

Свердлова Наталия Рашитовна

ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
МЕТАЛЛОКЕРАМИКИ КАРБИД ТИТАНА – СТАЛЬ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ
ОБРАБОТКЕ

Специальность 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва, 2006

Работа выполнена в Московском государственном институте стали и сплавов (технологическом университете)

Научный руководитель:

профессор, доктор физико-математических наук Л.М. Капуткина

Официальные оппоненты:

профессор, доктор физико-математических наук И.П. Арсентьева

профессор, кандидат технических наук В.П. Канев

Ведущая организация:

ОАО «Всероссийский институт легких сплавов» (ВИЛС)

Защита диссертации состоится «05» октября 2006 г. в 15⁴⁰ на заседании Диссертационного Совета № Д 212.132.08 при Московском государственном институте стали и сплавов по адресу: 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4, ауд. Б-436

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного института стали и сплавов.

Автореферат разослан «___» _____ 2006 года.

Ученый секретарь

диссертационного

совета: проф. д. ф.-м. н.



Мухин С.И.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Современная экономика и наука ставят задачу создания и совершенствования различных материалов, в частности, композиционных, и более широкого использования их в разных областях техники.

В настоящее время традиционные материалы не могут удовлетворить сложным требованиям высоких температур, нагрузок, скоростей и агрессивных сред. Это заставляет разрабатывать новые материалы, в том числе, на основе тугоплавких соединений, среди которых важное место занимают карбиды переходных металлов, обладающие уникальными механическими и термическими свойствами (высокая твердость, тугоплавкость, износостойкость), что определяет их важную роль в различных отраслях современной техники.

Среди карбидов переходных металлов наиболее широкое практическое применение нашел карбид титана. Прежде всего, он используется как компонент безвольфрамовых твердых сплавов и применяется при нанесении карбонитридных покрытий. Карбид титана TiC по микротвердости превосходит другие карбиды переходных металлов. Он имеет высокую термодинамическую стабильность в металлических расплавах, высокую температуру плавления, низкую плотность, высокую коррозионную стойкость. Немаловажно, что исходное сырье для производства TiC – TiO₂, не является дефицитным. Принципиальным отличием является то, что он имеет широкую область гомогенности и способен образовывать широкие области твердых растворов с другими карбидами металлов IVa - VIa подгрупп.

Металлокерамика на базе композиции карбид титана - сталь является перспективным конструкционным материалом благодаря возможности получения высокоплотного с хорошим сцеплением металлической связки и карбида состояния, а также возможности широкого варьирования свойств композита путем изменения свойств его компонентов в результате не только использования различных исходных материалов, но и за счет термической обработки готового изделия.

Одним из способов получения такой металлокерамики является пропитка расплавом стали спрессованного и спеченного брикета карбида титана. Технология изготовления карбидосталей методом пропитки включает формообразование карбидного каркаса, его предварительное спекание и последующую пропитку стальным расплавом. Режимы пропитки пористых карбидных прессовок металлическими расплавами в каждом отдельном случае устанавливают опытным путем. Температура пропитки должна обеспечивать достаточно хорошую жидкотекучесть пропитывающего расплава, чтобы он мог заполнить все поры карбидной прессовки. В то же время значительный перегрев расплава выше температуры ликвидуса может привести к очень быстрому растворению в нем карбидных частиц, разрушению карбидного каркаса, искажению формы и незакономерному изменению размеров как карбидной прессовки, так и готового изделия.

Термическая обработка металлокерамики со стальной связкой, закалка и отпуск, могут заметно изменять свойства связки и, соответственно, всей металлокерамики, в частности существенно повысить твердость и прочность.

Изменение составов карбида и связки влияет на получаемые свойства металлокерамики за счет изменения смачиваемости карбида титана, области гомогенности состава, скорости диффузии, а также на выбор режимов термической обработки для достижения заданных свойств.

Целью настоящей работы было установление закономерностей влияния состава карбида TiC_x и пропитывающей стальной связки на изменение структуры и свойств композита при его получении и последующей термической обработке.

Для достижения этой цели было необходимо решить следующие задачи:

Исследовать структуру и свойства металлокерамики карбид титана – сталь в зависимости от составов карбида и стали.

Изучить взаимодействие компонентов и процессов диффузии при пропитке стальным расплавом и термической обработке в твердофазном состоянии.

Изучить изменения фазового и химического состава компонентов, карбида титана и металлической связки, при термообработке, провести оценку температурно-временных интервалов сохранения стабильного структурно-фазового состояния и свойств.

Разработать режимы для термообработки и получения композитов с заданным уровнем свойств.

Научная новизна работы заключается в следующем:

Экспериментально установлены закономерности влияния состава карбида на перераспределение легирующих элементов, железа и титана, между металлической связкой и карбидом титана при пропитке и термической обработке металлокерамики карбид титана – сталь. Показано, что сохраняется градиент свойств по высоте образцов.

Установлены особенности процессов аустенизации, растворения и выделения карбидов, мартенситного превращения при закалке и процессов отпуска в зависимости от состава металлической связки и состава исходного карбида.

Получены экспериментальные данные, подтверждающие, что композиты с исходно стехиометрическим карбидом титана сохраняют большую твердость и после пропитки, и после термообработки за счет меньшей скорости диффузии и растворения карбида титана.

Практическая ценность работы заключается в разработке режимов термической обработки для получения требуемого комплекса свойств композитов карбид титана – сталь. Показано, что обогащение титаном стальной связки при получении и термической обработке композита TiC –

высокоуглеродистая сталь повышает стабильность аустенита, позволяет применять меньшую скорость охлаждения при закалке и избегать появления закалочных трещин, а также повышать устойчивость против отпуска и в ряде случаев заменить использование высоколегированных сталей в качестве связующего компонента упрочняемых закалкой композитов.

Экспериментально подтверждено наличие градиента структуры и свойств металлокерамики, полученной методом пропитки даже для исходно «макрогетомогенных» спеченных заготовок карбида титана, а также возможность получения регулируемого «градиентного» композиционного материала путем использования заготовок из карбида титана с послойно изменяющимся составом.

Проведенные испытания термоупрочненных карбидосталей, полученных на базе стехиометрического карбида титана пропиткой сталями У8, У10, У12, в условиях промышленного производства в качестве резбонарезных круглых плашек для метрической резьбы позволяют считать технически перспективным их применение для данного вида продукции.

На защиту выносятся :

Экспериментальные данные о фазовом и структурном состоянии карбидосталей на основе сталей У8, У10, У12 и Р6М5 и карбида титана переменного состава, реализующиеся при пропитке и термообработке.

Особенности фазовых превращений при термической обработке и изменения свойств в зависимости от состава связки и карбида, обусловленные взаимодействием компонентов композита.

Экспериментально установленные закономерности перераспределения элементов между компонентами металлокерамики карбид титана – инструментальная углеродистая сталь.

Обоснование причин и параметров регулирования структуры и свойств «градиентной» металлокерамики, получаемой методом пропитки.

Апробация работы и публикации.

Результаты работы были обсуждены на 3-ей Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» ПРОСТ-2006 (Москва, 2006 г.), 12-ой международной конференции “ИМЕС-2006” (Беершева, Израиль, 2006 г.).

По теме диссертации опубликовано 4 работы, перечень которых приведен в конце реферата.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 126 стр. машинописного текста, состоит из введения, 5 глав и выводов. Включает 33 рисунка, 20 таблиц, 4 приложения, библиографический список из 107 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.

Представлен обзор литературных данных о способах получения металлокерамики, её термообработке, свойствах, применении в промышленности.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования выполнены на трех типах композитов*:

1. «Макрогетерогенная» металлокерамика, полученная из порошков карбида титана постоянного состава: а) стехиометрического ($\text{TiC}_{0,98}$), б) с дефицитом по углероду ($\text{TiC}_{0,7}$, $\text{TiC}_{0,8}$), и пропитанная углеродистыми сталями У8, У10, У12 при 1450 °С.

2. «Макрогетерогенная» металлокерамика с таким же содержанием углерода в карбиде титана: а) $\text{TiC}_{0,98}$ или б) $\text{TiC}_{0,7}$, но пропитанная расплавом быстрорежущей стали Р6М5 при 1500 °С.

3. «Градиентная» металлокерамика ($\text{TiC}_{0,98} \rightarrow \text{TiC}_{0,90}$) – сталь У8), полученная из порошков $\text{TiC}_{0,98-0,90}$ с послойной засыпкой, с постепенным увеличением концентрации углерода в карбиде дисперсностью 350-500 нм, путем прессования при 20 °С в брикеты толщиной ~6 мм и спекания при 1500 °С. Затем при 1450 °С в вакууме 10^{-4} мм рт. ст. (0,013 Па) в течение 10 минут была проведена их пропитка расплавленной нелегированной сталью с 0,80 % С. Расплав поступал сверху со стороны $\text{TiC}_{0,98}$.

