

PACS numbers: 64.60.dg, 66.30.Fq, 81.05.Ni, 81.05.Rm, 81.20.Ev, 81.30.Bx, 81.30.Fb

## **Закономерности фазовых и структурных превращений при жидкофазном спекании порошковой быстрорежущей стали**

А. В. Мовчан, Е. А. Черноиваненко

*Национальная металлургическая академия Украины,  
просп. Гагарина, 4,  
49600 Днепр, Украина*

Обобщены результаты исследования закономерностей фазовых и структурных превращений при диффузионном изменении состава в спрессованной порошковой смеси сплавов, в которых концентрация легирующих элементов аналогична стандартной быстрорежущей стали, но которые отличаются содержанием углерода. В одной составляющей смеси концентрация углерода не превышает 0,2%, в другой — близка к эвтектической ( $\cong 3,8\%$ ). Методом геометрической термодинамики установлены диффузионные потоки при выравнивании концентрации углерода в порошковой смеси при нагреве и выдержке выше температуры плавления эвтектики. Выявлены закономерности трансформации карбидной фазы в процессе спекания в зависимости от её объёмной доли и продолжительности выдержки. Определён метод моделирования трансформации карбидных волокон в глобулы (сфероидизации). Получены выражения для скорости движения межфазных границ в процессе превращений. Изучено распределение углерода в диффузионной паре в сферических координатах для симметричного случая с началом координат в центре расплавленной частицы.

**Ключевые слова:** смесь порошков, быстрорежущая сталь, жидкофазное спекание, многофазные превращения, структурообразование, кристаллизация, эвтектика, геометрическая термодинамика, диффузия, задача Стефана, сфероидизация.

---

Corresponding author: Kateryna Olexandrivna Chernoiivanenko  
E-mail: ekatmovchan@gmail.com

*National Metallurgical Academy of Ukraine,  
4 Gagarin Ave., UA-49600 Dnipro, Ukraine*

Please cite this article as: O. V. Movchan and K. O. Chernoiivanenko, Regularities of Phase and Structural Transformations During Liquid-Phase Sintering of Powder High-Speed Steel, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 11: 1469–1479 (2017) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.39.11.1469.

Узагальнено результати досліджень закономірностей фазових і структурних перетворень при дифузійній зміні складу у спресованій порошковій суміші сталей, в яких концентрація легувальних елементів є аналогічною стандартній швидкорізальній сталі, але які відрізняються вмістом Карбону. В одній складовій суміші концентрація Карбону не перевищує 0,2%, в іншій — близька до евтектичної ( $\cong 3,8\%$ ). Методом геометричної термодинаміки встановлено дифузійні потоки при вирівнюванні концентрації Карбону в порошковій суміші при нагріванні та витримці вище температури топлення евтектики. Виявлено закономірності трансформації карбідної фази в процесі спікання, залежно від її об'ємної частки та тривалості витримки. Визначено методу моделювання трансформації карбідних волокон у глобулі (сфероїдизації). Одержано вирази для швидкості руху міжфазних меж у процесі перетворень. Вивчено розподіл Карбону у дифузійній парі в сферичних координатах для симетричного випадку з початком координат у центрі розтопленої частинки.

**Ключові слова:** суміш порошків, швидкорізальна сталь, рідкофазне спікання, багатofазні перетворення, структуроутворення, кристалізація, евтектика, геометрична термодинаміка, дифузія, Стефанова задача, сфероїдизація.

The regularities of the phase and structural transformations with diffusive composition changing are investigated in the pressed powder mixture of alloys, in which the concentration of the alloying elements is similar to standard high-speed steel, but with different carbon content. In one component of the mixture, the concentration of carbon is not more than 0.2%; in another one, it is closed to the eutectic value ( $\cong 3.8\%$ ). The method of geometrical thermodynamics is used to determine the diffusion flows during aligning the concentration of carbon in the powder mixture under heating and exposure at temperature, which is higher than a melting temperature of the eutectic. The regularities of the carbide-phase transformation in the sintering process are revealed depending on its volume fraction and duration of exposure.

