

РОЗРОБЛЕННЯ ЕЛЕКТРОІСКРОВИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ КАРБІДОСТАЛЕЙ NbC-СТАЛЬ ГАДФІЛЬДА

П.М. Присяжнюк, Я.А. Криль

ІФНТУНГ, 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (0342) 717277,
e-mail: zvd@nimg.edu.ua

Досліджено електродні матеріали для електроіскрового легування сталевих деталей із керметів на основі карбіду ніобію зі зв'язкою із сталі Гадфільда. Електроди виготовляли просочуванням спечених каркасів NbC (відкрита пористість ~ 40 %) розплавом сталі 110Г13Л за температури 1450 °С в атмосфері аргону. Електродні матеріали характеризуються двофазовою структурою: марганцевий аустеніт та поліедричні зерна NbC. Досліджено вплив середовища (повітря та аргон) на морфологію поверхні покриттів. Покриття наносились в атмосфері аргону на сталь У11. У структурі виявлено присутність марганцевого аустеніту та зерен NbC. Визначено кінетичні залежності масопереносу електродів системи NbC-сталь Гадфільда при нанесенні на сталь. Визначено мікротвердість покриттів.

Ключові слова: кермети, просочування, електроерозійний масоперенос, безвольфрамові тверді сплави.

Исследовано электродные материалы для электроискрового легирования стальных деталей из керметов на основе карбида ниобия со связкой из стали Гадфильда. Электроды изготовляли путем пропитки спеченных каркасов NbC (открытая пористость ~ 40 %) расплавом стали 110Г13Л при 1450 °С в атмосфере аргона. Электродные материалы характеризуются двухфазной структурой: марганцевый аустенит и полиэдрические зерна NbC. Исследовано влияние среды (воздух и аргон) на морфологию поверхности покрытий. Покрытия были нанесены в атмосфере аргона на сталь У11. В структуре покрытий обнаружено присутствие марганцевого аустенита и зерен NbC. Изучена кинетика массопереноса электродов системы NbC-сталь Гадфильда при нанесении на сталь. Определена микротвердость покрытий.

Ключевые слова: керметы, пропитка, электроэрозионный массоперенос, безвольфрамовые твердые сплавы.

The composition of niobium carbide - based with Hadfield steel binder electrode materials for electro-spark alloying of steel parts has been investigated. Electrodes were prepared by infiltration of sintered NbC skeletons (open porosity ~40 %) with 110G13L steel melt at 1450° C in argon atmosphere. Electrode materials have two-phase structure: manganese austenite and polyhedral NbC grains. The influence of medium (air and argon) on the coating surface morphology has been investigated. The coatings were deposited in argon medium on U11 steel. In their structure manganese austenite and NbC grains are present. The mass transfer kinetics of the developed electrodes of NbC-Hadfield steel system at electric-spark alloying of the steel substrate has been studied. The coating microhardness has been defined.

Key words: cermets, infiltration, mass transfer, tungsten free hard alloys.

Вступ

Підвищення зносостійкості нафтогазового обладнання, що працює в умовах, які супроводжуються комплексним впливом абразивного зношування та динамічних навантажень, можна досягти шляхом зміцнення робочих поверхонь композиційними металокерамічними матеріалами на основі тугоплавких сполук. Одним із методів, що дозволяє наносити композиційні матеріали, є електроіскрове легування (ЕІЛ). Універсальність (можливість наносити практично всі струмопровідні матеріали на поверхні складної форми) та технологічна простота (відсутність трудомістких операцій з попередньої та фінішної механічної обробці) робить його перспективним у різних галузях промисловості, у тому числі і в нафтогазовій.

Проблема розроблення нових матеріалів на основі тугоплавких сполук для електроіскрового нанесення зносостійких покриттів на сталях, що відображена в роботах Б.Р. Лазаренко, Н.І. Лазаренко, Г.В. Самсонова, А.Д. Верхотурова, И.Г. Подчерняєвої та інших вчених, залишається актуальною і в даний час. Традиційні електроіскрові покриття на основі вольфрамових твердих сплавів типу ВК мають ряд не-

доліків, зумовлених особливостями їх хімічного та фазового складу: недоліків, основним із яких є висока ерозійна стійкість карбіду вольфраму і відповідно низький коефіцієнт переносу електродного матеріалу, що є причиною низької товщини покриттів (до 20 мкм). Для отримання покриттів методом ЕІЛ із вольфрамових твердих сплавів характерний різкий градієнт властивостей на границі покриття-основа, який призводить до зниження стійкості в умовах динамічних та знакозмінних навантажень. Тому зносостійкість твердосплавних електроіскрових покриттів із вольфрамових твердих сплавів на сталевих виробах не завжди відповідає експлуатаційним вимогам. Композиційні матеріали та кермети з матричною фазою на основі заліза мають фазовий та хімічний склад, близький до складу матеріалу основи. Цим може бути забезпечена висока міцність зчеплення покриття з основою та відповідно стійкість в широкому діапазоні різного роду навантажень. Так, у роботі [1] описано композиційні матеріали для електроіскрового покриття на основі систем (TiCrC, TiCrB₂) з матричною фазою із сплавів на залізній основі із добавками Cr та Ni. Наведені матеріали отримували рідкофазовим спі-

канням. Кількість металевої складової становила 30 мас. %. Електроди із вказаних композитів добре себе зарекомендували при нанесенні покриттів товщиною ~ 60 мкм на сталь 30ХГСА, а також на титановий сплав ВТ3-1. Авторами [2] запропоновано електродні композиційні матеріали на основі заліза з різним вмістом Ni (8 %, 12 % та 16 мас. %) та вмістом Si ~ 2 %. Як тугоплавку складову використовували вищий карбід хрому Cr_3C_2 у кількостях 15 %, 25 % та 35 мас. %. Електродні матеріали отримували методом порошкової металургії. Спінання попередньо спресованих сумішей проводили за температури 1000-1040 °С у вакуумі. Електроіскрові покриття із одержаних матеріалів характеризуються значною товщиною (до 2 мм) та мікротвердістю від 3,9 до 6,8 ГПа. Вони пропонуються для електроіскрового відновлення геометричних розмірів сталевих деталей як альтернатива сормайтам та стелітам.

