

«Твердий сплав»
**ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ
ПОРОШКОВИХ ІНСТРУМЕНТАЛЬНИХ СПЛАВІВ**

2020

ЗМІСТ

ВСТУП	3
ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ІНСТРУМЕНТАЛЬНИХ СПЛАВІВ TiC- VC- NbC-WC-Ni-Cr	4
1. Оптимізація хімічного складу та умов отримання сплавів	4
2. Вплив хімічного складу та технології отримання на фізико-механічні властивості сплавів на основі легованого карбїду титану	11
3. Термостійкість сплавів	15
4. Зносостійкість сплавів	19
5. Дослідження різальних властивостей сплавів	24
6. Дослідження стійкості вставок матриць, виготовлених із інструментальних сплавів на основі легованого карбїду титану	29
ВИСНОВКИ	30
ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	31

ВСТУП

Підвищення продуктивності металообробки за рахунок зростання швидкостей різання ставить високі вимоги до фізико-механічних властивостей інструментальних матеріалів і зумовлюють інтенсивні пошуки нових марок твердих сплавів. Задовольнити ці вимоги здатні сплави на основі карбиду титану, які за своїми фізико-механічними властивостями наближаються до сплавів на основі карбиду вольфраму і є доступнішими. Такі сплави порівняно з вольфрамо-кобальтовими мають ряд переваг – вищі твердість і жаростійкість, нижчий коефіцієнт тертя. Однак ці сплави мають нижчі міцність і тріщиностійкість, вони схильні до знеміцнення за високих температур. Одним із шляхів підвищення властивостей сплавів на основі карбиду титану, є легування тугоплавкої основи карбідами ванадію та ніобію, як інгібіторами росту карбідних зерен, а також в невеликій кількості карбідом вольфраму. Підвищення фізико-механічних властивостей цих сплавів можливе також за рахунок керування фазо- і структуроутворенням у процесі спікання. У твердих сплавах на основі TiC в умовах рідиннофазового спікання утворюється мікроструктура, що має чітко виражений кільцевий характер. Однак недослідженим є питання впливу карбиду вольфраму на процес структуроутворення у складній багатокомпонентній системі TiC-VC-NbC-WC-Ni-Cr. Крім того, традиційна технологія спікання не забезпечує отримання структури таких сплавів з повністю виключеною пористістю, що погіршує їх експлуатаційні властивості. Знизити залишкову пористість можна, застосувавши термокомпресійну обробку (ТКО) під дією тиску газу спечених у вакуумі зразків. Але на даний час немає однозначності щодо впливу ТКО на міцнісні характеристики спечених твердих сплавів на основі карбиду титану. У зв'язку з цим, актуальним завданням є вивчення закономірностей формування структури і властивостей інструментальних сплавів на основі легованого карбиду титану з Ni-Cr зв'язкою в процесі спікання і ТКО з метою отримання мінімальної пористості та високого рівня їх фізико-механічних та експлуатаційних властивостей.

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ІНСТРУМЕНТАЛЬНИХ СПЛАВІВ НА ПОЛІКАРБІДНІЙ ОСНОВІ

1. Оптимізація хімічного складу та умов отримання сплавів

Область застосування твердих сплавів визначається рівнем їх фізико-механічних властивостей, що, в свою чергу, залежать від характеру мікроструктури сплавів. Експлуатаційну довговічність сплавів можна прогнозувати, знаючи комплекс механічних характеристик, що включає твердість, границю міцності при згині, тріщиностійкість тощо.

Дослідження та пошук оптимального хімічного складу, а також технологічних параметрів виготовлення спечених твердих сплавів з високими фізико-механічними властивостями вимагає проведення значної кількості трудоміких експериментів. З метою зменшення часу та обсягу експериментальних досліджень, а також з метою врахування комплексного впливу різних факторів використовували математичний метод планування експериментів.

В результаті аналізу літературних джерел та даних попередніх досліджень виявлено 11 значимих факторів впливу на фізико-механічні властивості інструментальних сплавів на основі легованого карбїду титану. З метою зменшення кількості експериментів частину факторів фіксували на певному рівні: тривалість розмолу – 72 години, співвідношення кульки – суміш – 7:1, питомий тиск пресування – 150...200 МПа, пластифікатор – 5% розчин синтетичного каучуку в бензині, кількість пластифікатора – 0,75% маси шихти, вміст карбїдів ванадію та ніобію – 5% (мас.), час ізотермічної витримки при спіканні – 40 хвилин. Сплави отримували з операцією синтезу карбїдів за технологією Б.

Відомо [5], що міцнісні властивості твердого сплаву суттєво залежать від хімічного складу карбїдної основи і кількості металевої зв'язки. Факторами впливу експерименту вибрано вміст легуючого карбїду вольфраму (x_1) і нікель-

хромової зв'язки (x_2), а також температуру спікання сплавів (x_3) і проведено регресійний аналіз впливу даних факторів на механічні властивості сплавів.

Дослідження проведено за планом повного факторного експерименту 3^3 із зміною факторів на трьох рівнях. В таблиці 1 приведено рівні факторів та інтервали їх варіювання. Кодовані значення факторів (X_i) пов'язані з натуральними (x_i) співвідношеннями:

$$X_1 = \frac{x_1 - 1400}{50}; \quad X_2 = \frac{x_2 - 10}{5}; \quad X_3 = \frac{x_3 - 18}{6} \quad (1).$$

Таблиця 1.

Рівні факторів експерименту та інтервали їх варіювання

Фактори	$T_{сп}, ^\circ C,$ X_1	Вміст WC, % (мас.) X_2	Вміст NiCr, (мас.)%, X_3
Інтервал варіювання	50	5	6
Нижній рівень (-1)	1350	5	12
Основний рівень (0)	1400	10	18
Верхній рівень (+1)	1450	15	24

У таблиці 2 подано план –матрицю планування експерименту.

Таблиця 2.

План-матриця планування експерименту і значення параметрів оптимізації

№	$T_{сп}, ^\circ C$	X_1	WC, %	X_2	NiCr, %	X_3	Y_1 HV ₃₀ , ГПа	Y_2 K _{1с} , МПа×м ^{1/2}
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1450	+	10	0	12	-	13,5	5,8
2	1400	0	10	0	12	-	14,2	6,1

3	1350	-	10	0	12	-	13,1	6,2
4	1450	+	5	-	12	-	14,4	5,4
5	1400	0	5	-	12	-	17,0	5,6
6	1350	-	5	-	12	-	16,5	5,7
7	1450	+	15	+	12	-	13,1	6,3
8	1400	0	15	+	12	-	13,7	7,0
9	1350	-	15	+	12	-	13,3	7,4
10	1450	+	10	0	24	+	15,7	8,7
11	1400	0	10	0	24	+	16,2	8,8
12	1350	-	10	0	24	+	15,95	9,0
13	1450	+	5	-	24	+	16,3	8,5
14	1400	0	5	-	24	+	16,9	8,6
15	1350	-	5	-	24	+	16,4	8,72
16	1450	+	15	+	24	+	13,2	8,8
17	1400	0	15	+	24	+	13,9	9,0
18	1350	-	15	+	24	+	15,3	9,1
19	1450	+	10	0	18	0	16,1	7,48
20	1400	0	10	0	18	0	17,4	7,8
21	1350	-	10	0	18	0	16,7	8,2
22	1450	+	5	-	18	0	17,1	7,2
23	1400	0	5	-	18	0	18,9	7,55

24	1350	-	5	-	18	0	17,4	7,9
25	1450	+	15	+	18	0	15,1	8,15
26	1400	0	15	+	18	0	16,8	8,30
27	1350	-	15	+	18	0	16,6	8,7

Обробку отриманого експериментального масиву даних проводили методами статистичної обробки з використанням методик кореляційного і регресійного аналізу апроксимуючої математичної моделі $h_n^e = f(x_1; x_2; x_3)$ для отримання у кінцевому результаті емпіричних рівнянь регресії.

За результатами розрахунків, які проводили за допомогою пакета прикладних статистичних програм обробки та аналізу результатів експериментальних досліджень для ПК “Statistica”, будували залежності поверхонь відгуку параметрів оптимізації та їх двомірні перерізи.

Апроксимуючі функції параметрів оптимізації, тобто характер зміни твердості HV_{30} та тріщиностійкості K_{1c} , як функціоналів $HV_{30} = f(T, WC, NiCr)$ і $K_{1c} = f(T, WC, NiCr)$ залежно від одночасної дії трьох факторів (температури спікання $T_{сп.} \rightarrow x_1$, вмісту легуючого карбиду вольфраму $WC \rightarrow x_2$, вмісту зв'язки $NiCr \rightarrow x_3$), визначених експериментальним шляхом, знаходили у вигляді зворотної та логарифмічної функцій:

$$HV_{30} = f(T, WC, NiCr) = b_0 + b_1/x_1 + b_2/x_2 + b_3/x_3, \quad (2)$$

$$K_{1c} = f(T, WC, NiCr) = b_0 + b_1 \ln(x_1) + b_2 \ln(x_2) + b_3 \ln(x_3), \quad (3)$$

де b_0, b_1, b_2, b_3 – коефіцієнти значень відповідних факторів x_i ;

x_1, x_2, x_3 – відповідні кодовані фактори.