**Key words:** mixture of powders, high-speed steel, liquid-phase sintering, multiphase transformation, structure formation, crystallization, eutectic, geometrical thermodynamics, diffusion, Stefan problem, spheroidization.

*(Получено 3 октября 2017 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Традиционная технология производства быстрорежущего инструмента, основанная на литье и горячей деформации слитков, имеет ряд известных недостатков, к которым можно отнести карбидную неоднородность и низкий коэффициент использования материала [1, 2]. Проблема получения однородной дисперсной структуры решается в рамках современной порошковой металлургии, преимуществами которой широко известны [3, 4]. Высокая скорость охлаждения при распылении расплава быстрорежущей стали предотвращает по-

явление локальных участков ледебуритной эвтектики, таким образом, карбидная неоднородность в порошковых быстрорежущих сталях отсутствует. Дисперсность карбидов выше в 15–20 раз, чем в стали, изготовленной по традиционной технологии (1–2 мкм вместо 8–10 мкм). Стойкость такого инструмента выше в 1,5–3,5 раза (в зависимости от состава стали и размеров инструмента) [5, 6].

Наиболее распространённой технологической схемой получения заготовок для быстрорежущего инструмента является процесс ASEA-STORA [7, 8]. Схема включает компактирование порошка методом горячего газостатического прессования и последующую обработку давлением. Однако высокая стоимость оборудования для горячего газостатического прессования делает более перспективной схему, включающую в себя смягчающий отжиг распылённого порошка, холодное прессование в жёстких пресс-формах и вакуумное спекание [9]. Такой процесс позволяет получать заготовки максимально приближенные к форме готового инструмента и, таким образом, повысить коэффициент использования материала. Повысить плотность спечённых заготовок можно путём сверхсолидусного спекания при температуре на несколько градусов выше температуры солидус, когда в структуре спекаемой заготовки образуется 4–9% жидкой фазы [10]. Однако данное решение имеет существенные недостатки, такие как необходимость определения температуры солидус для каждого химического состава и строгого поддержания температуры спекания в узких пределах, так как даже незначительный перегрев относительно оптимального режима ведёт к резкому огрублению структурных составляющих. Поэтому представляется перспективным получение порошковой быстрорежущей стали путём прессования и спекания смеси двух порошков с концентрацией легирующих элементов аналогичной стандартной быстрорежущей стали, но с отличающимися концентрациями углерода. В одной составляющей смеси концентрация углерода не превышает 0,2%, в другой — близка к эвтектической ( $\cong 3,8\%$ ). Способ основан на имеющихся работах по фазовым и структурным превращениям при диффузионном изменении состава в сплавах, легированных по принципу быстрорежущих сталей [11, 12].

Целью работы было установить закономерности фазовых и структурных превращений при диффузионном выравнивании концентрации углерода в спрессованной порошковой смеси при нагреве и выдержке выше температуры плавления эвтектики.

## 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Опытные сплавы были изготовлены в печи сопротивления в инертной атмосфере. Химический состав сплавов приведён в табл. 1.

