

**ЗАЙЦЕВ АЛЕКСАНДР АНАТОЛЬЕВИЧ**

**РАЗРАБОТКА ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
СВЯЗОК И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ СЕГМЕНТОВ ДЛЯ  
РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА**

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 профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

**Научный руководитель:**

доктор технических наук, профессор

Левашов Евгений Александрович

**Официальные оппоненты:**

доктор технических наук, профессор

Ножкина Алла Викторовна

кандидат технических наук, доцент

Полушин Николай Иванович

**Ведущая организация**

ФГУ Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов

Защита диссертации состоится «18» ноября 2009 г. в 14<sup>30</sup> в аудитории К-541 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Крымский вал, д.3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

Автореферат разослан «        » октября 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Т.А. Лобова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Эффективное развитие важнейших отраслей промышленности, таких как строительная индустрия и камнеобработка, предполагают широкое использование и совершенствование передовых технологий обработки резанием искусственного и натурального камня, железобетонных конструкций с применением алмазного инструмента для резки, сверления материалов широкого спектра свойств.

За последние 30 лет алмазный инструмент нашел широкое применение во всем мире, что связано как с большим объемом и сортаментом обрабатываемых твердых материалов, так и с возросшими требованиями к качеству и производительности резания. Современные строительные технологии предполагают массовое применение армированного бетона. При этом для строительства ответственных и сильно нагруженных сооружений (гидротехнические сооружения, взлетно-посадочные полосы аэродромов, тоннели и др.) применяются особо прочные бетоны с высокой степенью армирования. Задачи, связанные с реновацией и реконструкцией этих сооружений, а также изготовление в них технологических проемов требуют использования алмазного инструмента. При этом сочетание в железобетоне двух существенно различных по характеристикам материалов (бетон и сталь) предъявляют к алмазному инструменту повышенные требования к износостойкости при абразивном износе и режущей способности алмазов при взаимодействии со сталью арматуры.

Материал, служащий для удержания алмазов в алмазоносном слое, называется связкой. Свойства связки не в меньшей степени, чем качество алмазного сырья, определяют рабочие характеристики инструмента в целом. Практика сверления и резки твердых и высокоабразивных материалов (гранит, мрамор, асфальт, железобетон, огнеупорный кирпич и др.) показывает, что наиболее эффективно работает инструмент с металлическими связками, т.к. последние обладают максимальным алмазоудержанием и стойкостью к абразивному износу.

Перспективным способом улучшения физико-механических и трибологических свойств связок является создание сплавов с дисперсно-упрочненной наночастицами структурой. Традиционное упрочнение связок за счет введения твердых частиц ( $WC$ ,  $Al_2O_3$ ,  $BN$  и др.) микронного размера имеет ограничение по концентрации из-за необходимости повышения температуры спекания, что нежелательно вследствие частичного разупрочнения алмазов и дополнительного износа технологической оснастки. В этой связи в патентах РФ № 2286241, № 2286242, № 2286243 от 14.11.2005 г., международной заявке PCT/RU2006/000491 от 25.09.06, заявках на патент США No. 12/084923 от 13.05.2008 и Европатент No. 06812911.3 от 02.06.2008 (авторы Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Андреев В.А.) было предложено использовать в качестве упрочняющих добавок нанодисперсные порошки для повышения механических свойств и улучшения трибологических свойств связки без существенного изменения режимов спекания. Тем

не менее, предложенный в патентах подход нуждается в дальнейшем исследовании и доработке технологии получения алмазных сегментов. В связи с вышеизложенным работа по созданию и практическому применению дисперсно-упрочненных наночастицами связок для алмазного режущего инструмента является актуальной.

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

- Государственный контракт № 02.467.11.2003 от 30 сентября 2005 г. по теме: «Разработка технологий получения новых функциональных градиентных материалов, в том числе алмазосодержащих и дисперсно-упрочненных наночастицами, и освоение их производства». ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002-2006 годы

- Государственный контракт № 02.513.11.3187 от 23 апреля 2007 г. по теме: «Разработка научных и технологических принципов создания наноструктурированных керамических и дисперсно-упрочненных наночастицами композиционных материалов для работы в экстремальных условиях эксплуатации». ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 - 2012 годы»;

- Государственный контракт № 08/3-590Н-08 от «02» декабря 2008 г. с Департаментом науки и промышленной политики и г. Москвы «Разработка и освоение технологии производства алмазного инструмента нового поколения для камнеобработки и резки огнеупоров»;

- Государственный контракт № 02.513.11.3470 от «18» июня 2009 г. ««Разработка нового поколения наноструктурированных композиционных материалов для резания особо прочного и высоко армированного бетона с участием научных организаций Китая». ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы»

**Цель работы.** Разработка дисперсно-упрочненных наночастицами металлических связок на основе кобальта, железа, меди и никеля и технологии получения алмазосодержащих сегментов для режущего алмазного инструмента нового поколения, применяемого в стройиндустрии и камнеобработке.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработать способ введения упрочняющих наноразмерных частиц в порошковые металлические связки, обеспечивающий равномерное распределение упрочняющей фазы по объему шихты;
- выявить основные закономерности влияния добавок наночастиц на процессы уплотнения при холодном и горячем прессовании смесей связок с наночастицами;

- установить взаимосвязь состава и концентрации вводимой упрочняющей нанофазы с механическими и трибологическими свойствами горячепрессованных металлических связок. На основании полученных данных определить оптимальное содержание упрочняющих наночастиц;
- провести оптимизацию технологических режимов формования и спекания дисперсно-упрочненных наночастицами связок Co extra fine, V21, B13, V7 – 103
- провести сравнительные испытания алмазных отрезных сегментных кругов и сверл с дисперсно-упрочненными связками и определить их удельный ресурс, скорость резания;

**На защиту выносятся следующие положения:**

- способ введения упрочняющих наночастиц в металлические связки Co extra fine, V21, B13, V7 – 103, используемые в производстве алмазных сегментов;
- установленные закономерности влияния природы и содержания наночастиц в связке на процессы уплотнения при холодном и горячем прессовании металлических связок;
- технология получения алмазных сегментов с дисперсно-упрочненной наночастицами связкой, предназначенных для изготовления отрезных кругов и сверл для стройиндустрии, камнеобработки, а также резки огнеупоров;
- результаты механических и трибологических испытаний дисперсно-упрочненных наночастицами связок, а также результаты испытаний алмазных отрезных сегментных кругов и сверл.

**Методы исследования.** Работа выполнена с применением современных методов исследования структуры материалов: рентгенофлуоресцентной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, Оже-электронной спектроскопии, оптической, сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии. Физические, механические и трибологические свойства порошков и компактных изделий определялись с помощью стандартных методик измерения насыпной плотности порошков, пикнометрической плотности, ударной вязкости, твердости, предела прочности на изгиб, коэффициента трения и приведенного износа.

**Научная новизна.**

1. Установлены закономерности влияния природы и содержания наночастиц в связках на основе кобальта, железа, меди и никеля на процесс холодного прессования смесей порошков. Показано, что предварительная обработка смесей в центробежной планетарной мельнице (ПЦМ) приводит к улучшению прессуемости, при этом с увеличением содержания наночастиц в шихте прессуемость смесей ухудшается
2. Установлено, что введение наночастиц реакционно-активного по отношению к связке соединения (карбида вольфрама) приводит к росту прочности алмазоудержания при спекании за счет изменения химического потенциала на межфазной границе алмаз-связка, а

также за счет возникновения эффекта объемного дисперсного упрочнения металлической связки, что приводит к улучшению ее механических и трибологических свойств.

3. На основании экспериментальных данных установлена зависимость плотности связки при твердофазном спекании от реакционной способности упрочняющих наночастиц, проявляющаяся в росте ее плотности в случае использования наночастиц карбида вольфрама (кажущаяся энергия активация спекания снижается), а при введении в связку инертного нанопорошка диоксида циркония плотность связки снижается из-за блокирования наночастицами границ раздела спекающихся зерен связки (кажущаяся энергия активация спекания увеличивается).

### **Практическая значимость работы.**

1. Разработан способ введения в связки алмазного инструмента упрочняющих наноразмерных частиц. На способ зарегистрировано ноу-хау № 113-164-2005 ОИС от 11 ноября 2005 г. в депозитарии МИСиС.

2. Разработана технологическая инструкция ТИ 01-93490283-2009 на производство алмазных сегментов с дисперсно-упрочненной наночастицами связкой, предназначенных для изготовления отрезных кругов и сверл для стройиндустрии, камнеобработки, а также резки огнеупоров. Изготовлены опытные партии кругов и сверл с дисперсно-упрочненной наночастицами связкой.

3. В ЗАО «Кермет» (г. Москва) проведены сравнительные испытания разработанных алмазных отрезных сегментных кругов и сверл для резки/сверления армированного бетона. Установлено, что введение в состав связки наночастиц карбида вольфрама приводит к 2-4-х кратному росту ресурса алмазного сегмента без снижения скорости резания, что недостижимо при использовании упрочняющих частиц микронного размера.

4. На алмазные сегменты и перлины нового поколения с дисперсно-упрочненной связкой разработаны и зарегистрированы в ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» ниже следующие технические условия:

ТУ 3971-001-93490283-2009 (Сегменты алмазные с дисперсно-упрочненной наночастицами связкой для алмазных отрезных сегментных кругов и алмазных сверл, используемых в процессах камнеобработки и резки упоров)

ТУ 3971-002-93490283-2009 (Перлины с дисперсно-упрочненной наночастицами связкой для алмазных канатных пил, используемых в процессах камнеобработки и резки огнеупоров)

ТУ 3971-002-59882018-2006 «Сегменты алмазные с дисперсно-упрочненной матрицей для алмазных отрезных сегментных кругов и алмазных сверл»

ТУ 3971-003-59882018-2006 «Перлины с дисперсно-упрочненной связкой для алмазных канатных пил»

5. Осуществлено внедрение новых типов металлических связок в серийное производство завода ЗАО «Кермет» (г. Москва) по выпуску алмазных отрезных сегментных дисков и сверл. Произведено более 12 000 алмазных сегментов.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты работы докладывались на следующих выставках и конференциях: 1-й Международной научной конференции НАНО 2008 (Белоруссия, Минск, 2008 г.); 10-го Международного симпозиума «Многофункциональные и функционально-градиентные материалы» (MM&FGM 2008, Япония, Сендай, 2008 г.); 5-й Международной научно-практической конференции «Нанотехнологии производству» (Москва, Фрязино, 2008 г.); 8-й Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (НАНО-) систем» (Россия, Белгород, 2008 г.); 3-й Международной конференции в области нанотехнологий «Viennano-2009» (Австрия, Вена, 2009 г.); 2-й Международной конференции «Объемные наноструктурные материалы» BNM 2009 (Россия, Уфа, 2009).

**Публикации.** По материалам диссертации имеется 12 публикаций, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах, 8 тезисов и докладов в сборниках трудов конференций, 1 ноу-хау.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 9 глав, общих выводов, списка использованных источников и 8 приложений. Диссертация имеет объем 162 страниц, включая 28 таблиц, 71 рисунок, список использованных источников из 67 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 рассмотрены основные принципы разработки алмазного инструмента для резки камня с металлической матрицей. Сформулированы основные требования, предъявляемые к металлическим связкам и алмазам, а также изложено современное состояние теории дисперсного упрочнения металлов наноразмерными частицами. Рассмотрена корреляция физико-химических, механических и трибологических свойств связки с эффективностью работы алмазного инструмента.

