадки (S , мм/с) для образцов WC – 10 Co с добавкой TaC, масс. %: 1 – 1, 2 – 5. Электроимпульсное плазменное спекание со скоростью нагрева 50 °C/мин (вакуум 3 Па, давление 50 МПа).

рис. 8. Увеличение процентного содержания карбида тантала (средний размер частиц TaC составлял 10 нм) в порошке твердого сплава приводит к ухудшению спекаемости и препятствует достижению полной плотности при спекании в идентичных условиях.

При этом следует отметить, что характер формирующейся структуры в процессе спекания сплава WC – 10 Co слабо зависит от процентного содержания ингибитора TaC. После спекания при температуре 1150 °C во всех сплавах WC – 10 Co – TaC хотя и наблюдается некоторое увеличение объемной доли крупных зерен (преимущественно в образце с 1 % TaC), однако процесс их роста носит нормальный характер и с повышением содержания ингибитора TaC их объемная доля и размер уменьшаются. Аномальный рост зерен в сплавах WC – 10 Co – TaC отсутствует.

Уменьшение плотности спекенного твердого сплава WC – Co при “введении” TaC не связано только

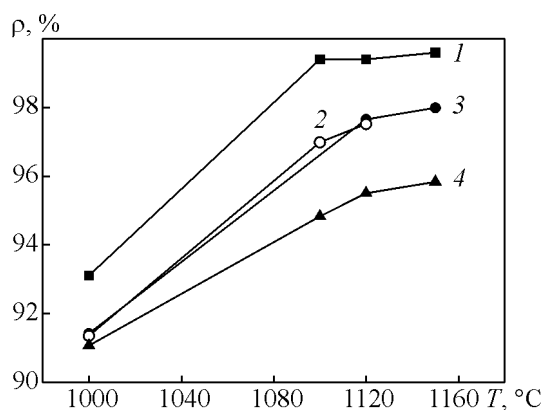


Рис. 8. Зависимость относительной плотности образцов от температуры ЭИПС со скоростью нагрева 50 °C/мин (вакуум 3 Па, давление 50 МПа) с разным содержанием ингибитора: 1 – WC – Co + 1 % TaC, 2 – WC – Co + 2 % TaC, 3 – WC – Co + 4 % TaC, 4 – WC – Co + 5 % TaC.

с увеличением объемной доли менее плотной фазы (плотность TaC равна 14,4 г/см³).

Одним из наиболее важных результатов, который был обнаружен при исследованиях ЭИПС нанопорошков WC – Co, и который требует особого внимания, является эффект ускоренного спекания нанопорошков при низких температурах в условиях высокоскоростного нагрева.

Высокоскоростное ЭИПС чистого наноструктурного карбида вольфрама происходит при достаточно низких температурах — оптимальная температура спекания находится в интервале $T_2 = 1380 – 1520$ °C [40], которая соответствует $\sim (0,53 – 0,57)T_m$ ($T_m = 3143$ К (2870 °C) — абсолютная температура плавления монокарбида вольфрама). Это существенно меньше температур, наблюдаемых в условиях ГП ($\sim (0,8 – 0,9)T_m$).

Аналогичные результаты были получены и при спекании нанопорошков WC – Co. ВС нанопорошков WC – Co при температурах 1280 – 1480 °C (нагрев со скоростью 20 °C/мин) с последующей выдержкой 15 – 90 мин позволяет обеспечить плотность $\sim 95 – 98$ % от теоретической. Наилучшие свойства нанопорошков WC – Co (плотность 99,7 – 100 %) при ГП (давление 30 МПа) обеспечиваются при нагреве до температуры 1350 °C с последующей выдержкой в течение 30 – 35 мин (табл. 1). В условиях ЭИПС наилучшие свойства (плотность 99,1 – 99,8%) обеспечиваются при высокоскоростном (50 – 100 °C/мин) нагреве до температуры 1150 – 1200 °C без выдержки. Отметим, что при ГП выдержка при этих температурах позволяет обеспечить плотность лишь на уровне 93 – 94 % (табл. 1).

Это весьма неожиданный результат, поскольку уменьшение температуры спекания и продолжительности процесса (вследствие использования высоких

скоростей нагрева) должно приводить к сокращению интенсивности протекания диффузионно-контролируемого процесса спекания и, как следствие, к снижению плотности твердого сплава.

Причиной ускорения спекания при ЭИПС наноструктурированных материалов является то, что в условиях высокоскоростного нагрева становится возможным включение дополнительных механизмов диффузионного массопереноса, роль которых при квазистационарном спекании обычных крупнозернистых материалов мала. Особая роль в ускорении спекания при высокоскоростном нагреве наноматериалов принадлежит двум ключевым факторам — уменьшению среднего размера зерна в сплаве и влиянию границ зерен и их особого — неравновесного [41] — состояния на процессы высокоскоростного спекания.

