

УДК 669.018.25.9:661.665.2:666.798.2

В. П. Бондаренко, чл.-корр. НАН Украины;
Л. М. Мартынова, канд. хим. наук; **А. В. Галков**, инж.

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,
г. Киев, Украина*

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ЛЕГИРОВАНИЯ ВОЛЬФРАМОВЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ ДОБАВКАМИ КАРБИДОВ (ОБЗОР)

The review of publications on alloying WC–Co and WC–Ni tungsten hardmetals by additives of carbides is presented. The microadditives which are the most promising for further studies and will allow one to improve performance characteristics of tungsten hardmetals designed for manufacturing dies for high pressure apparatus for diamond synthesis have been found.

В Украине, не имеющей собственной сырьевой базы для изготовления спеченных твердых сплавов и вынужденной импортировать дорогостоящее сырье или использовать наличные запасы твердосплавных отходов и лома, особую актуальность имеет проблема повышения долговечности изготавливаемых твердосплавных изделий, важное место среди которых занимают аппараты высокого давления (АВД) для синтеза алмазов [1]. Наиболее ответственные элементы АВД – матрицы и пуансоны – при эксплуатации должны выдерживать высокие и неравномерно распределенные по объему циклические термомеханические нагрузки (давление 4–10 ГПа, температура 1200–2500 °С), в связи с чем для их изготовления применяют самые прочные сплавы из известных в настоящее время – вольфрамовые твердые сплавы WC–Co (группа ВК по ГОСТ 3882-74).

В ИСМ НАНУ твердосплавные матрицы типа наковальни с углублением в последние годы изготавливаются из регенерированного твердого сплава ВК6Р по оригинальной технологии, разработанной сотрудниками института [2]. Однако, в результате многократных циклов регенерации вторичного сырья в сплаве накапливаются различные примеси, которые могут оказывать как негативное, так и позитивное влияние на эксплуатационную стойкость матриц. Поэтому требуется комплексный подход, предусматривающий, с одной стороны, совершенствование технологических методов очистки вторичного сырья, а с другой, изучение влияния легирующих добавок на структуру и физико-механические свойства твердых сплавов для матриц АВД, а также процессы пластической деформации и разрушения этих сплавов при эксплуатации.

С практической точки зрения наибольший интерес представляют такие легирующие добавки, которые не вносят дополнительных осложнений в технологический процесс изготовления твердых сплавов, в частности, присоединения в процессе размола кислорода, азота или других газов, недостаточной растворимости в связующей фазе при спекании и т. п. В этом смысле среди многочисленной группы легирующих элементов и соединений (неметаллов – Si, B, P, S и др.; редкоземельных металлов – Sc, Y, La и др.; металлов, не образующих устойчивых карбидов – Re, Os, Ru, Cu и др.; переходных металлов IV–VI групп и их карбидов и т. д.) наиболее технологичными являются карбиды тугоплавких металлов. Именно поэтому предметом настоящей статьи является краткий обзор работ, в которых исследуется влияние карбидов и методов их введения на свойства сплавов WC–Co.

Впервые результаты систематических исследований влияния добавок карбидов на свойства экспериментально изготовленных твердых сплавов на основе WC были представлены в капитальном труде Р. Киффера (Австрия) и П. Шварцкопфа (США) [3]. Основополагающими также являются работы В. И. Третьякова (СССР) [4], в которых обобщен отечественный и зарубежный опыт изготовления твердых сплавов, в том числе опыт легирования

сплавов WC–Co добавками карбидов с целью получения мелкозернистых сплавов, обладающих большей твердостью и износостойкостью, чем крупнозернистые.

Производственная практика производства и исследования показали, что присутствие в спекаемых смесях небольших количеств некоторых карбидов переходных металлов IV, V и VI групп периодической системы элементов оказывает тормозящее действие на рост зерен фазы WC. По степени убывания влияния на рост зерен WC различные ингибиторы располагаются в следующем порядке: 1) VC, NbC, TaC, TiC, Mo₂C, Cr₃C₂, ZrC, HfC – при равном содержании добавок – 1,5 % (мол.) в жидкой кобальтовой фазе; 2) VC, Mo₂C, Cr₃C₂, NbC, TaC, TiC, ZrC, HfC – при содержании добавок, соответствующих пределу их растворимости в жидком кобальте при температуре спекания.