Для получения образцов использовался порошок карбида титана исходно стехиометрического состава (средний размер частиц 7 мкм), смешанный с гидридом титана TiH_2 (99 % металла, размер частиц 1-3 мкм). Дегидратация происходила при температуре 500 °С в течение 3 часов, синтез – при 1200 °С в течение 4 часов в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. (0,0013 Па). Пористость брикетов составляла ~30 %.

Исследования проведены в исходном состоянии после пропитки и после термической обработки: закалок от температур 780 °С, 900 °С, 950 °С, 1000 °С, 1100 °С с различной выдержкой (20, 30, 60 и 90 минут) с нагревом в вакууме $\sim 10^{-2}$ мм рт. ст. и резким охлаждением в воде для возможности изучения высокотемпературного состояния при температурах аустенитизации. Отпуск проводили в течение 30 и 60 минут при температурах: 100 °С, 150 °С, 200 °С, 300 °С, 400 °С, 500 °С, 600 °С, 650 °С (табл. 1).

* Образцы получены в техническом университете Бен-Гуриона, Израиль

Таблица 1

Режимы термообработки

Состав металлокерамики	Термическая обработка	
	Закалка	Отпуск
TiC _{0,98} - У8, TiC _{0,7} - У8	900 °С, 20 мин, вода	
	900 °С, 20 мин, вода + 900 °С, 60 мин, вода	100 °С, 150 °С, 200 °С, 300 °С, 400 °С, 500 °С, 600 °С, 650 °С в течение 30 мин
	1000 °С, 20 мин, вода	
	1000 °С, 20 мин, вода + 1000 °С, 60 мин, вода	
TiC _{0,98} - У8, TiC _{0,8} - У8, TiC _{0,98} - У10, TiC _{0,8} - У10, TiC _{0,98} - У12, TiC _{0,8} - У12	780 °С, 30 мин, вода (режим 1) 780 °С, 30 мин, вода + 900 °С, 30 мин, вода (режим 2) 780 °С, 30 мин, вода + 900 °С, 30 мин, вода + 900 °С, 60 мин, вода (режим 3) 780 °С, 30 мин, вода + 900 °С, 30 мин, вода + 900 °С, 60 мин, вода + 900 °С, 90 мин, вода (режим 4) 780 °С, 30 мин, вода + 900 °С, 30 мин, вода + 900 °С, 60 мин, вода + 900 °С, 90 мин, вода + 950 °С, 60 мин, вода (режим 5) 780 °С, 30 мин, вода + 900 °С, 30 мин, вода + 900 °С, 60 мин, вода + 900 °С, 90 мин, вода + 950 °С, 60 мин, вода + 1100 °С, 60 мин, вода (режим 6)	
	1000 °С, 60 мин, вода	100 °С, 150 °С, 200 °С, 300 °С, 400 °С, 500 °С, 600 °С, 650 °С в течение 60 мин
TiC _{0,98-0,90} - У8	1000 °С, 20 мин, вода	
	1000 °С, 60 мин, вода	
	900 °С, 60 мин, вода	100 °С, 150 °С, 200 °С, 300 °С, 400 °С, 500 °С, 600 °С, 650 °С в течение 30 мин
TiC _{0,98} - P6M5	900 °С, 20 мин, вода	
	900 °С, 20 мин, вода + 900 °С, 60 мин, вода	100 °С, 150 °С, 200 °С, 300 °С, 400 °С, 500 °С, 600 °С, 650 °С в течение 30 мин
	1000 °С, 20 мин, вода	
	1000 °С, 20 мин, вода + 1000 °С, 60 мин, вода	100 °С, 150 °С, 200 °С, 300 °С, 400 °С, 500 °С, 600 °С, 650 °С в течение 30 мин
TiC _{0,7} - P6M5	900 °С, 20 мин, вода	
	900 °С, 20 мин, вода + 900 °С, 60 мин, вода	100 °С, 150 °С, 200 °С, 300 °С, 400 °С, 500 °С, 600 °С, 650 °С в течение 30 мин
	1000 °С, 20 мин, вода	
	1000 °С, 20 мин, вода + 1000 °С, 60 мин, вода	

На всех образцах измеряли твердость, проводили металлографический анализ структуры, рентгенографически исследовали фазовый состав и строение кристаллических решеток фаз, а также с помощью микрорентгеноспектрального анализа оценивали элементный состав компонентов композита.

Измерение объемной доли, размера карбидных частиц и связки проводили на световых микроскопах “Neophot-2” и OLYMPUS GX51. Фотографирование образцов проводилось камерой Hitachi KPM-1U CCD.

Рентгенографически проводили фазовый анализ, определяли периоды решеток фаз, для закаленных композиций при наличии расщепления линий $\{hhl\}$ мартенсита оценивали соответствующие ему степень тетрагональности и содержание углерода. Съемку вели на установке ДРОН-3 в $\text{Co K}\alpha$ – излучении.

Изучение химического состава металлокерамики проводили на растровом микроскопе K-2000 с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа “Noran”. Определяли концентрацию металлических элементов (Ti, Fe, W, V, Mo, Cr) в центре частиц карбида или прослойки из стали, а также пошагово с $\Delta x \approx 1$ мкм вдоль линии между центрами карбидных частиц. Диаметр зонда – 0,5 мкм, длительность анализа в одной точке 60 секунд.

Микротвердость измеряли на автоматическом микротвердомере LECO LM-700 AT с нагрузкой 200 г. Твердость по Виккерсу определяли на твердомере ТПП-2 с нагрузкой 5 кг.

Каждый образец «макрогетерогенной» металлокерамики $\text{TiC}_{0,98}$ – У8, $\text{TiC}_{0,8}$ – У8, $\text{TiC}_{0,98}$ – У10, $\text{TiC}_{0,8}$ – У10, $\text{TiC}_{0,98}$ – У12, $\text{TiC}_{0,8}$ – У12 был обозначен следующим образом: сторона, соприкасающаяся с расплавляемой стальной пластиной в процессе пропитки и отличающаяся большей твердостью и количеством карбидной фазы, была помечена как «верх», а противоположная сторона как «низ».

3. ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МЕТАЛЛОКЕРАМИКИ КАРБИД ТИТАНА – СТАЛЬ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА В КАРБИДЕ ПРИ ПРОПИТКЕ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕРМООБРАБОТКЕ

При пропитке во всех случаях происходит хорошее сплавление частиц карбида титана и стали, пористости и микротрещин на границах раздела связки и карбида не обнаружено (рис. 1).

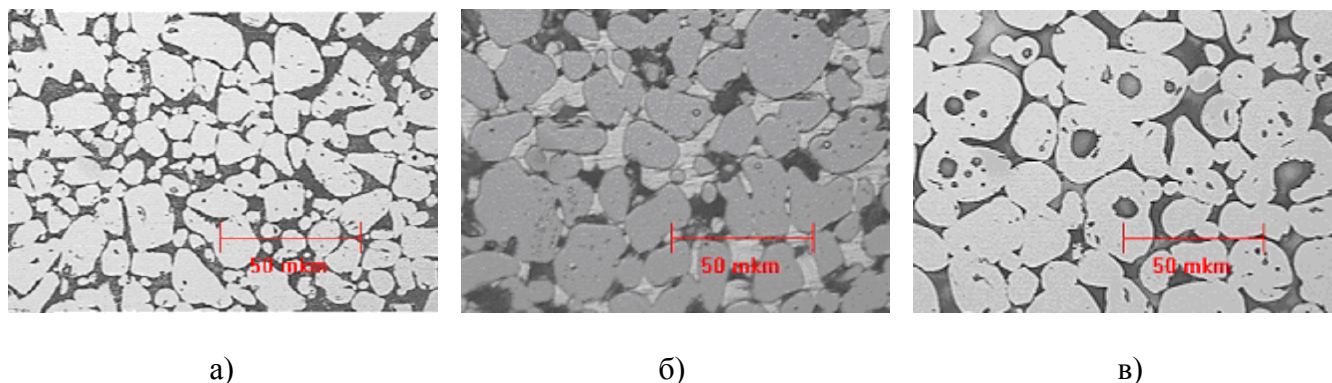


Рис. 1. Структура металлокерамики после пропитки, $\times 300$: а) $\text{TiC}_{0,98}$ - У8; б) $\text{TiC}_{0,7}$ -У8; в) $\text{TiC}_{0,98}$ -Р6М5.

После пропитки средний размер частиц карбида титана в $\text{TiC}_{0,98}$ -У8 и $\text{TiC}_{0,7}$ -У8 составляет $9,8 \pm 0,8$ и $13,7 \pm 1,0$ мкм, соответственно. В образцах с исходно стехиометрическим карбидом титана стальная связка имеет перлитную структуру, а в образцах с исходно нестехиометрическим карбидом титана – в основном ферритную.

