

Н. М. ПРОКОПИВ, канд. техн. наук,
О. В. ХАРЧЕНКО, Киев, Украина, **Э. С. ГЕВОРКЯН**, д-р техн. наук,
Ю. Г. ГУЦАЛЕНКО, Харьков, Украина,
А. Н. ПАНОВА, канд. техн. наук, **А. А. БЕДА**, канд. хим. наук,
А. В. МИСЧАНЧУК, канд. хим. наук, Киев, Украина

ТЕРМОДЕСОРБЦИОННАЯ ВАКУУМНАЯ ОЧИСТКА ТВЕР- ДЫХ СПЛАВОВ ПОСЛЕ СПЕКАНИЯ В ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

Представлено результати термодесорбційного газового мас-спектрального аналізу сплаву WC-10Co, який спечено у середовищі водню. Показано, що проведений при нагріві до 800°C у вакуумі 10⁻⁵ Па відпал ефективно забезпечує витіснення газів з продукту спікання. Серед газових структур із співвідношенням маси йону до його заряду у межах від 15-ти до 42-х, що виявлено мас-спектрометрією, ідентифіковано поліваріанти двохелементних йонних композицій NH_x⁺ і C_xH_y⁺.

Представлены результаты термодесорбционного газового масс-спектрального анализа сплава WC-10Co, спеченного в среде водорода. Показано, что проведенный при нагреве до 800°C в вакууме 10⁻⁵ Па отжиг эффективно обеспечивает вытеснение газов из продукта спекания. Среди выявленных масс-спектрометрией газовых структур с соотношением массы иона к его заряду в пределах от 15-ти до 42-х идентифицированы поливарианты двухэлементных ионных композиций NH_x⁺ и C_xH_y⁺.

The results of thermodesorption gaseous mass spectrometric analysis WC-10Co alloy sintered at hydrogen medium are presented. It is shown that annealing made under heating to 800°C at 10⁻⁵ Pa vacuum efficiently ensures gas displacement from product of sintering. NH_x⁺ and C_xH_y⁺ two-element ionic compound polyvariants with ion mass-charge relation from 15 to 42 are identified among gas structures revealed by mass-spectrometry.

Введение и постановка задачи исследования

Управляемое теплофизическое процессирование является основой современных порошковых металлургических технологий, в особенности неконвенциональных [1]. Репутация надежной термомеханической основы получения высокоплотной, высокофункциональной и конкурентоспособной субмикро- и нанокерамики укрепилась в последние годы за электроконсолидационными технологическими подходами, например с нагревом по комбинированной схеме прямого токоподвода к спекаемой смеси при ее одновременном одноосном сжатии [2]. При этом ускоренный по сравнению с конвенциональными подходами ступенчатый нагрев спекаемой смеси пе-

ременным током промышленной частоты, особенно в сочетании с определенным ступенчатым же режимом прессования, позволяет получать различные конкурентоспособные в инструментальных применениях высокоплотные и тонкодисперсные материалы, в том числе на основе наиболее твердого и температуростойкого среди бинарных карбидов карбида вольфрама, включая монокарбид WC [3, 4], твердые сплавы WC-Co [4, 5] и нетрадиционные композиты, например WC-Al₂O₃ [6].

Однако, несмотря на активацию подавления порообразования в электрически напряженных компактируемых средах эффектами локальной интенсификации теплового действия электрического тока [7] и электроразрядными [8], проблема пористости продуктов порошковой металлургии, в особенности инструментальных твердых сплавов, остается неисчерпаемой. Спекание в газовой среде продолжает широко использоваться в технологиях серийного производства изделий из твердых сплавов [9]. При спекании в газовой среде или в условиях недостаточного вакуумирования в порах остается кислород (рис. 1, табл. 1), повышенная химическая активность которого при рабочем контактном нагреве приводит к локальным деструктуризациям инструментального материала, повышая риски микровыкрашиваний, утраты эксплуатационно достаточной формы рабочих поверхностей и, особенно, формы и остроты рабочих (режущих) кромок.

