

На правах рукописи

ПОГОЖЕВ ЮРИЙ СЕРГЕЕВИЧ

ДИСПЕРСНОУПРОЧНЕННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ ЭЛЕКТРОДНЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА

Специальность 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва - 2006

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет)»

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор

Левашов Евгений Александрович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Панов Владимир Сергеевич

доктор технических наук, профессор

Юхвид Владимир Исаакович

Ведущая организация

ГОУ ВПО «Самарский
государственный технический
университет» (г. Самара)

Защита диссертации состоится «20» декабря 2006 г. в «16⁰⁰» час. в аудитории К-541 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при Московском государственном институте стали и сплавов (технологическом университете) по адресу: 119991, г. Москва, Крымский вал, д.3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного института стали и сплавов (технологического университета).

Автореферат разослан «__» _____ 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета _____ Т.А.Лобова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Развитие современной техники связано с повышением производительности оборудования, его надежности и долговечности, что требует увеличения износостойкости деталей машин и инструмента. Обеспечение стабильных эксплуатационных характеристик изделий может быть достигнуто как путем создания новых конструкционных материалов, так и путем нанесения на детали машин и инструмент защитных функциональных покрытий.

В настоящее время для нанесения защитных покрытий перспективны методы обработки материалов, основанные на использовании высококонцентрированных потоков энергии. К таким методам относятся импульсные электроискровые процессы модифицирования поверхности, а именно электроискровое легирование (ЭИЛ) и термореакционное электроискровое упрочнение (ТРЭУ). К преимуществам технологий ЭИЛ и ТРЭУ относятся: возможность локальной обработки поверхности, высокая адгезия нанесенного материала, исключение необходимости предварительной подготовки обрабатываемой поверхности, экологическая чистота и доступность (сравнительно низкая стоимость оборудования), возможность механизации процесса.

Традиционно в качестве электродных материалов для нанесения износостойких покрытий используют твердые сплавы в основном на основе карбида вольфрама, изготовленные методом порошковой металлургии. Однако, в связи с их высокой эрозионной стойкостью и низким коэффициентом переноса, использование этих электродных материалов для нанесения ЭИЛ-покрытий, экономически не выгодно.

В связи с этим возникла потребность разработки новых безвольфрамовых электродных материалов с заданным комплексом свойств. Большое внимание уделяется композиционным материалам на основе карбида титана с мелкозернистой структурой. Для изготовления подобных электродных материалов успешно применяется технология силового СВС-компактирования. Первые работы в этом направлении были выполнены в Институте структурной макрокинетики Академии Наук СССР (ИСМАН) в конце 80-х годов, под руководством профессора Мержанова А.Г. и профессора Столина А.М. и успешно продолжены в Научно-учебном центре СВС МИСиС-ИСМАН. Так, были получены и применены на практике стержневые и дисковые электроды из различных синтетических твердых инструментальных материалов (СТИМ) в системах TiC-Ni , TiC-Ni-Mo , $(\text{Ti,Cr})\text{C-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$, TiC-TiB_2 , $\text{TiB}_2\text{-Ti}$ и др.

Несмотря на большое количество работ в данной области, весьма актуальной остается задача разработки новых составов электродных материалов, в том числе

дисперсноупрочненных наночастицами. Недостаточно изучены механизмы влияния нанодисперсных частиц тугоплавких соединений на фазо- и структурообразование СВС-материалов и покрытий. В литературе практически отсутствует информация о влиянии параметров электроискрового процесса на структуру и свойства покрытий.

Поэтому, данная работа по созданию, изучению и практическому применению дисперсноупрочненных наночастицами электродных материалов и ЭИЛ-покрытий является актуальной.

Работа выполнялась в соответствии с тематическими планами НИОКР института по следующим проектам:

- грант Рособразования по программе: «Развитие научного потенциала высшей школы»;
- проект ИН-КП.3/001: «Разработка технологий получения новых функциональных градиентных материалов, в том числе алмазосодержащих и дисперсноупрочненных наночастицами, и освоение их производства» ФЦНТП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники";
- проекты Европейской программы научно-технической интеграции «ЭВРИКА»: «UPLETOOLS» E! 2728 и «PROSURFMET» E! 3437;
- хозяйственные договора с предприятиями, в том числе: с ФГУП «НИИ Графит» (г. Москва), ФГУП ММПП «Салют» (г. Москва), ЗАО «Кермет» (г. Москва), ОАО НПО «Сатурн» (г. Рыбинск), ОАО ПКО «Теплообменник» (г. Нижний Новгород), ОАО «НИИ Стали» (г. Москва), ЗАО «Спринт-РИМ» (г. Москва).

Цель работы.

Создание новых дисперсноупрочненных наночастицами СВС-электродных материалов на основе карбида титана для получения упрочняющих электроискровых покрытий с высокими эксплуатационными характеристиками на подложках из титанового и никелевого сплавов, и их внедрение на промышленных предприятиях России.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Оптимизация параметров синтеза в режиме горения дисперсноупрочненных наночастицами электродных материалов на основе карбида титана $\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$, TiC-XH70Ю , TiC-NiAl , $\text{TiC-Ti}_3\text{AlC}_2$;
- установление закономерностей влияния добавок нанодисперсных порошков тугоплавких соединений ZrO_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4 , NbC , W , WC , WC-Co на макрокинетические характеристики процесса горения, фазовый состав, структуру и свойства новых электродных материалов в системах Ti-C-Cr-Ni , Ti-C-XH70Ю , Ti-C-Ni-Al , Ti-C-Al ;
- изучение кинетики массопереноса при формировании покрытий в процессе ЭИЛ на подложках из титанового и никелевого сплавов при использовании новых

дисперсноупрочненных наночастицами электродных материалов;

- поиск оптимальных частотно-энергетических режимов ЭИЛ- процесса для получения качественных покрытий;
- исследование структуры, фазового состава и свойств (толщина, сплошность, микротвердость, жаростойкость, коэффициент трения) электроискровых покрытий;
- проведение опытно-промышленных и промышленных испытаний изделий и инструмента, упрочненных модифицированными электродными материалами.

Методики исследования. Работа выполнена с применением современных методов исследования: рентгеноструктурного анализа; металлографического анализа и электронной микроскопии; статических методов определения механических свойств, а также трибологических испытаний по определению коэффициента трения и испытаний на жаростойкость. Использованы численные методы математической обработки экспериментальных данных с применением ЭВМ.

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, а также большого количества экспериментальных образцов, и применением статистических методов обработки данных.

Научная новизна

1. Установлены закономерности влияния добавок нанодисперсных порошков ZrO_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4 , NbC, W, WC, WC-Co на макрокинетические параметры горения СВС- систем Ti-C-Cr-Ni, Ti-C-XH70Ю, Ti-C-Ni-Al, Ti-C-Al и их свойства, проявляющиеся в модифицировании структуры сплавов за счет увеличения числа центров кристаллизации, способствующих гетерогенному зародышеобразованию на стадии первичного структурообразования в волне горения.
2. Экспериментально установлены кинетические закономерности формирования покрытий при варьировании значений частотно-энергетических параметров процесса ЭИЛ в широком диапазоне, что позволило оптимизировать режимы нанесения покрытий и повысить их качество.
3. Установлен эффект роста эрозионной способности электродных материалов при их модифицировании нанодисперсным компонентом, выражающийся в увеличении массопереноса и скорости формирования ЭИЛ- покрытий.

Практическая ценность

1. Разработана СВС- технология получения электродных материалов с модифицированной структурой на основе систем TiC-Cr₃C₂-Ni, TiC-XH70Ю, TiC-NiAl, TiC-Ti₃AlC₂. На новые электродные материалы разработаны и зарегистрированы технические условия.

