

УДК 621.762

DOI 10.17073/1997-308X-2015-1-19-26

Закономерности контактного взаимодействия карбида титана с Ni- и Ni–Mo-расплавами

© 2015 г. **В.А. Жилыев, Е.И. Патраков, В.В. Федоренко**

Институт химии твердого тела (ИХТТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева (ИФМ) УрО РАН, г. Екатеринбург

*Статья поступила в редакцию 27.01.14 г., доработана 07.03.14 г., подписана в печать 13.03.14 г.***Жилыев В.А.** – докт. техн. наук, канд. хим. наук, вед. науч. сотр. ИХТТ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91). Тел.: (343) 362-35-24. E-mail: zhilyaev@ihim.uran.ru.**Патраков Е.И.** – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИФМ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18). E-mail: eug.patrakov@ya.ru.**Федоренко В.В.** – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИФМ УрО РАН.

Изучены закономерности процессов растворения, фазо- и структурообразования, реализующихся в условиях контактного взаимодействия карбида титана различного состава с Ni- и Ni-(5÷25%)Mo-расплавами. Впервые установлено, что процесс растворения карбида TiC_x в расплавах на основе никеля является инконгруэнтным: при $x \geq 0,9$ в расплав преимущественно переходит углерод, при $x \leq 0,8$ – титан. Лимитирующей стадией процесса растворения является диффузия атомов металла в жидкой фазе. Выявлены закономерности образования карбида $Ti_{1-n}Mo_nC_x$ (К-фазы) – основного продукта контактного взаимодействия в системе TiC/Ni–Mo. Установлено, что в условиях относительного избытка Ni–Mo-расплава К-фаза образуется преимущественно по механизму растворения–выделения, а в условиях его недостатка (в условиях пропитки карбидного массива) – по механизму растворения–осаждения. Состав автономных выделений К-фазы в зависимости от условий эксперимента (1450 °С, 0,5–25 ч) изменяется в пределах от $Ti_{0,4}Mo_{0,6}C_{0,7}$ ($a = 4,27 \text{ \AA}$) до $Ti_{0,7}Mo_{0,3}C_{0,6}$ ($a = 4,29 \text{ \AA}$). На стадии нестационарного растворения он определяется концентрацией молибдена в расплаве, на стадии стационарного растворения – отношением концентраций в нем титана и углерода.

Ключевые слова: карбид титана, Ni–Mo-расплав, взаимодействие, реакции, К-фаза, микроструктура.

Regularities of dissolution, phase formation, and structure formation, which are implemented in conditions of the contact interaction of titanium carbide of various compositions with Ni and Ni-(5÷25 %)Mo melts are investigated. It is established for the first time that the dissolution of carbide TiC_x in nickel-based melts is incongruent: carbon preferentially transfers into the melt at $x \geq 0,9$ and titanium at $x \leq 0,8$. The limiting stage of dissolution is atomic diffusion of metal in the liquid phase. Regularities of the formation of $Ti_{1-n}Mo_nC_x$ carbide (C-phase)—the main contact interaction product in the TiC/Ni–Mo system—are revealed. It is established that the C-phase in conditions of the relative excess of the Ni–Mo melt is formed preferentially by the dissolution–isolation mechanism, while in its lack (in impregnation conditions of a carbide massif)—by the dissolution–precipitation mechanism. The composition of autonomous isolation of the C-phase depending on the experimental conditions (1450 °C, 0,5–25 h) varies in limits from $Ti_{0,4}Mo_{0,6}C_{0,7}$ ($a = 4,27 \text{ \AA}$) to $Ti_{0,7}Mo_{0,3}C_{0,6}$ ($a = 4,29 \text{ \AA}$). The composition at the unsteady dissolution stage is determined by the molybdenum concentration in the melt and at the steady dissolution stage—by the ratio of titanium and molybdenum concentrations in the melt.

Keywords: titanium carbide, Ni–Mo melt, interaction, reactions, C-phase, microstructure.

Твердорастворная природа [1, 2] кубических (типа NaCl) тугоплавких фаз внедрения (ТФВ) — карбидов, нитридов и монооксидов переходных металлов IV и V групп — предопределяет их повышенную химическую активность в контакте с расплавами на основе никеля [3, 4]. Следствием этого обстоятельства является тот факт, что оптимальное сочетание служебных свойств керметов на основе системы TiC–Ni, в отличие от твердых сплавов типа WC–Co, достигается лишь в некотором промежуточном (неравновесном)

состоянии [5–12]. Поэтому актуальной задачей является изучение кинетики и механизма процессов растворения, фазо- и структурообразования, протекающих при взаимодействии карбида титана с Ni- и Ni–Mo-расплавами. К сожалению, специальных исследований, посвященных выяснению этих вопросов, до сих пор не проведено. Разработчики TiC-керметов ограничиваются, как правило, изучением взаимосвязи фазового состава, микроструктуры и свойств уже спеченного (частично или полностью) композита [13].