Приведенный анализ опубликованных к настоящему времени работ показывает, что современные подходы к увеличению ресурса работы алмазного инструмента сводятся к разработке новых сплавов-связок и/или к упрочнению связок микронными порошками тугоплавких соединений. Несмотря на то, что в современной литературе широко освещены теоретические и практические вопросы создания дисперсно-упрочненных наночастицами композитов с металлической матрицей применительно к связкам для алмазного инструмента подход, заключающийся в упрочнении

связки наноразмерными частицами, используется впервые, что подтверждается полученными российскими и европейскими патентами.

В результате критического анализа литературы показана перспективность направления дисперсного упрочнения наночастицами связок для режущего алмазного инструмента и сформулирована цель работы.

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

В работе использовались четыре промышленно выпускаемые связки для производства алмазного инструмента различного назначения: 1) Co extra fine (Co - 99,25%, Cu - 0,75%); 2) Diabase V21 (Fe - 74%, Co - 15%, Cu - 9%, Sn - 1%, P - 1%); 3) B13 (Cu - 42%, Ni - 34%, Fe - 12%, Co - 0.5%, W - 0.5%, Sn - 6.5%, Cr - 4%); 4) V7 - 103 (Co - 63%, Cu - 23%, W - 13%, Sn - 1%). В качестве дисперсно-упрочняющих добавок использовались нанопорошки W (плазмохимический, ИМЕТ РАН), WC W (плазмохимический, ИМЕТ РАН), NbC W (плазмохимический, ИМЕТ РАН),  $Al_2O_3$  W (плазмохимический, ФГУП СКХ),  $ZrO_2$  (плазмохимический, ФГУП СКХ),  $Si_3N_4$  (СВС-азидный, СамГТУ), BN (СВС-азидный, СамГТУ) с размером частиц меньше 100 нм.

Порошки смешивали в центробежной планетарной шаровой мельнице (ПЦМ) марки МПП-1 согласно ноу-хау ОИС № 113-164-2005 от 11.11.2005 г. Измерение насыпной плотности смесей проводили по ГОСТ 19440-94. Изготовление безалмазных и алмазосодержащих сегментов проводили на автоматизированной технологической линии фирмы Dr Fritsch, Германия. Технология получения включала 3 основных стадии: грануляция порошков (гранулятор GA-240), холодное прессование (пресс КР-35), горячее прессование в инертной атмосфере (пресс марки DSP-475) и несколько дополнительных стадий, включая шлифовку. Плотность, предел прочности при трехточечном изгибе, ударную вязкость, твердость определяли по ГОСТ 25281-82, ГОСТ 20019-74, ГОСТ 26528-85, ГОСТ 20017-74 соответственно. Оценку износостойкости проводили на автоматизированной машине трения «TRIBOMETER» фирмы «CSM Instruments» (Швейцария) по схеме «шарик - диск». Испытания выполнены при нагрузке 2 Н и скорости вращения 10 см/с, шарик:  $Al_2O_3$  (корунд) диаметром 3 мм. Измерение глубины бороздки износа (трека) образца проводили на профилометре S8P фирмы «Mahr». Трехмерные фотографии треков получены на оптическом профилометре фирмы Wyko NT1100 («Veeco», США). Съемка рентгеновских спектров выполнялась на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3с использованием монохроматического  $Co-K_{\alpha}$  излучения. Съемка велась в режиме шагового сканирования в интервале углов  $20^{\circ} - 135^{\circ}$ , шаг съемки составлял  $0,1^{\circ}$ , экспозиция - 40 с. Полученные спектры обрабатывались с помощью специального пакета программ, разработанного в МИСиС. Химический состав фаз и морфологию порошков определяли методом Оже-электронной спектроскопии на приборе «PHI-680» фирмы «Physical Electronics». Исследование тонкой



структуры упрочненных сплавов проводили на просвечивающем электронном микроскопе CM 200 фирмы «Philips», а подготовку фольг - по стандартной методике на установке GATAN Model 691.

В третьей главе проведены результаты исследований влияния наночастиц на свойства связки Co extra fine. Предложен способ введения наночастиц в порошковую шихту с использованием ПЦМ. Изучено влияние режимов обработки в ПЦМ на морфологию частиц металла-связки и характер распределения наночастиц по объему и границам зерен. В результате обработки происходит изменение формы частиц связки - исходные частицы, имеющие продолговатую форму размером от 0,5 до 3,0 мкм, приобретают форму чешуек. Оже-исследования прессовок из смесей Co extra fine + 6% WC<sup>нано</sup> и Co extra fine + 3,3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>нано</sup>, полученных при оптимальном соотношении шаров и шихты в течении 3 минут, показали, что наночастицы равномерно распределены по объему шихты. Методом рентгеноструктурного анализа установлено уменьшение размера ОКР и существенное увеличение уровня микродеформаций. Изменение формы частиц и их деформационный наклеп приводят к росту насыпной плотности и некоторому снижению прессуемости. Полученные диаграммы прессования (рисунок 1) с различным содержанием наночастиц анализировались с использованием уравнения Бальшина:

$$\lg(P) = -m \lg(\beta) + \lg(P_{\max}) \quad (1)$$

Где  $P$  - давление холодного прессования  
 $m$  - коэффициент  
 $\beta$  - относительный объем прессовки  
 $P_{\max}$  - давление, необходимое для получения беспористой прессовки

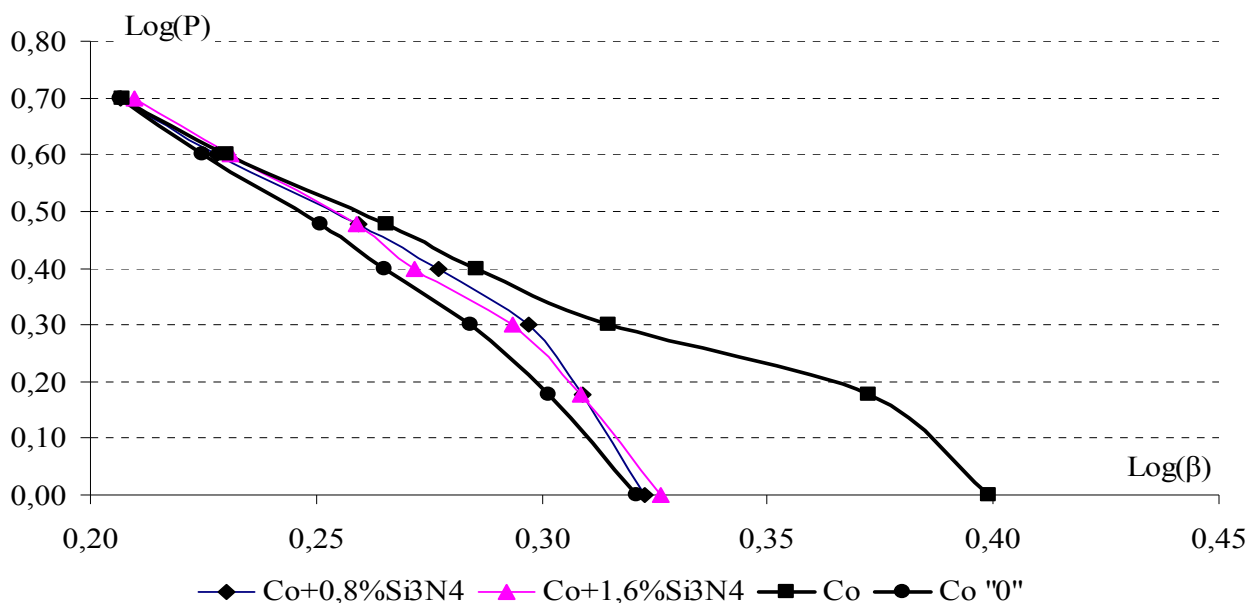
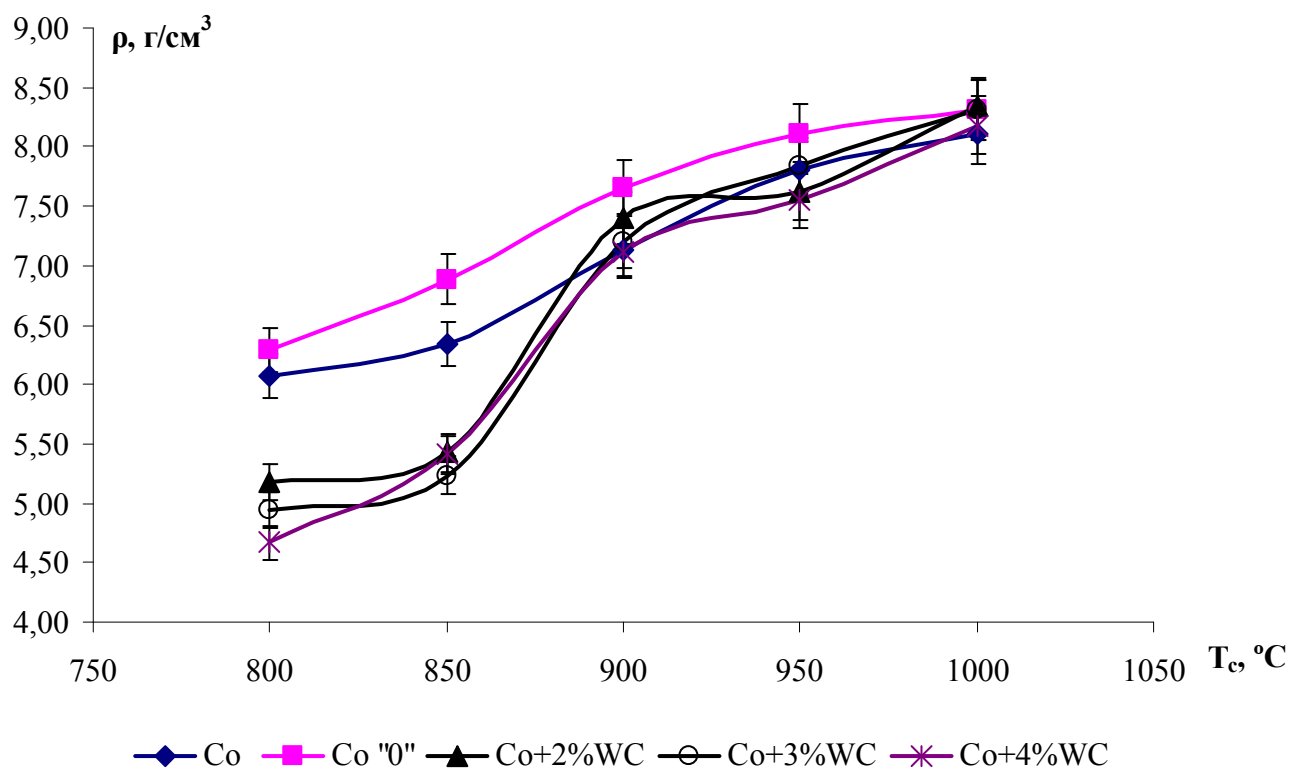


Рисунок 1 - Логарифмические диаграммы прессования образцов с добавками nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