Высокоскоростной нагрев способствует уменьшению интенсивности роста зерен. Это приводит к формированию более мелкозернистой структуры и, как следствие, к уменьшению характерного пути диффузионного массопереноса (x), сопоставимого с размером зерна ($x \sim d/2$). Это, в свою очередь, приводит к существенному снижению характерного времени процесса диффузионного массопереноса

$$\tau_{diff} = \frac{x^3}{\delta D_b},$$

где δ — ширина границы зерна, D_b — коэффициент зернограничной диффузии. Также следует отметить вклад границ зерен и их миграционной подвижности в процесс спекания нано- и ультрамелкозернистых твердых сплавов.

Как показано в [42, 43], в условиях аномального роста зерен, характеризующегося высокими скоростями миграции границ, диффузионные свойства границ зерен могут существенно отличаться от равновесных. Причиной ускорения зернограничной диффузии в условиях аномального роста зерен является “заметание” мигрирующими границами дефектов, распределенных в кристаллической решетке спекаемого материала. Попадающие в границу зерна дефекты повышают ее свободный объем и, как следствие, способствуют уменьшению энергии активации зернограничной диффузии [42, 43].

Важно также отметить, что в соответствии с подходом М.Ф. Эшби [44, 45] к анализу основных типов потенциальных барьеров, возникающих при диффузионном спекании материалов, повышенная миграционная способность границ зерен является необходимым условием для их эффективной “работы” в качестве стока для избыточных вакансий.

Из полученных результатов следует важный вывод: в условиях высокоскоростного нагрева существенный вклад в ускорение спекания нанопорошковых материалов при пониженных температурах вносит не только малый размер зерна, но и процесс зернограничной диффузии.

Еще один, не менее важный вывод, который следует из полученных результатов, касается влияния миграции границ зерен на спекаемость нано- и ультрамелкозернистых твердых сплавов. Для получения высокой плотности в спеченном материале надо так оптимизировать его фазовый состав (тип, размер и объемную долю частиц-ингибиторов), а также режимы его спекания, чтобы при нагреве обязательно осуществлялась миграция границ зерен, являющихся эффективным “стоком” для вакансий лишь в условиях своей миграции. Вместе с тем режимы спекания материала и его фазовый состав (объемная доля монокарбида WC и содержание углерода $C_{общ}$) должны быть такими, чтобы миграция границ зерен не была, во-первых, очень быстрой, а, во-вторых, не имела аномальный характер. В этом случае в твердом сплаве удастся получить высокоплотную ультрамелкозернистую структуру с высокими механическими свойствами и эксплуатационными характеристиками (табл. 2, 3).

Заключение

1. При спекании наноструктурных твердых сплавов WC – Co малая насыпная масса и газы, адсорбированные на поверхности частиц, мешают достижению высокой плотности. Высокая плотность может быть достигнута при дегазации при температурах ниже начала усадки в условиях протекания карботермической реакции. Для этого следует использовать нанопорошки WC и WC – Co с некоторым избыточным содержанием свободного углерода.

2. Для получения образцов с высокими механическими свойствами нанопорошок карбида вольфрама должен содержать фазу только монокарбида α -WC, то есть практически без примеси других вольфрамсодержащих фаз. Их присутствие при наличии свободного углерода приводит к аномальному росту зерна еще на стадии твердофазного спекания.

3. Введение карбидов-ингибиторов при вакуумном спекании тормозит рост зерна карбида при достаточно длительной выдержке и приводит к уменьшению плотности.

4. Образцы твердых сплавов, спеченные из нанопорошков карбидов имеют значительно более высокую твердость и более высокую трещиностой-

кость. С использованием технологии плазмохимического синтеза и электроимпульсного плазменного спекания удается получать образцы наноструктурного карбида вольфрама и наноструктурных твердых сплавов WC – Co, механические свойства которых существенно превосходят свойства обычных мелкозернистых материалов.

5. Основные закономерности эволюции структуры в процессе спекания носят достаточно общий характер и являются аналогичными как для обычного WC, так и для высокоэнергетических методов компактирования (ГП, ЭИПС).

6. Отличительной особенностью метода ЭИПС является возможность спекания нанопорошков при более низких температурах, что способствует сохранению более мелкозернистой структуры (одновременно с более высокой плотностью). Это становится возможным не только за счет существенного уменьшения характерного пути диффузионного массопереноса в более мелкозернистой структуре, но и за счет “включения” дополнительного механизма массопереноса, связанного с неравновесными границами зерен в нано- и ультрамелкозернистых материалах.

Работы выполнены при поддержке гранта РФФИ № 13-03-00339 и Министерства образования и науки РФ.

