

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-8-37-42>

РЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

© Павел Валерьевич Андреев*, Ксения Евгеньевна Сметанина,
Евгений Андреевич Ланцев

Национальный исследовательский нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского; Россия, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина 23; *e-mail: andreev@phys.unn.ru

*Статья поступила 24 ноября 2018 г. Поступила после доработки 22 мая 2019 г.
Принята к публикации 27 мая 2019 г.*

Представлены результаты исследований качественного и количественного фазового состава порошковых и твердых керамических поликристаллических образцов системы α -WC/W₂C. Испытания проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK α , $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Порошковые образцы (нанопорошки) получены методом плазмохимического синтеза из оксида вольфрама и углеводорода. Высокоплотная мелкозернистая структура в керамике сформирована методом электроимпульсного плазменного спекания исходных промышленных микрокристаллических порошков α -WC (AlfaAesar). Приведены оптимальные режимы рентгеновской съемки образцов керамик на основе карбида вольфрама. В связи с отсутствием эталонов исходных кристаллических фаз (WC и W₂C) количественный фазовый анализ проводили на основе метода корундовых чисел (вместо метода калибровочной кривой). При этом необходимые количественные соотношения рассчитывали с помощью структурных параметров корунда α -Al₂O₃ и фаз α -WC, W₂C. На основе результатов определения повторяемости значений интенсивностей выбирали оптимальные время экспозиции и ширину приемной щели детектора дифрагированных рентгеновских лучей. Исследование влияния качества подготовки образцов на чувствительность качественного рентгеновского фазового анализа показало целесообразность шлифования поверхности твердых керамических образцов и предварительного полирования их алмазной пастой (размер зерна не менее 5/3 мкм). Проведена оценка точности количественного фазового анализа для исследуемых порошковых и спеченных керамических образцов. Послойный фазовый анализ керамической заготовки выявил в поверхностном слое наличие преимущественной ориентации кристаллитов (текстуры) и отсутствие примесной фазы W₂C. Оценена чувствительность метода рентгеновского фазового анализа к содержанию фазы α -W₂C в нанопорошках монокрибида вольфрама.

Ключевые слова: карбид вольфрама; нанопорошки; мелкозернистая керамика; рентгеновский фазовый анализ; метод корундовых чисел; электроимпульсное плазменное спекание; преимущественная ориентация кристаллитов.

STUDY OF THE PHASE COMPOSITION OF FINE-GRAINED TUNGSTEN CARBIDE BASED CERAMIC MATERIALS BY X-RAY PHASE ANALYSIS

© Pavel V. Andreev*, Ksenia E. Smetanina, Evgeny A. Lantsev

Lobachevsky State University; Gagarina pr. 23, Nizhny Novgorod, 603950, Russia; e-mail: *andreev@phys.unn.ru

Received November 24, 2018. Revised May 22, 2019. Accepted May 27, 2019.

The results of X-ray diffraction analysis of qualitative and quantitative phase composition of powder and solid polycrystal samples of the system α -WC/W₂C are presented. Powder (nanopowder) samples were obtained by plasmachemical synthesis from tungsten oxide and hydrocarbon. High-density fine-grained structure of ceramics was formed by electropulse plasma sintering (spark plasma sintering) of initial industrial α -WC powders (AlfaAesar). Experimental data were obtained on a Shimadzu XRD-7000 X-ray diffractometer (CuK α , $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). The optimal modes of X-ray shooting of the ceramic samples based on tungsten carbide are presented. In the absence of reference standards for initial crystalline phases (WC and W₂C), quantitative phase analysis was carried out using the reference intensity ratio (RIR) or corundum number (instead of the method of calibration curve). The required quantitative ratios were calculated using the structural parameters of corundum α -Al₂O₃ and phases α -WC, W₂C. The results of determining the repeatability of the intensity values were used to select the optimal exposure time and width of the receiving slit of the detector of diffracted X-rays. Study of the effect of the quality of sample prepara-

tion on the sensitivity of qualitative X-ray phase analysis showed the feasibility of grinding of the surface of solid ceramic samples and their pre-polishing with a diamond paste (grain size not less than $5/3 \mu\text{m}$). The accuracy of quantitative phase analysis of powder and sintered ceramic samples was evaluated. The layer-by-layer phase analysis of the ceramic preform revealed a preferential crystallite orientation (texture) in the surface layer and the absence of the impurity phase W_2C . The sensitivity of X-ray phase analysis to the content of $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ phase in nanopowders of tungsten monocarbide has been estimated.