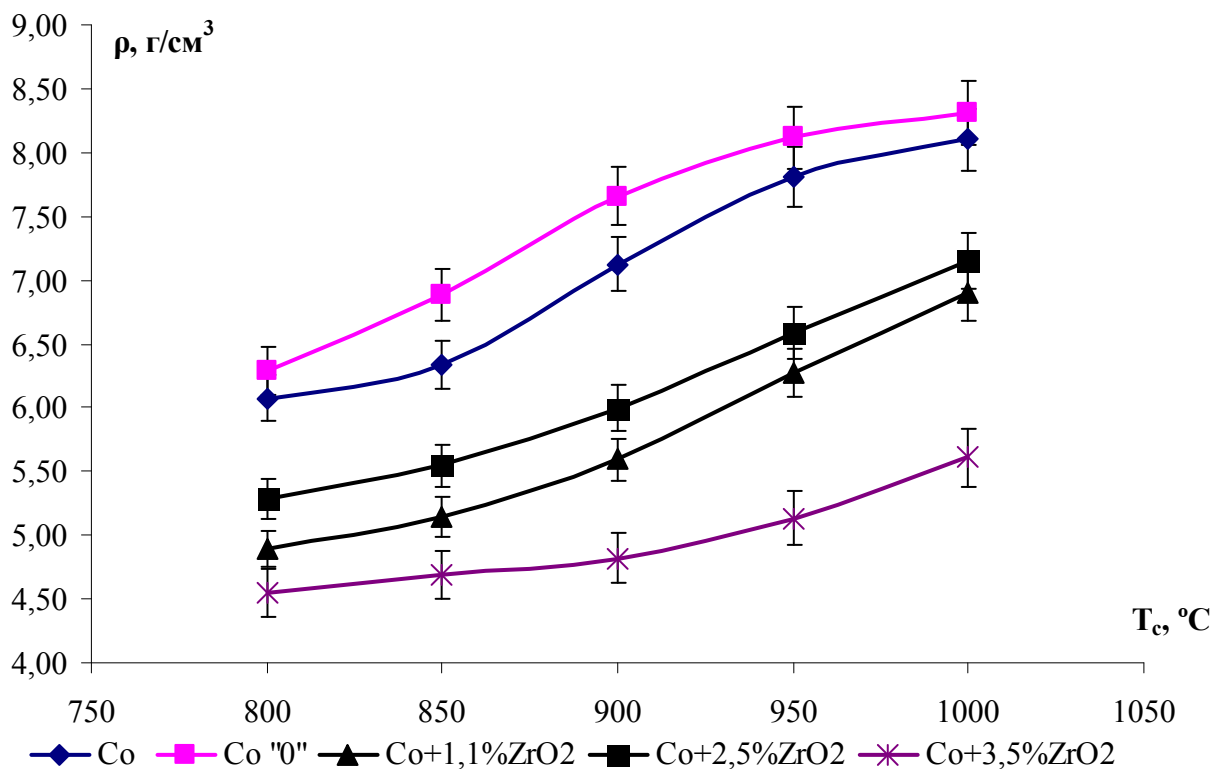
Исследования шихты после смешения показали, что в результате обработки шихты в ПЦМ происходит изменение формы частиц связки. Образец с маркировкой Со «0» на рисунке 1 - это обработанная в ПЦМ связка без наночастиц. Из рисунка 1 видно, что результирующая плотность брикетов зависит от двух факторов: морфологии частиц связки и присутствия наночастиц. Полученные зависимости носят общий характер для всех исследованных наночастиц. Обработка смеси в ПЦМ и введение наночастиц позволяет улучшить прессуемость по сравнению с исходной связкой, хотя сами наночастицы несколько затрудняют процесс уплотнения.

Проведены исследования спекаемости связок с наночастицами. Поскольку движущей силой процесса спекания является уменьшение суммарной поверхностной энергии, то увеличение объемной доли межзёренных границ и плотности дефектов в результате обработки в ПЦМ активирует спекание. Так, например, в простейшем Аррениусовском приближении  $\rho = \rho_0 e^{-E/RT}$  в результате обработки кобальта в ПЦМ происходит снижение энергии активации спекания с 10,4 до 9,7 кДж/моль. Спекание смесей с наночастицами сильно зависит от природы и концентрации нанодисперсной добавки. Можно выделить два граничных случая: наночастицы химически инертны по отношению к матрице, как в случае системы Со extra fine +  $ZrO_2^{\text{нано}}$  (рисунок 2б); наночастицы взаимодействуют с матрицей, как в системе Со extra fine +  $WC^{\text{нано}}$  (рисунок 2а). Видно, что при спекании связки с наночастицами  $WC^{\text{нано}}$  плотность образцов при  $T_c > 900$  °С не ниже, чем в случае исходной связки. Это свидетельствует об активированном спекании. В случае инертных по отношению к связке наночастиц оксида циркония из-за блокировки границ раздела зерен плотность спеченных образцов уменьшается (рисунок 1б).

Исследования тонкой структуры горячепрессованных безалмазных сегментов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показали, что в оптимальных режимах обработки в ПЦМ достигается равномерное распределение наночастиц как по объему шихты. (Рисунок 3в), так и по границам раздела (Рисунок 3г). Попадание наночастиц в объем зерен можно объяснить интенсивной пластической деформацией, протекающей в ПЦМ под воздействием шаров мельницы. Поскольку движущей силой твердофазного спекания является уменьшение свободной поверхности, то при исчезновении части границ раздела наночастицы остаются в объеме зерен связок



а



б

Рисунок 2 -. Зависимость плотности прессовок из сплава Co extra fine с различным содержанием наночастиц WC (а), ZrO<sub>2</sub> (б) от температуры спекания. Время спекания 30 минут.

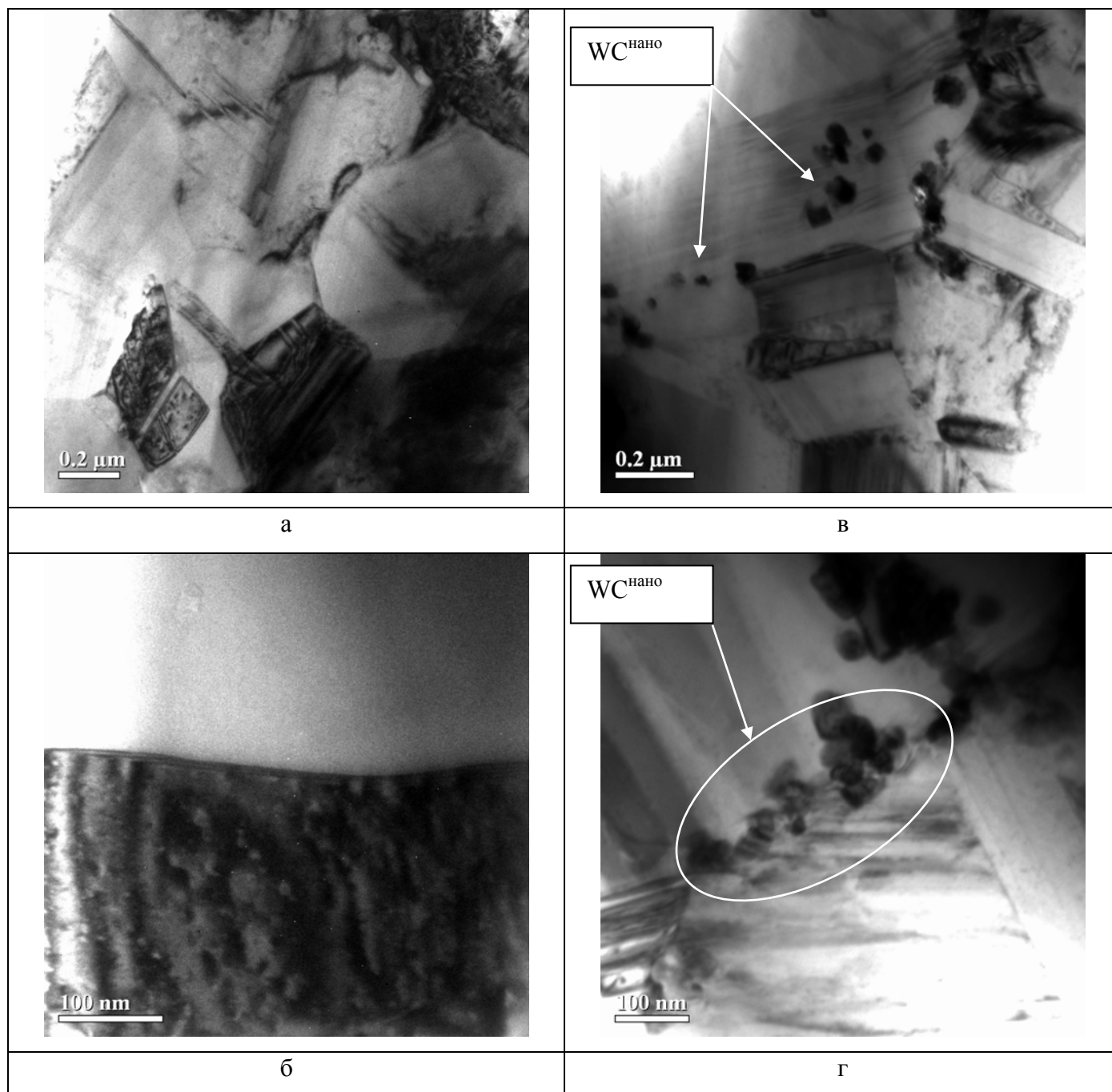


Рисунок 3 - ПЭМ - изображения микроструктуры спеченной связки Co extra fine в исходном состоянии без добавок наночастиц (а, б) и после введения 6% WC<sup>нано</sup> (в, г).

Введение наночастиц в состав связки оказывает заметное влияние на физико-механические и трибологические свойства спеченных сплавов. В таблице 1 приведены значения плотности, остаточной пористости, твердости, прочности на изгиб и ударной вязкости, а в таблице 2 - коэффициент трения и приведенный износ сплава Co extra fine, легированного наночастицами WC, W, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>.

При введении наночастиц в связку Co extra fine происходит увеличение остаточной пористости спеченных сегментов. Это сказалось на механических свойствах сегментов, особенно

на ударной вязкости. При этом на лучших образцах (с добавками WC, ZrO<sub>2</sub>), не смотря на возросшую пористость, предел прочности на изгиб увеличился на 20%. По совокупности свойств лучшие результаты показывает сплав, легированный нанодисперсным карбидом вольфрама.