Рентгенографически во всех образцах обнаружены фазы Fe_2Ti и типа Fe_3C . То есть, при пропитке даже в композите $\text{TiC}_{0,7}$ -У8 углерод из связки не полностью переходит в карбид титана. Фаза Fe_2Ti ухудшает свойства металлокерамики, но она присутствует в очень малом количестве, как и карбид цементитного типа.

Период решетки карбида титана после пропитки больше (на $\sim 0,001$ Å) у исходно стехиометрического карбида титана из-за большего содержания углерода в нем. В обоих случаях состав карбида титана, судя по рентгенограммам, неоднороден.

Период решетки феррита в композите $\text{TiC}_{0,7}$ -У8 значительно (на $\sim 0,0010 \div 0,0015$ Å) больше периода решетки феррита $\text{TiC}_{0,98}$ -У8, так как в металлической связке металлокерамики с исходно нестехиометрическим составом карбида титана растворилось большее количество титана, что подтверждает и микрорентгеноспектральный анализ.

Изучение химического состава компонентов с помощью микрорентгеноспектрального анализа подтвердило, что при получении «макрогомогенной» металлокерамики, пропитанной

углеродистой сталью, происходит растворение титана в стальной связке. Это растворение идет тем интенсивнее, чем больше дефицит углерода в карбиде титана. Железо частично легирует карбид титана в обоих случаях (табл. 2).

Таблица 2

Распределение металлических элементов в металлокерамике (после пропитки)

Состав металло- керамики	Содержание элемента, % по массе												
	металлическая связка						карбид						
	Ti	W	Mo	V	Cr	Fe	Ti	W	Mo	V	Cr	Fe	
TiC _{0,98} - У8	3,5	—	—	—	—	96,5	97,8	—	—	—	—	2,2	
TiC _{0,7} - У8	26,6	—	—	—	—	73,4	97,5	—	—	—	—	2,5	
TiC _{0,98} - P6M5	1,1	2,7	1,3	1,5	1,7	90,5	64	21,6	6,6	1,7	0,24	5,4	*
							92,5	2,1	1,7	—	—	3,6	
TiC _{0,7} - P6M5**	1,9	3,1	2,6	1,3	2,0	88,8	54,7	30,1	6,7	2,4	0,4	4,5	*
							94,8	1,6	0,2	—	—	3,3	
Сталь P6M5	—	5,5-6,5	5,0-5,5	2,3-2,7	3,8-4,4	79,9-82,53	Содержание С 0,82 – 0,90						

* карбидная частица сложной структуры: верхняя строка – светлая область по периферии частицы, нижняя строка – темная область (в центре частицы)

** после закалки 1000 °С, 20 минут, вода

Твердость композита TiC_{0,98}-У8 после спекания и пропитки составляет 890±40 HV, а в случае металлокерамики TiC_{0,7}-У8 – 650±25 HV.

После пропитки быстрорежущей сталью частицы карбида титана часто имеют сложную структуру: они состоят из светлой и темной зон (рис. 1в), состав которых, как показал микрорентгеноспектральный анализ, существенно отличается.

Пропитка карбида титана сталью P6M5 привела к тому, что частицы TiC обогащаются карбидообразующими элементами и становятся местами зарождения первичных карбидов легирующих элементов, что отчетливо видно по структуре (см. рис. 1в): состав более темной зоны соответствует TiC с небольшим количеством W, Mo и Fe, продиффундировавших внутрь, а более светлая зона значительно обогащена W, Mo и V. В металлокерамике с углерод дефицитным TiC в периферийных светлых зонах карбидных частиц содержится меньше титана, но больше вольфрама. В связи с уходом существенной части карбидообразующих элементов из стальной связки на периферию карбидных частиц, содержание легирующих в связке существенно уменьшается по сравнению с исходным (см. табл. 2). Металлическая связка обедняется в большей мере W, Mo. Нестехеометричность карбида титана ускоряет этот процесс. Общее содержание хрома уменьшается, возможно, за счет его выгорания в вакууме. Рентгенографически также выявляется неоднородность состава карбидных частиц.

В композитах TiC_{0,98}-P6M5 и TiC_{0,7}-P6M5 после пропитки наряду с α-фазой железа и карбидом титана обнаружены фазы типа Fe₃W₃C, Fe₃C. Поскольку на рентгенограммах линии этих

фаз и карбида титана расположены весьма близко, оценить количество фаз очень сложно. Кроме того, присутствуют также следы фазы Fe_2Ti .

Твердость композита карбид титана – быстрорежущая сталь с исходно стехиометрическим и нестехиометрическим составом TiC после пропитки составляет 1080 – 1090 HV.

Во всех исследованных композитах карбид титана – сталь при закалке продолжается перераспределение элементов, значительно меняются свойства и структура.

Средний размер карбидных частиц $\text{TiC}_{0,98}\text{-У8}$ и $\text{TiC}_{0,7}\text{-У8}$ увеличивается: чем выше температура и больше время выдержки, тем больше прирост (рис. 2). Изменение размеров частиц, по-видимому, связано с их частичным растворением и переходом титана в сталь, уменьшением доли более мелких частиц.

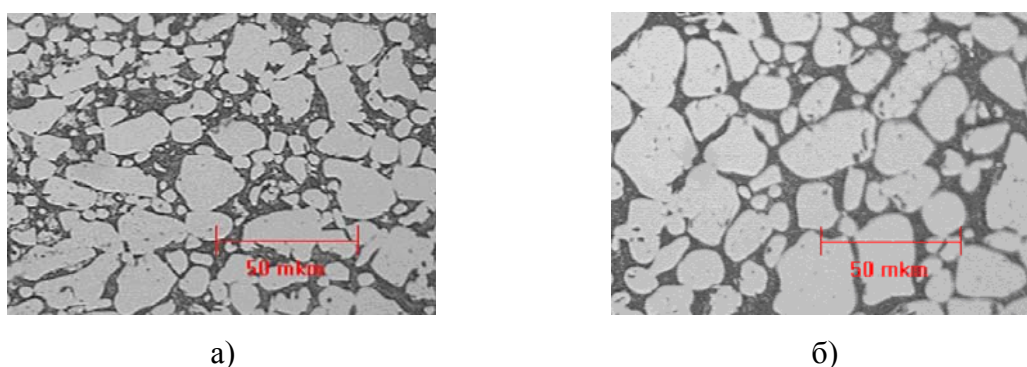


Рис. 2. Структура закаленной металллокерамики (закалка в воде $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 мин + $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 60 мин) $\text{TiC}_{0,98}\text{-У8}$ (а), $\text{TiC}_{0,7}\text{-У8}$ (б), $\times 300$.

В структуре металлической связки композитов $\text{TiC}_{0,98}\text{-У8}$ и $\text{TiC}_{0,7}\text{-У8}$ наряду с сохраняющимися фазами Fe_2Ti , Fe_3C , TiC после закалки с нагревом до температуры $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ появляется мартенсит, а в $\text{TiC}_{0,98}\text{-У8}$ – и остаточный аустенит.

Результаты измерения содержания углерода в мартенсите после закалки таких композитов показали, что в металллокерамике с исходно стехиометрическим составом карбида титана оно либо такое же, что и в исходной стали, либо немного увеличивается. В материале же с карбидом титана, имеющем исходно дефицит углерода, содержание углерода в мартенсите существенно меньше: менее 0,3 %. Гомогенизации аустенита при нагреве композитов карбид титана - сталь из-за растворения карбида и потока титана из карбида в сталь не происходит даже при высокой температуре нагрева, поэтому наблюдается неоднородность состава аустенита, а после закалки – мартенсита.

Изменение состава металлической связки и карбидов ведет к изменению процессов аустенитизации, растворения и выделения карбидов при нагреве и охлаждении, мартенситного

превращения при закалке. Легирование аустенита титаном для всех композитов и углеродом для композитов с $\text{TiC}_{0,98}$ ведет к его стабилизации и получению большего количества после закалки.

Важно отметить также, что в результате взаимодействия карбида титана и стальной связки при пропитке и термообработке создается микронеоднородное по составу состояние металлической связки и карбида, как по углероду, так и по титану, о чем свидетельствуют результаты рентгеноструктурного анализа и рентгеноспектрального анализа.

После закалок в воде композитов карбид титана – быстрорежущая сталь по режимам: $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 мин, $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 мин + $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 60 мин, $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 мин – размер частиц карбида титана почти не меняется (средний размер частиц $\sim 14\text{--}15\text{ мкм}$), так как температуры и времени выдержки явно недостаточно для этой металлокерамики. Закалка от $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 60 мин приводит к уменьшению размера карбидов до $\sim 12\text{--}13\text{ мкм}$. У образцов со стехиометрическим карбидом при закалке меняется форма частиц: карбиды срастаются (рис. 3).