Литература

1. Conner C.L. Production and properties of high quality submicron tungsten carbide powders. Proc. 7 Inter. Tungsten Sympos. Sept. 24 – 27 1996. Goslar (Germany), p. 171 – 179.
2. McCandlish L. E., Seegopaul P. Processing and properties of nanostructured WC–Co. Proc.-1996 European Conf. on Advan. in Hard Materials Production, Stockholm (Sweden), May 27 – 29 1996. Stockholm, 1996, p. 93 – 100.
3. McCandlish L.E., Kear B. H., Bhatia S. J. Spray conversion process for the production of Nanophase composite powders. Pat. 5352269 USA. Oct. 4 1994.
4. Janisch D., Reichel B.V. Sposob izgotovlenia karbida volframa posredstvom karbidizatsii v gazovoi faze [The way of tungsten carbide formation by gas phase carbonization]. International patent PCT WO 00/29325, May 25 2000, (patent Germany DE 198 52 459 A1). C01B 31/34, C04B.
5. Благовещенский Ю.В., Самохин А.В., Цветков Ю.В., Алексеев Н.В., Мельник Ю.И., Корнев С.А. Способ получения порошков на основе карбида вольфрама. Патент РФ № 2349424.18.10.2007.
6. Исаева Н.В., Благовещенский Ю.В., Благовещенская Н.В., Мельник Ю.И., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Асташов А.Г. Получение нанопорошков карбидов и твердосплавных смесей с применением низкотемпературной плазмы. Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные материалы, 2013, № 3, с. 7 – 13.
7. Tokita M. Spark plasma sintering (SPS) method, systems, and applications (Chapter 11.2.3). In Handbook of advanced ceramics. Ed. Shigeyuki Somiya, Academic Press. 2013, p. 1149 – 1177.
8. Tokita M. Industrial applications of advanced spark plasma sintering. American Ceramic Society Bulletin, 2006, v. 85, p. 32 – 34.
9. Tokita M. Introduction of an emerging compaction technology — Spark Plasma Sintering (SPS) method and system. Proc. 2007 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials, PowderMet 2007; Denver, CO; USA, p. 9133 – 9144.
10. Anselmi-Tamburini U., Garay J.E., Munir Z.A. Fundamentals investigations on the spark plasma sintering/synthesis process. III. Current effect on reactivity. Materials Science and Engineering A, 2005, v. 407, iss. 1 – 2, p. 24 – 30.
11. Yanagisawa O., Kuramoto H., Matsugi K., Komatsu M. Observation of particle behavior in copper compact during pulsed electric discharge. Materials Science and Engineering A, 2003, v. 350, iss. 1 – 2, p. 184 – 189.
12. Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. Journal of Materials Science, 2006, v. 41, p. 763 – 777.
13. Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Баранов Г.В., Москвичева А.В., Болдин М.С., Котков Д.Н., Сахаров Н.В., Благовещенский Ю.В., Шотин С.В., Мелехин Н.В., Белов В.Ю. Исследование структуры и механических свойств нано- и ультрадисперсных механоактивированных тяжелых вольфрамовых сплавов. Российские нанотехнологии, 2013, т. 8, № 1 – 2, с. 94 – 104.
14. Orlova A.I., Volgutov V.Yu., Mikhailov D.A., Bykov D.M., Skuratov V.A., Chuvil'deev V.N., Nokhrin A.V., Boldin M.S., Sakharov N.V. Phosphate $Ca_{1/4}Sr_{1/4}Zr_2(PO_4)_3$ of the $NaZr_2(PO_4)_3$ structure type: synthesis of a dense ceramic material and its radiation testing. Journal of Nuclear Materials, 2014, v. 446, iss. 1 – 3, p. 232 – 239.
15. Allibert C.H. Sintering features of cemented carbides WC – Co processed from fine powders. Int. J. Refract. Met. Hard. Mater., 2001, v. 19, p. 53 – 61.
16. Hayashi K., Fuke Y., Suzuki H. Effects of addition carbides on the grain size of WC – Co alloy. J. Jap. Soc. Powder Met., 1972, v. 19, p. 67 – 71.
17. Wang Y., Heusch M., Lay S., Allibert C.H. Microstructure evolution in the cemented carbides WC – Co. 1. Effect of the C/W ratio on the morphology and defects of the WC grains. Phys. Status Solidi A, 2002, v. 193, p. 271 – 283.
18. Chabretou V., Allibert C.H., Missiaen J.M. Quantitative analysis of the effect of the binder phase composition on the grain growth in WC – Co sintered materials. J. Mater. Sci., 2003, v. 38, p. 2581 – 2590.
19. Kim S., Han S.H., Park J.K., Kim H.E. Variation of WC grain shape with carbon content in the WC – Co alloys