Такие свойства сплавов WC–Co, как твердость, вязкость, прочность, износостойкость, теплопроводность, могут изменяться в широких пределах в зависимости от размера зерен WC. Таким образом, карбиды–ингибиторы являются инструментом, с помощью которого можно изменять свойства сплавов посредством воздействия на размер зерен WC, при этом их концентрация должна быть ниже предела растворимости, чтобы не было новых фаз. Кроме того, карбиды могут оказывать и непосредственное влияние на свойства сплавов.

Установлено, что 0,25 % (по массе) VC равноценно по оказываемому действию 0,5 % Cr₃C₂ или 2 % TaC, но при этом добавки VC и Cr₃C₂ существенно снижают предел прочности при поперечном изгибе (R_{bm}), тогда как добавка до 2 % TaC не оказывает заметного влияния на R_{bm} .

Препятствующее росту зерен действие VC зависит от соотношения VC:Co (а не VC:WC), и оно тем больше, чем больше это соотношение и содержание VC в смеси. Существенно, что сплавы с присадками VC, спеченные при относительно высоких температурах, получают более мелкозернистыми, чем сплавы без таких присадок, спеченные при наиболее низких допустимых температурах.

Выяснено, что влияние VC зависит как от содержания углерода в сплавах WC–Co, убывая при его увеличении, так и от исходного размера зерен порошка WC, становясь малоэффективным при уменьшении размеров зерен WC-фазы (< 0,2 мкм в сплавах с содержанием Co < 20 %).

Следует отметить, что состав кобальтовой фазы в сплавах на основе карбида вольфрама почти не изменяется в присутствии других карбидов. Было высказано предположение, что действие добавок, в частности, VC, задерживающее рост зерен WC, связано с появлением на поверхности последних адсорбированной пленки второй фазы, которая препятствует росту зерен WC путем их перекристаллизации (т. е. растворению мелких зерен и отложению их на крупных).

Однако, несмотря на многочисленные исследования механизм влияния добавок до сих пор окончательно не установлен, на что указано в работе [5]. Говоря о перспективных направлениях развития нестандартных твердых сплавов, авторы называют такие, как легирование сплавов WC–Co добавками карбидов (< 5 %), изменение состава карбидной составляющей и цементирующей фазы сплавов, а также совершенствование технологий, технологических операций и оборудования.

Как важное достижение, отмечается разработка особо мелкозернистых сплавов OM, причем созданию сплава BK6-OM предшествовало углубленное исследование влияния добавок VC, TaC и NbC на свойства сплавов WC–Co. Был определено оптимальное количественное соотношение добавок, при котором обеспечивалось получение мелкозернистой структуры и в то же время не допускалось снижения прочности. Исходя из того, что 2 % TaC практически не снижают прочность, а более 0,1 % VC – снижают, был выбран состав сплава: 91,9 % WC; 6 % Co; 2 % TaC; 0,1 % VC. Технология изготовления сплава BK6-OM аналогична технологии сплава BK6-M, но время размола увеличено до 120 ч с целью надежного обеспечения равномерности смешения (гомогенности смеси).

Длительность размола рассматривается в качестве основного фактора получения сплавов WC–Co высокого качества. Недостаточная продолжительность размола (от 12 до 24 ч) обуславливает неравномерное распределение кобальта, ингибиторов роста зерен, самих зерен карбида, вследствие чего на стадии спекания может иметь место как нормальный (непрерывный) рост размеров всех зерен, так и аномальный (прерывистый) рост преимущественно изолированных крупных зерен. Причем повышенное содержание углерода в исходном карбиде способствует усиленному росту зерен WC и получению крупнозернистых сплавов, в то время как при недостатке углерода и образовании η_1 -фазы получают особо мелкозернистые сплавы.

