

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF DIAMOND-CARBIDE PLATES OBTAINED BY DIFFERENT METHODS

Structure of PCD developed by method of infiltration from substrate and sintered with the addition cobalt to diamond powder were investigated using SEM, EDS methods. The mechanism of wear during rock cutting were studied. The influence of cobalt on wear resistance are shown.

Key words: PCD, HPHT, structure, wear resistance.

Література

1. Wentorf R. H., DeVries R. C., Bundy F. P. Sintered Superhard Materials // Sci. – 1980. – Vol. 208. – P. – 873–880.
2. Bex P. A. What is Syndite PCD? //Proc. adamant Seminar. – Dusseldorf, 1984.
3. Sintering behavior of the diamond-cobalt system at high temperature and pressure / M. Akaishi, H. Kanda, Y. Sato. et al. // J. of mater. sci. – 1982. – Vol.17. – P.193–198.
4. Поликристаллические материалы на основе алмаза / А. А. Шульженко, В. Г. Гаргин, В. А. Шишкин, А. А. Бочечка. – К.: Наук. думка, 1989. – 192 с.
5. Косолапова Т. Я. Карбиды. – М.: «Металлургия», 1968. – 299 с.
6. Бочечка А. А., Гаргин В. Г. Миграция кобальта в алмазный порошок из твердого сплава при высоком давлении // Влияние высоких давлений на свойства материалов. – К.: ИПМ АН УССР, 1990. – С. 103–107.
7. Лисовский А. Ф. Миграция расплавов металлов в спеченных композиционных телах. – К.: Наук. думка, 1984. – 256 с.
8. Pat. 2520319 C2 RU. Cutter of polycrystalline diamond with high heat conductivity / Durfage et al. – Publ. 03.26.10.
9. U.S. Pat. N 7.575.805. Polycrystalline diamond abrasive element / Achilles et al. – 2009. Aug 18.
10. WO 2004106004 (A1). Polycrystalline diamond abrasive elements / Lancaster et al. – 2004. –12-09.
11. Pat. 2418215 UK. Thermally stable diamond polycrystalline diamond constructions / Eyre et al. – Publ. 14.07.2010.
12. Pat. 20100307070 USA. Method of fabricating polycrystalline diamond and a polycrystalline diamond compact / Bertagnolly et al – Dec 9, 2010

Надійшла 24.05.16

УДК 621.921.34.001.73:661.878

Т. О. Куриляк

Институт надтвердых материалов ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ

ВПЛИВ ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПОКРИВУ ЧАСТИНОК АЛМАЗНОГО НАНОПОРОШКУ НА СПІКАННЯ НАНОКОМПЗИТУ «АЛМАЗ – КАРБІД ВОЛЬФРАМУ»

Наведено результати досліджень впливу функціонального покриття поверхні алмазного нанопорошку на взаємодію в системі С–W–O і спікання наноккомпозиту "алмаз – карбід вольфраму". Додаток вольфраму інгібує процес окиснення алмазу. При малому вмісті вольфраму уповільнюється

реакція за механізмом “інгібування”, при великому – за механізмом «від’ємного каталізу». Модифікуюча дія вольфраму поєднується з термообробленням алмазних нанопорошків у середовищі водню, що має важливе значення для спікання порошків.

Ключові слова: алмаз, оксид вольфраму WO_3 , нанопорошок, ІЧ-спектроскопія, термогравіметрія, графітизація.

Вступ

В Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України створено нанокompозит «алмаз – карбід вольфраму» шляхом спікання в умовах високого тиску та високої температури алмазних нанопорошків детонаційного і статичного синтезу з добавками наночастинок вольфраму. У композиті поєднуються високі показники твердості, тріщиностійкості та термостабільності. Для подальшого вдосконалення технології одержання зазначеного нанокompозиту необхідно ґрунтовно дослідити взаємодію функціонального покриття поверхні частинок алмазного нанопорошку з вольфрамовмісними речовинами, зокрема триоксидом вольфраму, при приготуванні вихідних сумішей для спікання композиту в умовах високого тиску.

Методика дослідження

Досліджено сім зразків. Зразок № 1 – алмазний нанопорошок статичного синтезу АСМ5 0,1/0. За даними виробника – ТОВ НВП «Прецизійні абразиви» – основна його фракція складається з частинок розміром менше 0,1 мкм. Питома площа поверхні – 81,95 м²/г, вміст негорючих домішок – 4,29 % (мас.).

