

На правах рукописи

ЗАМУЛАЕВА ЕВГЕНИЯ ИГОРЕВНА

РАЗРАБОТКА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ  
И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ WC-Co

Специальность 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва - 2009

Работа выполнена в Федеральном государственном образовательном учреждении высшего и профессионального образования «Государственный технологический университет «Московский институт стали и сплавов»»

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 организации

Учреждение Российской академии наук

Институт металлургии

и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Защита диссертации состоится «21» мая 2009 г. в «16<sup>00</sup>» час. в аудитории К-421 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при Федеральном государственном образовательном учреждении высшего и профессионального образования «Государственный технологический университет «Московский институт стали и сплавов» по адресу: 119991, г. Москва, Крымский вал, д.3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного образовательного учреждения высшего и профессионального образования «Государственный технологический университет «Московский институт стали и сплавов».

Автореферат разослан «    » апреля 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Т.А.Лобова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Приоритетной задачей современного материаловедения является повышение надежности и увеличение срока службы ответственных деталей и узлов, работающих в экстремальных условиях эксплуатации. Для ее решения применяются различные методы инженерии поверхности, в том числе импульсное электроискровое легирование (ЭИЛ). Достоинствами ЭИЛ являются: высокая производительность; высокая адгезия покрытия к подложке; возможность локальной обработки поверхности; малый размер зоны термического влияния, позволяющий исключить отпуск обрабатываемой детали; отсутствие жестких требований к чистоте исходной поверхности; возможности механизации процесса и осаждения наноструктурированных покрытий.

Наиболее распространенными электродными материалами для нанесения покрытий методом ЭИЛ являются стандартные твердые сплавы на основе карбида вольфрама марок ВК и ТК с размером зерен 3-5 мкм. Это связано с тем, что в твердых сплавах, состоящих из твердой и пластичной фаз, наилучшим образом сочетаются высокая прочность и твердость. Однако их недостатком является низкая эрозионная способность, которая затрудняет перенос материала с анода-электрода на катод-подложку и, как следствие, не достигаются требуемые свойства покрытий.

Для повышения эрозионной способности электрода и увеличения эффективности процесса ЭИЛ требуются электродные материалы с более низкой теплопроводностью и повышенной резистивностью. Последнее может быть достигнуто наличием в электроде некоторой остаточной пористости, уменьшением размера зерна карбидной фазы, увеличением объемной доли межфазных границ и плотности линейных и точечных дефектов структуры. Поэтому создание электродных материалов на основе карбида вольфрама с нанокристаллической структурой, имеющих высокую эрозионную способность, должно расширить технологические возможности метода ЭИЛ. До настоящего времени опыт применения в качестве электродов наноструктурированных твердых сплавов отсутствовал.

В связи с вышеизложенным работа по созданию и практическому применению наноструктурированных твердосплавных электродов в процессах ЭИЛ является актуальной.

Работа выполнялась в соответствии с тематическими планами университета на НИР и ОКР по следующим проектам:

- Федеральная целевая программа (ФЦП) «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 - 2012 годы». Государственный контракт № 02.513.11.3187 от 23 апреля 2007 года по теме: «Разработка научных и технологических принципов создания наноструктурированных

керамических и дисперсно-упрочненных наночастицами композиционных материалов для работы в экстремальных условиях эксплуатации»;

- грант Рособразования по программе: «Развитие научного потенциала высшей школы», Подпрограмма: «Прикладные исследования и разработки по приоритетным направлениям науки и техники», Раздел 2.1.: «Прикладные исследования», Направление работ: Новые материалы и химические технологии, в том числе наноматериалы и нанотехнологии. Наименование проекта: «Разработка новых многофункциональных наноструктурных пленок и покрытий, упрочненных наночастицами и технологий их получения»;

- ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» на 2002-2006 г.г. Государственный контракт 02.467.11.2003 от 30.09.2005 «Разработка технологий получения новых функциональных градиентных материалов, в том числе алмазосодержащих и дисперсно-упрочненных наночастицами, и освоение их производства»;

- проект «PROSURFMET» E! 3437: «Прогрессивные технологии обработки поверхности металлических материалов» Европейской программы научно-технической интеграции «ЭВРИКА»;

- хозяйственные договоры с предприятиями, в том числе: ФГУП ММП «Салют» (г.Москва), ОАО ПКО «Теплообменник» (г. Нижний Новгород), ФГУП «НИИ Графит» (г.Москва), ФГУП «ПО Уралвагонзавод» (г. Нижний Тагил).

### **Цель работы**

Создание наноструктурированных электродных материалов на основе карбида вольфрама для повышения качества электроискровых покрытий на ответственных узлах и деталях из стали, титановых и никелевых сплавов, работающих в экстремальных условиях эксплуатации.

Для решения поставленной цели сформулированы следующие задачи:

- разработать наноструктурированный электродный материал состава WC-8%Co;
- определить оптимальный частотно-энергетический режим процесса ЭИЛ для получения покрытий с качественно новыми свойствами;
- исследовать особенности кинетики массопереноса и механизма формирования покрытий из наноструктурированного и микроструктурного (марки ВК8) электродов на подложках из стали, титанового и никелевого сплавов. Изучить структуру, фазовый состав и свойства покрытий;

– провести опытно-промышленные испытания упроченных изделий и внедрить технологию и наноструктурированные электродные материалы в промышленное производство.

### **Научная новизна**

1. Впервые предложены к использованию в импульсных электроискровых процессах наноструктурированные электроды состава WC-8%Co. Показано, что наноструктурное состояние электродного материала обеспечивает повышенные эрозионную способность и скорость осаждения электроискровых покрытий.

2. Впервые на различных подложках показано влияние структурного состояния электродного материала на механизм фазо- и структурообразования покрытий. Вследствие высокой эрозионной способности наноструктурированных электродных материалов их массоперенос, а также фазо- и структурообразование покрытий протекают при небольшом проплавлении подложки и преимущественном переносе твердых карбидных зерен. Для традиционного сплава ВК8 объем проплавленного в канале разряда металла подложки, приходящегося на единицу массы WC, существенно выше, что приводит к формированию покрытий с низким содержанием карбидных фаз и с преимущественным содержанием твердых растворов на основе железа или никеля или титана.

3. Изучены физико-химические процессы, протекающие на рабочем торце электрода в условиях высокочастотного электроискрового разряда. Образование на торце вторичной структуры (продуктов взаимодействия электрода и подложки в результате обратного массопереноса) является лимитирующим фактором процесса формирования покрытий.

### **Практическая ценность**

1. Разработана технология получения наноструктурированных твердосплавных электродов состава WC-8%Co с помощью вакуумного спекания и горячего прессования. Во ФГУП «Стандартинформ» Ростехрегулирования зарегистрированы технические условия ТУ 1984-017-11301236-2004 и ТУ 1984-020-11301236-2005 на стержневые и кольцевые электроды.

2. Изготовлены опытные партии стержневых и дисковых наноструктурированных электродов для ручной и механизированной электроискровой обработки.

3. Получены покрытия с высокими твердостью и износостойкостью, низким коэффициентом трения и обладающие повышенными служебными свойствами по сравнению с покрытиями из электродов ВК8. Разработаны технологические инструкции на процессы электроискрового упрочнения деталей типа «кривошип» ТИ 28-11301236-2006, а также клапанов газораспределения, шатунов двигателей внутреннего сгорания ТИ 35-11301236-2008.

4. В ФГУП «ПО Уралвагонзавод» (г. Нижний Тагил) проведены промышленные испытания деталей типа «кривошип» из титановых сплавов. Установлено, что ресурс работы ответственных изделий увеличивается в 1,5 раза по сравнению с проектным ресурсом.

В ООО «Компоненты двигателя» (г. Москва) проведены испытания клапанов газораспределения и шатунов из титановых сплавов двигателей внутреннего сгорания. Установлено, что применение покрытий нового типа позволяет многократно увеличить надежность деталей.

В ОАО ПКО «Теплообменник» (г. Нижний Новгород) установлено, что покрытия из наноструктурированных электродов превосходят по своим характеристикам (твердость, жаростойкость, износостойкость) применяющиеся в серийном производстве покрытия из ВК8 и рэлита. Разработана и согласована с ФГУП «ВИАМ» технологическая рекомендация на процесс электроискровой обработки деталей авиационной техники. Упрочнена опытная партия деталей авиационной техники типа «обтекатель» и «поршень».

5. Разработанные электродные материалы и технология нанесения внедрены в ОАО ПКО «Теплообменник» (г. Нижний Новгород) и в ООО «Компоненты двигателя» (г. Москва).

Все основные результаты, приведенные в диссертационной работе, получены лично соискателем Замулаевой Е.И. Достоверность результатов подтверждается использованием современных аттестованных методик исследования и оборудования, а также большого количества экспериментальных образцов, применением статистических методов обработки данных.

