

УДК 669.27'2578:548.5

Н. В. Литошенко (м. Київ)

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України
tverdospлав@ism.kiev.ua

Математичне моделювання дифузійних процесів формування кільцевої структури при спіканні сплавів TiC–Ni з додаванням легуючого карбіду

За допомогою математичного моделювання досліджено кінетику утворення кільцевої структури зерна TiC при ізотермічному рідкофазному спіканні твердого сплаву TiC–Ni, легуваного карбідом перехідного металу. Відповідний алгоритм для вивчення характеру концентраційного розподілу дифузанта в зерні TiC враховує структурні характеристики сплаву, коефіцієнти дифузії легуючої добавки в металевому розплаві та зерні, граничну розчинність дифузанта в зв'язці та його концентрацію в сплаві, температуру і час спікання.

Ключові слова: *твердий сплав TiC–Ni, легуючий карбід WC, математичне моделювання, дифузія, кільцева структура, розподіл концентрації.*

ВСТУП

Як свідчить аналіз численних експериментальних даних, мікроструктура і фазовий склад твердих сплавів на основі карбіду титану визначаються складом вихідних компонентів, вмістом зв'язаного вуглецю в TiC, а також ступенем взаємодії легуючих карбідів з карбідом титану, розчинністю фази TiC та легуючих домішок (Mo₂C, WC, NbC, TaC) в металевій зв'язці (Co чи Ni), розміром частинок вихідних порошків, режимом спікання (температура і витримка) та іншими факторами [1].

Серед відносно нових робіт, присвячених аналітичному дослідженню дифузійних процесів, що відбуваються під час спікання безвольфрамкових твердих сплавів, слід відзначити публікації [2] і [3]. В [2] представлені дифузійно-розчинні моделі формування шарів в сплавах (Ti, W)(C, N)–Co. Ці моделі базуються на термодинамічних і кінетичних підходах з використанням експериментальних даних. На думку автора [2], вони створені для того, щоб краще зрозуміти феноменологію формування фазового складу твердих сплавів. На базі експериментів робляться висновки про те, що на формування мікроструктури сплавів, які розглядаються, сильно впливає як хімічна спорідненість Ti, Ta та Nb з азотом, так і гранична розчинність WC, TiC і TiN в рідкому кобальті. В [3] автори вивчали процеси розчинення Ti(C, N) і WC в сплавах Ti(C_{0,7}, N_{0,3})–xWC–20Ni під час початкової стадії рідкофазного спікання і отримали вираз, що дозволяє оцінити значення розчинності компонентів системи.

В результаті проведеного аналізу доступних літературних джерел не знайдено публікацій, що описували б процес еволюції кільцевої структури твердого зерна TiC, що формується з розчиненого в розплаві Ni легуючого карбіду (WC, NbC, Mo₂C) під час спікання твердих сплавів TiC–Ni(Co) за допомо-

гою математичного моделювання. У зв'язку з цим метою роботи є постановка та розв'язання початково-граничної задачі дифузії для дослідження закономірностей кінетики утворення кільцевої структури в зернах TiC при ізотермічному спіканні твердих сплавів типу TiC-(WC, NbC, Mo₂C)-Ni(Co).

ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ МОДЕЛІ

Існує багато публікацій, присвячених експериментальним дослідженням формування мікроструктури та фазового складу безвольфрамкових твердих сплавів TiC-Ni з додаванням Mo. Так, наприклад, в [4] процес структуроутворення в таких сплавах пояснюється тим, що молібден в процесі спікання дифундує в частинки TiC, заміщуючи атоми титану в його кристалічній ґратці. В результаті цього на поверхні цих частинок утворюється шар з твердого розчину Mo₂C в TiC.

Ймовірний механізм формування структури сплаву TN20, що складається з 80TiC, 14,4Ni, і 5,6Mo* розглянуто також в [5]. Автори вважають, що в процесі твердофазного спікання відбуваються реакції між карбідом титану, нікелем і молібденом, що приводить до утворення твердих розчинів Mo в TiC і в Ni. На стадії ж рідкофазного спікання TiC розчиняється в рідкій зв'язці Ni-Mo. При охолодженні сплаву на поверхні частинок TiC проходить осадження твердого розчину (Ti, Mo)C. В результаті при невеликих витримках за температури спікання утворюється, так звана, кільцева структура чи оболонка навколо центральної частини зерен карбіду титану. Відзначається, що товщина утвореного шару залежить від зернистості вихідних порошків, стехіометричності TiC, температури та часу витримки при спіканні.