Состав и параметр решетки карбидов TiC_x

| Фаза | Химический состав, мас. % | | | | | a, Å Δa = ± 0,001 Å |
|---------------------|---------------------------|------------------|-------------------|-----|------|------------------------|
| | Me | C _{общ} | C _{своб} | O | N | |
| TiC _{0,96} | 79,9 | 19,7 | 0,2 | 0,1 | отс. | 4,326 |
| TiC _{0,90} | 81,6 | 18,1 | отс. | 0,1 | — | 4,327 |
| TiC _{0,85} | 82,3 | 17,5 | отс. | 0,1 | — | 4,325 |
| TiC _{0,80} | 82,8 | 16,8 | отс. | 0,2 | — | 4,322 |
| TiC _{0,70} | 85,0 | 14,7 | — | 0,2 | — | 4,317 |
| TiC _{0,60} | 86,7 | 12,9 | — | 0,2 | отс. | 4,310 |
| TiC _{0,52} | 88,4 | 11,2 | — | 0,3 | отс. | 4,300 |

С целью восполнить этот пробел мы провели систематическое исследование кинетических особенностей и общих закономерностей контактного взаимодействия карбида титана различного состава с Ni- и Ni-(5±25 %)Mo-расплавами, результаты которого излагаются в настоящей статье.

Для проведения экспериментов были приготовлены две серии горячепрессованных образцов TiC_x с остаточной пористостью 0—2 и 10—12 % соответственно. Первые из них предназначались для изучения контактного взаимодействия с расплавами на основе никеля в условиях относительного избытка жидкой фазы (режим свободного растворения), а вторые — в условиях ее относительного недостатка (режим пропитки). Состав и значения параметра решетки использованных в работе образцов TiC_x приведены в таблице.

Методика проведения экспериментов заключалась в следующем.

Одинаковые по форме и размерам (Ø10 мм, h = 5 мм) таблетки карбида TiC_x и Ni(Mo)-сплава размещали попарно в соответствующих алундовых тиглях. Изотермические отжиги осуществляли в вакууме 10⁻¹ Па при температуре 1450 °С в течение 0,1—25,0 ч. После окончания эксперимента образцы разрезали перпендикулярно контактной границе, шлифовали и полировали алмазными пастами. Химический состав контактирующих фаз и особенности микроструктуры композитов изучали методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и растровой электронной микроскопии на установке JСХА-733. По мере необходимости

привлекали также методы химического и рентгенофазового анализа (дифрактометры типа ДРОН).

Результаты исследования представлены ниже в виде схем протекания соответствующих физико-химических процессов и концентрационных зависимостей. Для наглядности и полноты описания изучаемых процессов нами использованы следующие условные обозначения:

- > — растворение карбида титана в расплаве;
- — кристаллизация расплава при охлаждении системы;
- ↔ — взаимная диффузия в структуре типа ядро—оболочка;
- Ni (ℓ) — расплав на основе никеля;
- ▣ — эвтектика.

Система TiC/Ni

Согласно результатам РСМА начальные стадии растворения (t = 1450 °С, τ = 0,5 ч) плотных (пористость < 2 %) образцов TiC_x в расплаве никеля могут быть описаны следующими реакционными схемами:

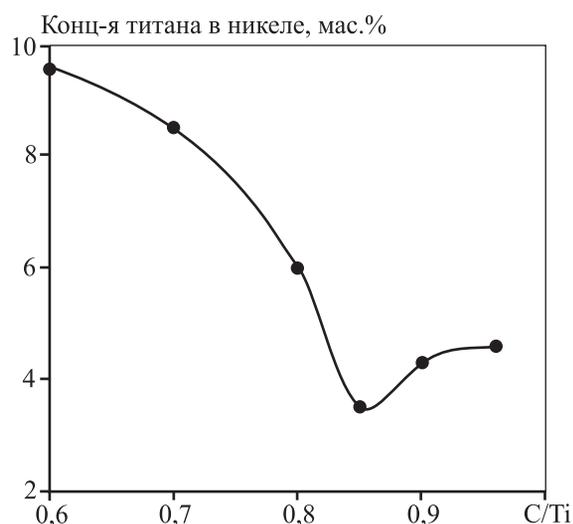
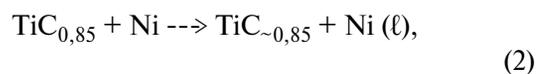
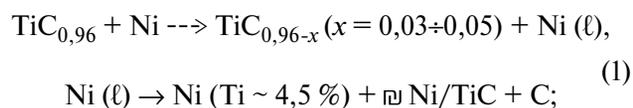
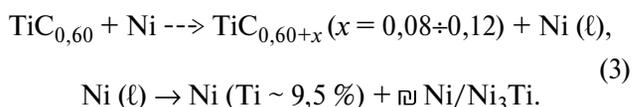
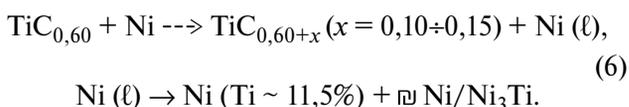
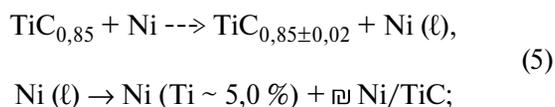
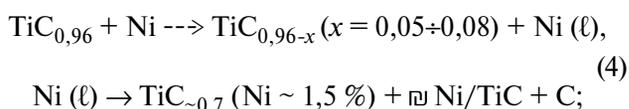


Рис. 1. Влияние состава карбида титана TiC_x на относительную скорость его растворения в никеле t = 1450 °С, τ = 0,5 ч



Из приведенных данных видно, что если состав карбида близок к стехиометрии, то в расплаве преимущественно переходит углерод, а если далек, — то титан. Карбид $\text{TiC}_{0,85}$ растворяется в никеле конгруэнтно, т.е. без заметного изменения состава. Относительная скорость его растворения, оцениваемая по количеству титана, перешедшего в расплав, является минимальной (рис. 1).