Інші зразки вирізнялись вмістом у них вольфраму. Готували їх механічним змішуванням порошків алмазу і оксиду вольфраму WO_3 під дією ультразвукового випромінювання. Вміст вольфраму у зразках № 2–4, становив відповідно 1, 3 і 5% мас., у розрахунку на метал. Кожний зразок поділяли навпіл. Одні половини додатково не обробляли перед подальшим дослідженням. Вольфрам у таких зразках перед початком дослідження містився у формі WO_3 . Другі половини обробляли воднем при температурі 900 °С з метою відновлення вольфраму до металу. При позначенні таких зразків до їх номерів додавали літеру “в”. Зразки досліджували за допомогою ІЧ-спектроскопії перед та після окиснення на повітрі. Кінетичний експеримент виконували гравіметричним методом в температурному інтервалі 825 – 965 К з використанням зразка “вугілля у стаканчику” [2–5]. Склад зразків наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Склад та умови приготування досліджуваних зразків

Номер зразка	Вміст суміші, %		Відновлення у водні при 900 °С	Температура кінетичного експерименту окиснення повітря, °С
	АСМ5 0,1/0	WO_3		
1	100	–	–	–
2	99	1	–	620
3	97	3	–	670
4	95	5	–	670
2в	99	1	+	630
3в	97	3	+	670
4в	95	5	+	670

Як видно на термограмах (рис. 1–7), температура початку окиснення алмазу з добавкою вольфраму (620 – 650°С) вища, ніж без добавки (610 °С). Температура початку

окиснювального процесу зразків з добавками вольфраму залежить від вмісту добавки: чим він більший, то вища температура окиснення.

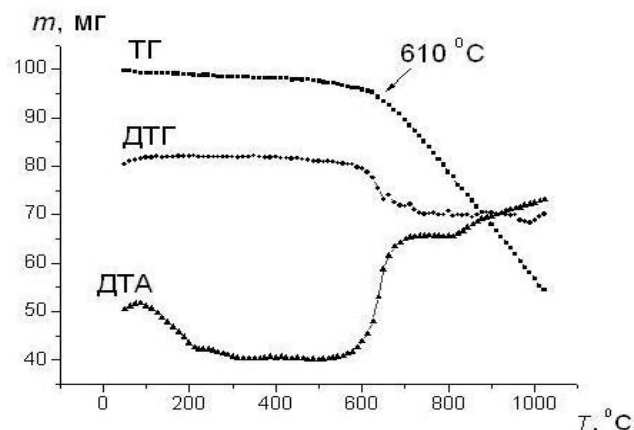


Рис.1. Термограма зразка №1

дослідного зразка.