- during liquid phase sintering. *Scripta Mater.*, 2003, v. 48, p. 635 – 639.
20. Kim C.S., Massa T.R., Rohrer G.S. Interface character distributions in WC – Co composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008, v. 91, p. 996 – 1001.
 21. Wang Y., Pauty E., Lay S., Allibert C.H. Microstructure evolution in the cemented carbides WC – Co II. Cumulated effects of Cr additions and of the C/W ratio on the crystal features of the WC grains. *Phys. Status Solidi A*, 2002, v. 193, p. 284 – 293.
 22. Lee H.R., Kim D.J., Hwang N.M., Kim D.Y. Role of vanadium carbide additive during sintering of WC–Co: mechanism of grain growth inhibition. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, v. 86, p. 152 – 154.
 23. Shatov A.V., Firstov S.A., Shatova I.V. The shape of WC crystals in cemented carbides. *Mater. Sci. Eng. A*, 1998, v. 242, p. 7 – 14.
 24. Warren R. Determination of the interfacial energy ratio in two-phase systems by measurement of interphase contact. *Metallography*, 1976, v. 9, p. 183 – 291.
 25. Christensen M., Dudy S., Wahnström G. First-principles simulations of metalceramic interface adhesion: Co/WC versus Co/TiC. *Phys. Rev. B*, 2002, v. 65, p. 045408-1–045408-9.
 26. Christensen M., Wahnström G., Lay S., Allibert C.H. Morphology of WC grains in WC – Co alloys: theoretical determination of WC grain shape. *Acta mater.*, 2007, v. 55, p. 1515 – 1521.
 27. Delanoë A., Lay S. Evolution of the WC grain shape in WC – Co alloys during sintering: effect of C content. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009, v. 27, p. 140 – 148.
 28. Красовский П.В., Благовещенский Ю.В., Григорович К.В. Определение содержания кислорода в нанопорошках системы W – C – Co. *Неорганические материалы*, 2008, т. 44, № 8, с. 1 – 6.
 29. Zhao S., Song X., Wei Ch., Zhang L., Liu X., Zhang J. Effects of WC particle size on densification and properties of spark plasma sintered WC – Co cermet. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009, v. 27, iss. 6, p. 1014 – 1018.
 30. Fang Z.Z., Wang X., Hwang K.S., Sohn H.Y. Synthesis, sintering and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide — A review. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009, v. 27, iss. 2, p. 288 – 299.
 31. Чувильдеев В.Н., Москвичева А.В., Лопатин Ю.Г., Благовещенский Ю.В., Исаева Н.В., Мельник Ю.И. Спекание нанопорошков WC и WC – Co с различными ингибирующими добавками методом электроимпульсного плазменного спекания. *Доклады академии наук*, 2011, т. 436, № 5, с. 623 – 626.
 32. Zhao J., Holland T., Unuvar C., Munir Z.A. Sparking plasma sintering of nanometric tungsten carbide. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009, v. 27, p. 130 – 139.
 33. Srivatsan T.S., Woods R., Petraroli M., Sudarshan T.S. An investigation of the influence of powder particle size on microstructure and hardness of bulk samples of tungsten carbide. *Powder Technology*, 2002, v. 122, p. 54 – 60.
 34. Shon I.-J., Kim B.-R., Doh J.-M., Yoon J.-K., Woo K.-D. Properties and rapid consolidation of ultra-hard tungsten carbide. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, v. 489, p. L4 – L8.
 35. Kim H.C., Yoon J.K., Doh J.M., Ko I.Y., Shon I.J. Rapid sintering process and mechanical properties of binderless ultra fine tungsten carbide. *Materials Science and Engineering A*, 2006, v. 435 – 436, p. 717 – 724.
 36. Kim H.C., Shon I.J., Yoon J.K., Lee S.K., Munir Z.A. One step synthesis and densification of ultra-fine WC by high-frequency induction combustion. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2006, v. 24, p. 202 – 207.
 37. Kim H.C., Shon I.J., Garay J.E., Munir Z.A. Consolidation and properties of sub-micron tungsten carbide by field-activated sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2004, v. 22, p. 257 – 263.
 38. Gubernat A., Rutkowski P., Grabowski G., Zientara D. Hot pressing of tungsten carbide with and without sintering additives. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2014, v. 43, p. 193 – 199.
 39. Adorjan A., Schubert W.D., Schon A., Bock A., Zeiler B. WC grain growth during the early stages of sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2006, v. 24, iss. 5, p. 365 – 373.
 40. Чувильдеев В.Н., Благовещенский Ю.В., Болдин М.С., Москвичева А.В., Сахаров Н.В., Нохрин А.В., Исаева Н.В., Шотин С.В., Лопатин Ю.Г., Писклов А.В., Котков Д.Н. Высокоскоростное электроимпульсное плазменное спекание наноструктурного карбида вольфрама. Часть 1. Эксперимент. *Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*, 2013, № 3, с. 14 – 21.
 41. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. *Теория и приложения*. М.: Физматлит, 2004, 304 с.
 42. Нохрин А.В. Эффект ускорения зернограничной диффузии при рекристаллизации в субмикроструктурных металлах и сплавах, полученных методом интенсивного пластического деформирования. *Письма в ЖТФ*, 2012, т.38, №13, с. 70-78.
 43. Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Пирожникова О.Э., Лопатин Ю.Г., Копылов В.И., Сахаров Н.В., Пискунов А.В. Изменение диффузионных свойств неравновесных границ зерен при отжиге микрокристаллических металлов, полученных методами интенсивного пластического деформирования. Часть 2. Ускорение зернограничной диффузии при миграции границ зерен. *Материаловедение*, 2013, № 5, с. 3 – 9.
 44. Ashby M.F. A first report on sintering diagrams. *Acta Metallurgica*, 1974, v. 22, iss. 3, p. 275 – 289.
 45. Ashby M.F., Bank S., Bevk J., Turnbull D. The influence of a dispersion of particles on the sintering of metal powders and wires. *Progress in Materials Science*, 1980, v. 25, iss. 1, p. 1 – 34.