Сплавы механически измельчали до выхода фракции менее 250

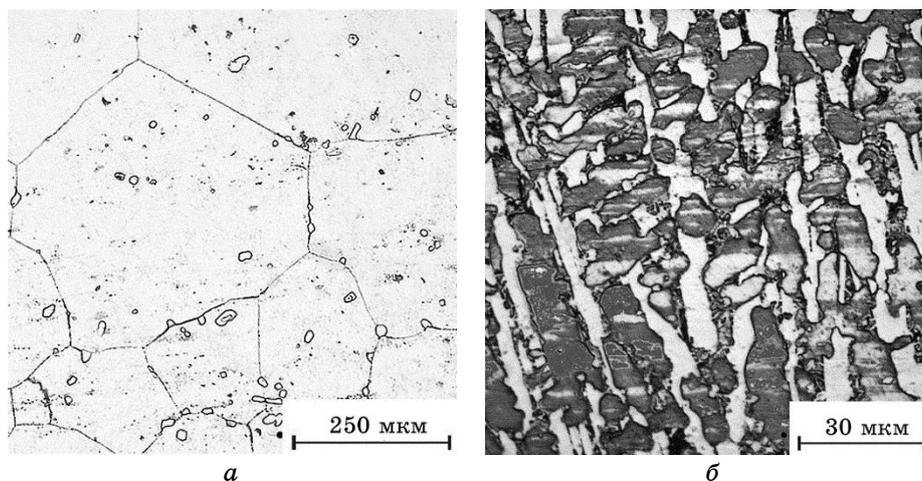
**ТАБЛИЦА 1.** Химический состав исследуемых сплавов.**TABLE 1.** Chemical composition of the investigated alloys.

	C, %	W, %	Mo, %	Cr, %	V, %	Si, %	Mn, %	Cu, %	S, %	P, %
Сплав I	0,09	6,18	5,26	4,33	1,90	0,17	0,26	0,23	0,013	0,015
Сплав II	3,82	6,45	5,12	4,16	1,84	0,19	0,20	0,10	0,021	0,026

мкм, спрессовывали в капсулах из стандартной быстрорежущей стали под давлением 600 МПа с одновременной герметизацией. Сплавы спрессовывали до плотности 95–98% в объёмном соотношении, при котором средняя концентрация углерода по смеси составляла 1,10–1,12% масс. Капсулы нагревали до температуры 1150°C (расчётное время сквозного прогрева 10 минут) и выдерживали 30, 60 и 90 минут. Для фиксации структурного состояния после завершения обработки образцы закаливали в воде. Произошедшие в прессовках превращения исследовали с использованием методов оптической микроскопии и геометрической термодинамики.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура исследованных сплавов в исходном состоянии приведена на рис. 1. Структура сплава I представляет собой крупно-

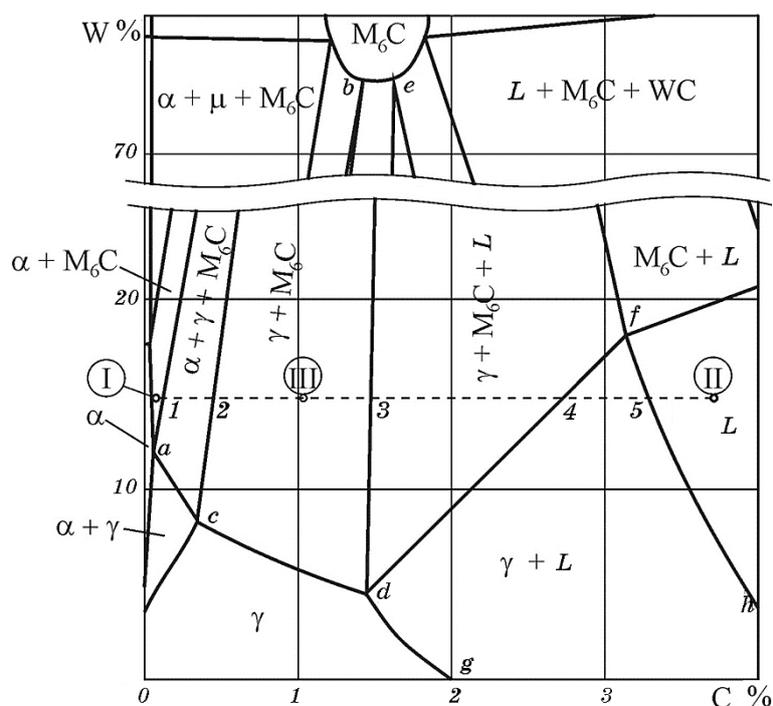


**Рис. 1.** Микроструктура исследуемых сплавов в исходном состоянии: *a* — сплав I, *б* — сплав II.

**Fig. 1.** Microstructure of the investigated alloys in the initial state: *a*—alloy I, *б*—alloy II.

зернистый феррит с небольшим количеством карбидных включений глобулярной формы (рис. 1, а). Структура высокоуглеродистого сплава II представляет собой ледебуритную эвтектику (рис. 1, б).

