

Теплофизические и термохимические процессы формирования защитных покрытий в вакууме под воздействием электронного пучка

Н.Н.Смирнягина

Отдел физических проблем при Президиуме Бурятского научного центра СО РАН
670047 Россия, Улан-Удэ
e-mail: ionbeam@pres.bscnet.ru

Выполнено термодинамическое моделирование (ASTRA-4/pc) и обсуждено влияние давления (10^{-2} - 10^{-4} Па) и температуры (773 К- 1473 К), состава борировующего компонента, роли оксида V_2O_3 на фазовые соотношения в системах Zr-B-C-O. Построены изотермические/изобарические сечения систем ZrO_2 - V_2O_3 -C. Сформированы слои ZrB_2 на углеродистых сталях Ст20 и 45 при воздействии электронного пучка в вакууме, определен химический и фазовый состав, и исследована микроструктура. Исследована износостойкость режущих пластин, изготовленных из быстрорежущей стали P18 и упрочненных в результате электронно-лучевого борирования и электронно-лучевой наплавки продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза борида ZrB_2 .

Введение

Среди различных методов получения защитных покрытий наилучшим образом удовлетворяет требованиям, особенно технологических применений, модифицирование поверхности материалов мощным электронным пучком, например, посредством создания слоев и покрытий на основе боридов и карбидов различных химических элементов. Бориды и карбиды, особенно переходных металлов, отличаются совокупностью уникальных физико-химических свойств: высокой твердостью; достаточной стойкостью к факторам внешней среды - жаростойкостью, жаропрочностью (CrB_2), стойкостью к действию расплавленных металлов в сочетании с низким удельным весом (TiB_2), коррозионной, радиационной устойчивостью (ZrB_2), износостойкостью (W_2B_5); высокой электро- и теплопроводностью. Они находят широкое применение во многих областях техники, машиностроения, электроники, энергетики, катализе [1].

Создание новых вакуумных технологий формирования защитных покрытий на основе боридов и карбидов переходных металлов с заданными характери-

стиками и изучение закономерностей их образования, строения и свойств позволят существенно расширить ряд упрочняемых металлов и сплавов. Причем, вакуумные процессы способствуют получению наиболее чистых материалов, а использование электронного пучка в условиях надежно работающих электронных пушек и оборудования расширяет возможности получения защитных покрытий с заданной неоднородностью в одну стадию (синтез порошка твердого материала и одновременная его наплавка).

В [2, 3] выполнено термодинамическое моделирование в системах TiO_2 -B(B_4C , V_2O_3)-C и V_2O_3 -B(B_4C , V_2O_3)-C с целью поиска оптимальных условий синтеза и образования слоев боридов MeB_2 под воздействием электронного пучка. Установлено, что при давлении 10^{-2} - 10^{-3} Па взаимодействие TiO_2 и V_2O_3 с различными борировующими компонентами (B, B_4C , V_2O_3) и углеродом возможно при 872-973 К. Показана последовательность химических превращений, протекающих при синтезе MeB_2 , указана роль оксида бора V_2O_3 в фазообразовании. В этой связи необходимо было исследовать фазовые равновесия в тройной системе с участием оксида бора V_2O_3 . Система с участием ок-

сида ZrO_2 (ZrO_2 - B_2O_3 -C) выбрана, поскольку в ней минимальное количество промежуточных фаз: оксид ZrO_2 , карбид ZrC , борид ZrB_2 .

В настоящей работе приведены результаты термодинамических расчетов, моделирующих взаимодействие оксида ZrO_2 – B_2O_3 -C в условиях вакуума (давление 10^{-2} - 10^{-4} Па). На основании расчетов фазовых равновесий построены изотермические/изобарические разрезы тройных систем ZrO_2 - B_2O_3 -C и показано влияние испарения B_2O_3 при формировании слоев борида ZrB_2 . Синтезированы слои ZrB_2 , исследованы фазовый состав, строение и некоторые свойства (износостойкость).

Термодинамические расчеты выполнены с использованием многоцелевого комплекса АСТРА.4/рс [4, 5]. В банке данных программы имеются термодинамические сведения для боридов, карбидов, оксидов циркония. Расчеты проведены в температурном интервале 673 – 1873 К в диапазоне давлений 10^5 - 10^{-4} Па. Образование твердых растворов в конденсированном состоянии не учитывали. В системе Zr - B - O в конденсированном состоянии учитывали ZrC , ZrO_2 , C , B , B_4C , B_2O_3 . В газовую фазу включали – O_2 , CO , CO_2 , пары B , BO , BO_2 , B_2O_2 , B_2O_3 , B_4C , Zr , ZrO , ZrO_2 .