**На защиту выносятся:**

- закономерности и кинетика спекания нанодисперсного плазмохимического порошка WC-8%Co;
- кинетические закономерности массопереноса (привеса катода и эрозии анода) при использовании различных структурных состояний электродного материала и варьировании частотно-энергетических режимов осаждения покрытий на подложки из армко-железа, никелевого и титанового сплавов;
- физико-химические особенности формирования покрытий и процессы, происходящие на рабочем торце электрода;
- структура и свойства электроискровых покрытий при варьировании режимов нанесения на армко-железо, никелевый и титановый сплавы;
- технологии упрочнения ответственных узлов и деталей с применением наноструктурированного электрода WC-Co.

## **Апробация работы**

Результаты работы были доложены и обсуждены на следующих конференциях и симпозиумах: 7-й Международной научно-практической конференции «Человек и космос», г. Днепропетровск, Украина, 2005 г.; 8-й Международной практической конференции – выставке «Технология ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки», г. Санкт-Петербург, 2006 г.; Международном симпозиуме «Принципы и процессы создания неорганических материалов (Самсоновские чтения)», г. Хабаровск, 2006 г.; 10-й Международной конференции «Плазменная инженерия поверхности», Гармиш – Партенкирхен, Германия, 2006 г.; 9-м Международном симпозиуме по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу, Дижон, Франция, 2007 г.; 5-й Международной конференции «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ) Интенсификация и моделирование свойств материалов и технологических процессов», г. Москва, 2007 г.; 8-й Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем», г. Белгород, 2008 г.; 35-й Международной конференции «Металлургические покрытия и тонкие пленки», Сан-Диего, США, 2008 г.; 1-м Международном форуме по нанотехнологиям, г. Москва, 2008 г.; 1-й международной научной конференции «Наноструктурные материалы-2008: Беларусь-Россия-Украина», Минск, Беларусь, 2008; 11-й Международной конференции «Плазменная инженерия поверхности», Гармиш – Партенкирхен, Германия, 2008 г.

## **Публикации**

Содержание диссертационной работы отражено в 24 публикациях. Из них 9 статей в рецензируемых журналах, 5 статей в сборниках трудов конференций, 10 тезисов докладов.

## **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, выводов и восьми приложений. Работа изложена на 158 страницах, включая 17 таблиц и 56 рисунков. Список литературы содержит 139 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен аналитический обзор литературы, в котором проведен анализ современных методов нанесения покрытий. Подробно рассмотрен метод ЭИЛ металлических поверхностей, уделено внимание практическому использованию метода в

промышленности, указаны наиболее эффективные области его применения. Описаны физические процессы, происходящие при формировании упрочненного слоя (электрическая эрозия, пробой межэлектродного промежутка, полярный массоперенос материала электродов, формирование вторичной структуры на аноде и измененного поверхностного слоя на катоде), приведена современная модель процесса, а также представлены физико-химические критерии конструирования электродных материалов.

Приведены общие сведения о тройных диаграммах состояния W-C-Co, W-C-Ni, W-C-Fe, W-C-Ti и возможных соединениях, образующихся в процессе ЭИЛ электродами WC-Co подложек на основе титана, никеля и железа, а также литературные данные по изучению аморфизации покрытий в системах WC-Me, где Me – Ni, Fe, Ti.

Рассмотрены методы получения стандартных твердых сплавов марки ВК и наноструктурных материалов WC-Co. Представлен обзор работ, касающихся сохранения исходной величины карбидных зерен в сплавах WC-Co, полученных из нанокристаллических (<100 нм) или ультрадисперсных (<500 нм) порошков. Установлено, что даже при использовании ингибиторов роста зерен, минимальный средний размер зерен WC составляет 70 – 200 нм и более. Отмечено, что в случае нанокристаллических порошков характерные стадии спекания сдвинуты в сторону меньших температур относительно аналогичных стадий спекания микронных порошков. В большинстве работ исследовалось влияние различных факторов на усадку при спекании до беспористого состояния и на характеристики полученных мелкозернистых сплавов на основе карбида вольфрама. Опыт получения твердосплавных наноструктурированных электродных материалов и их применение в процессах ЭИЛ в литературе не отражен. По итогам литературного обзора были сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** дано описание исходных материалов, методик исследования и используемого оборудования.

Для изготовления электродов использовали плазмохимический порошок состава 92% WC – 8% Co со средним размером зерен 60 нм.

Стержневые электроды размером 4×4×50 мм получали вакуумным спеканием в печи шахтного типа «СШОЛ 1.1,6/12-МЗ». Температуру спекания варьировали от 1150 °С до 1350 °С, а время изотермической выдержки - от 5 до 60 минут. Скорость нагрева до температуры изотермической выдержки составляла 25 °С в минуту. Кольцевые электроды с внешним диаметром 170 мм, внутренним диаметром 120 мм и толщиной 7 мм получали горячим прессованием на установке «КСЕ-0,14» фирмы «Klein» (Германия). Процесс проводили в атмосфере аргона в графитовых пресс-формах при давлении 30 МПа. Нагрев до температуры изотермической выдержки (1200 °С) осуществляли со скоростью 60 °С в минуту. Время



экзотермической выдержки составляло 5 мин. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах марки «ВЛР-200». Измерение теплоемкости материала проводили на приборе «STA 449» («NETZSCH», Германия) методом дифференциальной сканирующей калориметрии. В качестве стандарта использовался синтетический сапфир (ГОСТ 8.141-75). Температуропроводность измеряли в атмосфере аргона бесконтактным методом лазерной вспышки на приборе «LFA 457» («NETZSCH», Германия).

Для проведения электроискровой обработки использовали универсальный стенд «Alier-Metal 2002», позволяющий управлять частотно-энергетическими параметрами процесса: амплитудой тока разряда, частотой выходных импульсов, длительностью импульса, а также частотой вибровозбудителя. Эксперименты проводились при частоте вибровозбудителя 600 Гц. Анод (расходуемый электрод) и катод (подложка) были подключены к счетчику рабочих импульсов. Значения частотно-энергетических параметров режимов, используемых в работе, приведены в таблице 1. Нанесение покрытий в механизированном режиме осуществлялось на промышленной высокочастотной установке марки «Alier-Metal». Покрытия наносили в атмосфере аргона и на воздухе. Кинетику массопереноса изучали гравиметрическим методом на весах «KERN 770» с точностью  $10^{-4}$  г.

Таблица 1 – Частотно-энергетические режимы ЭИЛ

Амплитудное значение тока (I), А	Частота импульсов тока (f), Гц	Длительность импульсов тока (τ), мкс	Энергия единичного импульсного разряда (P), Дж
50	1000	8	0,01
170	500	25	0,13
300	100	25	0,23
400	100	100	1,20

В качестве подложек использовали образцы из титанового сплава ОТ4-1, никеля марки НП1 и армко-железа размером 10×10×5 мм. В качестве электрода сравнения использовали твердый сплав марки ВК8 (ГОСТ 3882-74) с размером зерна WC 2-3 мкм.

Толщину покрытий и их сплошность определяли на оптическом микроскопе «Axiovert 25 CA» («Karl Zeiss», Германия) при увеличениях ×500 и ×200. Измерение твердости покрытий (H<sub>μ</sub>) проводили на приборе «ПМТ-3» на поперечных шлифах в соответствии с методикой, установленной по ГОСТ 9450-76 при нагрузках 50 и 100 г. Твердость (H) и модуль Юнга (E) были рассчитаны методом Оливера-Фарра (ISO 14577 и ASTM E2546-07)

по данным измерительного индентирования, проведенного на приборе «NanoHardnessTester», («CSM Instruments», Швейцария.) при нагрузке 10 мН, используя алмазный индентор Берковича. Трибологические исследования проводились на трибометре фирмы «CSM Instruments» по схеме «шарик-диск». Испытания выполнены при нагрузках 1 Н или 5 Н и скорости вращения 0,1 м/с. Контртелом служил шарик 94% WC – 6% Co или  $Al_2O_3$  диаметром 3 мм. Шероховатость и топография поверхности покрытий исследовались на оптическом нанопрофилометре «WYKO NT 1100» («Veeco», США). Измерения осуществляли по методике вертикальной сканирующей интерферометрии. Фазовый состав покрытий определялся методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на автоматизированных дифрактометрах марки «ДРОН» с использованием монохроматического  $Cu-K_{\alpha}$  и  $Co-K_{\alpha}$  излучений. Полученные спектры обрабатывались с помощью пакета программ, разработанного в МИСиС. Для оценки доли аморфной фазы (АФ) последняя имитировалась дифракционным спектром фазы  $Ni_3W_3C$  или  $Fe_3W_3C$  (структурный тип  $E9_3$ ) с размером областей когерентного рассеяния (ОКР) 1 нм.