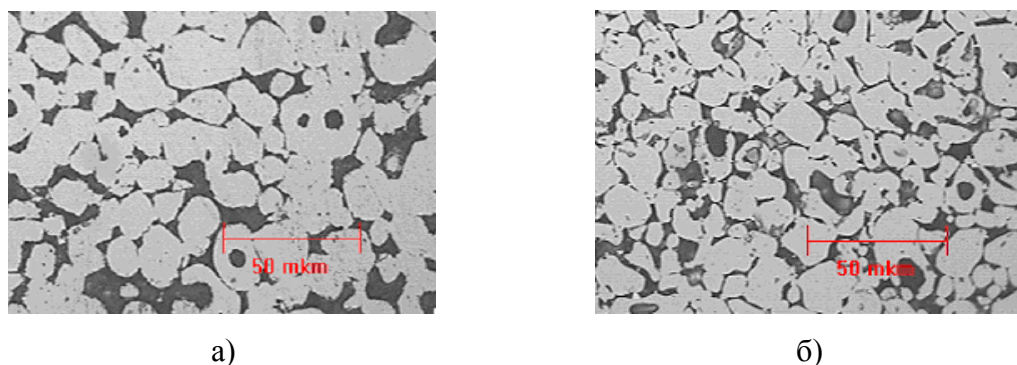


Рис. 3. Структура закаленной металлокерамики $\text{TiC}_{0,98}\text{-P6M5}$: а) закалка в воде $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 мин + $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 60 мин, б) закалка в воде $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 мин + $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 60 мин, $\times 300$.

Частицы карбида титана с кольцевой структурой не гомогенизируются и границы между кольцом и сердцевинкой не исчезают. Это свидетельствует об устойчивости твердого раствора вокруг сердцевинки из чистого карбида титана и является дополнительным доказательством возможности кристаллизации сложных карбидов $(\text{Ti}, \text{W}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Fe})_x\text{C}_y$ из фазы на подложке, представляющей собой устойчивые частицы карбида титана с содержанием углерода, близким к стехиометрическому.

После закалки такого рода металлокерамики также появляются мартенсит и аустенит, сохраняются карбиды типа $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$, Fe_3C , следы Fe_2Ti .

Период решетки исходно стехиометрического карбида титана в композитах со сталью Р6М5 при всех закалках больше периода решетки исходно нестехиометрического, при этом после закалок с выдержкой 20 минут период решетки карбида титана почти не меняется, то есть времени не хватает для процессов перераспределения элементов.

В композитах карбид титана - сталь Р6М5 процессы перераспределения элементов при пропитке и термообработке, включая возгонку хрома, усложняют прогноз максимально достижимого уровня твердости в композите $\text{TiC}_{0,98}$ - Р6М5, так как для растворения легированных карбидов, по-видимому, нужны более высокие температуры, хотя это может привести к большему перераспределению легирующих элементов в карбид титана.

Закалка всех исследованных композитов карбид титана – сталь приводит к повышению твердости за счет мартенситного превращения в стальной связке (рис. 4). Максимальная твердость после закалки достигается в композитах $\text{TiC}_{0,98}$ – Р6М5 (1650÷1690 HV), $\text{TiC}_{0,7}$ – Р6М5 (1510÷1525 HV), $\text{TiC}_{0,98}$ – У8 (1605÷1625 HV) и $\text{TiC}_{0,7}$ – У8 (1250÷1265 HV) при закалке от 900 и 1000 °С и времени выдержки 60 минут. Увеличение времени выдержки от 20 до 60 минут при температуре закалки больше влияет на композит с исходно стехиометрическим карбидом титана: прирост твердости у композита $\text{TiC}_{0,7}$ –У8 составил ~100 HV, у $\text{TiC}_{0,98}$ –У8 – ~200 HV, у $\text{TiC}_{0,7}$ – Р6М5 – ~350 HV, $\text{TiC}_{0,98}$ – Р6М5 – ~450 HV.

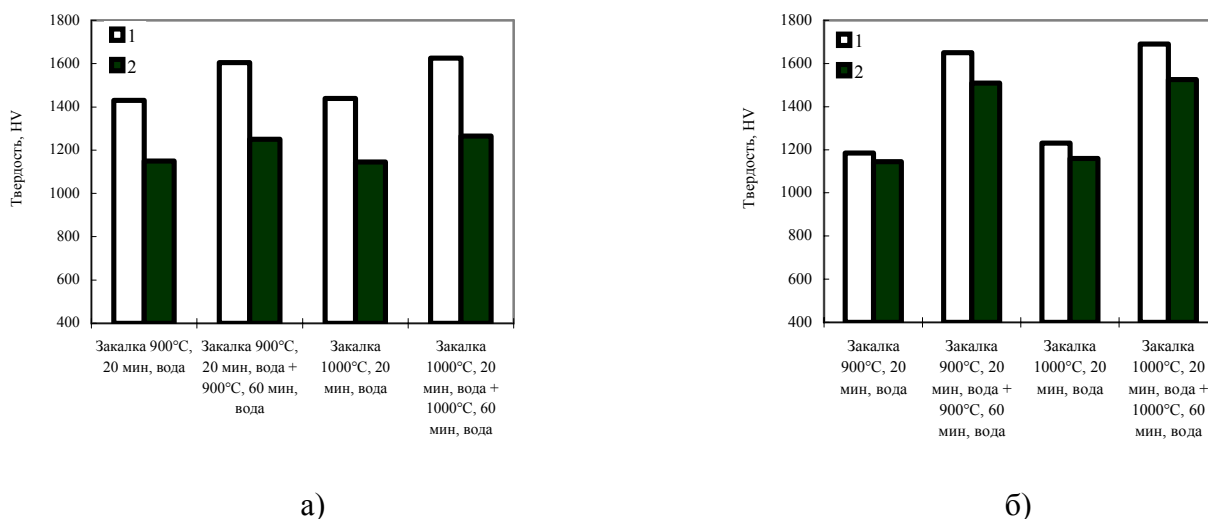


Рис. 4. Твердость металлокерамики после различной термообработки: а) $\text{TiC}_{0,98}$ - У8 (1), $\text{TiC}_{0,7}$ - У8 (2); б) $\text{TiC}_{0,98}$ - Р6М5 (1), $\text{TiC}_{0,7}$ - Р6М5 (2).

Исследование процессов отпуска закаленной металлокерамики показали следующее.

При отпуске после закалки происходит распад мартенсита, особенно заметный в случае композита $\text{TiC}_{0,98}$ – У8, где исходно мартенсит содержал больше углерода. При температуре отпуска выше 150 °С распад мартенсита наблюдается в обоих вариантах металлокерамики. Торможение процессов распада мартенсита по сравнению с обычно наблюдаемыми для нелегированных сталей У8 – У12 и сохранение большего количества углерода (до 0,5 %) в мартенсите композита $\text{TiC}_{0,98}$ – У8 после нагрева до 200 °С еще раз подтверждает легирование титаном металлической связки. После отпуска при 300 °С в структуре металлической связки

исчезает остаточный аустенит. Вплоть до температур полного распада мартенсита и превращения остаточного аустенита сохраняется неоднородность их состава.

Изменение состояния решеток карбида титана при отпуске связано как с релаксацией напряжений, так и с возможными процессами изменения состава, в основном за счет перераспределения углерода. Рентгеноструктурный анализ показывает, что вплоть до 300 °С сохраняется неоднородность карбида титана.

Отпуск всех композиций при 100 °С и 150 °С не приводит к изменению твердости (рис. 5). Начиная с температуры 200 °С, твердость композиций $\text{TiC}_{0,98}\text{-У8}$ и $\text{TiC}_{0,7}\text{-У8}$ снижается, а твердость $\text{TiC}_{0,98}\text{-Р6М5}$ и $\text{TiC}_{0,7}\text{-Р6М5}$ остается неизменной вплоть до 400 °С. Отпуск при 650 °С всех композиций не приводит к уменьшению твердости до значений, полученных после пропитки.