Для получения сплавов высокого качества необходимо максимально уменьшить непрерывный рост зерен WC и полностью исключить рост отдельных аномально крупных зерен, резко снижающих прочность (табл. 1).

Таблица 1. Механические свойства сплавов состава 84 % WC + 1,0 % VC + 15 % Co, полученных с применением различных исходных порошков карбида вольфрама

d_{WC} , мкм	$t_{спек.}$, °C	γ , г/см	$\sigma_{изг.}$, МПа	H_c , кН/м	HRA	HV, МПа	K_{Ic} , МПа
0,62	1420	13,87	3300	456	92,6	1678	11,79
0,95	1420	13,83	2150	288	91,0	1470	13,23
1,35	1420	13,86	3000	197	90,2	1380	15,28

Ультрамелкозернистые сплавы серии XTM [5] получают за счет комплексного легирования сплавов WC–Co добавками: Cr_3C_2 , TiC, Mo_2C . Существенное повышение уровня свойств сплавов достигается благодаря измельчению зерна WC-фазы, изменению свойств кобальтовой и карбидной фаз вследствие растворения в них легирующих элементов и выделения дисперсных включений второй карбидной фазы (Ti, W, Mo)C.

Необходимо отметить, что карбиды металлов IV–VI групп, кроме TaC, тверже, чем WC, и поэтому их присутствие в сплаве независимо от того, образуют или нет они твердые растворы с WC, приводит к снижению прочности сплава. Вместе с тем имеются данные [6], что и TaC оказывает неоднозначное влияние на пластическую деформацию сплавов WC–Co.

В [7] установлено, что VC является наиболее эффективным ингибитором как непрерывного, так и прерывистого (аномального) роста зерен WC, причем VC наиболее активен во всем температурном диапазоне, а эффективность TiC, TaC, NbC, Cr_3C_2 возрастает лишь по мере увеличения температуры.

В [8] показано, что VC является также наиболее эффективным ингибитором также и в сплавах на никелевой связке. Далее следуют: TaC, Cr_3C_2 , TiC, ZrC. В сплавах WC–Ni решающим фактором для роста зерен WC является общее содержание углерода даже при больших добавках ингибиторов. В высокоуглеродистых сплавах укрупнение более явное, чем в низкоуглеродистых, что приводит к существенному снижению твердости. При увеличении добавки твердость растет до определенного максимума, после достижения которого остается примерно одинаковой (табл. 2).

Эффект карбидной добавки на коррозионную стойкость сплавов WC–Co изучен в [9]. Добавка Cr_3C_2 (< 1 %) существенно увеличивает коррозионную стойкость связки вследствие пассивации кобальта. Механизм влияния TiC и TaC не достаточно изучен. При этом малые добавки не влияют на коррозионную стойкость, а большие увеличивают ее.

Таблица 2. Твердость (HV30) легированных сплавов WC–Ni, спеченных при 1480 °С в течение 1 ч

Сплавы	с η-фазой (низкоуглеродистые)	2-фазные WC–10 Ni	с графитом (высокоуглеродистые)
WC–10 Ni	1403	1032	1000
VC 0,2 %	1585	1582	1308
0,5 %	1574	1649	1464
1,0 %	1826	1879	1630
2,0 %	1738	1802	1699
Cr ₃ C ₂ 0,2 %	1355	1383	1201
0,5 %	1480	1490	1405
1,0 %	1591	1580	1463
2,0 %	1574	1504	1467
TaC 0,2 %	1377	1012	935
1,0 %	1593	1615	1506
TiC 0,2 %	1589	1373	1187
1,0 %	1405	1370	1290
ZrC 0,2 %	1554	1116	1047
1,0 %	1512	1357	1023

Согласно [10, 11] ингибиторы VC и Cr₃C₂ в количестве 0,1–1,0 % добавляются в порошок W до карбидизации с целью минимизировать укрупнение зерен WC при спекании, что стало обычной промышленной практикой при изготовлении твердых сплавов с зернами размером ≤ 0,5 мкм. При этом больший эффект VC и Cr₃C₂ по сравнению, например, с TC, NbC, TiC связывают с их лучшей растворимостью в кобальтовой связке и более низкой температурой эвтектики Me_xC_y–Co (табл. 3), которая, в свою очередь, сильно зависит от общего содержания углерода в сплаве.