Важливою особливістю, яку необхідно враховувати при розробці композиційних електродних матеріалів для електроіскрового легування із керметів, є збереження фазового та хімічного складу компонентів як у процесі отримання матеріалу (переважно методами порошкової металургії), так і під дією електроіскрового розряду під час отримання покриття. Тому вибір компонентів керметів передбачає забезпечення таких умов: змочуваності тугоплавкої складової залізом та сталями, відсутності повної взаємної розчинності та появи нових хімічних сполук. Крім цього, керамічна складова повинна характеризуватись достатньо високим рівнем металевих властивостей, насамперед електро- та теплопровідністю та високою температурою плавлення (дисоціації). Таким вимогам частково відповідають тугоплавкі металокарбідні елементи IV-VI групи періодичної системи, насамперед TiC, NbC, VC, Mo_2C , Cr_3C_2 , а також складні карбідні на їх основі.

Використання керметів з матричною фазою зі сталі Гадфільда для нанесення електроіскрових покриттів за умови збереження її хімічного складу в силу специфіки процесу дозволяє фіксувати її нерівноважний стан шляхом швидкого охолодження тонкого поверхневого шару у вигляді дрібнозернистого марганцевого аустеніту, армованого твердими керамічними частинками, який володіє високою динамічною стійкістю та здатністю до наклепу. При цьому наявність карбідних фаз повинна компенсувати низьку стійкість сталі Гадфільда в умовах стирання по абразиву, з одного боку, а, з іншого, висока стійкість сталі Гадфільда при ударних навантаженнях компенсує основний недолік тугоплавких карбідів – низьку тріщиностійкість.

Висока хімічна активність марганцю, що містить сталь Гадфільда у кількості ~13 %, ускладнює процес нанесення покриття, оскільки існує ймовірність виникнення значної кількості оксидних фаз, тому особливу увагу слід приділяти вибору середовища та режимів нанесення покриття (струм, напруга, тривалість обробки, частота вібрації електроду).

Таким чином, проблема забезпечення у структурі поверхневого шару при ЕІЛ метастабільного аустеніту, що зберігає властивість зміцнюватись при наклепі залишається невирішеною.

Мета роботи. Розроблення зносостійких металокерамічних покриттів тверді нерозчинені частинки керамічної фази яких закріплені у матриці на основі марганцевого аустеніту, з метою забезпечення одночасно високої стійкості в умовах динамічних навантажень та зносостійкості у умовах абразивного зношування.

Методика і об'єкти досліджень

Враховуючи той факт, що сталь Гадфільда зміцнюється при деформації і використовується, як правило, для виготовлення виробів методом литва для отримання керметів, де вона виконує роль матриці, доцільно застосовувати методи, що виключають або мінімізують механічну обробку вихідних матеріалів та відповідно запобігають небажаному наклепу сталі у процесі їх підготовки, який ускладнює операції розмелювання та пресування порошкових сумішей. З метою мінімізації вказаних явищ в роботі використовувався метод просочування спеченого пористого керамічного каркасу розплавом сталі, що має такі переваги над традиційною технологією рідко- та твердофазового спікання спресованих сумішей:

- відсутні трудомісткі операції отримання порошку сталі методом синтезу із елементів, який може призвести до негомогенності структури, а також розпиленням з подальшим розмелюванням, яке може призвести до її наклепу забруднення та окислення;

- низька тривалість процесу, необхідна для досягнення безпористого стану, виключає ймовірність розвитку небажаних дифузійних процесів, що призводять до росту зерна;

- небажані домішки у процесі просочування рівномірно розподіляються по об'єму або виносяться фронтом розплаву на поверхню;

- можливість використовувати відходи сталі у вигляді стружки, шламу тощо.

Умови просочування пористих карбідних каркасів металами і сплавами визначаються змочуваністю розплавами карбідних зерен, їх середнім розміром і розподілом, об'ємною пористістю карбідного каркасу. Для формування виробів на основі дисперсних порошкових систем особливо важливими є їх хімічні та технологічні властивості. Хімічні та дифузійні процеси, які відбуваються в порошкових сумішах визначають поведінку пресовок при спіканні. Таким чином, змінюються вільна поверхнева енергія і кількість структурних дефектів проявляється хімічна взаємодія на границі розділу фаз, змінюються термодинамічна активність і реакційна здатність вихідних компонентів, відбуваються фазові перетворення, утворюються нові фази та сполуки, проявляють свій вплив домішки та навколишнє середовище.

Важливе значення при виготовленні заготовок пористих каркасів має здатність порош-

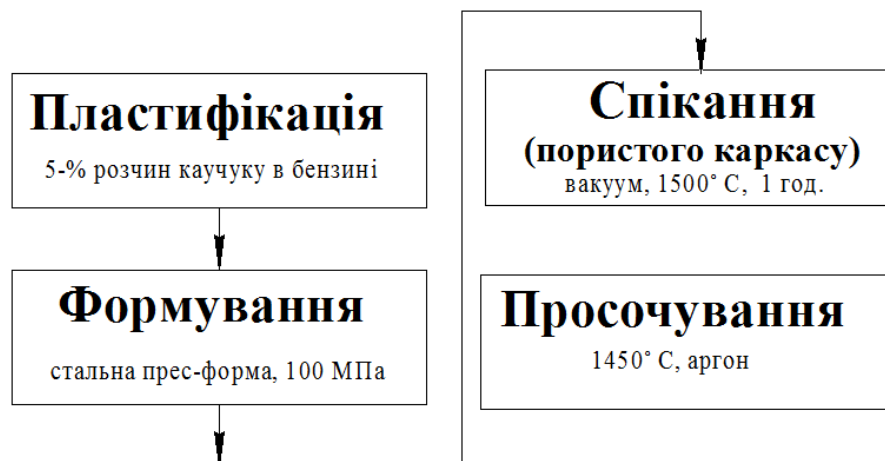


Рисунок 1 – Технологічна схема виготовлення електродного матеріалу із карбідосталі

ків до формування у сталевих прес-формах, яка залежить від форми та дисперсності частинок, величини та характеру прикладання навантаження.

