

УДК 669.0.539.2/6.621.7

## ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ КЕРАМИКИ WC–ZrO<sub>2</sub>

© 2023 г. Е. А. Ланцев<sup>1</sup>, \*, А. В. Нохрин<sup>1</sup>, М. С. Болдин<sup>1</sup>, К. Е. Сметанина<sup>1</sup>,  
Ю. В. Благовещенский<sup>2</sup>, Н. В. Исаева<sup>2</sup>, А. А. Мурашов<sup>1</sup>, В. Н. Чувильдеев<sup>1</sup>,  
А. В. Терентьев<sup>2</sup>, Н. Ю. Табачкова<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,  
Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

<sup>4</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,  
ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: elancev@nifti.unn.ru

Поступила в редакцию 05.10.2022 г.

После доработки 17.11.2022 г.

Принята к публикации 18.11.2022 г.

Методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) образцы получены образцы керамики WC–(1, 3, 5)% ZrO<sub>2</sub>. Порошковые смеси WC–ZrO<sub>2</sub> получали путем ультразвуковой гомогенизации и перемешивания нанопорошков WC и субмикронных порошков *t*-ZrO<sub>2</sub>. Показано, что интенсивность спекания образцов WC–ZrO<sub>2</sub> лимитируется процессом зернограничной диффузии. Увеличение содержания ZrO<sub>2</sub> приводит к незначительному повышению оптимальной температуры ЭИПС, увеличению количества частиц W<sub>2</sub>C, а также сопровождается снижением твердости.

**Ключевые слова:** карбид вольфрама, оксид циркония, нанопорошки, спекание, плотность

**DOI:** 10.31857/S0002337X23050111, **EDN:** QEJQCM

### ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе карбида вольфрама является перспективным материалом для общего и специального машиностроения, особый интерес представляет ее применение в качестве режущего инструмента [1]. Карбид вольфрама имеет высокую твердость (до 34 ГПа), что позволяет его применять для обработки высокопрочных конструкционных материалов. Недостатком карбида вольфрама является невысокая трещиностойкость (не более 6 МПа м<sup>1/2</sup> при твердости 26–28 ГПа [2]), что затрудняет применение керамики для изготовления инструмента, работающего в условиях биений или существенных динамических нагрузок.

Особенностью оксида циркония с тетрагональной кристаллической решеткой (*t*-ZrO<sub>2</sub>) является эффект трансформационного упрочнения, заключающийся в формировании сжимающих внутренних напряжений при деформационно-стимулированной перестройке тетрагональной кристаллической решетки в моноклинную [3]. Формирование сжимающих внутренних напря-

жений обеспечивает повышенную трещиностойкость оксида циркония (более 10 МПа м<sup>1/2</sup>) и керамики с добавками частиц *t*-ZrO<sub>2</sub> [3, 4]. Введение частиц *t*-ZrO<sub>2</sub> в карбид вольфрама позволит обеспечить его повышенную трещиностойкость при сохранении высокой твердости (не менее 26 ГПа), превышающей твердость режущей керамики на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для изготовления керамики WC–ZrO<sub>2</sub> наиболее часто используют микронные или субмикронные порошки WC, в которые добавляют нанопорошок *t*-ZrO<sub>2</sub>, и на этом пути достигнуты определенные успехи [4, 5]. Применение нанопорошков карбида вольфрама позволит, по нашему мнению, обеспечить дополнительное повышение механических свойств керамики.

Целью работы является разработка и исследование керамики WC–ZrO<sub>2</sub> на основе наночастиц карбида вольфрама. Для получения керамики использована технология электроимпульсного спекания (ЭИПС), представляющая собой новый способ высокоскоростного горячего прессования [6]. Эффективность технологии ЭИПС для полу-

чения карбида вольфрама с высокой плотностью, ультрамелкозернистой (УМЗ) микроструктурой и рекордной твердостью продемонстрирована в работах [2, 7, 8].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выступали нанопорошки  $\alpha$ -WC со средним размером частиц  $R_0 = 95$  нм и субмикронные порошки  $t$ -ZrO<sub>2</sub>-3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (изготовитель Nanoe, Франция), с  $R_0 = 200$  нм. Нанопорошки  $\alpha$ -WC получены плазмохимическим методом [9].

Средний размер частиц ( $R_{БЭТ}$ ) рассчитывался из данных по площади удельной поверхности ( $S_{уд}$ ), измеренной методом БЭТ:  $R_{БЭТ} = 6/(\rho_{теор} S_{уд})$ , где  $\rho_{теор}$  – теоретическая плотность карбида вольфрама. Величина  $S_{уд}$  порошков измерялась с помощью анализатора TriStar 3000 (Micrometrics).