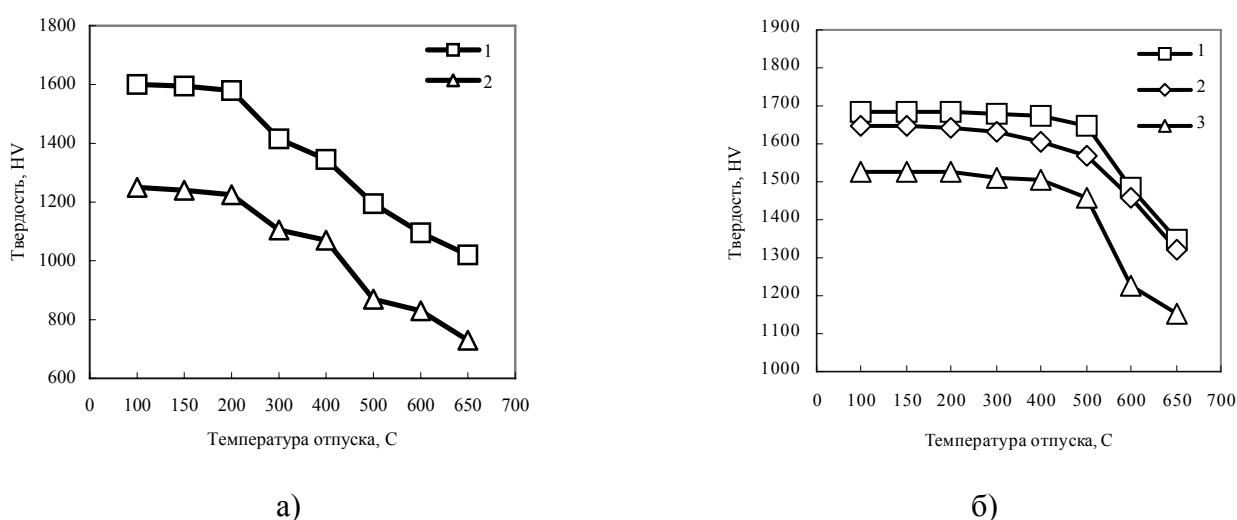


Рис. 5. Зависимость твердости от температуры отпуска закаленной металлокерамики:

- а) 1 – $\text{TiC}_{0,98}\text{-У8}$, закалка в воде 900 °С, 20 мин + 900 °С, 60 мин,
 2 – $\text{TiC}_{0,7}\text{-У8}$, закалка в воде 900 °С, 20 мин + 900 °С, 60 мин,
 б) 1 – $\text{TiC}_{0,98}\text{-Р6М5}$, закалка в воде 1000 °С, 20 мин + 1000 °С, 60 мин,
 2 – $\text{TiC}_{0,98}\text{-Р6М5}$, закалка в воде 900 °С, 20 мин + 900 °С, 60 мин,
 3 – $\text{TiC}_{0,7}\text{-Р6М5}$, закалка в воде 900 °С, 20 мин + 900 °С, 60 мин.

Однако, хотя устойчивость против отпуска закаленных композитов, пропитанных сталью У8, за счет легирования титаном металлической связки повышается, но уровень теплостойкости, характерный для быстрорежущих сталей не достигается. Существенных различий в твердости металлокерамик, пропитанных сталью Р6М5 и композита, в котором карбид титана $\text{TiC}_{0,98}$ пропитан сталью У8 после закалки и низкотемпературного отпуска не выявлено. Более высокотемпературный нагрев, требуемый для закалки быстрорежущей стали, приводит к излишне сильному изменению состава и структуры компонентов композита и появлению трещин.

4. «ГРАДИЕНТНАЯ» МЕТАЛЛОКЕРАМИКА $\text{TiC}_{0,98-0,90}$ -У8

В «градиентной» металлокерамике, полученной путем пропитки расплавом стали У8 спеченного брикета из карбида титана переменного состава ($\text{TiC}_{0,98-0,90}$), наблюдали те же процессы изменения состава, структуры и свойств, что и в «макрогомогенном» композиционном материале.

Кроме того, поскольку при пропитке сталью У8 стехиометрического карбида титана идет процесс растворения TiC в стальной связке, а при пропитке углерод дефицитного карбида титана – процессы встречного растворения титана в связке и перехода углерода из стали в карбид, то в «градиентной» металлокерамике появляется поток углерода, ориентированный из более богатых по составу слоёв в сторону обедненных. При этом полной гомогенизации даже по углероду металлической связки ни в ходе пропитки, ни в ходе нагрева под закалку с нагревом до 900 – 1000 °С и выдержкой 60 мин не происходит. Поэтому градиент свойств металлокерамики по высоте образцов имеет место как в исходном состоянии после пропитки, так и после закалки.

Период решетки карбида титана со стороны исходно стехиометрического состава после пропитки больше, чем период решетки $\text{TiC}_{0,90}$ на противоположной стороне.

На рентгенограммах во всех случаях кроме карбида титана и феррита присутствуют следы Fe_2Ti и Fe_3C .

Закалка с нагревом 900 °С, 60 мин и 1000 °С, 20 мин приводит к увеличению периода решетки карбида титана, особенно, со стороны $\text{TiC}_{0,90}$. После закалки в воде от 1000 °С, 60 мин период решетки в обоих случаях заметно уменьшается. Карбид титана становится менее стехиометрическим, причем изменение больше со стороны исходно стехиометрического состава, так что изменяется и градиент твердости по образцу, и общий уровень твердости.

После закалки «градиентной» металлокерамики в структуре стали появляется мартенсит и остаточный аустенит, сохраняются следы Fe_3C и Fe_2Ti .

В зависимости от условий нагрева под закалку уровень свойств «градиентной» металлокерамики существенно различается. Максимальный уровень твердости (1750 ÷ 1450 НВ для сторон $\text{TiC}_{0,98}$ и $\text{TiC}_{0,90}$ соответственно) наблюдается после закалки с нагревом до 900 °С и выдержкой 60 мин. С ростом температуры и времени выдержки твердость закаленного композита снижается (рис. 6).

При отпуске «градиентной» металлокерамики распад мартенсита в металлической связке с каждой стороны протекает аналогично его распаду в композите соответствующего состава.

Как и в случае «макрогомогенной» металлокерамики после отпуска при 200 °С, 30 мин твердость $\text{TiC}_{0,98-0,90}$ -У8 уменьшается, но даже после отпуска при 650 °С уровень твердости выше, чем после пропитки. Градиент твердости сохраняется при всех исследованных температурах отпуска (рис. 7).

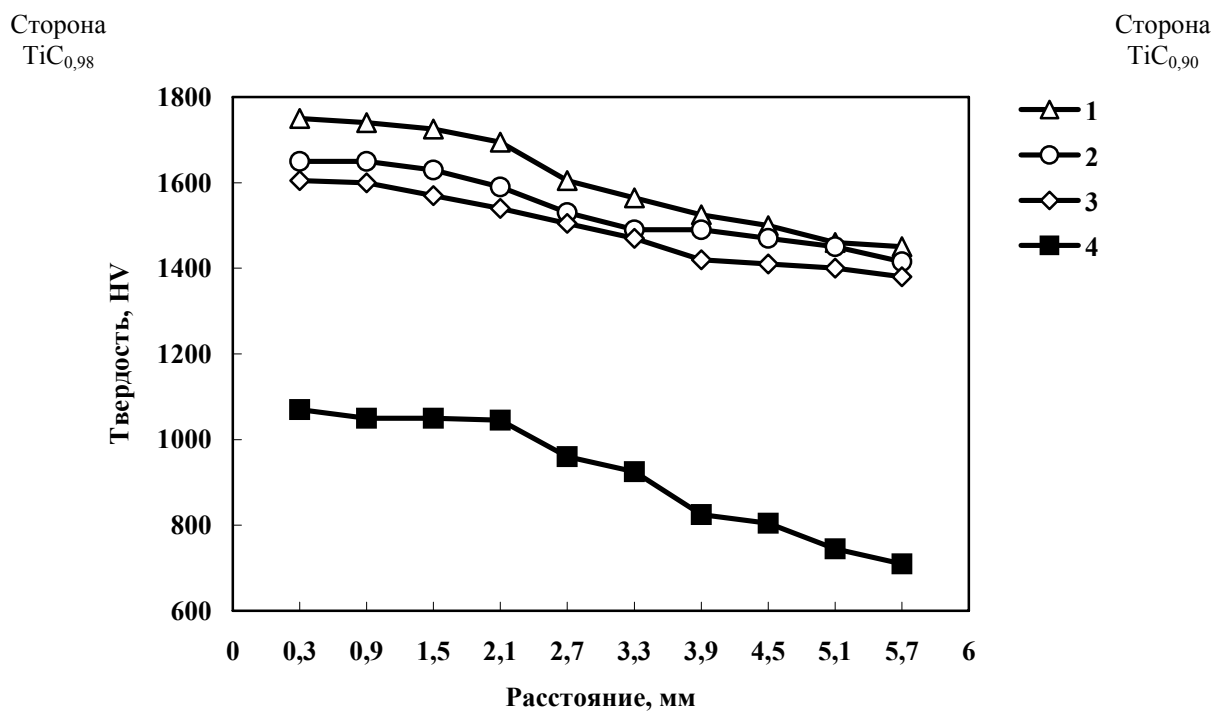


Рис. 6. Твердость композита $\text{TiC}_{0,98-0,90}$ – сталь с 0,80 % С после закалки в воде от 900°C , 60 мин (1), 1000°C , 20 мин (2), 1000°C , 60 мин (3) и в исходном после пропитки состоянии (4).