Вибір як тугоплавкої складової кермету монокарбиду ніобію (NbC) був обумовлений його високою змочуваністю залізом та сталями [3], високою мікротвердістю (~ 21 ГПа) [4], а також на основі вивчення процесів структуроутворення в керметах NbC-110Г13Л, та характеру взаємної розчинності у системі розплав сталі 110Г13Л – NbC.

Оскільки для електродних матеріалів, на відміну від конструкційних, ставляться менш жорсткі вимоги до дисперсності порошку, як вихідний порошок використовувався NbC виробництва ДЗХР у стані поставки, просіяний через сито з розмірами комірки 200 меш. Матеріали виготовляли за технологічною схемою, наведеною на рис. 1. Порошок пластифікували шляхом введення 5% розчину синтетичного каучуку в бензині у кількості, що становила 30% об., що забезпечує суміші необхідну консистенцію. Змішування з пластифікатором проводили у кульовому млині зі сталевими розмельними тілами протягом 24 год. Отримана суміш висушувалась на повітрі та перетиралась у гранули через сито з розміром комірки 1 мм. Формування виробів проводилось двостороннім пресуванням у сталевій роз'ємній прес-формі за тиску 100 МПа. Щільність спресованих виробів становила 0,58-0,61 від теоретичної. Видалення пластифікатора поєднувалось зі спіканням пористого каркасу і проводилось у вакуумі в алунових тиглях та засипці із оксиду цирконію у три етапи : нагрівання до 250°C з швидкістю ~4 °C/хв, від 250°C до 900°C з швидкістю ~30 °C/хв.; витримка при 900°C протягом 1 год., нагрів від 900°C до 1500°C з швидкістю ~30 °C/хв., витримка при 1500°C протягом 1 год. Відкрита пористість після такої термообробки становила ~40%. Каркаси володіли достатньою міцністю для транспортування на наступні операції. Пористі заготовки поміщались разом із брикетами сталі 110Г13 (з розрахунку на заповнення 100% пор) в тиглі із оксиду алюмінію, просочування здійснювалось за

температури 1450°C у середовищі аргону методом “згори – донизу”.

Електронномікроскопічні дослідження отриманих керметів NbC-сталь Гадфільда та покриття на їх основі проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP з системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy. Мікротвердість покриття вимірювалась твердоміром ПМТ-3 за результатами 5 відбитків при навантаженні 2 Н у площині перпендикулярній до площини з покриттям. Розміри відбитків вимірювались за допомогою цифрової камери-окуляра DCM510 приєднаної до твердоміра. Твердість електродів вимірювали методом Роквела на приладі ТК-2 (ГОСТ 3882-74) (шкала А), тріщиностійкість вимірювали непрямим методом за допомогою твердоміра ТП-7Р-1 при навантаженні на інденстор 60 кг, за результатами 5 відбитків. Міцність на згин визначалась за стандартною методикою (ГОСТ 20019-74) на зразках розмірами 5×5×35 мм.

Рентгенографічні дослідження проводились в монохроматичному CuKα – випромінюванні на дифрактометрі ДРОН - УМ1. Як монохроматор використовували монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Аналіз розподілу зерен та міжзеренних прошарків електродного матеріалу проводився за допомогою методу випадкових перерізів з використанням комп'ютерної програми Image J на фотографіях мікроструктури, отриманих за допомогою електронного мікроскопу.

Розроблені електродні матеріали із карбідосталі на основі NbC, зі зв'язкою із сталі Гадфільда наносились на інструментальну сталь марки У11. При цьому використовувалась ручна установка МП-ЭЛ2 з електромагнітним вібратором на режимах: частота – 200 Гц, напруга холостого ходу – 39 В, середня величина струму в ланцюгу заряду конденсаторів – 1,2 А. Тривалість обробки змінювалась у діапазоні від 1 до 8 хв/см². Нанесення покриттів проводилось у середовищі аргону та на повітрі. Кінетика нанесення покриттів (зміна маси аноду та катоду) оцінювалась шляхом зважування зразків після нанесення покриття з кроком 1 хв/см². За отриманими даними будували кінетичні криві сума-