Фазовые равновесия в тройных системах исследованы во всей концентрационной области через 1-5 мол. %. Были построены изотермические/изобарические разрезы в интервале температур от 773 до 1473 К в диапазоне давлений 10^{-2} – 10^{-4} Па.

Результаты и их обсуждение

Фазообразование в системах ZrO_2 - B_2O_3 -C. Мы попытались смоделировать фазовые равновесия в системах ZrO_2 - B_2O_3 -C. Следует отметить, что исследуемая система не является тройными, по-

скольку одна сторона концентрационного треугольника (B_2O_3 -C) не является бинарным разрезом [6].

Термическое поведение B_2O_3 . Оксид бора B_2O_3 плавится при 723 К, а испаряется при 2335 К ($P= 10^5$ Па) оксид B_2O_3 с диссоциацией, поскольку в парах появляется при температуре 2273 К. В продуктах диссоциации можно наблюдать образование оксидов B_2O_2 , BO_2 , BO , а также атомарного и молекулярного кислорода. При 2773 К в парах появляется атомарный бор. Снижение давления в системе приводит к изменению характера кипения и диссоциации B_2O_3 . Начиная с давления 1 Па, B_2O_3 при кипении диссоциирует, образуя оксиды BO_2 , B_2O_2 и BO , последний является наиболее термически устойчивым. Появление атомарного и молекулярного кислорода наблюдается при более высоких температурах.

Взаимодействие в тройной системе B - C - O_2 . Необходимо подробно остановиться на взаимодействии в системе B_2O_3 -C. Система B_2O_3 -C представляет собой неквазибинарный разрез тройной системы B - C - O_2 . На рис.1 приведены фазовые равновесия в системе B - C - O_2 при давлении 10^{-3} Па. Установлено, что в температурном интервале от 973 К до 1473 К разрезы B_4C - CO , B_2O_3 - CO , B_2O_3 - CO_2 являются квазибинарными. Взаимодействие B_2O_3 и C приводит к образованию карбида B_4C или бора (точки *a* и *d*). B_4C (*a*) образуется при 973 К. Повышение температуры до 1173 К приводит к появлению двухфазной области 5 (B_4C и CO). На разрезе B_2O_3 -C нанесены отрезки *ab* и *ac*. При 1273 К B_2O_3 испаряется и диссоциирует с образованием B_2O_2 , BO в газовой фазе. Появляется область 3, в которой находятся газообразные B_2O_2 , CO и пары B_2O_3 (отрезок *c*- B_2O_3). При этой температуре образуется бор (*d*). Области 6 и 7 являются трехфазными: (B к, B_2O_2 и CO , отрезок *cd*) и (B к, B_4C к, CO , отрезок *ad*).

Особый интерес представляет поведение этой системы при давлении в диапазоне от 10^{-2} , до 10^{-4} Па. На разрезе B_2O_3 -C нанесены точки *a*, *b*, *c* (рис.2).

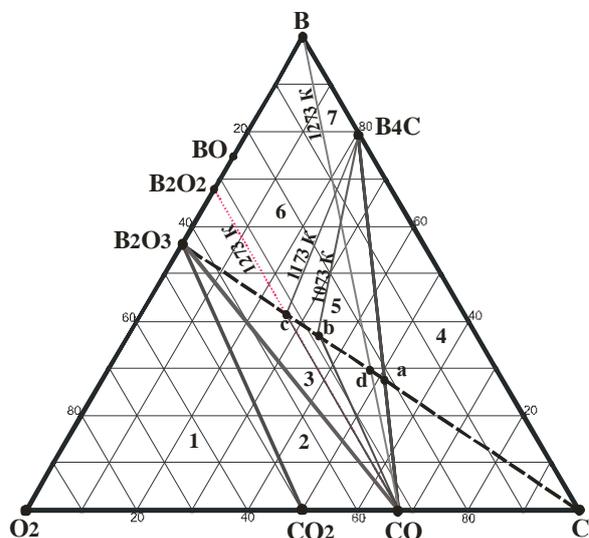


Рис.1. Фазовые равновесия в системе В-С- O_2 ($P=10^{-3}$ Па): 1- O_2, B_2O_3, CO_2 ; 2- CO_2, B_2O_3, CO ; 3- B_2O_3, B_2O_2, CO ; 4- CO, B_4C, C ; 5- B_4C, CO , 6- B_4C, BO, B_2O_2 , 7- B_4C, B, CO

Фазовый состав перечисленных точек различается в зависимости от давления в системе. Так, в точках *b* и *c* при температуре 1073 К содержатся газообразные оксиды BO и CO (10^{-3} Па) и B_2O_2 и CO (10^{-4} Па). Термодинамические расчеты показали, что, именно, фазообразование в системе В-С- O_2 определяет фазовые превращения в четверных системах Me -В-С- O_2 , где Me - Ti, Zr, V .

