

PACS numbers: 61.05.cp, 61.46.Hk, 62.23.Pq, 81.05.Je, 81.07.Wx, 81.20.Ev

Фазообразование в системе WC–Fe₂O₃–NiO–Co₃O₄–C при нагреве в разных средах

А. Н. Мысливченко, А. В. Лаптев, А. И. Толочин, М. В. Карпец

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Академика Кржижановского, 3,
03142 Киев, Украина*

Изучено фазообразование в карбидо-оксидной системе WC–Fe₂O₃–NiO–Co₃O₄ в отсутствие и при наличии свободного углерода в условиях нагрева в вакууме и аргоне. В качестве свободного углерода использовали высокодисперсную сажу и сахарозу. В отсутствие свободного углерода в карбидо-оксидной системе проходит активное взаимодействие между углеродом WC и кислородом оксидов металлов, проявляющееся в образовании сложного оксида (MeWO₄), интерметаллида (Me₇W₆) и чистого вольфрама. Добавление свободного углерода позволяет сохранить частично или полностью карбид вольфрама и восстановить металлы из их оксидов. В случае недостатка свободного углерода с кислородом начинает взаимодействовать некоторая часть углерода карбида вольфрама и в системе образуются сложные карбиды типа Me₆C, Me₁₂C. При необходимом количестве углерода сохраняется карбид вольфрама и образуется металлическая связка в виде твёрдого раствора на основе фазы с ГЦК- или ОЦК-структурой. Кристаллическая структура твёрдого раствора определяется соотношением оксидов металлов в исходной смеси. При прогреве в вакууме расходуется больше углерода на удаление одного и того же количества кислорода, чем при прогреве в аргоне.

Ключевые слова: фазообразование, карбид вольфрама, восстановление металлов, оксиды, сажа, сахароза.

Corresponding author: Oleksandr Mykolayovych Myslyvchenko
E-mail: zvyagina47@gmail.com

*I. M. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
3 Academician Krzhizhanovsky Str., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: O. M. Myslyvchenko, A. V. Laptiev, O. I. Tolochyn, and M. V. Karpets, Phase Formation in the WC–Fe₂O₃–NiO–Co₃O₄–C System During the Heating in Different Environments, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 8: 1003–1015 (2019) (in Russian), DOI: [10.15407/mfint.41.08.1003](https://doi.org/10.15407/mfint.41.08.1003).

Вивчено фазоутворення в карбідо-оксидній системі WC–Fe₂O₃–NiO–Co₃O₄ за наявності та відсутності вільного вуглецю в умовах нагріву у вакуумі та аргоні. В якості вільного вуглецю використовували високодисперсну сажу та сахарозу. При відсутності вільного вуглецю у карбідо-оксидній системі відбувається активна взаємодія між вуглецем WC і киснем оксидів металів, що проявляється в утворенні складного оксиду (MeWO₄), інтерметаліду (Me₇W₆) та чистого вольфраму. Додавання вільного вуглецю дозволяє зберегти частково або повністю карбід вольфраму і відновити метали з їх оксидів. У разі малої кількості вуглецю з киснем починає взаємодіяти деяка частина вуглецю карбіду вольфраму і в системі утворюються складні карбіди типу Me₆C, Me₁₂C. За необхідної кількості вуглецю зберігається карбід вольфраму і утворюється металічна зв'язка у вигляді твердого розчину на основі фази з ГЦК- або ОЦК-структурою. Кристалічна структура твердого розчину визначається співвідношенням оксидів металів у вихідній суміші. При прогріві у вакуумі використовується більше вуглецю на видалення однакової кількості кисню, порівняно з прогрівом в аргоні.

Ключові слова: фазоутворення, карбід вольфраму, відновлення металів, оксиди, сажа, сахароза.

Phase formation in the WC–Fe₂O₃–NiO–Co₃O₄ carbide-oxide system with and without free carbon during the heating in vacuum and in an argon atmosphere is studied. Superfine soot and sucrose are used as free carbon. As established, at the absence of free carbon in the carbide-oxide system the active interaction between carbon from tungsten carbide and oxygen from metal oxides takes place that shows up in the formation of a complex oxide (MeWO₄), intermetallic compound (Me₇W₆) and pure tungsten. The addition of free carbon allows keeping tungsten carbide partly or completely and reducing metals from their oxide. If there is a lack of free carbon, some part of the carbon contained in tungsten carbide begins to interact with oxygen and complex carbides of the type Me₆C, Me₁₂C are formed in the system. With the required amount of carbon, tungsten carbide is preserved and a matrix metal is formed in the form of a solid solution with f.c.c. or b.c.c. structure. The crystal structure of the solid solution is determined by the proportion of metal oxides in the initial mixture. During heating process in vacuum, more carbon is spent to remove the same amount of oxygen in comparison with heating in an argon atmosphere.

