

УДК 669.017.112:669.27

В.П. Бондаренко, член-корр. НАН Украины
И.В. Андреев, И.В. Савчук, А.А. Матвейчук

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

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ ГРУПП ВК И ТК

Super grade powders of W have been received. Super grade powders of WC and fine powders of solid solutions (Ti, W)C by gas-phase carbonizing in medium with precisely controlled carbon potential have been synthesized.

В Институте сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины в последние годы выполнялись работы по совершенствованию процессов получения порошков вольфрама W, карбида вольфрама WC и сложного карбида (Ti,W)C. При этом основное внимание уделялось получению особо крупных порошков W и WC (с частицами размером до 1 мм) и применению прецизионно-контролируемой карбидизирующей газовой среды.

В настоящей работе представлены новые процессы в технологии синтеза порошков W, WC и (Ti,W)C для производства твердых сплавов групп ВК и ТК.

Обычно производство твердых сплавов начинается с процесса восстановления W из его кислородсодержащих соединений. В этой области за 85 лет существования твердых сплавов (с 20 марта 1923 года) выполнено множество работ по изучению термодинамики и кинетики процесса восстановления, закономерностей роста частиц вольфрама, влияния различных технологических факторов. В результате были сформулированы правила, при использовании которых можно получать порошки W с мелкими либо крупными (до 50 мкм) частицами [1].

Во всех этих исследованиях применяли проточные реакторы с различным расходом водорода. Влажность водорода, подаваемого в эти реакторы, регулировалась за счет использования внешних устройств, что не позволяло обеспечить высокую влажность водорода внутри рабочего пространства печи.

Оставались неизвестными результаты замены проточного реактора на закрытый и изменения влажности H₂ в рабочей зоне за счет использования определенного количества кислородсодержащих соединений вольфрама (WO₂, WO₃, H₂WO₄, ПВА [5(NH₄)₂O·12WO₃·11H₂O]). С позиций термодинамики при этом новых данных не должно наблюдаться, так как все известные данные рассчитаны по методикам, разработанным для изолированных систем. В то же время с позиций кинетики можно получить новые данные, так как значительное повышение концентрации паров H₂O в H₂ существенно повлияет на скорость, а возможно, и на механизм протекания реакции восстановления.

Исследование кинетики процесса восстановления W из указанных соединений, проведенное в закрытом реакторе, показало (рис. 1), что зависимости степени полноты протекания реакции восстановления от времени при всех исследованных температурах (800 – 1100 °C) характеризуются двумя четко выраженными этапами, соотношение продолжительности которых существенно зависит от температуры процесса [2; 3]. На первом этапе при всех исследованных температурах степень полноты протекания реакции повышается с увеличением содержания кислорода в соединении, а на втором этапе с повышением температуры восстановления от 800 до 1100 °C при одной и той же выдержке степень полноты протекания реакции восстановления повышается в рядах WO₂→H₂WO₄→WO₃ (800 °C), H₂WO₄→WO₂→WO₃ (900 °C), H₂WO₄→WO₃→WO₂ (1000 и 1100 °C). Такая зависимость степени полноты протекания реакции на первом этапе обусловлена быстрой дегидратацией H₂WO₄ и ускоренным

восстановлением WO_3 до WO_2 , а на втором этапе – зависимостью скорости восстановления W из WO_2 от содержания паров H_2O в газовой среде. Для более четкого представления влияния наличия паров H_2O в газовой среде на скорость восстановления W из WO_2 рассчитали значения Δm для всех рассмотренных реакций, с вычетом потери массы, обусловленной дегидратацией соответствующего соединения и восстановлением WO_3 до WO_2 , из общей потери массы образцом. Из полученных зависимостей (рис. 2) видно, что при всех исследованных температурах на процесс восстановления W из WO_2 наиболее сильно влияют пары воды, перешедшие в газовую фазу при дегидратации H_2WO_4 до WO_3 и образовавшиеся восстановлением WO_3 до WO_2 , т. е. когда в газовую фазу переходят две молекулы H_2O из одной молекулы H_2WO_4 . Переход в газовую среду одной молекулы H_2O при восстановлении одной молекулы WO_3 до WO_2 , оказывает значительно меньшее влияние, усиливающееся при повышении температуры от 900 до 1000 °С и ослабевающее при повышении температуры от 1000 до 1100 °С.