На рисунке 2 изображён участок диаграммы Fe–W–C при температуре 1150°C, построенный по данным [13]. Если представить концентрации основных легирующих элементов в сплаве вольфрамовым эквивалентом, то равновесия в изучаемой системе можно анализировать в приближении тройной системы и использовать методы геометрической термодинамики, в том числе и правило рычага. Пунктирной линией на рис. 2 обозначен химический состав диффузионной пары сплав I–сплав II в диапазоне от минимальной до максимальной концентрации углерода. Линия проходит через несколько многофазных областей, поэтому диффузионное изменение концентрации углерода должно сопровождаться рядом фазовых и структурных превращений. После нагрева до температуры 1150°C эвтектическая составляющая смеси превращается в жидкость (L) состава II, и процесс диффузионного выравнивания концентрации

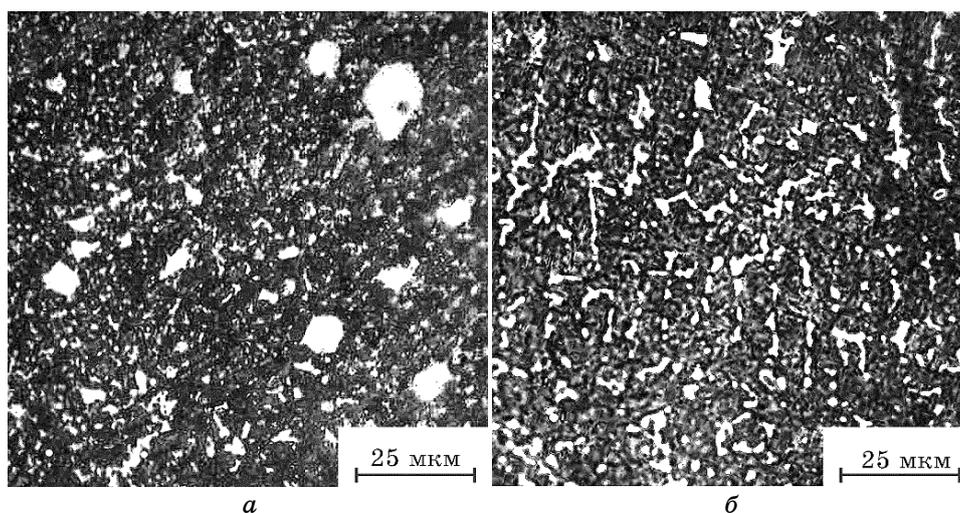


**Рис. 2.** Схема участка изотермического сечения диаграммы состояния Fe–W–C при температуре 1150°C.

**Fig. 2.** Scheme of the isothermal section of the Fe–W–C state diagram at temperature of 1150°C.

углерода активизируется. Общепринятым условием при анализе кинетики фазовых превращений является термодинамическое равновесие (равенство химических потенциалов компонентов) на межфазных границах. При температуре спекания сплав I имеет ферритно-карбидную структуру. Соблюдением условия равновесия является образование аустенитной (аустенитно-карбидной) прослойки между ферритно-карбидной и жидкой высокоуглеродистой составляющими смеси. При увеличении в ферритно-карбидной составляющей концентрации углерода за счёт его притока из высокоуглеродистой составляющей через прослойку, в феррите выделяются дисперсные карбиды  $M_6C$ , а исходные карбиды увеличиваются в размерах. При достижении по концентрации углерода точки 1 на стороне  $ab$  конодного треугольника  $\alpha + \gamma + M_6C$ , в равновесии находятся  $\alpha$ -феррит состава  $a$ , карбид  $M_6C$  состава  $b$  и аустенит ( $\gamma$ ) состава  $c$ . Дальнейшее увеличение концентрации углерода ведёт к распаду феррита на аустенит и карбид  $M_6C$ . Карбид выделяется на уже имеющихся в структуре включениях (рис. 3,  $a$ ). Это соответствует результатам, полученным ранее при цементации низкоуглеродистых матричных сплавов типа быстрорежущих [14, 15].