2. Получены покрытия, обладающие повышенными значениями твёрдости, сплошности, жаростойкости, низким коэффициентом трения и высокими служебными характеристиками.
3. Разработаны технологии нанесения упрочняющих электроискровых покрытий на различные изделия и инструмент (керны пустотообразующие; втулки, работающие в качестве пар трения в насосах для нефтяной промышленности; водоохлаждаемые плиты для правки и закалки металлической ленты, корпуса алмазных отрезных сегментных кругов и сверл; протяжки; штампы для объемной изотермической штамповки). Разработаны технологические инструкции на процесс упрочнения деталей авиационной техники из титановых сплавов и деталей двигателей внутреннего сгорания.
4. Проведены опытно-промышленные и промышленные испытания образцов упрочненных изделий с ЭИЛ- покрытиями, полученными с использованием электродных материалов с модифицированной структурой, которые показали, что их срок службы увеличивается в 1,5-10 раз по сравнению с неупрочненными изделиями.
5. Разработанные электродные материалы, технология нанесения и модернизированное электроискровое оборудование внедрены на ОАО НПО «Сатурн» (г. Рыбинск) и ОАО ПКО «Теплообменник» (г. Нижний Новгород).

На защиту выносятся:

- установленные закономерности влияния добавок нанодисперсных порошков на параметры горения, структурообразование и свойства электродных материалов на основе СВС- систем: Ti-C-Cr-Ni, Ti-C-XH70Ю, Ti-C-Ni-Al, Ti-C-Al;
- кинетические зависимости массопереноса дисперсноупрочненных электродных материалов при использовании различных частотно-энергетических режимов процесса электроискровой обработки поверхности подложек из титанового и никелевого сплавов;
- установленные закономерности влияния добавок нанодисперсных порошков на структуру и свойства многофункциональных ЭИЛ- покрытий, полученных при использовании новых электродных материалов.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы докладывались на: 1-й и 2-й Всероссийской школе-семинаре по структурной макрокинетике для молодых ученых в ИСМАН, Черноголовка, 2003 и 2004 г.г.; 3-й конкурсной конференции молодых специалистов авиационных, ракетно-космических и металлургических организаций России «Новые материалы и технологии в авиационной и ракетно-космической технике», г. Королев, 2004 г.; 8-м Международном симпозиуме по функционально-градиентным материалам, г. Левен, Бельгия, 2004 г.; 7-й Международной научно-практической конференции «Человек и космос», г. Днепропетровск, Украина, 2005 г.; 8-м Международном симпозиуме по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу, г. Кальяри, Италия, 2005 г.;

Международном симпозиуме «Принципы и процессы создания неорганических материалов», г. Хабаровск, 2006 г.; 8-й Международной практической конференции – выставке «Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки», г. Санкт-Петербург, 2006 г.

Публикации. Содержание диссертационной работы отражено в 8 публикациях в виде статей в периодической печати.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, восьми глав, выводов и восьми приложений. Диссертация имеет объем 185 страниц, включая 35 таблиц и 49 рисунков, список использованных источников состоит из 174 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены физико-химические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и приведены химические классы СВС- систем. Рассмотрены и проанализированы закономерности и механизмы горения в безгазовых системах, а также механизмы структурообразования при синтезе материалов на примере систем Ti-C, Ti-C-Me и Ti-C-Cr-Ni. Представлены основные технологические типы СВС- процессов. Рассмотрена технология силового СВС- компактирования, направленная на получение различных композиционных материалов в том числе и электродов для ЭИЛ. Показаны основные закономерности влияния технологических параметров силового СВС- компактирования на структуру и физико-механические свойства продуктов синтеза.

Показаны перспективы применения нанодисперсных порошков различных тугоплавких соединений в качестве модификаторов структуры продуктов синтеза. Исходя из классической теории гетерогенного зародышеобразования, сформулированы требования, которым должны удовлетворять добавки наноразмерных порошков для получения мелкозернистой структуры.

Проведен анализ современных методов нанесения покрытий. Подробно рассмотрен метод электроискрового легирования металлических поверхностей. Описаны физические процессы, происходящие при формировании упрочненного слоя (электрическая эрозия, пробой межэлектродного промежутка, формирование вторичной структуры на аноде), приведена современная модель процесса ЭИЛ, а также описаны физико-химические критерии создания электродных материалов. Большое внимание уделено практическому

применению метода ЭИЛ в промышленности, указаны наиболее эффективные области применения данного метода.

В результате анализа литературы показана необходимость разработки новых составов электродных материалов с модифицированной структурой для нанесения многофункциональных покрытий по технологии ЭИЛ, которые обладают повышенными эксплуатационными характеристиками (высокой сплошностью и микротвердостью, повышенной износо- и жаростойкостью, низким коэффициентом трения и т.д.)

Во второй главе приведены характеристики используемых в работе порошков, описаны условия получения дисперсно-упрочненных электродных материалов и нанесения электроискровых покрытий, а также методики экспериментальных исследований.

Синтез новых материалов осуществляли по технологии силового СВС-компактирования с использованием экзотермических смесей порошков титана, углерода, никеля, хрома, алюминия и железа. В качестве добавок использовали нанодисперсные порошки ZrO_2 , Al_2O_3 , NbC, Si_3N_4 , W, WC и WC-Co. Адиабатическая температура горения (T_r) рассчитывалась с использованием специализированной программы «THERMO», разработанной в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, а ее экспериментальные значения определялись с помощью микротермопарной методики. В процессе синтеза контролировалась линейная скорость распространения фронта горения.

Проведены комплексные исследования физико-химических и механических свойств синтезированных материалов, включающие в себя определение предела прочности и трещиностойкости по методу трехточечного изгиба, твердости по Виккерсу, пикнометрической плотности по методу гидростатического взвешивания, а также остаточной пористости.

В экспериментах по нанесению электроискровых покрытий использовалась промышленная высокочастотная установка марки «ALIER–METAL» и универсальный стенд «ALIER–METAL 2002», предназначенный для исследования кинетики и механизма массопереноса в зависимости от частотно-энергетических параметров процесса ЭИЛ. Данные установки были дополнительно снабжены устройством для измерения мощности и энергии искрового разряда, имеющим счетчик рабочих импульсов (при нанесении покрытий фиксировался каждый импульс, соответствующий пробой межэлектродного промежутка).

Электроискровые покрытия наносились контактным электродом в ручном и механизированном режимах при варьировании частоты, длительности и энергии единичных импульсных разрядов. Формирование поверхностного слоя осуществлялось поочередным локальным воздействием импульсного разряда на все участки обрабатываемой поверхности.

В качестве катодов (подложек) выбраны материалы, широко применяющиеся в

промышленности: никелевый сплав марки ЭК-61 (ХН58МБЮД-ИД) и титановый сплав марки ОТ4-1.

Кинетику массопереноса (удельную эрозию анода Δa и удельный привес катода Δk) определяли гравиметрическим методом. Металлографический анализ выполнен на оптических микроскопах «Neophot-32» и «Axiovert 25 CA (Zeiss)» с системой анализа изображений «Видеотест». Исследование структуры модифицированных электродных материалов и ЭИЛ-покрытий, а также микрорентгеноспектральный анализ распределения легирующих элементов в покрытии проводили на растровом электронном микроскопе марки «JEOL JSM-U3» и сканирующих электронных микроскопах «HITACHI S-3000N» и «JEOL JSM-6700F» при увеличениях от $\times 500$ до $\times 80\,000$.

Съемка рентгеновских спектров велась на дифрактометре марки ДРОН с использованием монохроматического Co- , $(\text{Cu})\text{-K}_\alpha$ излучения. Съемка по точкам выполнялась в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 110^\circ$, шаг съемки составлял $0,1^\circ$, экспозиция на точку съемки составляла 3 – 4 с. Полученные спектры обрабатывались с помощью специального пакета программ, разработанного в Московском государственном институте стали и сплавов.

Микротвердость покрытий измерялась на твердомере марки ПМТ – 3 при нагрузках 50 и 100 г по ГОСТ 9450-76.

Жаростойкость полученных материалов и покрытий оценивалась по привесу окисленных на воздухе при температуре 750°C образцов в электропечи марки СШОЛ 1.1,6/12-МЗ.