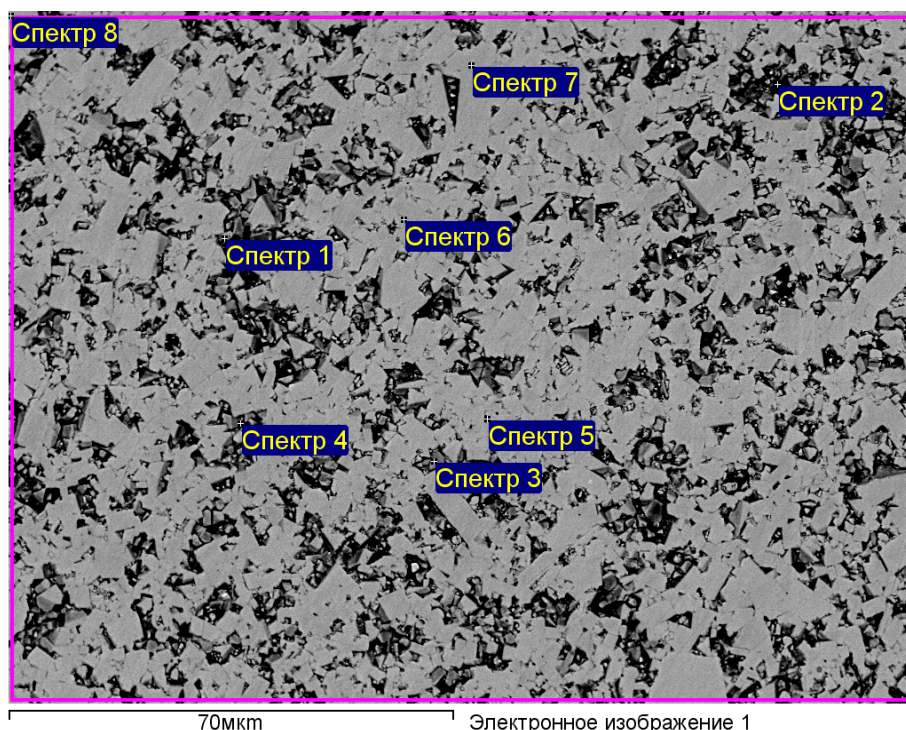


Рисунок 1 – Характерная электронная визуализация поверхности твердого сплава WC-8Co

Таблица 1 – Локальные данные о составе и соотношении (вес. %) элементов в твердом сплаве WC-8Co после спекания в газовой среде

Спектр	C	O	Co	Cu	W
Спектр 1	4.40	5.94	-	0.68	88.97
Спектр 2	4.22	3.61	1.58	14.16	76.43
Спектр 3	8.75	-	-	-	91.25
Спектр 4	5.74	3.25	-	2.29	88.72
Спектр 5	8.92	-	-	-	91.08
Спектр 6	11.10	-	-	-	88.90
Спектр 7	9.48	-	-	-	90.52
Спектр 8	5.79	1.56	-	0.64	92.01

В концептуально аналогичном отечественной практике [5] характерном бразильском опыте [10] (“high pressure and high temperature (HPHT)”) порошковая смесь WC-10Co со средними размерами зерен 500 нм (WC) и 5 мкм (Co), предварительно подготовленная и компактированная под давлением 500 МПа, подвергалась спеканию в ускоренном цикле с максимумами давления, температуры и длительности HPHT-воздействия соответственно 5 ГПа, 1300-1500°C и 2-4 мин. (конвенционально – 45 мин.). Рентгеновской дифрактометрией установлено повышение частоты образования Co_3W в интенсифицированной технологии [10] связывается с повышенной инфильтрацией W в Co вследствие термически обусловленного захвата углерода кислородом из WC с образованием CO и W_2C , как это показано в [11] для активированного прямым действием электрического тока прессования исходно монокарбидной WC-среды, и ожиданием появления η -фазы Co_6W_6C . При этом указания на собственно W_2C и Co_6W_6C в трактовке рентгенографических результатов экспериментов [10] отсутствуют, тогда как в экспериментально методологически HPHT-аналогичной рентгенографической практике [5] наличие особенно девальвирующей твердость конечного вольфрамокобальтового продукта η -фазы (Co_6W_6C) не зафиксировано, а присутствие W_2C прослеживается, причем повышенное в конвенциональных сопоставлениях, как это и предвосхищается в интенсифицированных технологиях спекания общей логистикой [10, 11]. Согласно этой логистике, в том числе с повышенной активностью кислорода пор HPHT-спекаемого твердосплавного консолидата связываются возможности его максимального уплотнения. Но даже при обеспечиваемом HPHT-технологией максимальном уплотнении с ликвидацией закрытых пор, кислород из них, как это отмечается [10] по данным элементного анализа, переходит в твердый W, O, Co раствор и остается в спекаемом продукте. В результате задача получения особо высокофункциональной бескислород-

ной WC-Co керамики не решена полностью, несмотря на дополнительные энергии, времени и сопутствующие ресурсозатраты, а также известный проигрыш в тонкодисперсности ради повышенной плотности.