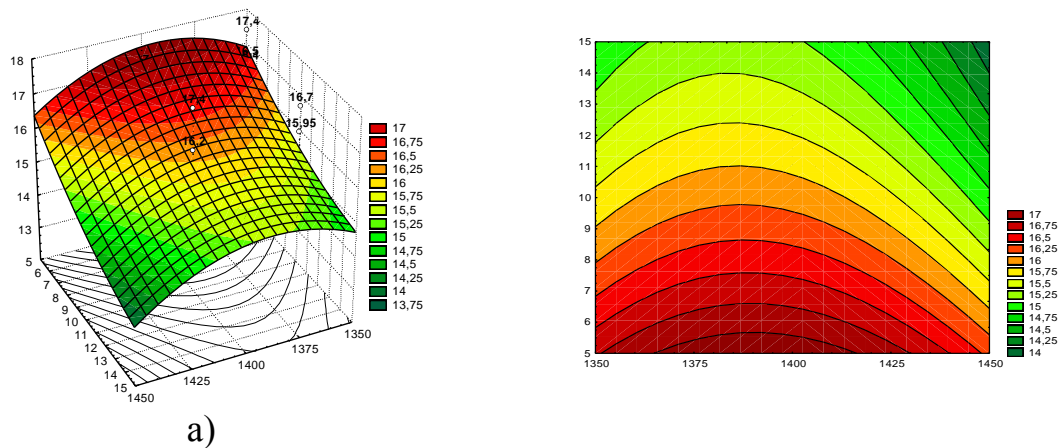
Після обробки експериментальних даних і оцінки статистичної значущості одержаних коефіцієнтів рівнянь регресії (2), (3) та перевірки адекватності теоретичного розподілу випадкових величин вибраних математичних моделей реальному процесу за відповідними t-альфа критерієм Ст'юдента і

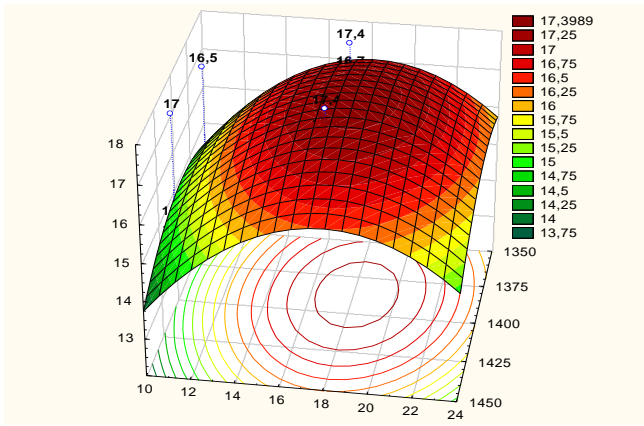
Ф критерієм Фішера, одержали емпіричні рівняння регресії в натуральних величинах, які характеризують зміну твердості за Віккерсом та коефіцієнту тріщиностійкості в залежності від зміни діючих факторів у таких межах: температура спікання $1350 \text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{сп.}} \leq 1450 \text{ }^{\circ}\text{C}$, вміст легуючого карбиду вольфраму $5 \leq \text{WC} \leq 15 \text{ \% (мас.)}$, вміст цементуючої зв'язки $12 \leq \text{NiCr} \leq 24 \text{ \% (мас.)}$:

$$\text{HV}_{30} = 5,28 + 14315,27/x_1 + 17,39/x_2 - 29,74/x_3, \quad (4)$$

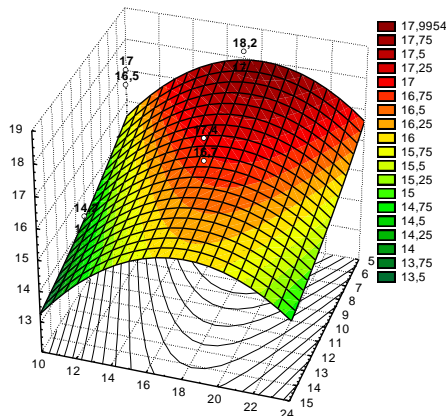
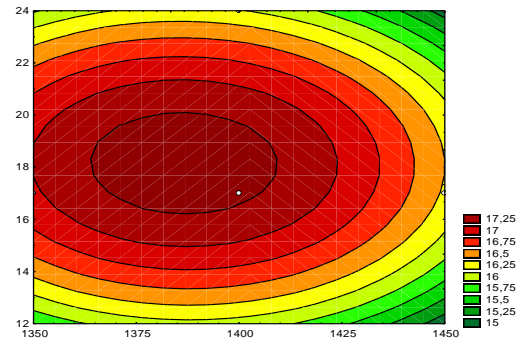
$$\text{K}_{1c} = 47,81 - 6,93 \ln(x_1) + 0,74 \ln(x_2) + 3,04 \ln(x_3). \quad (5)$$

Показники статистичної обробки експериментального масиву даних, які характеризують статистичну значущість коефіцієнтів рівнянь регресії (4), (5) свідчать про адекватність математичної моделі реальному об'єкту. На рис. 1. і 2 показано поверхні відгуку та їх двомірні перерізи як функціоналів параметрів оптимізації $\text{HV}_{30} (\text{K}_{1c}) = f(T, \text{WC})$, $\text{HV}_{30} (\text{K}_{1c}) = f(T, \text{NiCr})$, $\text{HV}_{30} (\text{K}_{1c}) = f(\text{WC}, \text{NiCr})$.





в)



д)

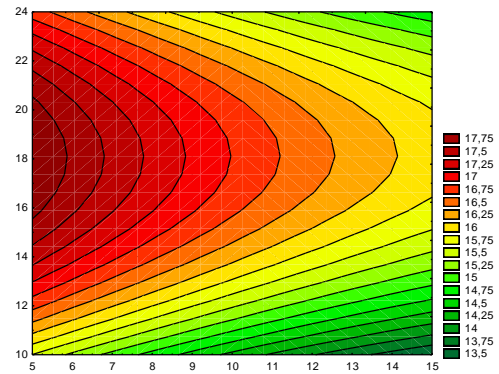
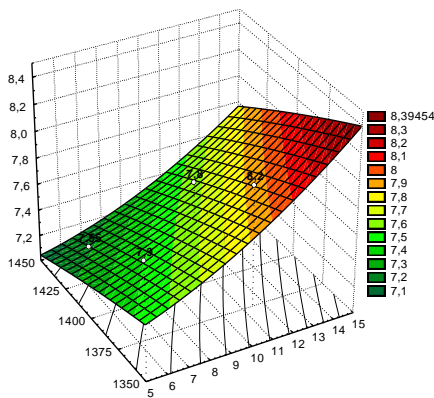
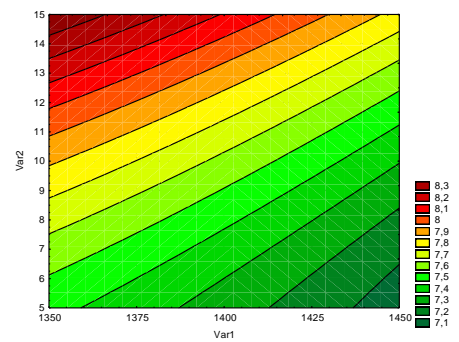


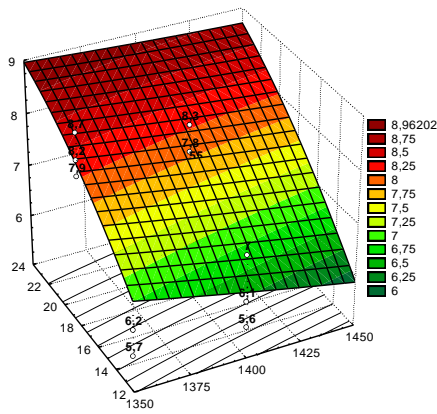
Рис. 1. Поверхні відгуку та їх двомірні перерізи залежностей зміни твердості за Віккерсом від температури спікання, $^{\circ}\text{C}$ та вмісту WC, % (мас.), як функціонал $HV_{30} = f(T, WC)$, (а, б); від температури спікання, $^{\circ}\text{C}$ та вмісту NiCr, % (мас.), як функціонал $HV_{30} = f(T, NiCr)$ (в, г); від вмісту WC, % (мас.) та вмісту NiCr, % (мас.), як функціонал $HV_{30} = f(WC, NiCr)$ (д, е).



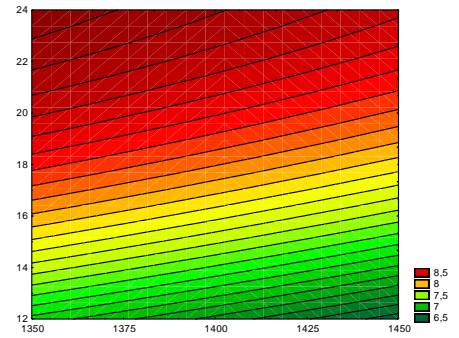
а)



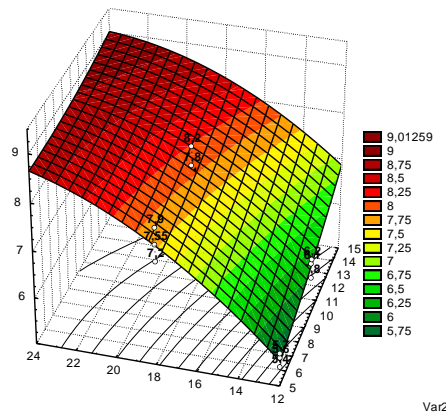
б)



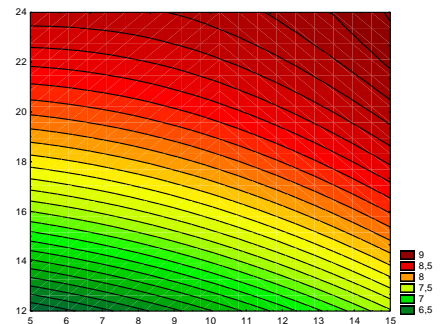
В)



Г)



Д)



Е)

Рис. 2. Поверхні відгуку та їх двомірні перерізи залежностей зміни K_{1c} від температури спікання, $^{\circ}\text{C}$ та вмісту WC, % (мас.), як функціонал $K_{1c} = f(T, WC)$; від температури спікання, $^{\circ}\text{C}$ та вмісту NiCr, % (мас.), як функціонал $K_{1c} = f(T, NiCr)$ (в, г); від вмісту WC, % (мас.) та вмісту NiCr, % (мас.), як функціонал $K_{1c} = f(WC, NiCr)$ (д, е).