На рис.2 приведены фазовые равновесия в системе ZrO_2 - B_2O_3 -С при давлении 10^{-3} Па (изобарическое сечение). Отметим, что эта система характеризуется наиболее простыми фазовыми соотношениями. В ней при 913 К образуется борид ZrB_2 , а при 973 К в разрезе ZrO_2 -С, стороне концентрационного треугольника, фиксируется карбид ZrC . В системе ZrO_2 - B_2O_3 -С в температурном интервале от 973 К до 1473 К можно выявить разрезы ZrO_2 - ZrB_2 , ZrB_2 - ZrC , ZrB_2 -С и ZrB_2 - B_4C .

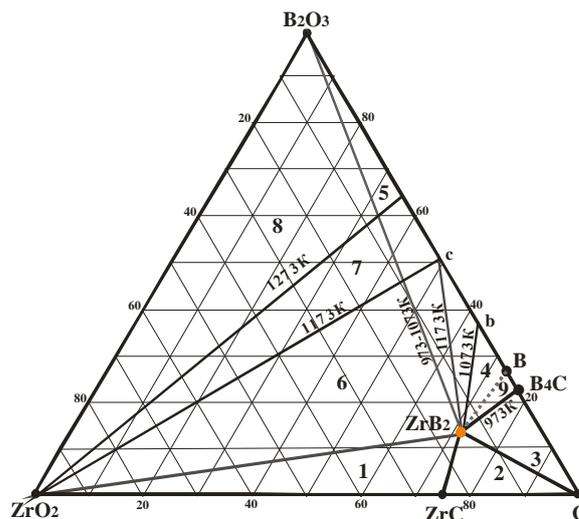


Рис.2. Изобарическое сечение (10^{-3} Па) в системе ZrO_2 - B_2O_3 -С: 1- ZrO_2 - ZrC - ZrB_2 , 2- ZrC - ZrB_2 -С, 3- B_4C - ZrB_2 -С, 4- B_4C - ZrB_2 , 5- ZrB_2 - B_2O_3 - B_4C , 6- ZrO_2 - ZrB_2 - B_2O_3 , 7- ZrO_2 - ZrB_2 , 8- ZrO_2 - B_2O_3 , 9- ZrB_2 -В- B_4C

Повышение температуры до 1173 К приводит к появлению двухфазной области 4, содержащей ZrB_2 и B_4C . Поскольку состав B_4C в этих условиях изменяется по отрезку *ab* (1073 К), *ac* (1173 К) (рис.1), то область 4 увеличивается от $B_4C(a)$ до 50 мол % B_2O_3 на стороне B_2O_3 -С концентрационного треугольника [6].

Разрез ZrB_2 - B_2O_3 существует в интервале температур от 973 К до 1073 К, и при этом формируется область 5, содержащая ZrB_2 , B_2O_3 и B_4C . Обнаружено, что области 4 и 5 изменяют свои размеры из-за особенности термического поведения B_2O_3 . Далее, при 1173 К и 1273 К из-за испарения и диссоциации B_2O_3 в системе B_2O_3 -С появляется область 51-66 мол. % B_2O_3 , в которой фиксируются лишь газообразные компоненты - B_2O_3 , B_2O_2 и CO (область 3, рис.1). Это приводит к появлению области 7, в которой присутствует лишь ZrO_2 , поскольку разрез ZrO_2 - ZrB_2 трансформируется в отрезок ZrO_2 -*c*. Это происходит из-за того, что однофазный борид ZrB_2 обнаруживается не в точке стехиометрического состава, а на отрезке ZrB_2 -*c*. Область 8 является двухфазной, в

ней присутствуют ZrO_2 и расплав B_2O_3 . Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению ZrO_2 в областях 7 и 8.

Установлено, что температура начала образования борида ZrB_2 снижается с 1900К до 903 К (рис.3) при понижении давления с 10^5 до 10^{-4} Па. Формирование борида циркония происходит в результате взаимодействия оксида ZrO_2 , бора и оксида бора B_2O_3 . Особенностью этого вза-

имодействия является отсутствие образования промежуточного карбида ZrC .

Установлено, что ZrB_2 фиксируется лишь при давлении < 10 Па в температурном интервале от 873 до 1473 К (рис. 3). Повышение температуры приводит к взаимодействию ZrB_2 с газовой средой (CO) и образованию примеси – ZrC . При более высоком давлении в стехиометрических смесях обнаруживается присутствие примесей - ZrO_2 и углерода.