В нанопорошок WC добавлялось 1, 3, 5 мас. %  $t$ -ZrO<sub>2</sub>, что соответствовало 2.7, 7.9 и 12.7 об. % ZrO<sub>2</sub>. Перед перемешиванием порошки WC и ZrO<sub>2</sub> проходили стадию ультразвуковой обработки (УЗО) в изопропиловом спирте для уменьшения степени их агломерированности. В спирт добавлялось необходимое количество (1, 3, 5%) ZrO<sub>2</sub>, после чего суспензия подвергалась УЗО в течение 5 мин. Далее в суспензию добавляли необходимое количество порошка WC и дополнительный объем спирта, после чего осуществляли УЗО в течение 10 мин. Полученная суспензия перемешивалась в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6 со скоростью 150 об./мин в течение 16 ч с перерывом 1 мин/ч для предотвращения избыточного нагрева и изменением направления вращения. Для уменьшения намола размольный стакан и мельничные шары диаметром 1.6 мм массой 100 г были изготовлены из твердого сплава. Сушка порошков WC-ZrO<sub>2</sub> проводилась в вакуумном шкафу при  $t = 50^\circ\text{C}$ .

Образцы диаметром 12 и высотой 5 мм спекали при помощи установки Dr. Sinter model SPS-625 в режиме непрерывного нагрева со скоростью  $v_h = 50^\circ\text{C}/\text{мин}$  до температуры спекания  $t_s$  с последующим охлаждением в свободном режиме (вместе с установкой). Выдержка при  $t_s$  отсутствовала. Спекание проводилось в графитовых пресс-формах при приложении одноосного напряжения 70 МПа. Температура определялась пирометром CHINO IR-АН, сфокусированным на поверхности пресс-формы. Точность определения температуры составляла  $\pm 20^\circ\text{C}$ . С использованием дилатометра, входящего в состав установки Dr. Sinter model SPS-625, фиксировалась величина эффективной усадки порошков  $L_{eff}$ . Истинная величина усадки ( $L$ ) определялась путем вычитания теплового расширения пресс-формы из экспери-

ментально измеренной величины  $L_{eff}(t, \tau)$  [10]. Образцы керамики подвергались механической шлифовке и полировке для устранения науглероженного слоя толщиной  $\sim 300$ – $350$  мкм.

Исследования микроструктуры проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490 и просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100F. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводился при помощи дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (излучение CuK $\alpha$ , шаг сканирования 0.04 $^\circ$ , время экспозиции в точке 2 с). Качественный фазовый анализ проводился в программе Diffrac.EVA. Параметры фаз взяты из банка неорганических соединений ICSD и банка порошковой дифракции PDF-2. Количественный анализ проводился методом Ритвелда. Точность определения содержания частиц  $\alpha$ -WC и W<sub>2</sub>C составляла  $\pm 0.5$  мас. %.

Твердость образцов керамики измеряли с помощью микротвердомера Qness A60+. Величина нагрузки составляла 100 Н, время нагружения – 15 с. Минимальный коэффициент трещиностойкости ( $K_{Ic}$ ) рассчитывался по модели Палмквиста по длине наибольшей радиальной трещины.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены микрофотографии порошков WC (а, б),  $t$ -ZrO<sub>2</sub> (в) и WC-ZrO<sub>2</sub> (г). Средний размер порошков WC составляет  $\sim 100$  нм и близок к размеру частиц, определенному методом БЭТ (95 нм). Порошки WC однородные, на их поверхности присутствует тонкий слой аморфного оксида вольфрама (рис. 1б), наличие которого является, вероятно, причиной повышенной агломерированности (рис. 1а). Порошковые композиты WC-ZrO<sub>2</sub> однородные: белые области на рис. 1г являются частицами WC, серые –  $t$ -ZrO<sub>2</sub>.

После УЗО полученные суспензии имеют однородный цвет, что косвенно свидетельствует об однородности распределения частиц ZrO<sub>2</sub> и WC. После перемешивания в планетарной мельнице наблюдается эффект расслоения порошков WC-ZrO<sub>2</sub>, который характеризуется быстрым, после остановки перемешивания, разделением более тяжелых частиц WC от частиц ZrO<sub>2</sub>. Частицы ZrO<sub>2</sub> всплывали, агломерируясь на поверхности суспензии, в то время как WC оседали на дне размольного стакана. Изменение вязкости суспензий за счет варьирования объема спирта в составе не позволяет полностью избежать эффекта расслоения.

Из рис. 2 видно, что в порошках WC-1% ZrO<sub>2</sub> и WC-3% ZrO<sub>2</sub> методом РФА обнаружена только фаза  $\alpha$ -WC, в порошках WC-5% ZrO<sub>2</sub> присутствует 97.8%  $\alpha$ -WC и 2.2%  $t$ -ZrO<sub>2</sub>. Пониженное количество  $t$ -ZrO<sub>2</sub> по сравнению с расчетным (5%)