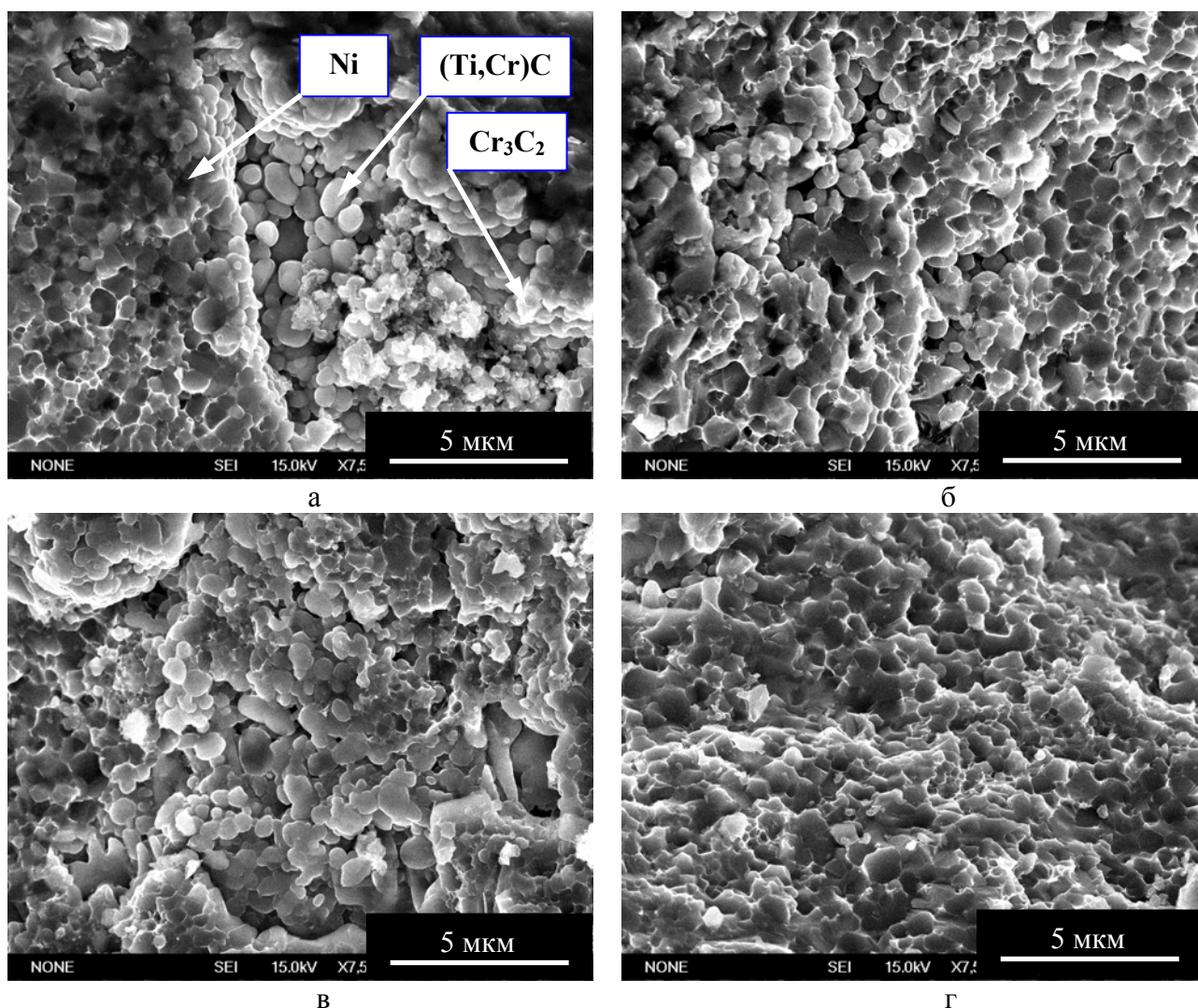
Трибологические свойства (коэффициент трения и износостойкость) покрытий исследовались на трибометре фирмы «CSM Instruments» по схеме «шарик-диск» (шарик из сплава $\text{WC-6\%Co}$, диск – образец с покрытием) при нагрузке 1 Н и линейной скорости 10 см/с, с непрерывной записью изменений значений коэффициента трения при помощи программы «InstrumX».

Шероховатость поверхности электроискровых покрытий оценивалась на профилометре «Mahr Perthometer PRK S8P».

Третья глава посвящена исследованию влияния различных методов приготовления шихты, содержащей нанодисперсный компонент на структуру и свойства СВС-материалов на примере системы $\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$. В качестве модифицирующей добавки использовали нанодисперсный порошок ZrO_2 .

Приготовление шихты с нанокomпонентом осуществлялось смешиванием четырьмя различными методами: в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ), в планетарной мельнице, в ШВМ с последующей ультразвуковой обработкой смеси, ультразвуковая обработка шихты

с последующим перемешиванием в планетарной мельнице. Показано, что способ приготовления реакционной смеси оказывает влияние на структурную однородность сплава после СВС- синтеза. Наиболее однородная структура сплава $\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$, модифицированного нанодисперсным порошком двуокиси циркония получена при использовании планетарной мельницы (рисунок 1 б) и комбинированной обработки смеси ультразвук + планетарная мельница (рисунок 1 г).



а – смешивание в ШВМ; б – смешивание в планетарной мельнице; в – смешивание в ШВМ с последующей ультразвуковой обработкой; г – ультразвуковая обработка и смешивание в планетарной мельнице.

Рисунок 1 – Микроструктура сплава $\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$ с добавкой нанодисперсного порошка ZrO_2

Отмечено небольшое влияние способа введения добавки нанокompонента в гетерогенную порошковую смесь на свойства синтезированных продуктов (таблица 1).

Таблица 1 – Свойства сплава СТИМ-ЗБ, модифицированного наночастицами ZrO_2

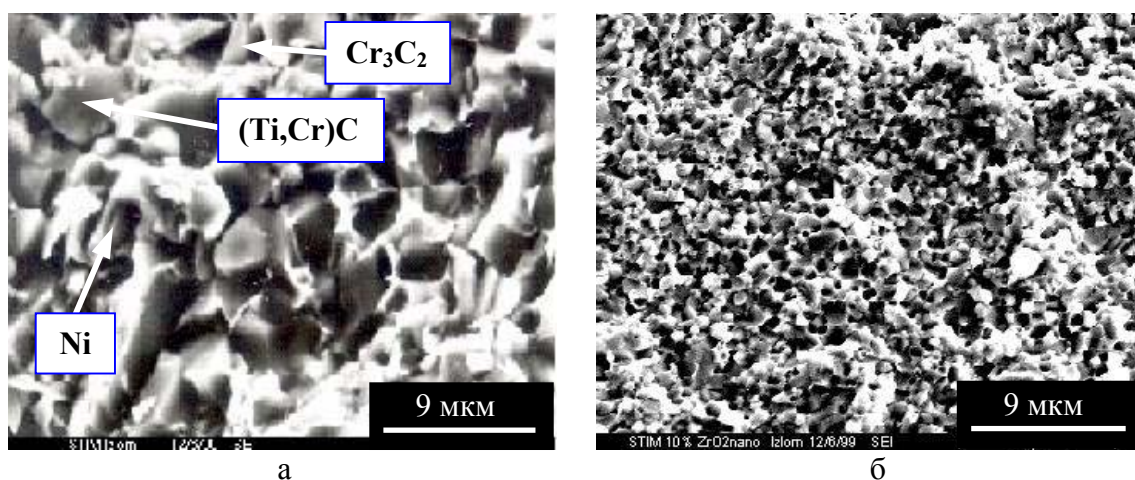
Метод введения нанокомпонента в исходную шихту	Средний размер зерен, мкм	ρ , г/см ³	$P_{ост}$, %	$\sigma_{изг}$, МПа	$K_{1с}$, МПа $\times$ м ^{1/2}	Твердость HV, ГПа
смешивание в ШВМ	0,7	4,8	6,9	454	7,3	14,7
смешивание в планетарной мельнице	0,6	4,9	5,1	428	7,0	15,0
смешивание в ШВМ + ультразвуковая обработка	0,7	4,7	8,9	421	6,7	14,2
ультразвуковая обработка + смешивание в планетарной мельнице	0,8	4,8	6,9	442	7,1	14,5

По-видимому, это связано с дополнительной гомогенизацией реакционной смеси и продуктов синтеза в волне горения путем перегруппировки через жидкую фазу и повышения равномерности распределения нанодисперсного компонента.