Key words: phase formation, tungsten carbide, metal reduction, oxides, soot, sucrose.

(Получено 18 февраля 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Твёрдые сплавы на основе карбида вольфрама являются наиболее распространённым инструментальным материалом во многих отраслях промышленности. За счёт наличия в структуре материала

тугоплавких и твёрдых частиц карбида вольфрама твёрдосплавный инструмент обладает высокой твёрдостью HRA 80–92 (HRC 73–76) и теплостойкостью (173–1273 К), что позволяет применять скорость резания при обработке материалов в несколько раз превышающую скорость резания инструментом из быстрорежущих сталей. Однако, в отличие от быстрорежущих сталей, твёрдые сплавы для обработки резанием имеют пониженную прочность при изгибе ($\sigma_{из} = 1800–2500$ МПа) и низкую ударную вязкость [1]. Кроме того, традиционные твёрдые сплавы используют дорогостоящий и относительно токсичный кобальт, полная или частичная замена которого стоит на повестке дня и привлекает внимание исследователей.

В классическом варианте технология изготовления твёрдых сплавов предусматривает отдельное восстановление оксидов вольфрама и кобальта водородом, карбидизацию вольфрама сажей, смешивание порошков карбидов и металла–связки в шаровых мельницах, холодное прессование заготовок и последующее их жидкофазное спекание [2]. К недостаткам такой технологии можно отнести её многостадийность, приводящую к повышенным энергозатратам при производстве твёрдосплавных изделий. Кроме того, при жидкофазном спекании заготовок из карбидо-металлических порошковых смесей, обладающих в исходном состоянии неравномерным распределением компонентов, наблюдается рост частиц карбида вольфрама и образование скоплений карбидных частиц и связки, что приводит к снижению механических и эксплуатационных характеристик конечного продукта. Следует отметить, что в последнее время предпринимаются попытки объединить процессы восстановления и карбидизации при изготовлении твёрдых сплавов с целью разработки более экономичного технологического процесса получения изделий [3, 4].

Известно также, что повышение таких свойств изделий из твёрдого сплава, как прочность при изгибе и твёрдость, можно обеспечить за счёт создания в них ультрамелкозернистой структуры. Одним из условий получения ультрамелкозернистой структуры является использование ультрамелкозернистой порошковой смеси. Но такая смесь порошков подвержена активному окислению и нуждается в повторном восстановлении. Кроме того, при получении мелкозернистой смеси порошков карбида и металла механическим размолотом трудно обеспечить размол металлической составляющей и её равномерное распределение. Поэтому интерес вызывает попытка получения карбидо-металлической смеси из карбидо-оксидной смеси, которую легко размолоть до ультрамелкозернистого и даже нанокристаллического состояния и которую нетрудно преобразовать в карбидо-металлическую смесь путём восстановления оксидной фазы. В качестве восстановителя, как известно, можно использовать технический углерод или сажу, которую следует доба-

вить в карбидо-оксидную смесь и совместно размолоть. Однако процесс преобразования карбидо-оксидо-углеродной смеси порошков в карбидо-металлическую смесь порошков практически не изучен и поэтому необходимо проведение исследований по изучению фазообразования в такой системе при её нагревании. При этом важно изучить процесс фазообразования карбидо-оксидо-углеродной смеси при нагревании в разных средах и при использовании технического углерода различных типов. Подобные исследования нами были проведены на системах $WC-Fe_2O_3-C$ и $WC-Fe_2O_3-NiO-C$ [5, 6]. В данном случае интерес представляет трёхкомпонентная металлическая связка, включающая железо, никель и кобальт, и, следовательно, карбидо-оксидная система, состоящая из трёх оксидов Fe_2O_3 , NiO и Co_3O_4 . Интерес представляли две смеси порошков — одна с приблизительно равным содержанием трёх оксидов и вторая с преобладающим содержанием оксида железа.

