

М. М. Прокопів

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля
 НАН України, м. Київ, Україна
 mprokopiv70@gmail.com

Утворення включень видовженої форми нової фази $W_{2,3}TiC_{2,6}$ в структурі твердого сплаву групи $W-(Ti, Ta, W)-Co$ після його твердофазного відпалу

Встановлено, що в крупнозернистій структурі твердого сплаву $WC-(Ti, Ta, W)C-10Co$ із сумарним вмістом TiC і TaC 10 % (за масою) та їхнім співвідношенням 4:1 після спікання за новою технологією і додаткового відпалу за температури 1200 °C впродовж 7 год, крім карбідних зерен ограненої форми WC , глобулярних зерен фази $(Ti, Ta, W)C$ і прошарків фази на основі Co , присутні стохастично розподілені включення видовженої форми без закономірного співвідношення довжини до товщини. Основними хімічними елементами даних включень є W , Ti і C зі співвідношенням, що описуються формулою $W_{2,3}TiC_{2,6}$. Вміст Co і Ta в ній на рівні статистичної похибки (0,3 %). Нова хімічна сполука має гексагональну кристалічну комірку фази $GaSe$ (тип H) з параметрами $a = 15,95$ нм і $c = 3,75$ нм. Біля окремих частин поверхонь нової фази виявлено структурні включення різної форми з розмірами в інтервалі 10–80 мкм, в яких вміст і розміри фази на основі Co відповідно в 1,5–4,0 і 6 разів перевищують її аналогічні характеристики в основній структурі.

Ключові слова: карбіди, твердий сплав, структура, зерна, нова фаза, включення видовженої форми.

ВСТУП

В [1] приведено інформацію про нові включення витягнутої форми в структурі гранульованого типу твердого сплаву групи $WC-(Ti, W)C-9Co$ (вміст TiC становив 5 %¹) марки Т5К10. Сплав було отримано із порошкової суміші аналогічного складу після тривалого (96 год) подрібнення у кульовому млині й спікання за технологією [2] та додаткового відпалу за температури $T = 1200$ °C впродовж 7 год ізотермічного впливу.

Металографічними дослідженнями даної структури після її обробки в розчині Мураками і хлорному залізі, а також іонного травлення [3] підтверджено наявність включень видовженої форми. В [4] було встановлено, що нова фаза містить хімічні елементи W , Ti і C у співвідношенні середніх значень 6,26:9,39:84,35 %, що відповідає стехіометричній формулі $W_{2,3}TiC_{2,6}$. В цитованій роботі також встановлено, що нова фаза має гексагональну кристалічну комірку типу $GaSe$ (якість H) з параметрами $a = 3,75$ нм, $c = 15,95$ нм. Там же зроблено висновок, що її утворення в даних умовах відпалу не можна пояс-

¹ Тут і далі вміст приведено в % (за масою).

нити за допомогою основних понять матеріалознавства (на прикладі марки твердого сплаву Т5К10, розробленого в 1935–1937 рр.).

На сьогодні авторів не відомо про дослідження аналогічних утворень в структурі даних типів твердих сплавів у разі їхнього відпалу.

Для встановлення закономірностей формування даної сполуки важливим є накопичення результатів відпалу в аналогічних умовах твердих сплавів, близьких за структурою. Це стосується насамперед твердих сплавів групи WC–(Ti,Ta,W)C–Co, які на сьогодні мають найбільш широке застосування як інструментальний матеріал для обробки вуглецевих і легованих сталей [5–8].

Карбіди танталу і титану мають схожі кристалічні, хімічні й фізичні властивості [5]. Отже, можна припустити про можливий вплив TaC на утворення витягнутої форми нової фази $W_{2,3}TiC_{2,6}$ у структурі твердого сплаву цієї групи після її твердофазного відпалу. Також має науковий інтерес використання вихідної суміші зі збільшеним вмістом TiC у складному карбіді (Ti,Ta,W)C і без тривалого процесу помелу.