В [6] також встановлено, що мікроструктура сплавів типу TN20 включає три складові: центральну частину зерна – майже чистий TiC, оболонку у вигляді твердого розчину (Ti, Mo)C і зв'язку на основі Ni. Як показали експериментальні дослідження, сплави з товстим шаром кільцевої зони, який утворюється при завищених температурі спікання і часі витримки, мають низьку міцність. Більш високе значення міцності спостерігається в сплавах з однорідною структурою і округлими зернами розміром приблизно 1,3 мкм, в яких товщина проміжної фази (Ti, Mo)C невелика. Автори [7] пов'язують сферичну форму частинок TiC з нестачею C в карбіді титану.

Таким чином, проведений аналіз експериментальних досліджень дає підстави для вибору розрахункової схеми та постановки початково-граничної задачі дифузії при моделюванні кінетики утворення кільцевої структури в сплавах типу TiC-(WC, NbC, Mo₂C)-Ni(Co).

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ФОРМУВАННЯ КІЛЬЦЕВОЇ СТРУКТУРИ

Розглянемо сферичне зерно TiC, покрите шаром металевого розплаву (нікелевою чи кобальтовою зв'язкою), в якому розчиняються карбіди легуючих добавок (Mo₂C, WC, NbC). Відповідна розрахункова схема представлена на рис. 1. Нехай зерно має радіус R . Коефіцієнт дифузії легуючої добавки в карбіді титану при температурі спікання сплаву – D , а концентрація дифузанта в зерні – c . Аналогічні характеристики введемо для прошарку з рідкої фази. Радіус R_1 зовнішньої границі прошарку визначається з врахуванням об'ємного вмісту твердої фази в сплаві. Коефіцієнт дифузії легуючого елемента в зв'язці сплаву позначимо D_1 , його концентрацію – c_1 , а граничну розчинність (концентрацію насичення) дифузанта в розплаві металевої фази – c_n .

* Тут і далі склад сплаву наведено в % (за масою).

Запишемо рівняння дифузії в сферичних координатах для зерна і шару відповідно:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad c = c(r, t), \quad 0 \leq r \leq R; \\ \frac{\partial c_1}{\partial t} &= D_1 \left(\frac{\partial^2 c_1}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_1}{\partial r} \right), \quad c_1 = c_1(r, t), \quad R \leq r \leq R_1. \end{aligned} \quad (1)$$

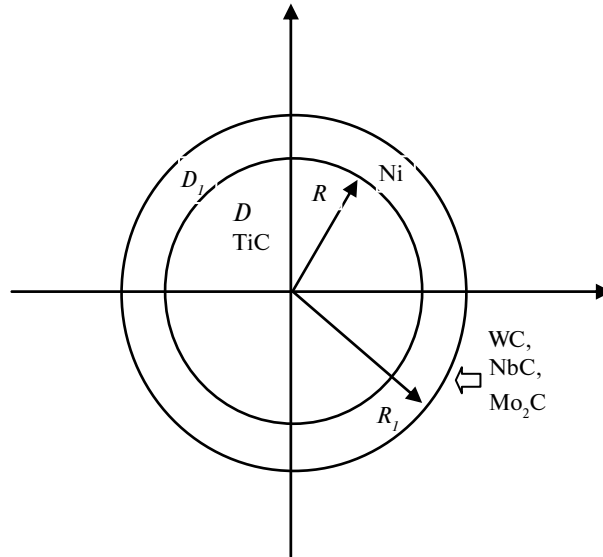


Рис. 1. Розрахункова схема математичної моделі формування кільцевої структури.

Задамо граничні умови виразами для концентрації і потоку речовини на границі зерна TiC:

$$r = R: \quad c = c_1, \quad D \frac{\partial c}{\partial r} = D_1 \frac{\partial c_1}{\partial r}, \quad (2)$$

і концентрації на границі зв'язки:

$$r = R_1: \quad c_1 = f(t) = \begin{cases} c_n, & 0 \leq t \leq t_1 \\ 0, & t > t_1 \end{cases} \quad (3)$$