Исследование микроструктуры образцов проводили на растровом электронном микроскопе «JSM-6700F» фирмы «JEOL» (Япония), ионном сканирующем микроскопе «Strata FIB 201» («FEI Company», США). Для выявления тонкой структуры применяли селективное ионное травление выбранных участков образцов. Элементный состав образцов определяли методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре «PHI 5500 ESCA» фирмы «Perkin Elmer» (Германия), оже-электронной спектроскопии (ОЭС) на приборе «PHI-680» фирмы «Physical Electronics» (США) и рентгеноспектрального микроанализа на электронном микроскопе «JSM-6700F» с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии «JED-2300F» фирмы «JEOL» (Япония).

**В третьей главе** приведены результаты исследований процесса спекания наноструктурированных электродов методами вакуумного спекания и горячего прессования.

Проведенные в диапазоне давлений 100-300 МПа эксперименты по прессованию нанодисперсного порошка выявили слабую зависимость относительной плотности прессовок от давления и позволили получить брикеты с максимальной относительной плотностью 0,40. Развитая поверхность наночастиц обеспечивает достаточно хорошую формуемость. Физической причиной низкой прессуемости нанопорошков являются межчастичные адгезионные силы, величина которых резко возрастает с уменьшением размера частиц. Как для вакуумного спекания, так и для горячего прессования лучшее сочетание структуры и свойств электродного материала по степени сохранности размера зерна WC (не более 100 нм) и уплотнению обеспечивается температурой 1200 °С и временем изотермической

выдержки 5 минут. В результате по технологии горячего прессования получены кольцевые электроды с относительной плотностью 0,78 и средним размером зерна менее 100 нм.

Наноструктурированным электродам, полученным по технологии вакуумного спекания, присвоена марка СНМ8 (спеченный наноструктурный электродный материал, 8 – содержание кобальта в масс. %) и по технологии горячего прессования – ГПНМ 8 (горячепрессованный наноструктурный материал, 8 – содержание кобальта в масс. %).

Теоретически вклад структурного состояния электрода на кинетику переноса при формировании ЭИЛ-покрытий был оценен с помощью известного критерия Палатника (1), равного отношению характерных времен эрозии анода и катода ( $\tau_a / \tau_k$ ) и который позволил качественно предсказать состав покрытий:

$$\frac{\tau_a}{\tau_k} \cong \frac{C_a \rho_a \lambda_a (T_a - T_0)^2}{C_k \rho_k \lambda_k (T_k - T_0)^2}, \quad (1)$$

где  $C_{a,k}$  – теплоемкость, Дж/(К·К);  $\rho_{a,k}$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;  $\lambda_{a,k}$  – теплопроводность, Вт/(м·К);  $T_{a,k}$  – температура кипения, К;  $T_0$  – температура окружающей среды, К.

Из результатов расчета (таблица 2) следует, что при обработке никеля и железа наноструктурированным электродом СНМ8 должно формироваться покрытие, состоящее преимущественно из материала электрода ( $\tau_a < \tau_k$ ), а при использовании электрода ВК8 следует ожидать формирования сплавов из материалов электрода и подложки. При обработке титана электродом СНМ8 ( $\tau_a \sim \tau_k$ ) покрытие должно представлять из себя сплав электрода и подложки. При использовании стандартного электрода ВК8 ( $\tau_a \gg \tau_k$ ) покрытие состоит главным образом из титанового сплава с малым содержанием карбидной фазы, т.к. характерное время эрозии такого электрода много больше характерного времени эрозии титановой подложки.

Таблица 2 – Расчетные значения критерия Палатника

Материал подложки	$\tau_a / \tau_k$	
	электрод СНМ8	электрод ВК8
Титан	1,2 ( $\tau_a \sim \tau_k$ )	7,6 ( $\tau_a \gg \tau_k$ )
Никель	0,2 ( $\tau_a < \tau_k$ )	1,3 ( $\tau_a \sim \tau_k$ )
Железо	0,2 ( $\tau_a < \tau_k$ )	1,5 ( $\tau_a \sim \tau_k$ )

**Четвертая глава** посвящена исследованию физико-химических особенностей формирования структуры и свойств электроискровых покрытий на титановом сплаве ОТ4-1. Изучена кинетика формирования покрытий электродами ВК8 и СНМ8 (рисунок 1). На всех энергетических режимах массоперенос электрода СНМ8 более интенсивен. Наибольшая разница в кинетике формирования покрытий наблюдается на высокоэнергетическом режиме при  $P = 1,2$  Дж: эрозия подложки превышает перенос вещества в случае электрода ВК8 (привес находится в области отрицательных значений); эрозия электрода ( $\Sigma\Delta A$ ) имеет зависимость, близкую к линейной. Для СНМ8 привес на катоде находится в области положительных значений. На кинетической кривой наблюдается излом. До момента времени, соответствующего 8000 импульсам, привес ( $\Sigma\Delta K$ ) возрастает сравнительно медленно, затем происходит увеличение угла наклона кривой привеса. Аналогично, убыль массы ( $\Sigma\Delta A$ ) меняет наклон после 8000 рабочих импульсов и возрастает более чем в 6 раз.

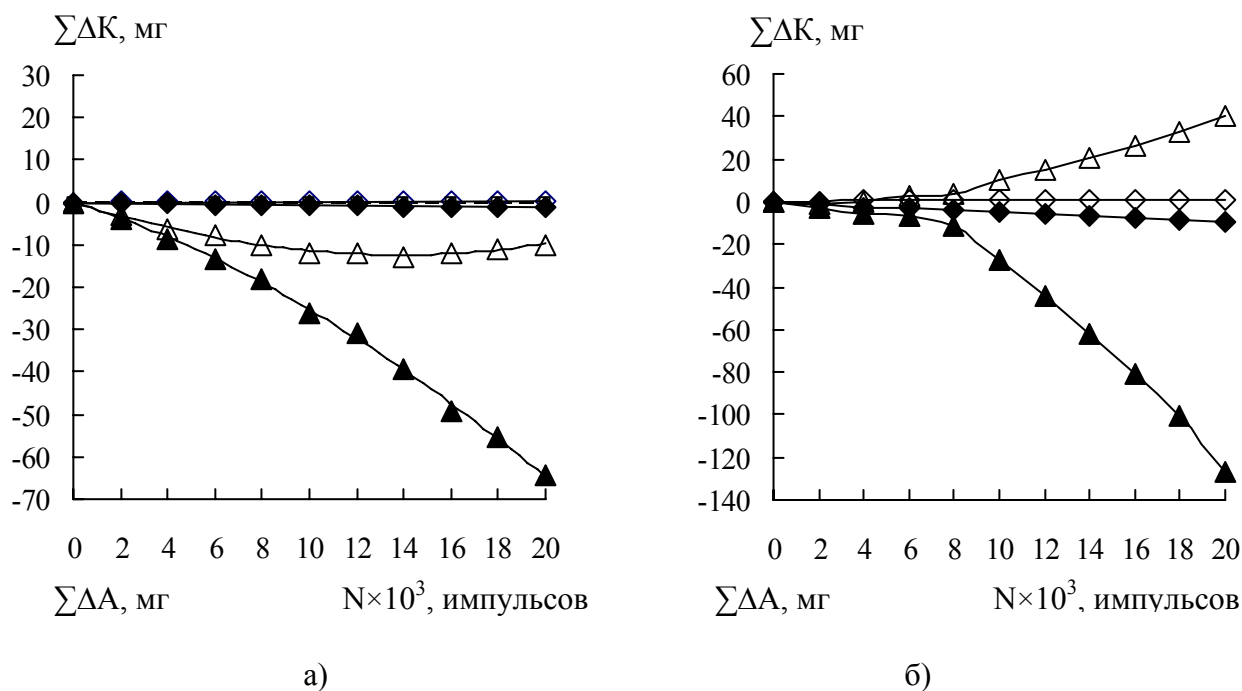


Рисунок 1 – Зависимости суммарного привеса катода ( $\Sigma\Delta K$ ) и эрозии анода ( $\Sigma\Delta A$ ) от количества рабочих импульсов при использовании электрода ВК8 (а) и СНМ8 (б) на различных режимах обработки

Фазовые составы покрытий при  $P=0,01$  Дж близки – двойной карбид  $(Ti,W)C$  и твердый раствор  $Ti-W$ . С ростом энергии до  $P=1,2$  Дж состав покрытия из электрода ВК8 остается прежним, а в покрытии из электрода СНМ8 заметно возрастает количество карбидной фазы, достигая 90%. По результатам РФЭС состав двойного карбида  $(Ti,W)C$  для

покрытий из ВК8 при изменении энергии импульсных разрядов меняется в сторону увеличения содержания вольфрама от  $Ti_{0,9}W_{0,1}C$  при  $P = 0,01$  Дж до  $Ti_{0,6}W_{0,4}C$  при  $P = 1,20$  Дж.