Со временем ($\tau = 1$ ч) процесс взаимодействия в рассматриваемой системе развивается глубже:



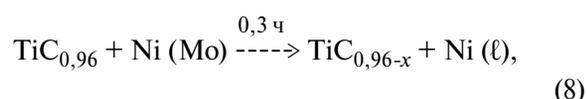
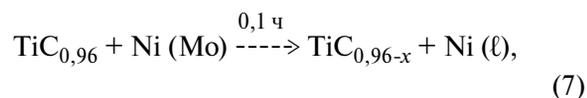
Важно отметить, что первично кристаллизующийся из расплава карбид титана (реакция (4)) близок по составу к нижней границе области гомогенности ($C \sim 15 \%$, $a = 4,316 \text{ \AA}$) и содержит до 1,5 % Ni. В металлической зоне образца присутствуют выделения свободного углерода (до 0,5 %).

Инконгруэнтный (в общем случае) характер растворения карбида титана в никеле и неквазибинарность системы $\text{TiC}_x\text{—Ni}$ ($x \rightarrow 1$) хорошо согласуются с твердорастворной природой тугоплавких фаз внедрения [1].

Система TiC/Ni—Mo

Введение второго карбидообразующего элемента (молибдена) в рассматриваемую систему качественно изменяет механизм процессов фазо- и структурообразования.

Начальный этап взаимодействия компонентов в системе TiC/Ni—25\%Mo ($t = 1450 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 0,1 \pm 0,3$ ч), как и в системе TiC/Ni , характеризуется преимущественным растворением углерода карбидной фазы в расплаве. Поэтому при охлаждении композиции из расплава кристаллизуются только первичные и эвтектические выделения фазы на основе гексагонального карбида Mo_2C :



При более продолжительном взаимодействии ($\tau = 0,5$ ч), когда в расплаве достигается предельное произведение активностей титана, углерода и молибдена, определяемое соотношением [14]

$$\Delta G_{\text{Ti}_{1-n}\text{Mo}_n\text{C}_x} = RT \ln (a_{\text{Ti}}^{1-n} a_{\text{Mo}}^n a_{\text{C}}^x),$$

в нем начинают формироваться кристаллы кубической (типа NaCl) фазы состава $\text{Ti}_{1-n}\text{Mo}_n\text{C}_x$ (К-фаза). Вдали от границы раздела они образуются автономно по механизму растворения-выделения (рис. 2):

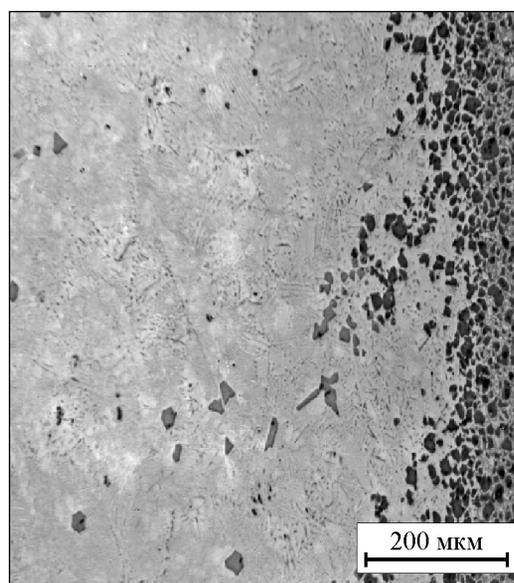


Рис. 2. Автономные выделения К-фазы в расплаве Система TiC/Ni—25\%Mo , $t = 1450 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ ч

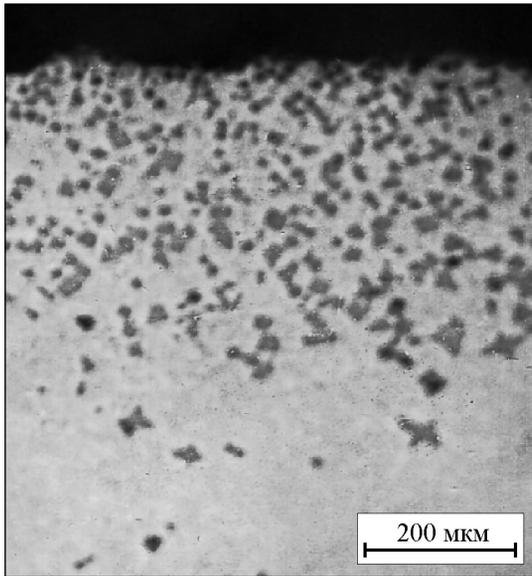
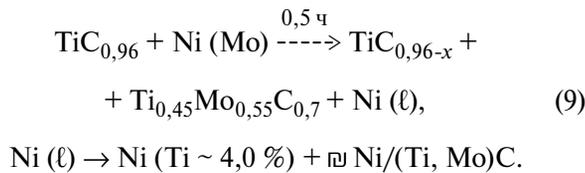