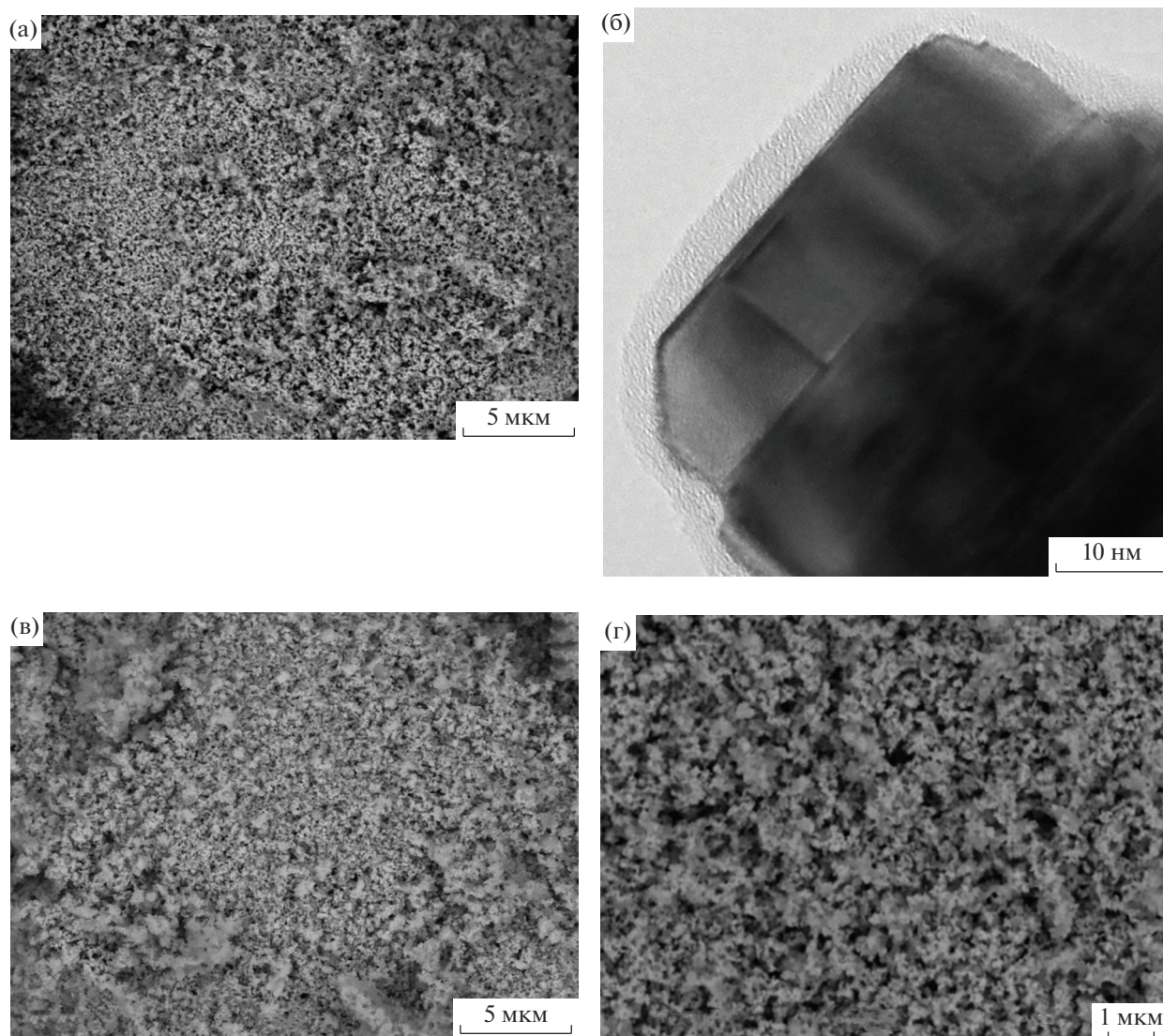


Рис. 1. Микроструктура порошков WC (а, б),  $t$ -ZrO<sub>2</sub> (в), WC–3% ZrO<sub>2</sub> (г).

обусловлено, по нашему мнению, эффектом расслоения, который не позволил зафиксировать в порошках WC–ZrO<sub>2</sub> реальное содержание  $t$ -ZrO<sub>2</sub>.

На рис. 3 представлены зависимости усадки  $L(t)$  и скорости усадки  $S(t)$  порошков WC–ZrO<sub>2</sub>. Характеристики керамики представлены в табл. 1. Стоит отметить, что добавка ZrO<sub>2</sub> не оказывает существенного влияния на кинетику ЭИПС порошков WC. Оптимальная температура спекания порошков WC–ZrO<sub>2</sub> составила 1450°C, в то время как интенсивная усадка нанопорошка WC завершилась при 1400°C. Из рис. 3 видно, что зависимости  $L(t)$  имеют трехстадийный характер: незначительное уплотнение при  $t = 600–1000^\circ\text{C}$  (стадия I), интенсивная усадка в области 1000–1350°C (стадия II). В интервале температур от 1400°C до  $t_s$

(стадия III) интенсивность усадки порошков вновь уменьшается.

Относительная плотность керамики WC–ZrO<sub>2</sub> достаточно высока (98.98–99.99%) и практически не зависит от содержания ZrO<sub>2</sub>.

Керамика WC–ZrO<sub>2</sub> характеризуется равномерным распределением субмикронных частиц ZrO<sub>2</sub> темного цвета (рис. 4а–4в). Объемная доля темных участков незначительно увеличивается с увеличением содержания ZrO<sub>2</sub> в составе композитов WC–ZrO<sub>2</sub>. В керамике WC–5% ZrO<sub>2</sub> частицы ZrO<sub>2</sub> агломерируются и образуют участки, обогащенные  $t$ -ZrO<sub>2</sub> (рис. 4г). Стоит отметить, что средний размер зерен WC не зависит от количества частиц ZrO<sub>2</sub> и составляет ~100 нм для всех образцов (рис. 4а–4в).

