на правах рукописи

Сайгаш Анастасия Сергеевна

ДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЫСОКОТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА В ГИПЕРСКОРОСТНОЙ СТРУЕ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ

Специальность 05.14.12 – Техника высоких напряжений

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Томск – 2010

Работа выполнена в Энергетическом институте Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Национального исследовательского Томского политехнического университета"

Научный руководитель:

доктор технических наук, с.н.с. Сивков Александр Анатольевич

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор Найден Евгений Петрович;

кандидат физико-математических наук, с.н.с. Шубин Борис Григорьевич

Ведущая организация: Национальный исследовательский ядерный университет «Московский Инженерно Физический Институт», г. Москва.

Защита состоится «<u>24</u>» декабря 2010 г. в 16:00 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д212.269.10 при Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 30

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: г. Томск, ул. Белинского 55.

Автореферат разослан «<u>23</u>» ноября 2010 г.

Ученый секретарь совета по защите докторских и кандидатских диссертаций, д.ф-м.н., профессор

Кабышев А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Большой интерес к высокотвердым объемным нанокристаллическим материалам конструкционного и инструментального назначения обусловлен существенным превосходством их физико-механических характеристик в сравнении с крупнозернистыми аналогами. В настоящее время в мире производится более 12000 тонн твердых сплавов с субмикронной структурой на основе карбидов, нитридов, боридов, оксидов переходных металлов, в частности, титана. Технология получения таких композиционных материалов достаточно сложна и включает несколько этапов: синтез кристаллических фаз компонентов; получение ультрадисперсных порошков (УДП) требуемого фазового состава; получение однородной по составу шихты; получение компактного материала. Синтез тугоплавких и высокотвердых кристаллических фаз является комплексом сложных, длительных и многоэтапных физико-химических процессов. Не менее сложным и длительным является процесс дезинтеграции спёков синтезированного материала и получение ультрадисперсных фракций. С целью повышения текучести и насыпной плотности необходимо проведение поверхностной модификации и сфероидизации субмикронных и наноразмерных частиц. С переходом на высокодисперсную сырьевую базу становятся малоэффективными традиционные способы приготовления шихты путем длительного перемешивания компонентов из-за склонности малых частиц к агрегированию. Поэтому представляется целесообразным получение ультрадисперсных композиций (шихты) непосредственно в едином процессе синтеза и диспергирования всех исходных компонентов твердого сплава.

Весьма сложными, требующими специального оборудования являются процессы компактирования прессованием и спекания нанодисперсных тугоплавких композиций, обеспечивающие условия минимизации рекристаллизации и получение субмикронной или наноструктуры твердого сплава. Поэтому, в ряде приложений, с целью повышения термостойкости, эрозионной стойкости, твердости и износостойкости металлических поверхностей используют процессы нанесения функциональных покрытий, толщиной от 0.1 до 1.0 мм, на основе тех же тугоплавких и высокотвердых материалов и композиций. Технологии лазерной, электроннолучевой, электродуговой и плазменной наплавки, помимо сложности технической реализации не обеспечивают получения субмикронной структуры материала покрытия, а так же приводят к деградации микроструктуры и свойств материала подложки, вследствие его перегрева в течение длительного времени. Технически сложные порошковые технологии, на основе высокоэнтальпийных газовых и плазменных потоков, не обеспечивают необходимого сцепления покрытия с подложкой, и его устойчивости при высоких термических и ударно-динамических нагрузках.

Основные недостатки существующих методов получения тугоплавких и высокотвердых ультрадисперсных и компактных материалов с субмикронной структурой на основе титана могут быть преодолены с использованием гиперскоростных импульсных струй низкотемпературной электроэрозионной плазмы. Одним из наиболее перспективных источников таких струй является импульсный (10⁻⁴÷10⁻³ c) коаксиальный магнитоплазменный ускоритель (КМПУ) эрозионного типа с сильноточным (~ 10⁵ A) разрядом типа Z-пинч.

<u>Цель диссертационной работы</u> заключается в разработке научно-технических основ универсальной технологии прямого динамического синтеза и получения нанокристаллических дисперсных и компактных (в виде покрытий) тугоплавких и высокотвердых соединений титана в гиперскоростной струе электроэрозионной плазмы, генерируемой КМПУ. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение основных закономерностей влияния энергетических и конструктивных параметров КМПУ на характеристики электроэрозионного износа поверхности ускорительного канала (УК) титанового ствола и наработки основного материала (титана) для синтеза в разных режимах работы ускорителя;
- 2) исследование влияния параметров КМПУ, характеристик и условий газообразной среды в КР на фазовый состав, структуру и дисперсность порошкообразного продукта динамического синтеза в различных режимах работы ускорителя;
- 3) исследование влияния параметров КМПУ, характеристик и условий газообразной среды на фазовый состав, структуру и свойства синтезированного компактного материала покрытия на металлических подложках.

Научная новизна результатов работы.

1. Определены основные закономерности влияния энергетических и конструктивных параметров КМПУ на динамику плазменной струи и характеристики электроэрозионного износа поверхности УК титанового ствола по его длине при однократном, многократном и частотном режимах работы.

2. Показана возможность прямого динамического синтеза кристаллических фаз соединений титана и получения ультрадисперсных твердых и высокотвердых материалов и композиций в гиперскоростной струе электроразрядной эрозионной плазмы. Установлены особенности влияния параметров и режимов работы КМПУ, характеристик газообразной среды в камере-реакторе (КР) на фазовый состав, структуру и дисперсность порошкообразного продукта.