Оскільки початкові і граничні умови мають бути узгодженими на границях, обираємо початкові значення концентрацій:

$$t = 0: \quad c = 0, \quad c_1 = \frac{c_n}{(R_1 - R)^2} (r - R)^2. \quad (4)$$

Для спрощення рівнянь дифузії вводимо функції u і u_1 :

$$u = u(t, r) = cr, \quad u_1 = u_1(t, r) = c_1 r.$$

Тоді

$$c = \frac{u}{r}, \quad \frac{\partial c}{\partial r} = -\frac{1}{r^2}u + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r}, \quad \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} = 2\frac{u}{r^3} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial^2 u}{\partial r^2}.$$

З врахуванням цього початково-гранична задача дифузії (1)–(4) набуває вигляду

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 u}{\partial r^2}, \quad \frac{\partial u_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 u_1}{\partial r^2}; \\ r = R: \quad u &= u_1, \quad D \left(\frac{\partial u}{\partial r} - \frac{u}{r} \right) = D_1 \left(\frac{\partial u_1}{\partial r} - \frac{u_1}{r} \right); \\ r = R_1: \quad u_1 &= rf(t) = \begin{cases} c_n r, & 0 \leq t \leq t_1, \\ 0, & t > t_1; \end{cases} \\ t = 0: \quad u &= 0, \quad u_1 = \frac{c_n r}{(R_1 - R)^2} (r - R)^2. \end{aligned} \quad (5)$$

Введемо безрозмірні координату, час, концентрацію і коефіцієнт дифузії таким чином:

$$x = \frac{r}{R}, \quad t' = \frac{D}{R^2} t, \quad c' = \frac{c}{c_n}, \quad d = \frac{D_1}{D}.$$

Тоді $u' = \frac{u}{c_n R}$, $u'_1 = \frac{u_1}{c_n R}$. Позначимо також товщину шару Δ , вона до-

рівнює $R_1 - R$, та введемо безрозмірну величину $\Delta' = \frac{\Delta}{R} = R'_1 - 1$.

З урахуванням введених безрозмірних величин рівняння дифузії, початкові та граничні умови набувають вигляду

$$\begin{aligned} \frac{\partial u'}{\partial t'} &= \frac{\partial^2 u'}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial u'_1}{\partial t'} = d \frac{\partial^2 u'_1}{\partial x^2}; \\ t' = 0: \quad u'(x, 0) &= 0, \quad u'_1(x, 0) = \frac{x}{(\Delta')^2} (x - 1)^2; \\ x = R'_1: \quad u'_1 &= R'_1 = \Delta' + 1; \\ x = 1: \quad u' &= u'_1, \quad (d - 1)u' + \frac{\partial u'}{\partial x} = d \frac{\partial u'_1}{\partial x}. \end{aligned} \quad (6)$$

Для розв'язання отриманої початково-граничної задачі дифузії застосуємо метод перетворень Лапласа [8]. Надалі для спрощення запису штрихи над безрозмірними величинами не ставляться, а риска над функціями u і u_1 означає перетворення Лапласа. Таким чином, задача (6) зводиться до розв'язання двох наступних звичайних диференціальних рівнянь:

$$\frac{d^2 \bar{u}}{dx^2} - p \bar{u} = 0, \quad d \frac{d^2 \bar{u}_1}{dx^2} - p \bar{u}_1 = -d \frac{x(x-1)^2}{\Delta^2}. \quad (7)$$

Граничні умови при цьому набувають вигляду

$$x = R_1 : \bar{u}_1 = \frac{\Delta + 1}{p};$$

$$x = 1: \bar{u} = \bar{u}_1, (d - 1)\bar{u} + \frac{d\bar{u}}{dx} = d \frac{d\bar{u}_1}{dx}. \quad (8)$$

Загальним розв'язком даних рівнянь дифузії є функції

$$\bar{u} = A \operatorname{sh}(\sqrt{p} x), \quad \bar{u}_1 = C \operatorname{sh}\left(\sqrt{\frac{p}{d}} x\right) + B \operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{p}{d}} x\right) + \frac{1}{\Delta^2 p} \left[\frac{2d}{p} (3x - 2) + x(x - 1)^2 \right], \quad (9)$$

де $\operatorname{sh}(x)$ і $\operatorname{ch}(x)$ – гіперболічний синус і косинус відповідно, а значення сталих A , B і C знаходяться підстановкою отриманих розв'язків в вирази для граничних умов. Так, для виконання умови на границі $x = R_1$ необхідно щоб

$$C \operatorname{sh}\left(\sqrt{\frac{p}{d}} (1 + \Delta)\right) + B \operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{p}{d}} (1 + \Delta)\right) + \frac{1}{\Delta^2 p} \left[\frac{2d}{p} (1 + 3\Delta) + \Delta^2 \right] = \frac{1 + \Delta}{p} \quad (10)$$