После образования аустенитной прослойки состав расплава высокоуглеродистой составляющей на границе с ней соответствует точке 5 на линии  $fh$ , разделяющей области  $L$  и  $L + \gamma$ . Концентрационный профиль углерода в начальный момент взаимодействия при-



**Рис. 3.** Микроструктура исследуемой смеси порошков в процессе спекания:  $a$  — начальная стадия,  $b$  — после спекания в течение 30 мин.

**Fig. 3.** Microstructure of the investigated mixture of powders during sintering:  $a$ —initial stage,  $b$ —after sintering for 30 min.

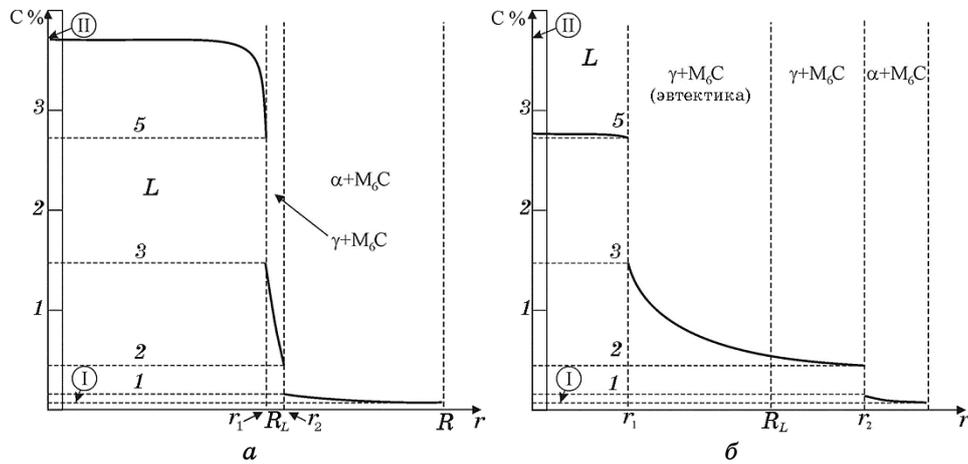
ведён на рис. 4, а. Определение скорости движения межфазных границ является задачей Стефана с условиями:

$$(C_5 - C_3)v_1 = D_\gamma \left. \frac{\partial C_\gamma}{\partial r} \right|_{r=r_1} - D_L \left. \frac{\partial C_L}{\partial r} \right|_{r=r_1}, \quad (1)$$

$$(C_2 - C_1)v_2 = D_\alpha \left. \frac{\partial C_\alpha}{\partial r} \right|_{r=r_2} - D_\gamma \left. \frac{\partial C_\gamma}{\partial r} \right|_{r=r_2}, \quad (2)$$

где  $C_n$  — концентрация углерода в соответствующей точке или фазе,  $v_1, v_2$  — скорости движения межфазных границ,  $D_f$  — коэффициент диффузии углерода в фазе  $f$ .

Задача не имеет аналитического решения без существенных упрощений. Однако без проведения численных расчётов можно утверждать следующее. Принимая во внимание условие  $D_\alpha \gg D_\gamma$  и конвективное перемешивание расплава, можно утверждать, что



**Рис. 4.** Распределение углерода в диффузионной паре в сферических координатах для симметричного случая с началом координат в центре расплавленной частицы:  $R_L$  — радиус расплавленной частицы,  $R$  — половина расстояния до соседней частицы,  $r_1$  — положение границы раздела  $L/\gamma + M_6C$ ,  $r_2$  — положение границы раздела  $\gamma + M_6C/\alpha + M_6C$ ; цифры на графиках соответствуют рис. 2;  $a$  — начальный момент взаимодействия,  $b$  — установившаяся стадия.