Зависимость $\Delta m = f(T)$ для реализации восстановления W из WO_2 при использовании разных исходных соединений обусловлена степенью отклонения фактического содержания паров H_2O в газовой среде от равновесного для данной температуры: чем большее количество паров H_2O перешло в газовую фазу при данных T и τ , тем ближе состав газовой среды к равновесному и меньше Δm при восстановлении W из WO_2 .

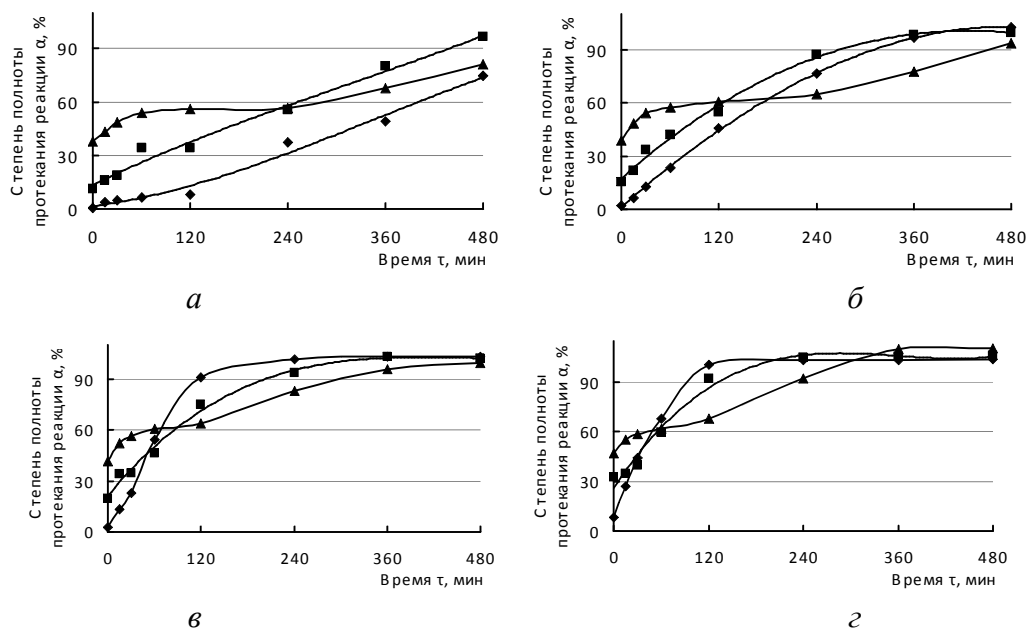


Рис. 1. Зависимости степени полноты протекания реакции восстановления W α (%) от времени τ (мин) из W -содержащих соединений: ◆ – из WO_2 , ■ – из WO_3 , ▲ – из H_2WO_4 ; $T = 800$ °С (а), 900 °С (б), 1000 °С (в), 1100 °С (г)

Некоторое отличие от зависимости $\Delta m = f(T)$ наблюдается при температуре 800 °С, когда Δm в реакции восстановления исходного WO_2 меньше Δm в реакции восстановления WO_2 , образовавшегося в реакторе после восстановления WO_3 до WO_2 . При этой температуре равновесная концентрация H_2O в H_2 для реакции восстановления WO_3 до WO_2 значительно выше [1], чем для реакции восстановления W из WO_2 , поэтому и при этой температуре WO_3 быстрее восстанавливается до WO_2 , чем W из WO_2 , и создает повышенную концентрацию паров H_2O в H_2 . Наличие паров H_2O должно было бы в большей степени тормозить реакцию восстановления W из WO_2 , однако при $\tau > 240$ мин этого не наблюдается.