3. Показана возможность нанесения высокотвердых устойчивых покрытий толщиной порядка 0.1 мм на поверхности различных металлов при воздействии гиперскоростной струи титансодержащей электроэрозионной плазмы. Установлены закономерности и особенности влияния параметров КМПУ, газообразной среды в КР и материала подложки на фазовый состав, характеристики кристаллической структуры материала и структуры покрытия, и физико-механические свойства материала покрытия.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Удельный интегральный электроэрозионный износ поверхности УК титанового ствола определяется выражением: m/W=0.161(W/V_{ук}-0.385). Высокоэффективное использование материала достигается выравниванием износа по длине УК за счет дополнительного экранирования начального участка при целесообразной длине: $\ell_{v\kappa.0.}=2.4(W)^{0.9}$.

2. Эффективность электроэрозионной наработки титана в частотном режиме возрастает с уменьшением безтоковой паузы между импульсами менее ~ 1.0 сек. При большей длительности паузы со вскрытием КР износ носит колебательный характер от выстрела к выстрелу.

3. В зависимости от материала электродов ускорителя и состава внешней газообразной среды обеспечивается синтез нанодисперсных (10-70 нм) кристалличес-ких фаз TiO₂ и TiN со сферической (в основном) формой частиц.

4. При воздействии титансодержащей плазменной струи на поверхность подложек из стали, меди и алюминия в атмосфере воздуха или азота при нормальных условиях осаждаются композиционные покрытия толщиной порядка 0.1 мм со средним уровнем нанотвердости 16÷20.0 ГПа; 16.0 ГПа; 10.0÷26.0 ГПа соответственно и относительно низкой величине модуля упругости (230÷270 ГПа), слабо зависящей от твердости.

Практическая значимость работы.

1. Разработаны новые технические решения и определены целесообразные энергетические, конструктивные и режимные параметры, а так же условия состояния газообразной среды, обеспечивающие высокоэффективную работу экспериментальной технологической установки на основе КМПУ по динамическому синтезу (ДС) и получению ультрадисперсных и нанокристаллических компактных материалов на основе высокотвердых соединений титана.

2. Получены образцы УДП меди, оксидов и нитридов титана, а так же некоторые композиционные составы.

3. Получены образцы высокотвердых компактных нанокристаллических материалов в виде покрытий на подложках из стали, меди и алюминиевых сплавов, твердость которых в среднем составляет 10.0÷20.0 ГПа и превосходит твердость стандартных двухкарбидных твердых сплавов (например T15K6 H_{ср}~ 11.2 ГПа). Испытания броневых пластин из специального алюминиевого сплава 1903M с Ті-покрытием, нанесенным рассматриваемым способом, проведенные в ОАО "НИИ стали", показали существенное повышение противопульной стойкости защитных структур на их основе.

Технология, разработанная на основе результатов диссертационных исследований, получила общественное признание и высокую оценку на: VII Московском международном салоне инноваций и инвестиций, 2007 г (золотая медаль), Международной выставке-конгрессе "Высокие технологии. Инновации. Инвестиции"2007 г. (золотая медаль), Международном салоне изобретений «Женева-2007» (золотая медаль), Парижском международном салоне изобретений, 2008 г (золотая медаль).

Результаты работы могут быть использованы в ряде промышленных предприятий, занимающихся производством компактных твердых сплавов с субмикронной структурой, композиционных материалов и лезвийного инструмента. Практическая значимость подтверждается патентом на полезную модель № 61856 РФ от 12.05.2006. "Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель" Герасимов Д.Ю., Сайгаш А.С.; Сивков А.А., а так же актом использования результатов в НИИ ПММ ТГУ и актом испытаний на противопульную стойкость образцов из алюминиевого сплава, проведенных в ОАО "НИИ стали".

<u>Реализация работы.</u> Результаты диссертационной работы реализованы при выполнении хоздоговоров и госбюджетных НИР, проводившихся в рамках программы Министерства Образования РФ "Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники" (проект 202.05.02.034), Аналитической ведомственной целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы" (проект 2.1.2/886) и гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект 07-08-00804-а).

<u>Личный вклад автора:</u> планирование и постановка экспериментов, а также обработка, анализ и интерпретации полученных данных.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях и симпозиумах: "Proceedings the 8th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology, Tomsk. 2004; 13th International Symposium on High Current Electronics, Tomsk. 2004; 9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. Tomsk. 2008; Современные техника и технологии. X-XIV. Томск, 2004-2008; II Межд. конф. студентов и молодых ученых "Перспективы развития фундаментальных наук" Томск, 2005; III-я Межд. научная конф. "Тинчуринские чтения" Казань. 2008; Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии. Томск. 2006; Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы. IV Ставеровские чтения. Красноярск. 2006. II Всерос. конф. по наноматериалам. Новосибирск, 2007. Всерос. конф. с элементами научной школы для молодежи «Новые материалы. Создание, структура, свойства». Томск. 2009.

<u>Публикации.</u> По теме диссертации опубликовано 53 работ, из них 9 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 1 патент на полезную модель.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Основной текст диссертации изложен на 208 станицах, включая 118 рисунков и 23 таблицы, список цитируемой литературы состоит из 114 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель и задачи исследований, научная новизна, защищаемые положения, практическая значимость и реализация полученных результатов.

В первой главе рассмотрены методы получения ультрадисперсных и наноструктурированных компактных сверхтвердых материалов и нанесения покрытий на основе переходных металлов, в частности титана.