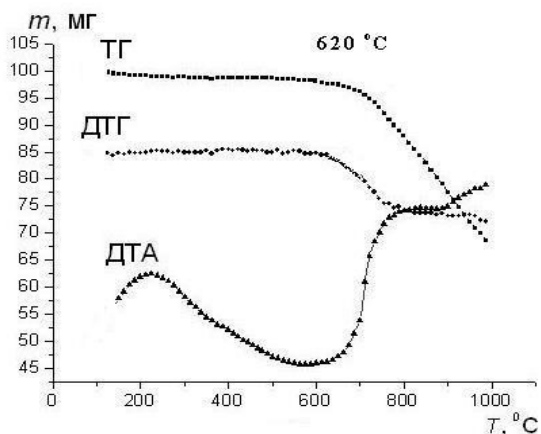


Рис. 2. Термограма зразка №2

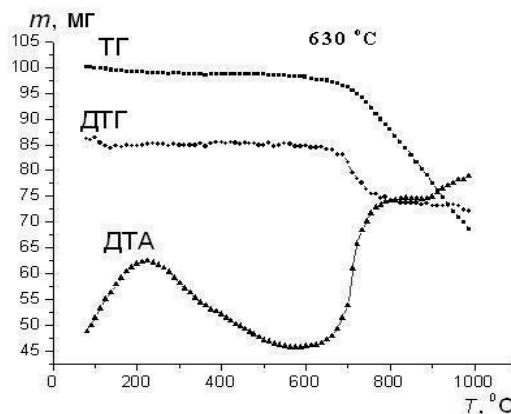


Рис. 3. Термограма зразка №2в

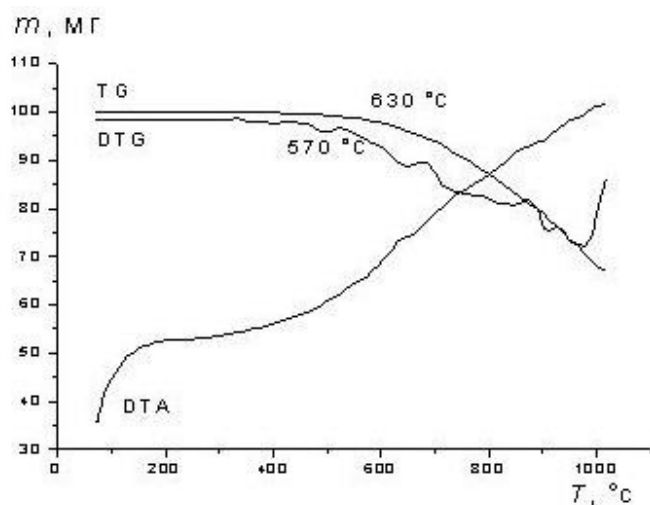


Рис. 4. Термограма зразка №3

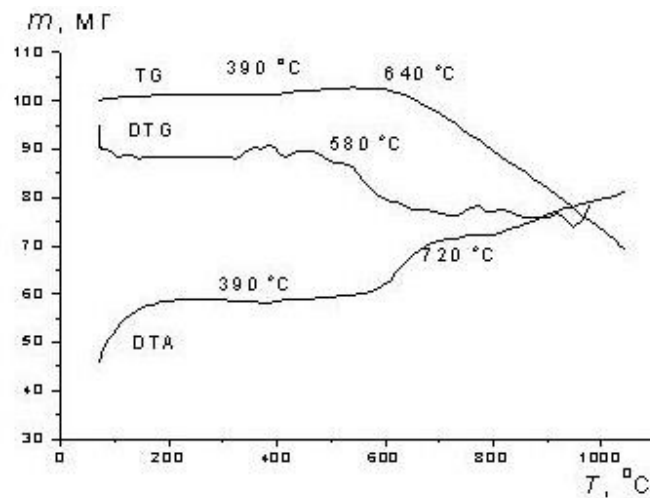


Рис.5. Термограма зразка №3в

На кривій втрати маси (TG) спостерігаються незначний злам при температурі 100 С, що відповідає фізично адсорбованим речовинам. Злам на кривій TG при температурі 330 С свідчить про розкладання і десорбцію поверхневих функціональних груп. Широкий екзотермічний максимум на кривій ДТА підтверджує, що змінюється маса внаслідок розкладання. Початок екзотермічного піку на кривій ДТА, що підтверджуються спадаючим характером кривої DTG при температурі 610 °С, очевидно, свідчить про початок окиснення