Метою даної роботи є дослідження структури зразка із твердого сплаву групи WC–(Ti,Ta,W)–Co, який одержували з аналогічної вихідної суміші за новою технологією спікання і після додатковому відпалу у вакуумі за температури 1200 °C впродовж 7 год.

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для отримання зразків використовували порошкову суміш WC–(Ti,Ta,W)C–10Co із загальним вмістом 10 % TiC і TaC, і їхнє співвідношення становило 4:1. Вміст Co був на рівні його вмісту в твердому сплаві Т5К10 (10 %), в структурі якого виявлена нова фаза витягнутої форми.

Суміш, обрана для дослідження як твердий сплав тієї ж марки за хімічним складом за ГОСТ 3882–74, може бути позначена як ТТ10К10. Суміш змішували з 8 % розчином каучуку в бензині “Калоша” (ГОСТ 443–76) (з розрахунку 1,2 % вмісту сухого каучуку) в кульовій млині протягом 3 год за способом [5].

Зразки для дослідження спікали за температури 1520 ± 25 °C у вакуумі $p = 133,0$ Па за спеціально розробленою технологією, за якої параметри процесу спікання оптимізовані, зокрема роль рідинно-фазової взаємодії обмежена переважно ущільненням структури до непористого стану, а вплив твердофазної взаємодії зростає у разі подальшого охолодження. Це дозволило збільшити міцність міжфазного та міжкристалічного зв'язку зі збереженням дрібнозернистої структури твердого сплаву внаслідок поліпшення його механічних й експлуатаційних властивостей. Один із етапів цієї технології частково відображено в [2]. Після цього алмазним шліфуванням призматичних сторін отримували зразки розміром $5 \times 5 \times 35$ мм.

Відпал зразків проводили в графітовому тиглі (марки МГ-1, ГОСТ 17022–81) у вакуумі за температури 1200 °C протягом 7 год ізотермічного впливу. Після відпалу було зроблено зріз за допомогою алмазного полірування на одній з призматичних поверхонь зразка, який потім піддавали іонній обробці в Ag^+ з енергією 500 eV протягом 12 хв. Товщину поверхневого шару зразка, який видаляли в процесі алмазного полірування, не фіксували.

Мікро-рентгенологічні дослідження 25 полів структури зрізу в 85 різних точках проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа фірми “Carl Zeiss” (Йена, Німеччина).

Рентгенологічні дослідження проводили на установці Дрон-4 з фокусуванням за Бреггом-Брентано в мідному випромінюванні через щілину шириною 1 мм. Для фільтрації CuK_{β} -випромінювання використовували β -фільтр.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 наведено електронне зображення характерної зернистої типу структури з одиничною залишковою порою шліфа зразка твердого сплаву ТТК після стадії спікання у вакуумі.

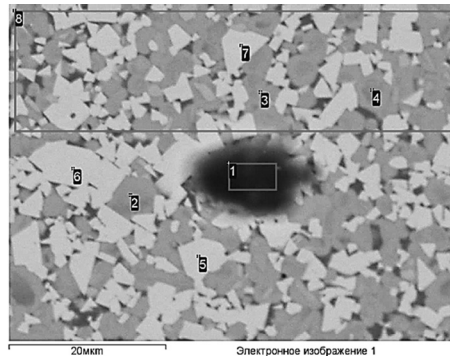


Рис. 1. Електронне зображення фрагменту структури з номерами точок, де визначали хімічний склад фаз, зразка твердого сплаву ТТ10К10 після вакуумного спікання.

На даному зображенні структури і в подальшому темні поля належать окремим крупним (10–15 мкм) порам (поз. 1) та залишковим мікропорам і фазі на основі Co, сірі поля глобулярної форми (поз. 2, 3, 4) – фазі (Ti,Ta,W)C, а світлі (поз. 5, 6, 7) ограненої форми – фазі WC.

На рис. 2, а (взятий з [3]) для порівняння наведено один із фрагментів структури з включеннями нової фази видовженої форми твердого сплаву марки Т5К10 після його твердофазного відпалу впродовж 7 год. На рис. 2, б–з показано різні фрагменти структури з включеннями видовженої форми на поверхні шліфа зразка зі сплаву ТТ10К10 після відпалу в аналогічних умовах.