Присутствие остаточного газа в объеме образцов твердых сплавов, спеченных в газовой среде, объясняет также анализ [12] результатов исследования [13] взаимодействия газов с расплавами металлов и твердыми веществами. Усложнение процесса спекания его производством в газонейтральных средах или в условиях глубокого вакуума позитивизирует эксплуатационную готовность спекаемого конвенциональными технологическими подходами инструментального материала, но проблему пористости и связанных с ней ослаблений физико-механических свойств кардинально не решает. Вместе с тем в [14] показано, что на эксплуатационные свойства инструмента из сплава WC-10Co в условиях циклического ударного резания положительно влияет отжиг спеченного твердого сплава в вакууме. В этой связи определенный научный интерес представляет проведение масс-спектрального мониторинга влияния этого дополнительного технологического мероприятия на подавление присутствия остаточных газов в термообрабатываемом отжигом спеченном твердом сплаве.

Подобные подходы к улучшению инструментальных материалов получают в последнее время все более широкую практику. Известен, например, российский барнаульско-томский опыт [15] освобождения примесной подсистемы детонационных наноалмазов производства ФНПЦ «Алтай» от летучих соединений путем сопутствующей их отжигу (в среде аргона) десорбции (Алтайский государственный университет) с исследованием ее кинетики (Томский государственный университет).

Выбор водородной среды спекания в конвенциональной подготовке образцов для термодесорбционного газового масс-спектрального анализа в проводимом нами исследовании позволяет устранить проблему дифференциации влияния кислорода либо как участника среды спекания, либо как участника недостаточно вакуумированной среды рабочей камеры масс-спектрометра, либо как атмосферного интервента между спеканием и масс-спектрометрией.

Основные результаты и их обсуждение

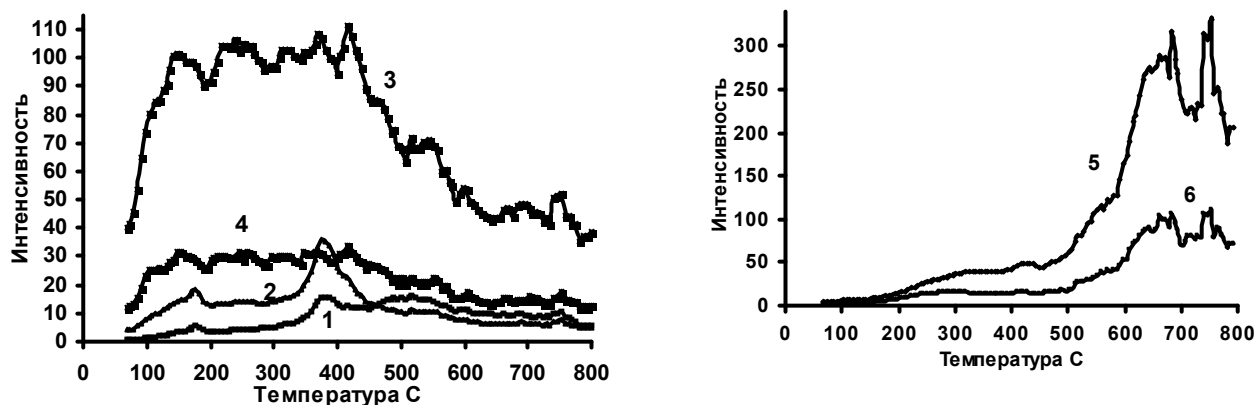
Представленные экспериментальные исследования кинетики десорбции выполнены на установке термического анализа, совмещенной с масс-спектрометром модели MX7304AM, оснащенной производителем (ОАО «SELMI», г. Сумы, Украина) IBM-совместимым интерфейсом RS232 и развитым программным обеспечением в среде Windows. Термическое воздействие осуществлялось путем нагрева образца до 800°C в вакууме 10^{-5} Па с поддержкой примерно постоянной скорости нагрева (≈ 14 К/мин).