Поэтому целью данного исследования было изучение особенностей фазообразования в карбидо-оксидных системах при отсутствии и наличии свободного углерода и при нагреве смесей порошков в вакууме и нейтральной среде — аргоне.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения исследования были выбраны следующие карбидо-оксидные смеси $WC + 32,4\%$ масс. ($31,5Fe_2O_3 + 28NiO + 40,5Co_3O_4$) и $WC + 33\%$ масс. ($70Fe_2O_3 + 20NiO + 10Co_3O_4$), которые в дальнейшем будут обозначены как смесь 1 и смесь 2 соответственно, а в качестве свободного углерода использовали высокодисперсную сажу K354 и сахарозу, поставляющую высокочистый углерод после термодеструкции. Для подготовки указанных карбидо-оксидных смесей были использованы среднезернистый порошок карбида вольфрама ($DWC = 2-5$ мкм), произведённый на ПО «Куйбышевбурмаш», а также стандартные порошки оксидов. Оксид железа изготовлен на Донецком заводе химреактивов по ТУ 6-09-5346-87 с классификацией «ЧДА». Удельная поверхность порошка — $11,8$ м²/г, что соответствует среднему размеру частиц — 97 нм. Оксид никеля чистотой марки «ч» произведён на Уральском заводе химреактивов. Удельная поверхность данного оксида — $6,11$ м²/г, что соответствует среднему размеру частиц — 131 нм. Оксид кобальта чистотой «чда» изготовлен на Ленинградском заводе химреактивов и имеет удельную поверхность $23,3$ м²/г, что соответствует среднему размеру частиц — 43 нм. Рентгенограммы карбида вольфрама, а также оксидов железа, никеля и кобальта представлены на рис. 1.

Общее количество оксидов в карбидо-оксидных смесях было выбрано таким, чтобы после восстановления количество металлической фазы в карбидо-металлической смеси соответствовало 26%

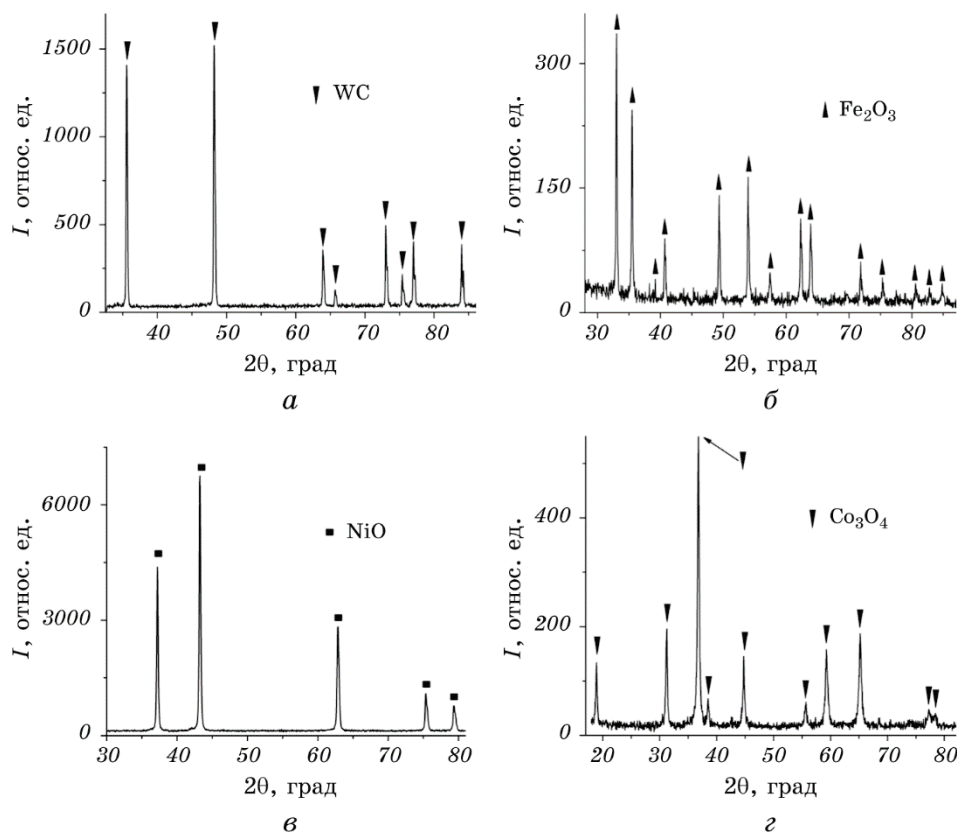


Рис. 1. Рентгенограммы исходных карбида вольфрама (а) и оксидов: железа (б), никеля (в), кобальта (г).

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the original tungsten carbide (а) and oxides: iron (б), nickel (в), cobalt (г).

масс. Подготовка смеси проводилась путём механического смешения и размола порошков карбида вольфрама и оксидов железа, никеля и кобальта в планетарной мельнице с барабанами из нержавеющей стали, заполненными твёрдосплавными шарами. Процесс смешения и размола длился 10 мин в среде спирта при соотношении масс шары : смесь = 6:1. После размола карбидо-оксидная смесь была высушена и протёрта через сито.

Для проведения исследований по взаимодействию и фазообразованию исходная карбидо-оксидная смесь без добавок, а также с добавками сажи и сахарозы (в твёрдом состоянии) была спрессована в брикеты, которые прогревали при ступенчатом подъёме температуры, в одном случае, в вакууме, а, в другом случае, в аргоне.

