

PACS numbers: 61.66.Dk, 62.20.Qr, 81.05.Bx, 81.05.Ni, 81.30.Bx, 81.40.Gh, 81.40.Pq

Роль диаграмм фазовых равновесий в создании эвтектических сплавов для машиностроения

Г. П. Дмитриева

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03142 Киев, Украина*

Статья содержит примеры того, что построение диаграмм фазовых равновесий и исследование строения и свойств эвтектических сплавов на основе металлов Cr, Mo, W, Fe, Ni, Co с карбидами тугоплавких металлов IV–V(A) групп TiC, ZrC, HfC, VC, NbC является основой разработки сплавов для машиностроения.

Ключевые слова: диаграмма фазовых равновесий, эвтектика, металл, карбид, сплав.

Стаття показує, що дослідження фазових рівноваг, будови та властивостей сплавів на основі металів Cr, Mo, W, Fe, Ni, Co з карбідами металів IV–V(A) груп TiC, ZrC, HfC, VC, NbC мають бути основою створення нових сплавів для машинобудування.

Ключові слова: діаграма фазових рівноваг, евтектика, метал, карбід, сплав.

The article contains examples of how the study of phase-equilibria diagrams, structure and properties of metals (Cr, Mo, W, Fe, Ni, Co) with carbides of refractory metals of IV–V(A) groups (TiC, ZrC, HfC, VC, NbC) is the basis of design and fabrication of alloys for mechanical engineering.

Key words: phase-equilibrium diagram, eutectic, metal, carbide, alloy.

Corresponding author: Galyna Petrivna Dmitrieva
E-mail: galina1225@gmail.com

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: G. P. Dmitrieva, Role of Diagrams of Phase Equilibria in Fabrication of Eutectic Alloys for Mechanical Engineering, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 38, No. 10: 1407–1422 (2016) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.38.10.1407.

(Получено 27 июля 2016 г.)

Диаграмма фазовых равновесий является основой грамотного подхода к разработке сплавов с заданными свойствами. Для современного машиностроения требуются сплавы, обладающие высокими характеристиками жаропрочности, жаростойкости, износостойкости, способные работать при температурах свыше 1000°C . Одной из возможностей получения таких материалов является использование в качестве их основы эвтектических сплавов переходных металлов с фазами внедрения, например с карбидами тугоплавких металлов $\text{IV(A)}\text{--V(A)}$ подгруппы периодической системы элементов, имеющих высокие значения свободной энергии образования, температуры плавления, твёрдости, модуля упругости и инертных по отношению к металлу-основе сплава. Структура таких эвтектических сплавов обеспечивает им свойства естественного композита, в котором металлическая основа армирована дисперсными кристаллами карбида с толщиной, как правило, не превышающей 1 мкм при большом отношении протяжённости к толщине упрочняющих кристаллов. Металлическая основа сплава равномерно распределяет воспринимаемую нагрузку на карбидные кристаллы и придаёт ему пластичность, а карбидные кристаллы создают сопротивление перемещению дислокаций в объёме эвтектического зерна, обеспечивая композиционное упрочнение. Такие литые эвтектические сплавы отличаются стабильностью структуры и фазового состава вплоть до температур близких к температуре плавления, имеют высокие свойства жаропрочности и износостойкости, не требуя деформационной и термической обработки. Создание эвтектических сплавов в отделе фазовых равновесий ИМФ НАН Украины началось с изучения диаграмм состояния переходных металлов с тугоплавкими фазами внедрения — карбидами, боридами, нитридами и окислами тугоплавких металлов [1]. На основании экспериментального исследования строения эвтектических сплавов 26 систем переходных металлов с фазами внедрения были установлены закономерности структурообразования, а для сплавов с квазибинарным эвтектическим равновесием между металлом-основой и карбидом-упрочнителем были определены зависимости состава и температуры плавления эвтектики от разности температур плавления компонентов системы [2–3].

Главным звеном исследований, предшествующих разработке состава эвтектического сплава, является трёхкомпонентная система, включающая металл-основу, углерод и металл, образующий тугоплавкий карбид. Те системы, в которых термодинамическое равновесие между металлом-основой и карбидом, образующимся в системе тугоплавкий металл–углерод, обеспечивает квазибинарное двухфазное равновесие с диаграммой плавкости эвтектического ти-

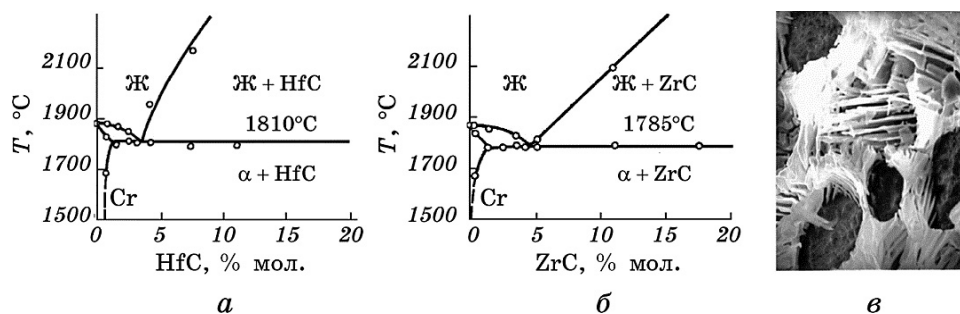


Рис. 1. Диаграммы фазовых равновесий Cr–HfC (а), Cr–ZrC (б) и структура эвтектического сплава Cr–ZrC (в), $\times 3000$.

Fig. 1. Phase-equilibria diagrams for Cr–HfC (a), Cr–ZrC (б) and eutectic structure of Cr–ZrC alloy (в), $\times 3000$.

па, являются предметом исследования, предшествующим разработке сплава с требуемыми свойствами.

Исследования фазовых равновесий и строения двухфазных сплавов хрома с карбидами HfC, ZrC, NbC, TaC [4, 5] (рис. 1) использовались как основа разработки эвтектического сплава с повышенными характеристиками прочности и пластичности в интервале температур 800–1100°C для пресс-форм для литья жаропрочных сплавов под давлением [6].