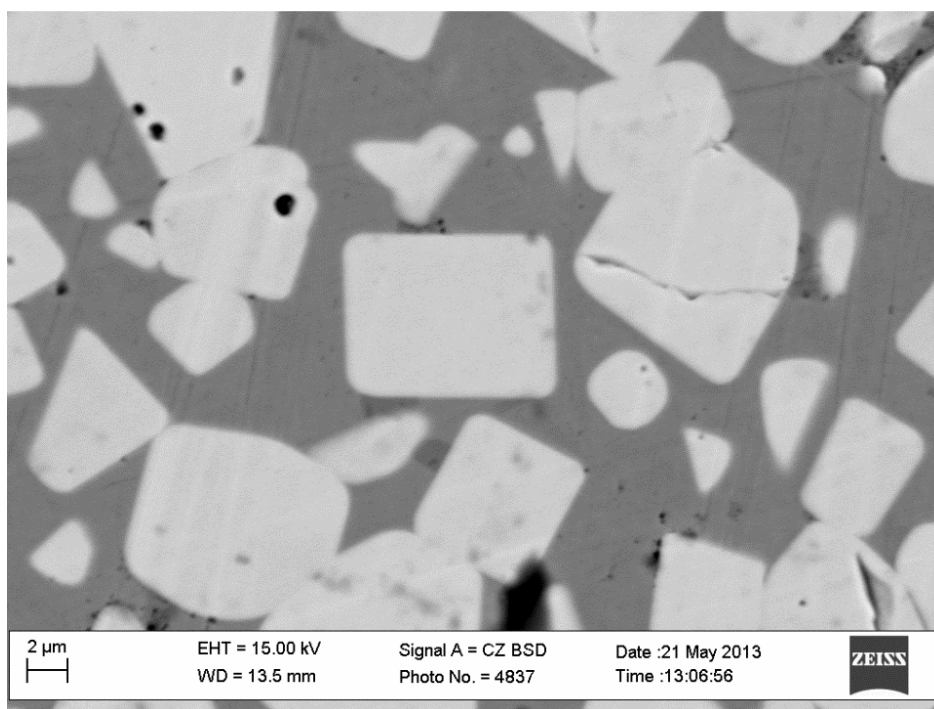


Рисунок 2 – Структура електродного матеріалу NbC-сталь Гадфільда

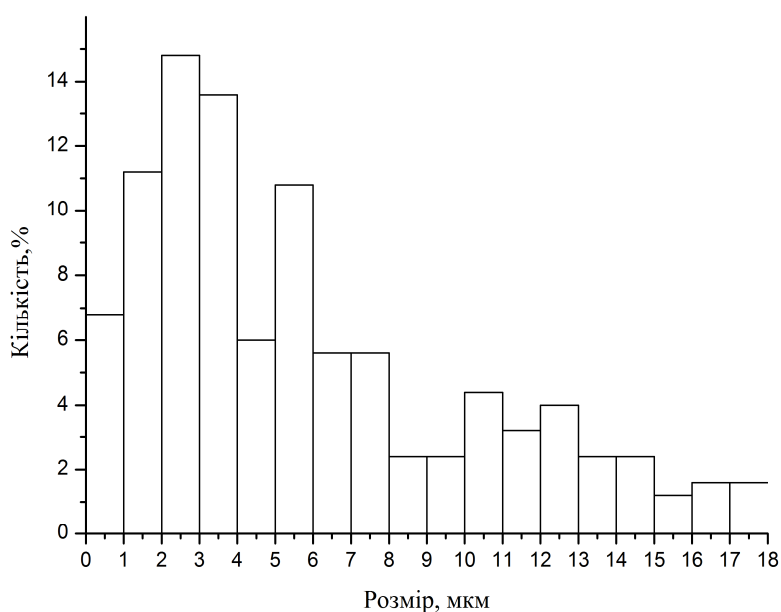


Рисунок 3 – Аналіз розподілу зерен NbC за розмірами для електродного матеріалу NbC-сталь Гадфільда

рної зміни маси аноду $\Sigma\Delta a$ та катоду $\Sigma\Delta k$. Коефіцієнт масопереносу розраховувався за формулою $K=(\Sigma\Delta k/\Sigma\Delta a)\cdot 100\%$.

Результати та їх обговорення

Отриманий електродний матеріал володіє вираженою гетерофазовою структурою - призматичні зерна NbC, що достатньо рівномірно розподілені у матричній сталевій фазі (рис. 2). Аналіз розподілу зерен (рис. 3) та міжзеренних прошарків (рис. 4) свідчить, що середній розмір зерна у електродному матеріалі становить 5,8 мкм а середній розмір міжзеренних прошарків – 3,6 мкм. Найбільша кількість зерен (15%)

мають розмір від 2 до 3 мкм, а міжзеренних прошарків матричної фази (25%) – від 1 до 2 мкм, характер їх розподілу відповідає усіченому нормальному закону.

Матеріал при цьому характеризується низькою залишковою пористістю $\sim 2\%$, що позитивно впливає на теплопровідність матеріалу, чим знижує його перегрівання матеріалу при нанесенні покриття. Отримані електродні матеріали із керметів характеризувались достатньо високим рівнем механічних властивостей: міцність на згин $R_{bm}\sim 980\text{МПа}$, твердість $\sim 86\text{HRA}$, тріщиностійкість $K_{Ic}\sim 15\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

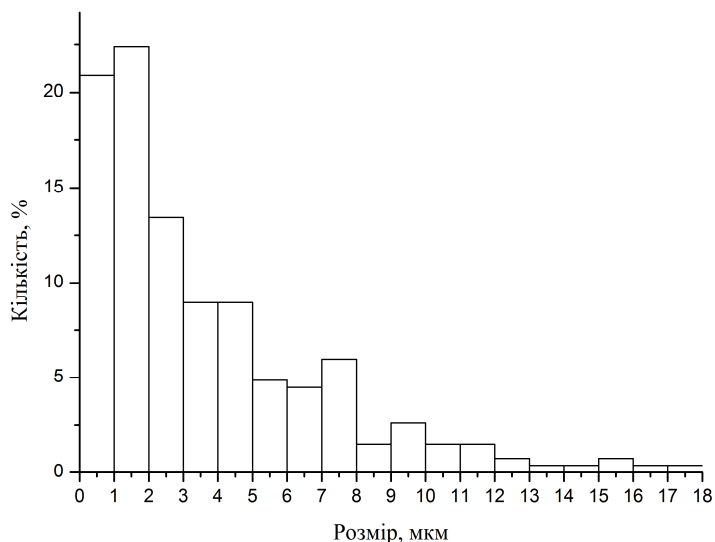


Рисунок 4 – Аналіз розподілу міжзеренних прошарків матричної фази електродного матеріалу NbC-сталь Гадфільда

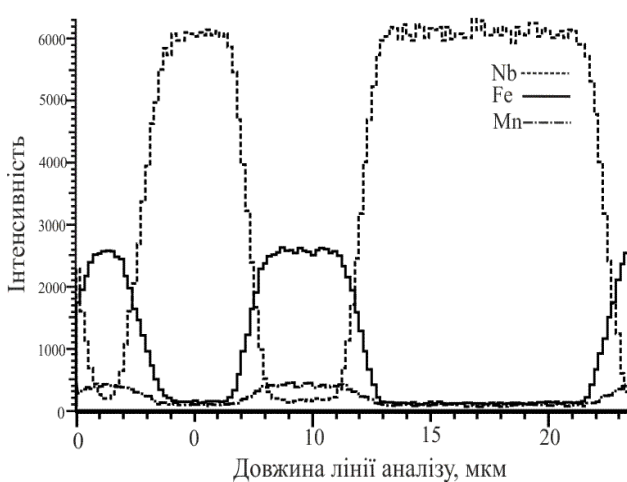
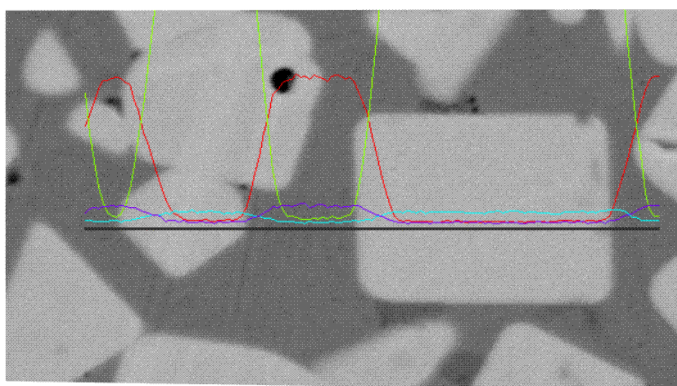