Аналіз одержаних рівнянь регресії (4, 5.), показує, що найвищу твердість за Віккерсом 18,9 ГПа має сплав, спечений при температурі 1400 $^{\circ}\text{C}$, з вмістом карбиду вольфраму 5 % (мас.) і вмістом Ni-Cr зв'язки 18 % (мас.), а найвищу тріщиностійкість 9,1 МПа·м^{1/2} – сплав, спечений при температурі 1350 $^{\circ}\text{C}$, з вмістом карбиду вольфраму 15 % (мас.) і вмістом Ni-Cr зв'язки 24 % (мас.). Встановлено, що твердість за Віккерсом зменшується із зростанням вмісту карбиду вольфраму, що пояснюється тим, що твердість WC значно менша порівняно із твердістю карбиду титану та інших легуючих карбідів ($H_{\mu\text{TiC}} = 30$ ГПа, $H_{\mu\text{VC}} = 20,94$ ГПа, $H_{\mu\text{NbC}} = 19,61$ Гпа, $H_{\mu\text{WC}} = 17,8$ ГПа) [2]. Ці дані

суперечать даним роботи [14], у якій автори пояснюють зростання твердості за Віккерсом сплавів на основі Ti(C, N) від вмісту WC отриманням дрібнозернистої структури та збільшенням густини сплавів. Очевидно, у сплавах на полікарбідній основі переважаючим впливом є вклад твердості окремих компонентів. Тому, з точки зору високої твердості і, як наслідок, зносостійкості, вміст карбіду вольфраму у сплавах потрібно обмежувати 5% (мас.), а з точки зору високої тріщиностійкості – 15% (мас.).

Тріщиностійкість сплавів із підвищенням вмісту зв'язки закономірно зростає у зв'язку із зниженням жорсткості карбідного каркасу за рахунок більш рівномірного розподілу проміжків пластичної фази – зв'язки.

В цілому, для забезпечення високого рівня механічних властивостей оптимальним є вміст 5%(мас.) WC, 18% (мас.) NiCr зв'язки, температура спікання 1350 °С.

2. Вплив хімічного складу та технології отримання на фізико-механічні властивості сплавів на основі легованого карбіду титану

Пористість є однією з важливих характеристик сплавів, яка в значній мірі визначає рівень його фізико-механічних властивостей. Її можна знизити шляхом термокомпресійної обробки.

Пори розміром більше 50 мкм були відсутні при використанні всіх технологій. Попереднє отримання твердого розчину карбідів призводить до зменшення пор з 50 до 30 мкм. Встановлено, що розмір залишкових пор у сплавах, які піддавали ТКО зменшується майже в 2 рази.

Пористість сплавів та їх механічні властивості залежать від температури спікання. На рис. 3. показано залежність пористості та границі міцності на згин від температури спікання.

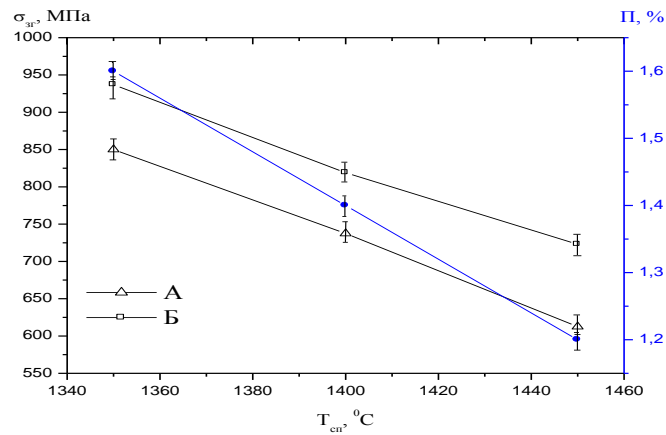


Рис. 3. Залежність пористості та $\sigma_{зг}$ від температури спікання сплавів TiC-5VC-5NbC-5WC-18(Ni-Cr), отриманих за технологіями А і Б.

При підвищенні температури спікання на 100 °C (з 1350 до 1450 °C) пористість сплавів, отриманих за стандартною технологією, знижується на 20...30%. Однак, знижується також границя міцності на згин, що очевидно пов'язано із ростом карбідних зерен при підвищенні температури спікання. При застосуванні операції попереднього синтезу карбідів зберігається аналогічна тенденція, але межа міцності на згин на 10...17% вища.

Встановлено, що введення карбиду вольфраму в кількості 5...15 % (мас.) підвищує границю міцності на згин, її величина сягає максимального значення 1070 МПа (рис. 4.).

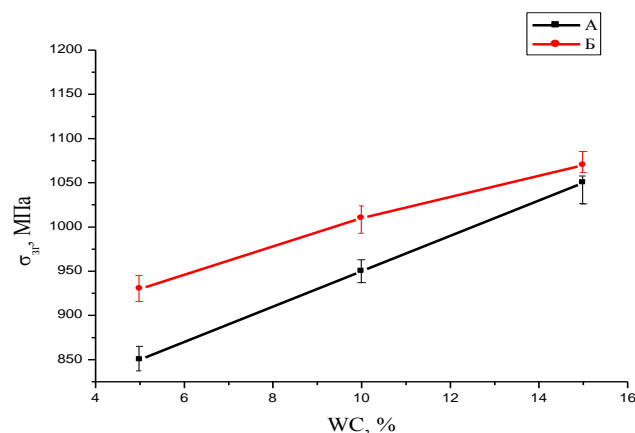
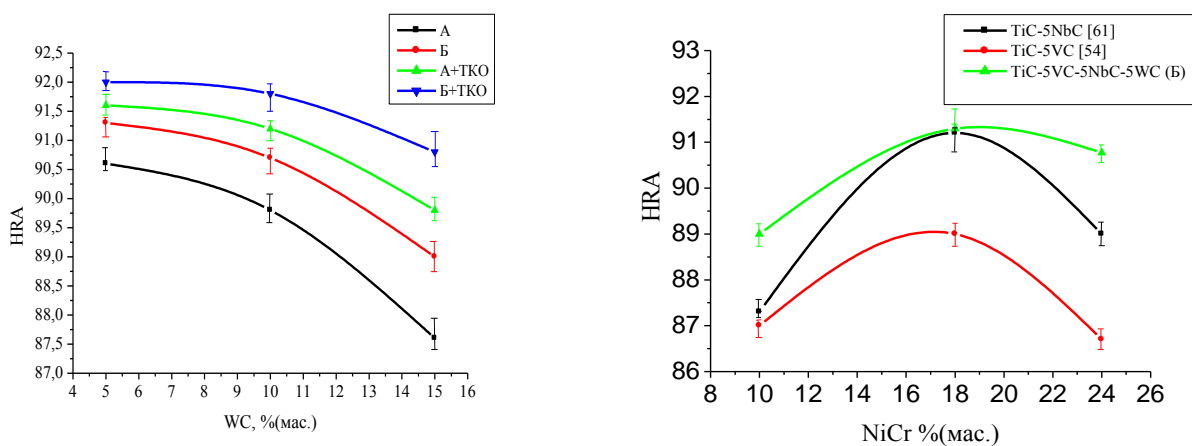


Рис. 4. Вплив карбиду вольфраму на межу міцності на згин сплавів TiC-5VC-5NbC-xWC-18(Ni-Cr), виготовлених за різними технологіями.

Враховуючи адитивність властивостей при утворенні твердих розчинів, і те, що модуль Юнга карбиду вольфраму більш, ніж в 2 рази вищий, ніж карбиду титану ($E_{WC} = 7,2 \times 10^5$ МПа, $E_{TiC} = 3,2 \times 10^5$ МПа), зростання границі міцності на згин, імовірно, зумовлене тим, що, відповідно до формули Гріффітса-Орована, міцність сплавів прямо пропорційна модулю Юнга.

На рис. 5. приведено залежності впливу легуючої добавки карбиду вольфраму та нікель-хромової зв'язки на твердість за Роквелом сплавів, отриманих за різними технологічними варіантами. Твердість за Роквелом, незалежно від технології виготовлення і проведення термокомпресійної обробки суттєво не змінюється і залишається стабільно високою (HRA 89...92).



а

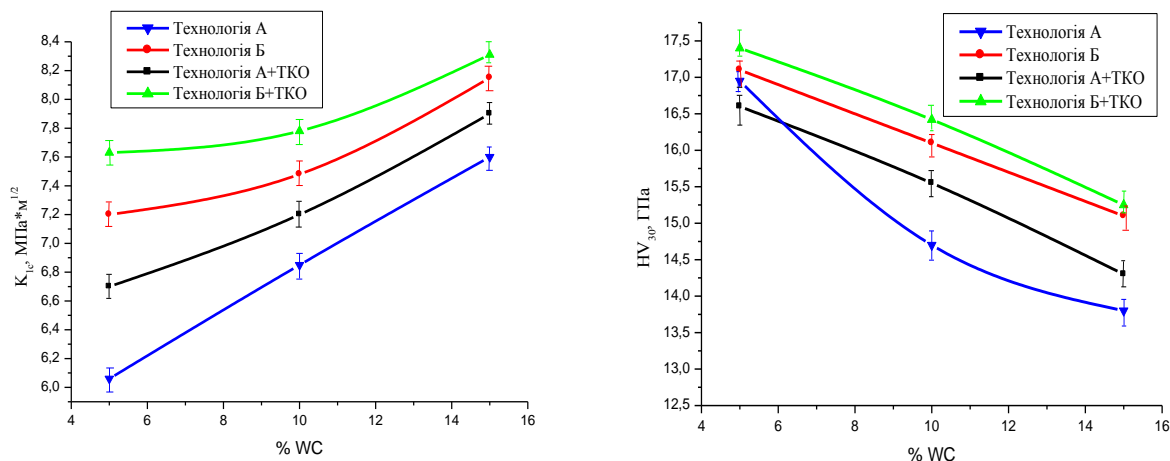
б

Рис. 5. Вплив WC (а) та Ni-Cr (б) на твердість за Роквелом сплавів TiC-5VC--5NbC-xWC-18(Ni-Cr), де $x = 5, 10, 15$ % (мас.), $y = 10, 18, 24$ % (мас.), отриманих за різними технологіями (а) і сплавів з різною тугоплавкою основою, отриманих за технологією Б (б).