Эвтектические композиты на основе молибдена, нашедшие применение в качестве пресс-инструмента для горячего прессования оптической керамики [7, 8], разработаны на основе изучения строения и свойств эвтектического сплава Mo–ZrC, содержащего 27% об. ZrC при температуре 2250°C (рис. 2, а), и эвтектики в системе Mo–HfC с температурой плавления 2310°C, содержащей 20,9% об. HfC (рис. 2, б). Сплав на основе вольфрама с карбидным упрочнением для применения в изделиях космической и авиационной техники [9] разработан на основе изучения структуры и свойств эвтектических сплавов вольфрама с карбидами титана, циркония и гафния [10]. На рисунке 2 представлена также структура сплавов вольфрама (вольфрамовая структурная составляющая эвтектики вытравлена), содержащих: 28,6% об. TiC при температуре плавления 2700°C (рис. 2, в), 50,4% об. ZrC при температуре плавления 2790°C (рис. 2, г), 93% об. HfC при 2890°C (рис. 2, д).

При разработке износостойких материалов для авиационного и сельскохозяйственного машиностроения использованы экспериментальные данные о диаграммах фазовых равновесий для сплавов систем Fe–VC, Fe–VC–NbC, Fe–Ni–Nb–C [11–14] (рис. 3).

Исследования фазовых равновесий и свойств [15–20] сплавов никеля с карбидами тугоплавких металлов имели две цели: во-

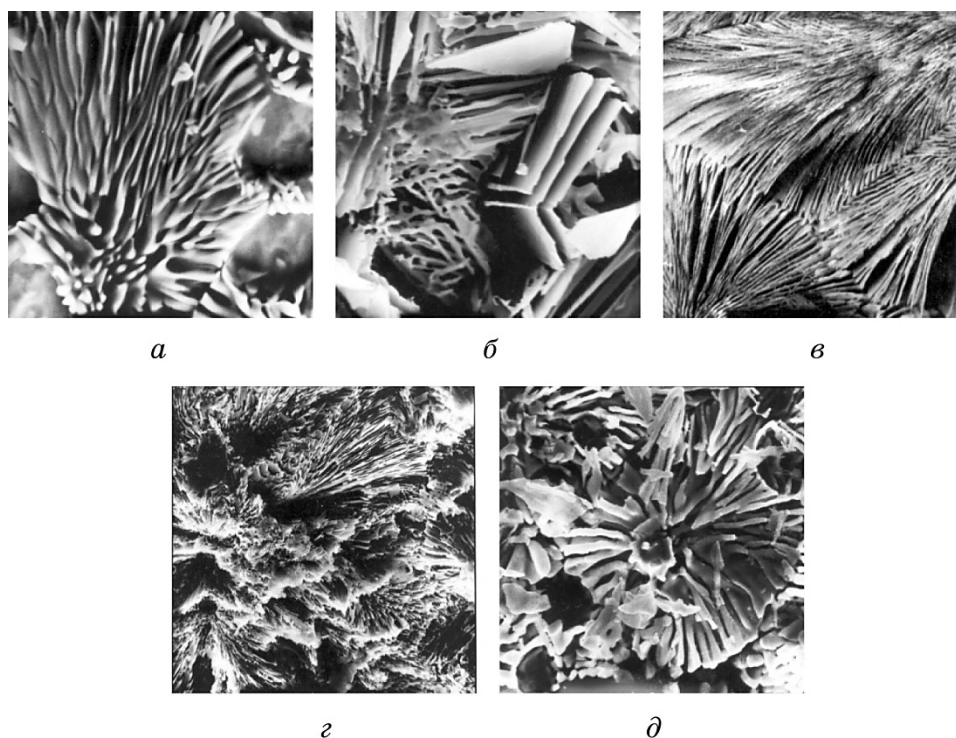


Рис. 2. Эвтектические карбиды циркония (*а*), гафния (*б*) и титана (*в*) в молибдене; карбиды циркония (*г*) и гафния (*д*) в вольфраме, $\times 3000$.

Fig. 2. The eutectic carbides' crystals in molybdenum: ZrC (*a*), HfC (*б*), TiC (*в*); and in tungsten: ZrC (*г*), HfC (*д*), $\times 3000$.

первых, разработать износостойкий при высоких температурах сплав на основе никеля для авиационного машиностроения, превосходящий по свойствам серийный сплав ВЖЛ-2 с рабочей температурой 950°C , и, во-вторых, найти эвтектику, пригодную для получения никель-карбидного эвтектического сплава методом направленной кристаллизации.

Эвтектические сплавы металлов с тугоплавкими карбидами имеют ряд особенностей, обеспечивающих им высокую износостойкость: сочетание мягкой металлической основы, служащей твёрдой смазкой, и кристаллов карбидов, обладающих высокой твёрдостью и служащих опорой при трении; равномерное распределение этих твёрдых кристаллов в металле-основе; армирующий эффект тонких кристаллов карбидной фазы, придающий повышенную твёрдость, прочность, жаропрочность.

Таким образом, износостойкость эвтектических сплавов металлов с тугоплавкими карбидами зависит от объёмной доли карбид-