Рисунок 5 – Розподіл елементів на міжфазових межах вздовж лінії аналізу у карбідосталі NbC-110Г13

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу електродного матеріалу по лінії, що проходить через міжфазові межі, свідчать про наявність дифузійної зони шириною близько 2 мкм, яка формується навколо зерен карбиду за рахунок перерозподілу Nb, Fe та Mn. Отже, в електродному матеріалі формується хімічний зв'язок між фазами шляхом обмеженої розчинності, що при заданому фазовому складі (60%

NbC, 40% сталь Гадфільда) дозволяє класифікувати отриманий матеріал як кермет.

На якість покриттів із розроблених матеріалів значно впливає середовище, у якому проводиться процес ЕІЛ. Рельєф поверхні покриття, отриманий на повітрі, характеризується наявністю великої кількості кратерів, пор та тріщин, а також значною шорсткістю поверхні (рис. 6). Поверхня має темний колір, що, ймові-

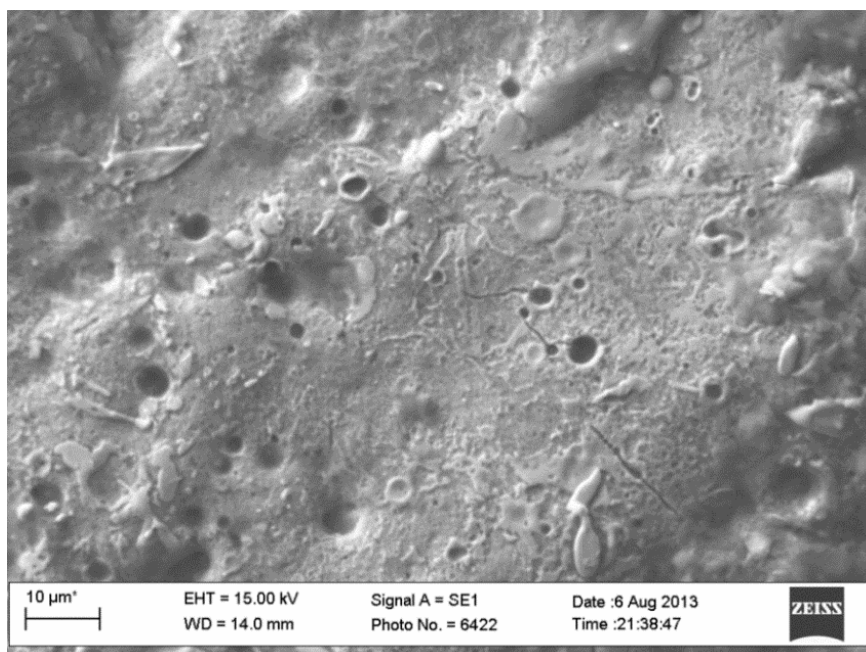


Рисунок 6 – Рельєф поверхні покриття із карбідосталі: NbC-110Г13 на повітрі

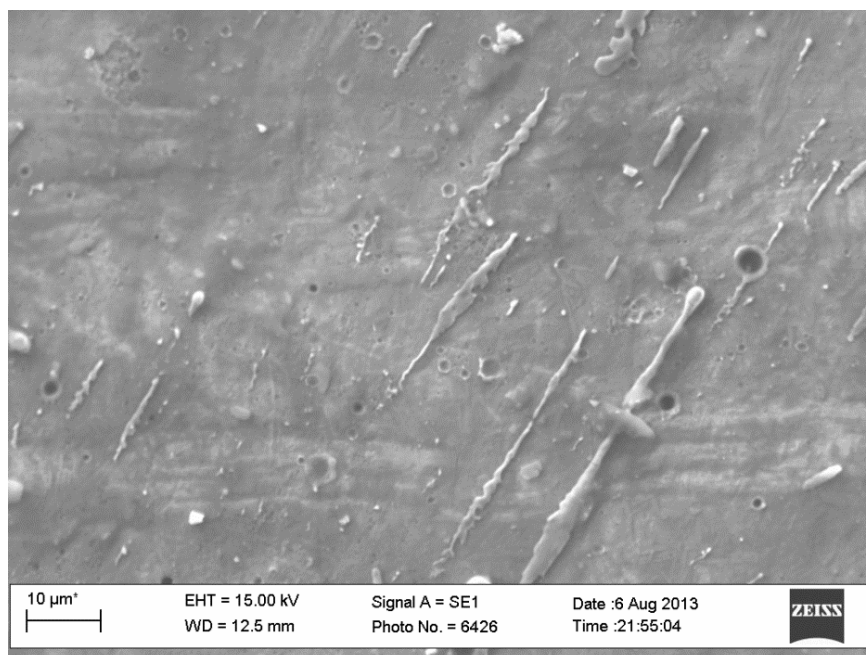


Рисунок 7 – Рельєф поверхні покриття із карбідосталі: NbC-110Г13 під струменем аргону

рно, обумовлено наявністю оксидних включень на основі сполук заліза та марганцю.

Під час нанесення покриття під струменем аргону, кількість пор значно зменшується (рис.7). При цьому тріщини на поверхні відсутні і вона характеризується металевим блиском, що свідчить про відсутність продуктів окиснення. Враховуючи особливості морфології поверхні залежно від середовища у міжелектродному просторі, для нанесення покриттів на основі композиційних матеріалів з матричною фазою на основі сталі Гадфільда найбільш раціонально використовувати захисний газ (Ar, He).