Таблица 3. Температура эвтектики системы Me_xC_y–Co и растворимость карбидов-ингибиторов в кобальтовой фазе при температуре 1400 °С

Ингибитор (Me _x C _y)	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC	Cr ₃ C ₂
Температура эвтектики Me _x C _y –Co, °С	1360	1360	1370	1330	1380	1370	1245
Растворимость в Co, % (мол) Me _x C _y	1,5	6	3	10	6	3	12

В монографии [11] приводятся также данные по влиянию различных добавок в более крупнозернистых сплавах, показывающие, что результат воздействия, оказываемого увеличением добавок, на механические свойства сплавов становится вполне однозначным, приобретая линейный характер, лишь при больших концентрациях (> 5 %).

Как показано во многих исследованиях, на микроструктуру и свойства легированных вольфрамовых твердых сплавов оказывают существенное влияние не только сами по себе добавки, но и технологические методы их введения. Причем изменение метода введения добавок обуславливает необходимость в корректировке смежных технологических операций, а нередко и всего технологического процесса изготовления легированных твердых сплавов.

В патенте корейских авторов [12] отмечается, что при введении таких ингибиторов роста зерен карбида вольфрама, как VC, TaC или Cr₃C₂, в порошок WC/Co обычными меха-

ническими способами (например, смешиванием в шаровой мельнице) не удастся достичь равномерного распределения ингибиторов, что приводит к аномальному росту отдельных зерен WC на стадии спекания и снижению механических свойств сплава.

Для получения гомогенной смеси ингибиторов с карбидом вольфрама и кобальтом авторы предлагают добавлять водорастворимые соли V, Ta или Cr к водорастворимым солям W и Co при смешивании последних уже на первоначальной стадии изготовления твердого сплава WC-Co. Схема изготовления такого порошка-предшественника приведена на рис. 1.

В патенте [13] американской фирмы Nanodine Inc., указывается, что обычно применяемые ингибиторы роста зерен VC и Cr₃C₂ (TaC и NbC используются реже) при смешивании с WC и металлом-связкой в шаровых мельницах легко присоединяют кислород и образуют оксиды, что создает множество проблем на стадии жидкофазного спекания.

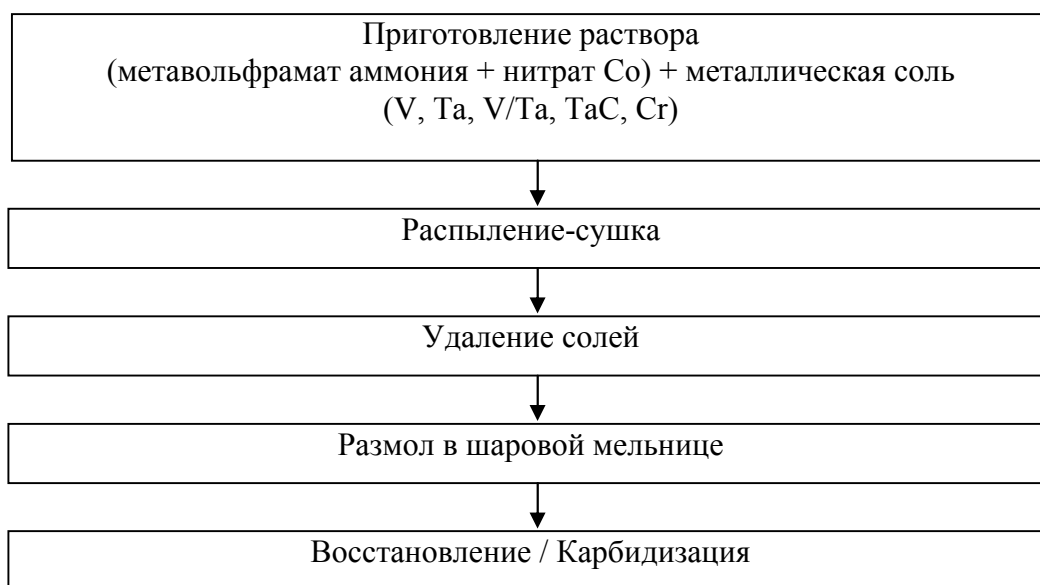


Рис. 1. Схема изготовления порошка-предшественника с введением ингибиторов химическим методом.