Таблица 1 - Физико-механические свойства дисперсно-упрочненного сплава Co extra fine после спекания

Состав, масс. %	T <sub>c</sub> , C°	ρ, г/см <sup>3</sup>	П, %	Твёрдость, HRB	σ <sup>изг</sup> , МПа	KCU, Дж/см <sup>2</sup>
Co исходный	880	8,64	2,9	105	1150	4,6
Co«0», τ <sub>смеш</sub> = 3 мин	880	8,40	5,7	107	1560	3,3
Co – 6 % WC <sup>нано</sup>	900	8,52	6,0	105	1140	3,4
Co - 2 % WC <sup>нано</sup>	900	8,49	6,0	106	1360	4,2
Co – 6 % W <sup>нано</sup>	900	8,04	13,3	97	790	3,2
Co - 0,92 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>нано</sup>	900	8,29	5,8	107	988	3,7
Co - 3,3 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>нано</sup>	900	7,12	16,1	97	140	2,3
Co - 1,13 % ZrO <sub>2</sub> <sup>нано</sup>	900	8,44	1,9	106	970	4,3
Co - 2,56 % ZrO <sub>2</sub> <sup>нано</sup>	900	8,34	5,4	110	1230	3,2
Co - 4,53 % ZrO <sub>2</sub> <sup>нано</sup>	900	7,69	11,3	104	1060	2,5

Таблица 2 - Коэффициент трения и приведенный износ дисперсно-упрочненного сплава Co extra fine после спекания

Образец	L, м	μ	I <sub>к-т</sub> , мм <sup>3</sup> /Нм × 10 <sup>-7</sup>	I <sub>обр</sub> , мм <sup>3</sup> /Нм × 10 <sup>-5</sup>
Co	500	0,68	5,34	1,72
Co «0»	500	0,84	4,23	1,30
Co – 2% WC	500	0,89	3,56	0,61
<u>Co – 6 % WC</u>	<u>500</u>	<u>0,68</u>	<u>2,45</u>	<u>0,28</u>
Co – 6 % W	500	0,77	1,64	0,41
Co - 0,92 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	0,66	3,77	0,77
Co - 3,3 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	0,76	3,23	17,08
Co - 1,13 % ZrO <sub>2</sub>	500	0,63	4,18	0,56
Co - 2,56 % ZrO <sub>2</sub>	500	0,82	4,38	1,56
Co - 4,53 % ZrO <sub>2</sub>	500	0,77	4,46	2,52

В четвертой главе проведены результаты исследований влияния наночастиц на свойства стандартного связки на основе железа V21 (Fe – 74%, Co – 15%, Cu – 9, Sn – 1, P – 1). Поскольку размеры частиц, пластичность и твердость связок V21 и Co extra fine близки, то режим обработки связки V21 с наночастицами в ПЦМ выбран таким же, как для связки Co extra fine. РФА шихты после обработки в ПЦМ не выявил оксидов кобальта и железа, что свидетельствует о том, что массовая доля оксидов очень незначительна. После обработки в ПЦМ, по данным СЭМ, частицы связки измельчаются и приобретают чешуйчатую форму, что приводит к росту насыпной плотности. Кроме того, после механической активации заметно возрастает (с 14 до 21 % масс) содержание твердого раствора (Fe-Co-Cu-Sn, сF4/1, параметр решетки  $a=3,661 \times 10^{-10}$  м), что объясняется интенсификацией диффузионных процессов при обработке в ПЦМ. Как и для связки Co extra fine с ростом содержания в шихте наночастиц ухудшается прессуемость смесей. Характерные диаграммы прессования приведены на рисунке 4. Здесь V21 «0» - связка без добавок наночастиц, но после обработки в ПЦМ.

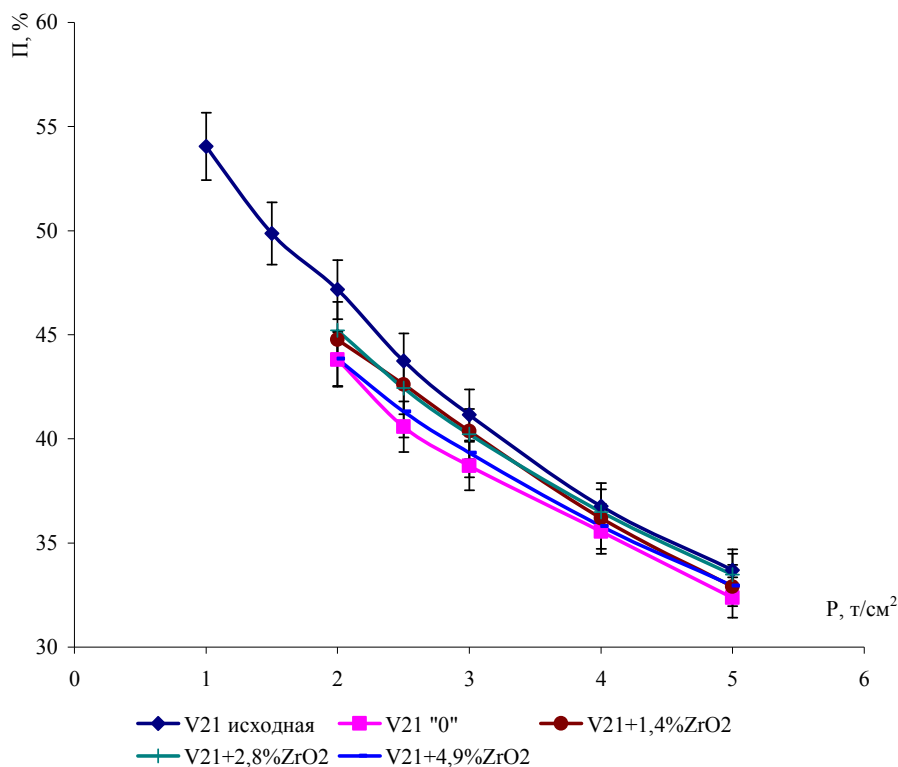


Рисунок 4 - Диаграммы прессования смесей V21 -  $ZrO_2^{\text{нано}}$

Закономерности холодного прессования для связки V21 с наночастицами WC,  $Al_2O_3$  такие же, как для связки Co extra fine.

По аналогии со сплавом Co extra fine в работе проведены исследования спекаемости порошковых смесей V21 с различным содержанием нанодисперсной добавки (рисунок 5).

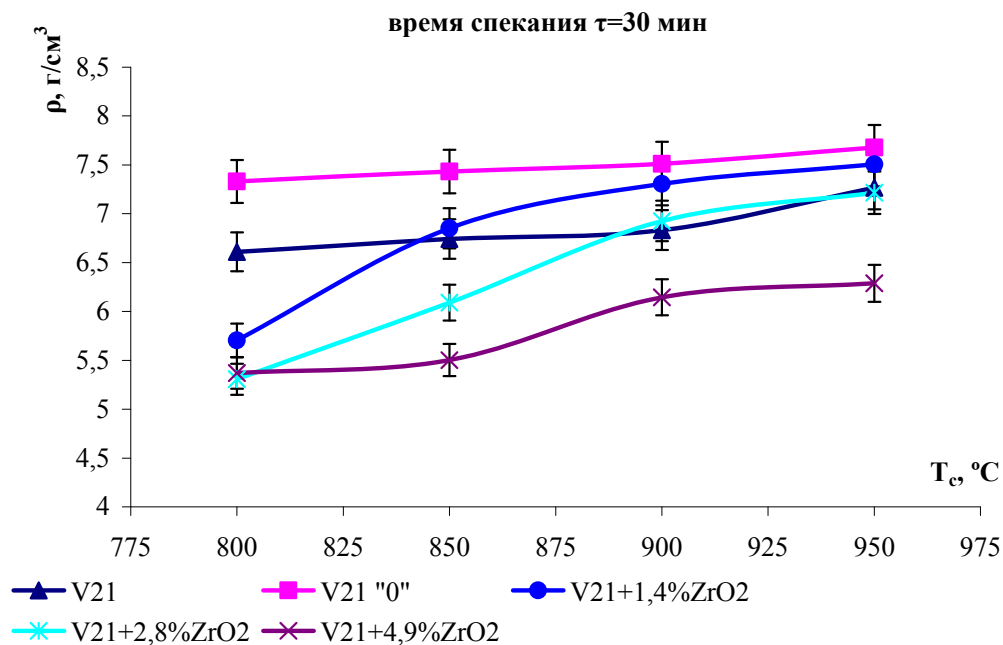
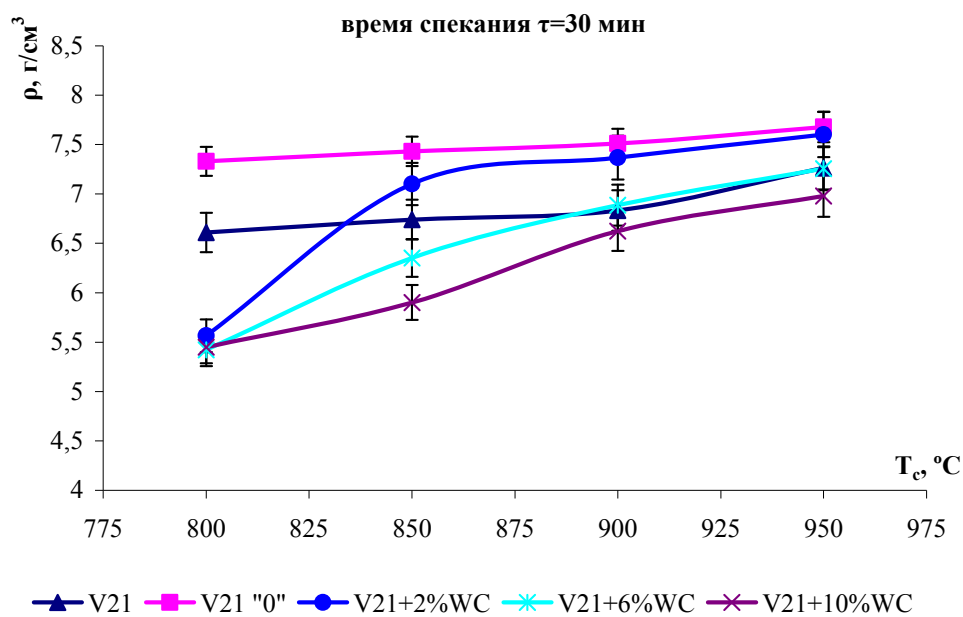


Рисунок - 5. Зависимость плотности прессовок из сплава V21 с различным содержанием наночастиц WC (а) и  $\text{ZrO}_2$  (б) от температуры спекания. Время спекания 30 минут.

Из представленных на рисунке 5 экспериментальных данных видно, что обработка связки V21 в ПЦМ приводит к большей плотности после спекания, что обусловлено ростом диффузионной подвижности атомов за счет увеличения дефектности структуры частиц порошка

связки, доли межзёренных границ и запасенной энергии упругой и пластической деформации. Наночастицы тугоплавких соединений, расположенные на границах зерен связки, оказывают заметное влияние на уплотнение смесей в процессе спекания. С ростом содержания наночастиц в шихте энергия активации увеличивается в несколько раз, что, по-видимому, объясняется блокированием наночастицами определенной доли границ раздела между частицами связки и созданием диффузионного барьера (см. рисунок 5 для образцов с 10% WC и 4,8 % ZrO<sub>2</sub>). Увеличение концентрации добавки наночастиц ведет к их конгломерации, скоплению конгломератов в межчастичных поровых пространствах связки, что снижает поверхность контакта металлических частиц, оказывая тормозящее влияние на процесс уплотнения. Поэтому с ростом содержания наночастиц уменьшается плотность спеченного брикета. Следует также отметить, что в отличие от ранее изученного сплава Co extra fine - WC<sub>нано</sub> в сплаве V21 - WC<sub>нано</sub> наночастицы карбида вольфрама приводят к росту остаточной пористости. Двоуокись циркония по сравнению с карбидом вольфрама является еще более инертным соединением (с низким химическим потенциалом взаимодействия) по отношению к основным элементам сплава V21 – железу и кобальту. Поэтому добавки наночастиц ZrO<sub>2</sub>, при тех же условиях спекания, приводят к еще более высокой остаточной пористости.

Проведена теоретическая оценка доли поверхности ( $\alpha S_2/S_1$ ) частиц связки, занятой (блокированной) наночастицами при их равномерном распределении в шихте:

$$\frac{\alpha S_2}{S_1} = \frac{\alpha \cdot \varphi_2 \cdot \rho_1 \cdot a_1}{(1 - \varphi_2) \cdot \rho_2 \cdot a_2} \quad (2)$$

Где  $S_1, S_2$  - суммарная поверхность частиц связки и наночастиц, соответственно;

$\rho_1, \rho_2$  - плотность связки и материала наночастиц;

$a_1, a_2$  - средний размер частиц связки и наночастиц;

$\alpha$  - доля наночастиц на поверхности частиц связки.