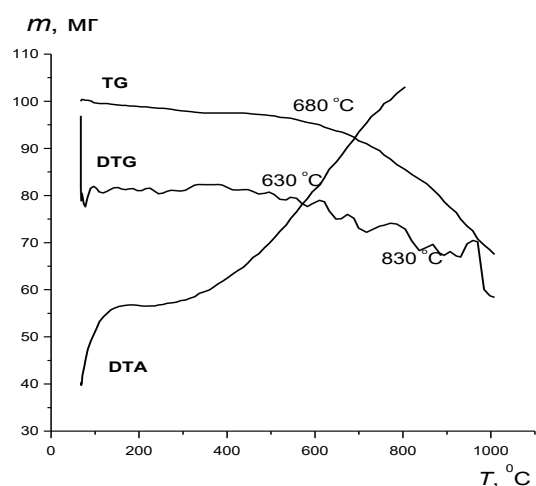


Рис. 6. Термограма зразка №4

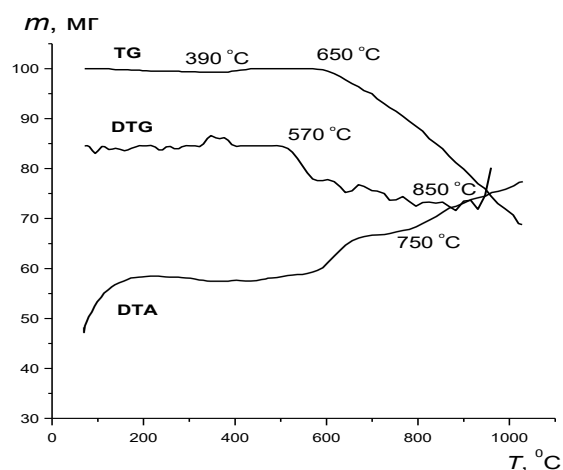


Рис. 7. Термограма зразка №4в

Наведений опис термограми відповідає всім дослідним зразкам, за винятком температури початку окиснювального процесу.

Спектри поглинання алмазних нанопорошків реєстрували ІЧ-спектрометром Nicolet 6700. ІЧ-спектри досліджуваних зразків показано на рис. 8.

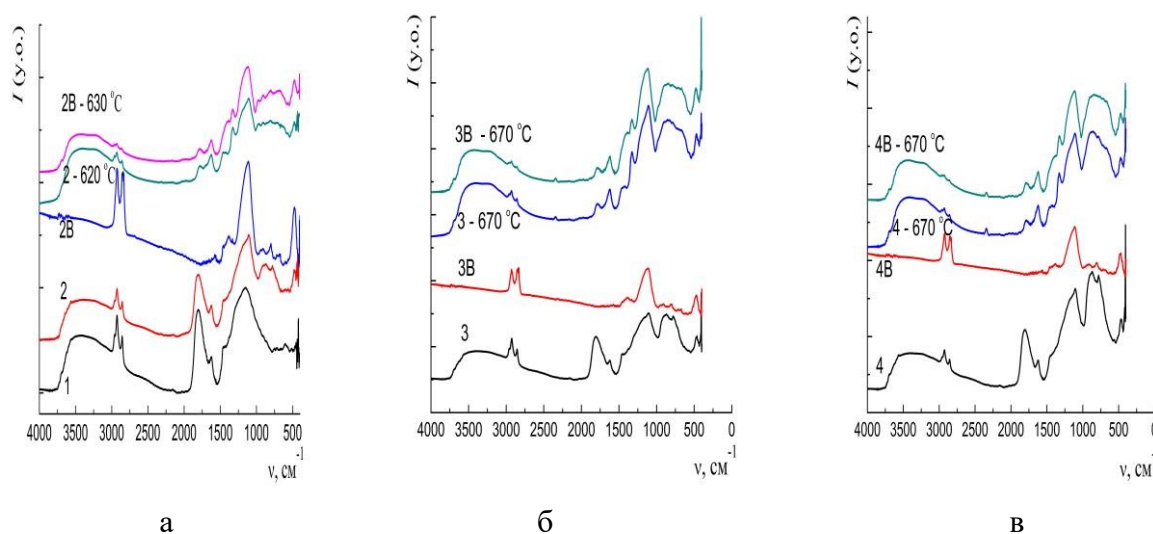


Рис. 8. Спектри поглинання в ІЧ-області досліджуваних алмазних нанопорошків з вмістом добавок а – 1% ; б – 3% ; в – 5%, (розшифровку позначень наведено в табл. 1).

Результати дослідження та їх обговорення

Добавка вольфраму впливає на кінетику окиснення алмазного нанопорошку статичного синтезу АСМ5 0,1/0. За допомогою термограм дослідних зразків (див. рис. 1–7) визначали температуру початку окиснювального процесу за температурних інтервалів показаних на термограмах. Як бачимо, температура початку окиснення алмазу тим вища, що більший вміст добавки вольфраму. Порівнявши термограми зразків № 2–4 з відпаленими у

водні зразками № 2в–4в, дійшли висновку, що температура початку окиснення зразків алмазу різна, незважаючи на однаковий вміст добавки. Для вмісту добавки вольфраму 1% зразка № 2 початок окиснення настає за температури 620 °С, зразка № 2в – 630 °С. Така сама тенденція характерна для зразків з вмістом добавки вольфраму 3%: для зразка № 3 – 630 °С, зразка № 3в – 640 °С. Отже, для зразків, що відновлені в атмосфері водню,

температура початку окиснення вища. Для зразків з вмістом добавки вольфраму 5% спостерігається зворотна закономірність: для зразка № 4 – 680 °С, зразка № 4в – 650 °С. Іншими словами, зразок з добавкою у формі оксиду, а не металу, має вищу температуру початку окиснення алмазу.