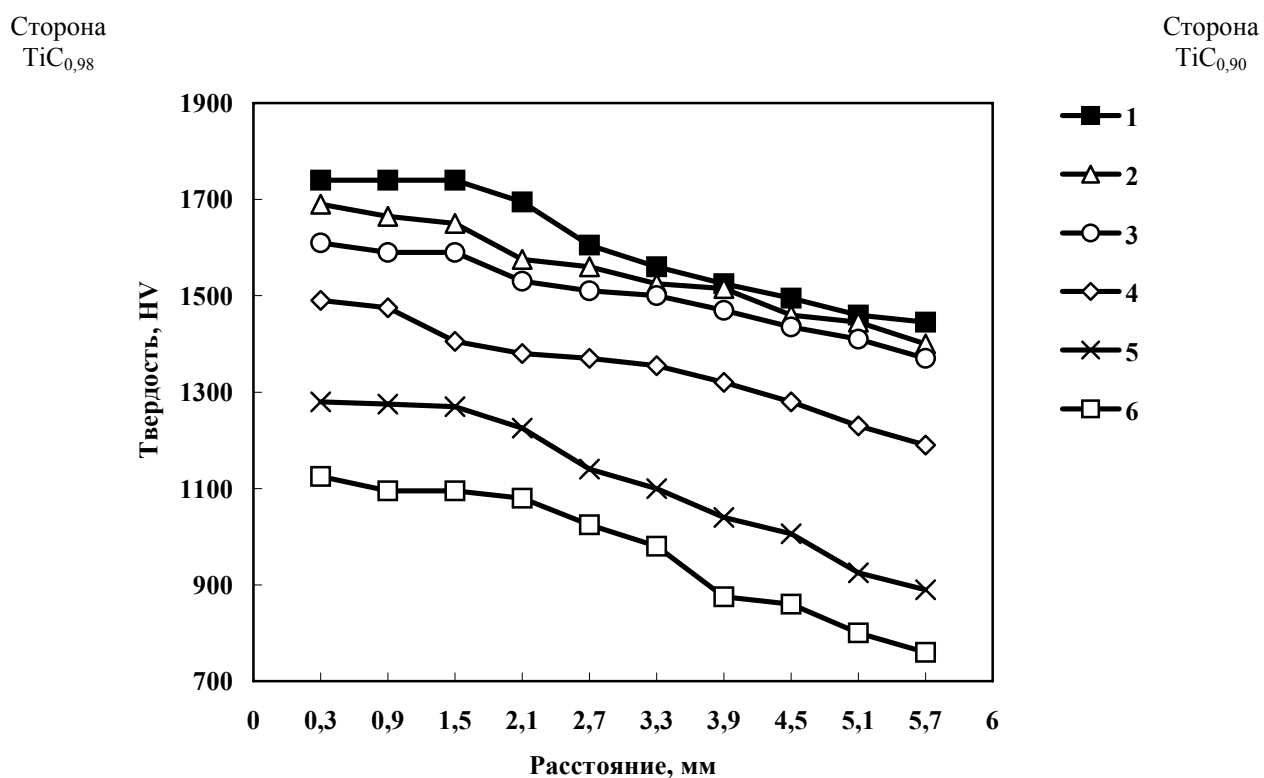


Рис. 7. Твердость «градиентного» композита $\text{TiC}_{0,98-0,90}$ – сталь с 0,80 % С после закалки в воде от 900°C , 60 мин и отпуска в течение 30 мин при: 100°C (1), 200°C (2), 300°C (3), 400°C (4), 500°C (5), 650°C (6).

5. ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА В ПРОПИТЫВАЮЩЕЙ СТАЛИ НА СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКЕРАМИКИ ПРИ ПРОПИТКЕ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Зная, что свойства и структура карбидосталей зависят от состава стальной связки, можно выбирать стали с разным содержанием углерода и изменять свойства.

Используемые в работе составы сталей с содержанием углерода 0,8, 1,0 и 1,2 % позволяли изучать процессы, характерные для уже применяемых карбидосталей, а также снижать температуру нагрева под закалку в случае сохранения в связке углерода $\geq 0,8\%$ C.

После пропитки карбидных прессовок частицы карбида титана со средним размером от 7,3 до 8,6 мкм для «верха» и 6,8-8,1 мкм для «низа» сфероидальной и полиэдрической формы достаточно равномерно распределены в стальной связке (рис. 8).

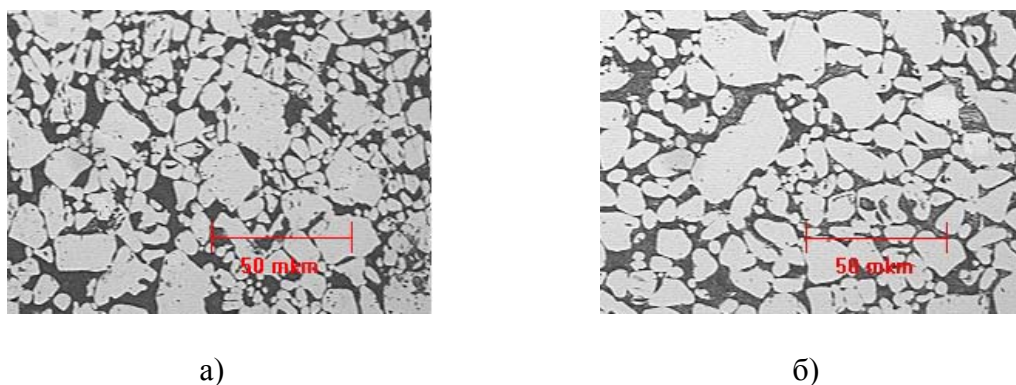


Рис. 8. Структура металлокерамики $\text{TiC}_{0,8}$ – У10 (а) и $\text{TiC}_{0,8}$ – У12 (б) после пропитки, $\times 300$.

Период решетки карбида титана всех композитов после пропитки больше у «низа» (на $\sim 0,0010 \div 0,0015$ Å), чем у «верха». Период решетки феррита, наоборот, значительно больше у «верха», причем в образцах с нестехиометрическим карбидом разница достигала $\sim 0,005$ Å.

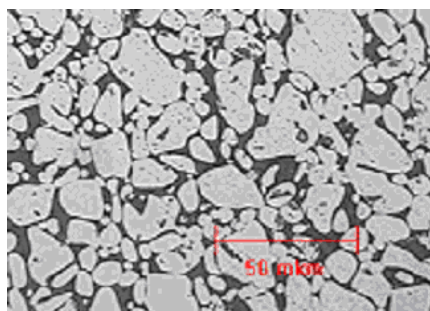
Стальная связка имеет невысокую твердость и представляет собой, как показали металлографический и рентгеноструктурный анализ, смесь феррита и цементита. Рентгенографически во всех образцах обнаружено небольшое количество фазы Fe_2Ti .

Твердость композита после пропитки, естественно, выше в случае композитов с исходно стехиометрическим составом карбида; она возрастает с содержанием углерода в пропитывающей стали и составляет $670 \div 810$ HV для образцов с $\text{TiC}_{0,8}$ и $860 \div 965$ HV – с $\text{TiC}_{0,98}$. Твердость «верха» всех композитов больше «низа», что соответствовало первоначальному разделению сторон на «верх» и «низ».

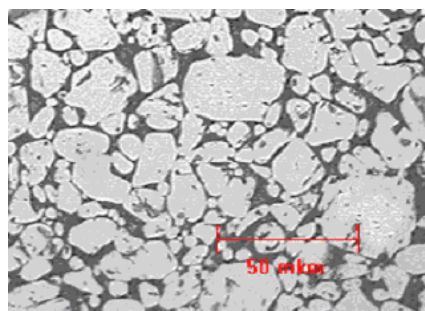
В среднем у образцов с исходно стехиометрическим карбидом титана различие между «верхом» и «низом» по размеру карбидных частиц и твердости меньше, чем у нестехиометрического.

Закономерности перераспределения углерода, титана и железа, описанные в главе 3, подтвердились и в этих экспериментах. Влияние концентрации углерода в стали сказывается на кинетике процессов и составе компонентов композита после пропитки, в частности, на составе металлической связки после пропитки. Сама технология процесса пропитки определяет появление градиента в структуре и свойствах композитов: из-за взаимодействия карбида титана и стали.