В четвертой главе приведены результаты экспериментальных исследований дисперсноупрочненных наночастицами материалов на основе сплава $TiC-Cr_3C_2-Ni$ и ЭИЛ-покрытий из них.

Установлено, что введение в состав шихты нанодисперсных порошков тугоплавких соединений приводит к снижению скорости горения по сравнению с базовым сплавом, что подтверждает гипотезу об относительной инертности добавок и их роли в процессе горения лишь в качестве теплового балласта. В этом качестве инертная добавка влияет на кинетику процесса синтеза, т.к. нанопорошки, равномерно распределяясь между частицами реагентов, частично блокируют реакционную поверхность, и скорость синтеза снижается. Это влияние тем больше, чем больше удельная поверхность вводимой добавки.

На рисунке 2 а,б приведена структура базового сплава $TiC-Cr_3C_2-Ni$. (без добавок нанокомпонента) и сплава с добавкой нанопорошка ZrO_2 . Микроструктура базового сплава представляет собой ограненные зерна титано-хромового карбида, карбида хрома и прослойку связующей фазы никеля. Средний размер зерен основной фазы составляет 3,5 мкм. Введение в исходную шихту нанокомпонента приводит к уменьшению среднего размера зерна основной карбидной фазы до 5 раз. Предложено объяснение подобного влияния добавки нанодисперсных порошков (инертных компонентов): в процессе синтеза они снижают не только скорость химического реагирования компонентов смеси, но и температуру горения (в среднем на 300 °С), что замедляет скорость роста карбидных зерен в волне горения. Кроме того, тугоплавкие наночастицы, попадая в расплав на основе титана в волне горения, увеличивают число центров кристаллизации, способствуя гетерогенному зародышеобразованию уже на стадии первичного структурообразования. Наибольший



а – TiC-Cr₃C₂-Ni без добавок; б – TiC-Cr₃C₂-Ni + ZrO₂.

Рисунок 2 – Структура материалов в системе TiC-Cr₃C₂-Ni

эффект структурного модифицирования наблюдается при использовании нанопорошков ZrO₂ и Al₂O₃, полученных золь-гель синтезом (средний размер частиц соответственно равен 17 мкм и 4 мкм).

В результате комплексного исследования свойств полученных СВС- материалов показано, что для достижения одновременно высоких значений твердости, прочности и трещиностойкости наиболее предпочтительным является легирование сплава TiC-Cr₃C₂-Ni нанодисперсными порошками ZrO₂ и W (таблица 2).

Таблица 2 – Свойства сплава TiC-Cr₃C₂-Ni, модифицированного наночастицами

Материал	Средний размер зерен, мкм	ρ , г/см ³	П _{ост} , %	$\sigma_{изг}$, МПа	K _{1C} , МПа×м ^{1/2}	Твердость HV, ГПа
TiC-Cr ₃ C ₂ -Ni без добавок	3,5	5,3	1,3	800	14,0	16,8
+ ZrO ₂ золь-гель	0,5	5,4	0,2	1200	20,0	20,5
+ Al ₂ O ₃ золь-гель	1,0	4,7	10,3	700	9,3	20,0
+ W плазмохимический	2,3	5,5	0,2	1080	16,4	19,5
+ WC плазмохимический	2,0	5,4	1,8	770	14,8	18,1
+ WC-Co плазмохимический	1,7	5,3	3,5	800	17,4	21,7
+ NbC плазмохимический	1,5	5,3	3,6	775	16,7	19,6
+ Si ₃ N ₄ плазмохимический	1,3	4,7	9,1	300	7,6	11,9

Изучена кинетика формирования ЭИЛ-покрытий при использовании электродных материалов на основе сплава $\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$ с модифицированной структурой на никелевом сплаве марки ЭК-61 (рисунок 3).

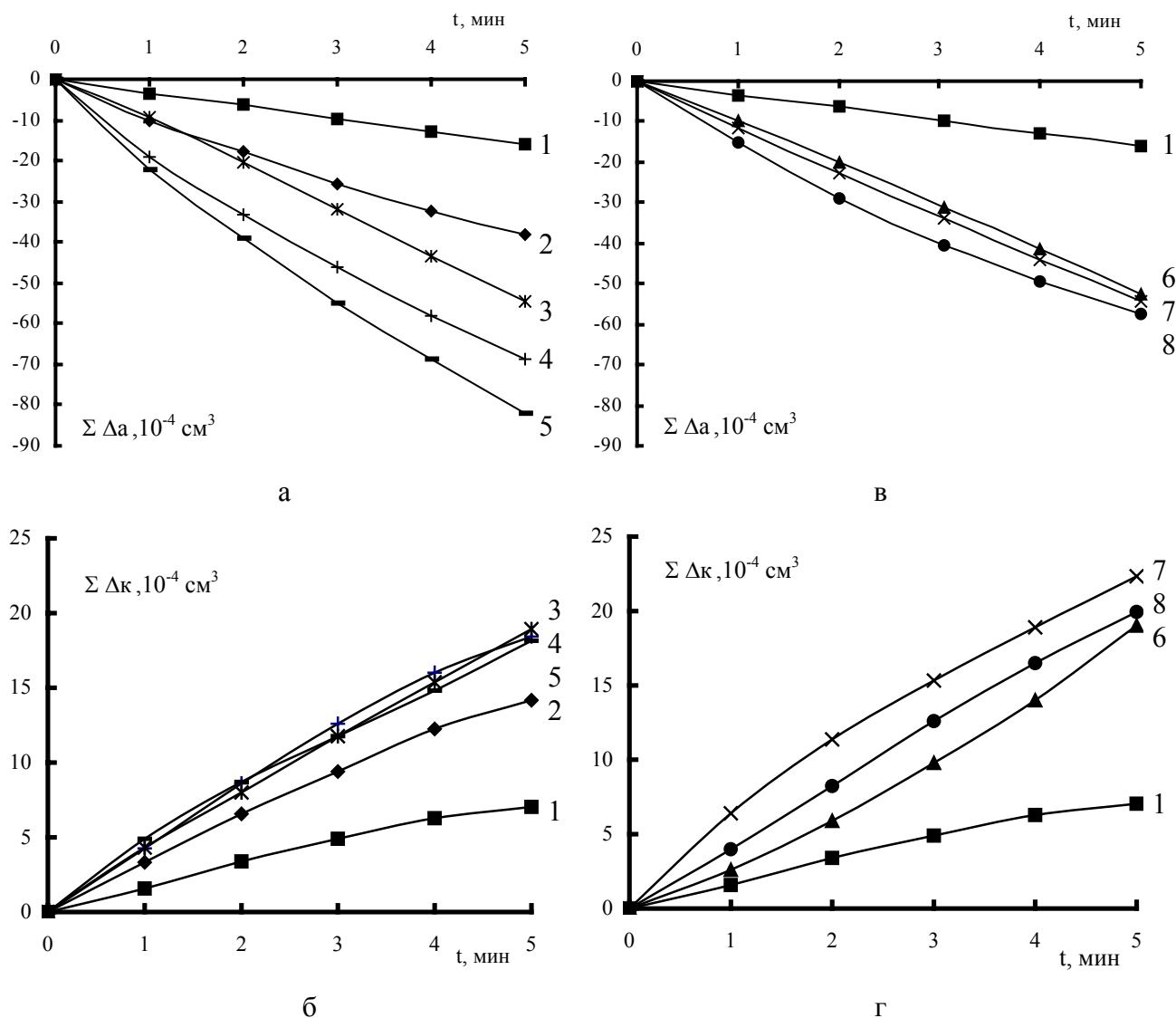


Рисунок 3 – Зависимости суммарной эрозии анода $\Sigma \Delta a$ (а,в) и суммарного привеса катода $\Sigma \Delta k$ (б,г) от времени ЭИЛ-обработки

Установлен оптимальный частотно-энергетический режим электроискровой обработки с энергией единичных импульсных разрядов (E) равной 0,52 Дж, частотой следования импульсов (F) 500 Гц и длительностью единичного импульса (τ) 100 мкс, который характеризуется максимальной скоростью роста покрытия при его удовлетворительной сплошности и шероховатости.