За вмісту вольфраму швидкість окиснення алмазу знижується (рис. 9), що зумовлюється утворенням у результаті хімічного модифікування вольфрамом поверхні алмазних частинок менш активних центрів, частка яких збільшується зі збільшенням вмісту вольфраму в зразку. Такими центрами є зв'язки W – O, яким відповідають смуги поглинання при 970–820 cm^{-1} [6], і W–C, які мають смуги поглинання при 1067, 1144 та 1220 cm^{-1} [7] (див. рис. 8).

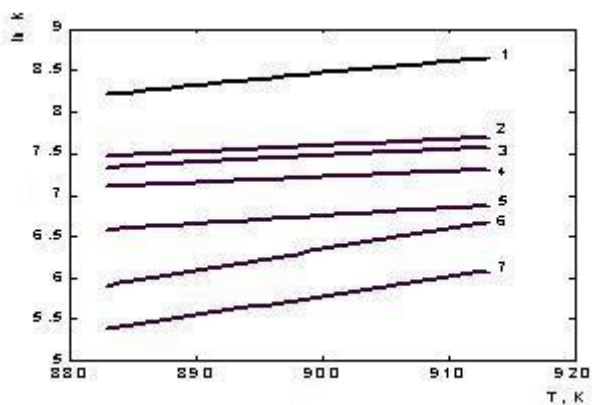


Рис. 9. Залежність від температури констант швидкості окиснення на перших ділянках кінетичних кривих алмазного порошку без добавок (1) та з добавками 1% W (2), 1% WO_3 (3), 3% W (4), 5% W (5), 3% WO_3 (6), 5% WO_3 (7).

Оскільки дослідні зразки № 2–4 у вихідному стані складаються лише з чистого алмазу і оксиду WO_3 , це означає, що модифікування відбувається при окисненні зразка. Це саме стосується зразків з позначенням літерою “в”, хоча в них часткове модифікування можливе також при відновленні воднем на стадії приготування. Про це свідчить наявність відповідних піків в області 1220 cm^{-1} на ІЧ-спектрах вихідних зразків № 2в – 4в до кінетичного експерименту (див. рис. 8). ІЧ- спектри, які відповідають зразкам після кінетичного експерименту, характеризуються смугою поглинання 1220 cm^{-1} , яка значно інтенсивніша, ніж зразків № 2в – 4в, що відповідає зв'язку W–C, як вище зазначалося, і підтверджує модифікування.

У [8] на основі термодинамічних досліджень взаємодії в системі C–W–O було запропоновано найпростіший фрагмент стадійного механізму окиснення алмазу при вмісті в ньому вольфраму (табл. 2).

Згідно із запропонованою стехіометричною схемою окиснення алмазу при вмісті вольфраму уповільнюється в результаті хімічної взаємодії WO_3 з вуглецевими активними центрами на поверхні алмазу, з перетворенням їх на модифіковані вольфрамом менш активні центри. За невеликого вмісту добавки вольфраму зразок окиснюється переважно за рахунок реакції вуглецевих активних центрів з киснем відповідно до маршрутів I і II. Механізм уповільнення реакції називатимемо інгібуванням, оскільки він має певні спільні ознаки з інгібуванням нерозгалужених ланцюгових реакцій. Так, в обох випадках швидкість реакції визначається не загальною кількістю молекул реагента (у розглядуваному випадку атомів карбону в алмазі), а лише кількістю активних центрів, яка під час реакції залишається квазістаціонарною. Модифікування частини вуглецевих активних центрів приводить до

зменшення їх кількості, через що й уповільнюється реакція. При великому вмісту вольфраму у зразку, коли модифікується переважна більшість вуглецевих активних центрів, швидкість реакції різко знижується. У запропонованій схемі цей випадок характеризують маршрути III і IV. Тепер реакція відбувається внаслідок окиснення переважно модифікованих вольфрамом активних центрів, а явище уповільнення реакції має ознаки “від’ємного каталізу” [8].