**Fig. 4.** Carbon distribution in the diffusion pair in spherical coordinates for the symmetric case with origin of coordinates at the centre of the molten particle:  $R_L$ —radius of the molten particle,  $R$ —the half of distance to the neighbouring particle,  $r_1$ —position of the interface  $L/\gamma + M_6C$ ,  $r_2$ —position of the interface  $\gamma + M_6C/\alpha + M_6C$ ; the numbers near the graphs correspond to Fig. 2;  $a$ —the initial moment of interaction,  $b$ —steady-state stage.

кристаллизация в начальный момент взаимодействия невозможна из-за интенсивной доставки углерода к межфазной границе. Напротив, вполне вероятно некоторое продвижение аустенитно-карбидной прослойки в сторону низкоуглеродистой составляющей и увеличение количества жидкой фазы. Кристаллизация начнётся, только когда состав расплава приблизится к точке *б* и уменьшится

градиент  $\left. \frac{\partial C_L}{\partial r} \right|_{r=r_1}$ . По данным [16] обезуглероживание расплава та-

кого состава приводит к кристаллизации аустенита, которая сопровождается вытеснением легирующих элементов в расплав. Расплав постепенно обогащается легирующими элементами и достигает состава *г* на диаграмме (рис. 2).

Дальнейшее обезуглероживание приводит к одновременной кристаллизации  $\gamma$  и  $M_6C$  фаз по механизму, подобному эвтектическому. Экстраполяция линий, разделяющих однофазную *L* и двухфазные *L + \gamma*- и *L + M\_6C*-области, на величину обеднения углеродом позволяет определить поперечный градиент концентраций основных легирующих элементов в расплаве. В процессе кристаллизации эти элементы полностью перераспределяются между  $\gamma$ - и  $M_6C$ -фазами. Морфология эвтектики сходна с таковой для эвтектики в стандартной быстрорежущей стали в литом состоянии [16]. Однако при металлографическом исследовании спечённых образцов в месте контакта двух составляющих смеси участков чистого аустенита обнаружено не было. По всей вероятности, из-за небольшой разности концентраций в точках *б* и *г*, коротких диффузионных путей и, как следствие, большого градиента концентрации углерода, кристаллизация проходила с большой скоростью, и кристаллизация аустенита подавлялась. Распределение углерода в спекаемой паре при установившемся процессе представлено на рис. 4, б.

После окончания кристаллизации дальнейшее выравнивание концентрации углерода в объёме образца описывается выражением

$$C(r, \tau) = C_{III} + \sum_{n=1} \frac{A_n}{r} \sin\left(\frac{\mu_n}{R} r\right) \exp\left(-\frac{\mu_n^2}{R^2} D_\gamma \tau\right), \quad (3)$$

где  $\mu_n$  — корни характеристического уравнения  $\mu_n = \text{tg}\mu_n$ , вытека-

ющего из условия  $\left. \frac{\partial C(r, \tau)}{\partial r} \right|_{r=R} = 0$ ,  $A_n = \frac{2}{R} \int_0^R r C(r, 0) \sin \frac{\mu_n}{R} r dr$ .

Даже при неизвестной  $C(r, 0)$  данное выражение позволяет оценить время уменьшения максимальной амплитуды фурье-разложения до величины, допустимой марочным составом.

Объёмную долю карбида  $M_6C$  с учётом плотности 12000–12500 кг/м<sup>3</sup> можно определить по диаграмме состояния (рис. 2) по прави-

лу рычага. При выравнивании концентрации углерода и, следовательно, уменьшении его концентрации от 1,5% до 1,05% (точки З и III соответственно), объёмная доля карбида уменьшается от 0,09% до 0,07%. Эвтектика в данном сплаве имеет скелетную морфологию, т.е. приближена к стержневой. Морфология фазы в виде непрерывного стержня стабильна при её объёмной доле выше 0,155%, а при меньшей — стабильна глобулярная морфология. Следовательно, скелетная морфология эвтектики в сплаве II является неустойчивой. Одним из методов моделирования трансформации карбидных волокон в глобулы (сфероидизации) является метод нанесения на волокно косинусоидального возмущения с бесконечно малой амплитудой ( $\delta$ ) [17]:

$$r(z) = r_0 + \delta \cos(\omega z), \quad (4)$$

где  $r_0$  — радиус невозмущённого волокна,  $\omega = 2\pi/\lambda$ ,  $\lambda$  — длина волны возмущения,  $z$  — координата, направленная вдоль оси волокна.