Полученные термодесорбционные спектры с относительной активностью (интенсивностью) выделенных ионных токов в исследуемом температурном интервале представлены на рис. 2. Группировки спектров на рисунках 2а, 2б и 2в произведены по принципу характеристического единства спектрограмм. Определяемого, во-первых, числом выраженных участков повышенной интенсивности термодесорбционных спектров: по одному для спектрограмм на рисунках 2а и 2б; два для спектрограмм на рис. 2в. Во-вторых, температурной аналогией максимумов интенсивности участков повышенной интенсивности термодесорбционных спектров: для спектрограмм на рис. 2а эти максимумы принадлежат начально-срединному участку температурной шкалы нагрева исследуемых образцов и во всех случаях укладываются в интервал до 450°C; для спектрограмм на рис. 2б эти максимумы укладываются уже в заключительную треть температурной шкалы выполняемого нагрева, т.е. в интервал св. 600°C; два выраженных всплеска "двугорбых" спектрограмм на рис. 2в располагаются по одному в каждом из выделенных выше ключевых температурных интервалов для предыдущих группировок спектров. Кроме того, на рис. 2 объединены представления близких по виду кривых термодесорбционных спектров газов с соотношением m/z массы m иона к его заряду z 15 и 16 (рис. 2а, характеристическая спектрографическая кривая 1, приводится по m/z 16), а также газов с m/z 40-42 (рис. 2в, характеристическая спектрографическая кривая 9, приводится по m/z 42).

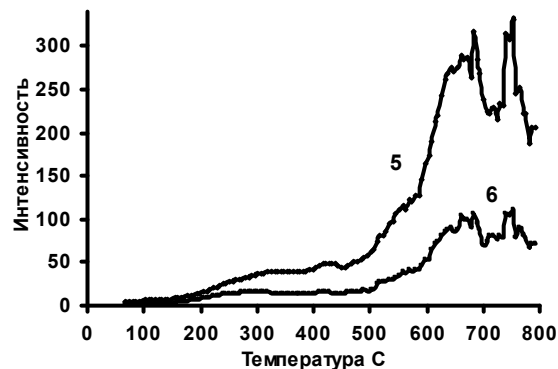
Как видно (см. рис. 1а), спектрограммы m/z 15-17 имеют идентичную форму, что указывает на одинаковую природу происхождения представляемых ими газов. Учитывая идентичность формы этих кривых, следует исключить их происхождение из метана CH_4 (в масс-спектре метана не может быть ионов с массой 17), а также отношение к масс-спектрам воды (ввиду непохожести на спектры m/z 18 и m/z 19 с соотношением интенсивностей примерно 3:1 по всей шкале нагрева, соответственно указывающие на H_2O и ионы гидроксония H_3O^+ ; по спектру m/z 19 возможна также дифференциация с незначительным присутствием тяжелоокислородной воды с устойчивым изотопом O^{17} в молекулярной формуле H_2O), и отнести их к ионам аммиачной группы, а именно NH_3^+ (m/z 17), NH_2^+ (m/z 16), NH^+ (m/z 15).

Здесь сделаем следующую из идентификации по m/z 18 и m/z 19 относящихся к масс-спектрам воды ионов полезную аналитическую ремарку по поводу реально лишь весьма относительного устранения проблемы дифференциации влияния кислорода либо как участника среды спекания, либо как участника недостаточно вакуумированной среды рабочей камеры

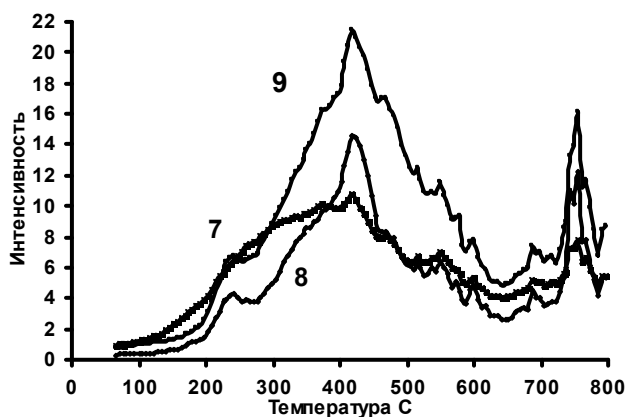
масс-спектрометра, либо как атмосферного интервента в исходный порошок (перед спеканием) или в уже консолидированный продукт между спеканием и масс-спектрометрией.