Во второй главе рассмотрены методики проведения исследований. Описано устройство и принцип действия КМПУ, показанного на рис. 1. В исходном состоянии КМПУ включен в разрядный контур емкостного накопителя С, заряженного до напряжения U_{3ap} . Центральный электрод 1 электрически соединен с электродом - стволом 2 в начале ускорительного канала (УК) электровзрывающимся проводником (ЭВП) 4. При замыкании ключа К (управляемые разрядники) по обозначенному стрелками контуру начинает протекать ток разряда накопителя i(t) (рис. 2). Работа КМПУ начинается в момент времени t_1 при возникновении дугового разряда между центральным электродом и электродом-стволом. Формирование плазменной структуры дугового разряда типа Z-пинч в начале УК сопровождается быстрым ростом напряжения на электродах ускорителя U(t) до уровня дуговой стадии разряда, как видно на рис. 2.



Рис. 1. Схема, устройство и принцип действия КМПУ: а) исходное состояние, б) работа. 1.Центральный электрод. 2.Электрод-ствол. 3.Изолятор центрального электрода. 4.ЭВП. 5. Индуктор (5'-контактный цилиндр, 5"-соленоид, 5"-контактный фланец). 6. Заглушка. 7. Корпус. 8. Изоляция (стеклоэпоксидный компаунд). 9. Мишень-подложка. 10. Плазменная структура сильноточного разряда (10'-плазменный жгут-Z пинч, 10"-круговая плазменная перемычка). ВФУ-камера высокоскоростной фотоустановки ВФУ-1.



б) Рис. 2. Типичные осциллограммы U(t)и i(t) при инициировании разряда: а) с помощью ЭВП ($C=24\cdot10^{-3}$ Ф, $U_{3ap.}=4.0$ кВ, W=130 кДж, $d_{y\kappa}=21$ мм, воздух $P_o=1.0$ атм., $\ell_{y\kappa}=278$ мм); б) при самопробое ($C=18\cdot10^{-3}$ Ф, $U_{3ap.}=4.0$ кВ, W=84 кДж, $d_{y\kappa}=21$ мм, азот $P_o=1.0$ атм., $\ell_{y\kappa}=235$ мм).

В рассматриваемых условиях плазменная структура ускоряемого разряда выходит из УК в момент t₂. Происходит формирование ударно-волновой структуры импульсной струи в соответствии с классическими закономерностями сверхзвуковых плазменных течений в свободном пространстве, как это видно на рис.3.



Рис.3. Фотограмма гиперзвуковой струи ($C=48\cdot 10^{-3}$ Ф, $U_{3ap.}=3.0$ кВ, W=113 кДж, P=1.0 атм.).

В процессе работы КМПУ сильноточный дуговой разряд вызывает сильный поверхности УК. В токовой разряда электроэрозионный износ оболочке накапливается и вовлекается в движение масса эродированного металла, в частности титана, который является основой для ДС соединений с компонентами, введенными в канал формирования плазменной структуры (КФПС) в изоляторе у вершины центрального электрода (углеродный порошок), либо с газообразным компонентом, заполняющим объем КР (кислород, азот). Эродированный материал выносится из УК гиперскоростной струей в объем КР. ДС и формирование УДП происходит при распылении материала с границы струи. Получение компактных наноструктурных материалов в виде покрытий происходит при размещении металлической мишениподложки 9 (рис 1) на пути струи.

В **третьей главе** представлены результаты исследований электроэрозионного износа поверхности УК титанового ствола и наработки основного материала. В таблицу 1 сведены основные данные и усредненные результаты серии экспериментов с различной энергией емкостного накопителя W_c . При этом, существенно изменялись: амплитуда импульса тока I_m ; средняя мощность разряда P_{1cp} на этапе первичного прохождения плазмы по УК; максимальная мощность разряда P_m ; подведенная к КМПУ и выделившаяся в УК энергия W.

№	ℓ _{ук} ,	P _o ,	C,	W _c ,	U _m ,	I _{m,}	P_{1cp} ,	P _m ,	W,	W/V _{ук} ,	m,	m/W,	υ _c ,
	MM	атм.	мΦ	кДж	κВ	κА	MBA	MBA	кДж	кДж/см ³	Г	г/кДж	км/с
1	300	1.0	42	336	2.26	233	344	518	194	1.87	49.0	0.25	4.1
2	278	1.0	24	192	2.30	215	282	424	130	1.34	22.2	0.17	3.6
3	277	1.0	15	120	2.26	168	226	375	92	1.04	9.5	0.10	2.9
4	274	1.0	12	96	1.96	159	206	309	66	0.7	3.6	0.05	2.6
5	274	0.1	12	96	1.96	151	210	297	65	0.69	3.5	0.05	7.4

Таблица 1. Основные данные и усредненные результаты серии экспериментов с различной энергией W_c при $U_{3ap.}=4.0$ кВ и диаметре УК $d_{y\kappa}=21$ мм.

Установлено, что в рассматриваемой системе наиболее значимым фактором, определяющим электроэрозионный износ и динамику плазменной струи является величина W. На рис. 4 представлены эпюры удельного дифференциального электроэрозионного износа поверхности УК Δm по его длине ℓ_{yk} . Номера кривых соответствуют экспериментам в таблице 1. Видно, что Δm и интегральный износ m определяются величиной W и не зависят от давления газа P_0 и от средней скорости струи на срезе УК υ_c . Определена основная закономерность влияния энергии W на m, которая представлена на рис. 5 в виде линейной зависимости удельного интегрального электроэрозионного износа m/W от удельной подведенной энергии W/V_{yk} (V_{yk}-объем УК), аппроксимированной выражением:

$$m/W = 0.161(W/V_{vk} - 0.385)$$
(1)