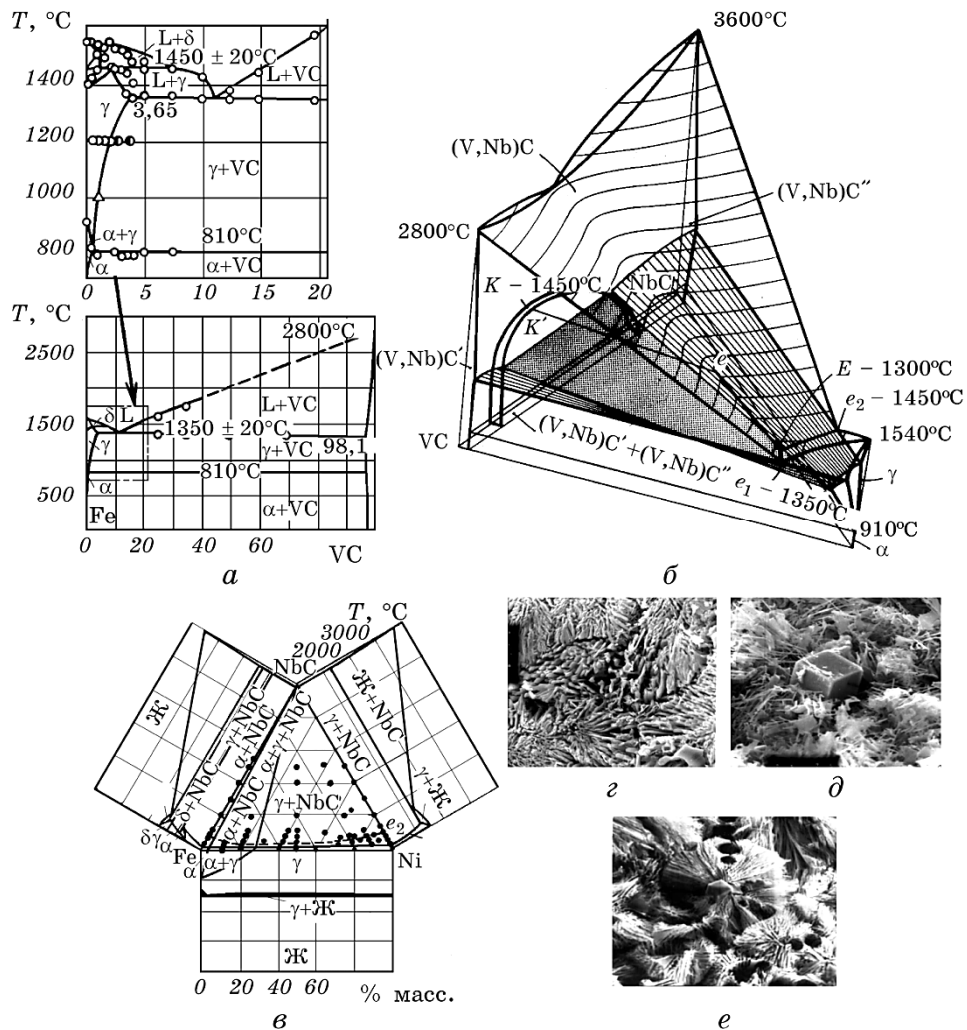


Рис. 3. Диаграммы фазовых равновесий сплавов Fe-VC (а), Fe-NbC (б), Fe-Ni-NbC (в) и микроструктура эвтектических сплавов: Fe-VC (г), Fe-NbC (д), $\times 3000$, Fe-Ni-NbC (е), $\times 800$.

Fig. 3. Phase-equilibria diagrams for Fe-VC (a), Fe-NbC (б), Fe-Ni-NbC (в) alloys and microstructure of eutectic alloys in systems: Fe-VC (г), Fe-NbC (д), $\times 3000$, Fe-Ni-NbC (е), $\times 800$.

ной фазы в эвтектике. Изучение фазовых равновесий в квазитройных системах металла-основы с двумя карбидами открывает возможность получения многофазных эвтектик, суммарная доля фаз внедрения в которых может быть весьма значительна.

Было установлено, что твёрдость сплавов может быть увеличена в

случае, когда карбидная составляющая эвтектики представлена двумя карбидами. Сравнение линий эвтектической кристаллизации на диаграммах плавкости таких систем (рис. 4) определило перспективность тройной эвтектики системы Ni–VC–NbC для разработки сплава с заданными свойствами: температура четырёхфазного эвтектического равновесия $\mathcal{J} \leftrightarrow \text{Ni} + \text{VC} + \text{NbC}$ в этой системе равна 1300°C, а суммарная объёмная доля карбидов в эвтектике оставляет порядка 10,8% об. На основе этого базового сплава разработан и запатентован сплав, износостойкость которого в условиях рабочего режима эксплуатации рабочих лопаток газотурбинных двигателей (ГТД) почти в три раза превышает износостойкость серийного сплава ВЖЛ-2 при температуре 1000°C [21].

Высокие механические свойства направленно закристаллизованных эвтектических никелевых сплавов со структурой γ/γ' -MeC, где MeC — монокарбид металлов IV и V групп, обусловлены комбинированным механизмом упрочнения — дисперсным и композиционным. Композиционное упрочнение в таких сплавах осуществляется карбидными кристаллами, образующимися в результате эвтектической реакции кристаллизации и ориентирующимися вдоль теплового потока. Вклад этого упрочнения в свойства сплава наиболее эффективен при температурах свыше 1000°C [22]. Задача состо-

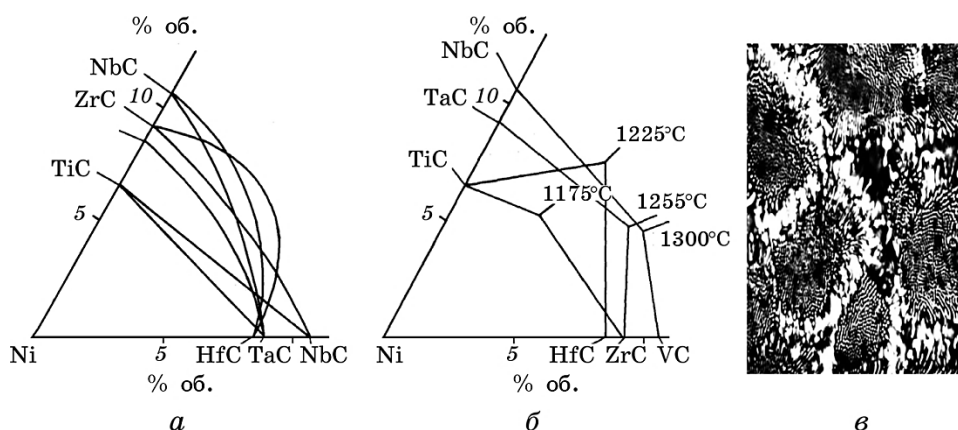


Рис. 4. Проекция поверхности ликвидуса диаграмм плавкости никеля с двумя карбидами: для сплавов с трёхфазным эвтектическим равновесием (а), для сплавов с четырёхфазным эвтектическим равновесием (б); микроструктура разработанного износостойкого сплава на основе эвтектики в системе Ni–VC, $\times 500$ (в).

Fig. 4. The solidus surface projection of fusion diagrams for nickel with two carbides: for the alloys with three-phase eutectic equilibrium (a), for alloys with four-phase eutectic equilibrium (b); microstructure of wear-resistant alloy based on eutectic Ni–VC system, $\times 500$ (c).