Введение в электродный материал нанокompонента приводит к увеличению эрозии анода ($\Sigma\Delta a$) (рисунок 3 а,в), что связано с мелкозернистой структурой и присутствием наночастиц на границах раздела зерен. Вместе с тем, из приведенных зависимостей видно, что добавки нанодисперсных порошков также способствуют росту привеса на катоде $\Sigma\Delta k$ (рисунок 3 б,г), по сравнению с покрытиями, нанесенными базовым электродным материалом без добавок. Наибольший привес на катоде отмечен в случае применения электродов с модифицирующими добавками W и WC-Co.

Свойства покрытий полученных в результате электроискровой обработки поверхности образцов из никелевого сплава представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Свойства ЭИЛ- покрытий

Образец покрытия	Толщина, мкм	Сплошность, %	Микротвердость, ГПа	
			подложка	покрытие
TiC-Cr ₃ C ₂ -Ni без добавок	12	60 – 70	3,7 ± 0,2	8,1 ± 0,8
TiC-Cr ₃ C ₂ -Ni + ZrO ₂ золь-гель	125	95 – 100		11,9 ± 0,8
TiC-Cr ₃ C ₂ -Ni + Al ₂ O ₃ золь-гель	76	75 – 85		9,8 ± 0,6
TiC-Cr ₃ C ₂ -Ni + W плазмохимический	64	85 – 95		9,5 ± 0,4
TiC-Cr ₃ C ₂ -Ni + WC плазмохимический	48	75 – 85		8,8 ± 0,5
TiC-Cr ₃ C ₂ -Ni + WC-Co плазмохимический	32	75 – 85		8,3 ± 0,4
TiC-Cr ₃ C ₂ -Ni + NbC плазмохимический	130	85 – 95		9,6 ± 0,9
TiC-Cr ₃ C ₂ -Ni + Si ₃ N ₄ плазмохимический	26	60 – 70		8,9 ± 0,4

Анализ профилей изменения микротвердости по толщине покрытий позволил выявить тонкий слой толщиной 10 – 20 мкм с микротвердостью ~ 3,0 ГПа, находящийся непосредственно под покрытием. Типичный профиль распределения микротвердости по толщине покрытия, полученного электродным материалом с добавкой NbC, показан на рисунке 4. Характер распределения микротвердости на других образцах аналогичен.

С помощью микрорентгеноспектрального анализа установлено, что нанодисперсный компонент равномерно распределен по объему покрытия с некоторым превышением концентрации в поверхностном слое.

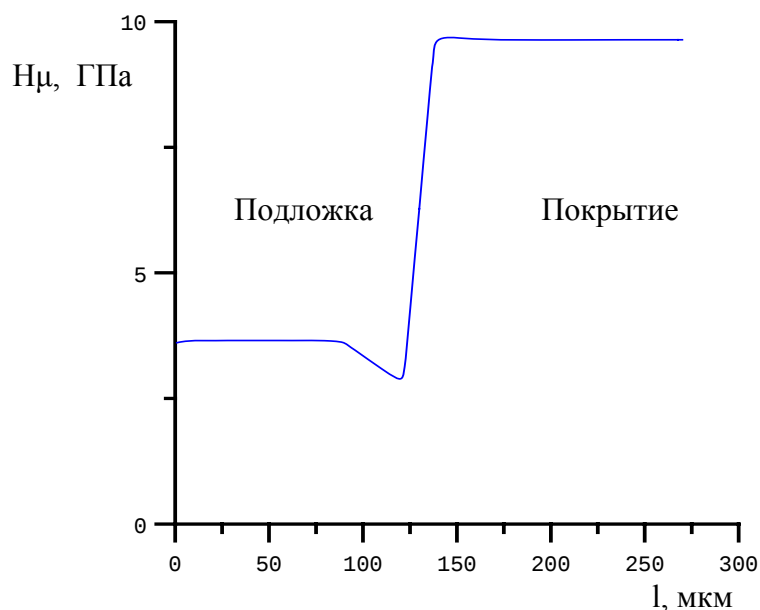


Рисунок 4 – Типичная кривая распределения микротвердости на границе раздела покрытие – подложка ЭК-61

В пятой главе представлены результаты экспериментальных исследований дисперсноупрочненных наночастицами СВС- материалов в системе TiC-ХН70Ю и ЭИЛ-покрытий из них.

Фазовый состав базового сплава TiC-ХН70Ю включает в себя карбид титана и твердый раствор никель-хром. Введение в шихту добавок нанопорошка не приводит к существенному изменению фазового состава. Исключение составляют лишь добавки ZrO_2 и NbC, при которых образуется титаноциркониевый оксикарбид $Ti,Zr(CO)$ и комплексный титанониобиевый карбид $(Ti,Nb)C$, соответственно.

По аналогии со сплавом TiC- Cr_3C_2 -Ni легирование базового электродного материала нанокomпонентом в данной системе ведет к снижению температуры и скорости горения, а также сильному модифицированию структуры электродных материалов.

Исходя из результатов исследований свойств сплава (таблица 4), можно сделать вывод о том, что добавка нанодисперсного порошка диоксида циркония ZrO_2 оказывает положительное влияние одновременно на все прочностные характеристики сплава TiC-ХН70Ю. Добавка карбида ниобия также оказывает позитивное влияние, но в меньшей степени.

Найден оптимальный энергетический режим ($E=0,13$ Дж, $F=3000$ Гц, $\tau=25$ мкс) ЭИЛ-обработки титанового сплава марки ОТ 4-1 при использовании электродов с модифицированной структурой. Данный режим характеризуется высокой скоростью формирования покрытия, удовлетворительной шероховатостью и сплошностью.

Таблица 4 – Свойства сплава TiC-XH70Ю, модифицированного наночастицами

Материал	Средний размер зерен, мкм	ρ , г/см ³	Пост, %	$\sigma_{изг}$, МПа	K_{Ic} , МПа $\times$ м ^{1/2}	Твердость HV, ГПа
TiC-XH70Ю без добавок	3,0	5,9	3,6	699	9,5	14,0
+ ZrO ₂ золь-гель	0,5	5,9	2,9	767	10,6	17,2
+ ZrO ₂ микропорошок	1,3	5,8	4,6	678	8,0	13,6
+ Al ₂ O ₃ золь-гель	1,1	5,7	3,2	344	8,0	11,0
+ W плазмохимический	2,8	6,1	2,7	501	13,2	13,1
+ WC плазмохимический	2,1	6,5	1,2	689	11,3	12,9
+ WC-Co плазмохимический	1,7	6,0	4,0	517	9,1	15,1
+ NbC плазмохимический	1,0	5,9	3,5	710	9,8	15,6
+ Si ₃ N ₄ плазмохимический	0,9	6,0	2,0	564	7,9	13,4

Экспериментально установлено, что введение нанодисперсного компонента в состав электродного материала способствует увеличению количества рабочих импульсов за единицу времени в процессе ЭИЛ по сравнению с базовым электродом без добавок, что связано с повышенной эрозионной способностью модифицированного электродного материала.

В таблице 5 представлены свойства электроискровых покрытий, полученных при использовании электродов из сплава TiC-XH70Ю.