References

1. Conner C.L. Production and properties of high quality submicron tungsten carbide powders. Proc. 7 Inter. Tungsten Sympos. Sept. 24 – 27 1996. Goslar (Germany), pp. 171 – 179.
2. McCandlish L. E., Seegopaul P. Processing and properties of nanostructured WC–Co. Proc.-1996 European Conf. on Advan. in Hard Materials Production, Stockholm (Sweden), May 27 – 29 1996, Stockholm, 1996, pp. 93 – 100.
3. McCandlish L.E., Kear B. H., Bhatia S. J. Spray conversion process for the production of Nanophase composite powders. Pat. 5352269 USA. Oct. 4 1994.
4. Janisch D., Reichel B.B. Sposob izgotovleniya karbida volframa posredstvom karbidizatsii v gazovoi faze [The way of tungsten carbide formation by gas phase carbonization]. International patent PCT WO 00/29325, May 25 2000, (patent Germany DE 198 52 459 A1). C01B 31/34, C04B.
5. Blagoveshchenskiy Yu.V., Samokhin A.V., Tsvetkov Yu.V., Alexeev N.V., Melnik Yu.I., Kornev S.A. Sposob polucheniya poroshkov na osnove karbida volframa [The way of tungsten carbide powders obtaining]. Patent RF 2349424, 18.10.2007.
6. Isaeva N.V., Blagoveshchenskiy Yu.V., Blagoveshchenskaya N.V., H.B., Melnik Yu.I., Samokhin A.V., Alexeev N.V., Astashov A.G. Poluchenie nanoporoshkov karbidov i tverdosplavnih smesei s primeneniem nizkotemperaturnoi plazmy [Obtaining of carbides nanopowders and hard alloy mixtures by low-temperature plasma use]. *Izvestia Vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsionalnye materialy — Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2013, no. 3, pp. 7 – 13.
7. Tokita M. Spark Plasma sintering (SPS) method, systems, and applications. Chapter 11.2.3. In Handbook of advanced ceramics. Ed. Shigeyuki Somiya, Academic Press, 2013, pp. 1149 – 1177.
8. Tokita M. Industrial applications of advanced spark plasma sintering. American Ceramic Society Bulletin, 2006, vol. 85, pp. 32 – 34.
9. Tokita M. Introduction of an emerging compaction technology – Spark plasma sintering (SPS) method and system. Proc. 2007 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials, Powder Met., 2007, Denver, CO, USA, pp. 9133 – 9144.
10. Anselmi-Tamburini U., Garay J.E., Munir Z.A. Fundamentals investigations on the spark plasma sintering/synthesis process. III. Current effect on reactivity. *Materials Science and Engineering A*, 2005, vol. 407, iss. 1 – 2, pp. 24 – 30.
11. Yanagisawa O., Kuramoto H., Matsugi K., Komatsu M. Observation of particle behavior in copper compact during pulsed electric discharge. *Materials Science and Engineering A*, 2003, vol. 350, iss. 1 – 2, pp. 184 – 189.
12. Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science*, 2006, vol. 41, pp. 763 – 777.
13. Chuvildeyev V.N., Nokhrin A.V., Baranov G.V., Moskvicheva A.V., Boldin M.S., Kotkov D.N., Sakharov N.V., Blagoveshchenskiy Yu.V., Shotin S.V., Melekhin N.V., Belov V.Yu. Issledovaniye struktury i mekhanicheskikh svoystv nano- i ultradispersnykh mekhanooaktivirovannykh tyazhelykh volframovykh splavov [Study of structure and mechanical properties of nano- and ultra-dispersion mechanical-activated heavy tungsten alloys]. *Rossyskiye nanotekhnologii — Nanotechnologies in Russia*. 2013, vol. 8, no. 1 – 2, pp. 94 – 104.
14. Orlova A.I., Volgutov V.Yu., Mikhailov D.A., Bykov D.M., Skuratov V.A., Chuvil'deev V.N., Nokhrin A.V., Boldin M.S., Sakharov N.V. Phosphate $Ca_{1/4}Sr_{1/4}Zr_2(PO_4)_3$ of the $NaZr_2(PO_4)_3$ structure type: synthesis of a dense ceramic material and its radiation testing. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, vol. 446, iss. 1 – 3, pp. 232 – 239.
15. Allibert CH. Sintering features of cemented carbides WC–Co processed from fine powders. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2001, vol. 19, pp. 53 – 61.
16. Hayashi K, Fuke Y, Suzuki H. Effects of addition carbides on the grain size of WC–Co alloy. *J. Jap. Soc. Powder Met.*, 1972, vol. 19, pp. 67 – 71.
17. Wang Y, Heusch M, Lay S, Allibert CH. Microstructure evolution in the cemented carbides WC–Co I. Effect of the C/W ratio on the morphology and defects of the WC grains. *Phys Status Solidi A*, 2002, vol. 193, pp. 271 – 283.
18. Chabretou V, Allibert CH, Missiaen JM. Quantitative analysis of the effect of the binder phase composition on the grain growth in WC–Co sintered materials. *J. Mater. Sci.*, 2003, vol. 38, pp. 2581 – 2590.
19. Kim S, Han SH, Park JK, Kim HE. Variation of WC grain shape with carbon content in the WC–Co alloys during liquid phase sintering. *Scripta Mater.*, 2003, vol. 48, pp. 635 – 639.
20. Kim C.S., Massa T.R., Rohrer G.S. Interface character distributions in WC – Co composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, vol. 91, p. 996 – 1001.
21. Wang Y, Pauty E, Lay S, Allibert C.H. Microstructure evolution in the cemented carbides WC–Co II. Cumulated effects of Cr additions and of the C/W ratio on the crystal features of the WC grains. *Phys Status Solidi A*, 2002, vol. 193, pp. 284 – 293.
22. Lee H.R., Kim D.J., Hwang N.M., Kim D.Y. Role of vanadium carbide additive during sintering of WC–Co: mechanism of grain growth inhibition. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2003, vol. 86, pp. 152 – 154.
23. Shatov A.V., Firstov S.A., Shatova I.V. The shape of WC crystals in cemented carbides. *Mater. Sci. Eng. A*, 1998, vol. 242, pp. 7 – 14.
24. Warren R. Determination of the interfacial energy ratio in two-phase systems by measurement of interphase contact. *Metallography*, 1976, vol. 9, pp. 183 – 191.
25. Christensen M, Dudiy S, Wahnström G. First-principles simulations of metalceramic interface adhesion: Co/WC versus Co/TiC. *Phys Rev B*, 2002, vol. 65, 045408-1 – 045408-9.