Наибольшее внимание при проведении исследований было уделено режиму с  $P=1,2$  Дж. Покрытие из электрода ВК8 имеет однородную структуру с размытыми границами зерен. Средняя толщина покрытия 45 мкм, сплошность 95%, микротвердость 6,0 ГПа. Напротив, покрытие, нанесенное наноструктурированным электродом СНМ8, состоит из наружного и внутреннего слоев. Наружный слой содержит округлые зерна, а структура внутреннего слоя схожа со структурой покрытия из ВК8. Покрытие имеет среднюю толщину 45 мкм, сплошность 98 %, микротвердость - до 12 ГПа (в наружном слое).

Исследование рабочего торца электрода ВК8 на различных этапах обработки (после прохождения 2000, 10000 и 20000 импульсных разрядов) показало, что происходит полное обновление вторичной структуры через каждые 2000 импульсов и её толщина не меняется со временем обработки. Данный слой представляет собой титан с равномерно распределенными в нем компонентами твердого сплава (рисунок 2). Формирование покрытия происходит во всем интервале процесса из этого смешанного материала.

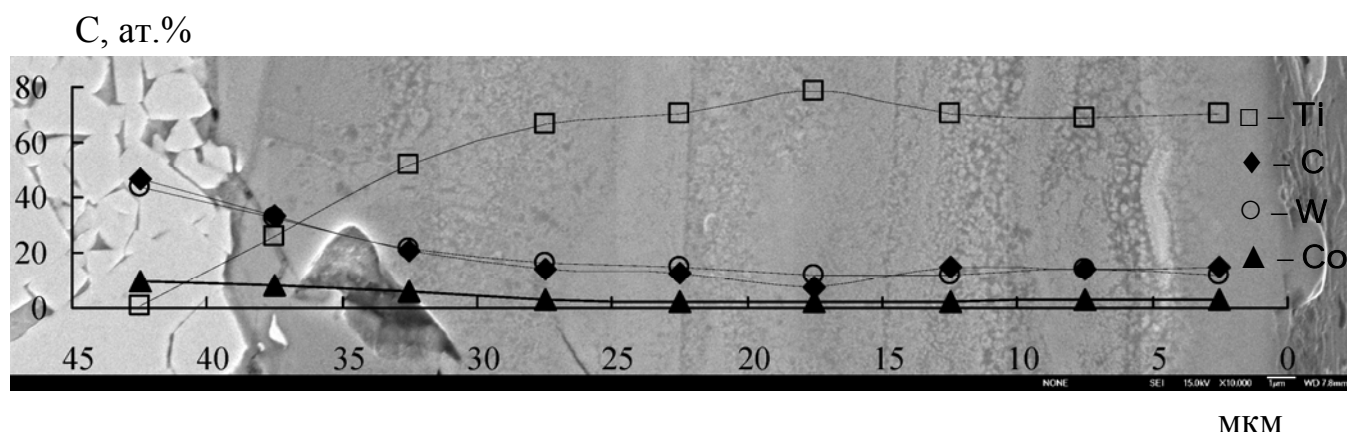


Рисунок 2 – Концентрационные профили распределения элементов по толщине вторичной структуры электрода ВК8 ( $P = 1,2$  Дж,  $N = 20000$ ). Точка «0» на оси абсцисс - торец электрода.

При использовании СНМ8 на начальной стадии также образуется вторичная структура в виде белого слоя (рисунок 3 а). Одновременно происходит капиллярное проникновение расплава титана, активированный химической реакцией взаимодействия титана с карбидом вольфрама, в наноструктурированный электрод. К моменту времени, соответствующему изменению угла наклона на линии эрозии (рисунок 1 б), «белый слой» с поверхности электрода практически исчезает (рисунок 3 б), после чего привес

интенсифицируется. Таким образом, установлено, что наличие на торце электрода продуктов обратного массопереноса является лимитирующим фактором процесса формирования электроискрового покрытия.

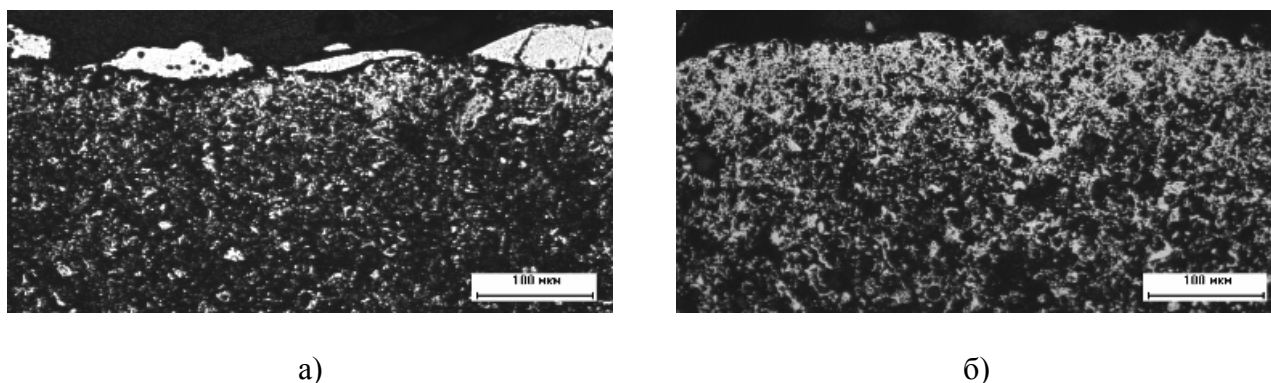


Рисунок 3 – Изменение структуры рабочей поверхности электрода СНМ8 в зависимости от количества рабочих импульсов при  $P = 1,2$  Дж: 4000 (а); 6000 импульсов (б)

В работе предложено объяснение экспериментальных результатов из анализа баланса энергетических потоков для системы электрод – подложка. Суммарная энергия, выделяющаяся в межэлектродном промежутке, складывается из электрической энергии импульсных разрядов  $E_z$  и энергии химической реакции  $Q_{x.p.}$ , в случае ее протекания. Суммарная энергия расходуется на прогрев и эрозию электрода ( $E_a$ ), прогрев и эрозию подложки ( $E_k$ ), тепловые потери в окружающую среду ( $E_{o.c.}$ ).

Расчет показал, что величиной  $Q_{x.p.}$  реакции взаимодействия титана с карбидом вольфрама электрода можно пренебречь. Тогда при  $E_z = \text{const}$  в приближении равенства  $E_{o.c.}$  для электродов СНМ8 и ВК8, справедливо равенство:

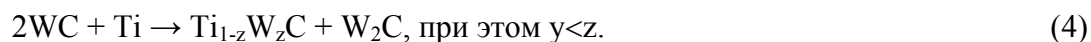
$$E_a^H + E_k^H = E_a^M + E_k^M \quad (2)$$

По причине более низкой теплопроводности и высокой резистивности электрода СНМ8 тепло не успевает отводиться из зоны разряда, и процессы плавления и испарения на электроде происходят более интенсивно, а так как эти процессы – эффективные поглотители тепла, то доля энергии, расходуемая на прогрев и эрозию анода, значительно больше в случае СНМ8:  $E_a^H \gg E_a^M$ , а значит  $E_k^H \ll E_k^M$ .

Следовательно, для ВК8 количество проплавленного титана, приходящегося на единицу массы WC, значительно больше, чем в случае СНМ8, и взаимодействие (по механизму реакционной диффузии) зерен WC с расплавом титана протекает более полно:



Для электрода СНМ8 расплав титана находится в недостатке по отношению к WC, и химическое превращение завершается на первой стадии:



По совокупности результатов исследований (интенсивности массопереноса, шероховатости, фазового состава, твердости, модуля упругости и трибологических свойств покрытий) был установлен оптимальный режим нанесения наноструктурированного электрода  $P=0,13$  Дж. Характерные микроструктуры покрытий из электродов ВК8 и СНМ8 приведены на рисунке 4. В структуре покрытия из электрода СНМ8 наблюдаются карбидные зерна размером менее 100 нм.