а



б



в

а: 1 – m/z 15, 16; 2 – m/z 17; 3 – m/z 18; 4 – m/z 19

б: 5 – m/z 28; 6 – m/z 29; в: 7 – m/z 27; 8 – m/z 39; 9 – m/z 40, 41, 42

Рисунок 2 – Термодесорбционные спектры

Наличие на спектрограмме NH_3^+ (m/z 17) термодесорбционного пика симметричной формы при 370°C (рис. 2а, спектрограмма 2) свидетельствует об образовании аммиака из поверхностных N, H-содержащих групп и, соответственно, об их наличии на поверхности образца. Небольшая интенсивность десорбции газов с m/z 15-17 указывает на то, что азот мог быть абсорбирован на поверхность исходной порошковой смеси WC-Co как составляющая воздуха и/или в процессе твердосплавного спекания из исходно не полностью осушенного водорода.

Спектр десорбции ионов m/z 27 (рис. 2в, спектрограмма 7) с повышенной интенсивностью в температурном диапазоне примерно $200\text{-}600^\circ\text{C}$

и максимумом скорости выделения при 410°C характерен для масс-спектров ненасыщенных углеводородов. Поэтому его можно отнести к иону или, точнее, к одновалентному ион-радикалу $C_2H_3^+$ (виниловой группе $\cdot CH=CH_2$ по [16]). Можно предположить, что он определился из выхода на исследуемую поверхность образца С, Н-содержащих газов, включающих *этилен* C_2H_4 (*этен* в номенклатуре IUPAC [17]).

Обращает на себя внимание относительно высокая интенсивность десорбции газов с m/z 28 и 29, особенно в интервале 600-800°C (рис. 2б), что характерно для масс-спектров выделяющихся из объемов образца алканов. В данном случае – соответственно для ионов ациклических насыщенных углеводородов $C_2H_4^+$ (представляющих этилен $H_2C=CH_2$) и $C_2H_5^+$ (представляющих этиловую группу $\cdot CH_2CH_3$ по [16]). Предположительным путем образования этих алифатических соединений является взаимодействие водорода, в атмосфере которого производится спекание, с карбидом вольфрама WC, из-за чего происходит обезуглероживание твердого сплава [9, 12]. По-видимому, также с одновременной экспансией семикарбида вольфрама, по аналогии с захватом углерода активным кислородом в процессах электроконсолидации под давлением с прямым токоподводом к спекаемой порошковой смеси WC-Co [11]. При этом стоит заметить, что максимальная интенсивность выхода этилена, идентифицируемого рассмотренным выше спектром десорбции ионов m/z 28 (рис. 2б, спектрограмма 5), примерно в 30 раз, т.е. весьма существенно (как и следовало ожидать), превосходит максимальную интенсивность выхода производного от него одновалентного радикала, идентифицированного ионом $C_2H_3^+$ с m/z 27 (рис. 2в, спектрограмма 7).

Схожая форма спектрографических кривых на рис. 2в для идентифицированного выше присутствия $C_2H_3^+$ (спектрограмма 7) и для газов с m/z 39-42 (спектрограммы 8 и 9) указывает на расширение гаммы углеводородов в газовом содержимом исследуемого продукта спекания. Это позволяет предположить, что спектры с m/z 39-42 относятся к алленам, а именно к ионному присутствию соответственно пропина $\cdot C\equiv CCH_3$ и (или) пропаргила $\cdot CH_2C\equiv CH$, являющихся стереоизомерами (этантимерами) C_3H_3 с различной абсолютной конфигурацией, переданной здесь в терминологии и формульных идентификаторах согласно универсальной стереохимической номенклатуре по Кану – Ингольду – Прелогу [16] (m/z 39); пропина C_3H_4 или, точнее, $H_2C=C=CH_2$ (m/z 40); ряда или одного из изомеров [18] C_3H_5 , например, пропина $\cdot CH=CHCH_3$ [16] (m/z 41) и, наконец, принадлежащего к этиленовому ряду C_nH_{2n+2} *пропилена* C_3H_6 , он же *пропен* в но-

менклатуре [17] (m/z 42). При этом широкий (150-600°C) температурный интервал, с максимумом десорбции примерно при 400°C, указывает на то, что она происходит из объема образца с диффузионными осложнениями.