Таблиця 2. Схема стадійного механізму окиснення алмазу при вмісті в ньому вольфраму

	Схема механізму	Маршрути							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	$C_{\text{(алмаз)}} + O_2 = CO_2$	1	0	0	0	0	0	0	0
2	$C_{\text{(алмаз)}} + 0,5O_2 = CO$	0	1	0	0	0	0	1	0
3	$CO + 0,5O_2 = CO_2$	0	1	0	0	4	3	0	1
4	$WO_{3(\text{газ})} + 4C_{\text{(алмаз)}} = WC + 3CO$	0	0	0	1	1	1	0	0
5	$WO_{3(\text{газ})} + 2,5C_{\text{(алмаз)}} = WC + 1,5CO_2$	0	0	1	0	0	0	0	1
6	$WC + 2O_2 = WO_{3(\text{газ})} + CO$	0	0	0	1	1	0	0	1
7	$WC + 2,5O_2 = WO_{3(\text{газ})} + CO_2$	0	0	1	0	0	1	0	0

На ІЧ-спектрах дослідних зразків спостерігаються дві вузькі смуги поглинання, що інтерпретуються однозначно. Смуга з максимумом 1640 см^{-1} відповідає деформаційним коливанням гідроксильних груп, смуга 1760 см^{-1} – коливанням карбонільних груп. У спектрі зразків № 2в – 4в смуги 1760 см^{-1} немає, смуга 1640 см^{-1} – значно менш інтенсивна. Отже, відпал у водні змінює функціональний покрив цих зразків. Крім того, лише в ІЧ-спектрах зразків № 2в – 4в немає широкої смуги поглинання в діапазоні $3700\text{--}000\text{ см}^{-1}$, що відповідає валентним коливанням зв’язку О–Н. Після кінетичного експерименту смуги відновлюються. Це означає, що відпал у водні позбавляє від карбонільних груп назавжди і гідроксилвмісних груп на деякий час. Смуга в області 2830 см^{-1} , що спостерігається в усіх дослідних зразках до кінетичного експерименту і майже відсутня у зразках після окиснення повітрям, відповідає валентним коливанням групи С–Н.

Однією з проблем при дії високої температури і високого тиску на порошки алмазу є графітизація алмазних частинок при спіканні. Графітизація перешкоджає міцному взаємозв’язку алмазних частинок і формуванню міцного і твердого полікристалу. При використанні дрібнодисперсних порошоків, тобто зі зменшенням розміру частинок, які спікаються, збільшуються питома площа поверхні порошку і частка поверхневих атомів у загальній кількості атомів. Це спричиняє збільшення кількості оксигенвмісних домішок на поверхні алмазних частинок – гідроксильних та карбонільних груп, що інтенсифікує графітизацію при спіканні та зумовлює зниження твердості отриманого алмазного композиційного матеріалу. Видалення поверхневих груп з алмазного нанопорошку при підготованні до спікання має велике значення, оскільки це практично виключає графітизацію порошку при спіканні за температури понад $1550\text{ }^\circ\text{C}$ і тиску 8 ГПа , що сприяє підвищенню міцності та твердості отриманих полікристалів [9, 10].

Термічне оброблення алмазних нанопорошків у середовищі водню в поєднанні з модифікуючою дією вольфраму зумовлює утворення вольфрамовмісних центрів на поверхні алмазу, що впливають на кінетику окиснення на повітрі, знижуючи швидкість окиснення, тобто, інгібуюча дія вольфраму зумовлена хімічним модифікуванням активних центрів на поверхні алмазу і, отже, зниженням їх активності в реакції з киснем; видалення карбонільних

поверхневих груп і значне зменшення гідроксильних груп має суттєве значення для спікання порошків (рис. 8) [11].

Спікання алмазних нанопорошків статичного синтезу при високому тиску з попереднім вакуумним очищенням, дегазацією і герметизацією робочого об'єму дає змогу отримувати полікристали із зернами розміром 10–50 нм, що зумовлено пластичною фрагментацією при спіканні вихідних зерен. Твердість за Кнупом (при навантаженні 9,8 Н) отриманих полікристалів становить 31 ± 1 ГПа, тріщиностійкість – $7,5 \pm 0,8$ МПа·м^{0,5} [12]. На основі алмазного нанопорошку статичного синтезу АСМ5 0,1/0 створено алмазний полікристалічний матеріал. Результати випробування виготовлених з цього матеріалу різальних пластин показали, що перспективною областю їх застосування є мікроточіння [12, 13].