В результаті виконання граничних умов на границі $x = 1$ отримуємо ще дві рівності:

$$A \operatorname{sh}(\sqrt{p}) = C \operatorname{sh}\left(\sqrt{\frac{p}{d}}\right) + B \operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{p}{d}}\right) + \frac{2d}{\Delta^2 p^2};$$

$$A (\sqrt{p} \operatorname{ch}(\sqrt{p}) + (d - 1) \operatorname{sh}(\sqrt{p})) = d \left(\sqrt{\frac{p}{d}} \left(C \operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{p}{d}}\right) + B \operatorname{sh}\left(\sqrt{\frac{p}{d}}\right) \right) + \frac{6d}{\Delta^2 p^2} \right). \quad (11)$$

Таким чином, маємо систему трьох лінійних рівнянь (10)–(11) з трьома змінними. Після її розв'язання, підставляючи значення A , B і C у вирази для \bar{u} і \bar{u}_1 , отримуємо розв'язок, так званої, допоміжної системи диференціальних рівнянь. Для розв'язання поставленої початково-граничної задачі до знайденого розв'язку застосовується зворотне перетворення Лапласа.

Для проведення чисельних розрахунків розроблено комп'ютерну програму, в процесі виконання якої вводяться безрозмірні значення координати, часу, концентрації та коефіцієнта дифузії. Як результат, виводяться чисельні значення концентрації розчиненого в рідкій фазі легуючого елемента в 10 точках зерна та зв'язки в різні моменти часу. Для отримання реальних значень концентрації необхідно виконати перехід до розмірних величин. За допомогою розробленої програми можна моделювати дифузійні процеси як за умови, що концентрація дифузанта підтримується постійною на зовнішній границі металевого прошарку R_1 і дорівнює концентрації насичення, так і у випадку, коли ця концентрація зменшується до нуля. При цьому необхідно у вхідних даних також задати значення моменту часу t_1 , в який відбувається падіння концентрації.

ПРОВЕДЕННЯ ЧИСЛОВОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ

Дані про граничну розчинність широкого кола карбідів тугоплавких металів в розплавах кобальта і нікеля, отримані при температурі 1400 °С, наведено в [9]. Інформація ж про значення коефіцієнтів дифузії тугоплавких металів та їх карбідів в розплавах Ni і Co при температурі спікання твердих сплавів досить обмежена. Так коефіцієнти дифузії вольфраму $D^W = (2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ і моліб-

дену $D^{\text{Mo}} = (1,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ в розплаві нікелю, отримані в інтервалі температур 1755–2022 К, наведено в [10]. В [3] значення коефіцієнта дифузії карбиду WC в рідкій фазі сплаву $\text{Ti}(\text{C}_{0,7}, \text{N}_{0,3})-x\text{WC}-20\text{Ni}$ при температурі 1783 К приймається $D^{\text{WC}} \approx 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Дані про високотемпературну дифузію вольфраму в карбід титану TiC представлено в монографії [11]. Так, при температурі 1350°C коефіцієнт дифузії $D_{\text{W} \rightarrow \text{Ti}} = 1,85 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$. Значень коефіцієнтів дифузії для інших легуючих елементів в карбіді TiC не виявлено.

Враховуючи наведене вище, виконаємо обчислення концентрації $c(r, t)$ легуючої добавки, в якості якої приймемо монокарбід вольфраму WC, в карбідному зерні TiC та в нікелевій зв'язці при різних значеннях витримки під час ізотермічного спікання сплаву TiC–WC–Ni. Вважаємо, що радіус карбідного зерна $R = 4,5 \text{ мкм}$, об'ємний вміст металевої фази становить 0,1. Коефіцієнти дифузії карбиду вольфраму: $D_{\text{WC} \rightarrow \text{TiC}} = 1,85 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ і $D_{\text{WC} \rightarrow \text{Ni}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Концентрація насичення WC в зв'язці $c_{\text{н}}^{\text{WC} \rightarrow \text{Ni}} = 0,27$. Вважаємо, що спікання проводиться при температурі 1350 °С, протягом двох годин. Кінетику формування дифузійного шару будемо досліджувати через кожні 12 хв. При цьому задаємо такі умови: через 30 хв після початку спікання концентрація легуючої добавки в металевому розплаві падає до нуля.