Результаты расчета для состава V21+4 % WC при  $\alpha=0,1$  приведены на рисунке 6. Видно, что при характерном размере наночастиц карбида вольфрама 20-40 нм до 10% поверхности зерен связки может быть заблокировано.



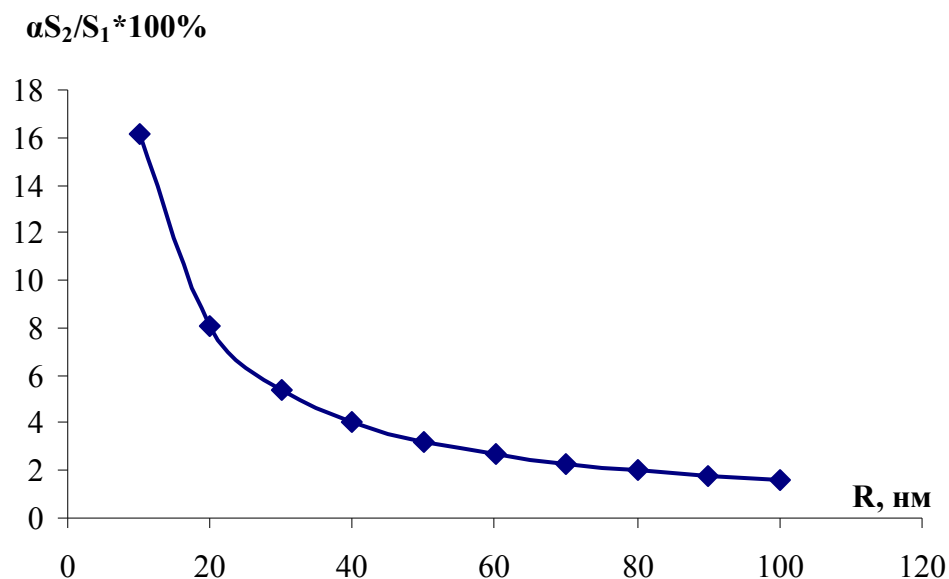


Рисунок 6 – Коэффициент заполнения наночастицами поверхности контакта зёрен.

Обнаружен эффект модифицирования структуры связки V21 при введении наночастиц с помощью ПЦМ. Из рисунка 7а и 7в видно, что при введении  $Al_2O_3^{нано}$  размер включений второй фазы (серые округлые включения на рисунке 7б, по данным РФА - это твердый раствор Fe-Co-Cu-Sn) уменьшился, а форма включений стала более вытянутой.

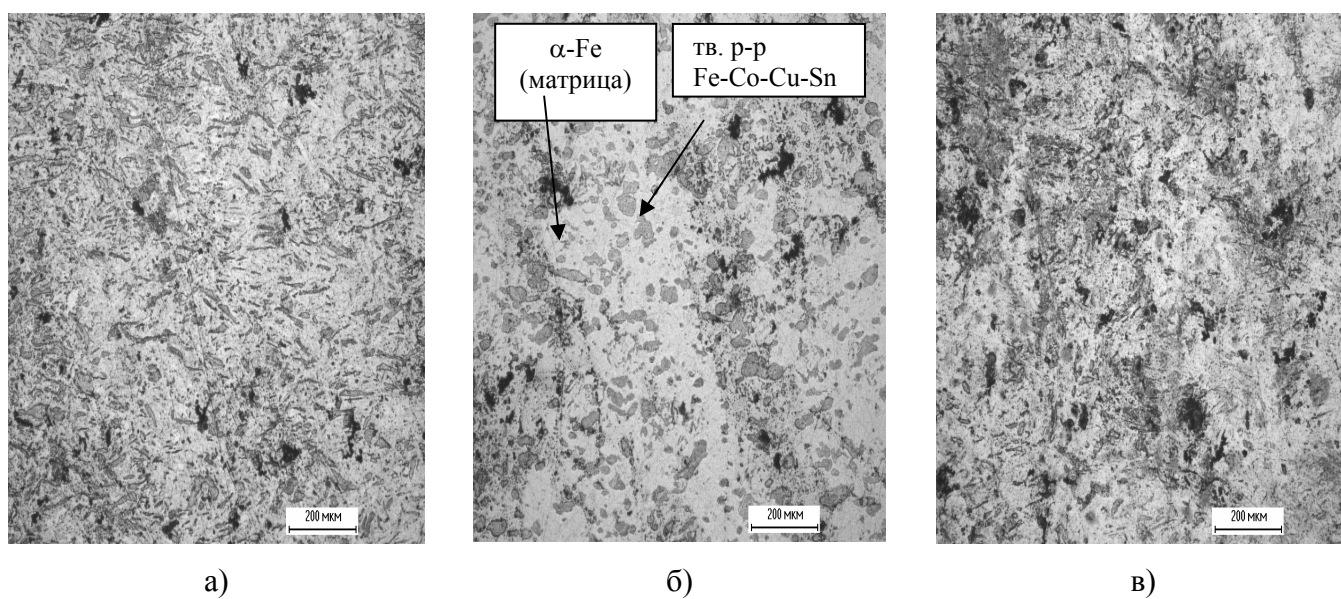


Рисунок - 7. Микроструктура сплавов V21 - 3,3 % $Al_2O_3$  (а), V21 (б), V21 – 6%W (в)

Комплексные исследования механических и трибологических свойств дисперсно-упрочненных образцов связки V21 показали, что при введении нанодобавок остаточная пористость спеченных сегментов возрастает на 0,1-1,1%. Твердость исходного сплава без упрочняющих добавок составила 89 HRB. При введении нанодобавок на всех образцах отмечено увеличение твердости на 10 - 16 единиц HRB. Максимальную твердость имеет сплав V21+2,9%ZrO<sub>2</sub><sup>нано</sup>. Таким образом, увеличение твердости при введении нанодобавок в связку на основе железа составляет 10-18 %.

Предел прочности на изгиб исходной связки V21 составил 888 МПа. При введении 6% WC<sub>нано</sub> достигнуто увеличение  $\sigma_{изг}$  до 1365 МПа, т.е. на 54%. Добавками Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>нано</sup> и ZrO<sub>2</sub><sup>нано</sup> тоже увеличивают предел прочности, но не так значительно. Спеченные сегменты с высокой остаточной пористостью (V21+2%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>нано</sup>, V21+2,9%ZrO<sub>2</sub><sup>нано</sup>, V21+5%ZrO<sub>2</sub><sup>нано</sup>) имеют предел прочности меньший, чем у сплава V21. Ударная вязкость несколько возрастает при легировании сплава наночастицами карбида вольфрама в количестве менее 4%. Образцы с добавками WC и ZrO<sub>2</sub> имеют повышенную до 4-х раз износостойкость.

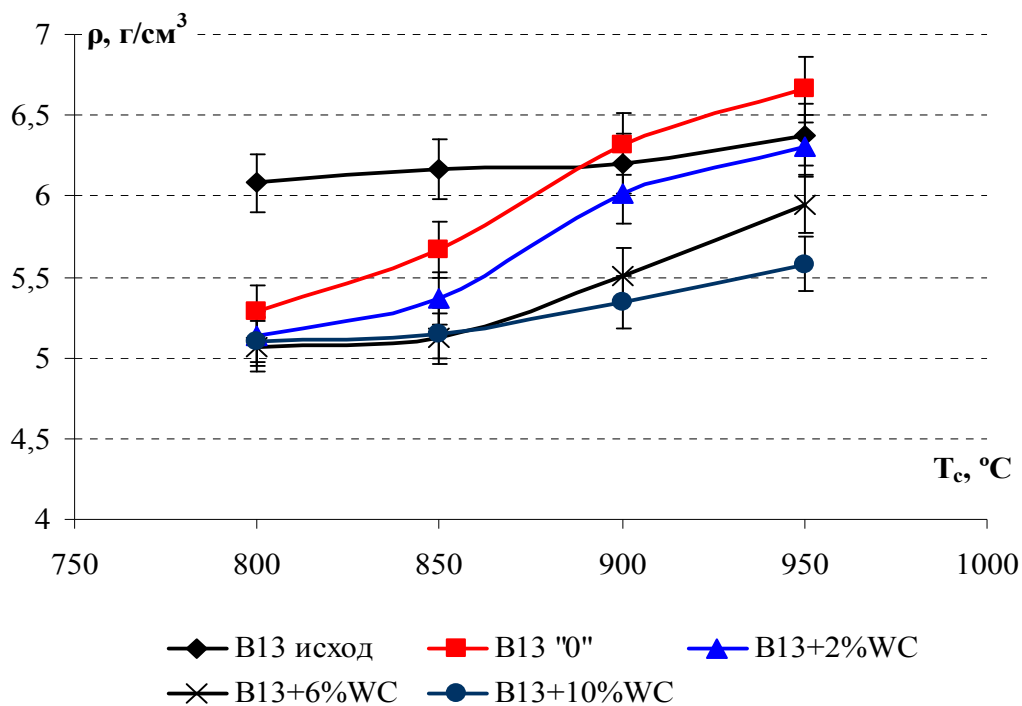
**В пятой главе** исследована медно-никелевая связка B13, применяемая в производстве сегментов для резки средне- и малоабразивных материалов - низкоармированного железобетона, мрамора, известняка, мягких сортов гранита. Исходный порошок B13 состоит преимущественно из сферических частиц размером от 5 до 25 мкм. При увеличении времени смешения в ПЦМ происходит объединение частиц связки в агломераты. Исходная связка B13, в отличие от однофазной кобальтовой связки, по данным РФА имеет несколько фаз: Ni, Cu<sub>5</sub>Sn, Cu<sub>(1-x)</sub>Sn<sub>x</sub>, Fe, W<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>C. После смешения происходит увеличение межфазной площади контакта, что интенсифицирует процессы спекания. Поэтому для сплава B13 на основании исследования морфологии частиц и механических свойств спеченных изделий подобрано оптимальное время смешения в ПЦМ, равное 6 минут.

Исследовано холодное прессование смесей связки B13 с наночастицами. Экспериментальные данные обработаны по уравнению Бальшина (см. таблицу 3). С ростом содержания наночастиц не зависимо от их типа происходит увеличение остаточной пористости, связанное с ростом межчастичного трения.