Рентгенографические исследования проводили в монохромати-

чеком CuK_α -излучении на дифрактометре ДРОН-УМ1. В качестве монохроматора использовали установленный на дифрагированном пучке монокристалл графита. Дифрактограммы снимали методом пошагового сканирования. Шаг сканирования составлял $0,05^\circ$, время экспозиции в точке — 3 с. Обработку экспериментальных результатов выполняли с использованием программы для полнопрофильного анализа Powdercell 2.4 [7].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Фазообразование в карбидо-оксидной смеси 1 без свободного углерода и при наличии углерода

Общее количество оксидов в данной карбидо-оксидной смеси составляет 32,4% масс. Это означает, что теоретическое содержание кислорода в смеси соответствует уровню 8,60% масс., а содержание связанного углерода — 4,13% масс. Поэтому вначале интерес представляло изучение особенностей взаимодействия в карбидо-оксидной смеси без свободного углерода, т.е. процесс взаимодействия карбида вольфрама с оксидами железа, никеля и кобальта. Для этого исходную смесь порошков карбида вольфрама с оксидами железа, никеля и кобальта после брикетирования подвергали нагреву, как в вакууме, так и в аргоне и после охлаждения проводили рентгенофазовый анализ.

В результате идентификации дифракционных линий было установлено, что в исходном образце после прогрева в вакууме (рис. 2, а) имеются три фазы: интерметаллид Fe_7W_6 — 54,5% масс., оксид со структурой типа FeWO_4 — 42,5% масс. и W — 3,0% масс. Поскольку в данном образце присутствует оксид вместе с чистым вольфрамом и отсутствуют карбидные фазы, то получается, что весь связанный углерод, который находится в карбиде вольфрама, взаимодействует только с определённой частью кислорода оксидов в исходной смеси. При этом образуется сложный оксид типа MeWO_4 , который является, очевидно, результатом взаимодействия оксидов железа, никеля и кобальта с вновь образованным оксидом вольфрама WO_3 .

Процесс фазообразования в данной смеси во время её прогрева в аргоне отличается от процесса фазообразования при прогреве смеси в вакууме отсутствием фазы сложного оксида (рис. 2, б). Фазовый состав данного образца, прогретого в аргоне, характеризуется наличием только двух фаз: Me_7W_6 — 97,0% масс. и W — 3,0% масс. Исходя из результатов рентгенофазового анализа следует, что при прокатке данной карбидо-оксидной смеси в аргоне удаляется весь кислород, в отличие от прокатки этой же смеси в вакууме. Отсутствие оксидов в случае их прогрева в аргоне связано, вероятно, с

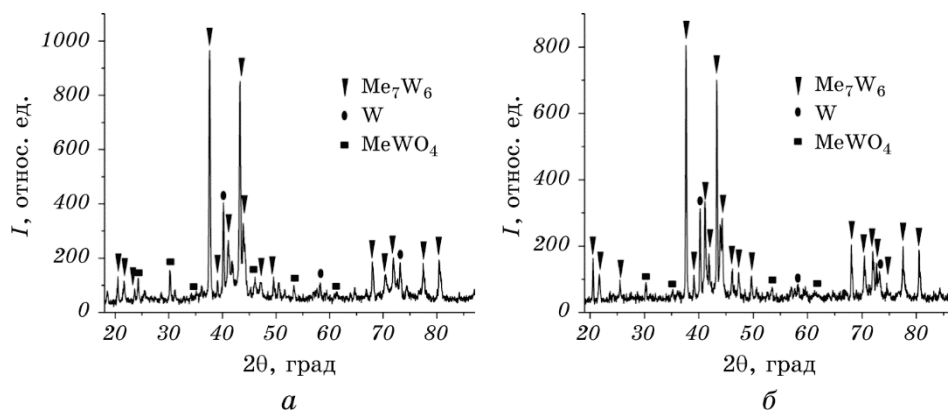


Рис. 2. Рентгенограмма смеси 1 после прогрева в вакууме при температуре 1413 К (а) и в аргоне при 1553 К (б) в течение 60 мин.

Fig. 2. X-ray diffraction pattern for mixture 1 after its thermal treatment in vacuum at the temperature 1413 K (a) and in argon at 1553 K (b) during 60 min.

различным характером взаимодействия углерода карбида вольфрама с кислородом оксидов металлов, а именно с различным соотношением образования газов CO и CO₂. Известно [8, с. 120], что равновесная газовая фаза, состоящая из окиси и двуокиси углерода, «...обогащается окисью углерода при повышении температуры и обедняется ею с ростом давления...», и поэтому при прогреве смеси в вакууме образуется больше газа CO в общей смеси газов CO и CO₂, чем при прогреве в аргоне. В результате при одном и том же количестве углерода из образца удаляется меньше кислорода.