В таблиці представлено значення процентної концентрації карбиду вольфраму $c(r, t)$ на різній відстані від центра зерна в TiC ($x \leq 1$) та Ni ($x > 1$) в моменти часу від 12 хв до 2 год. В першому стовпчику таблиці наведено відстань від центра зерна TiC в долях радіуса зерна, а в другому – в мікрометрах.

Розподіл концентрації легуючого карбиду WC в сплаві TiC–WC–Ni при різних витримках ізотермічного спікання

Відстань від центра зерна		с, % при t, хв					
x	r, мкм	12	24	36	60	96	120
0,6	2,7	0	0	0	0	0	0,03
0,7	3,15	0	0	0	0	0,15	0,29
0,8	3,6	0	0	0,07	0,5	1,2	1,3
0,9	4,05	0,2	1,7	3,5	4,0	2,6	2,0
1,0	4,5	27,0	27,0	0,08	0,2	1,0	1,0
1,1	4,95	27,0	27,0	0,04	0,07	0,3	0,2
1,2	5,4	27,0	27,0	0	0	0	0

Концентраційні криві карбиду вольфраму $c(x)$ за різних моментів часу спікання представлено на рис. 2. Як видно з рис. 2, а, залежність концентрації легуючого карбиду від відстані x до центра зерна TiC за умови, що концентрація WC підтримується перші 30 хв спікання в нікелевій зв'язці на рівні граничної розчинності, є монотонно спадаючою. При цьому за 24 хв WC дифундує в зерно TiC на відстань, що становить приблизно 20 % від його радіуса. В даному випадку товщина утвореного шару буде 0,9 мкм. У разі, якщо через 30 хв після початку спікання концентрація легуючої добавки WC знизиться до нуля, маємо немонотонну залежність $c(x)$ в зерні і зв'язці (див. рис. 2, б). При цьому максимум функції зміщується з часом до центра зерна, а концентраційна крива стає більш пологою. В даному випадку через дві години після початку спікання товщина утвореного шару (Ti, W)C в зерні складає

приблизно 40 % від його радіуса або 1,8 мкм. Атоми WC дифундують також на відстань 0,45 мкм від границі зерна у нікелеву зв'язку.