Рис. 4. Эпюры $\Delta m(\ell_{yk})$ при разных W. Рис. 5. Зависимость m/W (W/V_{yk}). Для рассматриваемых условий это выражение позволяет определять параметры КМПУ с титановыми электродами, обеспечивающие наработку требуемого количества основного материала для ДС. На эпюрах $\Delta m(\ell_{yk})$, рис. 4, выделены точки, ограничивающие участки УК с относительно равномерным износом (исключая начальный участок) на которых нарабатывается до 90 % материала. Эта целесообразная длина $\ell_{yk,0}$ определяется величиной W:

$$\ell_{\rm yk.o.} = 2.4 \cdot (W)^{0.9} \tag{2}$$

Если $\ell_{yk} > \ell_{yk,0}$, то имеет место неэффективное использование ствола. Конечный участок УК не эродирует и на нем наслаивается ранее эродированный материал. На эпюрах 3, 4, 5 Δ m принимает отрицательные значения. При этом точки (\Box) графика на рис. 5 ложатся выше основной зависимости. Если $\ell_{yk} < \ell_{yk,0}$, то имеет место неэффективное использование W. Плазменная структура в виде фонтанирующего разряда выходит из УК и часть энергии рассеивается в КР. При этом точки (Δ) (рис. 5) ложатся ниже основной зависимости.

При W>90÷100 кДж, как следует из характера эпюр на рис. 4, начальный участок ствола подвергается повышенному электроэрозионному износу. Это снижает эффективность использования ствола как расходного материала. В частотном режиме работы происходит прогорание стенки ствола в начале УК при неполной его выработки по основной длине. Известно, что усиление экранирующего действия сплошной стенки ствола снижает электроэрозионный износ. Исходя из этого с целью устранения начального пика эрозии предложено повысить степень экранирования только начального участка УК с помощью дополнительного магнитного экрана из стали с конической внешней поверхностью. Эффективность этого технического решения подтверждена серией сравнительных экспериментов в условиях: C=42·10⁻³ Ф;

 $U_{3ap.}$ =3.2 кВ; $\ell_{yk.}$ =275 мм; d_{yk} =21 мм, с дополнительным стальным экраном с диаметром основания конуса 40 мм и длиной 50 мм, и без него. Из сравнения эпюр $\Delta m(\ell_{yk})$, на рис. 6, видно, что использование дополнительного экрана исключает пик эрозии в начале УК, и при $\ell_{yk.}$ = $\ell_{yk.o}$ обеспечивает достаточно равномерный износ ствола.



Очевидно, что в технологическом процессе необходимо обеспечить наиболее полное использование ствола при высокой энергоэффективности процесса электроэро-зионной наработки материала. С этой целью проведены исследования по многократному использованию титанового ствола. Выстрелы производились в одинаковых условиях (С=18·10⁻³ Ф, U_{зар.}=4.0 кВ, W_c=144 кДж, Р=1.0 атм.(азот), ℓ_{vк}=240 мм, d_{vк}=21 мм), при длительных (более 1 часа) интервалах, необходимых для сбора порошкообразного продукта, разборки КМПУ для взвешивания ствола, сборки и заполнения КР азотом. Из рис. 7 видно, что от выстрела к выстрелу имеют место заметные колебания величины m/W. В таких условиях прогорание ствола по продольной образующей произошло на седьмом выстреле (рис. 8.), а его выработка по массе составила ~ 70 %.



Рис.8. Титановый ствол после седьмого выстрела: а) срез ствола; б) прогоревший ствол.

Исследования эрозии поверхности УК в частотном режиме проведены в условиях двух- и трехкратных выстрелов с длительностью задержки $t_3=0\div1.0$ сек. Частотный режим работы КМПУ имитировался его электропитанием от двух и трех автономных секций накопителя, емкость которых изменялась от 12 мФ до 24 мФ при $U_{3ap}=3.0\div4.0$ кВ. На рис. 9 приведены осциллограммы U(t) и i(t) серии из двух выстрелов с $t_3=1230$ мкс. На основании полученных данных построена зависимость суммарного интегрального удельного износа $\Sigma m/\Sigma W$ суммарная величина в серии последовательных выстрелов от t_3 (рис. 10). Видно, что с увеличением t_3 величина $\Sigma m/\Sigma W$ плавно снижается. Максимум эрозионной наработки достигается при нулевой задержке, т.е. в одном мощном импульсе с суммарной энергией ΣW . Минимум имеет

место при некотором числе импульсов с задержками между ними более ~1.0 сек. Повышение эффективности наработки материала с уменьшением t_3 связано с существованием жидкой фазы на поверхности УК после предыдущего выстрела, масса которой уменьшаются с увеличением t_3 из-за постепенного охлаждения и затвердевании. Таким образом наиболее эффективная наработка может быть реализована в одном мощном плазменном выстреле с большим током и с большими затратами на его обеспечение, или менее эффективная в серии из нескольких выстрелов с оптимальной энергией каждого и минимальными затратами.



Рис.9. Осциллограммы последовательных выстрелов КМПУ.



В четвертой главе проанализированы результаты экспериментальных исследований по реализации прямого ДС и получению УДП и композиций в гиперскоростной струе электроразрядной плазмы генерируемой КМПУ.

Возможность получения УДП металлов показана на примере диспергирования меди при осуществлении плазменного выстрела КМПУ с медными электродами в объем КР заполненный инертным газом – азотом при нормальных условиях.

Первые эксперименты по ДС порошкообразных соединений титана проведены при истечении плазменной струи в воздушную атмосферу при нормальных условиях (C= $24 \cdot 10^{-3} \Phi$, U_{зар}=3.5 kB, W=94.0 кДж). Получен высокодисперсный порошок белого цвета массой 9.25 г., рентгеновская дифрактограмма (XRD-спектр) которого, снятая на дифрактометре Shimadzu XRD6000, приведена на рис. 11.