При добавлении 4% масс. (от общей массы смеси карбида и оксидов) сажи в исходную карбидо-оксидную смесь 1 и её нагреве в вакууме образуется пятифазная смесь, состоящая из четырёх типов карбидов и твёрдого раствора на основе фазы с ГЦК-структурой (рис. 3, а). Наличие в структуре твёрдого сплава в большом количестве таких карбидов как Me₆C и Me₁₂C нежелательно и свидетельствует о большом недостатке углерода. При прокалке смеси 1 с 4% сажи в среде аргона образуются только два типа карбидов Me₆C — (71,0% масс.) и WC (23,5% масс.) (рис. 3, б). Восстановленная углеродом связка получилось также с ГЦК-решёткой (5,5% масс.). Поэтому при прогреве данной карбидо-оксидной смеси с целью получения твёрдого сплава (WC + связка) следует в данную смесь добавлять сажу в количестве больше 4% масс.

Кроме высокодисперсной сажи в качестве восстановителя интерес представляла сахароза, как источник свободного углерода. В связи с этим исследования по взаимодействию и фазообразованию в

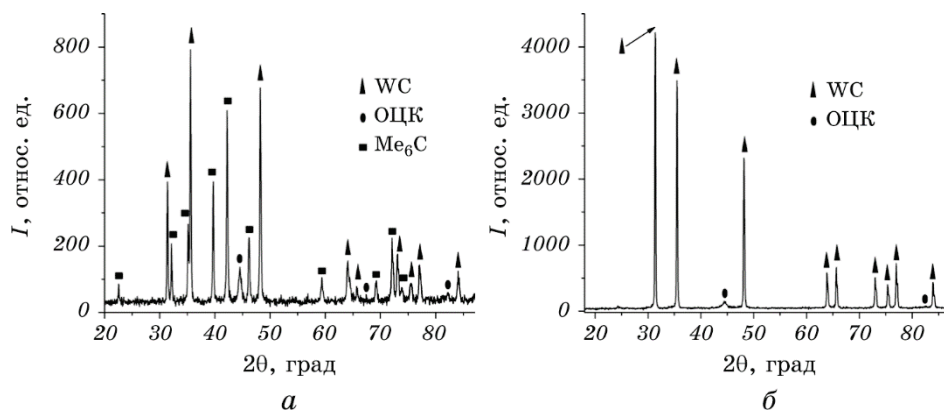


Рис. 3. Рентгенограмма смеси 1 + 4% масс. сажи после прогрева в вакууме при 1413 К (*а*) и в аргоне при 1673 К (*б*) в течение 60 мин.

Fig. 3. X-ray diffraction pattern for mixture 1 + 4% mass free carbon (soot) after heating in vacuum at 1413 K (*a*) and in argon at 1673 K (*b*) during 60 min.

карбидо-оксидной смеси 1 с сахарозой были проведены в условиях нагрева в вакууме и аргоне при добавлении 30% сахарозы. Рентгенограммы данной смеси после прогрева представлены на рис. 4.

Согласно данным рентгенофазового анализа после прогрева в вакууме образуется около 25% масс. твёрдого раствора на основе фазы с ГЦК-структурой и 75% масс. WC (рис. 4, *а*).

А в случае проковки в аргоне на рентгенограмме (рис. 4, *б*) зафиксировано даже наличие свободного углерода (около 8% масс.).

3.2. Фазообразование в карбидо-оксидной смеси 2 при нагреве в вакууме и аргоне без и со свободным углеродом

Общее количество оксида в данной карбидо-оксидной смеси составляет 33% масс. При этом теоретическое содержание кислорода равно 9,32% масс., а содержание связанного углерода — 4,1% масс. По аналогии с предыдущим опытом начальные исследования были проведены при нагреве карбидо-оксидной смеси без свободного углерода. В этом случае проковка смеси 2 также приводит к активному взаимодействию углерода карбида вольфрама с кислородом оксидов и удалению продуктов взаимодействия. В результате идентификации дифракционных линий было установлено, что в исходном образце после прогрева в вакууме (рис. 5, *а*) имеются три фазы: интерметаллид Me_7W_6 — 66,0% масс., оксид со структурой типа $MeWO_4$ — 29,0% масс. и W — 5,0% масс. Подобный процесс фазообразования идёт в данной смеси и во время её прогрева в аргоне

(рис. 5, б), с той лишь разницей, что образуется меньшее количество оксида: MeWO₄ — 21,0% масс. и большее количество Fe₇W₆ — 74,0% масс., и W — 5,0% масс.