Для всіх досліджуваних сплавів максимальну твердість за Роквелом спостерігали при вмісті 18% (мас.) Ni-Cr зв'язки. Розчинення металів карбідів і вуглецю у зв'язці пояснює висхідну гілку даних залежностей. При більш високому вмісті зв'язки, з підвищенням її пластичності, твердість знижується.

Легування карбідної основи карбідами ванадію, ніобію, вольфраму не змінює закономірностей впливу зв'язки на твердість за Роквелом (рис. 5. б), але сумісне легування двома і трьома карбідами підвищує твердість сплавів на 2...3 одиниці.

На рис. 6. приведено залежності тріщиностійкості і твердості за Віккерсом від вмісту карбіду вольфраму і технології виготовлення сплавів.



а

б

Рис. 6. Залежність K_{1c} (а) і HV_{30} (б) від вмісту WC і технології виготовлення сплавів. Кількість Ni-Cr зв'язки – 18 % (мас.).

При проведенні ТКО після отримання сплавів за технологією А K_{1c} зростає в середньому на 11,5%. При проведенні ТКО після отримання сплавів за технологією Б K_{1c} зростає всього на 6%, що пояснюється меншою залишковою пористістю у попередньо синтезованих карбідах.

За даними проведених досліджень встановлено закономірності формування структури і властивостей сплавів в залежності від технології їх одержання. Для забезпечення високого рівня фізико-механічних властивостей необхідно вводити карбіди у сплав у вигляді твердого розчину за технологією Б та піддавати спечені сплави термокомпресійній обробці. Введення додаткової операції синтезу карбідів та утворення двохзонного периферійного шару з градієнтним розподілом вольфраму, сприяє утворенню дрібнозернистої

структури сплавів з рівномірно розподіленою зв'язкою, що призводить до підвищення механічних властивостей до рівня, який дозволяє рекомендувати їх для заміни вольфрамо-кобальтових твердих сплавів ($\sigma_{зг} = 950 \dots 1070$ МПа, $HV_{30} = 17,2 \dots 17,4$ ГПа, $HRA = 90 \dots 92$, $K_{Ic} = 7,9 \dots 8,3$ МПа \times м^{1/2}).

Таким чином, виходячи із функціонального призначення деталей, для забезпечення того чи іншого комплексу фізико-механічних властивостей вибирають сплави різного хімічного складу, отримані за технологією Б з ТКО. Оскільки для ріжучого інструменту необхідно забезпечити високі твердість і зносостійкість, то для нього рекомендовано використовувати сплав TiC-5VC-5NbC-5WC-18(Ni-Cr), а для вставок матриць витягувальних штампів необхідні високі показники міцності і тріщиностійкості, які може забезпечити сплав TiC-5VC-5NbC-15WC-18(Ni-Cr).

2. Термостійкість сплавів

Працездатність інструменту, який в умовах перервного різання витримує термічні навантаження, в значній мірі визначається його термостійкістю, яка характеризує здатність матеріалу витримувати без руйнування термічні напруження, що виникають при нерівномірному нагріванні або охолодженні внаслідок розширення окремих ділянок зразка.

Встановивши максимальний температурний перепад, при якому в умовах нестационарного теплового режиму на зразках з'являються тріщини, можна розрахувати оптимальні параметри режиму різання даного матеріалу. Відомо [2], що однією з основних вимог при створенні сплавів з високою термічною стійкістю є забезпечення формування мікроструктури з мінімальним розміром карбідних зерен. Результати досліджень сплавів з різним вмістом карбиду вольфраму і нікель-хромової зв'язки представлено на рис. 7 та 8.

Легування сплавів карбідом вольфраму в кількості від 5 до 15 % (мас.) призводить до суттєвого підвищення термостійкості, що особливо помітно при градієнті температур 600⁰С (рис. 7). Порівняно із сплавами на подвійній карбідній основі TiC-VC [54], TiC-NbC [4] термостійкість зросла в 1,5...1,6 разів.

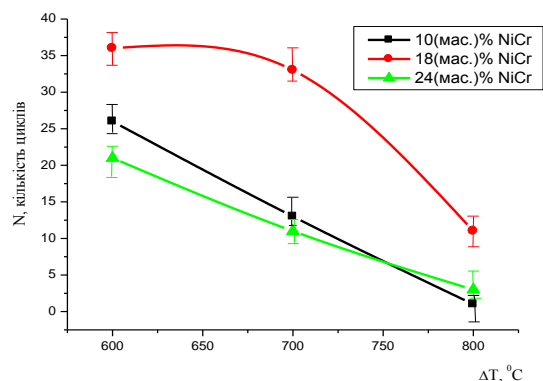
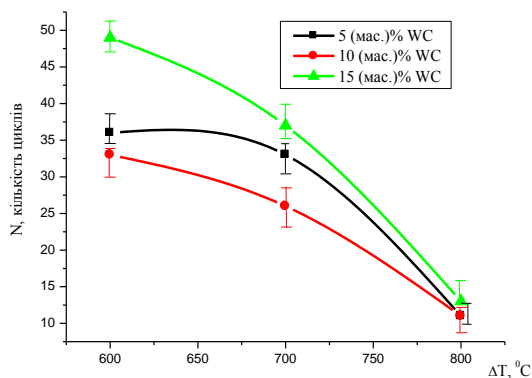


Рис. 7. Термостійкість сплавів $\text{TiC}-5\text{VC}-5\text{NbC}-x\text{WC}-18\text{NiCr}$, де $x = 5$, $5\text{VC}-5\text{NbC}-5\text{WC}-y\text{NiCr}$, де $y = 10, 10, 15$ % (мас.) WC, отриманих за технологією Б

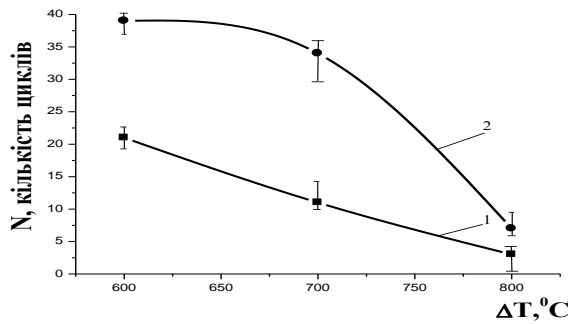
Рис. 8. Термостійкість сплавів $\text{TiC}-5\text{VC}-5\text{NbC}-5\text{WC}-y\text{NiCr}$, де $y = 10, 10, 15$ % (мас.) WC, отриманих за технологією Б

Проведеними дослідженнями встановлено, що сплави із вмістом 15 % (мас.) WC і 18 % (мас.) Ni-Cr зв'язки витримують найбільшу кількість циклів при всіх градієнтах температур, їх термостійкість в 1,5...3 рази вища, порівняно з іншими сплавами (рис. 8). Це пояснюється тим, що при збільшенні кількості карбиду вольфраму і металевої зв'язки підвищується пластичність матеріалу, що при різкому перепаді температур призводить до зниження термічних напружень.

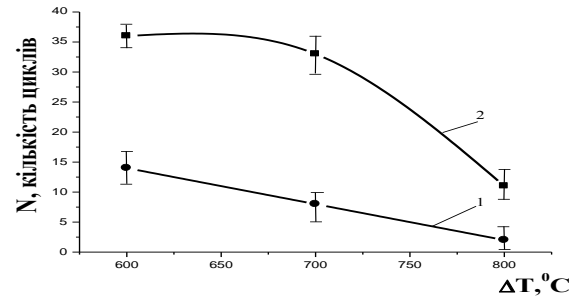
Однак, при підвищенні вмісту NiCr до 24 (мас)% термостійкість сплавів знижується, оскільки теплопровідність металевої зв'язки нижча, ніж теплопровідність карбідів (теплопровідність Ni-Cr сплаву при співвідношенні Ni:Cr=5:1 рівна $12,2 \text{ Вт/м} \times \text{°C}$, для TiC $\lambda = 33$, VC – 25, NbC – 14, WC – 29 $\text{Вт/м} \times \text{°C}$) [1].

Аналіз впливу технології виготовлення на термостійкість сплавів проводили для сплавів з 5 (мас.)% WC, 18 і 24 (мас.)% NiCr (рис. 9). Встановлено що сплави, отримані за технологією, що включає операцію синтезу карбідів, і кількістю зв'язки не більше 18 (мас.)% витримують в 2...2,5 рази більшу кількість циклів нагрівання – охолодження.

Збільшення вмісту зв'язки до 24 (мас.)% у сплавах супроводжується зниженням термостійкості сплаву в цілому (рис. 9 б).



а



б

Рис. 9. Термостійкість сплавів $\text{TiC-5VC-5NbC-5WC-}y\text{NiCr}$, де $y = 18\%$ (мас.) (а), $y = 24\%$ (мас.) (б), виготовлених за технологіями А (1) і Б (2).

Для більш повної оцінки експлуатаційних властивостей важливо дослідити взаємозв'язок між термостійкістю та механізмом руйнування сплавів. Макрофрактографічний аналіз досліджуваних сплавів показав наявність на всіх зламах трьох характерних ділянок (рис. 10): зародження тріщини, стабільного динамічного розвитку і ділянки долому а дослідження взаємозв'язку мікрорельєфу зламу з елементами структури показало, що руйнування сплавів відбувається як по границях зерен, так і безпосередньо по карбідному зерну. На мікрофрактограмах усіх сплавів, крім елементів мікрорельєфу, що характерні для крихкого руйнування: тераси, річковий візерунок, спостерігаються окремі характерні ділянки мікропластичного руйнування: ямки та язички (рис. 11). Рівновісні та витягнуті ямки є основними елементами такого мікрорельєфу.