Введення до робочого об'єму добавки так само перешкоджає графітизації композитів і приводить до утворення суцільних меж шляхом реакційного спікання між алмазною матрицею і армуючою складовою. Із застосуванням як добавки карбіду вольфраму фізико-механічні характеристики композитів підвищуються. Проблему гомогенності структури спечених композитів та рівномірного розподілу домішки по всьому об'єму вирішують введенням в алмазні нанопорошки добавки хімічним способом.

У [14] досліджено характер зміни густини зразків композиту залежно від температури спікання в АВТ сумішей алмазного порошку АСМ 1/0 з різним вмістом вольфраму. У всьому досліджуваному інтервалі температур з підвищенням температури спікання зразків підвищується їх густина. Густина полікристалів, спечених з алмазного порошку АСМ 1/0 без домішки, максимальна при температурі $T = 1800$ °С, знижується при підвищенні температури спікання внаслідок графітизації. Спікання алмазного порошку з додаванням вольфраму приводить до реакційної взаємодії між ними. Відбувається хімічна реакція, за якої вольфрам з вуглецем утворюють карбід вольфраму, що заповнює проміжки між алмазними частинками. Це посилює міцність і тріщиностійкість матеріалу.

У [15] описано новий тип алмазного інструменту ударного буріння – композиційний матеріал алмаз – WC з підвищеними експлуатаційними властивостями. Додавання спеціального надтвердого матеріалу привело до поліпшення стійкості до стирання і дії зовнішніх чинників. Отже, застосування вольфрамівмісних сполук перспективне для спікання алмазних нанопорошків. Результатами численних досліджень фізико-хімічних властивостей алмазних композитів з вмістом вольфраму підтверджують поліпшення експлуатаційних властивостей алмазного інструменту.

Висновки

Зроблено спробу пояснити з єдиних позицій природу інгібуючої дії вольфраму в реакції окиснення алмазу на основі дослідження взаємодії функціонального покриття поверхні частинок алмазного нанопорошку з вольфрамівмісними сполуками.

У результаті дериватографічних досліджень встановлено, що з добавкою вольфраму підвищується температура початку окиснення алмазного нанопорошку, і що більший вміст добавки (1–5%), то більше підвищується температура процесу (620–680°С).

Запропонована кінетична схема процесу складається з реакцій, зміни енергії Гіббса в яких найбільші за величиною та від'ємні за знаком, що задовільно пояснює факт зниження швидкості окиснення алмазу шляхом модифікування його активних центрів вольфрамом. При малому вмісті вольфраму реакція уповільнюється за механізмом “інгібування”, при великому – за механізмом “від'ємного каталізу”.

Зниження швидкості окиснення алмазу у присутності вольфраму зумовлюється утворенням у результаті хімічного модифікування поверхні алмазу вольфрамом відповідно

до 4-ї і 5-ї стадій менш активних центрів, частка яких збільшується зі збільшенням вмісту вольфраму у зразку.

Модифікуюча дія вольфраму поєднується з термообробленням алмазних нанопорошків у середовищі водню, оскільки це сприяє видаленню карбонільних поверхневих груп і значному зменшенню гідроксильних груп, що має суттєве значення для спікання порошків.

Представлены результаты исследований влияния функционального покрова поверхности алмазного нанопорошка на взаимодействие в системе C – W – O и спекания нанокompозита "алмаз – карбид вольфрама". Добавка вольфрама ингибирует окисления алмаза. При малом содержании вольфрама замедление реакции происходит по механизму "ингибирование", при большом – по механизму "отрицательного катализа". Модифицирующее действие вольфрама сочетается с термообработкой алмазных нанопорошков в среде водорода, что имеет важное значение для спекания порошков.

Ключевые слова: алмаз, оксид вольфрама WO_3 , нанопорошок, ИК- спектроскопия, термогравиметрия, графитизация.