Учитывая результаты фазообразования в смеси 1 и то, что в смеси 2 присутствует повышенное количество оксида железа, в смесь 2 было добавлено повышенное количество сажи (6,5% масс.) по сравнению со смесью 1. Рентгенограммы данных смесей после прокалики

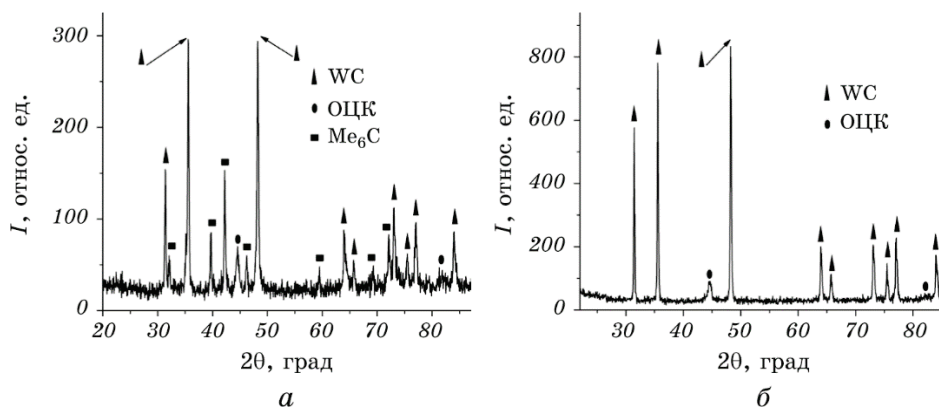


Рис. 4. Рентгенограмма смеси 1 + 30% масс. сахарозы после прогрева в вакууме при 1553 К (а) и в аргоне при 1673 К (б) в течение 60 мин.

Fig. 4. X-ray diffraction pattern for mixture 1 + 30% mass sucrose after heating in vacuum at 1553 K (a) and in argon at 1673 K (b) during 60 min.

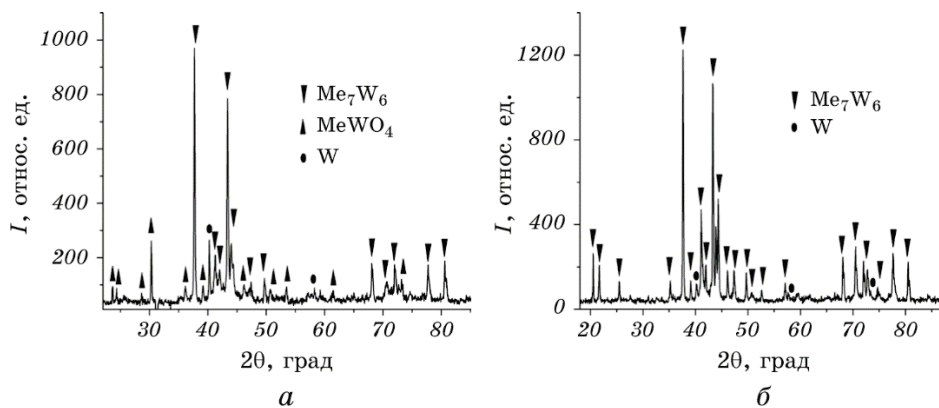


Рис. 5. Рентгенограмма смеси 2 после прогрева в вакууме при 1413 К (а) и в аргоне при 1553 К (б) в течение 60 мин.

Fig. 5. X-ray diffraction pattern for mixture 2 after its thermal treatment in vacuum at the temperature 1413 K (a) and in argon at 1553 K (b) during 60 min.

представлены на рис. 6. Как видно из данного рисунка, при прокатке в вакууме выбранное количество углерода все же недостает для полного восстановления металлов из их оксидов, поскольку образуется 43,5% масс. карбида типа Me_6C наряду с карбидом WC (39,0% масс.), а также твёрдый раствор на основе фазы с ОЦК-структурой (17,5% масс.). Следует еще отметить, что в смеси 2 в отличие от смеси 1 в качестве связки образуется твёрдый раствор на основе фазы с ОЦК-, а не ГЦК-структурой. Это может быть следствием действия совокупности факторов, а именно недостаточным количеством никеля и кобальта для стабилизации ГЦК-решётки железа и, возможно, некоторым растворением вольфрама в ОЦК-решётке железа. Но последний фактор маловероятен, поскольку период решётки ОЦК-фазовой составляющей 0,2875 нм очень близок к периоду решётки чистого железа 0,2870 нм (по нашим расчётам даже малое растворение вольфрама в решётке железа приведёт к существенному росту его периода вследствие большого атомного радиуса вольфрама). При прокатке данной смеси в среде аргона образуется двухфазный сплав, состоящий из WC (80% масс.) и ОЦК-фазовой составляющей (20% масс.).