Keywords: tungsten carbide; nanopowders; fine-grained ceramics; X-ray diffraction analysis; reference intensity ratio (RIR) (corundum number); spark plasma sintering; preferred orientation of crystallites.

Введение

Карбид вольфрама удачно сочетает в себе повышенные физические и механические характеристики (высокие температуру плавления и твердость, низкий коэффициент термического расширения), что делает задачу разработки сверхпрочных конструкционных керамик на его основе весьма актуальной [1].

Для обеспечения улучшенных физико-механических свойств керамики на основе карбида вольфрама необходимо сформировать в ней высокоплотную мелкозернистую структуру. Один из наиболее эффективных способов ее получения — метод высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) порошковых материалов. Метод основан на быстром нагреве порошкового материала за счет пропускания последовательных миллисекундных импульсов тока большой мощности через токопроводящую графитовую пресс-форму [2 – 4].

Отметим, что в ряде случаев исходные порошки — многофазные поликристаллические системы W-C [4 – 6]. Присутствие в них частиц второй фазы, состав которых отличен от монокарбида вольфрама $\alpha\text{-WC}$, отрицательно сказывается на физико-механических свойствах спеченной керамики (снижаются трещиностойкость, прочность на изгиб, износостойкость и др.) [1, 4, 5, 7]. Кроме того, монокарбид вольфрама обладает очень узкой областью устойчивости (гомогенности) на диаграмме W-C [8], вследствие чего фазовый состав керамики может меняться непосредственно в процессе ЭИПС [4, 5].

Фазовый состав мелкозернистых керамик на основе карбида вольфрама обычно исследуют методом рентгеновского фазового анализа (РФА). Традиционно полуколичественный анализ проводят либо по методу Ритвельда с моделированием экспериментальной дифрактограммы и использованием метода наименьших квадратов для уточнения, либо по методу внутреннего стандарта и его всевозможных модификаций с применением известных данных из специализированных банков (например, PDF-2,4) [4, 9]. При этом погрешность при определении количественного фазового состава составляет $\geq 1\%$ масс. (метод Ритвельда).

Метод Ритвельда в случае неоднородности размеров кристаллитов исходных порошков, приводящей к усложнению описания профиля рентгеновских пиков, неэффективен, что отражается в высоких значениях факторов недостоверности. Прямой метод внутреннего стандарта требует наличия калибровочных стандартов, а значит, и эталонов исходных кристаллических фаз, которые не всегда возможно получить (как, например, чистый порошок фазы $\alpha\text{-W}_2\text{C}$). Поэтому использовали метод корундовых чисел, при котором в качестве внутреннего стандарта выступает $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а калибровочными параметрами служат смоделированные дифрактограммы исследуемых кристаллических фаз.

Чувствительность и точность РФА зависят от качественного состава образца и качества съемки, на которое, в свою очередь, влияют условия съемки и способ подготовки образца. Особую важность это приобретает при РФА нанопорошковых композиций и мелкозернистых керамик, отличительная особенность которых — уширение и уменьшение интенсивности рентгеновских пиков [4, 5, 9].

Цель работы — исследование фазового состава нанопорошковых композиций на основе карбида вольфрама и готового мелкозернистого керамического изделия, спеченного из микронных порошков, методом РФА.

Материалы, оборудование и методики

Исследовали нанопорошки карбида вольфрама различного фазового состава, полученные методом плазмохимического синтеза из оксида вольфрама и углеводорода в струе восстановительного газа и последующего низкотемпературного печного синтеза (восстановительного отжига в водороде) [5, 6, 9]. Режимы синтеза выбирали таким образом, чтобы обеспечить присутствие в образцах фазы моно- ($\alpha\text{-WC}$) и полукарбида ($\alpha\text{-W}_2\text{C}$) вольфрама.

Исследуемые керамические образцы диаметром 20 и толщиной 5 мм получали методом ЭИПС в вакууме при температуре 1625°C (скорость нагрева $V = 50^\circ\text{C}/\text{мин}$, величина приложенного давления $P = 60 \text{ МПа}$) из микронных

порошков. Средний размер зерна в керамике составлял 1 мкм (как и средний размер частиц карбида вольфрама в исходном порошке), плотность — 15,608 г/см³ (98,97 % от теоретической плотности монокарбида вольфрама).