EFFECT OF FUNCTIONAL COVER OF PARTICLES OF DIAMOND NANOPOWDERS ON SINTERING NANOCOMPOSITES "DIAMOND - TUNGSTEN CARBIDE"

The results of studies of the influence of surface functional covering of diamond nanopowder on interaction in the system C - W - O and sintering nanocomposite "diamond- tungsten carbide" have been represented. It has been shown that the addition of tungsten inhibits diamond oxidation. by modification of diamond active centres with tungsten. It has been defined that at low tungsten content the slowdown of the reaction occurs by the mechanism of inhibition and at high tungsten by the mechanism of the negative catalysis.. Modifying effect of tungsten is combined with the heat treatment of diamond nanopowders in hydrogen atmosphere, which is essential for sintering these nanopowders.

Key words: diamond, tungsten oxide WO_3 , nanopowder, infrared spectroscopy, thermogravimetry, graphitization.

Література

1. Пат. на винахід № 93803 Україна, М.кл.6 МПК, В24D 3/02, В22F 3/14. Спосіб отримання алмазного композиційного матеріалу / М. В. Новіков, О. О. Бочечка, С. М. Назарчук та ін. – Опубл. 10.03.11; Бюл. № 5.
2. Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Даценко Д. Ф., Долинская Л. П. Кинетика низкотемпературного окисления угля для модели “уголь в стаканчике”// Химия твердого топлива. –1983. – № 4. – С. 48–51.
3. Гравиметрический метод исследования окисления угля / В. Я. Забуга, Д. Ф. Даценко, Г. Г. Цапюк и др. // Химия твердого топлива. – 1983. – № 5. – С. 41–44.
4. Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Бударин В. Л., Яцимирський В. К. Макрокінетика окиснення сажі // Укр. хім. журн. – 2003. – 69. – №9. – С. 22–26.
5. Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Яцимирський В. К. Кінетика окиснення вуглецевих матеріалів //Фізико-хімія конденсованих систем і міжфазних границь: Зб.наук.пр. – К.: КНУ ім. Тараса Шевченка, 2003. – С. 18–22.
6. Dimitrov V., Arnaudov M., Dimitriev Y. IR-spectral study of the effect of WO_3 on the structure of tellurite glasses // Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly August/September 1984. –115. – N 8–9. – P. 987–991.

7. FTIR studies of tungsten carbide in bulk material and thin film samples / P. Hoffmann, H. Galindo, G. Zambrano et al. // Materials Characterization. June 2003 – Vol. 50. – Is. 4–5. – P. 255–259.
8. Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Шпадківська Т. О., Бочечка О. О. Термодинамічний аспект механізму окиснення алмазу в присутності вольфраму // Сверхтв. матер. – 2015. – № 4. – С. 3–11.
9. Особенности спекания нанометричных алмазных порошков, термообработанных в вакууме / А. А. Шульженко, А. А. Бочечка, Л. А. Романко и др. // Сверхтв. материалы. – 2000. – №6. – С.50 – 56.
10. Влияние термической, химической и вакуумной обработок на состояние поверхности и примесный состав алмазных нанопорошков детонационного и статического синтеза / А. А. Бочечка, В. С. Гаврилова, А. М. Куцай и др. // Сверхтв. материалы. – 2004. - №5. – С.26 – 33.
11. Шпадківська Т. О., Бочечка О. О., Куцай О. М. Зміна функціонального покриття поверхні частинок алмазного нанопорошку АСМ 5 0,1/0 при його взаємодії з вольфрамом та оксидом вольфраму WO₃ // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. –К.:ИСМ им. В.Н. Бакуля НАНУ, 2015. – Вып. 18. – С. 293–296.
12. Бочечка А. А. Особенности строения нанодисперсных алмазных порошков и их консолидации при воздействии высоких давлений и температур (обзор) // Сверхтв. материалы. – 2003. – №5. – С. 3–10.
13. Спекание алмазного нанопорошка статического синтеза и свойства поликристаллов на его основе / А. А. Шульженко, А. А. Бочечка, Г. С. Олейник и др. // Сверхтв. материалы. – 2001. — № 5. – С. 29–37.
14. Композит алмаз – карбид вольфрама на основе алмазного порошка АСМ 1/0 / А.А.Бочечка, Н.Ф. Газдыра, С.Н.Назарчук и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент - техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. –К.:ИСМ им. В.Н. Бакуля НАНУ 2009. – Вып. 12. – С. 244.
15. Baosong Ma, Zupai Zhang, Youhong Sun. Diamond enhanced tungsten carbide composite button // Kuangye Gongcheng. 1998. –18. – N 4. – P. 5–7.

Надійшла 26.05.16