При закалке образцов в результате взаимодействия связки и карбида развиваются процессы, обуславливающие изменение их состава и в небольшой степени количественного соотношения за счет процессов растворения и выделения фаз, что фиксируется по изменениям размеров частиц карбида после закалки. Росту частиц карбида способствует увеличение времени нагрева под закалку и повышение температуры. Заметное увеличение размера карбидов наблюдается после закалок от 900 °С, 60 мин (режим 3) и 900 °С, 90 мин (режим 4). Средний размер карбидных частиц максимален после закалки от 1100 °С, 60 мин (режим 6) во всех композитах (8,6 ÷ 9,4 мкм для «верха» и 7,9 ÷ 8,7 мкм для «низа»). После всех закалок средний размер карбидов со стороны «верха» больше, чем со стороны «низа». Весьма характерным признаком участия TiC в термической обработке является уменьшение количества мелких частиц карбида титана, которые растворяются в стали при нагреве (рис. 9).



а)



б)

Рис. 9. Структура металлокерамики $\text{TiC}_{0,8} - \text{U10}$ (а) и $\text{TiC}_{0,8} - \text{U12}$ (б) после закалки в воде по режиму 6: 780 °С, 30 мин + 900 °С, 30 мин + 900 °С, 60 мин + 900 °С, 90 мин + 950 °С, 60 мин + 1100 °С, 60 мин, $\times 300$.

При нагреве под закалку происходит перераспределение углерода. После закалки в воде от 780 °С период решетки карбида титана в композите $\text{TiC}_{0,8} - \text{сталь}$ увеличивается, так как карбид титана становился более стехиометрическим, а в $\text{TiC}_{0,98} - \text{сталь}$ период решетки уменьшается:

железо частично легирует карбид титана. Период решетки феррита в композите $\text{TiC}_{0,8}$ – сталь уменьшается.

При увеличении температуры и времени закалки происходит постепенное уменьшение периода решетки карбида титана, которое наиболее заметно при закалке от 1100°C , 60 мин (рис. 10). Это наряду с результатами микрорентгеноспектрального анализа подтверждает диффузию железа из стали в карбид.

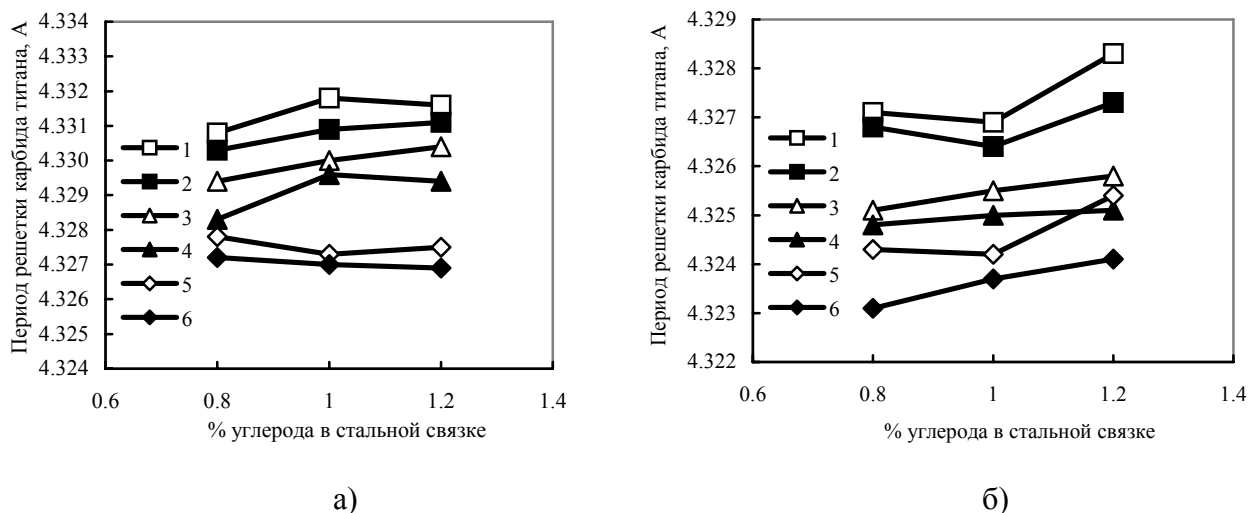


Рис. 10. Период решетки карбида титана $\text{TiC}_{0,98}$ (а) и $\text{TiC}_{0,8}$ (б):

1 – «низ», 2 – «верх» металлокерамики после пропитки;

3 – «низ», 4 – «верх» металлокерамики после закалки в воде от 900°C , 90 мин (режим 4);

5 – «низ», 6 – «верх» металлокерамики после закалки в воде от 1100°C , 60 мин (режим 6).

В образцах с исходно стехиометрическим карбидом титана мартенсит и аустенит появляются после закалки от 780°C , а в образцах с $\text{TiC}_{0,8}$ – после закалки от 900°C , 30 мин, что связано с разным содержанием углерода в металлической связке. Содержание углерода в мартенсите стальной связки после закалки от 780°C достигало 0,9 – 1,0 % для всех трех вариантов композитов со стехиометрическим карбидом. С повышением температуры нагрева под закалку до 1100°C оно возрастало до величин, близких или даже превышающих содержание углерода в стали.

Период решетки остаточного аустенита также возрастал, причем в композитах с нестехиометрическим карбидом содержание углерода в мартенсите после закалок с нагревом до $900 \div 1100^\circ\text{C}$ составляло 0,3 ÷ 0,4 %. Мартенсит, как и остаточный аустенит во всех случаях оставался неоднородным по составу.

После закалок от всех температур сохранялось различие между «верхней» и «нижней» стороной композита.

Во всех состояниях, и после пропитки, и после закалок наблюдается небольшое количество фаз Fe_2Ti и карбида цементитного типа (Fe_3C). Заметно большее количество такого типа карбида наблюдалось в образцах с исходно стехиометрическим карбидом титана, в композите $\text{TiC}_{0,8}$ – сталь У12.

Только в композите со стехиометрическим карбидом титана уже после закалки от 780°C твердость заметно увеличивается, так как образуется мартенсит, а с нестехиометрическим карбидом титана - нет.

С увеличением времени и температуры повторных закалок возрастает твердость всех вариантов композитов (причем в большей степени для композитов с исходно стехиометрическим карбидом), сохраняется превышение твердости «верхней» стороны над твердостью «нижней». После закалки от 1100°C , 60 мин твердость увеличивается до $1565 \div 1710 \text{ HV}$ для $\text{TiC}_{0,98}$ – сталь и $1120 \div 1525 \text{ HV}$ для $\text{TiC}_{0,8}$ – сталь (рис. 11). Твердость композита $\text{TiC}_{0,8}$ – У12, закаленного по режиму 6, достигает уровня твердости образца со стехиометрическим карбидом титана после закалки по режиму 4. Эффективность упрочнения композита при закалке с повышением содержания углерода в стали меняется немонотонно с повышением температуры. Твердость после отпуска остается выше, чем в исходном состоянии после пропитки.

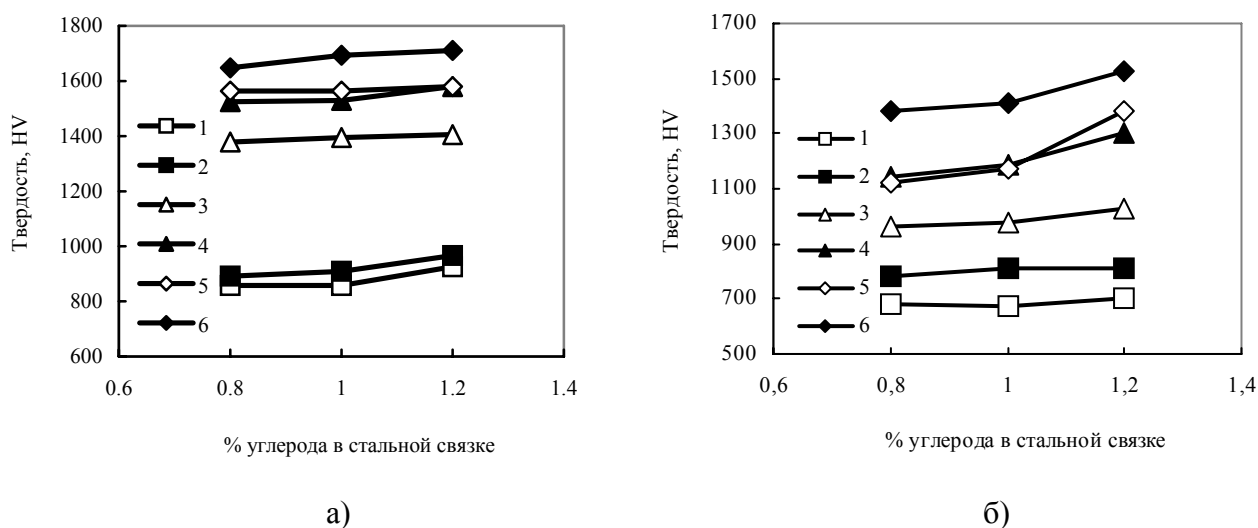


Рис. 11. Твердость композитов с $\text{TiC}_{0,98}$ (а) и $\text{TiC}_{0,8}$ (б):

1 – «низ», 2 – «верх» металлокерамики после пропитки;

3 – «низ», 4 – «верх» металлокерамики после закалки в воде от 900°C , 90 мин (режим 4);

5 – «низ», 6 – «верх» металлокерамики после закалки в воде от 1100°C , 60 мин (режим 6).