РФА проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-700 (Япония) (CuK α , $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, геометрия Брэгга — Брэнтано с неподвижным образцом, ориентация гониометра — вертикальная), ЭИПС керамик — на установке Dr. Sinter model SPS-625 (Япония).

При количественном фазовом анализе использовали метод корундовых чисел [10] с применением интегральных интенсивностей дифракционных максимумов. Отличие от классического метода корундовых чисел заключалось в том, что «корундовые числа» для фаз рассчитывали по избранным аналитическим пикам. Главный критерий при выборе аналитических пиков — их уединенность от пиков других фаз.

«Корундовые числа» рассчитывали аналитически, моделируя порошковые дифрактограммы исследуемых фаз (α -WC и α -W₂C) и корунда (α -Al₂O₃) по структурным параметрам кристаллических фаз (массовому коэффициенту поглощения, коэффициентам для аппроксимации атомного фактора [11], параметрам элементарной ячейки, плотности вещества, координатам атомов и др.). Необходимые теоретические значения «корундовых чисел» получали как соотношения интенсивностей аналитических пиков исследуемой фазы и корунда при их массовом соотношении 1:1.

Для i -й фазы интенсивность пика с индексами hkl выражается следующим образом:

$$I(hkl)_i = k \frac{I_0}{\mu} \left(v \frac{|F_{hkl}|^2}{V_c} \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(\theta) \cos(\theta)} p_{hkl} \right)_i,$$

где I_0 — интенсивность первичного пучка; μ — линейный коэффициент поглощения; v — объемная доля; F — структурная амплитуда; V_c — объем элементарной ячейки; θ — брэгговский угол; p_{hkl} — фактор повторяемости; k — коэффициент, не зависящий от образца и индексов пика.

Структурные файлы заимствовали из банка неорганических структур ICSD: α -WC (ICSD № 5212), α -W₂C (ICSD № 619097), α -Al₂O₃ (ICSD № 31547). Относительное корундовое число составляло $I_{cor}(W_2C)/I_{cor}(WC) = 1,407$.

Погрешности количественного фазового анализа рассчитывали по стандартным формулам математической статистики как для косвенных измерений, выполненных на основании погрешностей определения относительных интегральных интенсивностей рентгеновских пиков. Случайную погрешность определения относи-

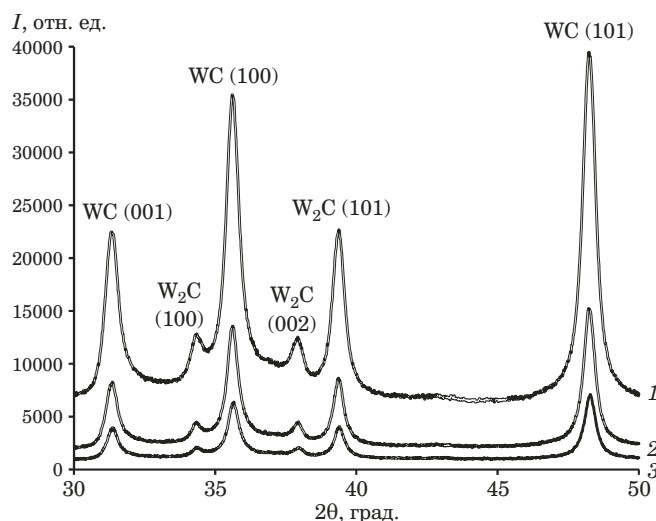


Рис. 1. Дифрактограммы порошкового образца карбида вольфрама, полученные при «режиме широкой щели» (1) и щелях 0,15 (2) и 0,3 мм (3) (время экспозиции — 3 с, шаг сканирования — 0,02°)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of tungsten carbide powder sample obtained for different width of receiving slits (exposure time — 3 sec, scanning step — 0.02°): 1 — “a wide slit mode,” 2 — 0.15 mm slit, 3 — 0.3 mm slit

тельных интегральных интенсивностей рентгеновских пиков также оценивали традиционными методами на основании данных нескольких экспериментов (не менее трех).

Результаты и их обсуждение

Режимы испытаний выбирали на основе определения оптимального диапазона сканирования углов, времени экспозиции и системы щелей. Учитывали также особенности подготовки образцов и их влияние на результаты РФА, включая анализ дифрактограмм порошков при их загрузке в кювету без дополнительного прессования и предварительно скомпактированных методом ЭИПС (температура 900 °С, давление 60 МПа).