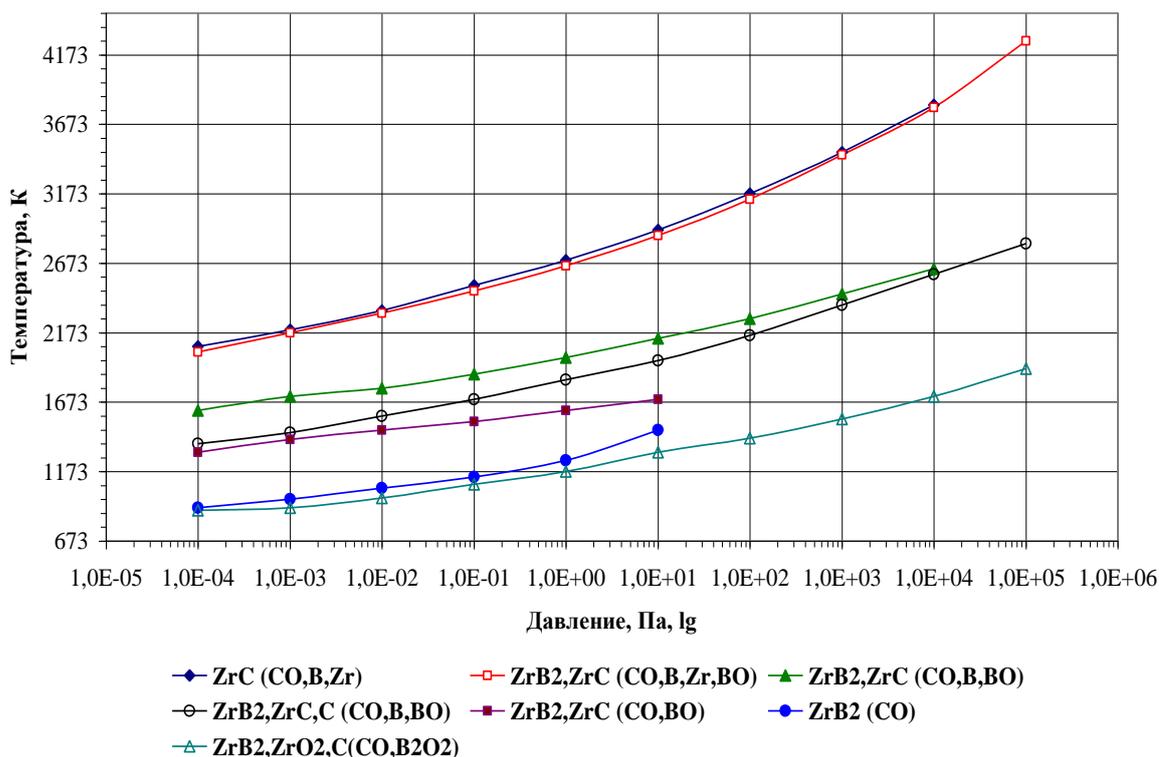


Рис. 3. Термическое поведение ZrB_2

Термодинамические расчеты позволили при каждой температуре определить молярные составы фаз, давление газообразных компонентов, термодинамические свойства смеси, в том числе полную энтальпию H , энтропию S , равновесную теплоемкость C_p . Нами оценена величина теплового эффекта реакции образования ZrB_2 , $\Delta H = -292,7$ кДж/моль. Резкое уменьшение теплоемкости, связано со структурными изменениями в кристаллической решетке и с большой потерей

внутренней энергии в системе ZrO_2 - B_2O_3 - C в узком интервале температур.

Наибольшие энергозатраты наблюдаются для состава с участием B_2O_3 , затем B_4C . Разница достигает 550-600 кДж/кг и 2-3 кДж/кг.

На рис.4 представлены результаты, характеризующие изменение химического состава конденсированной и газовой фаз, анализ которых позволяет предположить

следующий химизм образования ZrB_2 при низком давлении.

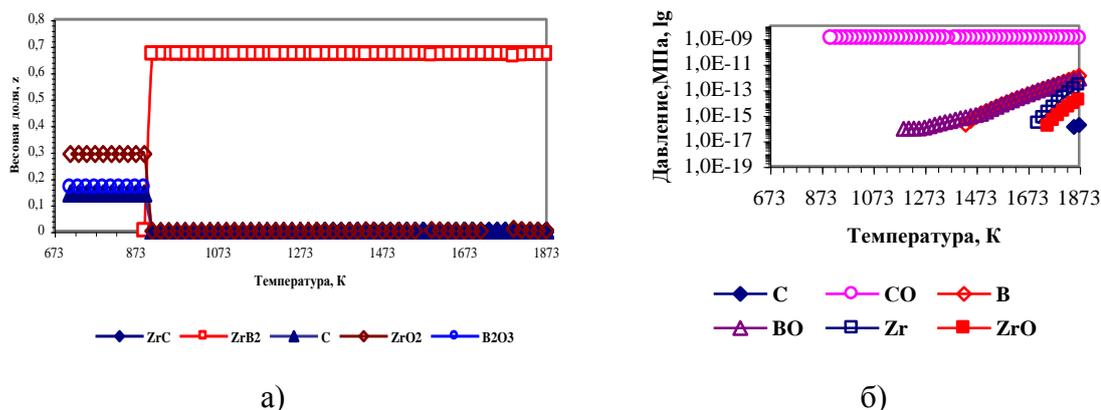
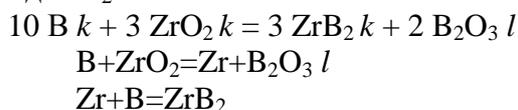