Таблица 5 – Свойства ЭИЛ-покрытий в системе TiC-XH70Ю

Материал электрода	Микротвердость, ГПа		K_y	Сплошность, %	Толщина, мкм
	подложка	покрытие			
TiC-XH70Ю без добавок	1,9	11,7	6,2	70	57
+ ZrO ₂ золь-гель		12,6	6,6	100	104
+ ZrO ₂ микропорошок		9,8	5,2	90	115
+ Al ₂ O ₃ золь-гель		14,9	7,8	90	105
+ NbC плазмохимический		13,3	7,0	90	69
+ Si ₃ N ₄ плазмохимический		12,4	6,5	75	60
+ W плазмохимический		12,1	6,4	85	107
+ WC плазмохимический		10,8	5,7	75	60
+ WC-Co плазмохимический		10,2	5,4	85	99

Видно, что наиболее высоким комплексом свойств обладают покрытия, осажденные электродными материалами с добавками ZrO_2 и Al_2O_3 , полученными по технологии золь-гель синтеза, а также плазмохимического NbC.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что на всех режимах обработки в покрытиях образуется карбонитрид титана $Ti(C,N)$ и жаропрочная фаза Ni-Cr, соответствующая сплаву ХН70Ю. Образование карбонитрида титана в составе покрытий в отличие от электродных материалов, обусловлено взаимодействием карбида с азотом воздуха в процессе ЭИЛ. Данный эффект является позитивным, т.к. карбонитрид и нитрид титана - более жаростойкие соединения, по сравнению с карбидом титана.

Сравнительные трибологические испытания полученных покрытий показали, что в большинстве случаев введение в состав электродного материала добавки нанодисперсного порошка приводит к снижению коэффициента трения (f). При использовании модифицированных электродных материалов коэффициент трения покрытий не превышает значения 0,2. Следует отметить, что коэффициент трения образца без покрытия (титановый сплав ОТ4-1) составляет 0,54, а покрытия, нанесенного базовым электродом - 0,26.

Экспериментально установлено, что введение в электродный материал и в состав покрытия нанокompонента способствует снижению скорости окисления ЭИЛ-покрытий. Наибольшую жаростойкость имеют покрытия, нанесенные электродными материалами с добавками вольфрамсодержащих нанопорошков. Интересно отметить то, что добавка нанодисперсного порошка ZrO_2 , полученного по технологии золь-гель синтеза, способствует уменьшению скорости окисления по сравнению с покрытием, содержащим более крупнозернистую добавку ZrO_2 с размером частиц менее 20 мкм.

Шестая глава посвящена исследованию дисперсноупрочненных наночастицами СВС-материалов в системе TiC-NiAl и ЭИЛ-покрытий из них.

Введение в состав исходной смеси тугоплавкого нанокompонента оказывает аналогичное влияние на макрокинетические параметры процесса горения и структуру исследуемого сплава подобно двум предыдущим системам. Сравнение расчетных и экспериментальных значений температуры и скорости горения между собой позволило сделать вывод о том, что процесс горения в данной системе протекает в условиях, близких к адиабатическим.

В таблице 6 представлены свойства полученных СВС-композиций. Результаты исследований дисперсноупрочненных материалов показали, что наиболее позитивное влияние на свойства сплава TiC-NiAl оказывает добавка нанодисперсного порошка NbC, которая повышает значения предела прочности и твердости, а также снижает скорость окисления, улучшая тем самым жаростойкость композита.

Таблица 6 – Свойства сплава TiC-NiAl, модифицированного наночастицами

Сплав	D, мкм	ρ , г/см ³	$P_{ост}$, %	$\sigma_{изг}$, МПа	K_{IC} , МПа $\times$ м ^{1/2}	Твердость HV, ГПа
TiC-NiAl без добавок	2,4	5,1	3,0	443	7,8	10,3
TiC-NiAl + ZrO ₂ золь-гель	0,8	5,2	1,3	509	5,6	10,1
TiC-NiAl + ZrO ₂ плазмохимический	0,9	5,1	1,9	483	5,6	9,3
TiC-NiAl + NbC плазмохимический	1,0	5,4	1,4	493	6,5	13,1
TiC-NiAl + W плазмохимический	1,7	5,6	5,4	-	-	11,0

При исследовании кинетики формирования покрытий найден оптимальный частотно-энергетический режим ($E = 0,26$ Дж, $F = 1300$ Гц, $\tau = 50$ мкс) ЭИЛ- обработки поверхности титанового сплава ОТ4-1. Экспериментально установлено влияние параметров импульсных разрядов на характер массопереноса в процессе ЭИЛ.

Введение в электродный материал нанодисперсных компонентов, способствует получению более качественных покрытий, которые имеют меньшее количество дефектов (трещин и пор) по сравнению с покрытиями из базового электрода TiC-NiAl. В результате электроискровой обработки модифицированными электродами на поверхности образцов из титанового сплава формируются покрытия, характеризующиеся высокой сплошностью до 95 % и микротвердостью до 14,3 ГПа (таблица 7). Применение электродных материалов, содержащих в своем составе нанодисперсный компонент, способствует увеличению толщины, сплошности и микротвердости ЭИЛ- покрытий.

Таблица 7 – Результаты металлографического анализа электроискровых покрытий

Электродный материал	Микротвердость, ГПа		Толщина, мкм	Сплошность, %
	подложка	покрытие		
TiC-NiAl без добавок	1,9	11,7	45	85
TiC-NiAl + ZrO ₂ золь-гель		12,9	50	95
TiC-NiAl + ZrO ₂ плазмохимический		14,2	50	95
TiC-NiAl + NbC плазмохимический		14,3	50	95
TiC-NiAl + W плазмохимический		14,3	55	95

При продолжительности электроискровой обработки менее 5 минут в покрытии отсутствует фаза алюминида никеля. Вероятной причиной этого является то, что первоначально происходит активное взаимодействие титановой подложки с азотом воздуха с образованием подслоя из TiN, а лишь потом начинается интенсивный перенос материала анода в покрытие.

Покрyтия из модифицированных электродных материалов в системе TiC-NiAl повышают жаростойкость титанового сплава марки OT4-1 и существенно улучшают трибологические свойства за счет снижения коэффициента трения до значений менее 0,2.

Модифицированные электродные материалы в системе TiC-NiAl рекомендованы для нанесения multifunctionальных, антифрикционных, износо- и жаростойких покрытий.

В седьмой главе представлены результаты исследований дисперсноупрочненных наночастицами СВС- материалов в системе TiC-Ti₃AlC₂ и ЭИЛ- покрытий из них.

Данный сплав был синтезирован из расчета образования, наряду с карбидом титана, макс-фазы Ti₃AlC₂, которая относится к уникальному классу материалов, соответствующих общей формуле M_{n+1}AX_n, где М – переходный металл, А – элемент IIIA или IVA подгруппы, Х – углерод или азот. Макс-фазы обладают уникальным сочетанием свойств металлов и керамики. Они имеют низкую плотность, высокую электро- и теплопроводность, высокий модуль упругости, прочность, а также превосходную стойкость к высокотемпературному окислению и коррозионную стойкость, в тоже время они легко подвергаются механической обработке.

Наиболее заметный эффект модифицирования структуры сплава TiC-Ti₃AlC₂ получен при введении в исходную шихту нанопорошков ZrO₂ марки ЧСЦ (с использованием ультразвуковой обработки) или плазмохимического ZrO₂.

По результатам исследований свойств сплава (таблица 8) можно сделать вывод о том, что применение ультразвуковой обработки в процессе приготовления шихтовых смесей в данной системе с наночастицами благоприятно влияет на свойства получаемых материалов, т.к. обеспечивает наиболее равномерное распределение нанокompонента в порошковой гетерогенной среде.

Наиболее предпочтительным для сплава TiC-Ti₃AlC₂ является легирование нанодисперсным порошком диоксида циркония ZrO₂ марки ЧСЦ с использованием ультразвуковой обработки.