С помощью теоретических дифрактограмм фаз α -WC и α -W₂C определяли необходимый диапазон углов съемки ($2\theta = 30 - 80^\circ$), который включал пики (001), (100), (101) и (100), (002), (101) моно- (α -WC) и полукарбида (α -W₂C) вольфрама соответственно.

На рис. 1 представлены результаты РФА. Видно, что в случае узкой щели наблюдается больший уровень шума и размытие наименее интенсивных пиков фазы W₂C. При более широкой щели (или ее отсутствии) уширение дифракционных пиков незначительно и оно не приводит к наложению (перекрытию) значимых дифракционных пиков (не затрудняет расчет их интегральных интенсивностей).

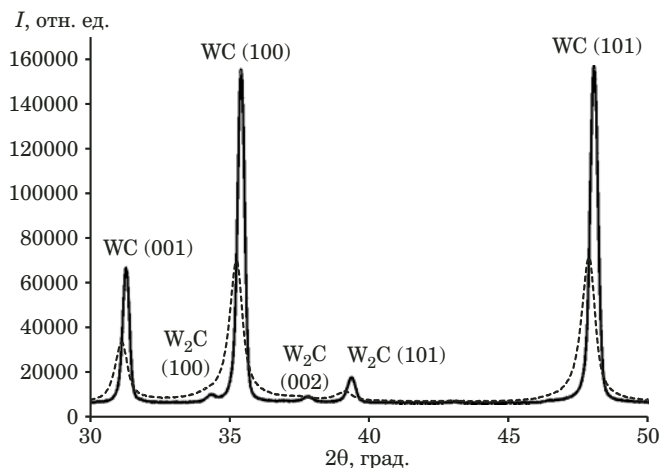


Рис. 2. Дифрактограммы керамики на основе карбида вольфрама после шлифования на ~ 250 мкм (штриховая кривая) и полирования алмазной пастой с размером зерна $5/3$ мкм (сплошная кривая)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of ceramics based on a tungsten carbide. Dashed line — after grinding the sample at ~ 250 μm , solid line — after polishing the sample with diamond paste with a grain size $5/3$ μm

Таким образом, применяли следующие условия съемки: «режим широкой щели», шаг сканирования — $0,02^\circ$, время экспозиции — 3 с.

Массовая доля фазы W_2C в исследуемом порошковом образце при таких условиях составляла $26,0 \pm 1,2$ % масс.

Установили, что компактирование порошкового материала в плотные образцы обеспечивает удовлетворительную повторяемость дифракционной картины (разброс значений относительных интенсивностей $I_{\text{WC}}^{(101)} / I_{\text{W}_2\text{C}}^{(101)}$ по трем экспериментам составил ~ 3 %). Вместе с тем отметим, что при исследовании компактных образцов «чувствительность» метода РФА к присутствию фазы W_2C понизилась по сравнению с образцами без предварительного прессования. Так, соотношение сигнал – фон для пика полукарбида W_2C , соответствующего отражению (101), уменьшилось более чем в 20 раз. Возможно, это обусловлено меньшей удельной площадью поверхности скомпактированного образца.

При ЭИПС керамических образцов их фазовый состав может меняться за счет распада монокарбида вольфрама $\alpha\text{-WC}$ на полукарбид $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ и свободный углерод, избыток которого может приводить к образованию графита [5 – 9]. Следует также учитывать, что ЭИПС характеризуется существенным градиентом температур в продольном и поперечном сечениях образца [12]. Поэтому контроль однородности спеченной керамики необходим.

Полученные результаты РФА свидетельствуют, что приповерхностный слой спеченного образца характеризуется преимущественной ори-

ентацией кристаллитов (текстурой). Так, при повороте нешлифованного образца в собственной плоскости интегральные интенсивности рефлексов с индексами отражения вида (001) менялись в пределах 15 %.

Далее исследовали однородность твердых образцов после удаления посредством механической шлифовки приповерхностного слоя. Поскольку расчетная глубина проникновения излучения $\text{CuK}\alpha$ для чистого карбида вольфрама составляет ~ 7 мкм, то удаление слоя толщиной 50 мкм достаточно для корректного анализа.