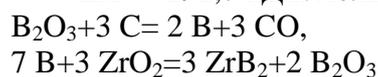
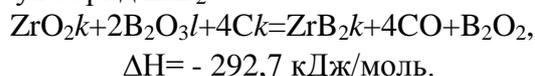
Рис. 4. Взаимодействие в стехиометрической смеси $Zr : 2O : 2C : 2B$:
а) – конденсированная фаза, б) – газовая фаза

При низких температурах (до 273 К) возможно образование некоторого количества борида ZrB_2 в результате экзотермической реакции взаимодействия бора и оксида ZrO_2 . При этом, появляется промежуточный металлический цирконий, который реагирует с бором, образуя борид ZrB_2 :



k -твердая фаза, l - жидкая фаза

Образование борида ZrB_2 происходит без участия карбида ZrC . Основное количество борида ZrB_2 образуется при 903 К. В его образовании участвуют оксиды ZrO_2 , B_2O_3 и углерод. Роль углерода сводится к восстановлению оксида бора и образованию промежуточного бора, который, далее, реагирует с оксидом ZrO_2 , образуя борид ZrB_2 :



Таким образом, при температуре ниже 903 К в системе с участием бора или карбида бора должно произойти фазовое превращение с образованием оксида бора B_2O_3 , который играет определяющую

роль в фазообразовании. Следует отметить появление и исчезновение промежуточного циркония.

Таким образом, бориды ZrB_2 можно получить в смесях, содержащих 12÷14 мол % ZrO_2 - 14÷20 мол % B_2O_3 - 67÷71 мол % С, при температурах 973 К-1473 при давлении в диапазоне от 10^{-2} до 10^{-4} Па.

Синтез и свойства слоев ZrB_2 . Анализ термодинамических расчетов позволил определить оптимальные условия образования боридов переходных металлов. Синтез ZrB_2 осуществляли на поверхности образцов, изготовленных из углеродистой стали Ст20 и 45. Образцы готовили путем нанесения реакционных обмазок на предварительно подготовленную поверхность металлического образца. В состав обмазки входили 1:1 по объему стехиометрические смеси оксида ZrO_2 , борсодержащих компонентов и углерода, а также органического связующего - раствора 1:10 клея БФ-6 в ацетоне. В качестве исходных веществ использовали B_4C (технический), древесный уголь (березовый). Оксид ZrO_2 (моноклинная фаза) получали из азотнокислых солей циркониила при прокаливании при 550-650°С в течение 5-10 часов.

Электронный нагрев проводили с помощью электровакuumной установки, содержащей аксиальную электронную пушку ЭПА-60-04.2 с блоком управления БУЭЛ [7]. Обработку образцов проводили в течение 2-5 минут при мощности электронного пучка 150-300 Вт. Давление в вакуумной камере не превышало 2×10^3 Па.

Были получены слои ZrB_2 толщиной 120-150 мкм. Согласно данным РФА, образование борида ZrB_2 зависит от типа кристаллической структуры исходного оксида ZrO_2 .

Борид ZrB_2 образуется, если использовали оксид ZrO_2 с моноклинной ячейкой и параметрами элементарной ячейки $a=0,5313$, $b=0,52125$, $c=0,51471$ нм и $\beta=99,218^\circ$. При использовании тетрагональной модификации оксида циркония слои борида не получены. В слоях и остатках образцов присутствует ZrC .

Слои борида циркония имеют сложное гетерогенное строение. Присутствие в слоях боридов ZrB_2 подтверждается рентгеноспектральным анализом. Заметная диффузия циркония в феррит с образованием твердых растворов не обнаружена.

Особенностью взаимодействия является образование промежуточных фаз - металлов, присутствие которых проявля-

ется на рентгенограммах остатков реакционных смесей наличием высокотемпературных полиморфных модификаций (β -Zr). На дифрактограммах боридных слоев наблюдаются рефлексы отражений, принадлежащие интерметаллидам, например Fe_3Zr (кубическая гранецентрированная ячейка с параметрами: $a=1,169$ нм).