При исследовании кинетики формирования покрытий с использованием электрода TiC-Ti₃AlC₂ на ранее установленном оптимальном частотно-энергетическом режиме (E = 0,26 Дж; F = 600 Гц; τ = 25 мкс) выявлено, что введение нанодисперсных компонентов не дает заметного роста массопереноса в процессе ЭИЛ- обработки подложек из титанового

Таблица 8 – Свойства сплавов на основе TiC-Ti₃AlC₂ с добавками различных нанопорошков

Материал	Метод введения нанокompонента в шихту	D, мкм	ρ, г/см ³	П _{ост} , %	σ _{изг} , МПа	K _{1с} , МПа×м ^{1/2}	Твердость HV, ГПа
TiC-Ti ₃ AlC ₂ без добавок	ШВМ (6 ч.)	3,2	4,2	3,2	421	7,1	9,2
+ ZrO ₂ ЧСЦ	ШВМ (6 ч.)	1,9	4,3	1,8	427	6,8	10,6
+ ZrO ₂ ЧСЦ	ШВМ (6 ч.) + УЗ обработка (15 мин)	1,8	4,4	1,6	508	7,0	11,8
+ ZrO ₂ плазмохимический	ШВМ (6 ч.)	1,7	4,3	2,5	362	6,1	11,6
+ Al ₂ O ₃ плазмохимический	ШВМ (6 ч.)	2,3	4,2	2,3	326	5,6	9,8
+ NbC плазмохимический	ШВМ (6 ч.)	2,2	4,4	2,0	377	6,2	10,1
+ W плазмохимический	ШВМ (6 ч.)	2,7	4,4	1,7	436	6,9	9,7
+ WC плазмохимический	ШВМ (6 ч.)	2,4	4,4	1,6	442	7,6	10,9
+ WC-Co плазмохимический	ШВМ (6 ч.)	2,4	4,4	2,0	441	6,8	10,4

сплава ОТ4-1. Максимальная величина ΣΔк наблюдается при легировании базовым электродным материалом. В тоже время применение модифицированных электродов способствует увеличению сплошности и микротвердости ЭИЛ-покрытий (таблица 9).

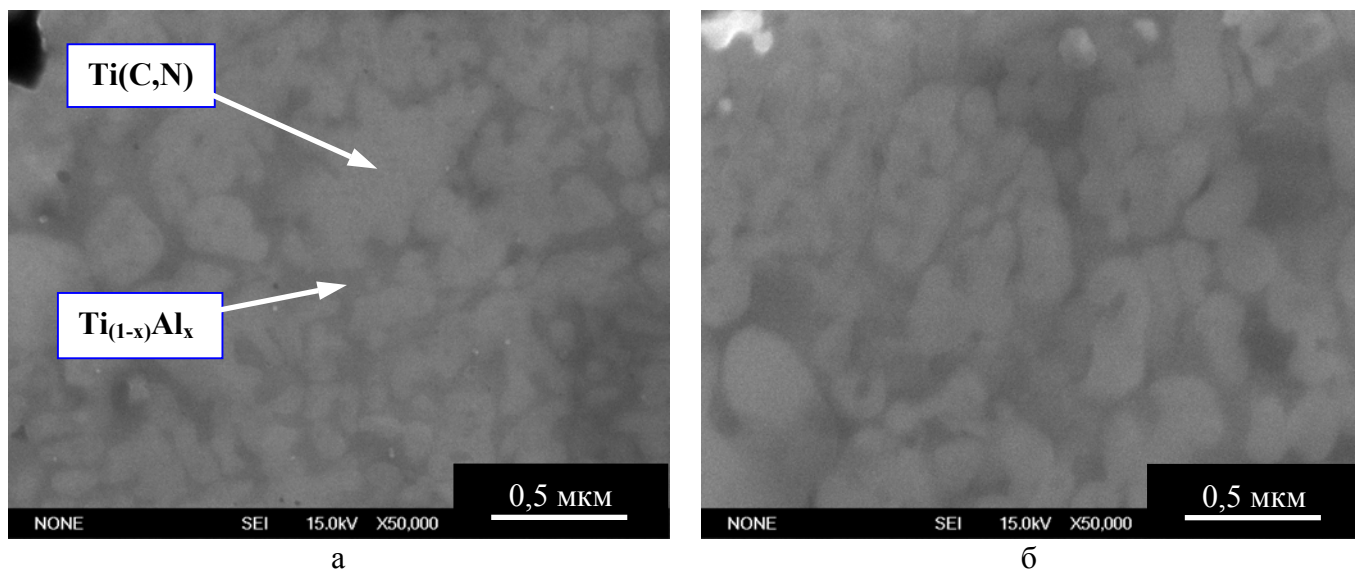
Таблица 9 – Свойства электроискровых покрытий

Материал электрода	Микротвердость, ГПа		K _y *	Толщина, мкм	Сплошность, %
	подложка	покрытие			
TiC-Ti ₃ AlC ₂ без добавок	1,9	11,6	6,1	29	80-85
+ W плазмохимический		14,6	7,7	40	95-100
+ WC плазмохимический		14,4	7,6	30	90-95
+ WC-Co плазмохимический		13,1	6,9	22	90-95
+ NbC плазмохимический		12,1	6,4	21	90-95
+ Al ₂ O ₃ плазмохимический		12,0	6,3	20	85-90
+ ZrO ₂ ЧСЦ		14,2	7,5	36	95-100
+ ZrO ₂ плазмохимический		11,9	6,3	18	90-95

Фазовый состав исследуемых покрытий представляет собой карбонитрид титана Ti(C,N), нестехиометрический алюминид титана Ti_(1-x)Al_x и небольшое количество

свободного алюминия.

Анализ микроструктур при увеличении $\times 50000$ (рисунок 5) показал, что электроискровые покрытия состоят из очень мелких зерен карбонитрида титана $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ размером от 70 до 500 нм.



а – $\text{TiC-Ti}_3\text{AlC}_2$ без добавок; б – $\text{TiC-Ti}_3\text{AlC}_2 + \text{ZrO}_2$ ЧСЦ.

Рисунок 5 – Микроструктура покрытий, полученных при использовании электродов на основе $\text{TiC-Ti}_3\text{AlC}_2$ (увеличение $\times 50000$)

Наилучшей жаростойкостью, как и в случае электродов из сплавов TiC-XH70Ю и TiC-NiAl , обладает покрытие, нанесенное электродным материалом с добавкой нанодисперсного порошка W. Также наличие данной добавки в электродном материале способствует получению покрытий с минимальной шероховатостью.

Трибологические исследования показали, что введение в электродный материал нанодисперсных порошков Al_2O_3 , ZrO_2 (марки ЧСЦ), NbC и WC-Co приводит к небольшому снижению коэффициента трения.

К причинам позитивного влияния наночастиц на трибологические свойства покрытий можно отнести следующие: размер зерна износостойкой составляющей существенно уменьшается при введении в состав электрода и покрытия наночастиц; наночастицы даже самого твердого материала, расположенные по границам (карбидных, нитридных, боридных) зерен, выполняют роль сухой смазки; с ростом объемной доли наночастиц твердого компонента увеличивается сопротивление пластической деформации (H^3/E^2) и трещиностойкость покрытий; покрытия с добавками наночастиц имеют повышенную

микротвердость, сплошность и меньшую шероховатость

Восьмая глава посвящена промышленному применению разработанных дисперсно-упрочненных электродных материалов и электроискровых покрытий.

С целью повышения ресурса работы изделий типа «кERN», применяемых для вырубки сырого кирпича, по технологии ЭИЛ была обработана опытная партия деталей с использованием как базовых, так и дисперсно-упрочненных наночастицами электродов состава $\text{TiC-XH70Ю} + \text{Al}_2\text{O}_3^{\text{нано}}$, $\text{TiC-XH70Ю} + \text{NbC}^{\text{нано}}$, $\text{TiC-XH70Ю} + \text{ZrO}_2^{\text{нано}}$. В результате испытаний установлено, что покрытия, полученные из дисперсно-упрочненных электродов, обеспечивают рост срока службы «кЕРНОВ» на 15 % по сравнению с покрытиями, полученными при использовании базового электродного материала. Электроискровая обработка «кЕРНОВ» на более мощных энергетических режимах с предварительным нанесением подслоя на низкоэнергетическом режиме электродами $\text{TiC-XH70Ю} + \text{Al}_2\text{O}_3^{\text{нано}}$, $\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3^{\text{нано}}$ привела к повышению стойкости на 60 %.