Рис. 11. XRD-спектр порошкообразного продукта, синтезированного в воздушной атмосфере

Рентгено-структурный анализ фазового состава (PCA), проведенный с помощью программы полнопрофильного анализа PowderCell 2.4 и с использованием базы структурных данных PDF4+ показал, что полученный продукт преимущественно

состоит из полиморфных кристаллических фаз: диоксида титана со структурой рутила (rTiO₂) и со структурой анатаза (aTiO₂) при незначительном содержании кубического нитрида титана (cTiN). Пространственная группа кристаллических фаз (ПГ), оценка их массового содержания, средние размеры областей когерентного рассеяния (OKP), величины внутренних микронапряжений $d/\Delta d$ и параметры кристаллической решетки в сравнении со стандартными (по PDF4+) приведены в таблице 2. Судя по OKP все кристаллические фазы нанодисперсны, либо наноструктурированы. Заметные отклонения экспериментальных значений параметров решетки не превышающие ±0.02 А в основном обусловлены инструментальным уширением дифракционных линий и, возможно, высоким уровнем $d/\Delta d$.

Фаза	Пространственная	Содержание	ОКР,	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$	Параметры решетки		
	группа	%	HM		эксперимент/ PDF		
					а	с	
rTiO ₂	p4_2m 2_1/n 2m	59.0	89.0	2.43	4.5959/4.5940	2.9616/2.9590	
aTiO ₂	I4_1/a 2/m 2/d	39.0	48.0	3.28	3.7790/3.7970	9.5697/9.5790	
cTiN	F4/m_3 2/m	2.0	57.0	2.39	4.2388/4.2410	-	

Таблица 2. Основные данные полнопрофильного РСА продукта синтеза в воздухе.

Данные XRD подтверждаются результатами исследований, проведенными С помощью просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), полученными на микроскопе Philips SM 30. На рис. 12а) представлен ТЕМ-микроснимок скопления сферических частиц продукта. Картина электронной дифракции на этом скоплении (рис. 12б) содержит множество рефлексов соответствующих фазам TiO₂ и отдельные рефлексы кубического TiN. Оценочный анализ распределения частиц по размерам показал, что основной диапазон составляет 10÷100 нм с максимумом при ~50 нм. Иначе говоря, ОКР нанопорошка можно принимать за средний размер частиц. На основании полученных данных можно утверждать, что при проведении синтеза в доминированием окислительных воздушной атмосфере с процессов можно обеспечить 100%-й выход смеси rTiO₂ и aTiO₂ за счет незначительного повышения концентрации кислорода, не используя чисто кислородную атмосферу.



Рис. 12. Светлопольный ТЕМ-микроснимок порошка, полученного в воздухе (а) и электроннограмма с фрагментами темнопольных снимков в рефлексах 101-rTiO₂ и 111-cTiN (б).

Исходя из соображений повышения безопасности технологии за счет исключения кислородной атмосферы были проведены исследования возможности синтеза TiO_2 в среде углекислого газа. Анализ полученного порошка показал образование фаз $rTiO_2$ (~90%) с ОКР ~40 нм и сферической формой частиц при 10%-й примеси нанодисперсного кубического карбида титана (cTiC).

Эксперименты по ДС ультрадисперсного TiN проведены в условиях истечения плазменной струи в атмосферу азота (таблица 3). При различных величинах W получены высокодисперсные продукты черно-синего цвета. На рис. 13 приведен XRD-спектр продукта (опыт 2, таблица 3) с характерным для ГЦК структур чередованием сильнейших рефлексов.

JNO	C,	U _{3ap} ,	W _c ,	W,	W/V,	Ρ ₀ ,	9,	m,	OKP,	Размеры	
опыта	мκΦ	κВ	кДж	кДж	кДж/см ³	атм.	км/с	Г	HM	частиц	
										(ТЕМ), нм	
1	48	3.0	216.0	113.0	1.2	1.0	3.5	17.0	30.0	10÷200	
2	18	4.0	144.0	81.0	1.0	1.0	3.2	13.0	40.0	25÷250	
3	18	3.5	110.0	70.0	0.8	1.0	3.0	11.0	90.0	30÷300	
4	18	4.0	144.0	100.0	1.2	2.0	-	15.0	25.0	10÷150	
	Интенсивность, усл.ед. 10 0 0			00 	₩41.444.1644.14 ⁴⁴ 11.4 ⁴ 111	и,		\ _{ана} ыначуналанын 70		еКα 667 - град.	

Таблица 3. Основные данные и усредненные результаты экспериментов по прямому ДС TiN.NoCIIWW/VPQmOKPРазмеры

Рис. 13. XRD-спектр нанодисперсного порошка сТіN, полученного в атмосфере азота.

РСА показал, что синтезированный продукт представляет собой нанодисперсную кристаллическую фазу сTiN со следами rTiO₂. Анализ физического уширения дифракционных рефлексов показал, что средний размер OKP увеличивается с уменьшением энергетики процесса и во всех случаях не превышает ~100 нм. Сравнительный анализ TEM-микроснимков на рис. 14 показывает формирование преимущественно сферических частиц, размеры которых уменьшаются при увеличении W и P_0 . Это обусловлено увеличением скорости закалки, ограничением времени роста кристаллов и их размеров с увеличением скорости плазменного течения и плотности газообразной среды.



Рис.14. ТЕМ-микроснимки нанодисперсных порошков сTiN: a) $P_o=1.0$ атм., W=70.0 кДж (опыт 3, табл.4); б) $P_o=1.0$ атм., W=113.0 кДж (опыт 1); в) $P_o=2.0$ атм., W=100.0 кДж (опыт 4).