При измерении микротвердости связки и карбидных частиц в образцах после пропитки в карбидах появляются трещины. Точность измерения Нм в этих случаях невелика. После закалки растрескивания при измерениях твердости не наблюдается, возможно, из-за более напряженного состояния окружающей металлической связки, то есть упрочнение связки благоприятно для

повышения сопротивления разрушению. Микротвердость карбидов после закалки не меняется и составляет $2870 \div 2900$ кгс/мм² для композитов с исходно стехиометрическим карбидом титана и $2580 \div 2620$ кгс/мм² – с нестехиометрическим. Микротвердость металлической связки после пропитки практически одинакова для всех образцов ($650 \div 690$ кгс/мм²), а после закалки заметно отличается ($820 \div 1060$ кгс/мм²), что связано с различиями в структуре и составе компонентов композита.

Микрорентгеноспектральный анализ, как и в ранее описанных экспериментах, показал, что при получении металлокерамики, пропитанной углеродистой сталью, происходит растворение титана в металлической связке, железо частично легирует карбид титана (табл. 3). Съемку вели от середины карбидной частицы до её границы, затем через связку до середины соседней карбидной частицы (рис. 12). Таким образом, можно было проследить постепенное изменение состава компонентов металлокерамики. Место съемки выбирали так, чтобы расстояние между карбидными частицами было не менее 4 мкм, а сами карбиды – не менее 10 мкм.

Результаты оценок периодов решетки феррита по данным рентгенографического и микрорентгеноспектрального анализа близки. Оценки пути диффузии для титана подтверждают вероятность наблюдаемых процессов перераспределения. Ширина переходных зон (зон с переменной концентрацией) составляет $\sim 2,0 - 3,0$ мкм.

Таблица 3

Распределение металлических элементов в металлокерамике $\text{TiC}_{0,98} - \text{У8}$, $\text{TiC}_{0,8} - \text{У8}$, $\text{TiC}_{0,98} - \text{У10}$, $\text{TiC}_{0,8} - \text{У10}$, $\text{TiC}_{0,98} - \text{У12}$, $\text{TiC}_{0,8} - \text{У12}$ (после пропитки и закалки в воде 780°C , 30 мин + 900°C , 30 мин + 900°C , 60 мин + 900°C , 90 мин + 950°C , 60 мин + 1100°C , 60 мин)

Металлокерамика	Обработка	Содержание элемента, % по массе							
		«верх»				«низ»			
		карбид		связка		карбид		связка	
		Ti	Fe	Ti	Fe	Ti	Fe	Ti	Fe
1. $\text{TiC}_{0,98} - \text{сталь У8}$	После пропитки	96.2	3.8	3.3	96.7	99.4	0.6	2.9	97.1
	Закалка	96.0	4.0	6.5	93.5	99.2	0.8	6.0	94.0
2. $\text{TiC}_{0,98} - \text{сталь У12}$	После пропитки	96.0	4.0	3.0	97.0	99.3	0.7	2.8	97.2
	Закалка	95.7	4.3	3.4	96.6	99.1	0.9	3.1	96.9
3. $\text{TiC}_{0,8} - \text{сталь У8}$	После пропитки	99.2	0.8	4.6	95.4	99.0	1.0	3.3	96.7
	Закалка	96.1	3.9	7.6	92.4	95.8	4.2	5.7	94.3
4. $\text{TiC}_{0,8} - \text{сталь У12}$	После пропитки	96.2	3.8	-	-	98.9	1.1	1.8	98.2
	Закалка	95.9	4.1	5.7	94.3	98.4	1.6	4.7	95.3

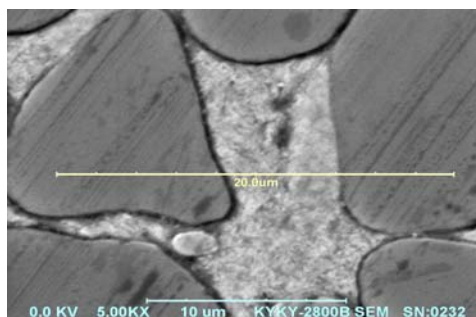


Рис. 12. Образец металлокерамики $\text{TiC}_{0,8}$ – У8 «верх» после пропитки, $\times 3000$.

ВЫВОДЫ

1. При получении композита карбид титана – сталь методом пропитки расплавом стали карбидного брикета во всех случаях происходит хорошее сплавление частиц карбида и сталей, сопровождающееся перераспределением легирующих элементов, железа и титана между металлической связкой и карбидом титана. Если карбид титана имеет дефицит по углероду, то углерод из стали идет в карбид, обедняя металлическую связку, причем тем интенсивнее, чем больше дефицит углерода в TiC . Для карбида стехиометрического состава при сплавлении более вероятен процесс частичного растворения карбида и обогащения стали углеродом. Во всех образцах при рентгеноструктурном анализе обнаружено небольшое количество фазы Fe_2Ti .

2. В «градиентной» металлокерамике при пропитке и термической обработке формируется дополнительный поток углерода из более богатых по составу слоев к более бедным. При увеличении стехиометрии карбида титана по высоте образца увеличивается твердость, укрупняются карбидные частицы.

3. При нагреве под закалку происходит дальнейшее перераспределение элементов. В результате взаимодействия связки и карбида титана создается микронеоднородное по составу состояние связки и карбида.

4. Изменение состава металлической связки и карбидов ведет к изменению процессов аустенизации, растворения и выделения карбидов, мартенситного превращения при термической обработке. Обогащение металлической связки титаном повышает устойчивость аустенита и позволяет применять более мягкие охлаждающие среды при закалке.

5. Перераспределение элементов и, особенно, углерода в композитах при нагреве наиболее заметно для $\text{TiC}_{0,8}$ – У12, где совпадают два фактора: карбид титана имеет дефицит по углероду, следовательно, стремится стать стехиометрическим, а сталь содержит самое большое количество углерода.

6. После закалки твердость металлокерамики увеличивается, при этом сохраняется градиент свойств по высоте образцов. При большем содержании углерода в карбиде титана выше твердость.

7. Для исследованных композиций максимальная твердость и при пропитке, и после закалки достигается в композитах с исходно стехиометрическим карбидом титана. Для получения одинаково высокотвердого материала можно использовать пропитку нелегированными сталями У8 ÷ У12 и закалку от 900 ÷ 950 °С, в этом случае меньше растрескивание. Использование быстрорежущей стали в качестве пропитывающей связки для термически упрочняемых композитов неэффективно, так как весьма высокие температуры нагрева под закалку, необходимые для растворения карбидов, сопровождаются сильным изменением компонентов композита.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. Фраге Н.Р., Дариэл М.П., Капуткина Л.М., Прокошкина В.Г., Капуткин Д.Е., Свердлова Н.Р. Прочность и структура металлокерамики карбид титана-сталь и их изменение при термической обработке. //Проблемы машиностроения и надежности машин. - 2003. - № 4. - с. 65-73.

2. Н.Р. Фраге, М.П. Дариэл, Л.М. Капуткина, В.Г. Прокошкина, Д.Е. Капуткин, Н.Р. Свердлова. Структура и прочность металлокерамики карбид-сталь и их изменение при термической обработке. //Известия Академии Наук. Серия Физическая, 2003, том 67, № 10, с. 1395-1401.

3. M. P. Dariel, N. R. Frage, L.M. Kaputkina, D.E. Kaputkin, N.R. Sverdlova. Structure and the strength of carbide-steel cermet and their changes during heat treatment. Proceedings of the XVII Scientific Conference on Physical Metallurgy and Materials Science "AMT'2004", INZYNIERIA MATERIALOWA, Nr 3/2004, p. 137-140.

4. Н. Фраге, М.П. Дариэл, Л.М. Капуткина, В.Г. Прокошкина, Д.Е. Капуткин, Н.Р. Свердлова. Влияние состава стали на свойства композита карбид титана – сталь. – Тез. докл. III Евраз. конф. ПРОСТ-2006, Москва, МИСиС. – 2006. – С. 111.