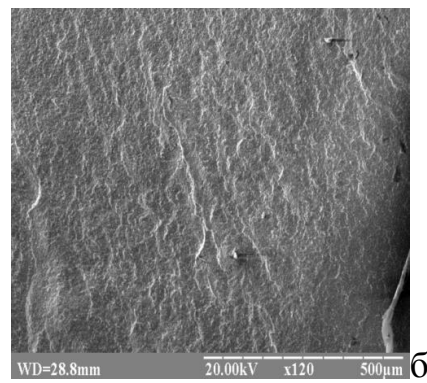
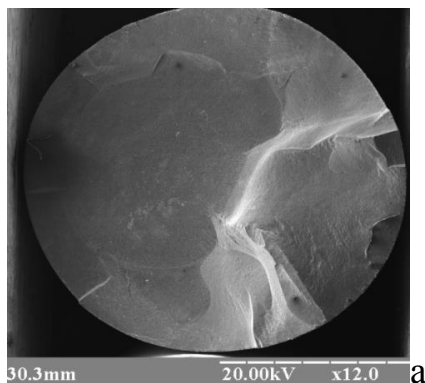
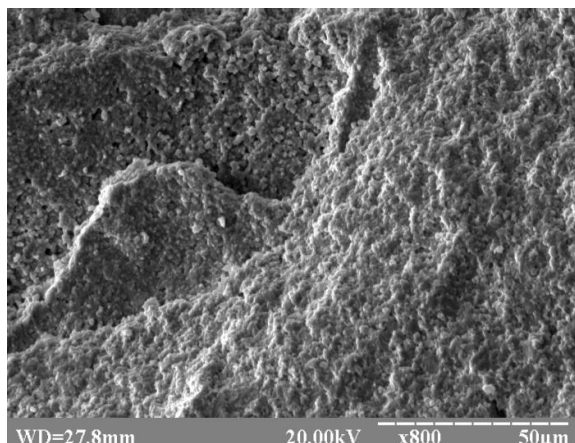
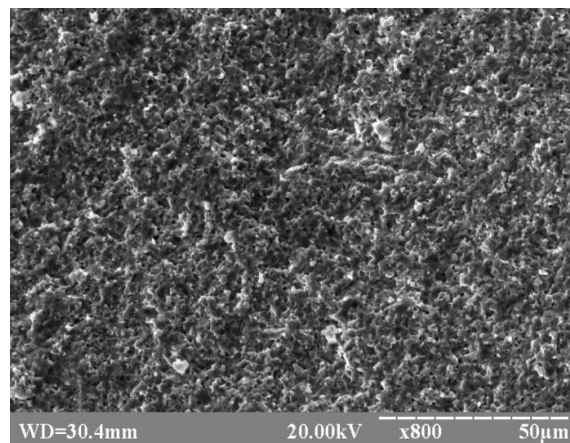


Рис. 10. Макрофрактограми зламу сплаву $\text{TiC-5VC-5NbC-5WC-18NiCr}$, отриманого за технологією Б, градієнт температур 800°C , $\times 12$ (а) і $\times 120$ (б).

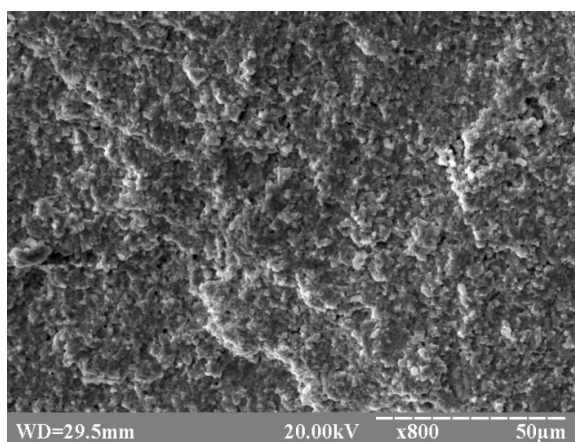
Поряд із мікрорельєфом ямкової будови, спостерігали поверхні гладкого розшарування, які мають вигляд гладких безструктурних ділянок з невисокою хвилястістю (рис 11.б). Поверхні гладкого розшарування спостерігаються найчастіше в умовах, коли число мікропустот в матеріалі невелике, а деформація матеріалу перед руйнуванням велика і руйнування відбувається, головним чином, в результаті зрізу.



а)



б)



в)

Рис. 11. Мікрофрактограми зламів сплавів з різним вмістом карбиду вольфраму: 5 (а), 10 (б), 15 % (мас.) WC (в). Вміст NiCr – 18 % (мас.), сплави отримано за технологією Б, градієнт температур 800⁰С.

Особливістю мікрофрактограм сплавів з різним вмістом карбиду вольфраму при збільшенні до 800 разів є різна орієнтація вторинних субмікротріщин. Для сплавів із вмістом 5 (мас.)% WC сітка вторинних субмікротріщин різноорієнтована (рис. 11а). Для сплавів із вмістом 10 і 15 (мас.)% WC вторинні субмікротріщини протяжністю до 20-25 мкм орієнтовані переважно вздовж фронту поширення магістральної тріщини, тобто перпендикулярно до напрямку поширення основної макротріщини (рис. 11б, в).

Зміна напрямку ходу тріщини для сплавів з карбідом вольфраму, імовірно, викликана конгломеруванням субмікронних зерен.

Порівняння мікроструктури сплавів з різним вмістом зв'язки показало, що у сплавах з 10 (мас.%) зв'язки переважають елементи міжзеренного крихкого руйнування. Збільшення вмісту зв'язки до 18 і 24 % приводить до зменшення розміру фасеток на зламі та збільшення елементів в'язкого руйнування, що дозволяє використовувати їх у більш складних умовах експлуатації.

3. Зносостійкість сплавів

Безвольфрамові і маловольфрамові тверді сплави на полікарбідній основі характеризуються високою твердістю і зносостійкістю, що дозволяє використати їх для роботи у вузлах тертя і в якості інструментального матеріалу для чистової і напівчистової обробки різних сталей і сплавів [15]. Опір таких сплавів зношуванню є одним з головних чинників, що забезпечують стійкість і працездатність інструменту.

Проведено дослідження триботехнічних властивостей та характеру зношування твердих сплавів TiC - VC - NbC - WC - NiCr при різних швидкостях ковзання по сталях ШХ15 і 40Х.

Відомо, що гетерогенність структури є основною вимогою до зносостійких сплавів. Змінюючи її, можна істотно впливати на формування необхідних властивостей. Без- і маловольфрамові тверді сплави мають чітко виражену кільцеву структуру карбідних зерен, які, в основному, рівномірно розподілені в цементуючій зв'язці [12]. Гетерогенні металеві матеріали відрізняються адитивністю зносостійкості, тобто зносостійкість структурно неоднорідного матеріалу дорівнює сумі добутків об'ємної частки окремого компонента на його відносну зносостійкість, що аналітично виражається формулою:

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^n a_i \varepsilon_i, \quad (6)$$

де ε - відносна зносостійкість матеріалу;

ε_i - відносна зносостійкість окремого компонента;

a_i - відносний об'єм окремого компонента;

n - число компонентів.

Виходячи з цієї залежності природньо припустити, що у разі використання багатоконпонентних композицій типу твердих сплавів в першу чергу зношуватиметься металева зв'язка.

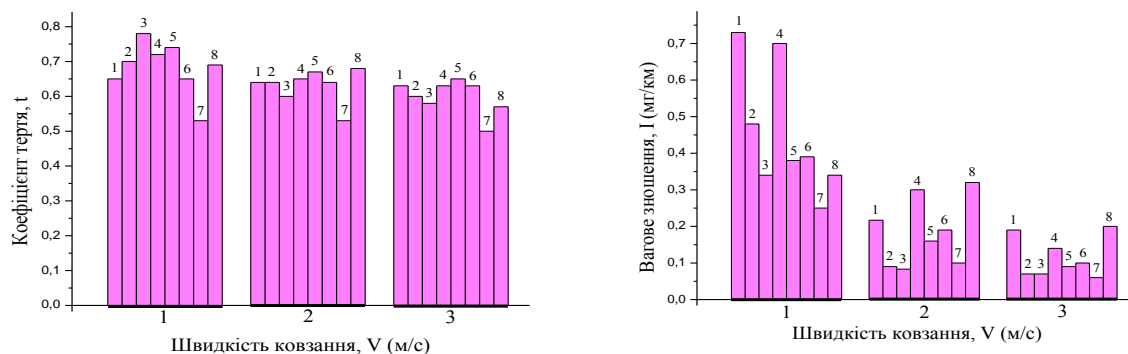
Хімічний склад і технологія отримання досліджуваних сплавів представлені в таблиці 3.

Таблиця 3.

Хімічний склад і технологія отримання сплавів

№ сплаву	TiC	VC	NbC	WC	NiCr	Технологія
	% (мас.)					
1	75	5	5	5	10	А
2	67	5	5	5	18	А
3	61	5	5	5	24	А
4	75	5	5	5	10	Б
5	67	5	5	5	18	Б
6	61	5	5	5	24	Б
7	62	5	5	10	18	Б
8	57	5	5	15	18	Б

На рис. 12. приведені результати дослідження триботехнічних властивостей сплавів: коефіцієнта тертя і вагового зношення при ковзанні по сталі ШХ15 залежно від швидкості ковзання, хімічного складу і технології виготовлення при постійному навантаженні 1,5 МПа.



а

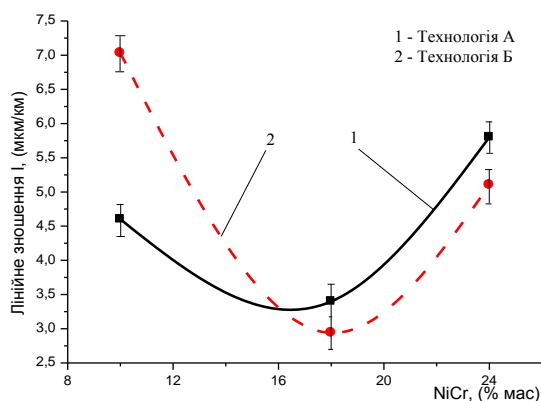
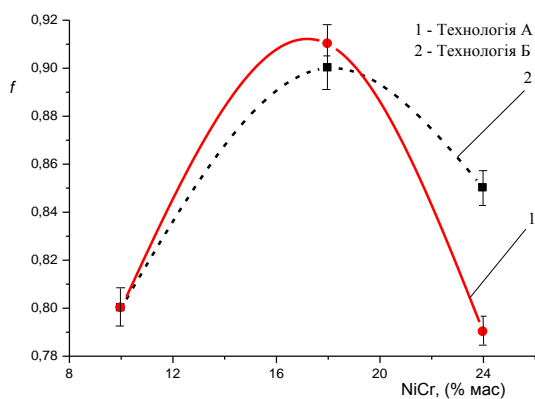
б

Рис. 12. Залежність коефіцієнта тертя (а) і вагового зношення (б) від швидкості ковзання (контртіло - сталь ШХ 15, $P = 1,5$ МПа) (1 - 8 - порядкові номери сплавів).