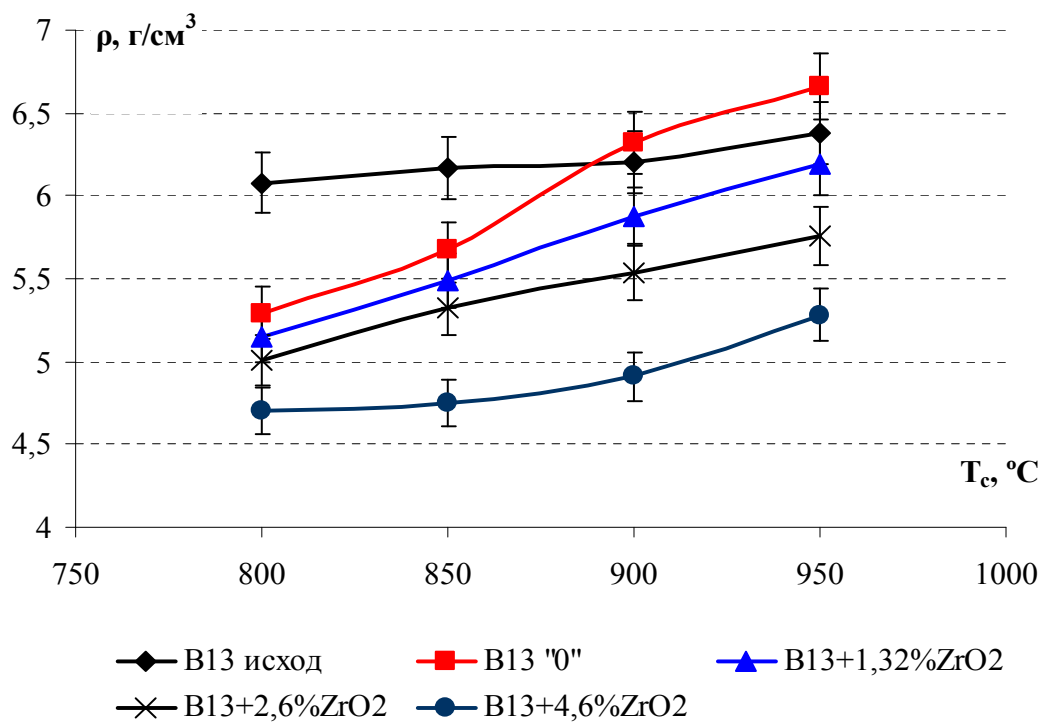
Таблица 3 – Аналитические зависимости  $\lg(P) = f[\lg(\beta)]$  для смесей B13-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>нано</sup>

Состав	Уравнение вида $\lg(P) = -m\lg(\beta) + \lg(P_{max})$	Коэффициент корреляции, R <sup>2</sup>
B13 + 0,75 % Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$\lg(P) = -4,31\lg(\beta) + 1,47$	0,99
B13 + 1,50 % Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$\lg(P) = -4,29\lg(\beta) + 1,48$	0,99
B13 + 2,29 % Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$\lg(P) = -4,46\lg(\beta) + 1,51$	0,99
B13 + 3,95 % Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$\lg(P) = -4,57\lg(\beta) + 1,57$	0,99

Основные закономерности, установленные при исследовании спекаемости связок Co extra fine и V21 с добавками наночастиц, были подтверждены и в случае связки из сплава B13 (рисунок 8).



а)



б)

Рисунок 8 – Зависимость плотности прессовок из сплава B13 с различным содержанием наночастиц WC (а) и ZrO<sub>2</sub> (б) от температуры спекания. Время спекания 30 минут.

Механическая обработка смеси в ПЦМ увеличивает активность связки при спекании, что связано с измельчением и увеличением дефектности структуры порошка. На эффект увеличения активности накладывается разница в исходной пористости брикетов после холодного прессования. С ростом температуры спекания, когда процессы усадки экспоненциально усиливаются, вклад, связанный с повышением активности порошка после обработки в ПЦМ, перекрывает разницу в исходной плотности брикетов (см. кривые с маркировкой B13 и B13 «0» на рисунке 8). Уплотнение при спекании смесей «связка - нанопорошок» сильно зависит от типа вводимой добавки.

Результаты испытания физико-механических и трибологических свойств связки из сплава B13 показали, что в результате введения наночастиц возросла на 2-8 единиц HRB твердость сегментов, предел прочности на изгиб лучших образцов увеличился на 35%. Зафиксировано значительное увеличение износостойкости упрочненных сплавов - от 5 до 80 раз относительно исходной связки.

**В шестой главе** приведены результаты исследования дисперсного упрочнения связки V7-103, применяемой в производстве перлин для канатных алмазных пил. Подобран оптимальный режим ведения наночастиц в связку (3 минуты обработки в ПЦМ). Методом Оже- спектроскопии показано, что распределение упрочняющих наночастиц в спеченных сегментах равномерное. Связка V7-103 промышленно выпускается в гранулах. Обработка гранулированной шихты в мельнице приводит к разрушению гранул и значительному росту насыпной плотности смесей. Наличие в связке связующего сильно осложнило интерпретацию кривых спекания, поскольку в процессе девакации (отгонка связующего при повышенных температурах) происходит расслоение прессовок. Учитывая, что в связке V7-103 по данным химанализа до 60% Co, логично предположить, что зависимость плотности прессовок от температуры спекания будет схожа со связкой Co extra fine.

Исследования физико-механических и трибологических свойств позволили выбрать оптимальные содержание и тип упрочняющих добавок. Обнаружено резкое снижение в 5 раз коэффициента трения для образца с 8% WC (как показано на рисунке 9) и увеличение износостойкости в 25 раз.

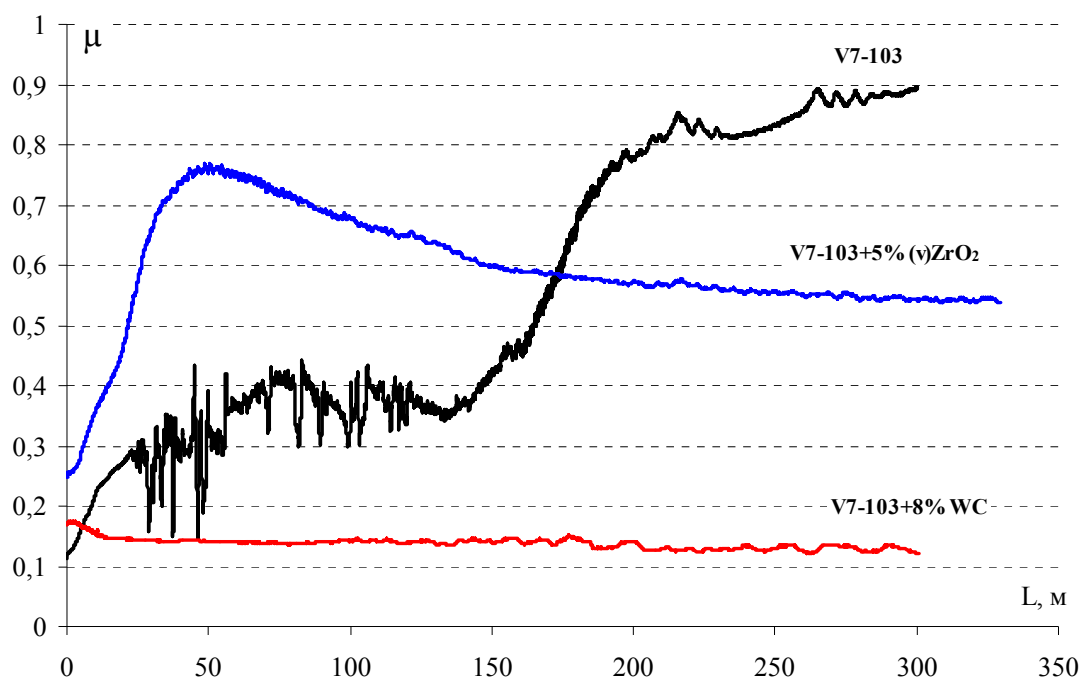


Рисунок 9 - Зависимость коэффициента трения от величины пробега для образцов V7-103, V7-103+8% WC<sup>нано</sup> и V7-103+5 об % ZrO<sub>2</sub><sup>нано</sup>

В главе 7 проведена оптимизация технологических параметров получения дисперсно-упрочненных сегментов. Варьировались следующие параметры: давление холодного прессования (брикетирования), максимальное давление, длительность и температура горячего прессования. Давление холодного прессования незначительно влияет на механические свойства спеченных сегментов из сплавов Co extra fine и V21. Для дальнейших экспериментов было выбрано давление холодного прессования  $P_{х.п.}=200$  атм, так как при высоком давлении прочность спрессованных сегментов выше. В таблице 4 приведены данные по влиянию температуры горячего прессования на механические свойства сегментов.

Таблица 4 - Влияние температуры горячего прессования на свойства связки Co extra fine и V21

Состав	$T_c, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	Пористость, %	HRB	$\sigma^{\text{изг}}, \text{МПа}$
Co - 2,6% ZrO <sub>2</sub> $\tau=3$ мин	900(стандартный)	8,47	3,4	108	1104
	1000	8,53	2,6	107	1432
	1100	8,5	2,4	104	1237
Co - 6% WC $\tau=3$ мин	900(стандартный)	8,36	8,5	102	1098
	1000	8,87	2,9	107	1636
	1100	8,61	5,8	101	1302
V21 – 6% WC $\tau=3$ мин	810	8,06	3,7	100	1080
	860(стандартный)	8,12	3,0	102	1288
	910	8,09	3,4	104	1217

При увеличении температуры спекания кобальтовой связки на 100 °С выше стандартной происходит заметное уменьшение остаточной пористости спеченного сегмента, что положительно сказывается на механических свойствах. Так, например, для связки Co extra fine - 6%WC при температуре спекания 1000 °С происходит увеличение твердости на 5 единиц HRB, а предел прочности на изгиб увеличивается на 48%. Близкие результаты были получены и для связки Co extra fine с добавкой наночастиц диоксида циркония. По результатам исследования было рекомендовано повысить температуру спекания при горячем прессовании на 100 °С для связки Co extra fine, модифицированной наночастицами. При этом для предотвращения графитизации алмазов необходимо использовать более термостойкие сорта алмазных порошков. Для связки V21 лучшие результаты получены при использовании стандартного режима горячего прессования.

Увеличение продолжительности спекания с 3 до 9 минут не привело к улучшению механических свойства сегментов для всех рассмотренных составов связок. Поэтому экономически целесообразным является стандартное время спекания - 3 минуты.

На рисунке 10 приведены графики зависимости предела прочности на изгиб от максимального давления горячего прессования. Стандартное давление горячего прессования для связки Co extra fine – 350 кг/см<sup>2</sup>, для B13 – 400 кг/см<sup>2</sup>. Время горячего прессования в эксперименте не изменялось и составляло 3 минуты (стандартное)

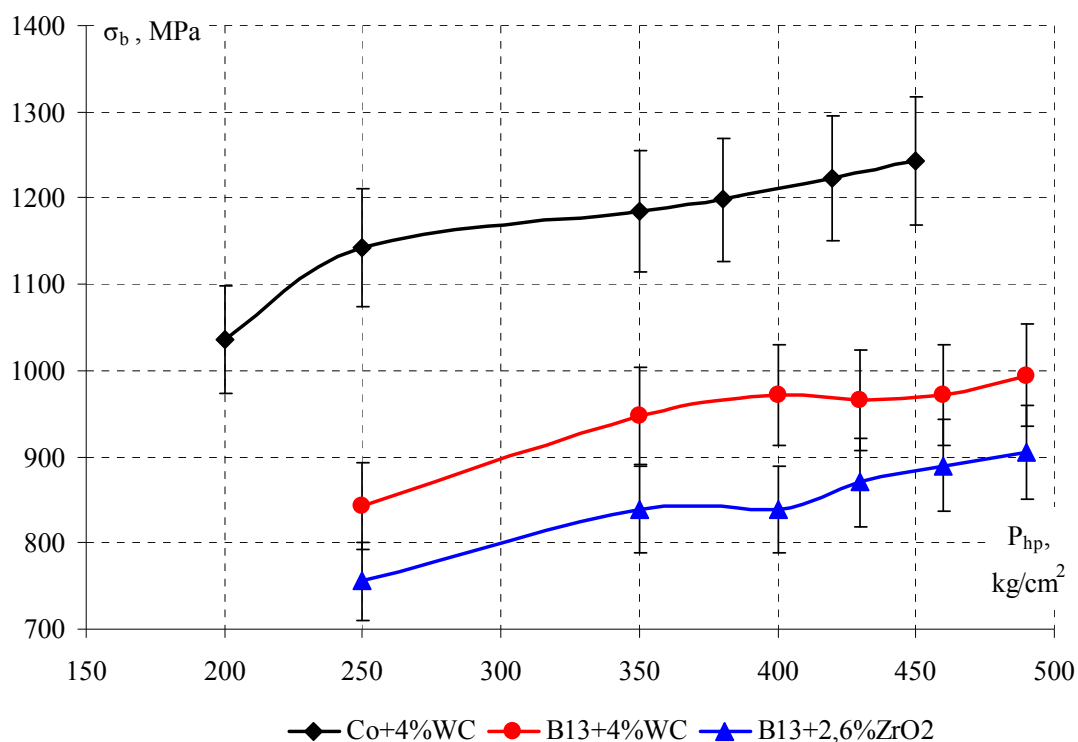


Рисунок 10 - Зависимости предела прочности на изгиб от давления горячего прессования.