Предлагается многоступенчатый метод введения ингибиторов: вводят подходящие соли V, Cr, Ta, Nb или их смеси в раствор Co и W и затем распылительной сушкой получают порошок соединения-предшественника; а затем проводят карбидизацию этого соединения в два этапа. Сначала проводится карбидизация только вольфрама в атмосфере CO/CO₂ или H₂/CO с низкой активностью углерода (<1,4) при температуре 750–850 °C, а после полного превращения частиц W в WC проводится карбидизация металлов-ингибиторов в атмосфере H₂ с примесью углеводорода (метана, природного газа, ацетилен или др.) с высокой активностью углерода (>2) при температуре 900–1000 °C. При этом оксиды металлов-ингибиторов быстро преобразуются в карбиды, не оказывая вредного воздействия на предварительно сформированную матрицу WC/Co, в которой данные карбиды оказываются равномерно распределенными. После этого можно осуществлять спекание, не сталкиваясь с вышеуказанными проблемами.

В патенте фирмы Sandvik [14] предлагается метод изготовления спеченного твердого сплава WC-Co со средним размером зерен WC в диапазоне 0,4–1,6 мкм, который включает следующие этапы: а) получение порошка WC с округлой морфологией; б) получение порошка Co, легированного, по крайней мере, металлической частью ингибиторов роста (V, Cr, Ti, Ta, Nb); в) смешивание (вместо традиционного продолжительного мокрого размола, сопровождающегося агломерацией как WC, так и Co) порошка WC и легированного порошка Co. Далее следуют высушивание пульпы распылением, прессование и спекание. Принципиальным моментом является то, что ингибиторы роста являются частью связующей фазы и вво-

дятся в процессе изготовления порошка Co , причем количество и вид ингибитора выбирают исходя из окончательного размера зерен WC (после спекания) и заданного количества связующей фазы. При этом количество ингибиторов должно быть небольшим – не более 3 % (по массе), так как они (особенно VC) снижают вязкость. Свойства сплава улучшаются, если средний размер зерен порошка Co равен или меньше, чем зерен WC .

В другом патенте фирмы Sandvik [15] авторы предлагают вводить ингибиторы роста зерен карбида вольфрама методом осаждения металлов IV, V и VI групп периодической системы элементов, предпочтительно V, Cr и Mo, на поверхность зерен WC . Процесс состоит из следующих этапов: растворение соли одного или нескольких перечисленных выше металлов в полярном растворителе и комплексное связывание названной соли, по крайней мере, с одним комплексообразователем, содержащим функциональные группы в форме OH или NR_3 , где $R=H$ или алкил; испарение растворителя и последующая термообработка смеси, обеспечивающие получение твердого порошка WC с покрытием из ингибиторов роста.

Согласно патенту [16] можно изготавливать даже субмикронные твердые сплавы с повышенной вязкостью по обычной технологии смешивания, прессования и спекания при условии, что используются порошки WC с покрытием из Cr или Cr+Co, нанесенным по методу, описанному в патенте [15].

Современной разновидностью механического легирования является смешивание порошкообразных тугоплавких компонентов в высокоэнергетических шаровых мельницах-атриторах, продуктом которого является композиционный порошок, состоящий из однородной гомогенной смеси всех компонентов. Главным процессом при механическом легировании является холодная сварка частиц и расслаивание вблизи поверхностей шаров при их интенсивном сталкивании до тех пор, пока не достигается стабильное состояние [17].