На рис.5 представлено строение слоя ZrB_2 , исследованное на сканирующем электронном микроскопе LEO 1430VP. Одновременно определен химический состав боридного слоя. Рентгеноспектральный анализ выполнен с использованием энергодисперсионного анализатора INCA Energy 300 Oxford Instruments. Следует отметить, что одновременное определение Zr и В件 невозможно ввиду перекрытия аналитических линий $K\alpha$ серии этих атомов. Определение бора во всех исследованных образцах сопровождалось высокой погрешностью, что приводило только к качественному анализу. Как видно из рис.5, слои в поперечном срезе неоднородны в распределении фаз по толщине. Можно наблюдать светлые включения (рис.5.а и б), основная масса которых хаотически сосредоточена около или вблизи поверхности слоя, и содержит атомы Zr и С.

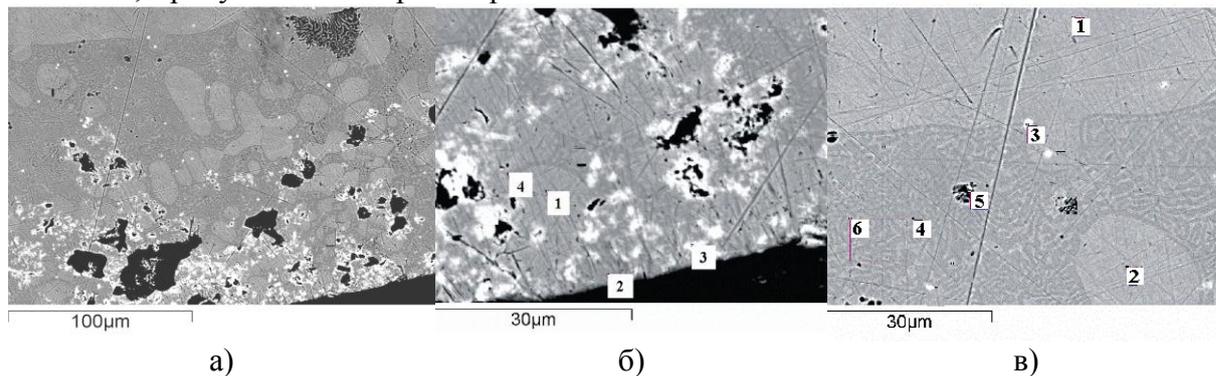


Рис. 5. Строение слоя ZrB_2

По данным рентгенофазового анализа (дифрактометр D8 Advance, $Cu K\lambda$ -излучение) на поверхности боридных слоев присутствуют следующие фазы: ZrB_2 ,

ZrC , ZrO_2 , Fe_3Zr , α -Fe. Присутствие исходного оксида ZrO_2 (моноклинной фазы) и карбида ZrC может свидетельствовать, о том, что при электронно-лучевой обра-

ботке в вакууме происходит испарение промежуточного оксида B_2O_3 , которое приводит к отклонению от стехиометрии в исходной смеси. Для того чтобы максимально снизить это влияние, попробовали сформировать слои с использованием защитного слоя аморфного оксида B_2O_3 . В результате были получены слои, не содержащие карбид ZrC .

Исследование микроструктуры слоев ZrB_2 показало столбчатое дендритное строение боридного слоя, характерное для литых материалов. На границе раздела слой-металл микротвердость составляет 600 МПа, в металлической основе - 290 МПа. В слое фиксировались отдельные включения с максимальной микротвердостью 28000 МПа.

Износостойкость боридных слоев. Износостойкость – свойство материала оказывать сопротивление изнашиванию в определенных условиях трения, оцениваемое величиной, обратной скорости изнашивания или интенсивности изнашивания. Изнашивание – процесс разрушения и отделения материала с поверхности твердого тела и (или) накопления его остаточной деформации при трении, проявляющийся в постепенном изменении размеров и (или) формы тела.

Поскольку предполагалось исследование износостойкости пластин, изготовленных из быстрорежущей стали Р18, то первоначально испытывали борированные образцы, сформированные при электронно-лучевом борировании [8].

Боридные слои на быстрорежущей стали Р18. Металлографическим анализом установлено, что структура поверхностных слоев, полученных в результате электронно-лучевого борирования, на быстрорежущей стали Р18 отличается от структуры слоев на стали 45 (рис. 6 и 7).

Боридный слой, полученный на стали 45, состоит из округлых включений, рас-

полагающихся на поверхности слоя, и эвтектики. Округлые включения являются первичными кристаллами боридов, что соответствует энтропийному критерию устойчивости кристаллов ограниченной формы при кристаллизации в условиях, приближенных к равновесным. Согласно этому критерию, если значение энтропии плавления $\Delta S \leq 8,35$ Дж/мольК, кристаллы имеют округлую форму [9]. Установленная в работе [10] для боридов железа Fe_2B энтропия плавления $\Delta S = 8,35$ Дж/мольК. В свою очередь, округлая форма боридов определяет такую же форму эвтектики.