В работе показана возможность получения композиционных ультрадисперсных материалов в одном кратковременном цикле работы КМПУ, например смеси, состоящей из rTiO₂(57.6 %, OKP 40 нм) и cTiN(42.4 %, OKP 60 нм) при проведении процесса в воздушной среде с повышенным до ~90 % содержанием азота. Целесообразность этого метода обусловлена сложностью перемешивания высокодисперсных компонентов традиционными методами из-за их склонности к агломерированию при приготовлении однородной шихты требуемого состава.

Система на основе КМПУ позволяет вводить в плазму разряда различные дополнительные компоненты. В частности в работе проведен ДС композиционного порошкообразного продукта в системе Ti-C-N-Cu, при использовании КМПУ с медным центральным электродом и титановым стволом. Нанодисперсный углерод закладывался в КФПС и выполнял одновременно функцию элемента инициирующего дуговой разряд. Плазменный выстрел производился в атмосферу азота с $P_0=1.0$ атм. PCA показал, что синтезированный порошок состоит из кристаллических фаз: сTiN-60 %, OKP-37 нм; cTi₂CN(ПГ-F4/m-3 2/m)-30 %, OKP~20 нм; Cu(ПГ-F4/m-3 2/m)-10 %, OKP~17 нм., и может быть использован для получения инструментального твердого связующего. В рассматриваемой системе соотношение нитридных фаз может меняться за счет изменения количества вводимого углерода, а металлической добавки за счет изменения площади поверхности электрода, подверженной электроэрозионному износу.

Выше было показано, что при многократном использовании ствола с длительными интервалами между выстрелами со вскрытием КР и попаданием в нее воздуха наблюдаются колебания т от выстрела к выстрелу (рис. 7). РСА затвердевшего на поверхности УК материала после первого выстрела показал, что он состоит из: гексагонального титана hTi(ПГ-Р 6 3/m 2/m 2/c) - 50.0 %, aTiO₂ ~ 48.5 % и cTiN ~ 1.5 %. После второго выстрела соотношении этих фаз меняется в пользу преобладания hTi соответственно: 92.0 %:6.0 %:2.0 %. Анализ порошкообразного продукта, синтезированного в каждом выстреле, показал, что он состоит из нанодисперсных фаз сТіN и ТіO₂. Однако, как видно из рис. 7, содержание этих фаз, как и величина m/W колеблется от выстрела к выстрелу. Продукт первого выстрела состоит из cTiN с небольшой примесью aTiO₂. При вскрытии КР после первого выстрела происходит частичное окисление остывающего расплава титана на поверхности УК и насыщение рыхлого слоя атмосферным кислородом. Поэтому в последующих выстрелах в большом количестве образуется TiO₂. Взаимосвязанные колебания m/W, содержание сTiN и rTiO₂ можно объяснить последовательным самоочищением поверхности УК от твердых и жаропрочных наслоений. Наслоение, возникшее в предыдущих выстрелах (начиная со второго) срывается высокоскоростным течением последующего выстрела, увеличивая эрозию и содержание сТіN. Судя по размерам ОКР (>100 нм), продукт ДС во всех выстрелах состоит из наноразмерных частиц. Исходя из изложенного, можно утверждать, что в условиях технологического процесса без вскрытия КР до полной выработки ствола в атмосфере чистого азота будет синтезироваться cTiN. Возможность получения практически чистый чистого нанодисперсного cTiN (~99.0 %) В частотном режиме работы показана экспериментально в опыте с трехкратным выстрелом при t₃=1500 мкс, рис. 15.

Приведенные экспериментальные результаты показали возможности метода на основе КМПУ по прямому ДС нанодисперсных твердых и сверхтвердых кристаллических материалов. В экспериментальных условиях при получении соединений титана производительность достигает ~ 100 г/час при энергозатратах ~5кВт·час/кг.



Рис. 15. Светлопольный ТЕМ-микроснимок нанодисперсного сТіN (а), синтезированного в трехкратном выстреле КМПУ с $t_3=1500 \text{ мкс}$ при $U_{3ap}=3.5 \text{ кB}$, $C_1=24\cdot 10^{-3} \Phi$, $C_2=C_3=12\cdot 10^{-3} \Phi$; б) картина электронной дифракции.

В пятой главе представлены результаты экспериментальных исследований по получению с помощью КМПУ компактных нанокристаллических жаропрочных и высокотвердых соединений титана в виде толстых покрытий (Ті-покрытий) на поверхности пластин из стали, меди и алюминиевых сплавов. Процесс реализуется в прежней системе с установкой на пути плазменной титансодержащей струи металлической мишени-подложки на расстоянии от среза УК _{всм} ≤400 мм. Аналитические Ті-покрытий проведены характеристик свойств методами: исследования И нанотвердометрии по Виккерсу на приборе Nano hardness Tester CSEM instruments; рентгеновской дифрактометрии; электронной спектроскопии на Оже-спектрометре "Шхуна-2; оптической микроскопии на микроскопе Olympus GX-71; электронной сканирующей микроскопии (SEM) на микроскопе Philips SEM 515.

На рис. 16 приведены SEM-микроснимки поверхности шлифа поперечного среза стального образца с Ті-покрытием, нанесенным в воздушной атмосфере при: $U_{3ap.}=2.5 \text{ kB}$; C=48·10⁻³ Φ ; $\ell_{yk.}=280 \text{ мм}$; P₀=1.0 атм., $\ell_{cm}=400 \text{ мм}$. На рис. 17 в сравнении приведены профили нанотвердости H(x) стальных образцов с Ті-покрытиями, нанесенными в атмосфере азота и воздуха при указанных условиях.



Рис. 16. SEM-микроснимки шлифа поперечного среза стального образца с Ті-покрытием.