Результати дослідження кінетики зміни маси катоду та аноду у залежності від тривалості обробки (рис. 8) свідчать, що для розробленого електродного матеріалу кінетичні залежності характеризуються трьома стадіями, як і для переважної більшості металокерамічних матеріалів. Розрахований за кінетичними кривими (рис. 8) коефіцієнт масопереносу електродного матеріалу має максимальне значення при тривалості обробки 1 хв/см², далі знижується та стабілізується, а при збільшенні тривалості обробки понад 4 хв/см² його значення знижується пропорційно тривалості обробки. Таким чином, оптимальна тривалість обробки знаходиться у діапазоні 1-2 хв/см².

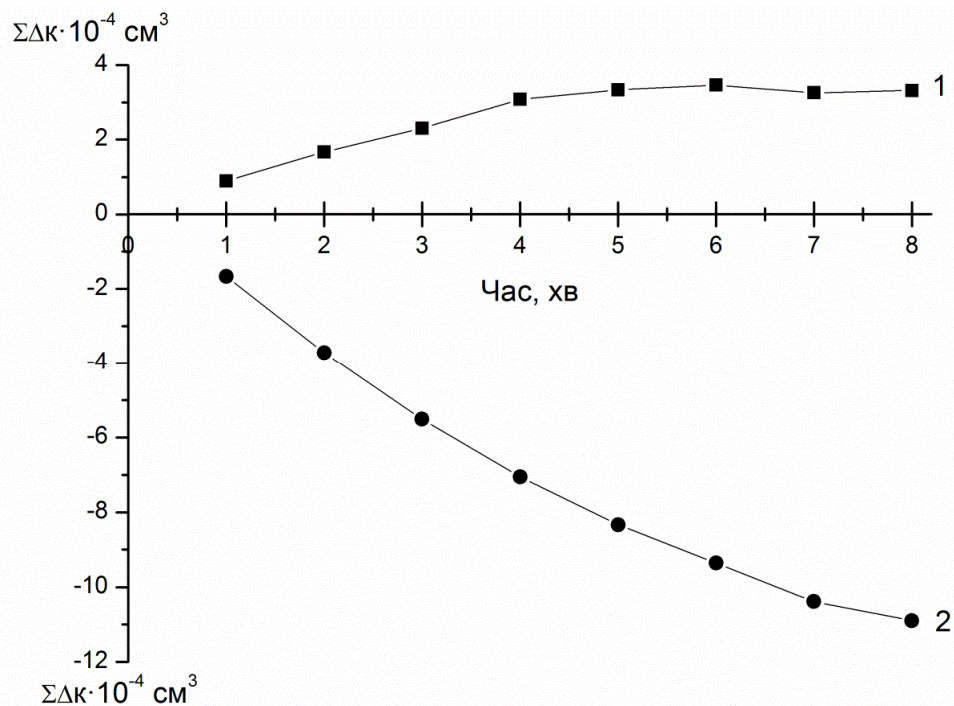


Рисунок 8 – Залежність зміни маси катоду (1) та аноду (2) від тривалості обробки

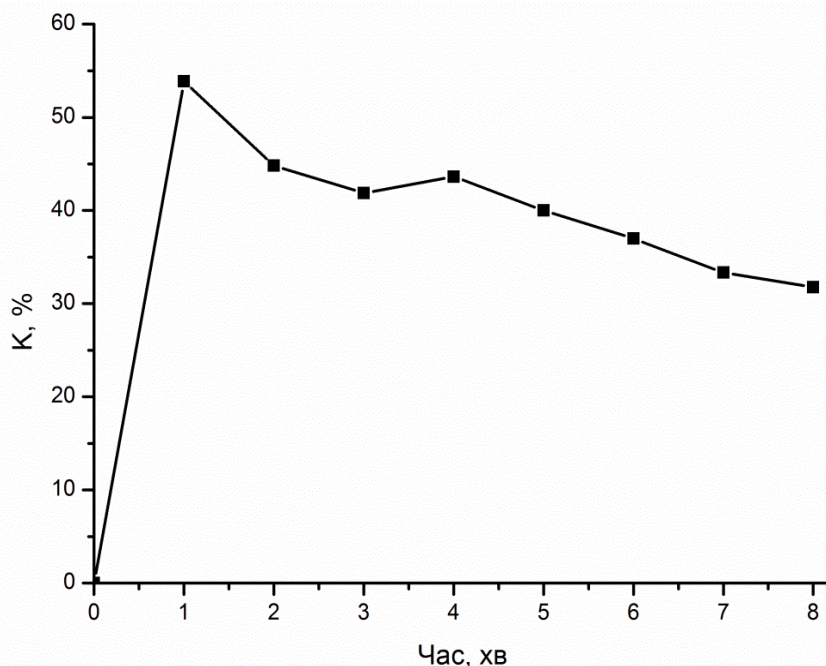


Рисунок 9 – Залежність коефіцієнта переносу електродного матеріалу від тривалості обробки

Структура отриманого покриття із карбідосталі NbC-Г13 (рис. 10) на сталі У11 - це шар із високомарганцевої сталі, армований дисперсними зернами карбиду ніобію розмірами від 1 до 4 мкм, товщина якого становить 60-70 мкм. Слід відзначити, що зерна карбиду у покритті мають округлу форму на відміну від кубічної форми зерен у вихідному матеріалі, що свідчить про їх часткове розчинення у сталі під дією електроіскрового розряду.

Однак повного розчинення зерен із формуванням “білого” шару характерного для поверхонь, на які наносяться тверді сплави типу ВК,

не спостерігається. Наявність у структурі покриття нерозчинених зерен NbC розподілених у сталевій матриці відповідає правилу Шарпі, що по відношенню до зносостійкості покриттів в умовах тертя є позитивним фактором.