Результати проведених досліджень показали, що в сплавах, отриманих за технологією А, з підвищенням змісту цементуючої зв'язки від 10 до 24 % (мас.) коефіцієнт тертя і вагове зношення зразків зменшуються, за винятком коефіцієнта тертя при швидкості 1 м/с. З підвищенням вмісту карбиду вольфраму від 5 до 15% (мас.) коефіцієнт тертя змінюється в межах від 0,5 до 0,85. На всіх швидкостях ковзання мінімальний коефіцієнт тертя і вагове зношення зразків виявили у сплавів із вмістом 10% (мас.) WC.

Збільшення швидкості ковзання сприяє зменшенню коефіцієнта тертя і вагового зношення, а також зростанню температури в зоні тертя пари зразок - контртіло. Незважаючи на низькі температури в зоні тертя (не вище 174°C), активізуються дифузійні і окислювальні процеси, що сприяє зменшенню коефіцієнта тертя і зношенню твердих сплавів.

На рис. 13 і 14 приведено триботехнічні характеристики сплавів при ковзанні по сталі 40Х залежно від вмісту Ni-Cr металевої зв'язки і технології виготовлення сплавів.

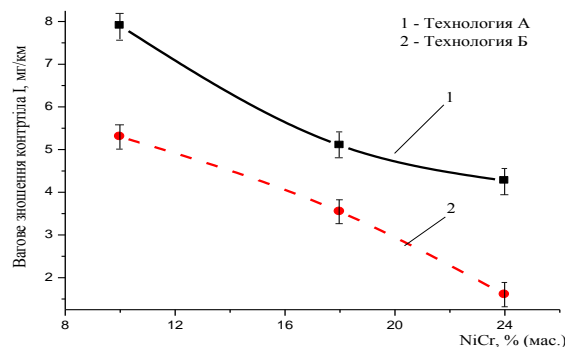
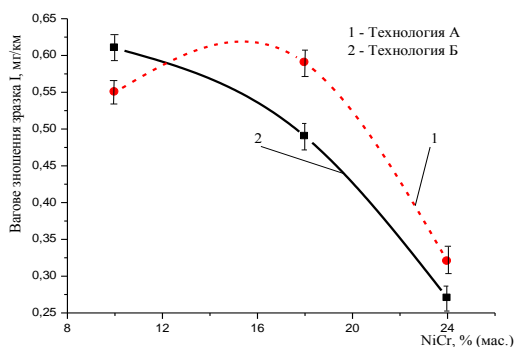


а

б

Рис. 13. Вплив вмісту NiCr зв'язки і технології виготовлення сплавів TiC–5VC–5NbC – 5WC – yNiCr, де y = 10, 18, 24 % (мас.) на коефіцієнт тертя (а) і лінійне зношення пари тертя (б) (V=1 м/с; P=1,5 МПа; контртіло - сталь 40X).

Як видно з рис. 13, залежності коефіцієнта тертя і лінійного зношення від кількості зв'язки при ковзанні по сталі 40X, носять екстремальний характер з явно вираженим максимумом або мінімумом властивостей при 18 % (мас.) NiCr зв'язки. Аналогічна тенденція спостерігається і для сплавів, отриманих на основі твердого розчину карбідів, при ковзанні по сталі ШХ15, але при нижчих значеннях коефіцієнта тертя. Таким чином, адитивності зміни зносостійкості в залежності від хімічного складу досліджуваних сплавів не спостерігали.



а

б

Рис. 14. Залежність вагового зношення зразків (а) і контртіла (сталь 40X) (б) від кількості NiCr зв'язки і технології виготовлення сплавів (V=1 м/с; P=1,5 МПа).

Як показали металографічні дослідження поверхні тертя, зношення сплавів відбувається, в першу чергу, за рахунок руйнування міжзернових границь, розтріскування і викришування великих карбідних зерен. У досліджених сплавах карбіди займають більше 80% об'єму і руйнуються, в основному, по крихкому або втомному механізму.

В процесі тертя чинниками зношення є адсорбція, окислюваність і взаємна дифузія в парі тертя. Характерною особливістю поверхні зразків після тертя по обох сталях є наявність вогнищ налипання, які є продуктами масопереносу стираного матеріалу.

Зразки, отримані за технологією Б, в усіх випадках характеризувалися нижчими значеннями коефіцієнта тертя і зношення. Ця обставина дозволяє рекомендувати такий технологічний режим для виготовлення виробів, працюючих в умовах підвищеного зношування.

На рис. 5.15, 5.16 представлені результати впливу вмісту карбіду вольфраму на триботехнічні властивості сплавів на основі твердого розчину карбідів при ковзанні по сталі 40Х.

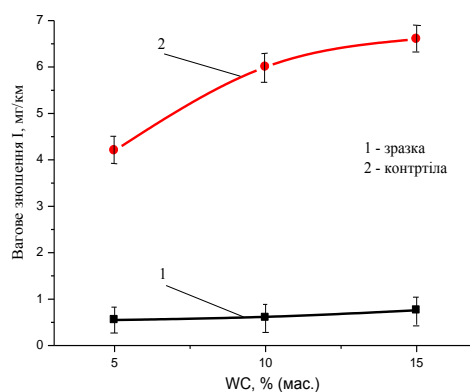
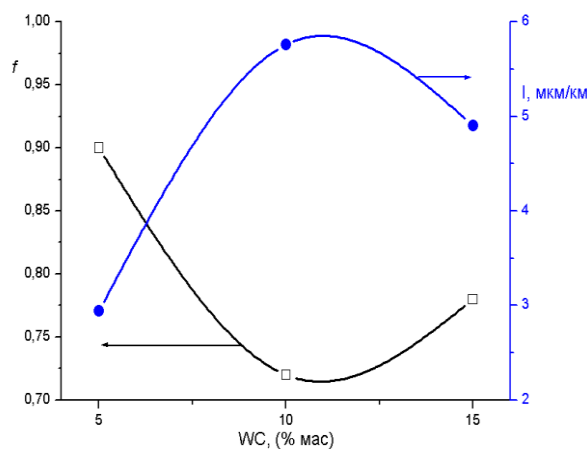


Рис. 15. Залежність коефіцієнта тертя (f) і лінійного зношення пари тертя (1) від вмісту карбіду вольфраму (технологія виготовлення - Б, V=1 м/с; P=1,5 МПа; контртіло - сталь 40X).
 Рис. 16. Вагове зношення зразків (1) і контролі (2) залежно від вмісту карбіду вольфраму (технологія виготовлення - Б, V=1 м/с; P=1,5 МПа; контртіло - сталь 40X).

Встановлено, що, як і при ковзанні по сталі ШХ15, мінімальним коефіцієнтом тертя характеризуються сплави, що містять 10 % (мас.) легуючої добавки карбіду вольфраму. При зростанні вмісту WC зносостійкість зменшується за рахунок зменшення твердості сплавів в цілому. В процесі абразивного зношування у сплавах з постійною кількістю зв'язки зношення відбувається переважно по великих карбідних зернах з видаленням їх осколків або за рахунок виривання дрібних зерен.

5. Дослідження різальних властивостей сплавів

Важливою умовою інтенсифікації процесів металообробки є підвищення ресурсу роботи інструментів та продуктивності обробки, що забезпечується розробкою матеріалів, які поєднують високі твердість і зносостійкість та міцність і тріщиностійкість [6, 10, 13]. Цим вимогам задовольняють тверді сплави на основі карбіду титану, легованого карбідами ванадію, ніобію та вольфраму з нікель-хромовою зв'язкою. Відповідно до результатів дослідження фізико-механічних властивостей сплавів встановлено, що високі твердість і зносостійкість має сплав TiC-5VC-5NbC-5WC-18NiCr, отриманий з операцією утворення твердого розчину карбідів і підданий ТКО.

Ріжучі властивості розроблених сплавів досліджували при поздовжньому і торцевому точінні низько-, середньовуглецевих та легованих сталей (режими різання – $v = 90...180$ м/хв, $s = 0,2...0,3$ мм/об, $t = 0,5...1,5$ мм). Для порівняння проводили різання пластинами із стандартних сплавів Т15К6 і ТН 20. Визначали період стійкості пластин при критерії зношування по задній поверхні 0,7 мм. При поздовжньому точінні встановлювали стійкість сплавів, а при торцевому – критичну (максимальну) швидкість різання.

Результати стійкісних випробувань непереточуваних чотиригранних пластин із сплаву TiC-5VC-5NbC-5WC-18NiCr при обробці конструкційних і легованих сталей приведено на рис. 17.