В структурі твердого сплаву Т5К10 (див. рис. 2, а) співвідношення фаз WC і (Ti,W)C складає ~ 70:30 (% (за об'ємом)), а в структурі сплаву ТТ10К10 (див. рис. 2, б–з) співвідношення фаз WC і (Ti,Ta,W)C становить ~ 50:50 (% (за об'ємом)).

Отже, в структурі сплаву Т5К10 фаза WC є каркасною, а фаза (Ti,W)C – це дисперсні включення в ній, натомість в структурі твердого сплаву ТТ10К10 фази (Ti,Ta,W)C і WC утворюють взаємно переплетені каркаси. Крім того, в структурі твердого сплаву Т5К10 середні розміри $d_{WC} = 1,88$ мкм, $d_{(Ti,W)C} = 1,75$ мкм, а максимальний розмір одиничних зерен WC не перевищує 10–12 мкм, а максимальний розмір конгломератів зерен (Ti,W)C складає 6–8 мкм. В структурі твердого сплаву ТТ10К10 (див. рис. 2, б–з) середній розмір $d_{WC} = 2,78$ мкм, максимальний розмір окремих зерен складає 16–18 мкм. Середній розмір $d_{(Ti,Ta,W)C} = 2,65$ мкм.

За цими характеристиками мікроструктуру твердого сплаву Т5К10 можна характеризувати як дрібнозернисту, а структуру твердого сплаву ТТ10К10 як середньозернисту. Як видно із аналізу зображень рис. 2, б–з, в структурі твердого сплаву ТТ10К10 після його відпалу, як і в структурі твердого сплаву Т5К10 (див. рис. 2, а), також присутні включення видовженої форми.

В результаті детального аналізу електронних зображень 25 фрагментів таких мікроструктур встановлено, що включення видовженої форми в ній мають ті ж самі фізичні характеристики, що і аналогічні включення нової фази в твердому сплаві Т5К10 (див. рис. 2, а) [4]. Їхній колір темніший, ніж колір зерен WC, але світліший, ніж колір зерен (Ti,W,Ta)C основної структури. Во-

ни мають ширину 1–20 мкм, а довжину 10–200 мкм, без закономірного співвідношення між ними. Розподіл по поверхні шліфа нерівномірний, хаотичний з чітко вираженими границями, мають одне або кілька розгалужених закінчень. Серед включень є поодинокі нерівномірно розподілені дисперсні частинки, які за кольором близькі до кольору зерен WC і (Ti,W,Ta)C основної структури, але в 5–10 разів менші за розміри аналогічних фаз основної структури. До відмінностей від зерен WC слід також віднести їхню сфероподібну форму.