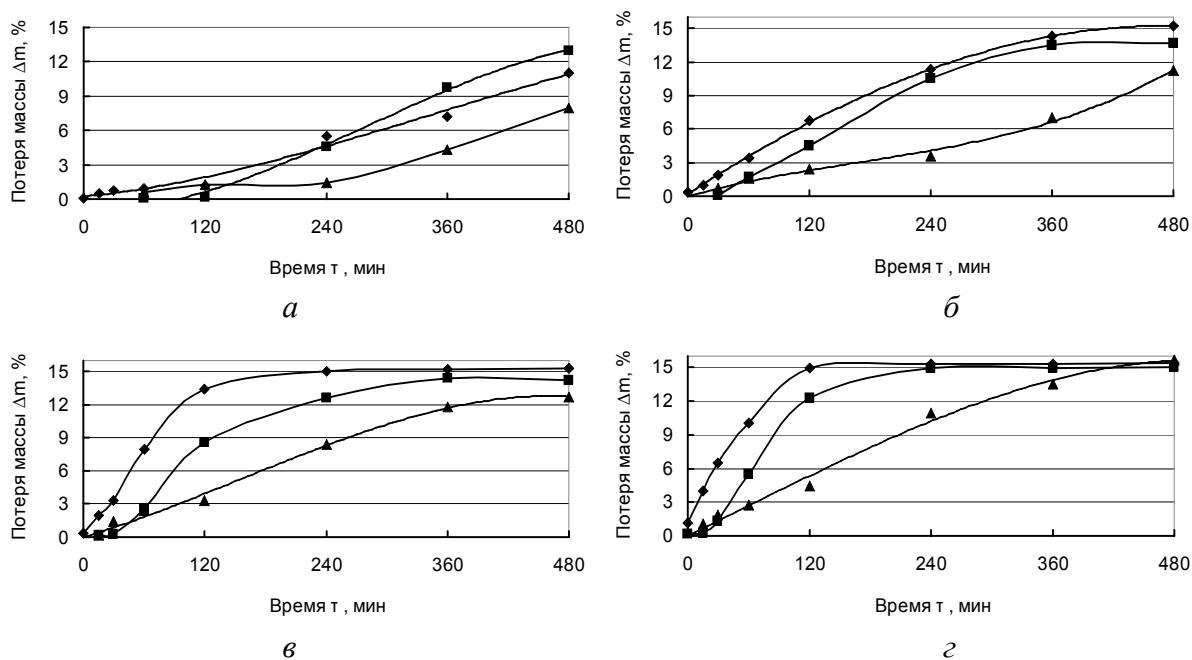
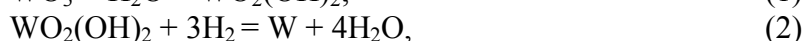


Рис. 2. Зависимости потери массы Δm (%) от времени τ (мин) при восстановлении W из W-содержащих соединений в период восстановления от WO_2 до W: \blacklozenge – из WO_2 , \blacksquare – из WO_3 , \blacktriangle – из H_2WO_4 ; $T = 800$ °C (а), 900 °C (б), 1000 °C (в), 1100 °C (г)

Вероятно, при такой температуре процесс восстановления W из WO_2 при увеличении концентрации паров H_2O в H_2 сначала ускоряется (что необычно), а затем, как обычно, тормозится. Возможно, указанное ускорение обусловлено началом образования летучего соединения $WO_2(OH)_2$, из которого W восстанавливается легче, чем непосредственно из WO_2 . Чем больше выдержка, тем больше образуется $WO_2(OH)_2$ и ускоряется процесс восстановления. Однако при более высокой концентрации паров H_2O торможение процесса восстановления W из WO_2 ускоряется настолько, что превалирует над ускорением восстановления W из $WO_2(OH)_2$ и Δm начинает уменьшаться, так как при образовании $WO_2(OH)_2$ часть паров H_2O связывается в это соединение. Вследствие этого концентрация паров H_2O в газовой фазе повышается не так интенсивно, как при отсутствии $WO_2(OH)_2$ в газовой фазе. В то же время наличие параллельного процесса, состоящего из реакций



протекающих в другой (газовой) фазе, независимо от реакции $WO_2 + 2H_2 = W + 2H_2O$, способствует повышению степени протекания реакции восстановления вольфрама.