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу вздовж лінії, яка проходить перпендикулярно межі покриття – основа (рис. 11) показують, що за характером розподілу хімічних елементів покриття складається із трьох зон що відрізняються за елементним складом. Перша зона шириною близько 50 мкм – це поверхневий шар, збагачений Nb і Mn, інтенсивність піків

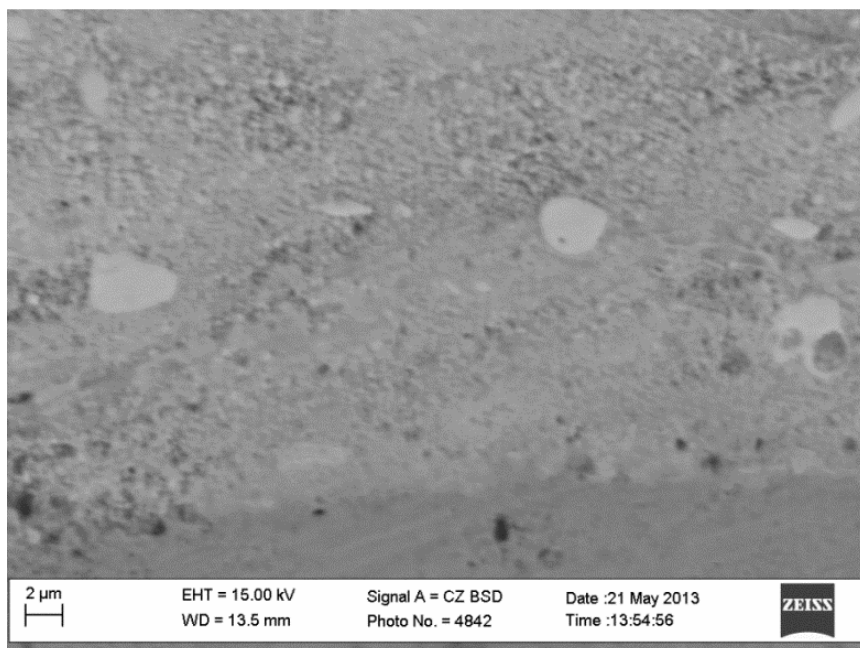


Рисунок 10 – Структура електроіскрового покриття NbC-сталь Гадфільда

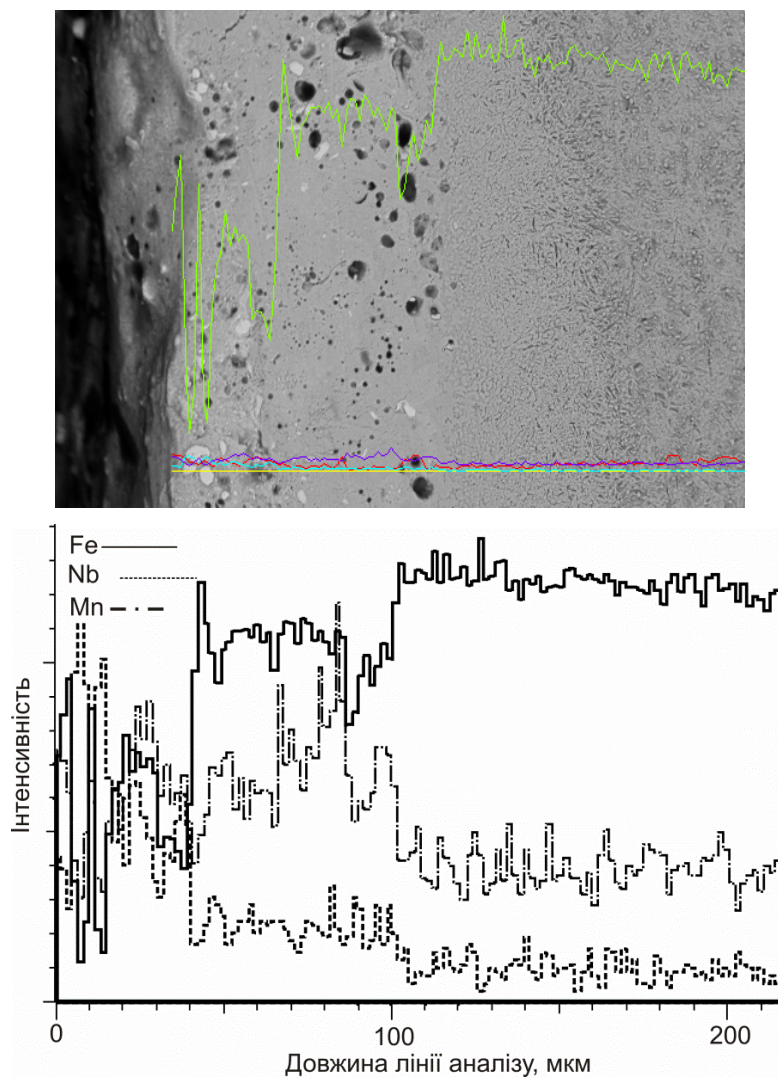


Рисунок 11 – Розподіл хімічних елементів в електроіскрових покриттях із карбідосталі: NbC-Г13 вздовж лінії, що проходить через границю покриття-основа