Выявили, что относительные интенсивности (пиковые, интегральные) дифракционных пиков для низлежащих исследуемых шлифованных слоев совпадают с высокой точностью (разброс значений относительных интенсивностей $I_{\text{WC}}^{(101)} / I_{\text{W}_2\text{C}}^{(101)}$ по трем экспериментам — 1,4 %). Это позволяет сделать вывод об однородности исследуемого образца по глубине (начиная с 50 мкм).

Шлифованный образец последовательно обрабатывали (полировали) алмазными пастами (размеры зерен алмазов: 28/20, 14/10, 5/3, 3/2 и 1/0 мкм). Полировку проводили на шлифовально-полировальном станке Buehler Eco Met 250.

На рис. 2 представлены дифрактограммы, полученные при съемке образца керамики, с поверхности которого путем шлифования механически удалили слой толщиной ~ 250 мкм. Затем образец полировали алмазной пастой дисперсностью 5/3 мкм.

Видно, что уменьшение шероховатости поверхности приводит к увеличению пиковой интенсивности дифракционных пиков. Возможно, это связано с тем, что шероховатость и наклеп поверхности приводят к «размытию» области дифракции рентгеновских лучей, уширению дифракционных пиков и, следовательно, снижению чувствительности метода. Полировка повышает чувствительность используемой методики и позволяет оценить массовую долю фазы W_2C . Массовая доля полукарбида W_2C в спеченной полированной керамике составила $5,25 \pm 0,11$ % масс.

Дальнейшее полирование до уровня шероховатости менее 1 мкм (алмазная паста 1/0 мкм) заметно не улучшило повторяемость полученных экспериментальных данных.

Послойный РФА показал, что преимущественная ориентация кристаллитов характерна только для приповерхностного слоя спеченного образца. В изделии из обработанной керамики она не прослеживается.

Таким образом, анализ образцов керамики на основе карбида вольфрама выявил однородность их фазового состава по глубине и отсутствие преимущественной ориентации кристаллитов (в пределах чувствительности оборудования). Вместе с тем существенное влияние на чувстви-