Водородная среда формирования карбидной структуры вольфрамокобальтовых твердых сплавов, в частности поддерживающая установленное здесь их дополнение пропиленом (пропеном), альтернативно заполнению пор реактантами конвенциональных газовойоздушных условий выгодно для функциональных свойств WC-Co инструментальной керамики сдерживает разуглероживание и абсолютное присутствие в ней семикарбида W_2C , уменьшает “ W_2C -to-WC ratio” [19]. Очевидно, что не менее конкурентно то же следует в отношении НРНТ-технологий, интенсифицированных прямым токоподводом к спекаемому консолидату [11] и реализуемых в конвенциональных газовойоздушных условиях. Это дополнительно актуализирует развитие исследований по разработке технологий вольфрамовых твердых сплавов, основанных на их спекании в среде водорода, освоенном в Институте сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля [20].

Выводы

Результаты проведенного термодесорбционного газового масс-спектрального анализа сплава WC-10Co, спеченного в среде водорода, подтверждают работоспособность рассмотренного подхода к решению проблемы порообразования в технологиях порошковой металлургии высокоплотных твердых сплавов. Проведенный при нагреве до 800°C в вакууме 10^{-5} Па отжиг обладает высоким потенциалом вытеснения газов из продукта спекания, сопровождаемого рекристаллизационными процессами подавления пористости в объеме подвергаемого постметаллургическому термическому процессированию твердого тела.

Среди газовых структур с соотношением массы иона к его заряду в пределах от 15-ти до 42-х, выявленных масс-спектрометрией образцов сплава WC-10Co, спеченных в среде водорода, помимо водяных паров в интервале 40–800°C установлена десорбция ионов аммиачных, алкановых и алкиновых газов и идентифицированы соответствующие поливарианты двухэлементных ионных композиций NH_x^+ и $C_xH_y^+$.

Выполненные термодесорбционные исследования газового содержания вольфрамокобальтового твердого сплава, спекаемого без прямого действия электрического тока и участия кислорода, а также электроразрядного озона, являющихся сильнейшими, промышленно значимыми окислителями, потенциально с повышенной активностью, как показано в [11], участвующих в реформировании газового наполнения объемов пористости, осо-

бенно закрытых, проведены в газовом спектре, соответственно ограниченном монополией менее активного водорода, известное крайне незначительное (порядка $5 \cdot 10^{-5}$ об. %) присутствие которого в воздухе все же позволяет рассматривать представленные здесь результаты и как прямую информационную качественную элементную базу потенциальных данных особо тонких количественных оценок термодесорбционных процессов отжига таких сплавов, спеченных и в газовой среде.

Полученные результаты дополняют объяснения экспансии семикарбида вольфрама в вольфрамокобальтовых продуктах электроконсолидации дополнительной термоактивацией компактирования, вызываемой электроразрядными эффектами подавления пористости в процессах спекания под давлением с прямым токоподводом, сопровождающихся частичным обезуглероживанием твердого сплава с образованием оксидов углерода в газовой среде [11], или, в рассмотренном здесь случае вакуумного отжига после спекания в среде водорода, – с образованием летучих углеводородов и азото-водородных газовых выделений.

Идентификацию поливариантов двухэлементных ионных композиций NH_x^+ и C_xH_y^+ в термодесорбционной газовой среде содержимого спеченного в среде водорода вольфрамокобальтового сплава в отношении газовых продуктов электроконсолидации под давлением [8] в газовой или недостаточно вакуумированной среде можно рассматривать и как логическую поддержку ожидания двухатомных молекулярных аналогов вида CO_x , как это показано в прогностических цепочках химических реакций [11], и даже как вероятностное предвосхищение азото-окисного присутствия вида NO в результате, например, окисления электроразрядным озоном из представленных здесь исследований потенциально возможного в газовой среде пор аммиака.

Проведенные исследования в необходимых случаях позволяют рекомендовать включение в технологический цикл производства твердых сплавов, основанный на спекании в газовой среде, операцию вакуумной очистки термодесорбционным отжигом.

Список использованных источников: 1. *Groza J. R. Nanocrystalline Powder Consolidation Methods // Nanostructured Materials: Processing, Properties and Potential Applications / Ed. by C. C. Koch. – Norwich, N.Y., U.S.A.: Noyes Publications, William Andrew Publishing, 2002. – pp.115-178.* 2. *Геворкян Е. С. Щільні та поруваті конструкційні матеріали з нано- та субмікронних порошків WC, Al₂O₃ і SiC поліфункціонального призначення: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.11 – Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Харків, 2008. – 289 с.* 3. *Tungsten carbide cutting tool materials / V. Yu. Kodash, E. S. Gevorkyan. – U.S. Pat. No.6617271, Sept. 9, 2003.* 4. *Hwan-Cheol K., In-Jin S., Jin-*