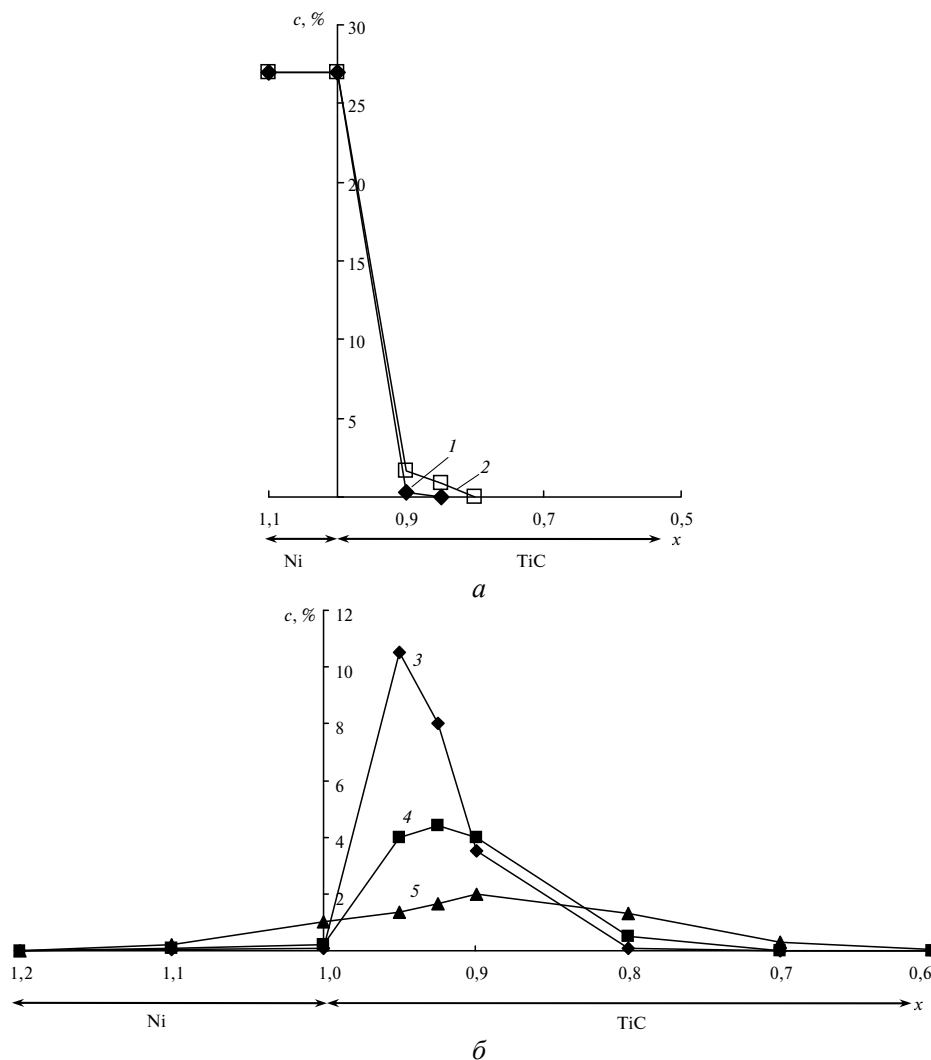


Рис. 2. Зміна концентрації WC з часом в зерні TiC та прошарку Ni при спіканні сплаву TiC–WC–Ni; концентрація WC підтримується (перші 30 хв) в зв'язці на рівні граничної розчинності (а), дорівнює нулю (б); час спікання: 12 (1), 24 (2), 36 (3), 60 (4), 120 (5) хв.

Для порівняння отриманих результатів з експериментальними даними розглянемо роботу японських авторів [12], в якій представлено характер розподілу елементів по перерізу карбідного зерна TiC в сплавах TiC–30Mo₂C–40Ni, спечених за температури 1300 °C протягом 4 год та 1350 °C протягом 9 год. Як видно з наведеного в [12] рисунка, характер зміни форми концентраційної кривої легуючого карбїду з часом співпадає з тим, що отримано за допомогою розрахунків (див. рис. 2, б). Це дає підстави вважати, що розроблена математична модель адекватно описує реальні процеси формування кільцевої структури при спіканні безвольфрамівих твердих сплавів даного типу.

Як свідчать експериментальні дані [6], саме товщина утворених шарів в кільцевих структурах значно впливає на властивості твердих сплавів, що розглядаються. Тому проаналізуємо, як ця характеристика залежить від часу витримки при ізотермічному спіканні та дифузійних характеристик легуючих добавок при заданій температурі спікання. Так, наприклад, за розрахунками при збільшенні часу спікання в 10 разів (від 12 до 120 хв) легуючий карбід WC дифундує в зерно TiC ($R = 4,5$ мкм) на відстань, що становить відповідно 10 і 40 % від радіуса зерна за умови підтримки концентрації WC на рівні граничної розчинності. Тобто товщина шару (Ti-W)C збільшується в 4 рази.

Товщина зовнішнього шару в зернах TiC безвольфрамового твердого сплаву визначається також коефіцієнтами дифузії в зерні і зв'язуючій фазі та граничною розчинністю в металевій фазі елемента легуючої добавки. Так для значень 0,07, 0,27 і 0,36, які відповідають концентраціям насичення NbC, WC та Mo₂C в нікелі [9], за дві години спікання в зерні TiC ($R = 4,5$ мкм) утворюються шари товщиною 15, 40 та 60 % від радіуса зерна відповідно (значення коефіцієнтів дифузії приймаються на рівні WC). Якщо ж, наприклад, коефіцієнт дифузії легуючого карбиду NbC в TiC збільшити в 10 разів, то товщина утвореного шару збільшиться від 15 до 90 %, тобто в 6 разів. Проведені розрахунки свідчать про сильний вплив на формування кільцевої структури сплавів типу TiC-(WC, NbC, Mo₂C)-Ni(Co) дифузійних характеристик легуючого карбиду.

ВИСНОВКИ

Розроблено математичну модель ізотермічної кінетики утворення шаруваної структури зерна TiC при рідкофазному спіканні твердого сплаву TiC-Ni, легуваного карбідом перехідного металу. Граничні умови початково-крайової задачі дифузії дозволяють розглядати випадки, коли концентрація легуючої добавки підтримується в металевій зв'язці постійною чи знижується до нуля протягом спікання. Відповідний алгоритм для дослідження характеру розподілу дифузанта в зерні TiC враховує:

- структурні характеристики сплаву;
- коефіцієнти дифузії легуючої добавки в металевому розплаві та зерні;
- граничну розчинність дифузанта в зв'язці та її концентрацію в сплаві;
- температуру спікання;
- час витримки.