Вместе с тем широко применяются и продолжают совершенствоваться технологические процессы изготовления твердых сплавов, в которых смешивание компонентов твердосплавных смесей, включая легирующие добавки, производится в обычных шаровых мельницах.

В изобретении [18] для повышения стойкости валков станов горячей прокатки предлагается спеченный твердый сплав на основе карбида вольфрама, который, кроме TaC, дополнительно содержит Cr_3C_2 при следующем соотношении компонентов, % (по массе): 10–30 Co ; 0,015–5,0 TaC; 0,015–1,0 Cr_3C_2 ; остальное WC . Легирующие добавки вводят перед измельчением смеси, которое производят в мельнице в жидкой среде (спирте). Получаемый по такой технологии сплав обладает при 750 °C следующими свойствами: предел прочности при изгибе 1,80 ГПа, предел прочности при сжатии 4,23 ГПа, плотность 14,2 г/см³. Стойкость валков повысилась с 340 до 350–483 м прокатки.

В патенте ВНИИТС [19] для повышения эксплуатационной стойкости штампов, режущего и бурового инструмента, работающих при ударных и знакопеременных нагрузках, предлагается способ получения твердого сплава, предусматривающий введение добавки мелкозернистого (не более 1,5 мкм) порошка WC в количестве 3–10 % (по отношению к WC в сплаве) в исходный порошок WO_3 для предотвращения роста зерна при восстановлении и карбидизации, а также введение добавок TaC и/или VC в шихту перед смешиванием и мокрым размолотом карбида вольфрама и металлической связки, последующее прессование и спекание.

Выводы

- В открытых публикациях практически не находят отражения вопросы разработки и легирования твердых сплавов, конкретно предназначенных для изготовления матриц АД для синтеза алмазов.
- Многочисленные исследования, а также практика производства и применения твердых сплавов подтверждают эффективность легирующих добавок, в частности, добавок карбидов, как средств повышения эксплуатационных характеристик твердых сплавов $WC-Co$.

- Механизм воздействия добавок на карбидную основу и связующую фазу твердых сплавов до сих пор окончательно не установлен.
- Наиболее эффективными и широко применяемыми добавками–ингибиторами роста зерен WC являются VC и Cr₃C₂, реже применяются TaC, NbC, TiC, Mo₂C, ZrC, HfC и др.
- Содержание добавок должно быть ниже их предела растворимости в связующей фазе, чтобы избежать появления новых фаз, снижающих прочность и пластичность сплавов. TaC минимально разупрочняет сплав.
- Карбиды–ингибиторы, ограничивая рост зерен WC, тем самым косвенно влияют на свойства твердых сплавов, зависящие от размера зерен WC.
- Существенное влияние на окончательную структуру и свойства твердых сплавов оказывают технологические способы введения легирующих добавок. Наряду с механическими способами (размол и смешивание в шаровых мельницах или в современных высокоэнергетических аттриторах) все большее распространение получают так называемые химические методы, когда добавки вводятся на ранних стадиях изготовления сплавов в виде подходящих солей с дальнейшей их трансформацией в карбиды. При этом последующее механическое смешивание производится без дополнительного дробления частиц карбида.
- Продолжается углубленное исследование влияния известных добавок и осуществляется поиск новых с целью решения проблемы одновременного улучшения таких свойств твердых сплавов, как вязкость и износостойкость, твердость и прочность.
- Анализ литературных источников и исследования, проведенные в ИСМ НАН Украины, показывают, что перспективными для изготовления матриц АД могут быть сплавы на основе карбида вольфрама с кобальтовой, никелевой, никель–кобальтовой связками, содержащие легирующие микродобавки карбидов VC, Cr₃C₂, NbC, TaC. Легирование этими карбидами позволяет получать более мелкодисперсную и равномерную структуру, инертную (коррозионностойкую) к воздействию высоких температур в условиях циклических нагрузок. Систематические исследования влияния микродобавок и режимов изготовления на структуру и свойства сплавов в широком диапазоне содержания связки позволят определить оптимальный состав легированных твердых сплавов для матриц АД и научно обосновать пути повышения их долговечности.