Превышение максимального давления горячего прессования относительно стандартного режима не значительно увеличивает плотность и прочность сегментов (в пределах ошибки измерений). При давлениях горячего прессования ниже стандартного значения происходит рост остаточной пористости и разупрочнение образцов. Таким образом, экономически целесообразным для получения дисперсно-упрочненных наночастицами образцов является стандартное давление горячего прессования, используемое для изготовления сегментов.

В 8<sup>ой</sup> главе приведены результаты исследования структуры алмазосодержащих сегментов. Показано, что при наличии наночастиц карбида вольфрама на границе раздела связка-алмаз адгезионная прочность сцепления связки с алмазным кристаллом в спеченном сегменте заметно увеличивается. Это видно из сопоставления микроструктур изломов алмазных сегментов, представленных на рисунке 11. Наличие налипшей связки на гранях алмазных зерен указывает на вязкий характер разрушения, при котором излом проходит не по границе раздела связка-алмаз, а по самой связке (рисунок 11).

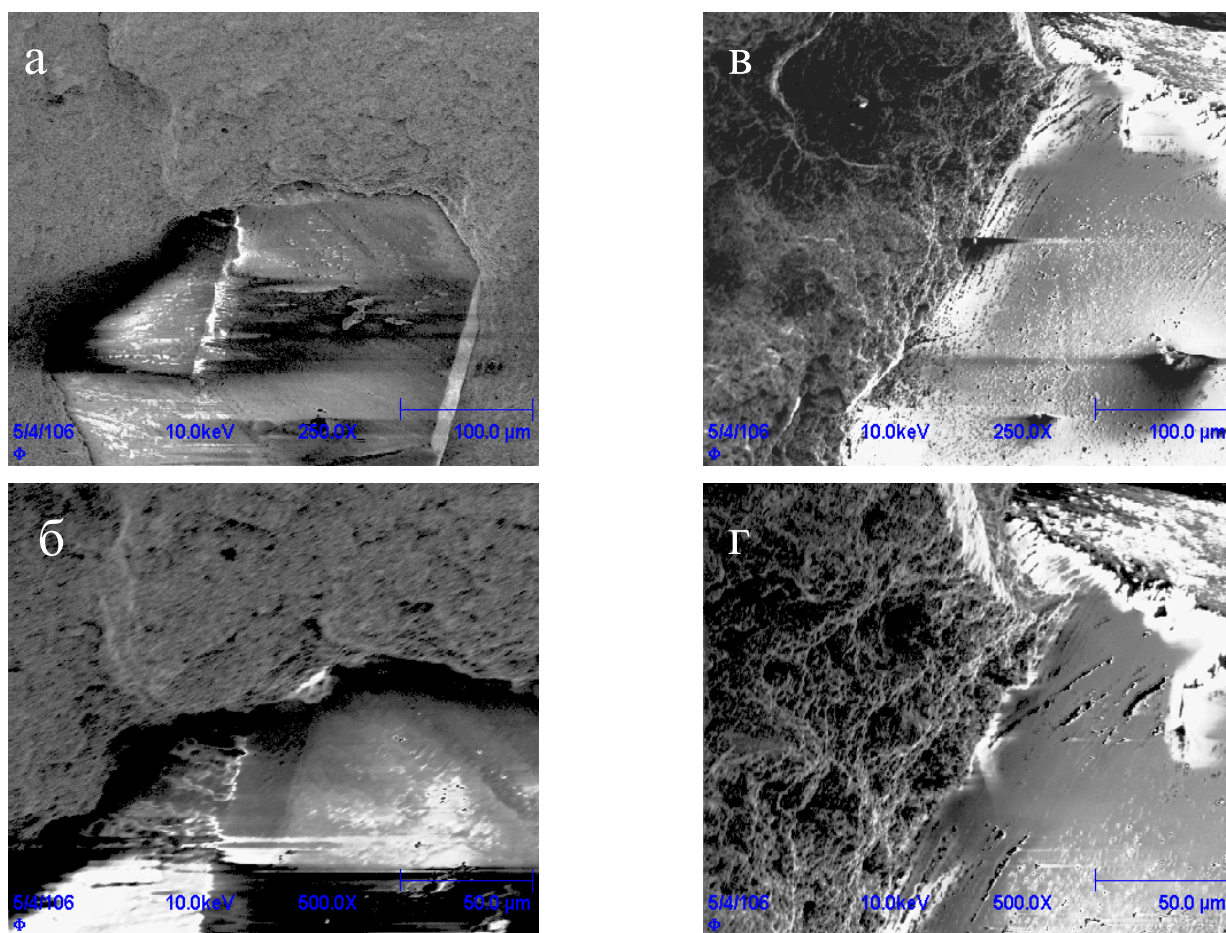


Рисунок 11 - Микроструктура изломов спеченных алмазосодержащих сегментов, приготовленных при  $\tau_c=3$  мин,  $T_c=1000^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{хол}}=200$  атм,  $P_{\text{гор}} = 350$  кг/см<sup>2</sup> : а, б) связка Co extra fine; в, г) связка Co extra fine - 6 % WC

Аналогичная картина наблюдалась и на изломах сегментов связки V7-103. Таким образом, модифицирование связки наночастицами улучшает алмазоудержание, что возможно обусловлено контактным химическим взаимодействием алмазного зерна с реакционно-активными наночастицами и механическим упрочнением самой связки.

**В главе 9** представлены результаты лабораторных и промышленных испытаний алмазного инструмента с дисперсно-упрочненной наночастицами связкой, проведенные в ЗАО «Кермет» (г. Москва)

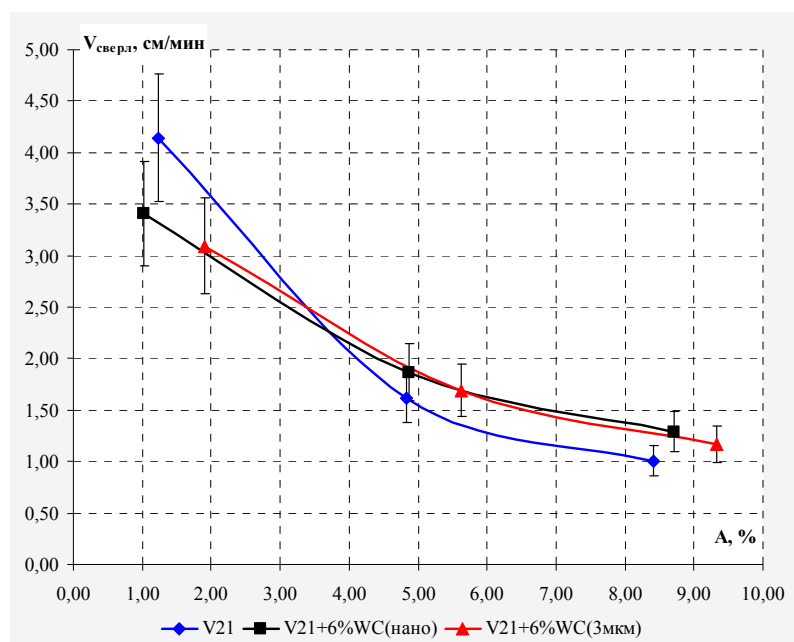
Сравнительные испытания алмазного инструмента, изготовленного из стандартных связок и с дисперсно-упрочненной наночастицами связкой, проводили на сверлильной установке марки Dm28 (фирма Eurodima). Для демонстрации эффекта упрочнения связки наноразмерными частицами в качестве контрольного образца помимо исходной связки была исследована связка, упрочненная WC микронного размера. Полученные сегменты напаивались на сверло диаметром 100 мм. В испытаниях по сверлению использовался армированный бетон марки М400 (наполнитель гранитный). Железобетонная плита имела области с низким (~1%) и высоким (~10%) процентом армирования, что позволило исследовать рабочие характеристики сегментов в зависимости от процента армирования железобетона. В таблице 5 сведены основные параметры, рекомендованные для сверления железобетона.

Таблица 5 - Основные параметры сверления

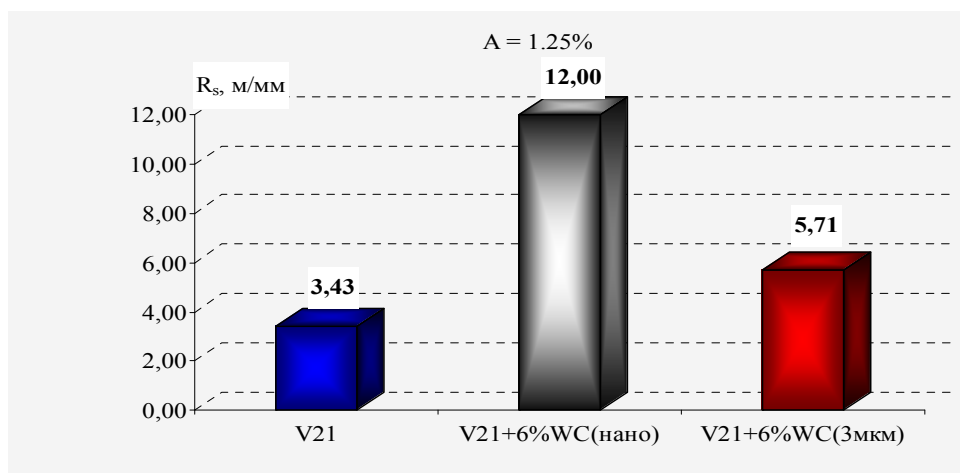
Армирование	Нагрузка по току I, А	Частота вращения сверла $v$ , мин <sup>-1</sup>	Охлаждение
низкое (~1%)	8	700	водное, 10 л/мин
высокое (~10%)	8	300	водное, 10 л/мин

Основные два параметра, характеризующие качество работы алмазного сверла – это скорость сверления (определяет производительность) и удельный ресурс работы (глубина резания, отнесенная на 1 мм износа сегмента). Результаты испытаний алмазного инструмента с сегментами из связки состава V21+6%WC приведены на рисунке 12. Видно, что скорость сверления сильно зависит от процента армирования железобетона. Значения скорости сверления образцов со связкой, упрочненной микронным и наноразмерным карбидом вольфрама, близки. При низком

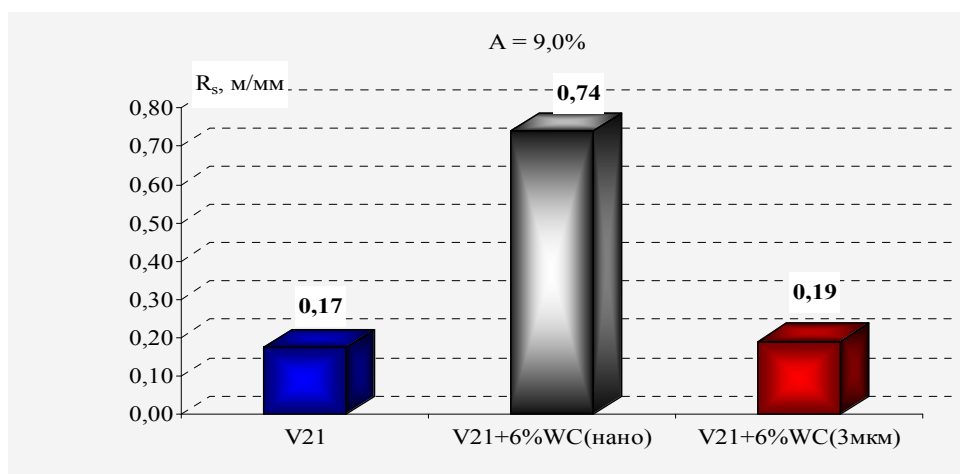




а)



б)



в)

Рисунок 12 - Скорость сверления ( $V_{\text{сверл}}$ ) и удельный ресурс ( $R_s$ ) в зависимости от степени армирования ( $A$ ) железобетона.