Модель адекватно описує процес формування мікроструктури при ізотермічному спіканні твердих сплавів з легуючими добавками.

Застосування розробленої моделі дає можливість прогнозувати товщину утвореного шару в зернах TiC при ізотермічному спіканні сплавів TiC-(WC, NbC, Mo₂C)-Ni(Co) в залежності від витримки та дифузійних характеристик легуючих добавок.

Using mathematical modeling the kinetics of the rim-core structure formation of TiC grains in an isothermal liquid-phase sintering of TiC-Ni hard alloy, doped with a transition metal carbide has been investigated. The algorithm that has been used to study the nature of the concentration distribution of the diffusant in a TiC grain allows for the structural characteristics of the alloy; diffusion coefficients of alloying additives in the metal melt and a grain, boundary solubility of the diffusant in the binder, and its concentration in the alloy as well as the sintering temperature and time.

Keywords: TiC-Ni hardmetals, alloyed carbide WC, mathematical modeling, diffusion, rim-core structure, concentration distribution.

С помощью математического моделирования исследована кинетика образования кольцевой структуры зерна TiC при изотермическом жидкофазном спекании твердого сплава TiC–Ni, легированного карбидом переходного металла. Соответствующий алгоритм для изучения характера распределения концентрации диффузанта в зерне TiC учитывает структурные характеристики сплава, коэффициенты диффузии легирующей добавки в металлическом расплаве и в зерне, предельную растворимость диффузанта в связке и его концентрацию в сплаве, температуру и время спекания.

Ключевые слова: твердый сплав TiC–Ni, легирующий карбид WC, математическое моделирование, диффузия, кольцевая структура, распределение концентрации.

1. Витрянюк В. К., Степанчук А. Н. Спеченные безвольфрамовые твердые сплавы. – К.: ЗАО “Випол”, 2011. – 246 с.
2. Garsia J. L. Metallurgical mechanisms and diffusion phenomena for the formation of groded microstructures in (Ti, W)(C, N)–Co-based cemented carbonitrides // Ionadas sam/Conamet/Simposio material. – 2003. – 5, N 24. – P. 405–408.
3. Ahn S., Kang S. Dissolution phenomena in the Ti(C_{0,7}, N_{0,3})–WC–Ni system // Int. J. Refract. Met. Hard. Mater. – 2008. – 26. – P. 340–345.
4. Самсонов Г. В., Дзодзиев Г. Т., Клячко Л. И., Витрянюк В. К. Влияние молибдена на свойства металлокерамических твердых сплавов WC–Ni // Порошк. металлургия. – 1972. – № 4. – С. 57–60.
5. Богомолов А. М., Дзодзиев Г. Т., Граков В. Е., Кальков А. А. и др. Структурообразование в твердых сплавах типа ТН // Сб. трудов ВНИИТС “Исследование свойств твердых сплавов и вопросы их применения”. – М.: Металлургия, 1989. – С. 10–17.
6. Шановал Т. А. Оптимизация параметров технологического процесса изготовления промышленного сплава ТН20 с целью повышения его свойств: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – К.: ИПМ АН УССР, 1988. – 25 с.
7. Nishigaki K., Ohnishi T., Shiokawa T., Doi H. The effect of carbon content on mechanical properties of TiC–8Mo₂C–15Ni cermet // Mod. Devel. Powder. Met. – 1974. – 8. – P. 627–643.
8. Райченко А. И. Математическая теория диффузии в приложениях. – К.: Наук. думка, 1981. – 391 с.
9. Etmayer P., Kolaska H., Lengauer W., Dreyer K. Ti(C, N) cermets – metallurgy and properties // Int. J. Refract. Met. Hard. Mater. – 1995. – 13. – P. 343–351.
10. Leonard J. P., Renk T. J., Thompson M. O. Solut diffusion in liquid nickel measured by pulsed ion beam melting // Met. Mat. Trans. A. – 2004. – 35. – P. 2803–2807.
11. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 528 с.
12. Suzuki H., Hayashi K., Terada O. Mechanisms of surrounding structure formation in sintered TiC–Mo₂C–Ni alloy // J. Jap. Inst. Metals. – 1971. – 35, N 9. – P. 936–942.

Надійшла 03.03.15