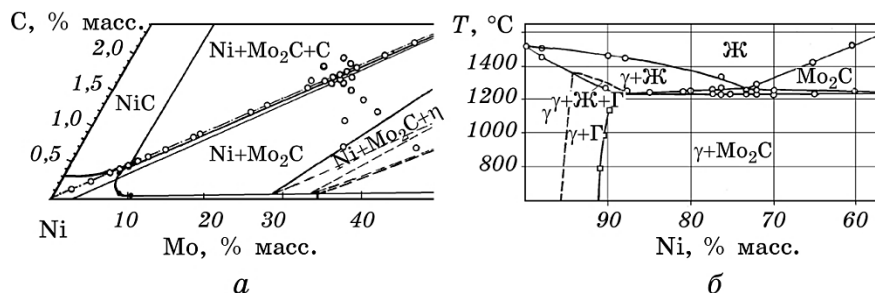


Рис. 5. Диаграмма фазовых равновесий системы Ni–Mo–C: проекция поверхности солидуса на концентрационный треугольник (а), политермическое сечение по разрезу Ni–Mo₂C (б).

Fig. 5. The phase diagram of Ni–Mo–C system: solidus projection on concentration triangle (а), polythermic section along the direction of Ni–Mo₂C cut (б).

яла в том, чтобы найти квазибинарную эвтектику с максимальной объёмной долей эвтектических волокон карбида, свойства которой мало бы изменялась при дальнейшем легировании. Требуемый состав эвтектического никелевого сплава, содержащий 27% мас. Mo₂C, был установлен в квазибинарном разрезе Ni–Mo₂C системы Ni–Mo–C [23] (рис. 5).

При направленной кристаллизации эвтектического сплава системы Ni–Mo₂C получена ориентированная структура (рис. 6), в которой карбидные кристаллы занимают 16% об. Высокие значения предела прочности и пластичности этой эвтектики предопределили разработку на её основе новых жаропрочных материалов [24].

Техническое задание, предложенное нам ГП «ЗМКБ» Прогресс», включало разработку высокотемпературного износостойкого сплава для машиностроения, в том числе для изготовления из него деталей узлов трения рабочих лопаток ГТД. Требовался литой сплав с температурой плавления не ниже 1300°C, из которого методом точного литья по выплавляемым моделям изготавливаются пластины и припаиваются припоями ВПр 36 и ВПр 24 при температурах от 1240 до 1270°C на контактные поверхности бандажных полок турбинных лопаток ГТД, работающих длительное время при температурах до 1100°C.

В качестве основы сплава с требуемыми свойствами был выбран кобальт, поскольку по комплексу физико-механических и служебных свойств, в том числе высокотемпературной прочности, сопротивлению высокотемпературной коррозии на воздухе, свариваемости и износостойкости при повышенных температурах, кобальтовые сплавы являются более перспективными, чем никелевые [25]. Кобальт образует с карбидами тугоплавких металлов квазибинар-

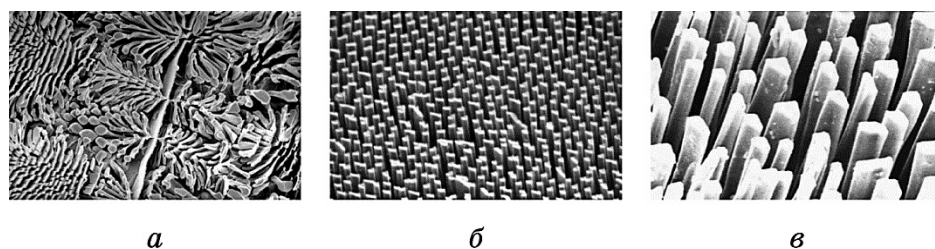


Рис. 6. Направленно закристаллизованный сплав системы Ni–Mo₂C: дендрит карбида в начальной стадии кристаллизации, $\times 500$ (а), кристаллы карбида в направленно закристаллизованной эвтектике, $\times 500$ (б), форма карбида, $\times 3000$ (в).

Fig. 6. Structure of controlled Ni–Mo₂C eutectic: dendrite of carbide at the beginning stage of crystallization, $\times 500$ (a), crystals of carbide in controlled eutectic, $\times 500$ (b), form of carbide, $\times 3000$ (c).

ТАБЛИЦА 1. Состав и температура плавления эвтектического сплава в квазибинарных системах Co–MeC.

TABLE 1. The composition and melting point of eutectic alloy in the quasi-binary systems Co–MeC.

Система Co–MeC	Состав эвтектики (содержание MeC)			Температура, °C
	% мол.	% масс.	% об.	
Co–TiC	9,5	9,6	16,1	1390
Co–ZrC	7,0	11,7	15,4	1380
Co–HfC	6,0	17,1	12,5	1435
Co–VC	12,0	12,7	19,0	1310
Co–NbC	7,6	14,0	15,0	1410
Co–TaC	6,5	17,3	11,4	1445

ные системы с диаграммой плавкости эвтектического типа (табл. 1).

Сплавы эвтектического состава всех приведённых систем по содержанию карбидной фазы в эвтектике и температуре плавления пригодны для разработки на их основе сплава с заданными свойствами. Изучение кристаллизации сплавов в системах кобальта с двумя карбидами — Co–Me'C–Me''C (где Me'C и Me''C — карбиды тугоплавких металлов) представлялось возможностью для получения эвтектического сплава с увеличенной объёмной долей карбидной составляющей в эвтектике.

Сплавы кобальта с двумя карбидами следует рассматривать как сплавы четверной системы Co–Me'–Me''–C (где Me — Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta), расположенные по первичному разрезу Co–Me'C–Me''C.