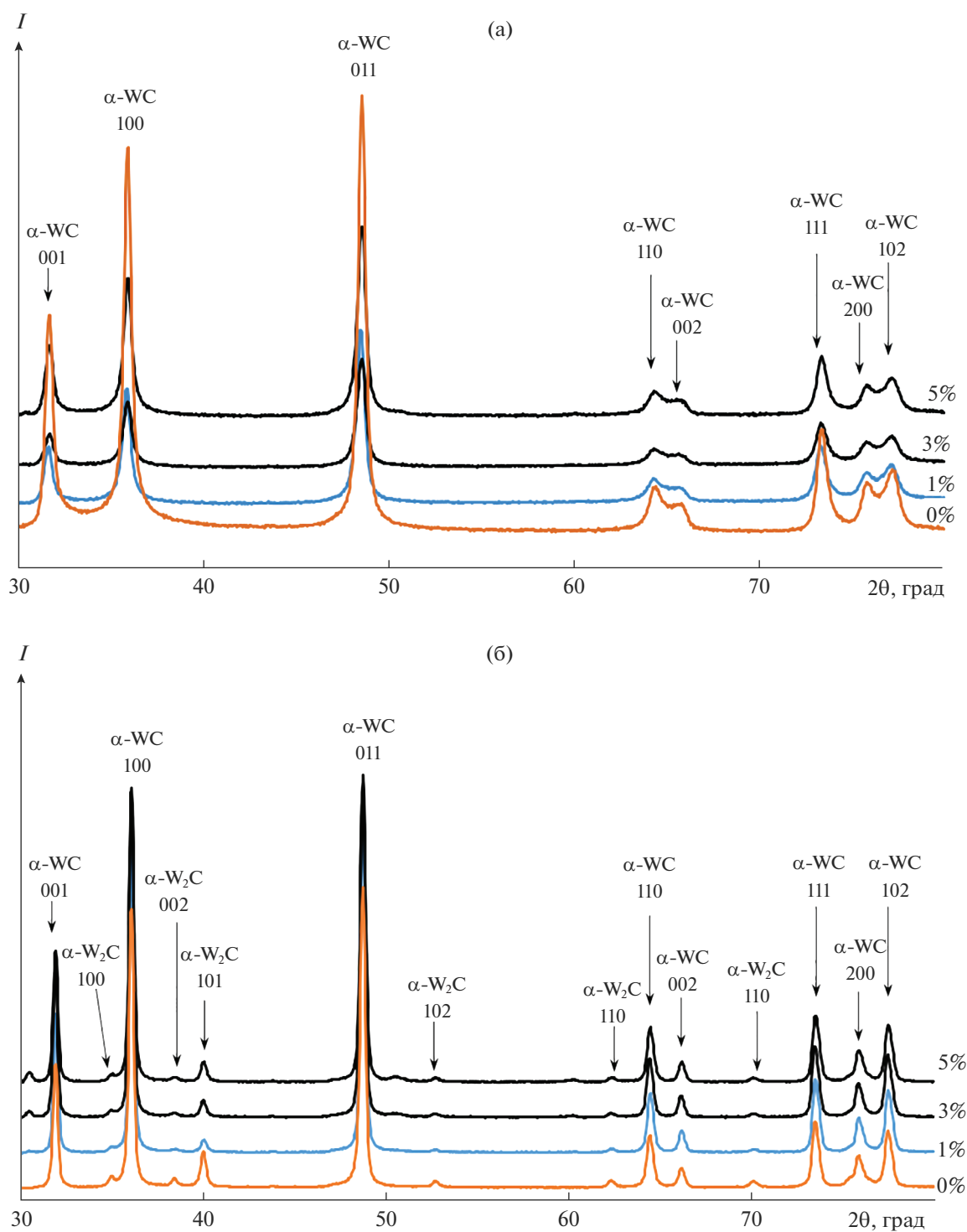


Рис. 2. Результаты РФА порошков (а) и керамики (б)  $WC-ZrO_2$ .

Анализ результатов РФА показывает, что во всех образцах  $WC-ZrO_2$  обнаружены фазы  $\alpha$ -WC,  $W_2C$  и  $t$ - $ZrO_2$  (рис. 5, табл. 1). С увеличением содержания  $ZrO_2$  от 1 до 5% наблюдается увеличение количества  $W_2C$  от 2.8 до 4.5%. В чистом карбиде вольфрама количество фазы  $W_2C$  составило

8.2%. Повышенное содержание  $W_2C$  в керамических образцах обусловлено большой концентрацией кислорода в плазмохимических нанопорошках (табл. 1). Как показано в [11, 12], адсорбированный на поверхности наночастиц WC кислород при нагреве вступает в реакцию с угле-

родом в кристаллической решетке. Это приводит к образованию газообразного  $\text{CO}_x$ , уменьшению концентрации углерода в поверхностном слое наночастиц карбида вольфрама и, как следствие, к образованию фазы  $\text{W}_2\text{C}$  [1, 11].