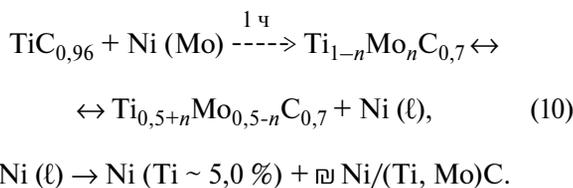
Рис. 3. Скопления К-фазы на поверхности расплава Система TiC/Ni–25%Mo, $t = 1450\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 25\text{ ч}$



Так как плотность частиц К-фазы ниже плотности расплава, они со временем «всплывают» и скапливаются на его свободной поверхности (рис. 3).

В области контактной границы (см. рис. 2, нижнюю часть) К-фаза выпадает непосредственно на зерна карбида титана по механизму растворения–осаждения. В результате осаждения К-фазы на зернах исходного карбида появляется радиальный градиент концентраций титана, молибдена и углерода, который является движущей силой диффузии, направленной в сторону выравнивания их составов.

Важно отметить, что выравнивание концентраций элементов по сечению зерна происходит в первую очередь по углероду (рис. 4):



С увеличением длительности экспозиции процесс взаимодействия постепенно переходит

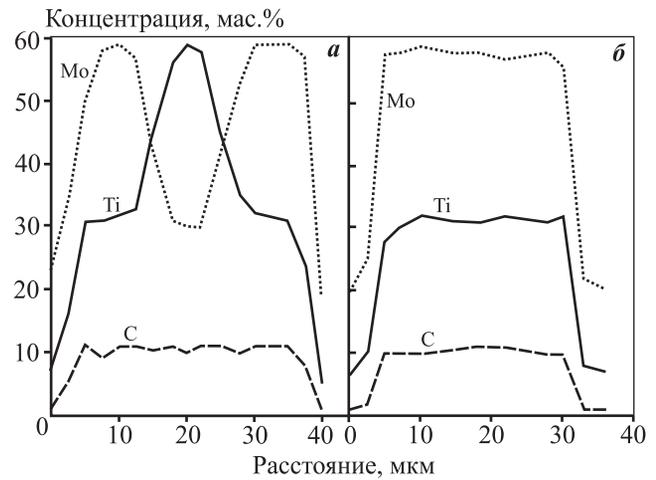


Рис. 4. Распределение элементов по сечению зерна TiC, покрытого К-фазой, (а) и отдельному зерну К-фазы (б) Система TiC_{0,96}/Ni–25%Mo, $t = 1450\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$

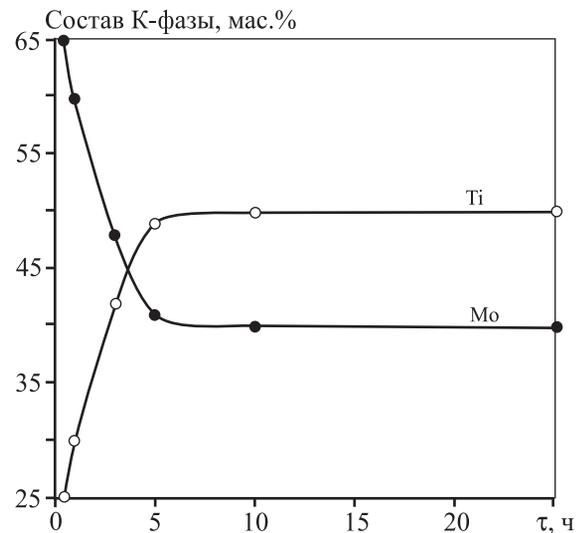


Рис. 5. Зависимость состава автономных выделений К-фазы в Ni–Mo-расплаве от времени Система TiC_{0,96}/Ni–25%Mo, $t = 1450\text{ }^\circ\text{C}$

из нестационарного режима растворения, когда составы твердой и жидкой фаз меняются со временем ($\tau = 0,5\div 5,0\text{ ч}$), в стационарный, когда это изменение прекращается (рис. 5).

Так как на стадии нестационарного растворения атомное отношение C/Ti в К-фазе больше единицы, то по мере ее образования количество растворенного в расплаве углерода снижается, а титана, соответственно, растет. Этот процесс протекает тем быстрее, чем выше концентрация молибдена в исходном расплаве (рис. 6, кр. 1).

При выходе на стадию стационарного (конгруэнтного) растворения атомное отношение C/Ti в