Kook Y. Consolidation of ultrafine WC and WC-Co hard materials by pulsed current activated and its mechanical properties // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2007. – Vol.25. – No.1. – PP. 46-52. **5. Геворкян Э. С., Гуцаленко Ю. Г., Прокопив Н. М.** Влияние наноразмерных частиц монокарбида вольфрама на свойства твердосплавных режущих материалов // Сб. научн. трудов ОАО "УкрНИИО им. А.С. Бережного". №110. – Харьков: Изд-во „Каравелла”, 2010. – С. 313-318. **6. Геворкян Э. С., Гуцаленко Ю. Г.** Подбор оптимальных режимов горячего прессования нанопорошковых смесей Al_2O_3 -WC для инструментальных применений // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2010. – № 5/1(47). – С. 70-71. **7. Райченко А.И.** Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока. – М.: Металлургия, 1987. – 128 с. **8. Геворкян Э.С., Гуцаленко Ю.Г.** Особенности и место электроконсолидации прямым действием переменного тока в системе методов субмикро- и нанопорошкового спекания под давлением // Вісн. Нац. техн. ун-ту «Харк. політехн. ін-т». Темат. вип.: Технології в машинобудуванні. – 2010. – № 49. – С. 144-161. **9. Панов В.С., Чувилин А.М., Фальковський В.А.** Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. – М. МИСиС, – 2004. – 464 с. **10. Microstructural Analysis of Hardmetal Using WC Nanometric Powders / H.C.P. Oliveira, L.H.F. Borges, R.C. Tardim, M.S. Freitas, G.S. Bobrovnitchii, M. Filgueira // Materials Science Forum. – Vols. 660-661 (2010). – PP. 145-151. – Online since 2010/Oct./25 at www.scientific.net. **11. Геворкян Э.С., Гуцаленко Ю.Г.** Генезис экспансии семикарбида вольфрама в вольфрамокерамических инструментальных композитах горячего прессования с электроконсолидацией нанопорошков на монокарбидной основе // Вісн. Нац. техн. ун-ту «Харк. політехн. ін-т». Темат. вип.: Технології в машинобудуванні. – 2010. – № 53. – С. 19-30. **12. Прокопив М.М., Харченко О.В., Сердюк Ю.Д.** До питання структури твердих сплавів групи WC-Co після спікання у газовому середовищі // Сверхтвердые материалы. – 2010. – № 2. – С. 96–98. **13. Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И.** Поры в твердом теле. – М.: Энергоатомиздат, – 1990. – 375 с. **14. Прокопив М.М., Харченко О.В.** Вплив відпаду у вакуумі сплаву ВК100М, спеченого в метано-водневому середовищі, на його структуру, фізико-механічні властивості, кінетику зносу в умовах різання // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления: Сб. науч. тр. – Киев: Ин-т сверхтверд. материалов, 2009. – Вып. 12. – С. 315-321. **15. Богданов Д.Г., Макаров С.В., Плотников В.А.** Десорбция примесей при нагреве детонационного наноалмаза // Письма в ЖТФ. – 2012. – Т. 38. – Вып. 4. – С. 89-95. **16. Cahn R.S., Ingold C.K., Prelog V.** Specification of molecule chirality // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – Vol. 5 (1966). – No. 4. – PP. 385-415. **17. A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds: Recommendations 1993 / Prepared for publication by R. Panico, W.H. Powell and J.-C. Richer (Ed.). – Oxford.: Blackwell Science. – 1993. – 190 p. **18. Froelicher S.W., Freiser B.S., Squires R.R.** C_3H_5 -isomers. Experimental and theoretical studies of tautomeric propenyl ions and cyclopropyl anion in the gas phase // J. Am. Chem. Soc. – Vol. 108 (1986). – No. 11. – PP. 2853-2862. **19. Dosta S., Miguel J.R., Guilemany J.M.** Nanostructured Cermet Coatings with Enhanced Properties Produced by HVOF Thermal Spray // Materials Science Forum. – Vols. 587-588 (2008). PP. 1024-1028. – Online since 2008/Jun./17 at www.scientific.net. **19. Бондаренко В.П., Павлоцкая Э.Г.** Спекание вольфрамовых твердых сплавов в прецизионно контролируемой газовой среде. – Киев: Наук. думка, 1995. – 203 с.****