Главные кривизны поверхности волокна, вычисленные с точностью до первого порядка по  $\delta$ , имеют вид:

$$k_1 = \delta \omega^2 \cos(\omega z), \quad (5)$$

$$k_2 = r_0^{-1} - \delta r_0^{-2} \cos(\omega z). \quad (6)$$

Искривление поверхности волокна приводит к возникновению на поверхности давления Лапласа и, соответственно, смещению пограничных равновесных концентраций компонентов сплава. Возникающие при этом диффузионные потоки компонентов, направленные вдоль поверхности волокна, развивают или сглаживают наложенное возмущение. При неизменных  $\delta$  и  $\omega$  с увеличением  $r_0$  возмущение сглаживается, а с уменьшением — развивается. Рост возмущения идёт с нарастающей скоростью и сфероидизация быстро завершается.

Структура высокоуглеродистой гранулы после 30 мин обработки представлена на рис. 3, б. Более длительная выдержка не приводит к каким-либо существенным структурным изменениям, а только сопровождается выравниванием концентрации углерода в аустенитной матрице материала.

#### 4. ВЫВОДЫ

Представленные в работе результаты позволили осветить ряд вопросов структурообразования и фазовых превращений при жидкофазном спекании смеси порошков низкоуглеродистой быстрорежущей стали и высокоуглеродистого сплава, легированного по

принципу быстрорежущей стали, которые до настоящего времени изучены не были.

Спекание в сочетании с кристаллизацией и сфероидизацией позволяет получать материал без карбидной неоднородности. Кроме того, наличие в составе порошковой смеси около 70% ферритной составляющей даёт возможность исключить из технологической схемы смягчающий отжиг перед прессованием. Полученные данные позволяют более гибко управлять конечной структурой конкретных изделий и, следовательно, удачно решать практические задачи улучшения технологических и эксплуатационных характеристик порошкового режущего инструмента.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Геллер, *Инструментальные стали* (Москва: Металлургия: 1975).
2. И. А. Ревис, Т. А. Лебедев, *Структура и свойства литого режущего инструмента* (Ленинград: Машиностроение: 1972).
3. А. А. Абрамов, Л. С. Самойленко, В. Л. Гиршов, *Металлообработка*, № 4: 31 (2008).
4. I. C. Ernst and D. Duh, *J. Mater. Sci.*, No. 39: 6831 (2004).
5. Л. А. Позняк, *Порошковые быстрорежущие стали (структура, свойства, технология производства инструмента)* (Киев: Наукова думка: 1990).
6. А. Н. Осадчий, С. В. Ревякин, Г. В. Кийко, *Сталь*, № 11:83 (1981).
7. U. Hallstom, *Mater. et Techn.*, Nos. 2-3: 61 (1980).
8. Г. И. Парабина, С. В. Ревякин, Л. Н. Марченко, *Получение и применение распыленных металлических порошков* (Киев: 1982).
9. С. Д. Шляпин, *Сверхсолидусное спекание порошковых быстрорежущих сталей* (Москва: ГИНФО; МГИУ: 2003).
10. М. М. Успенский, И. А. Марголин, В. И. Люкевич, *Способ изготовления изделий из порошков быстрорежущих сталей*, Авт. св. СССР № 1537706 (Опубл. 23.01.1990).
11. А. В. Мовчан, А. П. Бачурин, Л. Г. Педан, *Доп. НАН України*, № 7: 104 (2000).
12. А. В. Мовчан, С. И. Губенко, А. П. Бачурин, Е. А. Черноиваненко, *Сб. науч. трудов «Строительство, материаловедение, машиностроение»* (Днепропетровск: ГВУЗ «ПГАСА»: 2012), № 64, с. 262.
13. P. Gustafson, *Met. Trans.*, **18A**, No. 2: 175 (1987).
14. К. П. Бунин, В. И. Мовчан, Л. Г. Педан, *Изв. АН СССР. Металлы*, № 3: 164 (1975).
15. В. И. Мовчан, Л. Г. Педан, В. П. Герасименко, *МиТОМ*, № 9: 19 (1983).
16. О. В. Мовчан, А. П. Бачурин, К. О. Черноиваненко, *Металознавство і обробка металів*, № 2: 46 (2014).
17. H. E. Cline, *Acta Metall.*, **19**, No. 6: 481 (1971).