армировании происходит снижение скорости резания до 25% , на высоком - увеличение до 30% относительно стандартного сегмента. Упрочнение связки WC микронного размера увеличивает ресурс инструмента не более, чем на 65%. Отличительной особенностью дисперсного упрочнения связки наноразмерными частицами WC является увеличение ресурса работы инструмента до 4,5 раз, причем эффект сохраняется в широком диапазоне варьирования процента армирования железобетона.

Увеличение ресурса работа сегментов до 4,5 раз при прочих равных условиях означает, что среднее время от момента обнажения до вырывания (или скола) алмазного зерна из матрицы также увеличивается в 4,5 раза. Поскольку во всех сегментах использовались алмазы одного сорта, т.е. «время жизни» до его скалывания при резании неизменны, то увеличение ресурса указывает на следующее:

- в дисперсно-упрочненной связке возрастает алмазоудержание, следствием которого является увеличение максимальной высоты выступа алмазного зерна из матрицы.
- соотношение скоростей износа алмазов и матрицы сплава при использовании дисперсно-упрочненной связки ближе к оптимальному значению, поскольку без снижения скорости резания происходит четырехкратное увеличение ресурса работы инструмента.

Аналогичные испытания сверл с дисперсно-упрочненной связкой B13 показали, что скорость сверления дисперсно-упрочненных наночастицами сегментов не снижается. При этом ресурс инструмента увеличивается до 3,5 раз в широком интервале армирования бетона.

Испытания алмазных отрезных сегментных дисков Ø=600 мм (АОСК) с дисперсно-упрочненной связкой V21 и B13 (таблица 6) показали, что дисперсное упрочнение связки наночастицами WC приводит к увеличению ресурса инструмента в 2,2 раза без снижения режущей способности круга при обработке бетона марки М350 с гранитным наполнителем и армированием 6 об % (арматура №12).

Таблица 6 - Результаты испытания алмазных отрезных сегментных дисков

Связка	Ресурс круга, м <sup>2</sup>	Режущая способность (по допустимому току двигателя)
V21	17,8 ± 3	хорошая
V21+WC <sup>МКМ</sup>	25,3 ± 3	хорошая
V21+WC <sup>нано</sup>	40,4 ± 3	хорошая
B13	18,4 ± 3	хорошая
B13+WC <sup>МКМ</sup>	22,3 ± 3	хорошая
B13+WC <sup>нано</sup>	40,5 ± 3	хорошая

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Установлены закономерности влияния наночастиц на процесс холодного прессования порошков наиболее типичных металлических связок на основе кобальта, железа, меди и никеля. Обработка смеси в ПЦМ и введение наночастиц позволяет улучшить прессуемость по сравнению с исходной связкой, хотя сами наночастицы несколько затрудняют процесс уплотнения.
2. Введение наночастиц реакционно-активного по отношению к связке соединения позволяет одновременно решить следующие задачи:
  - изменить химический потенциал межфазной границы алмаз - металлическая связка, способствуя тем самым росту прочности алмазоудержания;
  - увеличить твердость, прочность и ударную вязкость связки в результате эффекта объемного дисперсного упрочнения зерен;
  - уменьшить коэффициент трения в зоне резания в результате зернограницного легирования.
3. Показано, что характер взаимодействия наночастиц со связкой существенно влияет на кинетику усадки при твердофазном спекании. В случае реакционно-активного по отношению к связке нанопорошка происходит снижение энергии активации спекания. При введении в связку относительно инертного нанопорошка энергия активации спекания увеличивается из-за блокирования наночастицами границ зерен. Проведена оптимизация технологических параметров горячего прессования сегментов.
4. Исследовано влияние наночастиц на микроструктуру, физико-механические и трибологические свойства спеченных сегментов. Обнаружено, что оптимальное содержание упрочняющих частиц в сплаве находится на уровне 2 - 4 об %. Введение в связку упрочняющих наночастиц приводит к росту твердости на 3-10 единиц HRB, предела прочности на изгиб до 50%, ударной вязкости до 30%, износостойкости от 2 до 25 раз и уменьшению коэффициента трения пары корундовый шарик-упрочненная связка до 4 раз.
5. Разработана технологическая инструкция ТИ 01-93490283-2009 на производство алмазных сегментов с дисперсно-упрочненной наночастицами связкой, предназначенных для камнеобработки и резки огнеупоров. Изготовлены опытные партии алмазных отрезных сегментных кругов и сверл с дисперсно-упрочненной наночастицами связкой.
6. Проведены сравнительные лабораторные и промышленные испытания отрезных сегментных кругов и сверл. Показано, что введение в состав металлической связки наночастиц карбида вольфрама приводит к 4-кратному росту ресурса работы сегмента без

снижения скорости резания, что недостижимо при использовании упрочняющих частиц микронного размера.

7. На алмазные сегменты и перлины нового поколения с дисперсно-упрочненной связкой разработаны и зарегистрированы в ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» ниже следующие технические условия:

ТУ 3971-001-93490283-2009 (Сегменты алмазные с дисперсно-упрочненной наночастицами связкой для алмазных отрезных сегментных кругов и алмазных сверл, используемых в процессах камнеобработки и резки упоров);

ТУ 3971-002-93490283-2009 (Перлины с дисперсно-упрочненной наночастицами связкой для алмазных канатных пил, используемых в процессах камнеобработки и резки огнеупоров);

ТУ 3971-002-59882018-2006 «Сегменты алмазные с дисперсно-упрочненной матрицей для алмазных отрезных сегментных кругов и алмазных сверл»;

ТУ 3971-003-59882018-2006 «Перлины с дисперсно-упрочненной связкой для алмазных канатных пил»;

8. Осуществлено внедрение новых типов металлических связок в серийное производство завода ЗАО «Кермет» (г. Москва) по выпуску алмазных отрезных сегментных дисков и сверл. Произведено более 12 000 алмазных сегментов.

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

1. Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., and Levashov E.A. Features of the Effect of Nanodispersed Additives on the Sintering Process and Properties of Powdered Cobalt Alloys //Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2008, Vol. 49, No. 2, p. 120
2. Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., and Levashov E.A. Features of the Influence of Nanodispersed Additions on the Process of and Properties of the Fe-Co-Cu-Sn Sintered Alloy //Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2008, Vol. 49, № 5, p. 414
3. Зайцев А.А., Курбаткина В.В., Левашов Е.А. Особенности влияние нанодисперсных добавок на процесс спекания и свойства порошковых кобальтовых сплавов //Известия вузов. Цветная металлургия, 2008, № 2, с. 53-59
4. Зайцев А.А., Курбаткина В.В., Левашов Е.А. Особенности влияния нанодисперсных добавок на процесс получения и свойства спеченного сплава Fe-Co-Cu-Sn //Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2008, №2, с. 35-41
5. Зайцев А.А., Курбаткина В.В., Левашов Е.А. Влияние нанодисперсных добавок на процесс спекания и свойства порошковых сплавов на основе кобальта и железа// Материалы Первой

- междунар. науч. конф. «Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь – Россия – Украина (НАНО-2008)», Минск, 22-25 апр. 2008 г.// под ред. П.А. Витязя – Минск: Изд-во «Белорус. Наука», 2008, с. 242
6. Levashov E.A, Kurbatkina V.V., Zaitsev A.A, Andreev V.A, Hosomi S., Ohyanagi M. Diamond Containing FGMs and Disperse-Strengthened by Nanoparticles Tools // Book of Abstracts, The 10th Int. Symposium on Multiscale, Multifunctional and Functionally Graded Materials (MM&FGM 2008), Sendai, Japan, 22-25 Sept, 2008, p. 30
7. Левашов Е. А., Курбаткина В.В., Зайцев А.А., Андреев В.А., Лопацинский Е.В. Дисперсно-упрочненные наночастицами металлические связки для режущего алмазного инструмента нового поколения // Сборник тезисов докладов V-ой международной научно-практической конференции «Наотехнологии производству 2008», Фрязино, 25-27 ноября 2008 г., с. 75
8. Зайцев А.А., Курбаткина В.В., Левашов Е.А. Влияние нанодисперсных добавок на процесс спекания и свойства металлических связок на основе кобальта и железа для алмазного инструмента // Материалы VIII Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (НАНО-) систем», М.:МИФИ, 2008, с. 85
9. Levashov E.A, Kurbatkina V.V., Zaitsev A.A. Effect of Nanosized Additives on Sintering Process and Properties of Cobalt and Iron Based Alloys // Proceedings of the 3<sup>rd</sup> Vienna International Conference Nano-Technology /Edited by Prof. Dr.-Ing. Wilfried J. Bratz, Prof. Dipl-Ing Dr. Fridrich Franek, March 18-20, 2009, Vienna, Austria, p. 465.
10. Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Patsera E.I., Rupasov S.I., Zaitsev A.A., Zubavichus Ya., Viligzhanin A. Promising Dispersion Hardening Ceramic Materials Produced by SHS. Proceedings of the 3<sup>rd</sup> Vienna International Conference Nano-Technology /Edited by Prof. Dr.-Ing. Wilfried J. Bratz, Prof. Dipl-Ing Dr. Fridrich Franek, March 18-20, 2009, Vienna, Austria, p. 467-471.
11. Kurbatkina V., Levashov E., Zaitsev A. New Generation of Nanoparticles Disperse-Strengthened Cobalt and Iron Based Binders for Diamond Tool // Book of Abstracts, 2<sup>nd</sup> International Symposium on Bulk Nanostructured Materials, September 21-27, 2009, Ufa, Russia, p.246.
12. Левашов Е.А, Андреев В.А, Курбаткина В.В., Рупасов С.И., Зайцев А.А. Ноу-хау: Способ введения добавки нанопорошка в связку для алмазного инструмента. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау Отдела защиты интеллектуальной собственности МИСиС № 113-164-2005 ОИС от 11 ноября 2005 г.