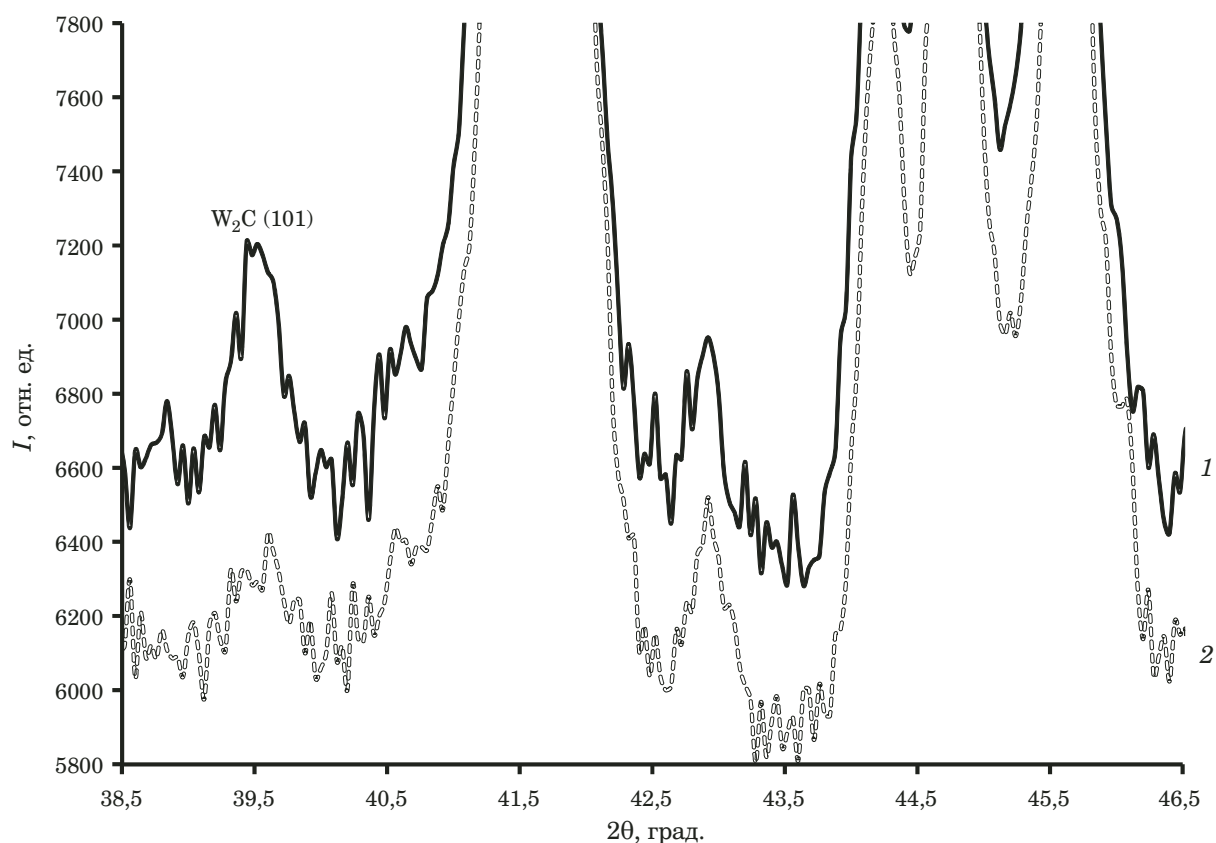


Рис. 3. Дифрактограммы смесей порошкового образца карбида вольфрама с содержанием вольфрамового ангидрида WO_3 80 (1) и 90 % (2)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the mixtures of tungsten carbide powder sample with tungsten anhydride WO_3 : 1 — 80 % WO_3 ; 2 — 90 % WO_3

тельность фазового анализа оказывает подготовка поверхности керамики.

Для проверки чувствительности используемой методики к содержанию фазы W_2C в исследуемый нанопорошок добавляли вольфрамовый ангидрид WO_3 . Установили, что в исходном образце содержание фазы W_2C составляет ~2 % масс. Пик фазы W_2C (рис. 3), соответствующий отражению (101), присутствует даже при 90 %-ном содержании WO_3 в смеси, что соответствует $\sim 0,22 \pm 0,04$ % масс. фазы W_2C при расчете по методу корундовых чисел.

Заключение

Проведенные исследования показали, что образцы керамик на основе карбида вольфрама WC характеризуются неоднородностью фазового состава по глубине и преимущественной ориентацией кристаллитов только вблизи приповерхностного слоя. При этом шероховатость поверхности образцов существенно влияет на чувствительность используемого метода исследования. Поэтому пробоподготовка керамических образцов на основе системы W-C должна включать шлифовку приповерхностного слоя. Необходимо

также предварительное полирование алмазной пастой с размером зерна не менее $5/3$ мкм. Предварительное компактирование (ЭИПС при $T = 900$ °C) исходного порошкового материала обеспечивает повышение повторяемости дифракционной картины, но при этом снижается чувствительность метода РФА к примесной фазе полукарбида вольфрама W_2C . Параметры съемки при рентгенодифракционных испытаниях порошковых и керамических образцов следующие: диапазон углов съемки дифрактограмм — $2\theta = 30 - 80^\circ$, время экспозиции — 3 с, шаг — $0,02^\circ$, «режим широкой щели». Чувствительность предложенной методики к содержанию фазы W_2C — $\sim 0,2$ % масс.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-73-10177).

ЛИТЕРАТУРА

1. Панов В. С., Чувилин А. М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. — М.: МИСИС, 2001. — 428 с.