Рис.17. Профили H(x) Ті-покрытий на стальной подложке, нанесенных при $P_o=1.0$ атм. в азотной (1) и воздушной (2) атмосфере.

Совокупный анализ данных позволил определить ряд общих особенностей Ті-покрытий, нанесенных с помощью КМПУ. Важнейшей особенностью является очень высокий уровень Н, достигающий в отдельных областях сверхвысоких значений 30÷40 ГПа, и не снижающийся ниже ~ 13 ГПа, что существенно превышает твердость стандартных твердых сплавов, например T15K6.

Повышенной твердостью обладают приграничный слой покрытия толщиной δ_1 и приповерхностный слой толщиной δ₃ (рис. 16а и 17), отчетливо выделяющиеся как на SEM-микроснимках, так и на профиле H(x). Наиболее стабильные значения Н имеют место в основном слое покрытия толщиной δ₂. Н_{ср} основного слоя Ті-покрытия, нанесенного в воздухе составляет ~ 16.2 ГПа, а в атмосфере азота ~ 19.6 ГПа. Однозначное объяснение этих особенностей дают результаты XRD и PCA, согласно которым наноструктурированный материал Ті-покрытия, полученный в воздухе на ~80.0-90.0 % состоит из cTiN и Ti₂CN. Причем в поверхностном слое покрытия содержание нитридных фаз несколько выше, чем в приграничном слое. Формирование наноструктуры материала этих слоев, судя по среднему размеру ОКР, обусловлено быстрым охлаждением осажденного расплава за счет теплоотвода при "холодной" подложкой и газообразной средой. контакте с Присутствие кристаллического железа cFe в материале покрытия, и особенно в приграничном слое обусловлено взаимным гидродинамическим перемешиванием материалов при высокоэнергетическом воздействии плазменной струи на поверхность подложки. Важно отметить, что в отличие от процесса получения УДП, в материале покрытия не сохраняются оксидные фазы даже на уровне "следов".

Пониженный уровень Н основного промежуточного слоя покрытия можно объяснить некоторым снижением содержания нитридных фаз, а так же возможной крупнозернистостью синтезированного материала, как это видно на SEM-микроснимке (рис. 16б). Увеличение среднего уровня Н покрытия, нанесенного в азотной атмосфере в сравнении с воздушной, объясняется увеличением концентрации азота при одинаковом давлении P₀=1.0 атм.

Из приведенных данных видно, что при воздействии на подложку высокоэнтальпийной плазменной струи возникает слой взаимного перемешивания материалов толщиной несколько десятков микрометров, в котором Н сильно снижается. Обращает на себя внимание образование приграничного модифицированного слоя подложки толщиной δ_4 в несколько сотен микрометров (рис. 16в), коррелирующей с размером области повышенной Н подложки (рис. 17). Образование этого слоя вызвано ударно-волновым воздействием струи и сверхглубоким прониканием высокотвердого синтезированного материала в тело подложки по межзеренным границам микроструктуры стали и по кумулятивному механизму [Сивков А.А., Ильин А.П., Громов А.М., Бычин Н.В. Сверхглубокое проникание вещества высокоскоростного плазменного потока в металлическую преграду / $\Phi u XOM$. 2003. $N \ge 1$. с 42-48]. Экспериментальное подтверждение этого представлено на SEM-снимке рис. 16г, где отчетливо видны фрагменты микрокумулятивных процессов и каналы сверхглубокого проникания микрокумулятивных струй.

Возможность изменения Н Ті-покрытия за счет изменения содержания азота в газообразной атмосфере показана в серии экспериментов при разных давлениях азотной атмосферы $P_0=0.1\div2.0$ атм. в следующих условиях: $U_{3ap}=3.0$ кВ, C=48·10⁻³ Ф, $d_{y\kappa}=21$ мм, $\ell_{y\kappa}=280$ мм, $\ell_{cm}=400$ мм, при средней выделившейся в УК энергии $W_{cp}=103$ кДж. Из рис. 18а) видно, что уровень H(X) Ті-покрытия возрастает с ростом P_0 до 1.0 атм. и достигает в среднем максимума ~ 20.0 ГПа при $P_0=1.0$ атм.



Рис. 18. Профили H(x) (a) и E(x) (б) Ті-покрытий нанесенных на стальные подложки, при разных P_o в атмосфере азота: $1-P_o=0.1$ атм.; $2-P_o=0.5$ атм.; $3-P_o=1.0$ атм.; $4-P_o=1.5$ атм.; $5-P_o=2.0$ атм.

Полученные значения являются предельными для кристаллических сверхтвердых соединений титана. Увеличение P_o до 2.0 атм. сопровождается повышением практически до 100 % (рис. 19) суммарной концентрации нитридных фаз в составе материала Ti-покрытия на стальной подложке и, соответственно, снижением содержания металлов сTi и сFe практически до нуля. Это приводит к увеличению H материала с достижением максимума при $P_o=1.0$ атм. и при суммарной концентрации сверхтвердых фаз около 80.0 %. Дальнейшее увеличение P_o и содержания нитридных фаз приводит к уменьшению H. Предположительно причиной этого может быть повышение нанопористости материала.



Рис. 19. Зависимость концентрации фаз в Ті-покрытии на стальной подложке и Иср от P_0 азота: 1.-TiN+Ti₂CN; 2.-Ti; 3.-Fe; 4.-нанотвердость.