Литература

1. Бондаренко В. П., Лисовский А. Ф., Никитюк А. Ф. и др. О повышении стойкости камер высокого давления для синтеза алмазов // Синтетические алмазы. – 1974. – Вып. 3. – С. 9–10.
2. Бондаренко В. П., Мартынова Л. М., Павлоцкая Э. Г. Переработка сортированных кусковых отходов вольфрамовых твердых сплавов и изготовление элементов аппаратов высокого давления из переработанных отходов // Инструментальный світ. – 1998. – № 3. – С. 52–56.
3. Киффер Р., Шварцкопф П. Твердые сплавы. – М.: Metallurgizdat, 1957. – 664 с.
4. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Metallurgia, 1976. – 528 с.
5. Панов В. С., Чувилин А. М., Фальковский В. А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. – М.: МИСИС, 2004. – 464 с.
6. Östberg G., Buss K., Christensen M., Norgren S., Andrén H.-O, Mari D., Wahnström G., Reineck I. Effect of TaC on plastic deformation of WC–Co and Ti(C, N)–WC–Co // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2006. – 24, N 1–2. – P. 145–154.
7. Morton C. W., Wills D. J., Stjernberg K. The temperature ranges for maximum effectiveness of grain growth inhibitors in WC–Co alloys // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2005. – 23, N 4–6. – P. 287–293.

8. Wittmann B., Schubert W. D., Lux B. WC grain growth and grain growth inhibition in nickel and iron binder hardmetals // Proc. 15th Intern. Plansee Seminar. – Reutte: Plansee Holding AG, 2001. –4. – P. 427–446.
9. Mori G., Zitter H., Lackner A., Schretter M. Influencing the corrosion resistance of cemented carbides by addition of Cr₂C₃, TiC and // Proc. 15th Intern. Plansee Seminar. – Reutte: Plansee Holding AG, 2001. –2. – P. 222–236.
10. Lassner E., Schubert W.-D. Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds. – New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999. – 422 p.
11. Upadhyaya G.S. Cemented tungsten carbide: production, properties, and testing. – Westwood, New Jersey: Noyes Publications, 1998. – 403 p.
12. Pat. 2002043130 USA, IPC C 22 C 1/05. Method of production WC/Co cemented carbide using grain growth inhibitor / Kim Byoung-Kee, Ha Gook-Hyun, Woo Yong-Won. – Publ. 18.04.2002.
13. Pat.EP 0834589, IPC C 22 C 29/08. Multi-step process to incorporate grain growth inhibitors in WC–Co composite / Seegopaul P. – Publ. 08.04.98.
14. Pat.US 6228139, IPC B 22 F 3/12, C 22 C 1/05. Fine-grained WC–Co cemented carbide / Rolf Oskarsson. – Publ. 08.05.2001.
15. Pat.US 5993730, IPC B 22 F 1/02, B 22 F 3/12. Method of making metal composite materials / M. Waldenström, R. Svensson. – Publ. 30.11.99.
16. Pat.EP 1043412, IPC C22C1/05. Method of making a submicron cemented carbide with increased toughness / M. Waldenström. – Publ. 11.10.2000.
17. Кузьмич Ю. В., Колесникова И. Г., Сербя В. И., Фрейдин Б. М. Механическое легирование. – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2004. – 179 с.
18. А. с. 1636468 СССР, МКИ⁵ С 22 С 29/08, В 21 В 27/00. Спеченный твердый сплав на основе карбида вольфрама для валков станов горячей прокатки / Л. Н. Гончарова, К. В. Баташев, В. А. Фальковский, Г. Е. Беклемышева. – Оpubл. 23.03.91, Бюл. № 11.
19. Пат. 2060291 Россия, МПК⁶ С 22 С 29/02. Способ получения спеченного твердого сплава на основе карбида вольфрама / О. Н.Эйдук, Н. М. Лукашова, О. Я. Липкес, Т. А. Ракоч. – Оpubл. 20.05.96, Бюл. № 14.

Поступила 19.07.2006 г.