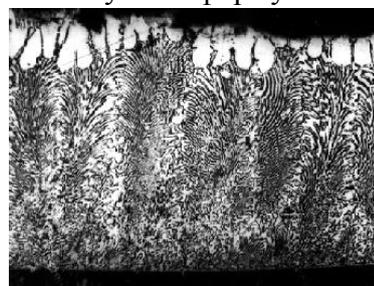


Рис. 6. Структура поверхностного слоя на стали 45 после электроннолучевого борирования, $\times 500$

При электроннолучевом борировании стали Р18 с плотностью мощности электронного пучка $J = 2.8 \times 10^4$ (Вт/см²) слой образовывался в результате глубокого проплавления, что определило его строение. Из рис. 7.а видно, что при направленной кристаллизации главная ось линейчатых дендритов ориентирована в направлении отвода тепла. Строение дендритов (цепочка отдельных глобулей) говорит о прерывистом характере их образования. При плотности мощности электронного пучка $J = 2.5 \times 10^4$ (Вт/см²) слой состоит преимущественно из звездчатых дендритов (рис. 7.б). При уменьшении плотности мощности до пучка $J = 2.2 \times 10^4$ (Вт/см²) поверхностный слой также содержит звездчатые дендриты, однако их количество не является доминирующим (рис. 7.в, г). Микротвердость

слоя составляет 1100-1860 кг/мм². Толщина слоя 25-100 мкм.

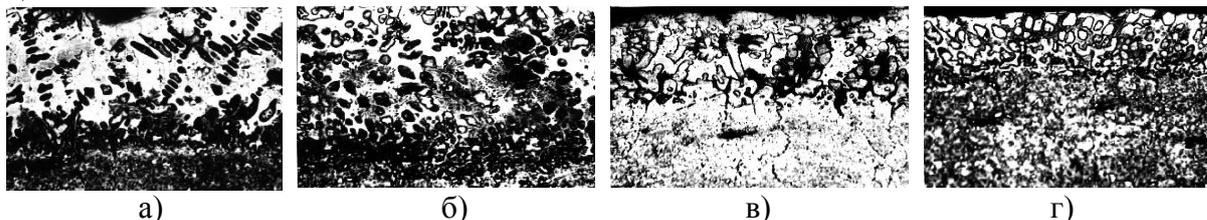


Рис.7. Структура поверхностного слоя на стали P18 после электроннолучевого борирования, $\times 500$

Трибологические свойства боридных слоев на быстрорежущих сталях P18 оценивали по результатам стойкостных испытаний режущих сменных пластин. Электронно-лучевое борирование проводилось из насыщающих обмазок на основе бора аморфного. Все пластины предварительно были подвергнуты стандартной термообработке: закалке при $T=1280\text{ }^{\circ}\text{C}$ и трехкратному отпуску при $T=560\text{ }^{\circ}\text{C}$ [11]. Поскольку при воздействии электронного пучка в режущих пластинах температуры могут достигать до 1200 К и выше, то с целью предотвращения разупорядочения стали, параметры электронно-лучевого нагрева (мощность электронного пучка и время обработки) выбирались таким образом, чтобы температура нагрева режущих пластин не превышала 550-600 $^{\circ}\text{C}$. Окончательный контроль осуществляли измерением твердости по Роквеллу вблизи обрабатываемой поверхности.

После обработки электронным пучком режущих пластин, с нанесенными на них боросодержащих обмазок (бор аморфный), на поверхности образуется слой, толщиной 8-10 мкм (рис.8). Боридный слой имеет указанную толщину практически по всей своей длине. При увеличении $\times 500$ видно, что в нем присутствуют частицы, которые располагаются не только внутри слоя, но и на границе слой - основа. Это позволяет сделать вывод о том, что частицы являются карбидами легирующих элементов (вольфрама, хрома, молибдена и ванадия). Слой прочно

удерживается на металлической основе. Микротвердость слоя несколько выше микротвердости основы и составляет 550 и 410 кг/мм², соответственно.

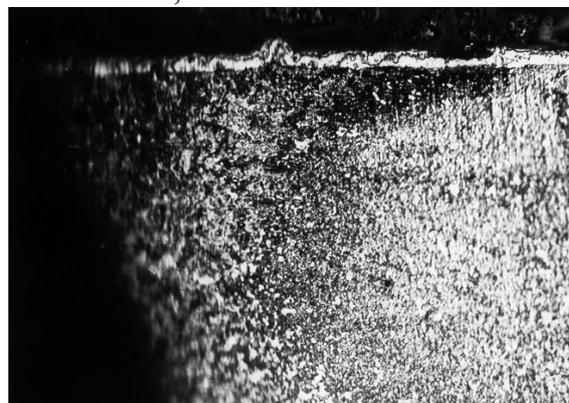


Рис.8. Микроструктура реза из стали P18 после электронно-лучевой борирования

Испытания проводили на токарно-винторезном станке 1А616 на следующих режимах: подача - 0,1 мм/об, частота вращения - 224 об/мин, глубина резания - 1,0 мм. Обрабатываемый материал - сталь 12Х18Н10Т. Износ резцов определяли по задней поверхности с помощью лупы Бринелля. За критерий стойкости резцов принято время достижения предельного износа по задней поверхности, равного 0,6 мм.