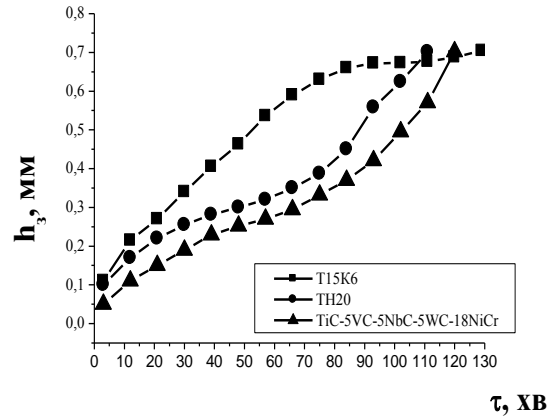
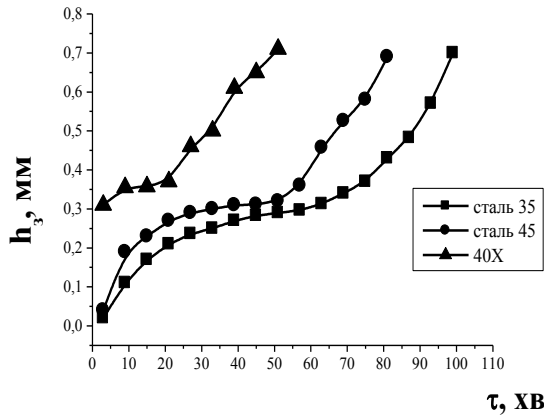


Рис. 17. Залежність зношування пластин із сплаву TiC-5VC-5NbC-5WC-18NiCr від тривалості роботи при обробці конструкційних сталей. Режими різання: $V=90\text{м/хв}$; $S=0,25\text{мм/об}$; $t=1,5\text{ мм}$.

Рис. 18. Зношування пластин із сплавів T15K6, TH20 та TiC-5VC-5NbC-5WC-18NiCr від тривалості роботи при обробці сталі 20. Режими різання: $V=120\text{м/хв}$; $S=0,25\text{мм/об}$; $t=1,5\text{ мм}$.

Тривалість роботи пластини при величині зношування по задній поверхні до 0,7 мм при обробці сталі 35 склала 98 хв, сталі 45 – 81 хв, 40X – 51 хв.

Для порівняння стійкості пластин із сплавів TiC-5VC-5NbC-5WC-18NiCr, T15K6 та TH20 проводили обробку сталі 20. Результати випробувань приведено на рис. 18. Тривалість роботи пластин склала: T15K6 – 129 хв, TH20 – 111 хв, TiC-5VC-5NbC-5WC-18NiCr – 117 хв.

У T15K6 зношування пластин протікало більш інтенсивно до величини 0,65 мм протягом 80 хв, а далі стабілізувалось, причому величина зношування 0,7 мм не вичерпала можливості подальшої роботи пластинами з цього сплаву.

У пластин із сплавів TH20, TiC-5VC-5NbC-5WC-18NiCr характер зношування аналогічний, але відмінний від зношування пластин із сплаву T15K6 - стабілізацію зношування таких сплавів спостерігали в інтервалі 35...70 хв, коли величина зношення змінювалась з 0,2 до 0,3 мм. При величині зношування 0,7 мм пластини із таких сплавів вичерпали свої можливості, оскільки при подальшому використанні спостерігали сколи вершин і руйнування кромки. Результати форсованих випробувань різального

інструменту з твердосплавними пластинами із досліджуваних сплавів та стандартного сплаву T15K6 приведено на рис. 19.

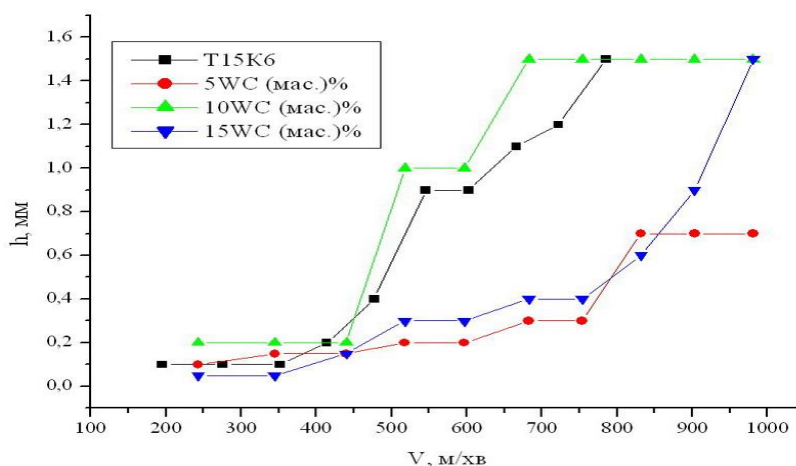
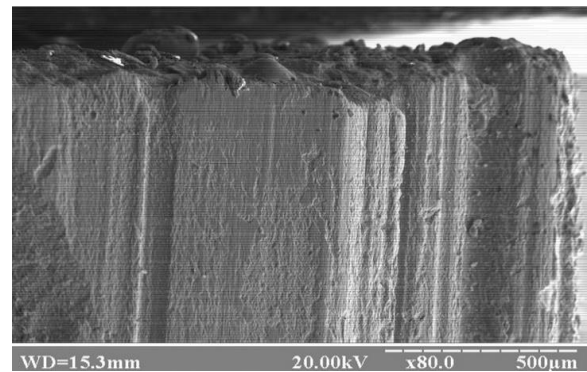
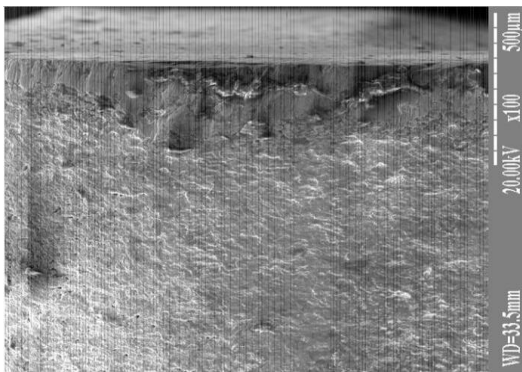


Рис. 19. Результати форсованих випробувань сплавів TiC-5VC-5NbC-xWC-18NiCr та T15K6 при торцевому точінні сталі 50 ($s=0,25$ мм/об, $t = 1,0$ мм).

Встановлено, що пластини з досліджуваних сплавів на полікарбідній основі можуть працювати при швидкостях різання майже в 2 рази вищих, ніж пластини із сплаву T15K6. Критична швидкість різання сплавом T15K6 становила 495 м/хв, що практично відповідає рекомендованій фірмою “Sandvik Coromant” швидкості обробки при чистовій обробці мало- і середньовуглецевих сталей – 435 м/хв. [16], а для сплавів на основі (Ti,V,Nb,W)C якість оброблюваного матеріалу дозволяє застосовувати в 2 рази вищу швидкість різання при такій же глибині різання і числі обертів (до 980 м/хв). Найвищу критичну швидкість різання при торцевому точінні витримують сплави з 5 % (мас) WC. При цьому відбувається стабілізація поверхні зношення на рівні 0,7 мм, тобто ресурс роботи інструмента не вичерпаний.

При торцевому точінні при високих швидкостях різання 400-900 м/хв характер зношення значно відрізняється. Вищу стійкість показали сплави на основі складного карбіду титану, вольфраму та ванадію із вмістом карбіду вольфраму 5 % (мас.).

На рис 20, показано зони зношення пластини із сплаву TiC-5VC-5NbC-15WC-18NiCr при повздовжньому (а) і торцевому точінні (б).



а

б

Рис. 20. Зношення сплаву TiC-5VC-5NbC-15WC-18NiCr при повздовжньому (а) і торцевому точінні (б).

Зношення досліджуваних пластин при повздовжньому точінні при швидкостях різання 120 м/хв відбувалося головним чином по задній поверхні ріжучого леза шляхом абразивного стирання.

Аналіз зони зношення та характеру розподілу елементів показує, що в ній спостерігаються дві різнотипні ділянки – трибоділянка з елементами адгезії ріжучого та оброблюваного матеріалів та ділянка чистого абразивного зношення різця. На трибоділянці в адгезійному шарі (трибомасі) зосереджені в значній кількості оксиди заліза та нікелю і в значно меншій кількості оксиди титану та вольфраму (табл. 4).

Таблиця 4.

Хімічний склад поверхневого шару ріжучого леза сплавів (Ti, V, Nb, W)C-Ni-Cr при торцевому точінні сталі 50, в залежності від вмісту карбиду вольфраму

WC,	O	W	Ti	Fe	Ni	Nb	Інші елементи
%(мас.)	ат.%						
5	48,27	7,42	16,06	17,7	4,46	2,83	3,27
10	43,93	10,97	18,93	19,45	0,84	3,58	2,3
15	47,96	10,11	32,29	5,37	0,35	1,98	1,95

На задній поверхні ріжучих пластинок виявлений шар складається головним чином із оксидів заліза, титану та вольфраму і володіє захисними

властивостями. Присутність тонкого шару на задній поверхні ріжучого леза змінює температурно-силові умови процесу руйнування інструментального матеріалу. На ділянці абразивного зношення переважають оксиди титану, вольфраму і, в меншій мірі, ніобію. Хром та ванадій мають фоновий характер розподілу (рис. 21).

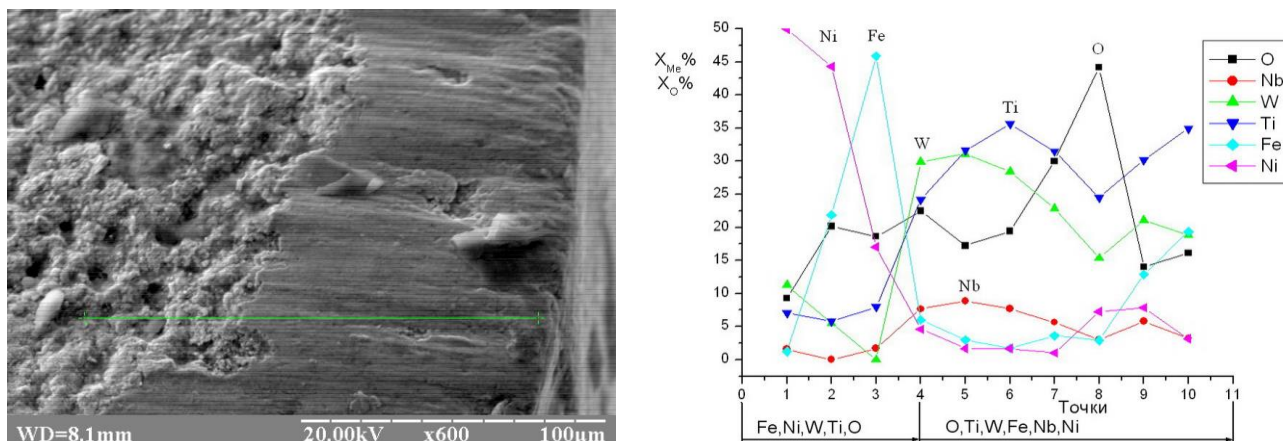


Рис. 21. Розподіл елементів по задній поверхні пластини після точіння пластинами із сплаву TiC-5VC-5NbC-15WC-18NiCr

Типовими ознаками руйнування поверхні інструменту на ділянці абразивного зношення є руйнування міжзеренних границь, розрихлення зв'язки, розтріскування крупних карбідних зерен та видалення їх осколків з утворенням проточин тертя; викришування дрібних карбідів (менше 1 мкм). В результаті цих явищ на поверхні інструменту утворюються дрібні кратери.