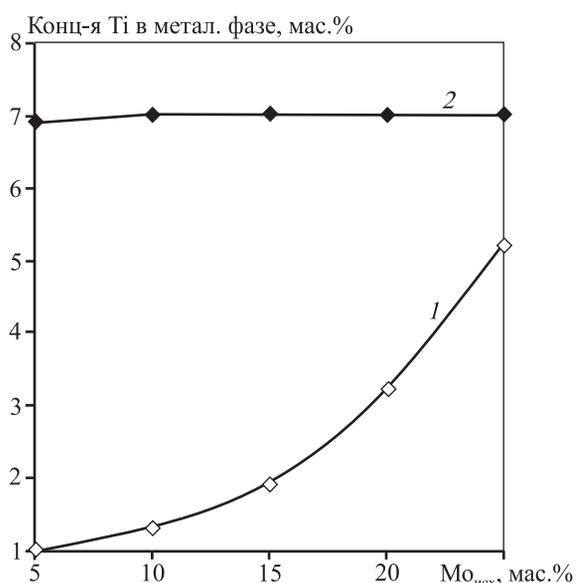
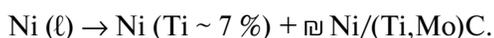
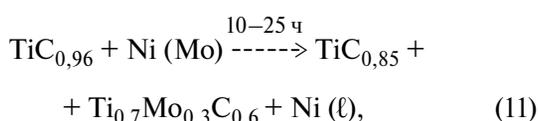


Рис. 6. Зависимость концентрации титана в металлической фазе от исходного содержания молибдена в Ni–Mo–расплаве Система $TiC_{0,96}/Ni-Mo$, $t = 1450\text{ }^{\circ}C$, $\tau = 1\text{ ч}$ (1) и 25 ч (2)

карбиде титана (в частицах TiC_x , отделившихся от основного карбидного массива) и автономных выделениях К-фазы выравнивается ($C/Ti \sim 0,85$). Стабилизируется на уровне 7 % и количество титана, растворенного в металлической фазе (рис. 6, кр. 2):



Данные, приведенные на рис. 7, подтверждают вывод о том, что карбид состава $TiC_{0,85}$ растворяется в Ni–25%Mo–расплаве конгруэнтно.

Зависимость состава автономных выделений К-фазы в расплаве от исходного состава карбида титана представлена на рис. 8. Легко заметить, что аномальный ход этой зависимости в области составов $TiC_{0,8}-TiC_{0,9}$ коррелирует с аналогичными особенностями на концентрационных зависимостях скорости растворения карбида титана в Ni- и Ni–Mo–расплавах (ср. рис. 1, 7 и 8). И это естественно, поскольку в их основе лежит одна и та же причина — существование конгруэнтно растворяющегося карбида, близкого по составу к $TiC_{0,85}$. С химической точки зрения очевидно,

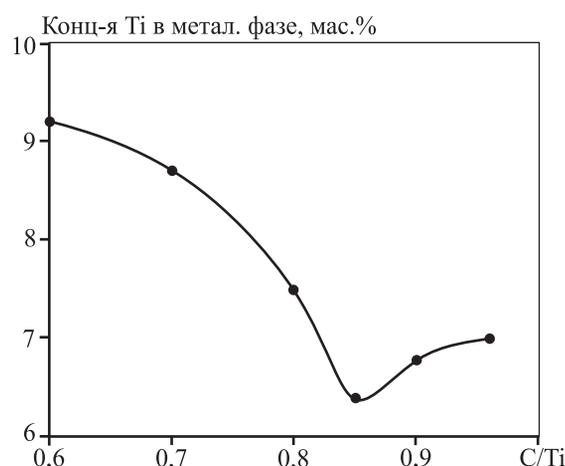


Рис. 7. Влияние исходного состава карбида титана на относительную скорость его растворения в Ni–25%Mo–расплаве ($t = 1450\text{ }^{\circ}C$, $\tau = 5\text{ ч}$)

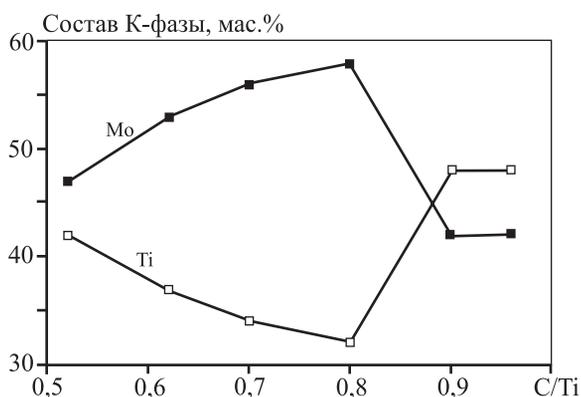


Рис. 8. Зависимость состава автономных выделений К-фазы от исходного состава карбида титана Система $TiC_x/Ni-25\%Mo$, $t = 1450\text{ }^{\circ}C$, $\tau = 5\text{ ч}$

что этот состав является наиболее подходящим для использования в качестве исходной основы TiC -керметов с Ni–Mo–связующей фазой. О правомерности такого заключения свидетельствуют, в частности, результаты работы [15], согласно которым состав сердцевины карбидных зерен в серийном мелкозернистом (~1 мкм) кермете $TiC/Ni-Mo$ соответствует формуле $TiC_{0,81\pm 0,02}$.

Зависимость состава автономных выделений К-фазы от исходной концентрации молибдена в расплаве приведена на рис. 9. Видно, что эта зависимость четко выражена на стадии нестационарного растворения карбида титана и практически отсутствует на стадии стационарного растворения.