Геометрические параметры резцов: передний угол $\gamma=15^{\circ}$, главный задний угол $\alpha=8^{\circ}$, главный угол в плане $\varphi=45^{\circ}$.

Результаты испытаний приведены на рис. 9. Из рисунка видно, что образование боридного слоя толщиной 8-10 мкм на передней поверхности, позволяет увеличить стойкость резцов почти в 1,5-3 раза

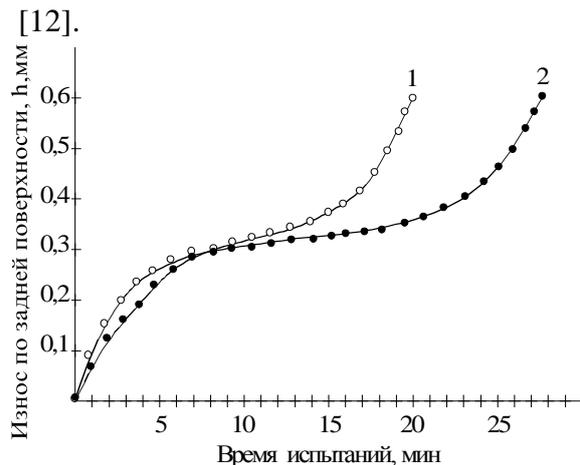


Рис.9. Кинетика износа резцов из стали Р18: 1-стандартная технология, 2- ЭЛО

Более значительное повышение стойкости резцов связано с увеличением толщины боридного слоя. При электронно-лучевом борировании толщина борированного слоя может достигать 300 мкм, однако температура обработки при этом составляет 1100-1200°С. Время обработки 2-3 мин. Исходя из этого, электронно-лучевое борирование может быть рекомендовано не как заключительная, а как промежуточная операция обработки режущего инструмента, например, перед закалкой. Необходимо отметить, что для получения аналогичного по толщине слоя при традиционном борировании (например, при борировании в герметичных контейнерах с плавким затвором) требуется не менее 3 часов [13].

Сделана попытка формирования слоев ZrB_2 на режущих пластинах из быстрорежущей стали Р18 путем электронно-лучевой наплавки продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из стехиометрической смеси, содержащей оксид ZrB_2 , бор аморфный и углерод. Электронный пучок ис-

пользовали в качестве инициатора СВС процесса и источника нагрева.

Получены слои ZrB_2 , которые прочно удерживаются на металлической основе. Микротвердость слоя несколько выше микротвердости основы и составляет 1850 и 1010 кг/мм², соответственно.

Список литературы

- [1] Высокотемпературные бориды. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д.. М. Металлургия, Челябинское отделение. 1991. 368 с.
- [2] Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П. //Неорган. материалы, 2002, т.138, №1, с.48-54.
- [3] Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П., Ванданов А.Г. //ФиХОМ, 2001, №2, с.63-67.
- [4] Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.Металлургия, 1994. 352с.
- [5] Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. /Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. М.:Наука, 1982, 264с.
- [6] Смирнягина Н.Н., Цыренжапов Б.Б., Милованов А.С. // Журнал физической химии. 2006. Т. 80, № 11, С. 2081-2086.
- [7] Мощная плавильная технологическая печь с электронно-лучевым нагревом / Григорьев Ю.В., Семенов А.П., Нархинов В.П. и др. //Комплексное использование минерального сырья в Забайкалье. Улан-Удэ, 1992, С.139-148.
- [8] Семенов А.П., Сизов И.Г., Смирнягина Н.Н. И ДР. //ПАТЕНТ RU 2186872. 2002. БИ №22.
- [9] Таран Ю.Н., Мазур В.И. Структура эвтектических сплавов. М.:Металлургия, 1978, 312с.
- [10] Тавадзе Ф.Н., Горibaишвили В.И., Накаидзе Ш.Г. //МиТОМ, 1983, №1, С.2-3.
- [11] Марочник сталей и сплавов: Справочник / под ред. В. Г. Сорокина. М.: Машиностроение, 1989. 640 с.
- [12] Повышение стойкости резцов из быстрорежущей стали электронно-лучевым борированием / Сизов И.Г., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н. и др. // Станки и инструменты. - 2001. -№ 3. - С. 28-29.
- [13] Химико-термическая обработка металлов и сплавов. //Справочник под ред. Ляховича Л.С. М.: Металлургия. 1981. 424с.