Анализ механических свойств показал, что карбид вольфрама имеет твердость  $H_V = 26.5$  ГПа и минимальный коэффициент трещиностойкости  $K_{Ic} = 4.8$  МПа  $\text{м}^{1/2}$ . Повышение содержания  $t\text{-ZrO}_2$  от 1 до 5% приводит к снижению твердости образцов от 28.5 до 25.6 ГПа (табл. 1). Коэффициент трещиностойкости при этом не изменяется (4.4–4.9 МПа  $\text{м}^{1/2}$ ). Отметим, что керамика  $\text{WC-ZrO}_2$  имеет более низкие значения твердости и трещиностойкости, чем представленные в [7] результаты для чистого карбида вольфрама, полученного методом ЭИПС. Пониженные значения твердости и трещиностойкости образцов  $\text{WC-ZrO}_2$  связаны, вероятно, с повышенной объемной долей частиц  $\text{W}_2\text{C}$ .

Введение частиц  $t\text{-ZrO}_2$  не привело к повышению трещиностойкости карбида вольфрама. Отсутствие положительного влияния частиц  $t\text{-ZrO}_2$  на  $K_{Ic}$  карбида вольфрама может быть связано с неравномерностью распределения частиц  $\text{ZrO}_2$  по объему образца. Вторым фактором, способствующим снижению  $K_{Ic}$  керамики  $\text{WC-ZrO}_2$ , может быть различие в коэффициентах теплового расширения (КТР) карбида вольфрама ( $3.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) и  $t\text{-ZrO}_2$  ( $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Более высокие значения КТР оксида циркония приводят к тому, что при спекании частицы  $t\text{-ZrO}_2$  будут уменьшаться быстрее, чем частицы  $\text{WC}$ . При охлаждении керамики после ЭИПС разница в КТР  $\text{WC}$  и  $t\text{-ZrO}_2$  может приводить к возникновению растягивающих полей внутренних напряжений, что облегчит зарождение и распространение микротрещин в керамике.

Определим механизмы диффузии, контролирующие процесс уплотнения нанопорошков  $\text{WC-ZrO}_2$  на каждой из стадий ЭИПС.

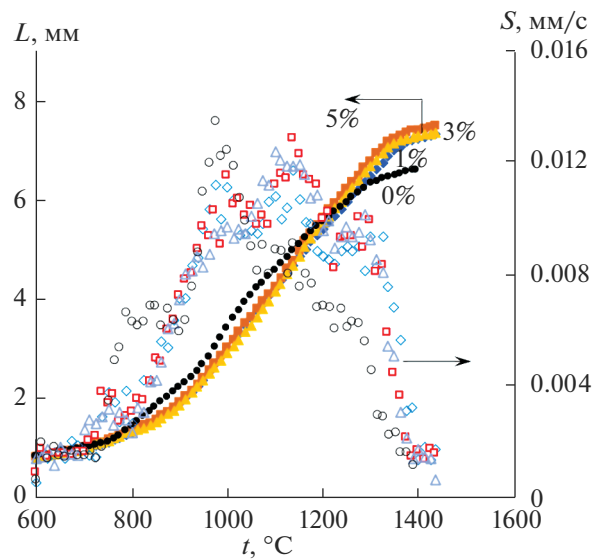


Рис. 3. Зависимости усадки  $L(t)$  и скорости усадки  $S(t)$  для порошков  $\text{WC-ZrO}_2$ .

В соответствии с моделью Янга–Катлера [13], угол наклона температурной зависимости относительной усадки ( $\epsilon$ ) в координатах  $\ln(Td\epsilon/dT) - T_m/T$  соответствует эффективной энергии активации процесса неизотермического спекания  $mQ_{sII}$ , где  $m$  – численный коэффициент, зависящий от механизма диффузии ( $m = 1/3$  для случая зернограничной диффузии,  $m = 1/2$  для случая объемной диффузии,  $m = 1$  для ползучести [13]),  $T_m = 3143 \text{ K}$  – температура плавления карбида вольфрама.

Анализ представленных на рис. 5а графиков  $\ln(Td\epsilon/dT) - T_m/T$  показывает, что значение эффективной энергии активации спекания  $mQ_{sII}$  составляет  $\sim 2.8\text{--}3.1 kT_m$ . Для ЭИПС нанопорошков карбида вольфрама  $m = 1/3$  [8]. Из табл. 1 и рис. 5а видно, что при увеличении содержания  $\text{ZrO}_2$  энергия активации ЭИПС незначительно уменьшается от 9.3 до 8.4  $kT_m$  (от 236 до 213 кДж/моль).

Таблица 1. Характеристики спеченных образцов керамики  $\text{WC-ZrO}_2$

$\text{ZrO}_2$ , мас. %	$t_s$ , °C	$\rho/\rho_{\text{теор}}$ , %	$d$ , мкм	$\text{W}_2\text{C}$ , мас. %	$H_V$ , ГПа	$K_{Ic}$ , МПа $\text{м}^{1/2}$	Энергия активации ЭИПС, $kT_m^*$ (кДж/моль)	
							$Q_{sII}$	$Q_{sIII}$
0	1400	99.35	0.2	8.2	27.5	4.8	9.0 (228)	8.0 (203)
1	1450	98.98	0.2–0.3	2.8	28.5	4.7	9.3 (236)	8.5 (216)
3		99.99		3.4	26.7	4.9	8.4 (213)	8.8 (223)
5		99.57		4.5	25.6	4.4	8.4 (213)	8.3 (211)

\*Точность определения энергии активации ЭИПС составляет  $\pm 0.3kT_m$ .