Соотношение стадий нестационарного и стационарного растворения карбида титана в Ni–

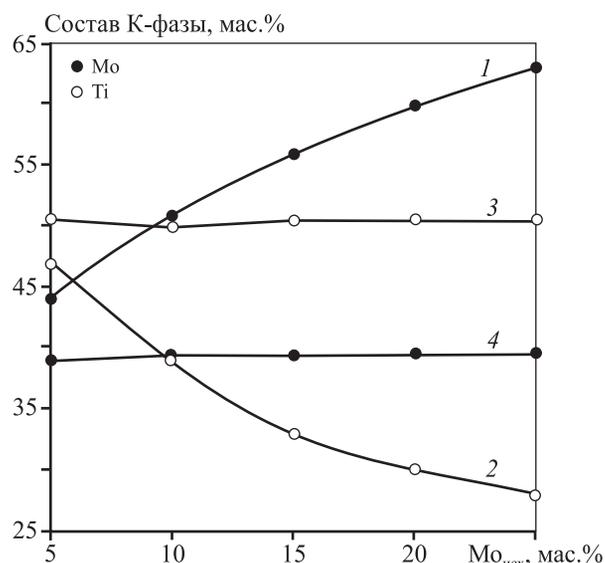
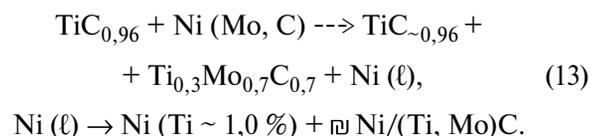
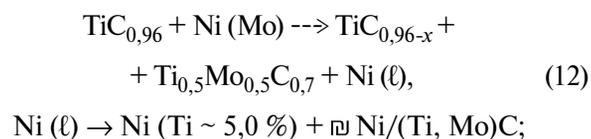


Рис. 9. Зависимость состава автономных выделений К-фазы от исходного содержания молибдена в Ni–Mo-расплаве
Система TiC_{0,96}/Ni–Mo, $t = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$ (1, 2) и 25 ч (3, 4)

Mo-расплавах и, следовательно, пределы изменения состава автономных выделений К-фазы можно регулировать путем введения в систему TiC/Ni–Mo дополнительного углерода. Эффективность этого приема иллюстрируется ниже на примере композиций TiC/Ni–25%Mo и TiC/Ni–25%Mo–1%С, термообработанных при $t = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч:



Сравнение реакций (12) и (13) показывает, что введение 1 % углерода в Ni–Mo-расплав резко снижает скорость растворения карбида титана. При этом стадия инконгруэнтного растворения практически исчезает. Важно отметить, что первичные выделения К-фазы содержат в этом случае максимальное количество молибдена. Его концентрация (~75 %) намного превышает предельную растворимость молибдена в карбиде титана даже при более высоких температурах (например, при $t = 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ она равна ~35 % [16]).

Суммируя вышеизложенное, можно констатировать, что при растворении плотных (пористость < 2 %) образцов TiC_{0,96} в относительном избытке Ni–Mo-расплава К-фаза образуется преимущественно по механизму растворения-выделения. Состав ее автономных выделений в зависимости от условий эксперимента ($t = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,5\text{--}25,0\text{ ч}$) изменяется в пределах от Ti_{0,4}Mo_{0,6}C_{0,7} ($a = 4,27\text{ \AA}$) до Ti_{0,7}Mo_{0,3}C_{0,6} ($a = 4,29\text{ \AA}$). На стадии нестационарного растворения состав К-фазы является функцией концентрации молибдена в расплаве, а на стадии стационарного растворения — функцией содержания в нем титана, точнее, отношения концентраций титана и углерода в жидкой фазе. Постоянство последнего определяет и постоянный состав К-фазы. Продолжительность стадии нестационарного растворения может быть сведена до минимума путем введения в расплав дополнительного углерода.

Уместно напомнить в связи со сказанным, что именно К-фаза является фактической основой TiC-керметов с Ni–Mo-связкой (объемная доля К-фазы в спеченных сплавах превышает 50 % [4]). Она существенно превосходит карбид титана по таким важным характеристикам, как стойкость к высокотемпературной деформации и крепу [17, 18], микротвердость (до 35 ГПа [4]), горячая твердость [19], схватываемость со сталями [20]. Кроме того, высокая степень дефектности К-фазы по углероду обеспечивает ее полную смачиваемость расплавами на основе никеля.

Качественно иная картина наблюдается при пропитке пористого (11 %) образца карбида титана расплавом Ni–25%Mo. На рис. 10 и 11 показаны соответственно общий вид пропитанной расплавом части карбида TiC_{0,96} и профили концентраций молибдена и титана по сечению образца.

Видно, что характерной особенностью микроструктуры карбида TiC_{0,96}, пропитанного расплавом Ni–25%Mo, является ярко выраженный градиент концентраций титана и молибдена по сечению образца. По направлению к его центру содержание молибдена в оболочке TiC-зерен снижается от 60 до 7 %, а титана — соответственно растет. Состав сердцевин карбидных зерен при этом постоянен (80 % Ti и 19 % C). По мере продвижения вглубь образца форма карбидных зерен изменяется от округлой до ограниченной, а толщина обо-