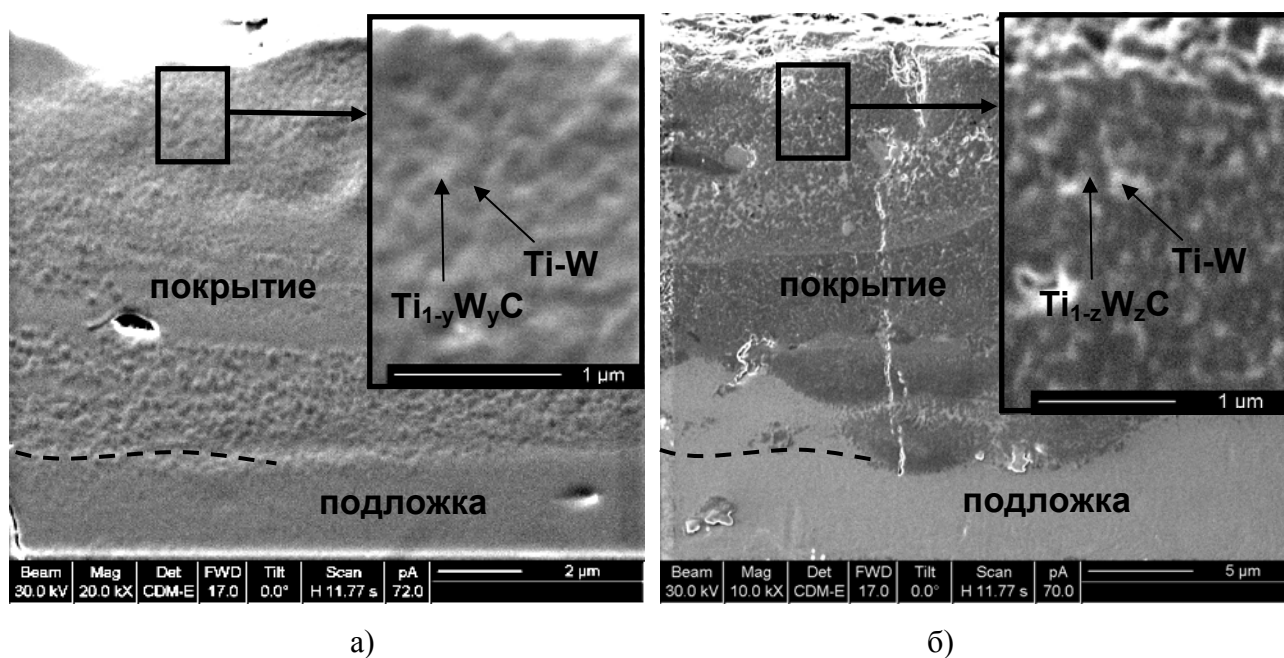


Рисунок 4 – Микроструктура электроискровых покрытий из микроструктурного ВК8 (а) и наноструктурированного СНМ8 (б) электродов ( $P = 0,13$  Дж,  $N = 20000$ )

Результаты сравнительных трибологических испытаний подтвердили, что применение наноструктурированного электрода обеспечивает формирование более износостойкого покрытия. Из рисунка 5 видно, что коэффициент трения составляет 0,27 и 0,47 для покрытий, сформированных электродами СНМ8 и ВК8, соответственно.

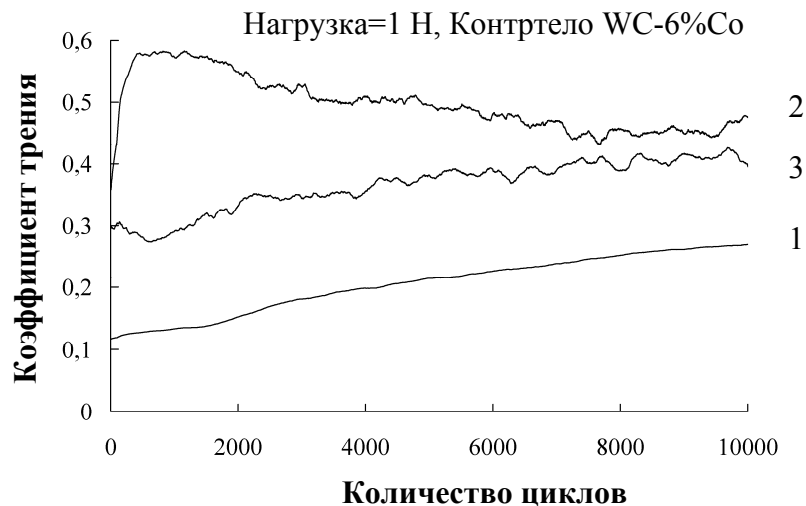


Рисунок 5 – Зависимость коэффициента трения покрытий из электродов СНМ8 (1), ВК8 (2) от количества циклов. (3) – коэффициент трения подложки из титанового сплава без покрытия ( $P = 0,13$  Дж,  $N = 20000$ )

**В пятой главе** приведены результаты исследований физико-химических особенностей процессов формирования и свойств электроискровых покрытий на никелевой подложке.

Процесс ЭИЛ никелевой подложки электродом ВК8 характеризуется низкими значениями привеса, принимающего на высокоэнергетическом режиме ( $P = 1,2$  Дж) отрицательные значения. В случае СНМ8, напротив, наблюдается стабильный положительный привес, равномерно возрастающий с увеличением энергии импульсного разряда. Такое различие связано с различной эрозионной стойкостью электродов: низкой для наноструктурированного материала и высокой для сплава ВК8.

Результаты РСА позволили установить (рисунок 6), что помимо кристаллических фаз в покрытиях образуется аморфная фаза, доля которой выше для электрода ВК8. Вследствие кратковременного воздействия импульсных разрядов (8-100 мкс) и их локальности, а также высокой температуры разряда (5000-11000 °С), расплав на поверхности быстро охлаждается за счет теплоотдачи в подложку и теплообмена с окружающей средой. Происходит образование аморфной фазы.



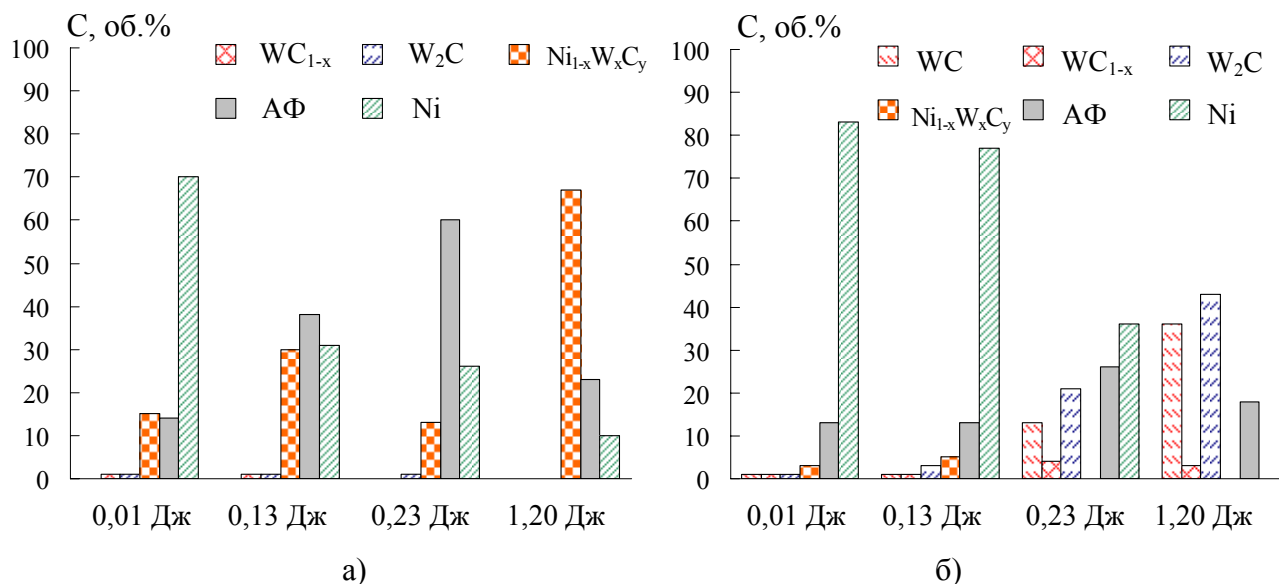


Рисунок 6 – Результаты PCA покрытий из электродов BK8 (а) и CHM8 (б), полученных на различных энергетических режимах обработки

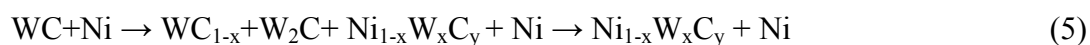
При использовании BK8 ни один из режимов не позволил получить в составе покрытия значительную долю карбидных фаз. По-видимому, в этом случае определяющим является растворение WC в никелевом расплаве подложки с образованием аморфной фазы и ГЦК- твердого раствора  $Ni_{1-x}W_xC_y$ . При использовании CHM8 карбидные фазы WC,  $WC_{1-x}$ ,  $W_2C$  в покрытии регистрируются уже на низкоэнергетических режимах, а с ростом энергии импульсных разрядов их доля растет. Хотя незначительное растворение карбида вольфрама происходит и в этом случае.

Наибольшее внимание при проведении исследований было уделено режиму с  $P=1,2$  Дж. По данным металлографических исследований сплошность покрытия из наноструктурированного электрода составила 95%, из BK8 – 90%. Более толстые покрытия формируются при использовании наноструктурированного электрода – 40 мкм (в случае традиционного электрода – 30 мкм). Механические свойства покрытий приведены в таблице 3. Твердость покрытий из наноструктурированного электрода выше в 4 раза, модуль Юнга - в 2,4 раза, величина упругого восстановления - в 2 раза.