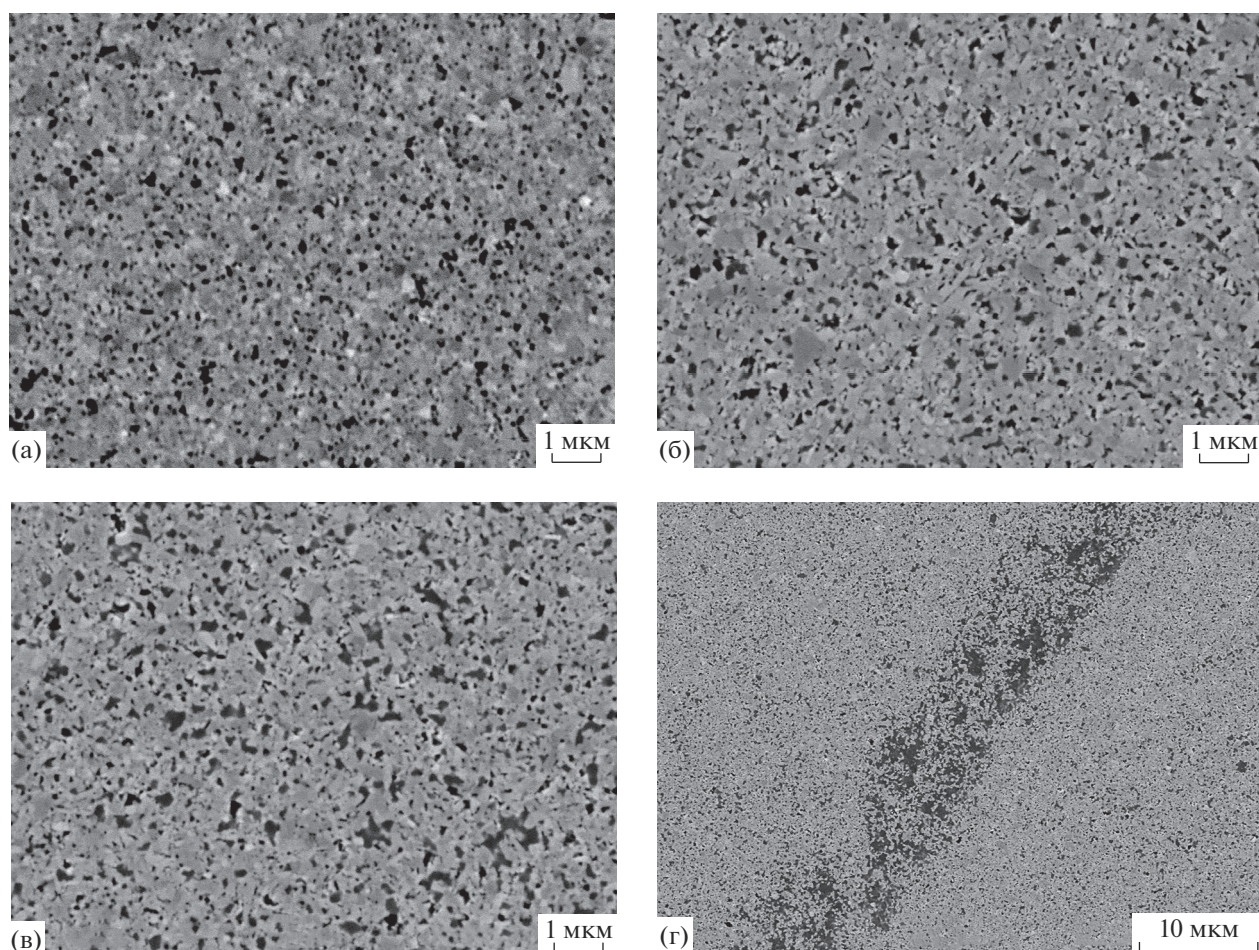


Рис. 4. Микроструктура образцов керамики с добавкой 0 (а), 3 (б) и 5%  $ZrO_2$  (в, г).

Указанные значения  $Q_{sIII}$  близки к энергии активации зернограничной диффузии углерода  $^{14}C$  в карбиде вольфрама –  $\sim 9.1 kT_m$  (240 кДж/моль [14]). Это позволяет сделать вывод, что доминирующим механизмом, определяющим интенсивность уплотнения нанопорошков  $WC-ZrO_2$  на второй стадии ЭИПС, является зернограничная диффузия.

Из рис. 5а видно, что в области высоких температур нагрева после небольшой “переходной стадии”, на которой интенсивность изменения величины  $\ln(Td\varepsilon/\partial T)$  очень мала, угол наклона зависимости  $\ln(Td\varepsilon/\partial T) - T_m/T$  становится отрицательным. Это означает, что для оценки энергии активации ЭИПС на стадии III необходимо использовать другие подходы.