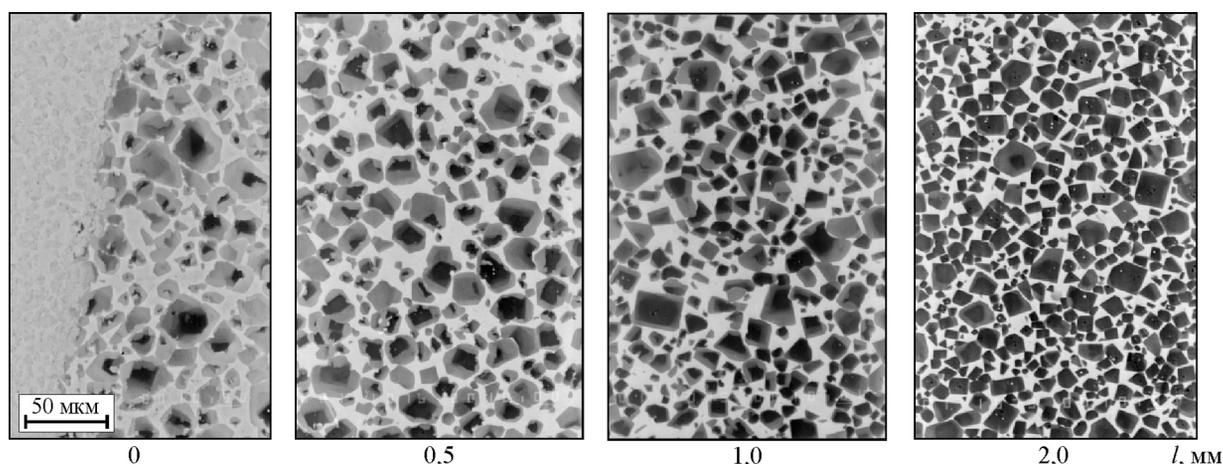


Рис. 10. Эволюция микроструктуры карбида $TiC_{0,96}$ по мере его пропитки расплавом $Ni-25\%Mo$ ($t = 1450^\circ C$, $\tau = 1$ ч)
 l – расстояние от контактной границы

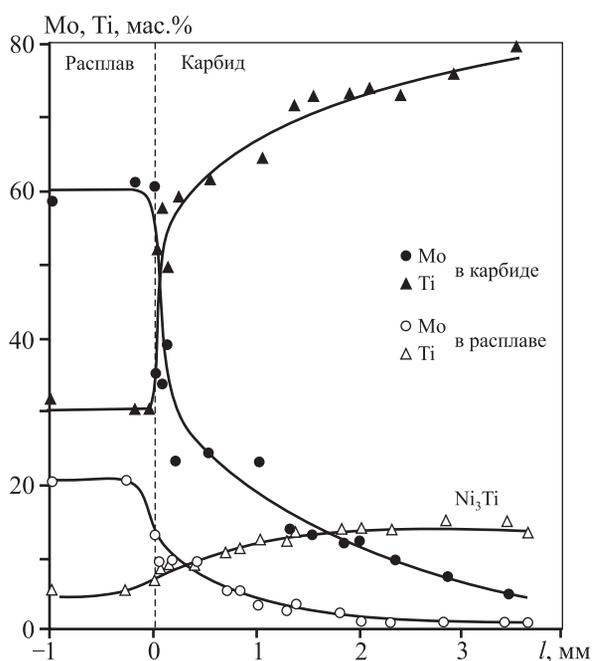


Рис. 11. Профили концентраций молибдена и титана по сечению образца $TiC_{0,96}$, пропитанного расплавом $Ni-25\%Mo$ ($t = 1450^\circ C$, $\tau = 1$ ч)

l – расстояние от контактной границы

лочки К-фазы становится меньше. Закономерно изменяется и состав металлической фазы: содержание молибдена в ней снижается от 21 до 0,3 %, а титана – увеличивается соответственно от 5,5 до 13 % с дальнейшим формированием зоны выделений интерметаллида Ni_3Ti .

Обращает на себя внимание скачкообразное изменение состава К-фазы в карбидных зернах, находящихся непосредственно на контактной границе. Причиной этой аномалии является, по-

видимому, то обстоятельство, что механизм растворения-осаждения функционирует здесь одновременно и в условиях относительного избытка жидкой фазы, и в условиях ее недостатка. Именно поэтому скорости выравнивания состава оболочки и сердцевины карбидных зерен, находящихся по обе стороны контактной границы, столь резко различаются (см. рис. 10, 11).

Дополнительный эксперимент по всесторонней пропитке мелких (0,1–0,3 мм) кусочков того же карбида $TiC_{0,96}$ равным объемом того же расплава $Ni-25\%Mo$ подтвердил предположение о том, что в условиях избытка жидкой фазы диффузионное выравнивание состава оболочки К-фазы и сердцевины карбидных зерен происходит очень быстро. Так, уже после выдержки образца при температуре $1450^\circ C$ в течение 1 ч первоначально формирующаяся структура карбидных зерен типа ядро–оболочка (К-структура) полностью вырождается – кусочки карбида представляют собой гомогенную фазу состава, %: 50 Ti, 38 Mo, 11 C, 1 Ni – в окружении твердого раствора на основе никеля, %: 83 Ni, 9 Mo и 7,5 Ti. Процесс формирования К-структуры карбидных зерен продолжается, очевидно, диффузией молибдена и титана в жидкой фазе, являются следующие специфические эффекты:

— уменьшение скорости растворения карбида титана в расплаве по мере его продвижения вглубь

образца (средний размер сердцевины карбидных зерен по направлению к центру образца растет);

— снижение скорости осаждения К-фазы на зернах карбида титана (уменьшается ее толщина, и совершенствуется огранка);

— подавление процесса диффузионной гомогенизации состава двухфазных карбидных образований (межфазная граница К-фаза/карбид титана становится все более четкой).