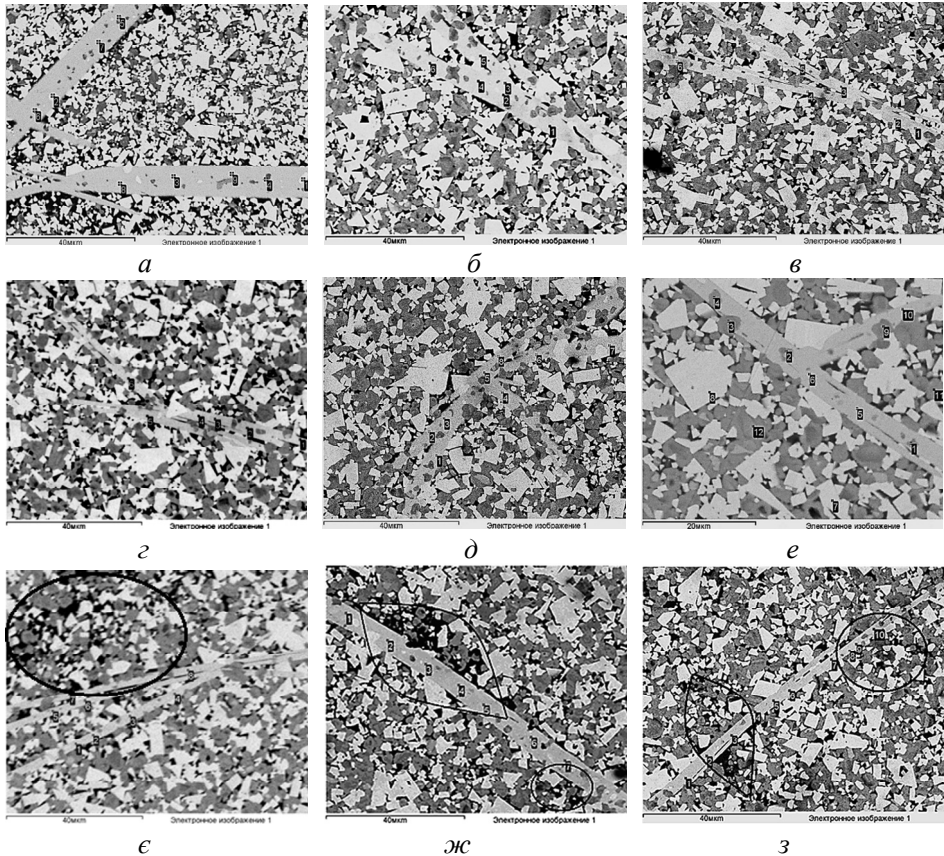


Рис. 2. Електронні зображення характерних фрагментів мікроструктури твердого сплаву T5K10 (а), TT10K10 (б–з) після відпалу за температури 1200 °С впродовж 7 год витримки.

Необхідно також зазначити і відсутність закономірного зв'язку вмісту дисперсних зерен з розмірами нової фази у включеннях видовженої форми. Водночас відсутнє також і співвідношення дисперсних включень WC і (Ti,W,Ta)C як на однакових, так і на різних за площею включень видовженої фази, хоча візуально зерен (Ti,W,Ta)C більше, ніж зерен WC.

Було отримано електронне зображення одного з фрагментів структури зразка TT10K10 (рис. 3, а) та зображення розподілу хімічних елементів Ti, W, Co, C, Ta (рис. 3, б–е).

Із аналізу зображення на рис. 3, б, в видно, що картина розподілу Ti і W на площі нової фази у включеннях видовженої форми суттєво відрізняється від їхнього розподілу в місцях структури, що відповідають складному карбіді (Ti,W,Ta)C (точки 7, 8, 9). Розподіл Co (див. рис. 3, г) підтверджує, що він не є одним із основних елементів на площі, яка відноситься до нової фази вклю-

чень видовженої форми. Водночас окремі одиничні точки на даній площі свідчать, що невелика кількість його там присутня.