В соответствии с моделью диффузионного растворения пор вблизи границ зерен УМЗ-материалов [10] энергия активации спекания  $Q_{sIII}$  может быть определена по углу наклона температурной зависимости уплотнения  $\rho(T)/\rho_{теор}$  в координатах  $\ln(\ln(\alpha\rho/\rho_{теор}/(\rho/\rho_{теор} - 1))) - T_m/T$ , где  $\alpha =$

$= 0.33$  – коэффициент уплотнения прессовки (рис. 5б). Из рис. 5б видно, что зависимость  $\ln(\ln(\alpha\rho/\rho_{теор}/(\rho/\rho_{теор} - 1))) - T_m/T$  на стадии III может быть с хорошей точностью интерполирована одной прямой линией. Как видно из табл. 1, энергия активации ЭИПС керамики  $WC-ZrO_2$  составляет 8.3–8.8  $kT_m$  (211–223 кДж/моль). Эти значения  $Q_{sIII}$  близки к известным данным о зернограничной диффузии  $^{14}C$  в  $WC$  [14], и, следовательно, можно предположить, что на заключительной стадии ЭИПС порошков  $WC-ZrO_2$  также контролируется механизмом зернограничной диффузии. Влияние частиц  $ZrO_2$  проявляется в замедлении процесса спекания порошков карбида вольфрама: из рис. 5б видно, что введение в состав  $WC$  частиц  $t-ZrO_2$  приводит к смещению зависимостей  $\ln(\ln(\alpha\rho/\rho_{теор}/(\rho/\rho_{теор} - 1))) - T_m/T$  в сторону больших температур нагрева, однако угол наклона этой зависимости не изменяется с увеличением содержания частиц  $t-ZrO_2$ .

Таким образом, происходящий при ЭИПС фазовый переход или полиморфное превращение,

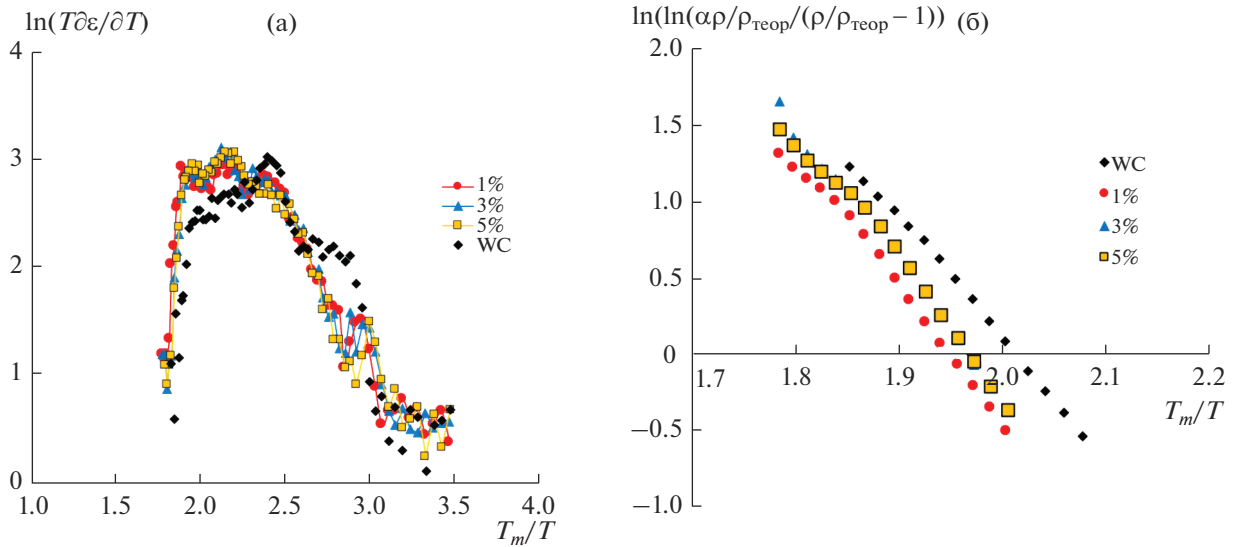


Рис. 5. Температурные зависимости усадки в координатах  $\ln(Td\epsilon/\partial T) - T_m/T$  (а) и  $\ln(\ln(\alpha\rho/\rho_{\text{теор}}/(\rho/\rho_{\text{теор}} - 1))) - T_m/T$  (б); расчет энергии активации ЭИПС для стадий II (а) и III (б).

сопровождающиеся увеличением объема, должны приводить к появлению на зависимости  $L(t)$  стадии постоянной усадки ( $L = \text{const}$ ), температурный интервал которой соответствует температуре превращения (см. [15]). Как видно из рис. 3, зависимости  $L(t)$  для УМЗ-керамики WC-(1, 3, 5)% ZrO<sub>2</sub> имеют классический трехстадийный характер. Полученный результат, по нашему мнению, также косвенно свидетельствует о том, что содержание *t*-ZrO<sub>2</sub> в спеченных образцах меньше расчетного, а интенсивность трансформации тетрагональной в моноклинную фазу ZrO<sub>2</sub> достаточно мала. Это обстоятельство также может быть одной из причин слабого влияния частиц *t*-ZrO<sub>2</sub> на трещиностойкость керамики WC-ZrO<sub>2</sub>, спеченной из плазмохимических нанопорошков карбида вольфрама.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ЭИПС изготовлены образцы керамики WC-ZrO<sub>2</sub> с УМЗ-микроструктурой (средний размер зерна ~ 0.1–0.15 мкм) и высокой относительной плотностью (98.98–99.99%). Добавление субмикронных частиц *t*-ZrO<sub>2</sub> приводит к увеличению содержания частиц W<sub>2</sub>C в керамике WC-ZrO<sub>2</sub> и не позволяет повысить коэффициент трещиностойкости.