2. **Tokita M.** Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems and Applications. Chapter 11.2.3 / Handbook of Advanced Ceramics. Ed. Shigeyuki Somiya. — Academic Press, 2013. P. 1149 – 1177. doi: 10.1016/B978-0-12-385469-8.00060-5.
3. **Olevsky E., Dudina D.** Field-Assisted Sintering. — Springer Int. Publ., 2018. doi: 10.1007/978-3-319-76032-2.
4. **Chuvil'deev V. N., Blagoveshchenskiy Yu. V., Nokhrin A. V., et al.** Spark plasma sintering of tungsten carbide nanopowders obtained through DC arc plasma synthesis / J. Alloys and Compounds. 2017. Vol. 708. P. 547 – 561.
5. **Благовещенский Ю. В., Исаева Н. В., Благовещенская Н. В. и др.** Методы компактирования наноструктурных вольфрам-кобальтовых сплавов из нанопорошков, полученных методом плазмохимического синтеза / Перспективные материалы. 2015. № 1. С. 5 – 21.
6. **Благовещенский Ю. В., Исаева Н. В., Синайский М. А. и др.** Регулирование свойств нанопорошков тугоплавких карбидов / Перспективные материалы. 2018. № 1. С. 66 – 73.
7. **Zhao J., Holland T., Unuvar C., et al.** Sparking plasma sintering of nanometric tungsten carbide / Int. J. Refractory Metals and Hard Materials. 2009. Vol. 27. Issue 1. P. 130 – 139.
8. **Курлов А. С., Гусев А. И.** Физика и химия карбидов вольфрама. — М.: Физматлит, 2014. — 272 с.
9. **Исаева Н. В., Благовещенский Ю. В., Благовещенская Н. В. и др.** Получение нанопорошков карбидов и твердосплавных смесей с применением низкотемпературной плазмы / Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013. № 3. С. 7 – 14.
10. **Андреев П. В., Трушин В. Н., Фаддеев М. А.** Рентгеновский фазовый анализ поликристаллических материалов: Учебное пособие. — Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета, 2013. — 123 с.
11. International Tables for crystallography. Vol. C. Mathematical, physical and chemical tables / E. Prince, Ed. — Kluwer academic publisher, 2004. P. 1020.
12. **Anselmi-Tamburini U., Gennari S., Garay J., et al.** Fundamental investigation on the spark plasma sintering/synthesis process. II. Modeling of current and temperature distributions / Materials Science and Engineering A. 2005. Vol. 394. P. 139 – 148.
2. **Tokita M.** Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems and Applications. Chapter 11.2.3 / Handbook of Advanced Ceramics. Ed. Shigeyuki Somiya. — Academic Press, 2013. P. 1149 – 1177. doi: 10.1016/B978-0-12-385469-8.00060-5.
3. **Olevsky E., Dudina D.** Field-Assisted Sintering. — Springer Int. Publ., 2018. doi: 10.1007/978-3-319-76032-2.
4. **Chuvil'deev V. N., Blagoveshchenskiy Yu. V., Nokhrin A. V., et al.** Spark plasma sintering of tungsten carbide nanopowders obtained through DC arc plasma synthesis / J. Alloys and Compounds. 2017. Vol. 708. P. 547 – 561.
5. **Blagoveshchenskiy Yu. V., Isayeva N. V., Blagoveshchenskaya N. V., et al.** Methods of compacting nanostructured tungsten-cobalt alloys from nanopowders obtained by plasma chemical synthesis / Inorg. Mater. Appl. Res. 2015. Vol. 6(5). P. 415 – 426. doi: 10.1134/S2075113315050032.
6. **Blagoveshchenskiy Yu. V., Isaeva N. V., Sinaiskiy M. A., et al.** Tuning the properties of refractory carbide nanopowders / Inorg. Mater. Appl. Res. 2018. Vol. 9(5). P. 924 – 929. doi: 10.1134/S2075113318050039.
7. **Zhao J., Holland T., Unuvar C., et al.** Sparking plasma sintering of nanometric tungsten carbide / Int. J. Refractory Metals and Hard Materials. 2009. Vol. 27. Issue 1. P. 130 – 139.
8. **Kurlov A. S., Gusev A. I.** Physics and chemistry of tungsten carbides. — Moscow: Fizmatlit, 2014. — 272 p. [in Russian].
9. **Isaeva N. V., Blagoveshchenskiy Yu. V., Blagoveshchenskaya N. V., et al.** Production of nanopowders of carbides and carbide mixtures using low-temperature plasma / Izv. Vuzov. Poroshk. Metallurg. Funk. Pokryt. 2013. Vol. 3. P. 7 – 14 [in Russian].
10. **Andreev P. V., Trushin V. N., Faddeev M. A.** X-ray phase analysis of polycrystalline materials: Uchebnoe posobie. — Nizhny Novgorod: Izd. Nizhny Novgorod Gos. Univ., 2013. — 123 p. [in Russian].
11. International Tables for crystallography. Vol. C. Mathematical, physical and chemical tables / E. Prince, Ed. — Kluwer academic publisher, 2004. P. 1020.
12. **Anselmi-Tamburini U., Gennari S., Garay J., et al.** Fundamental investigation on the spark plasma sintering/synthesis process. II. Modeling of current and temperature distributions / Materials Science and Engineering A. 2005. Vol. 394. P. 139 – 148.

REFERENCES

1. **Panov V. S., Chuvilin A. M.** Technology and properties of sintered carbide alloys and products from them. — Moscow: MISIS, 2001. — 428 p. [in Russian].