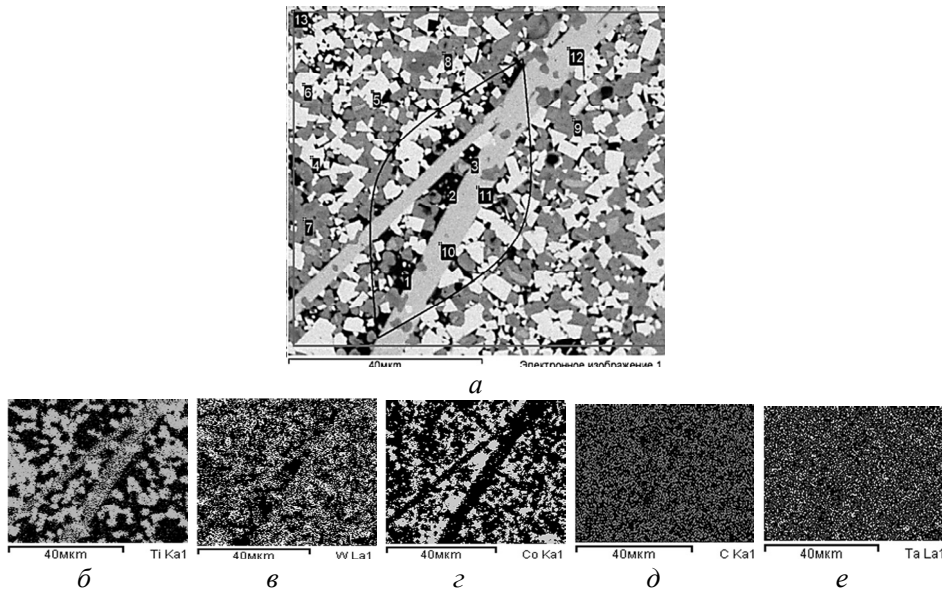


Рис. 3. Електронне зображення мікроструктури зразка ТТ10К10 після відпалу (а) та зображення розподілу хімічних елементів Ті (б), W (в), Со (г), С (д), Та (е).

Аналіз зображення розподілу вуглецю (див. рис. 3, д) свідчить про його приблизно однаковий вміст як в новій фазі, так і в карбідних фазах основної структури. Аналогічний якісний розподіл хімічних елементів W, Ti, Co і C, крім Та, було виявлено також і у включеннях видовженої форми твердого сплаву Т5К10 після його відпалу [4]. Розподіл Та, як видно на рис. 3, е є однорідним по всій площі фрагменту структури.

В табл. 1 приведено результати хімічного аналізу в точках фаз структури вихідного зразка ТТ10К10 (див. рис. 1) і в точках фаз структури після його відпалу, окремі фрагменти якої наведено на рис. 2, б–з і 3, а.

Інтегральний хімічний склад зразка ТТ10К10 як у вихідному стані, так і після твердофазного відпалу відповідає хімічному складу вихідної суміші (див. табл. 1).

Хімічний склад фази WC є стехіометричним, а фаза (Ti,Ta,W)C має характерну для даної структури чітко виражену оболонку і два типи ядер з різним співвідношенням хімічних елементів Ti, Ta, W, C. Крім того, в структурі присутні монозерна (Ti,Ta,W)C, які мають хімічний склад аналогічний хімічному складові як оболонки, так і їхніх ядер. Отже, відпал твердого сплаву ТТК в указаних умовах не впливає на хімічний склад і будову карбідних фаз в його структурі, що характерно і для зерен в структурі сплаву Т5К10 [3].

Нові включення видовженої форми містять п'ять компонентів – W, Ti, Ta, C і Co (див. табл. 1). Водночас середній вміст Со дорівнює похибці експерименту (0,28 %), що підтверджує результати його якісного розподілу (див. рис. 3, б, д).

Особливу увагу було приділено аналізу вмісту танталу в утворених включеннях видовженої форми. Тантал було виявлено в 62 із 85 досліджуваних точках (див. рис. 2, б–з) в різних включеннях. Водночас в 43 із 62 точок

вміст його знаходився в інтервалі 0,1–0,31 %, що дорівнює похибці експерименту. В 15 точках вміст Ta був в інтервалі 0,43–0,70 %, а чотирьох точках – в інтервалі 1,34–2,65 %.

Таблиця 1. Середні значення вмісту C, Co, Ti, Ta і W в фазах структури зразка TT10K10 до і після відпалу за температури 1200 °C впродовж 7 год

Зразки	Середні значення вмісту хімічних елементів, % (за масою)					Фази
	C	Ti	Co	Ta	W	
До відпалу	7,05	8,22	9,56	2,05	73,12	Інтегральний
	11,38	24,50	0,20	2,90	62,32	(Ti,Ta,W)C – оболонка
	10,20	20,00	0,24	3,80	64,62	(Ti,Ta,W)C – ядро 1
	11,50	40,22	–	0,68	47,60	(Ti,Ta,W)C – ядро 2
	6,31	0,31	0,67	0,50	92,21	WC
	3,20	1,10	92,26	0,53	2,90	На основі Co
Після відпалу	7,60	8,39	9,60	2,07	73,24	Інтегральний
	6,26	0,10	0,50	0,12	92,12	WC
	10,08	25,50	0,70	2,80	62,32	(Ti,Ta,W)C – оболонка
	10,88	19,00	0,24	3,2	67,48	(Ti,Ta,W)C – ядро
	11,20	40,22	0,45	0,68	47,35	(Ti,Ta,W)C – ядро 2
	2,40	1,33	90,34	0,23	5,70	На основі Co
	6,70	9,47	0,28	0,22	82,62	Нова фаза
	6,78	22,60	0,29	5,71	69,31	(Ti,Ta,W)C 1 в новій фазі
7,47	19,48	0,29	4,24	68,52	(Ti,Ta,W)C 2 в новій фазі	
	6,31	1,31	0,37	0,30	91,91	WC в новій фазі