## REFERENCES

1. Yu. A. Geller, *Instrumental'nye Stali* (Moscow: Metallurgiya: 1975)

- (in Russian).
2. I. A. Revis and T. A. Lebedev, *Struktura i Svoystva Litogo Rezhushchego Instrumenta* (Leningrad: Mashinostroenie: 1972) (in Russian).
  3. A. A. Abramov, L. S. Samoilenko, and V. L. Girshov, *Metalloobrabotka*, No. 4: 31 (2008) (in Russian).
  4. I. C. Ernst and D. Duh, *J. Mater. Sci.*, No. 39: 6831 (2004).
  5. L. A. Poznyak, *Poroshkovye Bystrorezhushchie Stali (Struktura, Svoystva, Tekhnologiya Proizvodstva Instrumenta)* (Kiev: Naukova Dumka: 1990) (in Russian).
  6. A. N. Osadchiy, S. V. Revyakin, and G. V. Kiyko, *Stal'*, No. 11: 83 (1981) (in Russian).
  7. U. Hallstom, *Mater. et Techn.*, Nos. 2–3: 61 (1980).
  8. G. I. Parabina, S. V. Revyakin, and L. N. Marchenko, *Poluchenie i Primenenie Raspylennykh Metallicheskiikh Poroshkov* (Kiev: 1982) (in Russian).
  9. S. D. Shlyapin, *Sverkhsolidusnoe Spekanie Poroshkovykh Bystrorezhushchikh Staley* (Moscow: GINFO; MGIU: 2003) (in Russian).
  10. M. M. Uspens'kiy, I. A. Margolin, and V. I. Lyukevich, *Sposob Izgotovleniya Izdeliy iz Poroshkov Bystrorezhushchikh Staley*, Authors' Certificate No. 1537706 SSSR (Publ. January 23, 1990).
  11. A. V. Movchan, A. P. Bachurin, and L. G. Pedan, *Dopov. Nac. Akad. Nauk Ukr.*, No. 7: 104 (2000) (in Russian).
  12. A. V. Movchan, S. I. Gubenko, A. P. Bachurin, and E. A. Chornoivanenko, *Sb. Nauch. Trudov 'Stroitel'stvo, Materialovedenie, Mashinostroenie'* (Dnepropetrovsk: GVUZ 'PGASA': 2012), No. 64, p. 262 (in Russian).
  13. P. Gustafson, *Met. Trans.*, **18A**, No. 2: 175 (1987).
  14. K. P. Bunin, V. I. Movchan, and L. G. Pedan, *Izv. AN SSSR. Metally*, No. 3: 164 (1975) (in Russian).
  15. V. I. Movchan, L. G. Pedan, and V. P. Gerasimenko, *MiTOM*, No. 9: 19 (1983) (in Russian).
  16. O. V. Movchan, A. P. Bachurin, and K. O. Chornoivanenko, *Metaloznavstvo i Obrobka Metaliv*, No. 2: 46 (2014) (in Ukrainian).
  17. H. E. Cline, *Acta Metall.*, **19**, No. 6: 481 (1971).