26. Christensen M, Wahnström G, Lay S, Allibert CH. Morphology of WC grains in WC-Co alloys: theoretical determination of WC grain shape. *Acta mater.*, 2007, vol. 55, pp. 1515 – 1521.
27. Delanoë A., Lay S. Evolution of the WC grain shape in WC – Co alloys during sintering: effect of C content. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009, vol. 27, p. 140 – 148.
28. Krasovsky P.V., Blagoveshchenskiy Yu.V., Grigorovich K.V. Opredelenie sodergania kisloroda v nanoporoshkach sistemy W – C – Co [Determination of oxygen content in W – C – Co nanopowders]. *Neorganicheskie materialy — Inorganic materials*, 2008, vol. 44, no. 8, pp. 1 – 6.
29. Zhao S., Song X., Wei Ch., Zhang L., Liu X., Zhang J. Effects of WC particle size on densification and properties of spark plasma sintered WC – Co cermet. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009, vol. 27, iss. 6, pp. 1014 – 1018.
30. Fang Z.Z., Wang X., Hwang K.S., Sohn H.Y. Synthesis, sintering and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide – A review. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009, vol. 27, iss. 2, pp. 288 – 299.
31. Chuvildeev V.N., Nochrin A.V., Moskvicheva A.V., Blagoveshchenskiy Yu.V., Isaeva N.V. Spekanie nanoporoshkov WC и WC-Co s razlichnimi ingibiruushimi dobavkami metodom elektroimpulsnogo plasmennogo spekania. *Doklady akademii nauk — Doklady chemistry*, 2011, vol. 436, no. 5, pp. 623 – 626.
32. Zhao J., Holland T., Unuvar C., Munir Z.A. Sparking plasma sintering of nanometric tungsten carbide. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009, vol. 27, p. 130 – 139.
33. Srivatsan T.S., Woods R., Petraroli M., Sudarshan T.S. An investigation of the influence of powder particle size on microstructure and hardness of bulk samples of tungsten carbide. *Powder Technology*, 2002, v. 122, p. 54 – 60.
34. Shon I.-J., Kim B.-R., Doh J.-M., Yoon J.-K., Woo K.-D. Properties and rapid consolidation of ultra-hard tungsten carbide. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, vol. 489, p. L4 – L8.
35. Kim H.C., Yoon J.K., Doh J.M., Ko I.Y., Shon I.J. Rapid sintering process and mechanical properties of binderless ultra fine tungsten carbide. *Materials Science and Engineering A*, 2006, vol. 435 – 436, p. 717 – 724.
36. Kim H.C., Shon I.J., Yoon J.K., Lee S.K., Munir Z.A. One step synthesis and densification of ultra-fine WC by high-frequency induction combustion. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2006, vol. 24, p. 202 – 207.
37. Kim H.C., Shon I.J., Garay J.E., Munir Z.A. Consolidation and properties of sub-micron tungsten carbide by field-activated sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2004, vol. 22, p. 257 – 263.
38. Gubernat A., Rutkowski P., Grabowski G., Zientara D. Hot pressing of tungsten carbide with and without sintering additives. *International Journal of refractory metals and hard materials*, 2014, vol. 43, pp. 193 – 199.
39. Adorjan A., Schubert W.D., Schon A., Bock A., Zeiler B. WC grain growth during the early stages of sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2006, vol. 24, iss. 5, p. 365 – 373.
40. Chuvildeev V.N., Blagoveshchenskiy Yu.V., Boldin M.S., Moskvicheva A.V., Sakharov N.V., Nokhrin A.V., Isayeva N.V., Shotin S.V., Lopatin Yu.G., Pisklov A.V., Kotkov D.N. Vysokoskorostnoye elektroimpulsnoye plazmennoye spekanie nanostrukturного karbida volframa. Chast 1. Eksperiment [High-speed electric pulsed plasma sintering of nano-structured tungsten carbide. Part 1. Experiment]. *Izvestiya VUZov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsionalnye pokrytiya — Russian Journal of non-ferrous metals*, 2013, no. 3, pp. 14 – 21.
41. Chuvildeev V.N. *Neravnovesnie granitsi zeren v metallah. Teoria i prilozhenia* [Nonequilibrium grain boundaries in metals. Theory and applications]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2004, 304 p.
42. Nokhrin A.V. Effekt uskoreniya zernogranichnoy diffuzii pri rekristallizatsii v submikrokristallicheskiy metallakh i splavakh, poluchennykh metodom intensivnogo plasticheskogo deformirovaniya [Effect of grain boundary diffusion enhance under recrystallization of sub microcrystal metal and alloys, obtained by intensive plastic deformation]. *Pisma v ZhTF — Technical physics letters*, 2012, vol. 38, no. 13, pp. 70 – 78.
43. Chuvildeev V.N., Nokhrin A.V., Pirozhnikova O.E., Lopatin Yu.G., Kopylov V.I., Sakharov N.V., Piskunov A.V. Izmeneniye diffuzionnykh svoystv neravnovesnykh granits zeren pri ozhigе mikrokrystallicheskiy metallov, poluchennykh metodami intensivnogo plasticheskogo deformirovaniya. Chast 2. Uskoreniye zernogranichnoy diffuzii pri migratsii granits zeren. Materialovedeniye [Change of diffusion properties of nonequilibrium grain boundaries under annealing microcrystal metals, obtained by intensive plastic deformation. Part 2. Enhance of grain boundary diffusion under boundaries migration]. *Materialovedeniye — Inorganic Materials: Applied Research*, 2013, no. 5, pp. 3 – 9.
44. Ashby M.F. A first report on sintering diagrams. *Acta Metallurgica*, 1974, vol. 22, iss. 3, p. 275 – 289.
45. Ashby M.F., Bank S., Bevk J., Turnbull D. The influence of a dispersion of particles on the sintering of metal powders and wires. *Progress in Materials Science*, 1980, vol. 25, iss. 1, p. 1 – 34.