За результатами хімічного аналізу (див. табл. 1) можна стверджувати, що Ta, як і Co, не бере участі в формуванні включень видовженої форми в структурі твердого сплаву TT10K10 під час його твердофазного відпалу.

Можна вважати, що хімічний склад нової фази в сплаві TT10K10 після його відпалу за 1200 °C, як і аналогічної нової фази в твердому сплаві T5K10 [3], містить W, Ti і C із співвідношенням, що відповідає формулі $W_{2,3}TiC_{2,6}$.

Важливо відзначити, що в структурі досліджуваної поверхні шліфа зразка не виявлено включень з хімічним складом нової фази, які б за формою і розмірами відповідали розміру і формі їхнього поперечного перерізу. Тому попередньо можна стверджувати, що нова фаза в структурі зразка зі сплаву TT10K10 формується паралельно поверхні досліджуваного шліфа.

На рис. 4 представлено рентгенограми з поверхні вихідного зразка і після його відпалу.

Зауважимо, що на представлених на рис. 4 рентгенограмах твердого сплаву WC–(Ti,Ta,W)C–Co піки фази (Ti,Ta,W)C реєструються на кутах піків TiC.

Як видно на рис. 4, б, крім піків фаз WC, TiC, виявлено також нові піки на кутах 11,11, 22,28, 45,86, 57,74 і 71,04 град, які співпадають з піками тетрагональної фази GaSe (якість H) [9] на рентгенограмі зразка твердого сплаву T5K10 [4].

В табл. 2 представлено результати рентгеноструктурного аналізу структури зразків твердого сплаву TT10K10 до і після відпалу. Аналіз даних табл. 2

показав, що параметри a і c атомної комірки WC і (Ti,Ta,W)C не змінилися після відпалу і близькі (похибка не перевищує 1 %) до його еталонних параметрів. Параметр a гранецентрованої кубічного фази на основі Co більший, ніж параметр фази на основі Co у вихідному зразку і значно перевищує еталонне значення Co. Це добре корелюється з високим вмістом в ній розчинених W, Ti і C (див. табл. 1).

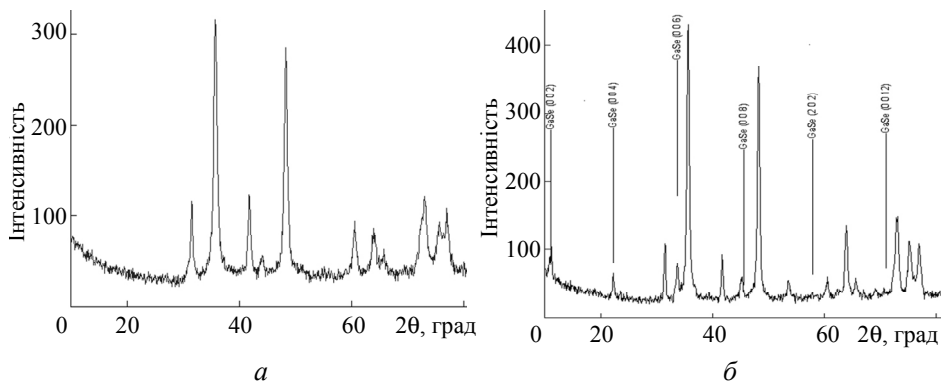


Рис. 4. Рентгенограма з поверхні вихідного (а) і після відпалу (б) зразка твердого сплаву ТТ10К10.