Поскольку в смеси 2 содержится повышенное количество Fe_2O_3 (оксид, который содержит больше кислорода, чем оксиды никеля и кобальта), то при добавлении такого же количества сахарозы, какое было добавлено в смесь 1, т.е. 30% масс., и проведении нагрева результаты фазообразования в смеси 2 оказались иными, чем в смеси 1. Рентгенографически было зафиксировано наличие 27,0% масс.

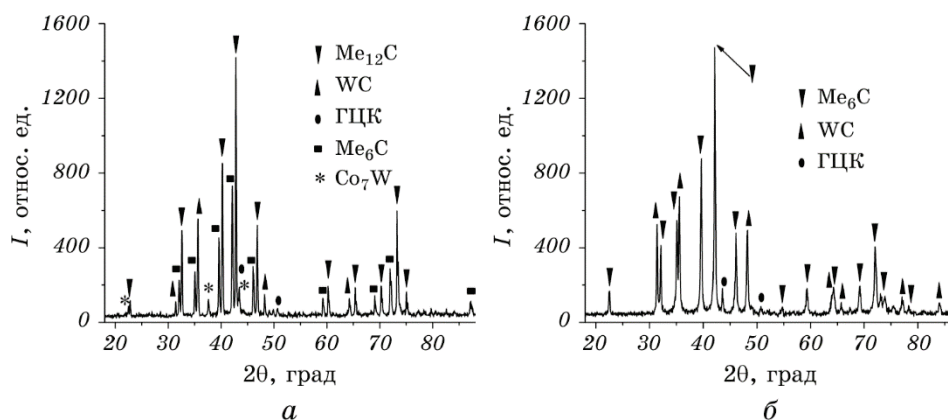


Рис. 6. Рентгенограмма смеси 2 + 6,5% масс. сажи после прогрева в вакууме при 1553 К (а) и в аргоне при 1673 К (б) в течение 60 мин.

Fig. 6. X-ray diffraction pattern for mixture 2 + 6,5% mass free carbon (soot) after heating in vacuum at 1553 K (a) and in argon at 1673 K (b) during 60 min.

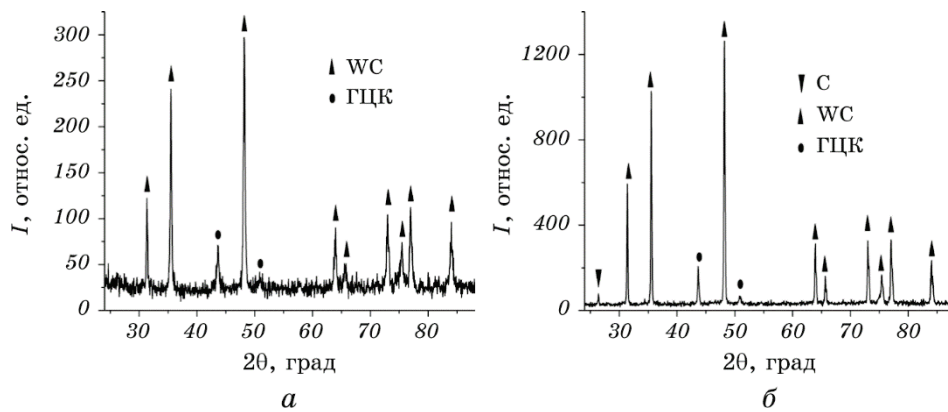


Рис. 7. Рентгенограмма смеси 2 + 30% масс. сахарозы после прогрева в вакууме при 1553 К (а) и в аргоне при 1673 К (б) в течение 60 мин.

Fig. 7. X-ray diffraction pattern for mixture 2 + 30% mass sucrose after heating in vacuum at 1553 K (a) and in argon at 1673 K (b) during 60 min.

карбида типа Me₆C наряду с WC (52,5% масс.) и ОЦК-фазовой составляющей (20,5% масс.) (рис. 7, а). Следовательно, было установлено, что в данной смеси выбранное количество сахарозы недостаточно для получения двухфазной структуры (WC + связка) при нагреве смеси в вакууме. В то же время на рентгенограмме, полученной от образца после его прогрева в аргоне, наблюдается двухфазная структура, состоящая из фазы карбида WC (75,0% масс.) и твёрдого раствора на основе фазы с ОЦК-структурой (25,0% масс.) (рис 7, б). В данном случае добавленное количество сахарозы (30% от массы порошков карбида и оксидов) оказалось достаточным для полного восстановления металлической составляющей и сохранения карбидной фазы.