Статья поступила в редакцию 27.10.2014 г.

Благовещенский Юрий Вячеславович — ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (Москва, 119991 ГСП-1, Ленинский пр. 49), кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области плазменных процессов и порошковой металлургии. E-mail: yuriblag@imet.ac.ru.

Исаева Наталья Вячеславовна — ФГБУН институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, младший научный сотрудник, специалист в области порошковой металлургии. E-mail: felix2001@mail.ru.

Благовещенская Нина Владимировна — ФГБУН институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, научный сотрудник, специалист в области физико-химического анализа неорганических материалов. E-mail: yuriblag@imet.ac.ru.

Мельник Юрий Иванович — ФГБУН институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области восстановительных процессов металлургии цветных и редких металлов. E-mail: yuriblag@imet.ac.ru.

Чувильдеев Владимир Николаевич — Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ им. Н.И. Лобачевского (г. Нижний Новгород, 603950, пр. Гагарина, 23/3), доктор физико-математических наук, профессор, заместитель директора НИФТИ ННГУ по науке, специалист в области диффузионных процессов в твердых телах. E-mail: chuvildeev@nifti.unn.ru.

Нохрин Алексей Владимирович — Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ им. Н.И. Лобачевского (г. Нижний Новгород), кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией НИФТИ ННГУ, специалист в области диффузионных процессов в твердых телах. E-mail: nokhrin@nifti.unn.ru

Сахаров Никита Владимирович — Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ им. Н.И. Лобачевского (г. Нижний Новгород), младший научный сотрудник НИФТИ ННГУ, специалист в области электронной микроскопии. E-mail: nvsaharov@nifti.unn.ru.