Таблица 3 – Механические характеристики

Область исследования	$H_u$ , ГПа	$E$ , ГПа	$R$ , %
Покрытие из электрода CHM8	16,9	481	49
Покрытие из электрода BK8	3,8	202	25
Подложка (никель НП1)	1,2	234	9

На основании комплексного анализа состава и структуры покрытий и рабочего торца электродов сделан вывод о том, что процесс взаимодействия зерен карбида вольфрама с расплавом никеля подложки протекает в общем виде по схеме (5):



В полном соответствии с данной схемой происходит формирование покрытия электродом ВК8. Низкая эрозионная способность ВК8 обуславливает наличие в канале разряда большого количества расплава Ni, достаточного для полного превращения по реакции (5). При использовании электрода СНМ8, вследствие его высокой эрозионной способности, количество расплава Ni оказывается недостаточным для протекания второй стадии процесса, и в покрытии сохраняются значительные количества карбидных фаз.

**В шестой главе** рассмотрены физико-химические особенности процессов формирования и свойства электроискровых покрытий на армко-железе.

Привес подложек при обработке обоими типами электродов с увеличением числа рабочих импульсов плавно возрастает. В отличие от кинетики массопереноса на титановой и никелевой подложках, в случае армко-железа значительная разница в привесах при обработке электродами СНМ8 и ВК8 наблюдается лишь на высокоэнергетическом режиме ( $P = 1,2$  Дж).

По данным РСА в покрытиях на армко-железе, также как и при обработке никелевой подложки, формируется аморфная фаза, которая преобладает в покрытиях из электрода ВК8 на всех энергетических режимах. С ростом энергии импульсных разрядов в составе покрытий возрастает доля карбидных фаз (рисунок 7).

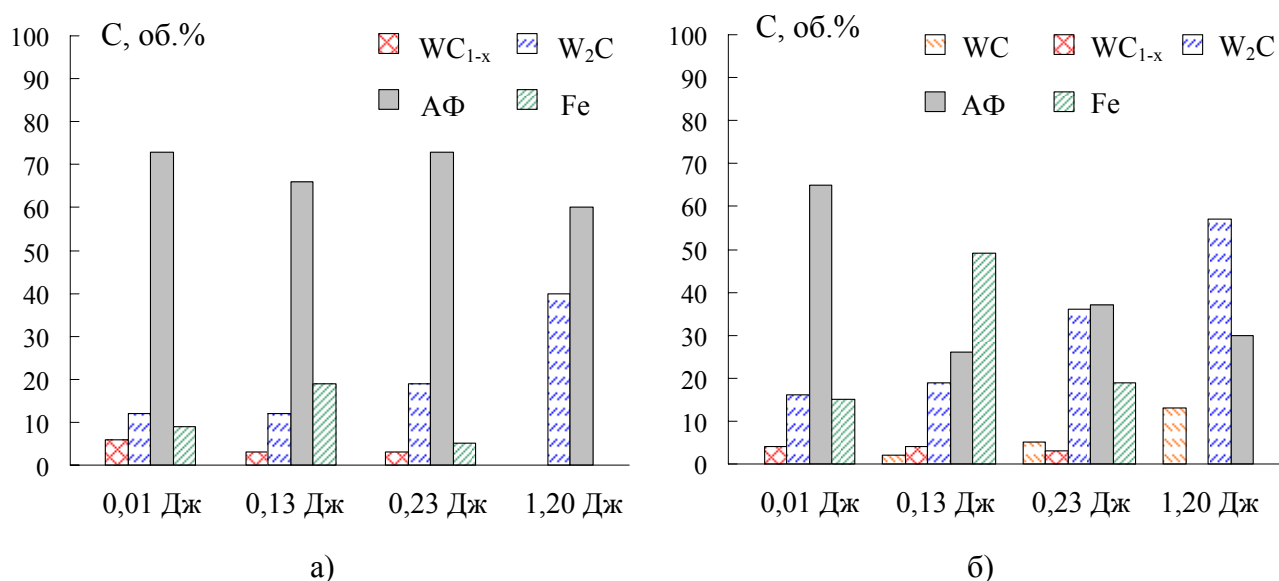


Рисунок 7 – Результаты РСА покрытий из электродов ВК8 (а) и СНМ8 (б), полученных на различных энергетических режимах обработки

Результаты сравнительных трибологических испытаний показали (рисунок 8), что коэффициент трения покрытия из СНМ8, равный 0,34, существенно ниже, чем у покрытия из ВК8 (0,53). Износостойкость покрытий из СНМ8 более чем в 4 раза превышает износостойкость из ВК8.

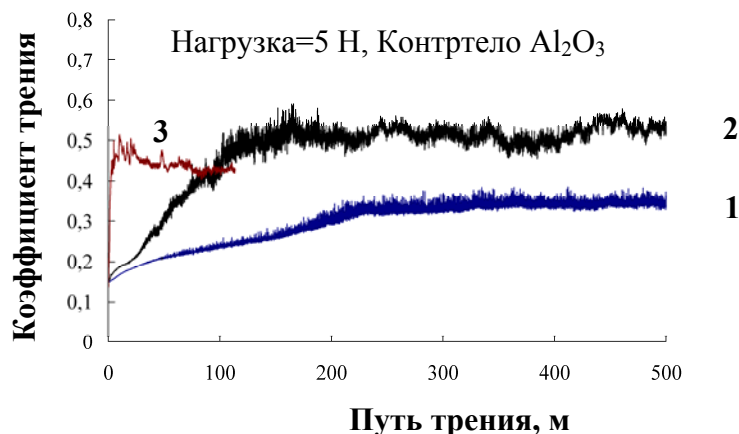


Рисунок 8 – Зависимость коэффициента трения покрытий из электрода СНМ8 (1) и ВК8 (2) от пути трения. (3) – коэффициент трения подложки из армо-железа без покрытия ( $P = 0,01$  Дж,  $N=20000$ )

Результаты ОЭС показали, что основным элементом покрытия, сформированного электродом ВК8, является Fe (рисунок 9 а), а в случае электрода СНМ8 - W. Содержание Co и Fe одинаково и не превышает 10 ат.%. Ближе к подложке концентрация железа возрастает. Концентрационные профили распределения Co, Fe и W, C симметричны. Повышению концентрации W, C соответствует понижение линий Co, Fe, и наоборот (рисунок 9 б).

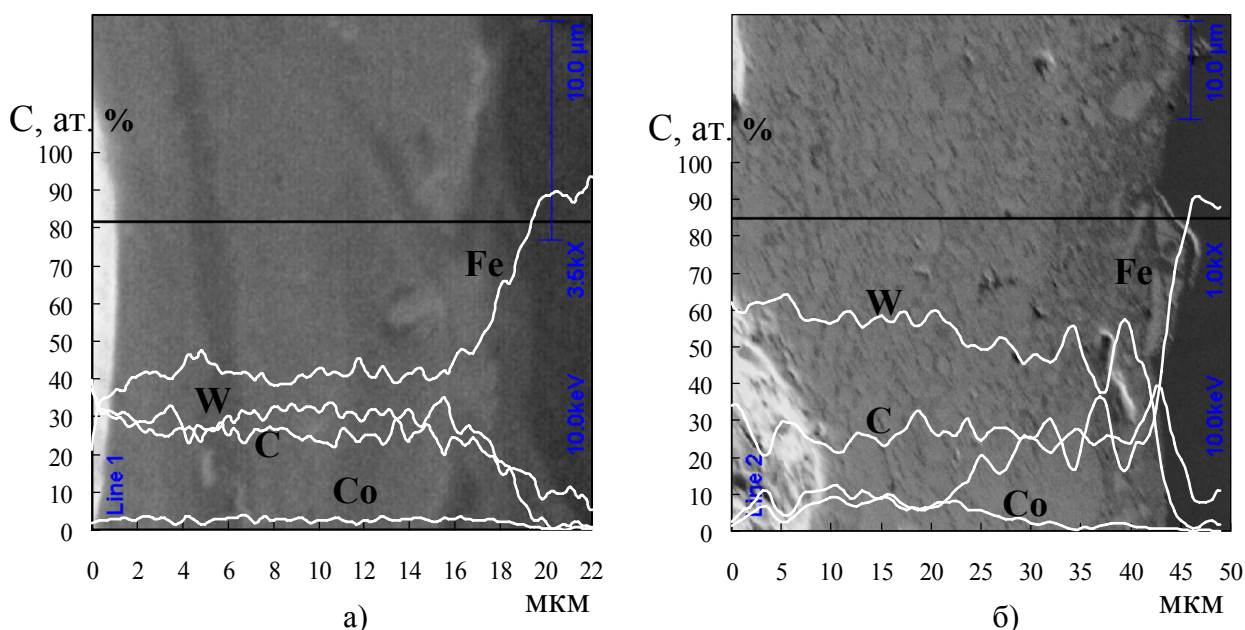
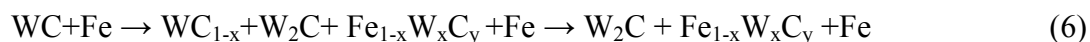


Рисунок 9 – Распределение элементов по толщине покрытия из электродов ВК8 (а) и СНМ8 (б) ( $P = 1,2$  Дж,  $N = 20000$ ). Точке «0» на оси абсцисс соответствует поверхность покрытия

Сплошность полученных покрытий близка к 100%. Средняя толщина составляет 20 и 30 мкм для покрытий из электродов ВК8 и СНМ8, соответственно. Микротвердость (Н<sub>μ</sub>) покрытия, полученного при использовании электрода ВК8, составляет 11,8 ГПа, а из СНМ8 – 14,7 ГПа.