При температуре 900 °C и выше вклад $WO_2(OH)_2$ в степень полноты протекания реакции восстановления уменьшается, а скорость общей реакции $WO_2 + 2H_2 = W + 2H_2O$ повышается, поэтому и характер зависимости $\Delta m = f(C_{H_2O})$ с физико-химических позиций становится обоснованным, т. е. с повышением концентрации паров H_2O в газовой фазе скорость процесса восстановления снижается.

Однако определение константы скорости химической реакции привело к необычным результатам (табл. 2, 3), как и определение эффективной энергии активации процесса восстановления. Константа скорости реакции при восстановлении W из WO_3 была больше не только по сравнению с константой скорости реакции восстановления W из H_2WO_4 , но и при восстановлении W из WO_2 . При этом эффективная энергия активации E увеличивалась при переходе от H_2WO_4 (53204 Дж/моль) до WO_3 (63108 Дж/моль) и затем до WO_2 (80781 Дж/моль), приближаясь до значения E в процессе восстановления в проточном реакторе, соответствующего 89647 Дж/моль при прочих равных условиях.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в закрытом реакторе протекают довольно сложные процессы, на которые влияет наличие в рабочем пространстве реактора исходного вещества, металлического вольфрама, паров H_2O и летучего соединения $WO_2(OH)_2$. При этом механизм процесса восстановления весьма сложный и при переходе от H_2WO_4 до WO_3 и затем до WO_2 постоянно изменяется, постепенно переходя от гомогенного до преимущественно гетерогенного. В этой связи можно ожидать, что и продукты восстановления могут иметь необычный вид, поскольку процессы зарождения и роста частиц вольфрама в различных условиях существенно отличаются, а соответственно отличаются форма и размеры частиц вольфрама. Проведенные эксперименты подтверждают такой вывод [4; 5].

Таблица 1. Константы скорости реакции K при восстановлении W из его исходных соединений в закрытом реакторе

Температура $T, ^\circ C$	Константа скорости реакции $K, \text{мин}^{-1}$		
	$WO_2 \rightarrow W$	$WO_3 \rightarrow W$	$H_2WO_4 \rightarrow W$
800	$2,55 \cdot 10^{-03}$	$3,79 \cdot 10^{-03}$	$1,82 \cdot 10^{-03}$
900	$5,95 \cdot 10^{-03}$	$7,57 \cdot 10^{-03}$	$3,11 \cdot 10^{-03}$
1000	$1,26 \cdot 10^{-02}$	$1,05 \cdot 10^{-02}$	$5,35 \cdot 10^{-03}$
1100	$1,75 \cdot 10^{-02}$	$1,89 \cdot 10^{-02}$	$6,29 \cdot 10^{-03}$

На основе полученных закономерностей были разработаны технологии получения порошков W разной формы с размерами частиц до 700 мкм. Рассев этих порошков по фракциям позволил получить порошок W с размерами -40 мкм, +40–80 мкм, +80–125 мкм, +125–160 мкм, +160–200 мкм, +200–315 мкм, +315–500 мкм, +500–700 мкм и исследовать на них процесс науглероживания в метановодородной среде при температурах 2200–2500 $^\circ C$ (табл. 2).

Из полученных данных следует, что порошки фракций -40 мкм, +40–80 мкм науглероживаются до стехиометрического состава соответственно за 1,3 и 2,3 ч при концентрации метана в водороде 3,6 %. Для порошков фракций +80–125 мкм, +125–160 мкм при такой же концентрации метана необходима температура 2300 $^\circ C$ и выдержка в течение соответственно 4 и 6,85 ч. Порошки более крупных фракций не удалось науглеродить даже при температуре 2300 $^\circ C$, суммарной выдержке при повторяющемся науглероживании в течение 14 ч и концентрациях метана 3,8–4,0 %. Результаты расчетов, выполненных В.Т. Головчаном, показали, что при указанных ранее условиях науглероживание до стехиометрического состава должно проходить. В этой связи необходимо найти причину, не позволяющую довести процесс науглероживания до конца. Доставка углерода к поверхности частиц не является лимитирующей стадией процесса науглероживания, о чем свидетельствуют данные, приведенные в табл. 2. Поэтому причина торможения процесса науглероживания кроется внутри частиц.