Выводы

Проведено систематическое исследование кинетических особенностей и общих закономерностей контактного взаимодействия карбида титана различного состава с Ni- и Ni—(5÷25 %)Mo-расплавами. Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие основные выводы:

1. Установлено, что процесс растворения карбида TiC_x как в чистом никеле, так и в Ni—(5÷25 %)Mo-расплавах сопровождается изменением его химического состава: при $x \geq 0,9$ в расплав преимущественно переходит углерод карбидной фазы, а при $x \leq 0,8$ — титан. Карбид состава $TiC_{0,85}$ растворяется в этих расплавах конгруэнтно. Лимитирующей стадией процесса растворения является диффузия атомов металла в жидкой фазе.

2. Выявлены закономерности образования важнейшей фазовой составляющей TiC-керметов — кубического (типа NaCl) карбида $Ti_{1-n}Mo_nC_x$ (К-фазы). Показано, что в условиях относительного избытка жидкой фазы К-фаза образуется преимущественно по механизму растворения-выделения. Непосредственная диффузия молибдена в карбид титана не реализуется. Состав автономных выделений К-фазы в зависимости от условий эксперимента ($t = 1450$ °C; $\tau = 0,5 \div 25,0$ ч) изменяется в пределах от $Ti_{0,4}Mo_{0,6}C_{0,7}$ ($a = 4,27$ Å) до $Ti_{0,7}Mo_{0,3}C_{0,6}$ ($a = 4,29$ Å). На стадии нестационарного растворения он определяется концентрацией молибдена в расплаве, а на стадии стационарного растворения — отношением концентраций в нем титана и углерода.

3. Продемонстрировано, что в условиях пропитки пористого (11 %) карбида $TiC_{0,96}Ni-25\%$ Mo-расплавом К-фаза осаждается непосредственно на зернах карбида титана с последующим диффузионным выравниванием состава сердцевины и

оболочки карбидных зерен. Состав К-фазы по мере продвижения расплава в глубь образца изменяется в пределах от $Ti_{0,5}Mo_{0,5}C_{0,7}$ до $Ti_{0,95}Mo_{0,05}C_{0,7}$. Процесс формирования К-структуры карбидных зерен продолжается до тех пор, пока молибдена в жидкой фазе практически не останется.

Литература

1. Жилиев В.А. // *Материаловедение*. 2012. № 3. С. 3.
2. Жилиев В.А. // Там же. № 4. С. 3.
3. Жилиев В.А., Федоренко В.В. // *Тугоплавкие соединения*. Киев: ИПМ АН УССР, 1981. С. 51.
4. Жилиев В.А., Патраков Е.И. // *Порошк. металлургия*. 1989. № 8. С. 47.
5. Третьяков В.И. *Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов*. М.: Металлургия, 1976.
6. Moskowitz D., Plummer H.K. // *Proc. Int. Conf. on Sci. Hard Mater.* (Jackson, Wyo, 1981). N.-Y., London, 1983. P. 299.
7. Doi H. // *Proc. 2-nd Int. Conf. on Sci. Hard Mater.* (Rhodes, Greece, 1984). Bristol, Boston, 1986. P. 489.
8. Chun D.I., Kim D.Y., Eun K.Y. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1993. Vol. 76, № 8. P. 2049.
9. Wally P., Binder S., Ettmayer P., Lengauer W. // *J. Alloys and Compd.* 1995. Vol. 230, № 1. P. 53.
10. Andr n H.-O. // *Mater. Chem. Phys.* 2001. Vol. 67, № 1-3. P. 209.
11. Yanaba Y., Takahashi T., Hayashi K.A. // *J. Jap. Soc. Powder & Powder Metall.* 2004. Vol. 51, № 5. P. 374.
12. Li P., Ye J., Liu Y. et al. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 35. P. 27.
13. Peng Y., Miao H., Peng Z. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 39. P. 78.
14. Филиппов С.И. *Теория металлургических процессов*. М.: Металлургия, 1967.
15. Allison C., Williams W.S. // *Proc. 2-nd Int. Conf. on Sci. Hard Mater.* (Rhodes, Greece, 1984). Bristol, Boston, 1986. P. 293.
16. Еременко В.Н., Великанова Т.Я., Артюх Л.В. *Тройные системы молибдена с углеродом и переходными металлами IV группы*. Киев: Наук. думка, 1985.
17. Kurishita K., Matsubara R., Shiraishi J. et al. // *Trans. Jap. Inst. Met.* 1986. Vol. 27, № 11. P. 858.
18. Kurishita K., Shiraishi J., Matsubara R. et al. // *Ibid.* 1987. Vol. 28, № 1. P. 20.
19. Th mmler F., Holleck H., Prakash L. // *High Temp. - High Pressures*. 1982. Vol. 14, № 2. P. 129.
20. Третьяков В.И., Емельянова Т.А., Машевская В.И. и др. // *Сб. тр. ВНИИТС*. 1978. № 18. С. 63.