Применение электродного материала из сплава TiC-XH70Ю с добавкой наноразмерного WC для упрочнения опытной партии втулок из карбидостали марки ПК 100Х2Н2 + 5 % TiC, работающих в качестве пары трения в насосах для нефтяной промышленности, позволила увеличить срок службы на 15 %.

В технологии производства гладкой металлической ленты используется закалочный комплекс фирмы «Собра», в состав которого входят водоохлаждаемые стальные плиты для правки ленты после термической обработки, которые работают в критических условиях - температура поверхностного слоя ленты после термообработки составляет 960 °C на входе плиты и 20 °C на выходе. В процессе эксплуатации плиты подвергается интенсивному износу, за счет чего на их поверхности появляются царапины и задиры, негативно влияющие на поверхность ленты. Электроискровая обработка рабочей поверхности плит с использованием высокочастотного энергетического режима и электродных материалов, в том числе TiC-NiAl с добавкой нанодисперсного порошка NbC позволила увеличить стойкость плит более чем в 10 раз по сравнению с непокрытыми изделиями и в 2 раза за счет введения в состав электродов и покрытий наночастиц карбида ниобия.

Проведены испытания алмазных отрезных сегментных кругов модели АОСК 350 с упрочняющими ЭИЛ- покрытиями подсегментной зоны несущего корпуса из стали 9ХФ. Для упрочнения использовали электроды $\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$ с добавками нанопорошков ZrO_2 и W. Испытания позволили установить существенный эффект снижения износа дисков от 25 до 50 % за счет модифицирования покрытий наночастицами, что привело к заметному росту ресурса работы дорогостоящих отрезных сегментных кругов.

Применение электродных материалов с модифицированной структурой $\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$

для упрочнения стальных корпусов (сталь 40Х) алмазных сверл, применяемых в стройиндустрии, позволило увеличить ресурс работы на 25 %. При этом покрытия наносили как на внешнюю, так и на внутреннюю части подсегментной зоны стального корпуса.

Осуществлено промышленное внедрение модифицированных электродных материалов $\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni+ZrO}_2^{\text{нано}}$, $\text{TiC-NiAl+NbC}^{\text{нано}}$ и $\text{TiC-Ti}_3\text{AlC}_2\text{+ZrO}_2^{\text{нано}}$, а также модернизированного электроискрового оборудования марки «Alier 31-Metal» на инструментальном производстве ОАО НПО «Сатурн», а также на экспериментальном производстве ОАО ПКО «Теплообменник».

В настоящее время разработанные электродные материалы успешно применяются для нанесения упрочняющих покрытий на протяжки, применяемые для обработки титановых дисков, используемых в корпусах турбин нефтедобывающей промышленности, для упрочнения штамповой оснастки при изготовлении деталей авиационной техники, а также для упрочнения экспериментальных узлов пар трения в системах кондиционирования авиационной техники.

ВЫВОДЫ

1. Разработана технология силового СВС- компактирования и получены новые электродные материалы с модифицированной структурой на основе систем $\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$, TiC-XH70Ю , TiC-NiAl , $\text{TiC-Ti}_3\text{AlC}_2$, дисперсноупрочненные наночастицами ZrO_2 , Al_2O_3 , NbC , W , WC , WC-Co и Si_3N_4 .
2. Изучены особенности горения СВС- систем, а также фазовый состав, структура и свойства полученных сплавов. Показано, что введение в шихтовую смесь нанодисперсного компонента практически во всех случаях приводит к снижению температуры и скорости горения, а также к существенному модифицированию структуры сплавов, при котором средний размер зерен основной карбидной фазы уменьшается в 2-7 раз.
3. Изучена кинетика формирования ЭИЛ- покрытий, полученных применением дисперсноупрочненных электродных материалов, на подложках из титанового и никелевого сплавов при варьировании в широком диапазоне частотно-энергетических параметров электроискровой обработки, что позволило оптимизировать технологические режимы нанесения и качество покрытий.
4. Исследованы структура, фазовый состав и свойства ЭИЛ- покрытий. Установлено, что применение дисперсноупрочненных электродных материалов с мелкозернистой структурой приводит к получению покрытий высокого качества по: сплошности, микротвердости, жаростойкости и трибологическим свойствам.

5. Разработаны технологические инструкции на процесс нанесения функциональных покрытий на детали авиационной техники из титановых сплавов и детали двигателей внутреннего сгорания, и технические условия на новые электродные материалы, которые зарегистрированы в ГОССТАНДАРТ России.
6. Проведены опытно-промышленные и промышленные испытания образцов упрочненных деталей машин и инструмента, результаты которых показали, что ЭИЛ-покрытия, полученные с использованием дисперсноупрочненных наночастицами электродных материалов на основе карбида титана, увеличивают их срок службы в 1,5-10 раз. Разработанные электродные материалы, технологии и модернизированное электроискровое оборудование внедрены на ОАО НПО «Сатурн» (г. Рыбинск) и ОАО ПКО «Теплообменник» (г. Нижний Новгород).

Основные результаты диссертационной работы представлены в публикациях:

1. Левашов Е.А., Погожев Ю.С., Кудряшов А.Е., Сенатулин Б.Р., Мур Дж.Дж. Исследование влияния добавки нанокристаллического порошка оксида циркония различной природы на состав, структуру и физико-механические свойства твердого сплава СТИМ-3Б // Физика металлов и металловедение, 2003, том 96, № 2, с. 87-94.
2. Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Kudryashov A.E., Senatulin B.R., Moore J.J. Studying the Effect of Various Nature Zirconia Nanocrystalline Powder Additions on Composition and Physical-Chemical Properties of SHIM-3B Hard Alloy. // The Physics of Metals and Metallography, 2003, Vol. 96, No. 2, p.p. 1-7.
3. Kudryashov A.E., Zamulaeva E.I., Vakaev P.V., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A. New Multifunctional FGM-Coatings Produced Using ESA and TRESS Methods // Materials Science Forum Proceedings of 8th International Symposium on Functionally Graded Materials, Leuven, Belgium, July 11– 14, 2004, “Trans Tech Publications Ltd”, Switzerland, pp. 359-366.
4. Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Погожев Ю.С., Вакаев П.В., Свиридова Т.А., Замулаева Е.И., Милонич С., Тодорович М. Исследование влияния параметров импульсных разрядов на массоперенос, структуру, состав и свойства электроискровых покрытий на основе TiC-NiAl, модифицированных нанодисперсными компонентами. // Известия ВУЗов. Цветная металлургия, 2004, № 6, с. 39-46.
5. Levashov E.A., Kudryashov A.E., Pogozhev Yu.S., Vakaev P.V., Sviridova T.A., Zamulaeva E.I., Milonich S., Todorovich M. An investigation of the influence of the parameters of pulse discharges on mass transfer, structure, composition, and properties of TiC-NiAl-based

electrical spark coatings modified by nanodispersed components. // Allerton press, Inc., New York, Russian journal of non-ferrous metals, 2004, vol. 45, № 11, p. 32-40.

6. Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Милонич С., Тодорович М., Матюха В.А. Особенности влияния добавок нанодисперсных тугоплавких частиц на состав, структуру и физико-механические свойства твердого СВС-сплава СТИМ-40НА (система TiC-NiAl) // Цветные металлы, 2005, № 1, с. 59-64.
7. Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Ульянова Т.М., Дедов Н.В., Матюха В.А.. О влиянии нанокристаллических порошков тугоплавких соединений на процесс горения, структурообразование, фазовый состав и свойства СВС-сплава на основе TiC-TiAl. // Известия ВУЗов. Цветная металлургия, 2006, № 5. с. 23-30.
8. Lj. S. Cerovic, S.K. Milonjic, M.B. Todorovic, M.I. Trtanj, Y.S. Pogozhev, Y. Blagoveschenskii, E.A. Levashov. Point of zero charge of different carbides. // Colloids and Surfaces, Physicochem. Eng. Aspects, 2006, A, p. 54-59.