С использованием модели Янга–Катлера и модели диффузионного рассасывания пор по границам зерен УМЗ-материалов показано, что доминирующим механизмом диффузии, определяющим интенсивность уплотнения порошков WC-ZrO<sub>2</sub> при ЭИПС, является зернограницная диффузия. Показано, что увеличение содержания

*t*-ZrO<sub>2</sub> приводит к незначительному уменьшению энергии активации ЭИПС на стадии интенсивного уплотнения (стадия II), но не оказывает влияния на кинетику усадки порошков WC-ZrO<sub>2</sub> на финальной стадии нагрева (стадия III).

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-33-90214. Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии выполнено на оборудовании ЦКП “Материаловедение и металлургия” НИТУ “МИСИС” (проект Минобрнауки России № 075-15-2021-696).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курлов А.С., Гусев А.И. Физика и химия карбидов вольфрама. М.: Физматлит, 2013. 272 с.
2. Sun J., Zhao J., Huang Z., Yan K., Shen X., Xing J., Gao Y., Jian Y., Yang H., Li B. A Review on Binderless Tungsten Carbide: Development and Application // Nano-Micro Lett. 2020. V. 12. № 1. P. 13. <https://doi.org/10.1007/s40820-019-0346-1>
3. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. М.: Наука, 1993. 192 с.
4. Basu B., Lee J.-H., Kim D.-Y. Development of WC-ZrO<sub>2</sub> Nanocomposites by Spark Plasma Sintering // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. № 2. P. 317–319. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00317.x>
5. Venkateswaran T., Sarkar D., Basu B. WC-ZrO<sub>2</sub> Composites: Processing and Unlubricated Tribological Properties // Wear. 2006. V. 260. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.11.005>
6. Tokita M. Progress of Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, Ceramics Applications and Industri-

- alization // *Ceramics*. 2021. V. 4. № 2. P. 160–198. <https://doi.org/10.3390/ceramics4020014>
7. Чувильдеев В.Н., Благовещенский Ю.В., Сахаров Н.В., Болдин М.С., Нохрин А.В., Исаева Н.В., Шотин С.В., Лопатин Ю.Г., Смирнова Е.С. Получение и исследование ультрамелкозернистого карбида вольфрама с высокой твердостью и трещиностойкостью // *ДАН*. 2015. Т. 463. № 3. С. 281–285.
  8. Ланцев Е.А., Малехонова Н.В., Цветков Ю.В., Благовещенский Ю.В., Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Болдин М.С., Андреев П.В., Сметанина К.Е., Исаева Н.В. Исследование особенностей высокоскоростного спекания плазмохимических нанопорошков карбида вольфрама с повышенным содержанием кислорода // *ФХОМ*. 2020. № 6. С. 23–39.
  9. Исаева Н.В., Благовещенский Ю.В., Благовещенская Н.В., Мельник Ю.И., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Астахов А.Г. Получение нанопорошков карбидов и твердосплавных смесей с применением низкотемпературной плазмы // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2013. № 3. С. 7–14.
  10. Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Дятлова Я.Г., Румянцев В.И., Орданьян С.С. Сравнительное исследование горячего прессования и высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  // *Журн. неорганической химии*. 2015. Т. 60. № 8. С. 1088–1094.
  11. Курлов А.С., Гусев А.И. Вакуумный отжиг нанокристаллических порошков WC // *Неорганические материалы*. 2012. Т. 48. № 7. С. 781–791.
  12. Красовский П.В., Благовещенский Ю.В., Григорович К.В. Определение содержания кислорода в нанопорошках системы WC–Co // *Неорганические материалы*. 2008. Т. 44. № 9. С. 1074–1079.
  13. Nanda A.K., Watabe M., Kurokawa K. The Sintering Kinetics of Ultrafine Tungsten Carbide Powders // *Ceram. Int.* 2011. V. 37. № 7. P. 2643–2654. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.04.011>
  14. Buhsmer C.P., Crayton P.H. Carbon Self-Diffusion in Tungsten Carbide // *J. Mater. Sci.* 1971. V. 6. № 7. P. 981–988. <https://doi.org/10.1007/BF00549949>
  15. Болдин М.С., Попов А.А., Мурашов А.А., Сахаров Н.В., Шотин С.В., Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н., Сметанина К.Е., Табачкова Н.Ю. Высокоскоростное электроимпульсное плазменное спекание мелкозернистых керамик  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC}$ . Исследование микроструктуры и механических свойств // *ЖТФ*. 2022. Т. 92. № 10. С. 1571–1581.