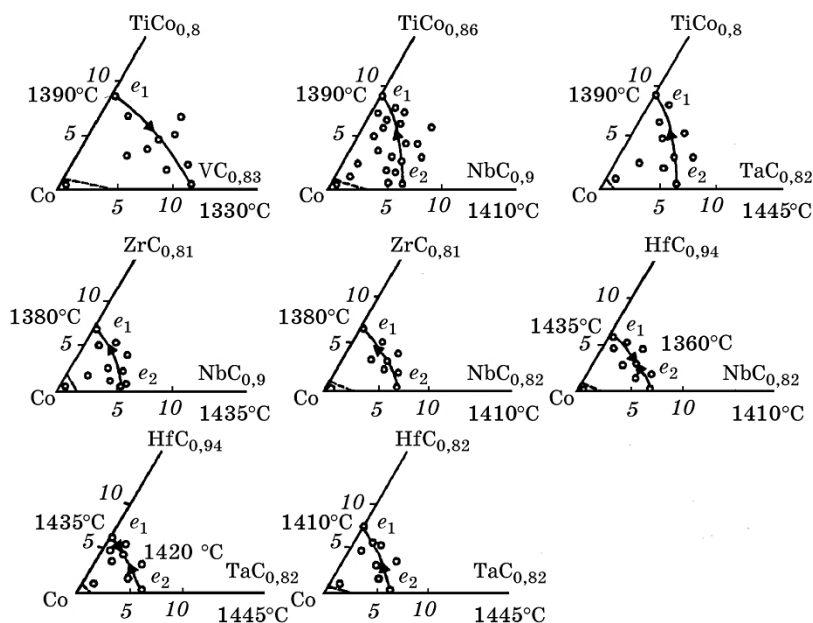


Рис. 7. Состав сплавов и проекции линий моновариантной эвтектики (e_1, e_2) на концентрационный треугольник первичных разрезов систем Co–Me'C–Me''C.

Fig. 7. The composition of the alloys and the projection of lines of monovariant eutectic (e_1, e_2) on the concentration triangle of primary cuts for systems Co–Me'C–Me''C.

Такой разрез может считаться квазитройным, если образующие его двойные системы являются квазибинарными, что в принципе возможно, поскольку все монокарбиды тугоплавких металлов IV и V групп при определённых составах плавятся конгруэнтно.

Изучение фазовых равновесий в сплавах кобальта с двумя карбидами [26–28] позволило установить, что пространственные диаграммы разрезов относятся к двум видам. На рисунке 7 представлены диаграммы плавкости сплавов систем, содержащих одно трёхфазное моновариантное эвтектическое равновесие $Ж \leftrightarrow Co + (Me'CMe'')C$, температура которого изменяется, возрастая от более легкоплавкой к менее легкоплавкой граничной эвтектики по линии e_1, e_2 [29]. Фазовыми составляющими двухфазных сплавов являются в этом случае твёрдый раствор на основе кобальта и одна карбидная фаза, представляющая собой твёрдый раствор двух карбидов.

Диаграммы второго вида отражают плавление сплавов с образованием тройной эвтектики, содержащей кобальт и две карбидные фазы [30] (рис. 8, а). Было установлено, что температура плавления тройной эвтектики в условиях невариантной эвтектической кри-

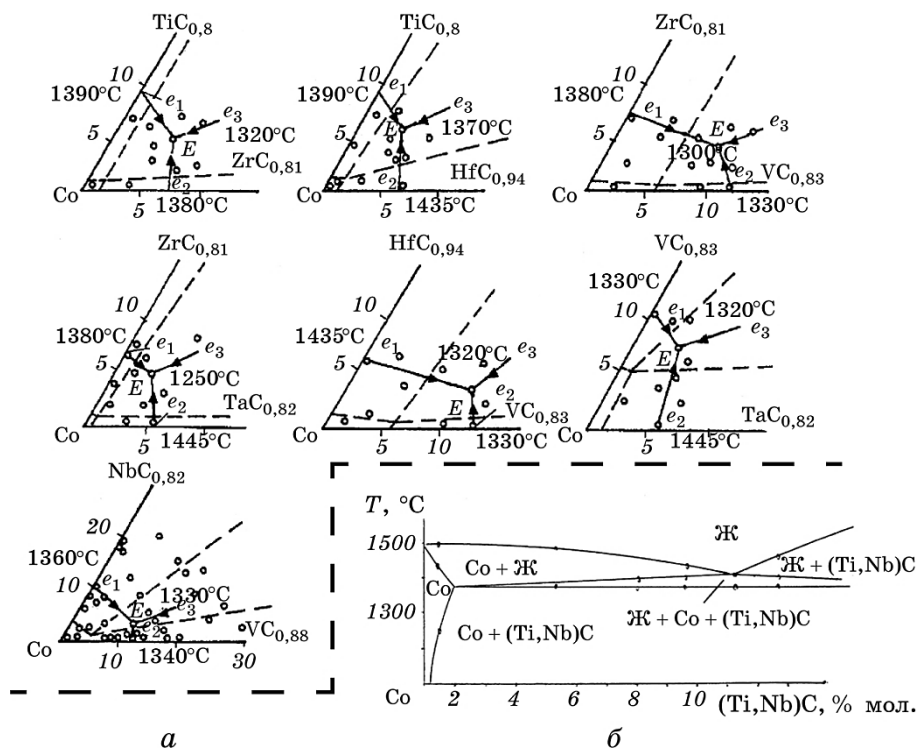


Рис. 8. Состав сплавов и проекции линий тройной эвтектики на концентрационный треугольник первичных разрезов систем Co–Me'C–Me''C (а), политермическое сечение пространственной диаграммы Co–NbC–TiC при отношении NbC:TiC = 1 (б).

Fig. 8. The composition of the alloys and the projection of lines of the ternary eutectic on concentration triangle of primary cuts for Co–Me'C–Me''C (а), polythermic section of Co–NbC–TiC diagram for the ratio NbC:TiC = 1 (б).

сталлизации $\text{Ж} \leftrightarrow \text{Co} + \text{Me}'\text{C} + \text{Me}''\text{C}$, существенно ниже температуры плавления эвтектик в граничных системах Co–MeC и сплавы состава тройной эвтектики, если перспективны по количеству карбидной фазы, то неперспективны по температуре плавления.

Предпочтение для разработки нового сплава было отдано эвтектическим сплавам с моновариантным эвтектическим равновесием в системе кобальта с карбидами титана и ниобия, фазовая диаграмма для которых по сечению Co–TiC_{0,86}–NbC_{0,8} при соотношении NbC:TiC = 1 представлена рис. 8, б и характерна наличием эвтектики при температуре 1390–1419°C и содержании (10 ± 1)% мол. (12–13% масс.) карбида (Nb, Ti)C.