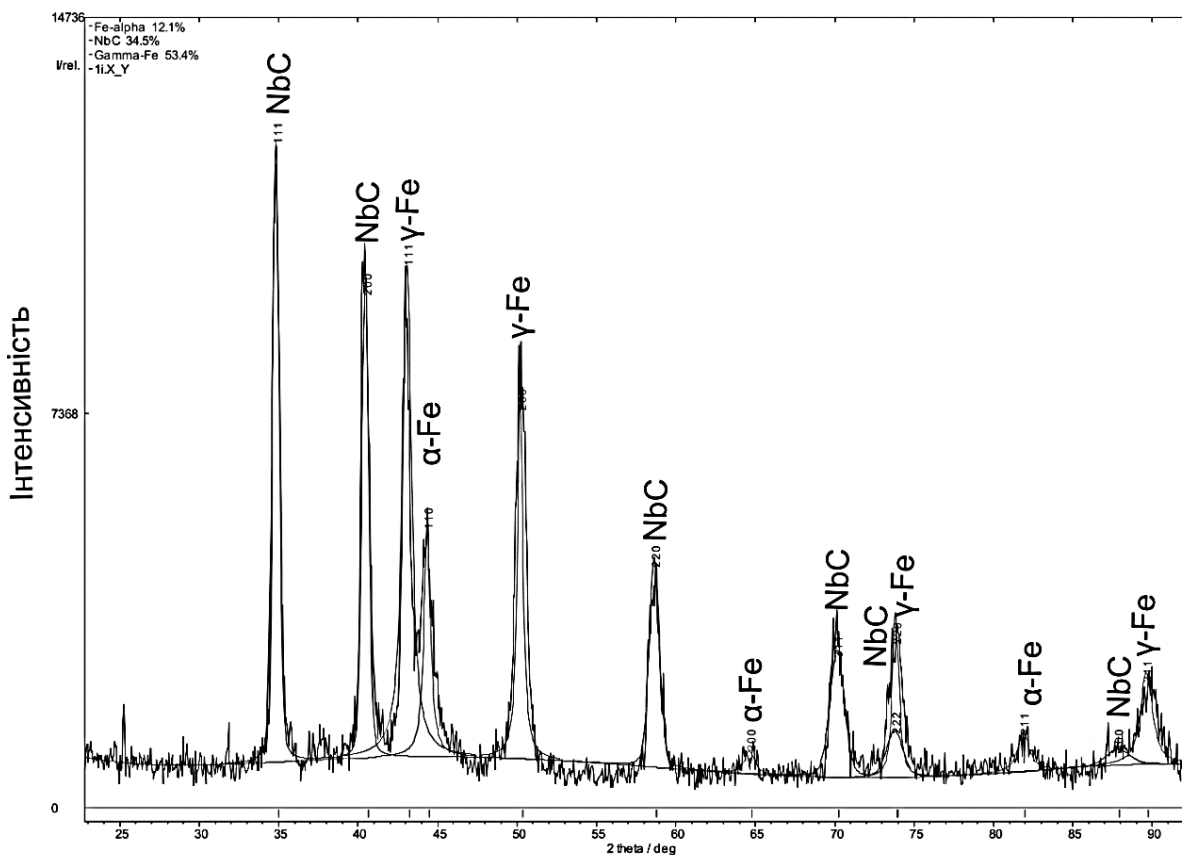


Рисунок 12 – Фрагмент повнопрофільного аналізу дифрактограми покриття із карбідосталі: NbC-Г13

яких відповідає їх вмісту у матеріалі електроду. Далі розташовується зона шириною близько 40-50 мкм із пониженим приблизно у 4 рази порівняно з поверхневим шаром вмістом Nb та вмісту Mn, що відповідає хімічному складу марганцевого аустеніту, третя зона – основний матеріал.

За результатами рентгенівського фазового аналізу покриття (рис. 12) виявлено три фази: марганцевий аустеніт, NbC та ферит. Наявність фериту викликана частковим сплавленням матеріалу покриття з матеріалом основи, що необхідно для формування міцного зчеплення між фазами. Параметр ґратки марганцевого аустеніту $a=0,36213$ збільшений на $0,00013$ нм (параметр ґратки аустеніту сталі 110Г13Л становить $0,3620$ нм [5]). Параметр ґратки NbC становить $a=44385$ нм (зменшений по відношенню до параметра $NbC_{0,99}$ $a=0,4469$ [4] на $0,00305$ нм), що свідчить про зміну його стехіометрії до $NbC_{0,75}$. Такий характер зміни параметрів ґраток спричинений розчиненням незначної кількості вуглецю із карбиду в аустеніті.

За результатами вимірювання мікротвердості видно, що отриманий поверхневий шар володіє досить високою твердістю ~ 11 ГПа, а його товщина становить ~ 60 мкм.

Висновки

Методом просочування пористого каркасу NbC розплавом сталі Гадфільда отримано електродні матеріали для електроіскрового нанесення покриттів. Встановлено, що отримані матеріали володіють високим комплексом механічних властивостей. Методом порівняльного аналізу встановлено, що найбільш оптимальним середовищем нанесення покриття є аргон. Виявлено структуру фазовий та хімічний склад покриття, вивчено кінетику формування покриття на сталі У11, кінетика характеризується коефіцієнтом масопереносу ~ 55 %. Покриття характеризуються наявністю нерозчинених зерен NbC у сталевій матриці. Нанесений шар володіє достатньо високою щільністю, високою мікротвердістю ~ 11 ГПа, його товщина становить ~ 60 мкм.

Таким чином, розроблені покриття можуть застосовуватись для зміцнення деталей, як альтернатива покриттям на основі карбиду вольфраму в умовах роботи, де присутні високі питомі тиски та динамічні навантаження.

Аналіз отриманих результатів створює передумови для подальших досліджень у напрямку підбору оптимального фазового складу електродних матеріалів з матричною фазою на основі сталі Гадфільда, шляхом вибору сумісних (з позиції розробки керметів) з високомарганцевою сталлю тугоплавких сполук елементів IV-VI групи періодичної системи.

Література

- 1 Коновал В.П. Розробка композиційних матеріалів систем TiCrC і TiCrB₂ з металевими зв'язками для нанесення зносостійких покриттів [Текст]: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.02.01 „Матеріалознавство” / Коновал Володимир Павлович; Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича. – Київ, 2008. – 16 с.
- 2 Кириленко С.М. Електродні матеріали на основі заліза для електроіскрового відновлення деталей / Кириленко С.М., Паустовський О.В. // Порошковая металлургия. – 2009. – № 5/6. – С. 69–73.
- 3 Панасюк А.Д. Стойкость неметаллических материалов в расплавах: Справочник / Панасюк А.Д., Фоменко В.С., Глебова Г.Г. – К.: Наукова думка, 1986. – 351 с.
- 4 Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения, (справочник) / Самсонов Г.В., И.М. Винницкий [2-е изд.]. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
- 5 Кульков С.Н. Карбидостали на основе карбидов титана и вольфрама / Кульков С.Н., Гнусов С.Ф. – Томск: Изд-во НТЛ, 2006. – 240 с.

*Стаття надійшла до редакційної колегії
25.09.12*

*Рекомендована до друку
професором **Петриною Ю.Д.**
(ІФНТУНГ, м. Івано-Франківськ)
професором **Салієм Я.П.**
(Прикарпатський національний університет
ім. В. Стефника, м. Івано-Франківськ)*