Исследование внутренней структуры частиц с размерами (+315-500 мкм) (рис. 3) показало, что эти частицы содержат микротрещины, которые разделяют ее на отдельные фрагменты с размерами от нескольких мкм до сотни мкм. Посредством травления было выявлено, что все частицы во всем объеме науглерожены до W_2C , что совпадает с результатами химического анализа.

Карбид WC располагается на поверхности частиц тонким (10–50 мкм) слоем, растресканным на отдельные фрагменты. Это свидетельствует о том, что науглероживание до W_2C происходит с высокой скоростью и уже через 2 ч состав частиц даже размерами +500–700 мкм достигает стехиометрического для W_2C (см. табл. 2). Скорость же науглероживания крупных частиц до WC с увеличением их размеров резко снижается.

Таблица 2. Влияние режимов карбидизации разных фракций порошков вольфрама на содержание углерода в них

T, °C	2200								2300					
	2	3,2		3,6			3,8	3,8	4,0	3,8	3,6			
CH ₄ , % (по объему у H ₂)														
t, ч	2	5	2	1,3	2,3	3	3	4	4	3	3	4,05	5,55	6,85
-40 мкм	6,36	6,55	6,3	6,12 6,04										
+40-80 мкм	6,24	6,35	6,04		6,15 6,10 6,20									
+80-125 мкм	5,19	5,76	5,45								5,89	6,1	6,15	
+125-160 мкм											5,3	5,47	5,67	6,2
+125-200 мкм	4,76	5,31	5,01											
+160-200 мкм												5,67		
+200-315 мкм	4,20	4,60	4,55			4,27								
+315-500 мкм	3,69	4,05	3,94			4,27	Последовательная карбидизация							
							3,8 3,9	3,6 3,96	4,7 4,04	4,58 4,52				
+500-700 мкм	3,38	3,79	3,55			3,02								

Примечание. Несколько значений в одной ячейке означает одновременную карбидизацию на нескольких пластинах, расположенных одна над другой в лодочке.

По нашему мнению, причиной торможения процесса науглероживания W₂C до WC являются субмикротрещины, появляющиеся на границе WC и W₂C. Эти субмикротрещины не видны в оптический микроскоп, не приводят к отслаиванию WC от W₂C, однако прерывают путь диффузии углерода в W₂C.

Возникновение субмикротрещин обусловлено значительной разницей плотностей WC (15,77 г/см³) и W₂C (17,34 г/см³), а также коэффициентов термического расширения WC (3,84 – 3,90) · 10⁻⁶ град⁻¹ и W₂C (6,4 – 8,1) · 10⁻⁶ град⁻¹.

Отсутствие данных о физико-механических свойствах WC и W₂C при температуре 2200–2300 °C не позволяет вычислить значения критической толщины слоя WC, при которых в нем возникают напряжения, достаточные для отслаивания от W₂C. Однако приближенные оценки показывают, что возникающие на границе слоев WC и W₂C напряжения могут привести к возникновению на ней субмикротрещин и приостановке или значительному замедлению процесса диффузии.

Таким образом, на основе проведенных исследований можно сделать вывод, что при науглероживании особо крупных частиц W в метановодородной среде, можно стабильно обеспечивать производство порошков WC с размерами частиц до 160 мкм. Из более крупных порошков вольфрама можно производить только смеси порошков W₂C и WC, причем содержание WC в смеси будет тем меньше, чем крупнее исходные частицы вольфрама.