В досліджуваних сплавах карбіди займають більше 80% об'єму, розрахункова відстань між сусідніми карбідами не перевищує 0,2-0,4 мкм. Таким чином, величина абразивних частинок значно перевищує товщину прошарків зв'язки. Із цього випливає, що переважний вклад в картину руйнування вносять карбіди, які руйнуються крихко або за втомним механізмом руйнування. На другій ділянці площадки зношення внаслідок дії високих температур (500-900⁰C) відбувається руйнування інструментального матеріалу внаслідок окиснення та взаємодії з трибомасами деталі та інструменту. Проведеними дослідженнями визначено положення області

використання інструментальних сплавів на основі (Ti, V, Nb, W)C з Ni-Cr зв'язкою за стандартом ISO як P15...P25.

6. Дослідження стійкості вставок матриць, виготовлених із інструментальних сплавів на основі легованого карбїду титану

Сплав TiC-5VC-5NbC-15WC-18NiCr був використаний в якості матеріалу вставок матриць пресформ на 3 і 4 операціях витягування цоколя. В процесі роботи матриці рівномірно зношувались по внутрішньому периметру кільця. Висота деформуючого контакту поверхні витягнутого цоколя і вставки матриці складала 2...3 мм. Саме в цьому місці відбувалось інтенсивне деформування заготовки і зношування робочої поверхні інструменту. Встановлено, що механізмом зношення є абразивне стирання. При цьому шорсткість оброблюваної поверхні відповідала умовам креслення, інколи погіршення шорсткості оброблюваного профіля відбувалось внаслідок виривання окремих карбїдних зерен.

Вставки матриць із розроблених сплавів, порівняно із сплавом BK15, показали на 15...20 % вищу стійкість до першого перешліфовування (рис. 22.).

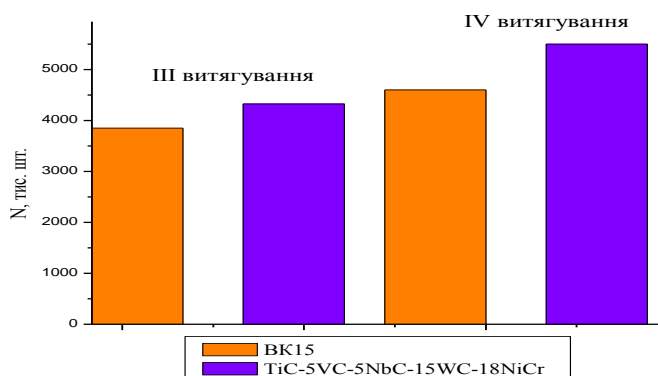


Рис. 22. Стійкість сплаву BK 15 і сплаву з 15% (мас.)WC, 18 % Ni-Cr на операціях 3 і 4 витягування цоколя.

Після притирання на робочій поверхні вставки матриці виникають дефекти, концентрація і величина яких підвищуються зі збільшенням тривалості роботи, що, в свою чергу, сприяє утворенню мікротріщин, тому своєчасне шліфування суттєво підвищує довговічність інструменту.

ВИСНОВКИ

1. Проведені дослідження фізико-механічних властивостей сплавів показали, що введення легуючої добавки карбіду вольфраму сприяє підвищенню міцності та тріщиностійкості. Максимальні значення твердості за Віккерсом та за Роквелом мають сплави з вмістом 5% (мас) WC та 18% (мас.)NiCr, а границю міцності на згин і тріщиностійкість – з вмістом 15% (мас) WC, отримані за варіантом технології Б+ТКО.

2. Показано, що міцнісні властивості сплавів, де тугоплавкою основою є тверді розчини, вищі, ніж у сплавів, отриманих змішуванням вихідних компонентів. Для зменшення розмірів пор з B04 до A04 й підвищення властивостей сплавів запропоновано їх термокомпресійну обробку.

3. Випробування різальних властивостей показали, що розроблені сплави мають стійкість на рівні стандартного сплаву T15K6. Встановлено, що критична швидкість різання при форсованих випробуваннях сплаву TiC–5VC–5NbC–5WC–18NiCr у два рази вища порівняно зі стандартним сплавом T15K6.

4. Застосування сплаву TiC–5VC–5NbC–15WC–18NiCr в якості вставок матриць на операціях витягування цоколя дозволяє підвищити їх стійкість у середньому на 15...20 %.

5. Досягнутий рівень фізико-механічних ($\sigma_{зг} = 950...1070$ МПа, HRA=90...92, HV₃₀=17,2...17,4 ГПа, K_{1c}=7,9...8,3 МПа·м^{1/2}, термостійкість до 800 °C) та експлуатаційних властивостей розроблених твердих сплавів дозволяють рекомендувати їх для заміни стандартних на операціях чистової та напівчистової обробки різанням деталей з мало- і середньо вуглецевих, низьколегованих сталей, а також в якості вставок матриць витяжних штампів. Визначено положення області використання інструментальних сплавів на основі (Ti, V, Nb, W)C з Ni-Cr зв'язкою у міжнародній системі ISO як P15...P25.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Егоров Ф. Ф. Кинетика уплотнения, структурообразование и прочность спеченных гетерофазных материалов (TiC, TiCN)-Cr, (TiC, TiCN)-(Ni-Cr) / Ф. Ф. Егоров, А. М. Шатохин, Ю. В. Шевченко // Порошковая металлургия. – 1993. – №11/12. – С. 38–43.
2. Киффер Р. Твердые сплавы / Р. Киффер, Ф. Бенезовский. – М. : Металлургия, 1971. – 392 с.
3. Круглый стол: «Инновационные разработки в твердосплавной подотрасли. Проблемы и решения» // Инструментальный світ. – № 2. – 2004. – С. 4–5.
4. Лазарюк В. Дослідження впливу карбіду ніобію на властивості твердого сплаву TiC-NiCr / В. Лазарюк // Вісник Тернопільського державного технічного унів-ту. – Том. 3. – Число 4. – 1998. – С. 132–136.
5. Любимов В. Д. Оптимизация эксплуатационных свойств безвольфрамовых твердых сплавов / В. Д. Любимов, Г. П. Швейкин // Порошковая металлургия. – 1991. – № 11. – С. 65–72.
6. Мариненко С. Вплив карбіду вольфраму та технологічних параметрів на фазовий склад твердих сплавів на полікарбідній основі / С. Мариненко, Л. Бодрова, Г. Крамар // Матеріали X наукової конференції Тернопільського державного технічного університету імені Івана Пулюя. – Тернопіль : ТДТУ, 2005. – С. 132.
7. Мариненко С. Формування мікроструктури твердих сплавів на основі TiC-VC-NbC-WC / С. Мариненко, Г. Крамар, Л. Бодрова // Матеріали дванадцятої наукової конференції Тернопільського державного технічного університету імені Івана Пулюя. – Тернопіль : ТДТУ, 2008. – С. 103.
8. Мариненко С. Ю. Триботехнические свойства твёрдых сплавов на поликарбидной основе / С. Ю. Мариненко, Г. М. Крамар, Л. Г. Бодрова // Сборник научных трудов XI Международной конференции [«Трибология и надежность»], (Санкт-Петербург, 27-29 октября 2011 г.). – СПб. :

- Петербургский государственный университет путей сообщения, 2011. – С. 150–156.
9. Межфазное взаимодействие нитрида, карбида и карбонитридов титана с никельхромовыми сплавами / А. Д. Уманский, О. В. Пшеничная, А. П. Уманский, В. П. Желуденко // *Материалы на основе нитридов*. – К. : ИПМ НАН Украины. – 1988. – С. 200–206.
10. Особенности селективного лазерного спекания порошков, подвергнутых уплотнению / Н. К. Толочко, К. И. Аршинов, С. Е. Мозжаров [и др.] // *Порошковая металлургия*. – 1998. – № 7–8. – С. 27–30.
11. Особливості структуроутворення у твердих сплавах на полікарбідній основі / Л. Г. Бодрова, Г. М. Крамар, В. В. Лазарюк, С. Ю. Мариненко // *Сверхтвердые материалы*. – 2009. – № 2 (178). – С. 26–33.
12. Панов В.С. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них / В. С. Панов, А. М. Чувилин. – М. : МИСиС. – 2001. – 428 с.
13. Третьяков В. И. Влияние тантала на свойства и структуру твердых сплавов на основе карбонитрида титана / В. И. Третьяков, В. И. Машевская // *Порошковая металлургия*. – 1999. – № 1–2. – С. 68–72.
14. Fukunara M. Mechanisms of grain growth in Ti(C, N)-Ni sintered alloys / M. Fukunara, H. Mitani // *Powder Met. Int.* – 1982. – N 4. – P. 196–200.
15. Turning tools. Metal working products // *Sandvik Coromat*. – C – 1000 : 5 – ENG. Issued Dec. 1995.
16. Wilson F. G. Preparation and properties of some (Ti, V) C carbides / F. G. Wilson, G. J. Rees // *Plansee berichte fur Pulver metallurgie*. – 1977. – Vol. 25. – N 4. – P. 272–284.