Таблиця 2. Результати рентгеноструктурного аналізу структури зразка до і після відпалу

Сполука	Параметр комірки	Значення параметра, нм		
		до відпалу зразка	після відпалу зразка	еталонне
WC	a	0,2911	0,2907	0,2906
	c	0,2843	2,841	0,2839
	c/a	0,977	0,977	0,977
(Ti,Ta,W)C	a	0,4338	0,4331	0,4329
Co	a	0,3542	0,3562	0,3160
Нова фаза	c	–	1,5950	–
$W_{2,3}TiC_{2,6}$	a	–	0,3750	–
	c/a	–	4,2533	–

Як видно (див. табл. 2), параметри $a = 1,595$ нм і $c = 0,375$ нм гексагональної комірки нової фази в твердому сплаві ТТК дорівнюють аналогічним параметрам нової фази в твердому сплаві Т5К10 [4].

Важливим результатом даного дослідження є також встановлення окремих ділянок структури розмірами в інтервалі 10–80 мкм (обведено контурами на рис. 2, ϵ –з, 3, а) біля частини поверхонь з однієї або з двох сторін нової фази. Вміст і розміри Co-ї фази в таких структурах змінюється відповідно в інтервалі 15–40 % і 3,0–10,0 мкм, що значно перевищує його вміст і розміри в основній структурі.

Заслугує уваги високий вміст W (5,7 %) і Ti (1,33 %) проти допустимого вмісту (відповідно 1,0 і 0,08–1,15 %) в Co-ї фази [5, 6].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Можна припустити, що формування нової фази $W_{2,3}TiC_{2,6}$ в структурі твердого сплаву (Ti,Ta,W)C, як і в сплаві Т5К10 відбувається тільки з хімічних

елементів W, Ti і C та не залежить від присутності 2 % TaC і від збільшення співвідношення карбідних фаз та їхнього розміру.

Основним джерелом W, Ti і C зародження і формування нової фази ймовірно є пересичена ними фаза на основі Co, яка під дією вакууму дифундує на поверхню зразка під час довготривалої (7 год) витримки під час відпалу за 1200 °C.

Вміст Ta і Co на рівні похибки може бути результатом впливу дисперсних зерен (Ti,Ta,W)C в об'ємі нової фази, що потрапили в зону дії рентгенівського променя, або нанодомішків, спонтанно захоплених новою фазою під час її утворення.

Хімічні елементи W, Ti, які утворюють нову фазу, мають кубічні атомні комірки. Це саме відноситься до карбіду титану, а тому малоймовірно, що вони є базовими комірками для утворення нової фази з гексагональною коміркою. Натомість карбід вольфраму має гексагональну атомну комірку, але він має постійну стехіометрію і не розчиняє вищезазначені елементи в умовах проведення твердофазного відпалу [5, 6].

Виявлені одиничні ділянки структури зі збагаченим вмістом фази на основі Co в прилеглий до поверхні окремих частин нової фази можна пояснити її витісненням в процесі формування нової фази.

Високий вміст W, Ti і C у фазі на основі Co пояснюється процесом їхнього твердофазного розчинення і відсутністю процесу переносу та осадження на поверхнях карбідних зерен у разі довготривалої (7 год) витримки за температури 1200 °C.

ВИСНОВКИ

В середньозернистій структурі твердого сплаву WC-(Ti,Ta,W)C-10Co з вмістом TiC і TaC, що дорівнював 10 % (зі співвідношенням 4:1) після відпалу за 1200 °C впродовж 7 год формується нова фаза у вигляді включень видовженої форми, хімічний склад якої описується формулою $W_{2,3}TiC_{2,6}$. Хімічні елементи Ta і Co на беруть участі в формуванні хімічного складу і кристалічної будови нової фази.

Збільшення співвідношення γ -фази (Ti,Ta,W)C і WC як і їхнього розміру в порівнянні з аналогічними характеристиками в твердому сплаві (Ti,W)C не впливають на характеристики нової фази.