Использование полученных особо крупнозернистых порошков WC в твердых сплавах

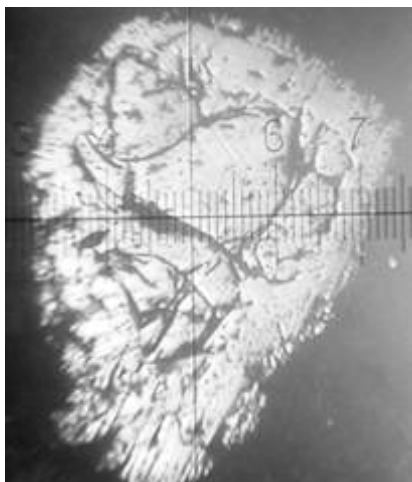


Рис. 3 – Поперечный разрез частиц карбида вольфрама из фракции +315-500 мкм (оптический микроскоп, $\times 100$)

позволило получить твердые сплавы с крупно- и среднезернистой структурой (т. е. типа КС), повышенными значениями K_{1C} , предельной пластической деформацией и работой разрушения, а также алмазными буровыми коронками, обладающие более высокой (на 40%) износостойкостью, скоростью бурения и проходкой на одну коронку.

В настоящей работе также представлены результаты исследований по применению метановодородной среды при получении твердого раствора (Ti,W)C.

В производстве титановольфрамовых твердых сплавов твердый раствор (Ti,W)C с соотношением TiC:WC = 32:68 (по массе) чаще всего получают из шихты $TiO_2 + WC + \text{сажа}$ при температуре 2200–2300 °C в водороде. Однако, при таком способе карбидизации дефицит связанного углерода по сравнению с теоретическим (10,56 % (по массе)) составляет 0,6–0,9 % (по массе). Кроме того, такой твердый раствор (Ti,W)C всегда содержит значительное количество свободного углерода (до 1,0 % (по массе)).

Поэтому были проведены работы по выяснению условий синтеза высокоуглеродистого твердого раствора (Ti,W)C с минимальным содержанием в нем свободного углерода и использованием в качестве карбюризатора равновесной над (Ti,W)C (при температуре 2200–2300 °C) метановодородной газовой среды. Приведенные в [6] результаты термодинамических расчетов показали, что реакция карбидизации оксида TiO_2 при использовании в качестве карбюризатора метана начинает протекать при более низких температурах, чем при использовании в качестве карбюризатора сажи. Учитывая, что реакция карбидизации оксида TiO_2 облегчается в присутствии карбида вольфрама [7], операцию получения карбида титана совместили с операцией получения твердого раствора. Результаты исследований приведены в табл. 3.

Твердый раствор (Ti,W)C, полученный из шихты $TiO_2 + WC$ в метановодородной среде, хотя и имел на порядок меньшее количество свободного углерода, представлял собой плотный спек и имел значительный дефицит связанного углерода (>1 % (по массе)). В процессе карбидизации оксид TiO_2 плавился, вследствие чего, продукт превращался в газонепроницаемый спек, что и тормозило процесс газофазной карбидизации.

Для исключения значительного уплотнения спека и повышения газопроницаемости шихты в нее вводили разрыхлители. Для этого часть оксида TiO_2 заменяли порошком металлического электролитического титана карбида TiC так, чтобы содержание титана в шихте не изменялось. При увеличении количества порошков титана и карбида TiC в исходной смеси содержание связанного углерода в конечном продукте повышалось. Высокоуглеродистый твердый раствор (Ti,W)C удалось получить при замене более 60 % (по массе) оксида TiO_2 на титан или карбид TiC. Причем, продукт карбидизации представлял собой пористый спек, который легко растирался в порошок. Однако для серийного производства твердого раствора (Ti,W)C нами рекомендованы составы шихты соответствующие партиям 16, 17, 25 и 26. Такое соотношение исходных компонентов шихты позволило стабильно получать (при стандартных технологических условиях) в метановодородной среде, содержащей равновесное количество метана, высокоуглеродистый твердый раствор (Ti,W)C, в котором содержание связанного углерода составляло до 99 % (по массе) стехиометрического, а количество свободного ничтожно мало.

Положительные результаты были получены также при использовании смеси двух разрыхлителей – титана и карбида TiC, введенных в шихту в равном соотношении в пересчете на карбид титана в конечном продукте [8].