Данные МРСА и РСА покрытий и рабочей поверхности электродов позволили предложить следующую схему процесса химического взаимодействия карбида вольфрама электрода с расплавом железа подложки:



В полном соответствии с данной схемой происходит формирование покрытия электродом ВК8. Из-за низкой эрозионной способности ВК8 значительная часть энергии в канале разряда затрачивается на прогрев и расплавление подложки, что приводит к появлению большого количества расплава железа, достаточного для полного протекания реакции (6). При использовании электрода СНМ8, вследствие его высокой эрозионной способности, содержание расплава Fe оказывается недостаточным для завершения второй стадии (6), и в покрытии присутствует значительное количество карбидных фаз.

**Седьмая глава** посвящена практическому применению технологии электроискрового легирования и разработанных наноструктурированных электродных материалов.

В ОАО ПКО «Теплообменник» (г. Нижний Новгород) разработан и внедрен технологический процесс электроискровой обработки деталей новой техники. Разработана и согласована с ФГУП «ВИАМ» временная технологическая рекомендация на процесс электроискровой обработки деталей (ВТР 01-11301236-2008) с использованием электродов СНМ8. Осуществлено внедрение новых электродных материалов и современного оборудования марки «Alier 31- Metal». Данная установка и электроды используются для упрочнения поверхности деталей и узлов систем кондиционирования авиационной техники (Рисунок 10).

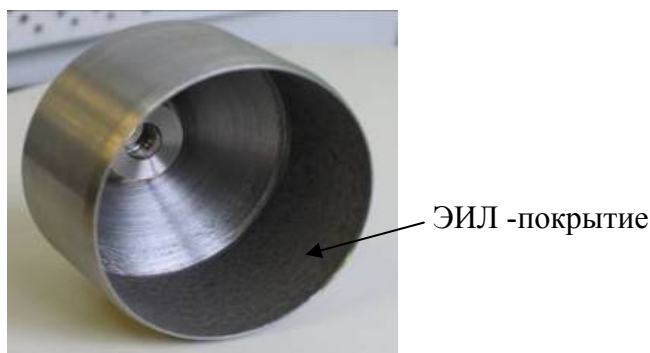


Рисунок 10 – Деталь «обтекатель» системы кондиционирования авиационной техники

В ООО «Компоненты двигателя» (г. Москва) осуществлено внедрение технологии нанесения износостойкого покрытия использованием наноструктурированных электродов СНМ8 в процессах изготовления клапанов газораспределения и шатунов из сплавов титана для двигателей внутреннего сгорания. Нанесение покрытий осуществляется на поверхности, наиболее подверженные износу в зонах действия повышенных контактных нагрузок - торцы стержней впускных и выпускных клапанов газораспределения и поверхности больших головок шатунов, контактирующие со щеками коленчатого вала (рисунок 11). Нанесение покрытий обеспечивает требуемый ресурс работы высокофорсированных спортивных автомобильных и мотоциклетных двигателей в условиях спортивных соревнований, как в России, так и за рубежом.

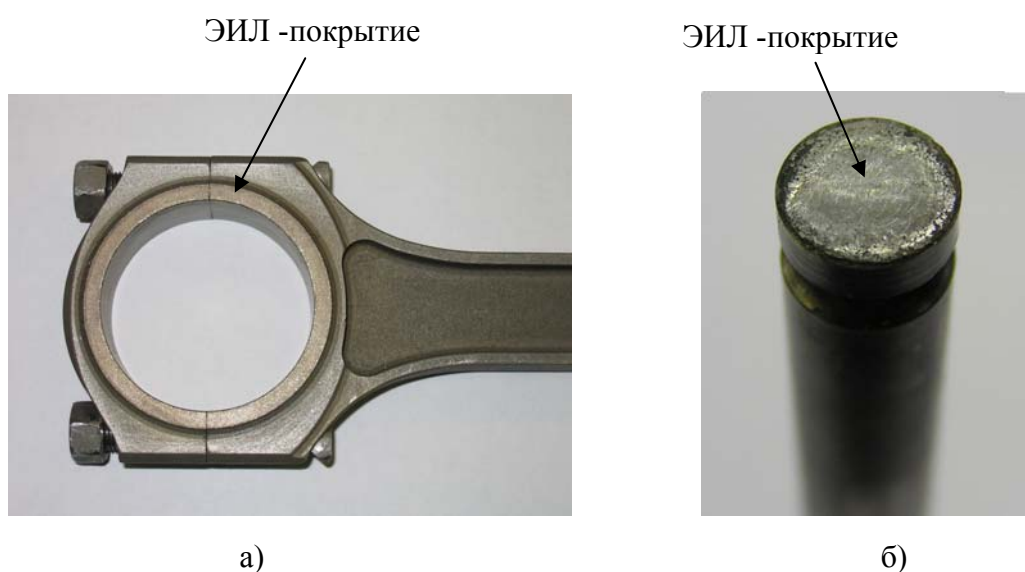


Рисунок 11 – Упрочненные поверхности детали: шатун (а) и клапан (б)

Для ФГУП «ПО Уралвагонзавод» (г. Нижний Тагил) совместно с ОАО «НИИ Стали» разработана технология упрочнения поверхности титановых деталей типа кривошип, применяемых в технике специального назначения. Произведено упрочнение мест посадки подшипников скольжения и колец подшипников качения на опытной партии деталей, которые успешно прошли ходовые испытания (рисунок 12). Установлено, что ресурс работы изделий увеличился в 1,5 раза по сравнению с проектным ресурсом.



Рисунок 12 – Партия упрочненных деталей «кривошип»

## ВЫВОДЫ

1. Установлены оптимальные технологические режимы получения наноструктурированных электродов WC-8%Co, при которых средний размер зерна карбида вольфрама составляет менее 100 нм, а механическая прочность достаточна для работы в условиях высокочастотного импульсного разряда. Зарегистрированы технические условия на наноструктурированные электродные материалы, как для ручного, так и механизированного способов нанесения покрытий.

2. Исследована кинетика формирования покрытий наноструктурированным и стандартным ВК8 электродами при варьировании параметров ЭИЛ в широком диапазоне значений. Установлено, что при нанесении покрытий на титановый сплав, никель и армко-железо полярный массоперенос наноструктурированного электродного материала более интенсивен и зависимости привесов подложек на всех энергетических режимах находятся в области положительных значений.

3. Установлено, что процесс ЭИЛ является чувствительным к структуре электродного материала - анода. Наличие на торце электрода вторичной структуры является лимитирующим фактором процесса формирования покрытий. В случае электрода ВК8 покрытия формируются постоянно обновляемым материалом вторичной структуры. В случае наноструктурированного электрода СНМ8 отмечается исчезновение вторичной структуры на начальном этапе обработки.



4. Изучены физико-химические особенности и механизм фазо- и структурообразования покрытий на титановом сплаве, никеле и армко-железе при использовании электродов СНМ8 и ВК8. В случае СНМ8 покрытие образуется при наличии небольшого объема расплава подложки, химическая реакция WC с расплавом металла подложки проходит не до конца и в покрытии присутствует значительное количество нанодисперсных твердых карбидных фаз. Для электрода ВК8 характерным является образование в канале разряда большого объема расплавленного металла, что приводит к формированию твердых растворов на основе железа или никеля или титана с низким содержанием карбидных фаз.

5. На никелевой и железной подложках в покрытиях регистрируется аморфная фаза, а на титановом сплаве отсутствует. Доля кристаллических фаз WC и W<sub>2</sub>C выше в составе покрытий из наноструктурированного электрода, что определяет повышенные значения твердости, модуля упругости, упругого восстановления, износостойкости и пониженные значения коэффициента трения покрытий.

6. Разработаны технологические инструкции на процесс нанесения покрытий на ответственные узлы и детали авиационной техники, техники специального назначения и двигателя внутреннего сгорания.

7. Проведены промышленные испытания опытных партий деталей типа «кривошип» в ФГУП «ПО Уралвагонзавод», показавшие существенный прирост ресурса работы. Осуществлено промышленное внедрение технологии упрочнения и наноструктурированных электродов на ОАО ПКО «Теплообменник» (г. Нижний Новгород) и ООО «Компоненты двигателя» (г. Москва).