Болдин Максим Сергеевич — Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ им. Н.И. Лобачевского (г. Нижний Новгород), младший научный сотрудник НИФТИ ННГУ, специалист в области электроимпульсного плазменного спекания. E-mail: boldin@nifti.unn.ru.

Смирнова Елена Сергеевна — Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ им. Н.И. Лобачевского (г. Нижний Новгород), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник НИФТИ ННГУ, специалист в области диффузионных процессов в твердых телах. E-mail: smirnova@nifti.unn.ru.

Шотин Сергей Викторович — Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ им. Н.И. Лобачевского (г. Нижний Новгород), научный сотрудник НИФТИ ННГУ, специалист в области механических испытаний. E-mail: shotin@nifti.unn.ru.

Вольдман Григорий Маркович — Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (119571, Москва, пр. Вернадского 86), доктор химических наук, профессор, специалист в области материаловедения, технологии редких металлов. E-mail: gvoldman@bk.ru.

Левинский Юрий Валентинович — Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, специалист в области материаловедения, технологии редких металлов. E-mail: levinsky@hotbox.ru.

Methods of compacting nanostructured tungsten-cobalt alloys from nanopowders obtained by plasma-chemical synthesis

Yu. V. Blagoveshchenskiy, N. V. Isayeva, N. V. Blagoveshchenskaya, Yu. I. Melnik, V. N. Chuvildeyev, A. V. Nokhrin, N. V. Sakharov, M. S. Boldin, Ye. S. Smirnova, S. V. Shotin, Yu. V. Levinsky, G. M. Voldman

The paper summarizes the using experience of traditional and modern methods of WC-Co nanopowders sintering obtained by plasma-chemical synthesis. A comparative analysis of structure formation processes occurring during sintering WC-Co nanopowders in a quasi-steady and high-speed heating is carried out. It is shown that the basic regularities of structure evolution during sintering are rather general in nature and are similar both to conventional vacuum sintering and to high-energy compaction methods. It was established that at high-speed heating conditions a significant contribution to the acceleration of the nanopowder materials sintering at low temperatures makes not only by a small grain size but also the process of grain-boundary diffusion. It is shown that the samples of hard alloys sintered from tungsten carbides nanopowders produced by plasma-chemical synthesis have significantly higher hardness and fracture toughness than that produced using conventional synthesis techniques and compacting. Using the technology of plasma-chemical synthesis and spark plasma sintering the nanostructured WC and WC – Co samples with significantly better mechanical properties (hardness, fracture toughness) than that of conventional fine materials were obtained.

Key words: plasmochemistry synthesis, nanopowders, tungsten carbide, hard alloys, spark plasma sintering.

Blagoveshchenskiy Yuri — Baikov institute of metallurgy and material science RAS (119991 Russia, Moscow, Leninskiy pr., 49), PhD, senior researcher, expert in plasmachemistry and powder metallurgy. E-mail: yuriblag@imet.ac.ru,

Isaeva Natalia — Baikov institute of metallurgy and material science RAS, junior researcher, expert in powder metallurgy. E-mail: felix2001@mail.ru.

Blagoveshchenskaia Nina — Baikov institute of metallurgy and material science RAS, researchetr, expert in physical-chemical analysis of inorganic materials. E-mail: yuriblag@imet.ac.ru.

Melnik Yuri — Baikov institute of metallurgy and material science RAS, PhD, senior researcher, expert in the field of reducing process less-common metals. E-mail: yuriblag@imet.ac.ru.

Chuvil'deev Vladimir — Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Physical and technical research Institute (Branch of Lobachevsky State University) (603950 Russia, Nizhni Novgorod, pr. Gagarina, 23/3), Dr.Sci., prof., deputy director, expert in diffusion processes in solids. E-mail: chuvildeev@nifti.unn.ru.

Nokhrin Aleksey — Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Physical and technical research Institute (Branch of Lobachevsky State University), PhD, Head of laboratory. E-mail: nokhrin@nifti.unn.ru.

Sakharov Nikita — Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Physical and technical research institute (Branch of Lobachevsky State University), Junior researcher. E-mail: nvsaharov@nifti.unn.ru.

Boldin Maksim — Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Physical and technical research institute (Branch of Lobachevsky State University), Junior researcher. E-mail: boldin@nifti.unn.ru.

Smirnova Elena — Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Physical and technical research institute (Branch of Lobachevsky State University), PhD, senior researcher. E-mail: smirnova@nifti.unn.ru.

Shotin Sergey — Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Physical and technical research institute (Branch of Lobachevsky State University), researcher, expert in mechanical testing. E-mail: shotin@nifti.unn.ru.

Voldman Grigoriy — Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology (119571 Russia, Moscow, pr. Vernadskogo 86), professor, expert in the field of materials science, rare metals technology. E-mail: gvoldman@bk.ru.

Levinskiy Yuri — Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, professor, expert in the field of materials science, rare metals technology. E-mail: levinsky@hotmail.ru.