Таблица 3. Содержание углерода в твердом растворе (Ti,W)C в зависимости от способа получения

Компоненты шихты	№ партии	Содержание углерода в твердом растворе, % (по массе)			
		C _{общ}	C _{своб}	C _{связ}	от стехиометрического
<i>При использовании твердофазного карбюризатора</i>					
TiO ₂ , WC и сажа при содержании сажи, % (по массе)					
14,6	1	9,87	0,14	9,73	0,92
14,7	2	9,85	0,22	9,63	0,91
14,8	3	10,14	0,35	9,79	0,93
14,9	4	10,05	0,30	9,75	0,92
15,0	5	10,36	0,42	9,94	0,94
15,2	6	10,94	0,84	10,10	0,96
<i>При использовании газофазного карбюризатора</i>					
TiO ₂ и WC	7	8,64	0,04	8,60	0,81
	8	8,61	0,03	8,58	0,81
	9	8,70	0,02	8,68	0,82
TiO ₂ , Ti и WC при замене части TiO ₂ на Ti, % (по массе):					
10	10	8,66	0,03	8,63	0,82
20	11	8,96	0,02	8,94	0,85
30	12	9,11	0,02	9,09	0,86
40	13	9,43	0,02	9,41	0,89
50	14	9,77; 10,05	0,02	9,75; 10,03	0,92; 0,95
60	15	9,97; 10,22	0,03	9,74; 10,19	0,92; 0,96
70	16	10,38; 10,40	0,03	10,35; 10,37	0,98
80	17	10,50; 10,41	0,02	10,48; 10,39	0,99; 0,98
90	18	10,35; 10,39	0,03	10,32; 10,36	0,98
TiO ₂ TiC и WC при замене части TiO ₂ на TiC, % (по массе):					
10	19	9,06	0,02	9,04	0,86
20	20	9,34	0,03	9,31	0,88
30	21	9,52	0,02	9,50	0,90
40	22	9,72	0,03	9,69	0,92
50	23	9,79; 10,10	0,02	9,77; 10,08	0,93; 0,95
60	24	9,99; 10,15	0,03	9,96; 10,12	0,94; 0,96
70	25	10,17; 10,25	0,03	10,14; 10,22	0,96; 0,97
80	26	10,40; 10,30	0,04	10,36; 10,26	0,98; 0,97
90	27	10,40; 10,27	0,09	10,31; 10,18	0,98; 0,96

Такое изменение состава шихты ускорило процесс синтеза (Ti,W)C и позволило стабильно получать твердые растворы с содержанием связанного углерода до 97 % содержания

стехиометрического уже при замене в шихте для карбидизации 50–60 % (по массе) оксида TiO_2 на смесь титана и карбида TiC . Кроме того, применение газофазного карбюризатора позволило повысить содержание углерода в карбиде титана со значительной исходной недостаточностью углерода с 17,17 % (по массе) до 19,80 % (по массе).

Следует также подчеркнуть, что твердые растворы $(Ti,W)C$, синтезированные методом газофазной карбидизации, содержали гораздо меньшее количество кислорода, чем твердые растворы, полученные при использовании твердофазного карбюризатора (сажи) (рис. 4).

Таким образом, газофазный карбюризатор позволяет удалить из твердого раствора $(Ti,W)C$ даже незначительные остатки кислорода, которые невозможно удалить при использовании стандартной технологии, за счет этого повысить содержание связанного углерода на 7 %, уменьшить количество свободного углерода до 10 раз и сократить время синтеза твердого раствора в 2 раза.