#### **Основные результаты диссертационной работы представлены в публикациях:**

1. Замулаева Е.И., Левашов Е.А., Еремеева Ж.В., Кудряшов А.Е. Углеродсодержащие и наноструктурные WC-Co электроды для электроискрового модифицирования поверхности титановых сплавов// Технология металлов. – 2008. - №11. - С. 24-31.
2. Левашов Е.А., Замулаева Е.И., Кудряшов А.Е., Вакаев П.В., Свиридова Т.А., Петржик М.И. Процессы формирования, структура и свойства электроискровых покрытий на армко-железе, полученных при применении нано- и микроструктурного электродов WC-Co// Известия Вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2007. - № 1. - С. 41-52.
3. Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Kudryashov A.E., Vakaev P.V., Petrzhik M.I. Electrospark Coatings Deposited onto an Armco Iron Substrate with Nano- and Microstructured WC-Co

- Electrodes: Deposition Process, Structure, and Properties// Surface and Coatings Technology. – 2008. - Vol. 202. - P. 3715-3722.
4. Levashov E.A., Zamulaeva E.I., Kudryashov A.E., Vakaev P.V., Petrzhik M.I., Sanz A. Materials Science and Technological Aspects of Electrospark Deposition of Nanostructured WC-Co Coatings onto Titanium Substrates// Plasma Process and Polymers. – 2007. - № 4. – P. 293–300.
  5. Levashov E.A., Zamulaeva E.I., Kudryashov A.E., Vakaev P.V., Sviridova T.A., Petrzhik M.I. Mechanism of Deposition and Structure Formation of Electrospark Coatings onto a Nickel Substrate with Nano- and Microstructured WC–Co Electrodes// Jahrbuch Oberflächen technik, band 62 (Jahre 104), Bad Saulgau, Germany. – 2006. – P. 170-179.
  6. Левашов Е.А., Замулаева Е.И., Кудряшов А.Е., Вакаев П.В., Свиридова Т.А., Петржик М.И. Процессы формирования и свойства электроискровых покрытий на титановой подложке, полученных с использованием нано- и микроструктурных электродов WC-Co// Известия Вузов. Цветная металлургия. – 2006. - № 5. - С. 109-118.
  7. Левашов Е.А., Замулаева Е.И., Кудряшов А.Е., Вакаев П.В., Свиридова Т.А., Петржик М.И. Процессы формирования и свойства электроискровых покрытий на никелевой подложке, полученных с использованием наноструктурных и микрокристаллических электродов WC-Co// Известия Вузов. Цветная металлургия. – 2006. - № 6. – С. 55 – 65.
  8. Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Шевейко А.Н., Вакаев П.В., Замулаева Е.И., Столин А.М. Об успехах применения технологии электроискрового легирования в металлургии и машиностроении// Цветные металлы. – 2003 - № 6 – С. 73-77.
  9. E.A. Levashov, P.V. Vakaev, E.I. Zamulaeva, A.E. Kudryashov, Yu.S. Pogozhev, D.V. Shtansky, A.A. Voevodin, A. Sanz Nanoparticle dispersion-strengthened coatings and electrode materials for electrospark deposition// Thin Solid Films. – 2006. – Vol.515. - P.1161 –1165.
  10. Замулаева Е.И., Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Вакаев П.В. Перспективные материалы для технологии электроискрового легирования.// Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ). Идентификация и моделирование свойств материалов и технологических процессов. Труды 5-й Московской Международной конференции, 24-27 апреля 2007, Москва, М.: «Знание», 2008 г., с. 230-236.
  11. Е.А. Левашов, А.Е. Кудряшов, Е.И. Замулаева, Ю.С. Погожев, Ж. В. Еремеева, В. И. Иванов Новые электродные материалы для технологии электроискрового легирования.// Труды Всероссийского научно-исследовательского технологического института ремонта и эксплуатации машинно-тракторного парка ГОСНИТИ. Российская академия сельскохозяйственных наук, ТРУДЫ ГОСНИТИ, М.: том 102, 2008, с. 106-108.



12. А.Е. Кудряшов, Е.А. Левашов, Е.И. Замулаева, Ю.С. Погожев О применении новых электродных материалов и оборудования в технологии электроискрового легирования.// Материалы 10-й Международной научно-практической конференции «Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки, ч. 2, Россия, г. Санкт-Петербург, 15-18 апреля 2008 г., издательство Политехнического университета, с. 248-257.
13. Замулаева Е.И., Левашов Е.А., Кудряшов А.Е, Вакаев П.В., Погожев Ю.С. Упрочнение деталей и инструмента методом электроискрового легирования с применением новых электродных материалов// Материалы 8-й Международной практической конференции – выставки «Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки, ч. 2, Россия, г. Санкт-Петербург, 11-14 апреля 2006 г., издательство Политехнического университета, с. 200-209.
14. Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Замулаева Е.И., Погожев Ю. С., Петржик М.И., Еремеева Ж.В. Перспективные электродные материалы для технологии электроискрового легирования.//Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. Материалы VIII Всероссийской конференции. 10-14 ноября 2008 г. Белгород, М.: МИФИ, 2008, с. 281-282.
15. E.I. Zamulaeva, E.A. Levashov, A.E. Kudryashov, M.I. Perzhik, Zh.V. Eremeeva Graphite-containing and nanostructured electrodes for electrospark deposition coatings with improved tribological parameters.// Tenth annual conference "UCOMAT 2008" Programme and the book of abstracts, Herceg-novi, Montenegro, September 8-12, 2008, p. 104.
16. Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Замулаева Е.И., Погожев Ю.С., Петржик М.И. Новые классы электродных материалов для технологии электроискрового легирования.// Международная конференция «Материаловедение тугоплавких соединений: достижения и проблемы» труды конференции, 27 – 29 мая 2008 г. Киев, Украина институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ, с.162
17. Кудряшов А.Е, Левашов Е.А., Вакаев П.В., Замулаева Е.И., Погожев Ю. С. Перспективы применения модифицированных и наноструктурных электродных материалов в технологии электроискрового легирования// Материалы Международного симпозиума (3 Самсоновские чтения). 12-15 апреля 2006 г. Хабаровск, Россия, с.200-201
18. Е.И. Замулаева; А.Е. Кудряшов, П.В. Вакаев; Е.А. Левашов Нанодисперсный материал состава WC-8%Co для технологии электроискрового легирования и свойства формируемых покрытий// Тезисы 7 Международной научно-практической конференции «Человек и космос», 12-15 апреля 2005, Днепропетровск, Национальное космическое агентство Украины. Национальный центр аэрокосмического образования молодежи Украины (НЦАОМУ), с. 342.

19. Левашов Е.А., Штанский Д.В., Замулаева Е.И., Погожев Ю.С., Курбаткина В.В. Многофункциональные наноструктурные покрытия: структура, свойства, применение. Материалы Первой международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь-Россия- Украина», Минск 22-25 апреля 2008/ редкол: П.А. Витязь и др. Минск, «Белорусская наука», 2008, с. 189
20. Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Zamulaeva E.I., Kudryashov A.E., Vakaev P.V., Pogozhev Yu.S., Lev L.C. Nanoparticles Disperse- Strengthened Coatings Produced by Chemical Reaction Assisted Pulse Electrosark Deposition (CRAPED). Program and Abstracts of the 35<sup>th</sup> Int. Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films. Town and Country Hotel, San Diego, CA, April 28-May 2, 2008, p. 16
21. Levashov E.A., Zamulaeva E.I., Pogozhev Yu.S., Kurbatkina V.V. Disperse- Strengthened by Nanoparticles Coatings Produced by Pulse Electrosark Deposition (PED) and Chemical Reaction Assisted PED. Book of Abstracts of 11<sup>th</sup> Int. Conference on Plasma Surface Engineering (PSE-2008), September 15-19, 2008, Garmisch-Partenkirchen, Germany, p. 45
22. Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Кудряшов А.Е., Замулаева Е.И., Погожев Ю.С. Дисперсно-упрочненные наночастицами материалы и покрытия для ответственных узлов, работающих в экстремальных условиях эксплуатации. Сборник тезисов докладов научно-технологических секций. Том 1. Международный форум по нанотехнологиям Rusnanotech, Москва, 3-5.12.2008, с. 396.
23. Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Kudryashov A.E., Vakaev P.V., Petrzhik M.I. Influence of Grain Size of WC-8%Co in Electrodes on Chemical Interaction with Ti Substrate During Electrosark Deposition. Abstracts Book of IX Intern. Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS-2007), University of Bourgogne, Dijon, France, 1-5 July, 2007, T4\_02
24. Levashov E.A., Zamulaeva E.I., Vakaev P.V., Kudryashov A.E., Shtansky D.V. Materials Science and Technological Aspects of Deposition of Nanoparticles Disperse-Strengthened Tribological Coatings by Magnetron Sputtering and Electrosark Methods. Abstracts of the Tenth International Conference on Plasma Surface Engineering, PSE-2006, Garmisch-Partenkirchen, September 10-15, 2006, p. 133

Отпечатано в типографии ООО «Копировальный мир», г. Москва Ленинский проспект 4

Тираж: 120 экз. Подписано в печать 15 апреля 2009 г.