Разработка сплава с заданными свойствами на основе этой эвтектики потребовала экспериментальной обработки комплекса леги-

рующих элементов для твёрдорастворного упрочнения кобальта, в который вошли (% масс.): 20–25% Cr, 1–3% Mo, 2–4% W, 1–2% Al. Температура плавления сплава эвтектического состава при этом снизилась до значений $(1320 \pm 10)^\circ\text{C}$. Пригодность эвтектического сплава системы Co–(NbTi)C для получения на его основе высоко-температурного износостойкого материала определяли испытаниями на газодинамическом стенде, предназначенном для опробования конструктивно-технологических способов повышения износостойкости деталей в условиях динамического контактного нагружения при повышенных температурах в агрессивной среде сгорания авиационного топлива [31]. Результаты испытаний показали, что износостойкость разработанного сплава в четыре раза превышает износостойкость сплава на основе никеля в одинаковых условиях работы, но, кроме того, имеет стабильный фазовый состав и более высокую температуру плавления. Свойства материала не изменяются при термообработке. Сплав защищён патентом [32], сертифицирован, определён техническими условиями промышленного производства [33]. Внедрение разработанного сплава под маркой ХТН-37 в авиационное машиностроение в качестве наплавочного материала для защиты от износа наиболее повреждаемых элементов рабочих лопаток турбины — контактирующих поверхностей (торцов) верхних бандажных полок проведено совместно с предприятием ГП «ЗМКБ «Прогресс» им. А. Г. Ивченко».

При промышленном производстве сплава ХТН-37 возникли технологические трудности, связанные с присутствием в его составе титана, взаимодействующего в расплавленном состоянии с материалом плавильных тиглей, в результате чего в слитках появлялись литейные дефекты. Одним из путей решения проблемы создания сплава, не содержащего титан, явилось использование в качестве его основы эвтектики в системе Co–NbC, условия кристаллизации которой установлены при построении диаграммы плавкости системы C–Co–Nb в концентрационных пределах до 40% Nb и до 3% C [34] (рис. 9).

Диаграмма плавкости характерна наличием трёх изотермических плоскостей трёхфазных равновесий, соответствующих четырёхфазным невариантным реакциям кристаллизации с участием жидкой фазы: $L \leftrightarrow \langle\text{Co}\rangle + \text{NbC} + \text{C}$ (1310°C), $L \leftrightarrow \text{NbC} + \langle\text{Co}\rangle + \text{C36}$ (1230°C), $L + \text{NbC} + \text{C15} \leftrightarrow \text{C36}$ (1430°C). Поверхность солидуса двухфазной области сплавов кобальта с карбидом ниобия имеет температурный максимум при $(1420 \pm 10)^\circ\text{C}$ (точка e_0). Состав эвтектического плава в точке e_0 соответствует $\cong 12\%$ масс. NbC. Толщина карбидных кристаллов в структуре сплава составляет 0,7–1 мкм (рис. 10).

Промышленные испытания показали, что новый сплав втрое превосходит сплав ХТН-37 по износостойкости при 1000°C , не име-

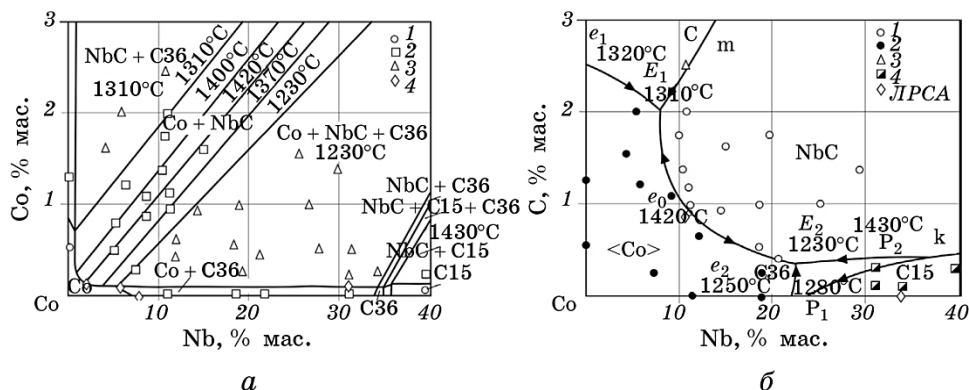


Рис. 9. Проекция поверхностей солидуса (а) и ликвидуса (б) для кобальтовых сплавов системы С–Со–Nb.

Fig. 9. Solidus (a) and liquidus (b) surface projections for cobalt alloys of C–Co–Nb system.

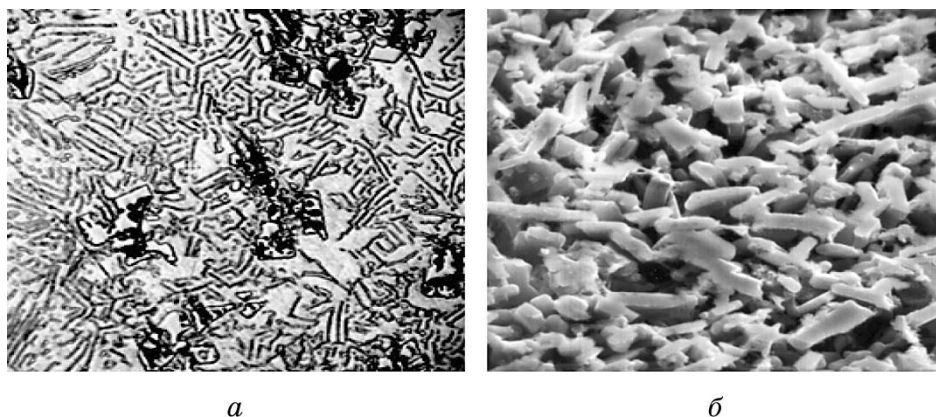


Рис. 10. Микроструктура кобальтовых сплавов системы С–Со–Nb: базовый эвтектический сплав квазибинарного разреза Со–NbС, $\times 500$ (а), карбидные кристаллы в структуре разработанного износостойкого сплава ХТН-61, $\times 1500$ (б).

Fig. 10. Microstructure of cobalt-based alloys of C–Co–Nb system: eutectic alloy of quasi-binary section Co–NbC, $\times 500$ (a), carbide crystals in the structure of wear-resistant alloy KhTN-61, $\times 1500$ (b).

ет литейных дефектов и свойства его стабильны при температурах до 1100°C [35].

Сплав под маркой ХТН-61 является серийным сплавом для защиты от износа торцов верхних бандажных полок рабочих лопаток ГТД при температурах до 1100°C , в том числе в производстве круп-

ногабаритного двигателя Д-18Т для самолётов АН-124 и АН-225 на предприятии ОАО «Мотор-Січ».