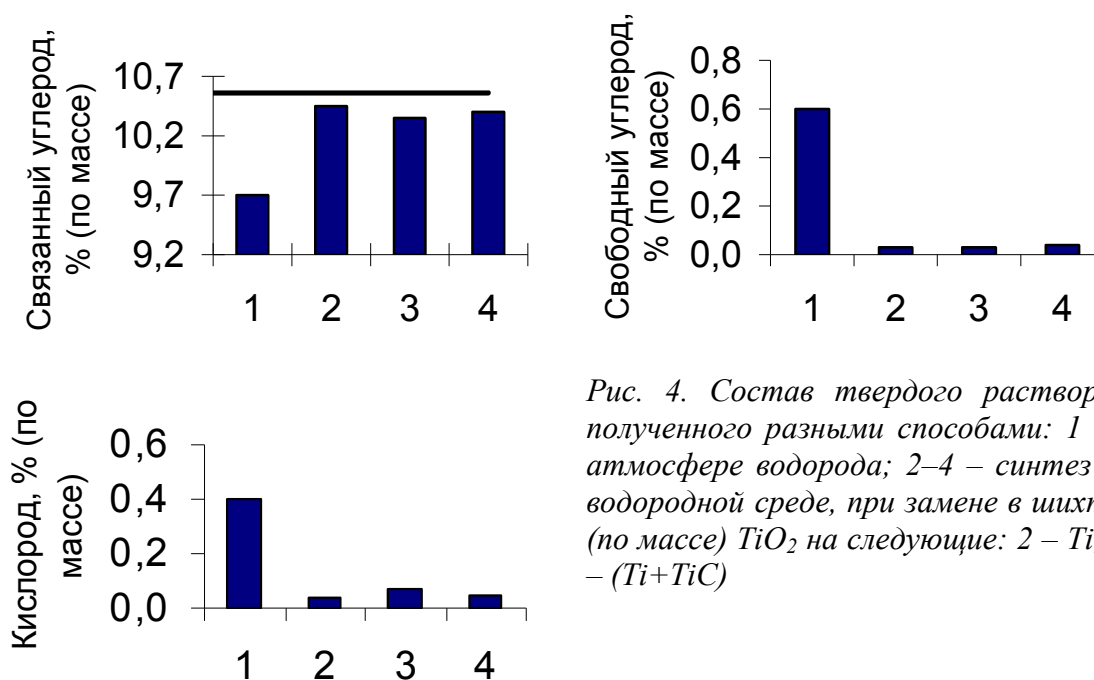


Рис. 4. Состав твердого раствора $(Ti,W)C$, полученного разными способами: 1 – синтез в атмосфере водорода; 2–4 – синтез в метано-водородной среде, при замене в шихте 70–80 % (по массе) TiO_2 на следующие: 2 – Ti ; 3 – TiC ; 4 – $(Ti+TiC)$

Приведенные в настоящем работе новые технологии синтеза порошков W , WC и $(Ti,W)C$ являются научной основой для дальнейшего развития теории и практики процессов восстановления металлов из их оксидов, получения новых карбидов и сложных углеродсодержащих соединений. Использование качественных карбидов для приготовления твердосплавных смесей и оптимальные режимы спекания позволят получать твердые сплавы с повышенными эксплуатационными свойствами

Литература

1. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. — М.: Металлургия, 1976. — 528 с.
2. Бондаренко В.П., Андреев И.В. Кинетический анализ реакций восстановления WO_3 водородом в закрытом реакторе // Сверхтвердые материалы. – 2006. – № 2. – С. 43—51.
3. Бондаренко В.П., Андреев И.В., Бабенко А.Е. Кинетика процесса восстановления вольфрама из вольфрамовой кислоты H_2WO_4 в закрытом реакторе // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: Изд-во ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2007. – Вып. 10. – С. 487–493.

4. Бондаренко В.П., Андреев И.В., Ващенко А.Н. Влияние состава исходных вольфрам-содержащих соединений на процесс восстановления вольфрама в реакторах разных типов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: Изд-во ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2005. – Вып. 8. – С. 226-230.
5. Бондаренко В.П., Андреев И.В. О зарождении и росте кристаллов W в закрытых реакторах при восстановлении его из оксида WO₃ водородом // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: Изд-во ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2006. – Вып. 9. – С. 338–344.
6. Bondarenko V.P., Korablev S.F., Epik I.V. Optimizing conditions of obtaining a solid solution of tungsten carbide in titanium carbide by preparing it in a precisely controlled gas medium. International Journal of Hydrogen Energy // Intern. J. of Hydrogen Energy. – 1999. – № 24. – С. 845–848.
7. Меерсон Г.А., Зеликман А.Н. Металлургия редких металлов. – М.: Маталлургиздат, 1955. – 608 с.
8. Бондаренко В.П., Савчук И.В., Беляева А.Г. Синтез высокоуглеродистого твердого раствора (Ti,W)C // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: Изд-во ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2007. – Вып. 10. – С. 471–478.

Поступила 27.06.08