У прилеглих до окремих поверхонь включень видовженої форми виявлено локальні скупчення розміром від 10 до 50 мкм дисперсної структури WC-(Ti,Ta,W)C-Co із збільшеним в 1,6–6,0 разів вмістом і до 50 разів середнім розміром фази на основі Co.

Більший вміст дисперсних зерен (Ti,Ta,W)C на поверхні включень нової фази, ніж зерен WC, за однакового їхнього об'ємного співвідношення в основній структурі потребує більш глибокого дослідження.

Одержані результати можуть стати основою для одержання нового класу композиційних матеріалів.

M. M. Prokopiv
Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
Formation the inclusions of elongated shape of a new phase
 $W_{2,3}TiC_{2,6}$ in the structure of the WC-(Ti,Ta,W)-Co
group cemented carbide after its solid-phase annealing

It is established that in the coarse-grained structure of the WC–(Ti,Ta,W)C–10Co cemented carbide with the total content of TiC and TaC 10 wt% and their ratio 4:1 after sintering according to the new technology and additional annealing at 1200 °C for 7 h, in addition to the WC carbide grains of faceted shape and the globular grains of (Ti,Ta,W)C phase and particles (layers) of the phase based on Co, there are stochastically distributed inclusions of elongated shape without a regular ratio of length to thickness. The main chemical elements of these inclusions are W, Ti and C with the ratio described by the formula $W_{2.3}TiC_{2.6}$. The content of Co and Ta in it is at the level (0.3%) of the statistical error. The new compound has a hexagonal GaSe type crystal cell (H quality) with parameters $a = 3.75 \text{ \AA}$ and $c = 15.95 \text{ \AA}$. Structural inclusions of various shapes with sizes in the range of 10–80 μm were revealed near individual parts of the surfaces of the new phase, in which the content and sizes of the Co-based phase, respectively, are 1.5–4.0 and 6.0 times higher than its analogous characteristics in the main structure.

Keywords: WC–(Ti,Ta,W)C–Co cemented carbide, structure, grains, new phase, inclusions of elongated shape.

1. Prokopiv M.M. A new phenomenon in structure formation of T5K10 hard alloy. *J. Superhard Mater.* 2018. Vol. 40, no. 1. P. 73–74.
2. Пат. 124270 Україна, МПК B22F 9/04. Спосіб одержання ультрадисперсних овалізованих з вузьким інтервалом розмірів порошків твердого сплаву / М.М. Прокопів, О.В. Марченко. Опубл. 26.03.2018, Бюл. № 6.
3. Prokopiv Mykola. Metallographic studies of extra elongated inclusions in WC–(Ti,W)C–Co hard alloy structure. *J. Mater. Sci. Appl.* 2019. Vol. 5, no. 2. P. 29–34.
4. Prokopiv M.M. A study of new phase of elongated shape in granular structure of WC–(Ti,W)C–Co cemented carbide after its solid-phase annealing. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2020. Vol. 93, art. 105349.
5. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. Москва: Металлургия, 1976. 528 с.
6. Панов В.С., Чувилин А.М., Фальковский В.А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. Москва: МИСиС, 2004. 462 с.
7. Vasile T., Sfat C., Vasilescu M., Zafiu G. The improvement of the WC–TiC–Co alloy performances, realized by addition of (Ta,Nb)C. 15th International Plansee Seminar, Plansee Holding AG, Reutte. 2001. Vol. 2. P. 152–159.
8. Brookes K.J.A. World Directory and Handbook of Hardmetals and Hard Materials / ed. Kenneth J.A. Brookes. United Kingdom: International Carbide Data, 1992. 464 p.
9. Anis M.K., Nazar F.M. X-ray and electron diffraction analysis of GaSe crystals. *J. Mater. Sci. Lett.* 1983. Vol. 19, no. 2. P. 471–474.

Надійшла до редакції 08.12.21

Після доопрацювання 05.02.22

Прийнята до опублікування 08.02.22