Новое техническое задание ужесточало требования к жаростойкости сплава ХТН-61 при температуре 1100°C, оставляя прежние требования к износостойкости, температуре плавления, технологичности, литейным характеристикам. Основными компонентами сплава, ответственными за жаростойкость твёрдого раствора на основе кобальта, являются алюминий и хром, образующие на поверхности деталей в процессе окисления при высоких температурах защитный слой оксидов хрома Cr_2O_3 и алюминия Al_2O_3 . Увеличение содержания алюминия необходимо было компенсировать увеличением содержания компонента, повышающего жаропрочность твёрдого раствора на основе кобальта. Таким компонентом был выбран вольфрам. Грамотное изменение пределов легирования без нарушения фазовой стабильности сплава требовало определения величины совместной растворимости алюминия и вольфрама в кобальте и её изменения с температурой, т.е. построения диаграммы фазовых равновесий сплавов системы Co–Al–W [36–38] (рис. 11).

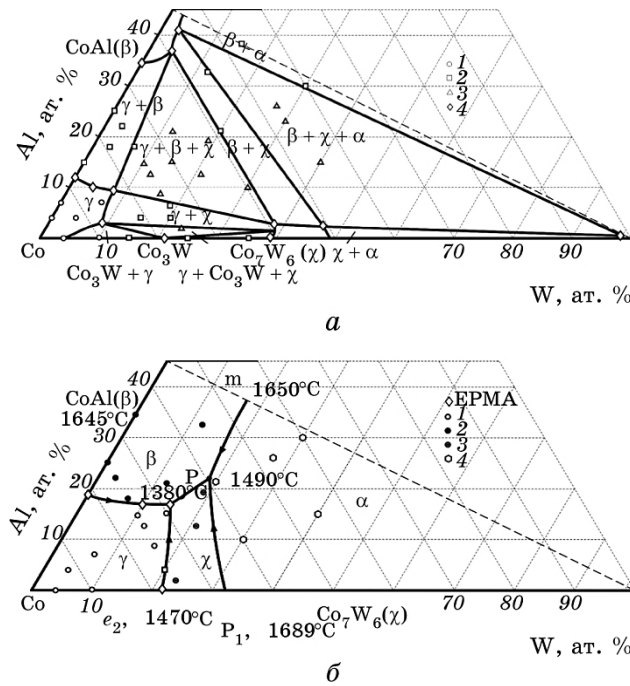


Рис. 11. Диаграмма плавкости системы Co–Al–W: проекции поверхностей солидуса (а) и ликвидуса (б) на концентрационный треугольник.

Fig. 11. Fusion diagram of Co–Al–W system: solidus (a) and liquidus (b) projections on concentration triangle.

С учётом диаграммных данных для системы Co–Al–W был оптимизирован комплекс легирующих компонентов сплава ХТН-61 и создан сплав, износостойкость которого при температурах до 1100°C осталась на уровне сплава ХТН-61, а жаростойкость при 1100°C значительно увеличилась [39]. Новый сплав под маркой ХТН-62 является лучшим по свойствам сплавом для защиты от износа контактирующих поверхностей рабочих лопаток ГТД в Украине [40].

Необходимой предпосылкой грамотного подхода к разработке сплавов с требуемыми свойствами является исследование фазовых равновесий и построение диаграмм состояния соответствующих компонентов. Диаграмма фазовых равновесий предлагает сведения о фазовом составе искомого сплава, об изменении фазового состава с изменением температуры, о температуре плавления, структуре и свойствах сплавов. Каждому научному работнику, инженеру, технолог, разрабатывающему сплавы, диаграмма фазовых равновесий поможет найти состав, отвечающий поставленной задаче.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. K. Shurin and G. P. Dmitrieva, *Metallofizika*, **53**: 91 (1974) (in Russian).
2. A. K. Shurin, O. M. Barabash, G. P. Dmitrieva, V. E. Panarin, and T. N. Legkaya, *Metally*, No. 6: 183 (1974) (in Russian).
3. A. K. Shurin and G. P. Dmitrieva, *Diagrammy Sostoyaniya Karbid- i Nitridsoderzhashchikh Sistem* [State Diagrams of Carbide- and Nitride-Containing Systems] (Kiev: Izd. IPM: 1974) (in Russian).
4. A. K. Shurin and G. P. Dmitrieva, *Metallofizika*, **51**: 105 (1974) (in Russian).
5. G. P. Dmitrieva, A. N. Rakitskiy, and A. K. Shurin, *Konstruksionnye Splavy Khroma* [Chrome Structural Alloys] (Kiev: Naukova Dumka: 1986) (in Russian).
6. R. A. Alfintseva, V. N. Gridnev, G. P. Dmitrieva, A. N. Rakitskiy, V. I. Trefilov, and A. K. Shurin, *Splav na Osnove Khroma* [An Alloy Based on Chromium]: Authors' Certificate 749116 SSSR (Publ. March 21, 1980) (in Russian).
7. S. F. Burlakov, G. P. Dmitrieva, V. A. Lizunov, V. N. Minakov, L. N. Postnov, V. I. Trefilov, A. P. Tribulkin, and A. K. Shurin, *Splav na Osnove Molibdena* [An Alloy Based on Molybdenum]: Authors' Certificate No. 518976 SSSR (Publ. February 27, 1976) (in Russian).
8. S. F. Burlakov, G. P. Dmitrieva, V. A. Lizunov, V. N. Minakov, L. N. Postnov, A. P. Tribulkin, V. I. Trefilov, and A. K. Shurin, *Splav na Osnove Molibdena* [An Alloy Based on Molybdenum]: Authors' Certificate No. 535876 SSSR (Publ. July 22, 1976) (in Russian).
9. V. A. Balashov, G. P. Dmitrieva, G. G. Kurdyumova, Yu. V. Mil'man, V. M. Postnov, V. I. Trefilov, I. M. Shumilova, and A. K. Shurin, *Splav na Osnove Vol'frama* [An Alloy Based on Tungsten]: Authors' Certificate No. 666901 SSSR (Publ. February 15, 1979) (in Russian).
10. G. P. Dmitrieva, A. N. Drachinsky, and A. K. Shurin, *Metallofizika*, **5**, No. 3:

- 72 (1983) (in Russian).
11. G. P. Dmitrieva and A. K. Shurin, *Poroshkovaya Metallurgiya*, No. 10: 48 (1980) (in Russian).
 12. G. P. Dmitrieva, A. K. Shurin, V. V. Polotnyuk, and S. V. Zolkina, *Metallofizika*, 3, No. 6: 58 (1981) (in Russian).
 13. A. K. Shurin and G. P. Dmitrieva, *MiTOM*, No. 8: 27 (1974) (in Russian).
 14. G. P. Dmitrieva, A. K. Shurin, and A. D. Vasil'ev, *MiTOM*, No. 4: 64 (1978) (in Russian).
 15. A. K. Shurin, G. P. Dmitrieva, N. A. Razumova, and E. L. Khandros, *Metally*, No. 1: 206 (1986) (in Russian).
 16. G. P. Dmitrieva, N. A. Razumova, and A. K. Shurin, *Poroshkovaya Metallurgiya*, No. 9: 66 (1984) (in Russian).
 17. A. K. Shurin, G. P. Dmitrieva, N. A. Razumova, and E. L. Khandros, *Poroshkovaya Metallurgiya*, No. 8: 76 (1987) (in Russian).
 18. A. K. Shurin, G. P. Dmitrieva, and N. A. Razumova, *Metally*, No. 6: 67 (1988) (in Russian).
 19. G. P. Dmitrieva and T. S. Cherepova, *Metaloznavstvo ta Obrobka Metaliv*, No. 3: 34 (2014) (in Ukrainian).
 20. G. P. Dmitrieva and T. S. Cherepova, *Metaloznavstvo ta Obrobka Metaliv*, No. 1: 44 (2016) (in Ukrainian).
 21. G. P. Dmitrieva and T. S. Cherepova, *Lyvarnyy Splav na Osnovi Nikelyu* [Casting Alloy Based on Nickel]: Ukrainian Patent No. 102213 (Publ. June 10, 2013) (in Ukrainian).
 22. K. I. Portnoy, B. N. Babich, and I. L. Svetlov, *Kompozitsionnye Materialy na Nikelevoy Osnove* [Composite Materials Based on Nickel] (Moscow: Metallurgiya: 1979) (in Russian).
 23. A. K. Shurin, G. P. Dmitrieva, I. L. Svetlov, and E. A. Kuleshova, *Metallofizika*, 8, No. 2: 83 (1986) (in Russian).
 24. A. K. Shurin, O. M. Barabash, T. N. Legkaya, and G. P. Dmitrieva, *Novye Zharoprochnye i Zharostoykie Metallicheskie Materialy* [New Heat-Resistant and Thermal-Resistant Metallic Materials] (Moscow: IMET: 1988) (in Russian).
 25. *Supersplavy II. Zharoprochnye Metally dlya Aerokosmicheskikh i Promyshlennykh Ustanovok* [Superalloys II. Heat-Resistant Metals for the Aerospace and Industrial Plants] (Ed. Ch. T. Sins) (Moscow: Metallurgiya: 1995) (in Russian).
 26. G. P. Dmitrieva, Z. V. Krasnokutskaya, N. N. Belyavina, and A. K. Shurin, *Poroshkovaya Metallurgiya*, No. 3: 80 (1989) (in Russian).
 27. G. P. Dmitrieva, T. S. Cherepova, and A. K. Shurin, *Poroshkovaya Metallurgiya*, No. 4: 78 (1992) (in Russian).
 28. G. P. Dmitrieva, T. S. Cherepova, and A. K. Shurin, *Diagrammy Sostoyaniya v Materialovedenii* [State Diagrams in Materials Science] (Kiev: IPM: 1991) (in Russian).
 29. G. P. Dmitrieva, T. S. Cherepova, and A. K. Shurin, *Poroshkovaya Metallurgiya*, Nos. 11–12: 44 (1996) (in Russian).
 30. G. P. Dmitrieva, T. S. Cherepova, and A. K. Shurin, *Poroshkovaya Metallurgiya*, Nos. 3–4: 86 (1997) (in Russian).
 31. G. P. Dmitrieva and T. S. Cherepova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 35, No. 10: 1383 (2013) (in Russian).
 32. A. K. Shurin, G. P. Dmitrieva, T. S. Cherepova, N. V. Andreichenko, and

- L. I. Ivshenko, *Splav na Osnove Kobal'ta* [An Alloy Based on Cobalt]: Ukrainian Patent No. 8240 (Publ. March 29, 1996) (in Ukrainian).
33. G. P. Dmitrieva, A. K. Shurin, and T. S. Cherepova, *Tekhnicheskie Usloviya* [Specifications], TUU 88.061.007 (1998) (in Russian).
34. V. E. Panarin, M. V. Kindrachuk, P. I. Loboda, V. A. Titov, L. I. Ivshenko, V. M. Merkulov, V. Yu. Kotsuba, G. P. Dmitrieva, T. S. Cherepova, and E. V. Kondratuk (Kyiv: TOV. KVTS: 2015) (in Ukrainian).
35. G. P. Dmitrieva, T. S. Cherepova, T. O. Kosorukova, and V. I. Nichiporenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 7: 973 (2015) (in Russian).
36. G. P. Dmitrieva, T. S. Cherepova, and A. K. Shurin, *Metaloznavstvo ta Obrobka Metaliv*, Nos. 4–5: 3 (2005) (in Ukrainian).
37. G. P. Dmitrieva, T. S. Cherepova, and A. K. Shurin, *Metaloznavstvo ta Obrobka Metaliv*, No. 2: 22 (2006) (in Ukrainian).
38. G. Dmitrieva, V. Vasilenko, and I. Melnik, *Chemistry of Metals and Alloys*, No. 1: 338 (2008).
39. A. K. Shurin, T. S. Cherepova, N. V. Andreychenko, and V. S. Zamkovoy, *Splav na Osnove Kobal'ta* [An Alloy Based on Cobalt]: Ukrainian Patent No. 39450 (Publ. February 25, 2009) (in Ukrainian).
40. T. S. Cherepova, G. P. Dmitrieva, A. V. Nosenko, and O. M. Semirga, *Science and Innovation*, **10**, No. 4: 22 (2014) (in Ukrainian).