4. ВЫВОДЫ

Таким образом, проведённые исследования по фазообразованию в карбидо-оксидных системах, включающих карбид вольфрама и оксиды железа, никеля и кобальта после нагрева их в вакууме и аргоне и при использовании свободного углерода (как восстановителя) в виде высокодисперсной сажи и сахарозы показали, что: при нагреве в вакууме и аргоне заданной смеси порошков карбида вольфрама с оксидами железа, кобальта и никеля происходит активное взаимодействие углерода карбида вольфрама с кислородом оксидов, что приводит к образованию чистого вольфрама, интерметаллида (Me₇W₆) и сложного оксида (MeWO₄); добавление в карбидо-оксидную смесь свободного углерода в виде высокодисперсной сажи

или сахарозы обеспечивает (при выбранных количествах) частичное или полное восстановление металлической фазы из оксидов, но приводит к различному фазовому составу; среда восстановления (вакуум/аргон) оказывает различное влияние на процесс взаимодействия в карбидо-оксидных смесях; в случае нагрева в вакууме карбидо-оксидной смеси с умеренным количеством оксида железа и при добавлении в нее 30% масс. сахарозы удаётся достичь полного восстановления металлов из оксидов и получить твёрдосплавную карбидо-металлическую смесь оптимального состава (WC + твёрдый раствор на основе фазы с ГЦК-структурой); при использовании же карбидо-оксидной смеси с повышенным содержанием оксида железа и при добавлении в смесь 6,5% сажи или 30% сахарозы можно получить двухфазную карбидо-металлическую смесь (WC + твёрдый раствор на основе фазы с ОЦК-структурой) в случае проведения процесса нагрева исходной смеси в аргоне.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Арзамасова, *Конструкционные материалы: Справочник* (Москва: Машиностроение: 1990).
2. В. И. Третьяков, *Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов* (Москва: Metallurgia: 1976).
3. Т. Е. Babutina, I. V. Uvarova, L. D. Konchakovskaya, and L. N. Kuz'menko, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **43**, Iss. 3–4: 111 (2004).
4. В. П. Бондаренко, Л. М. Мартынова, И. В. Андреев, *Международная конференция «Новейшие технологии в порошковой металлургии и керамике»* (Киев: 2003), с. 62.
5. A. V. Laptiev, O. M. Myslyvchenko, O. I. Tolochyn, M. V. Karpets, L. M. Kuzmenko, and T. A. Silinska, *J. Superhard Mater.*, **40**, Iss. 4: 243 (2018).
6. A. V. Laptiev, O. M. Myslyvchenko, O. I. Tolochyn, M. V. Karpets, T. A. Silinska, and L. N. Kuzmenko, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **57**, Iss. 1–2: 49 (2018).
7. G. Nolze, *Powder Diffraction: Proceedings of the II International School on Powder Diffraction* (Eds. S. P. Sen Gupta and P. Chatterjee) (Allied Publishers Limited: 2002), p.146.
8. О. А. Есин, П. В. Гельд, *Физическая химия пирометаллургических процессов* (Свердловск: Metallurgizdat: 1962).

REFERENCES

1. B. N. Arzamasova, *Konstruktsionnye Materialy: Spravochnik* (Moscow: Mashinostroyeniye: 1990) (in Russian).
2. V. I. Tretyakov, *Osnovy Metallovedeniya i Tekhnologii Proizvodstva Spechennykh Tverdykh Splavov* (Moscow: Metallurgiya: 1976) (in Russian).
3. T. E. Babutina, I. V. Uvarova, L. D. Konchakovskaya, and L. N. Kuz'menko, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **43**, Iss. 3–4: 111 (2004).

4. V. P. Bondarenko, L. M. Martynova, and I. V. Andreev, *Int. Conf. «Noveyshie Tekhnologii v Poroshkovoy Metallurgii i Keramike»* (Kiev: 2003), p. 62 (in Russian).
5. A. V. Laptiev, O. M. Myslyvchenko, O. I. Tolochyn, M. V. Karpets, L. M. Kuzmenko, and T. A. Silinska, *J. Superhard Mater.*, **40**, Iss. 4: 243 (2018).
6. A. V. Laptiev, O. M. Myslyvchenko, O. I. Tolochyn, M. V. Karpets, T. A. Silinska, and L. N. Kuzmenko, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **57**, Iss. 1-2: 49 (2018).
7. G. Nolze, *Powder Diffraction: Proceedings of the II International School on Powder Diffraction* (Eds. S. P. Sen Gupta and P. Chatterjee) (Allied Publishers Limited: 2002), p.146.
8. O. A. Esin and P. V. Geld, *Fizicheskaya Khimiya Pirometallurgicheskikh Protssessov* (Sverdlovsk: Metallurgizdat: 1962) (in Russian).