Следует отметить важную осонаноструктурированных бенность Ті-покрытий, заключающуюся В достаточно низком и слабо меняющемся от Р_о среднем уровне модуля Юнга (упругости) Е, как это видно на рис. 18б. Это свидетельствует об относительно высокой пластичности полученного материала, что должно обеспечивать высокую стойкость к динамическим и ударным нагрузкам. В тех же условиях проведены исследования влияния P_o на характеристи ки и свойства Ті-покрытий на медной

подложке. Установлено, что в силу более высокой плотности и теплопроводности меди устойчивое Ті-покрытие осаждается на медной поверхности при $W/V_{yk} \ge 1.20 \text{ кДж/см}^3$. Снижение W/V_{yk} и плотности энергии на поверхности исключает возникновение гидродинамического перемешивания материалов покрытия с подложкой. При этом затвердевающее покрытие отслаивается от подложки. Этот эффект может быть использован для получения компактного высокотвердого нанокристаллического материала. На рис. 20 приведены SEM-микроснимки шлифов медных образцов с Ті-покрытием, нанесенным в азоте при разных P_0 .их профили H(x) представлены на рис. 21.



Рис. 20. SEM-микроснимки поверхности шлифа медных образцов с Ті-покрытием.

Анализ SEM-микроснимков показывает, что наилучшее сопряжение Ti-покрытия с медной подложкой достигается при $P_0=0.1$ атм. Максимальный уровень $H_{cp} \sim 16.0$ ГПа достигается при $P_0=0.5$ атм. и соответствует максимальному содержанию нитридных

фаз TiN+Ti₂CN, до ~75.0 %. Дальнейшее увеличение P_0 до 1.0 атм. сопровождается снижением Н. Повышенная скорость охлаждения расплава на медной подложке приводит не только к некоторому уменьшению ОКР материала, но и ограничивает время протекания реакций нитридообразования в жидкой фазе. Поэтому возможной причиной снижения H_{cp} и является уменьшение суммарного содержания нитридных фаз до 67.0 %., а так же повышение содержания Ti и Cu в материале покрытия.



Рис. 21. Профили H(x) Ті-покрытий на медных подложках

При решении практической задачи повышения стойкости к мощным динамическим воздействиям, в частности противопульной стойкости броневых пластин из алюминиевого сплава были проведены исследования по нанесению Ті-покрытий на поверхности изделий из алюминиевых сплавов. На рис. 22 приведен SEM-микроснимок шлифа образца из алюминиевого сплава Д16 с Ті-покрытием.



Рис.22. SEM-микроснимок поверхности шлифа образца с Ті-покрытием на подложке из сплава Д-16.



Установлено, что H_{cp} Ті-покрытий, нанесенных в воздухе на подложку из алюминиевого сплава несколько ниже, чем в азоте. И в этом случае увеличение P_o азотной атмосферы до 1.0 атм. приводит к повышению H_{cp} до ~13.3 ГПа, но только в

слое покрытия толщиной до ~200 мкм. Эта величина существенно ниже H_{cp} Tiпокрытий на стальных (~20.0 ГПа) и медных подложках (~16.0 ГПа). Причиной этому является существенное отличие фазового состава материала. Как видно из рис. 23 даже при $P_o=1.0$ атм. имеет место относительно низкое до ~70.0 % суммарное содержание сверхтвердых наноструктурированных нитридных фаз TiN+Ti₂CN+AlN при значительном присутствии чисто металлических фаз и фаз алюминидов титана.

Сверхвысокий H_{cp} получен при двукратном нанесении Ті-покрытия на одну и туже подложку из специального алюминиевого сплава АБТ (1903М) с большой выдержкой времени между воздействиями, как это видно из сравнения профилей H(x). Такой эффект достигается за счет того, что Ті-покрытие первого слоя состоит из наноструктурированного жаропрочного композиционного материала, выдерживающего без разрушения и плавления второе воздействие. При этом первый слой покрытия с H_{cp}~ 10.0 ГПа выполняет функцию барьера, препятствующего диффузии алюминия в материал второго слоя, твердость которого H_{cp}~26.0 ГПа.

На основании результатов исследований были определены основные условия $(U_{3ap}=3.2 \text{ kB}, C=42\cdot10^{-3} \Phi, \ell_{y\kappa}=250 \text{ мм}, d_{y\kappa}=21 \text{ мм.})$ обеспечивающие нанесение относительно равномерного покрытия толщиной до ~0.5 мм. на подложку из специального алюминиевого сплава площадью ~ 1 дм². Пластины с Ті-покрытием испытаны на противопульную стойкость обстрелом из пистолета ТТ на стенде ОАО "НИИ стали". Существенное повышение противопульной стойкости защитной структуры получено при использовании в ней пластины с однослойным и двухслойным покрытиями.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

- Получена зависимость средней скорости плазмы на срезе ствола υ_c от средней мощности разряда P_{1cp} на этапе первичного прохождения плазмы по УК. Показано, что в диапазоне подведенной до ~190 кДж скорость фронта головной ударной волны плазменной струи затухает и устанавливается на среднем уровне ~ 1.0 км/с на расстоянии от среза ствола ~60 мм.
- 2. Определены основные факторы, влияющие на электроэрозионный износ поверхности УК титанового ствола КМПУ. Получена экспериментальная зависимость величины эродированной массы от величины подведенной к ускорителю энергии.
- Показано существование целесообразной длины ускорительного канала титанового ствола с наиболее равномерной эрозией и установлена ее связь с величиной подведенной энергии. Предложено и экспериментально подтверждено техническое решение, обеспечивающее сохранение динамики плазменной струи при целесообразной длине УК.
- Разработано техническое решение дополнительное экранирование начального участка ускорительного канала конусным магнитным экраном, обеспечивающее выравнивание эрозионного износа поверхности и повышение эффективности использования титанового ствола как расходного материала.
- 5. Показана возможность многократного использования титанового ствола и работы КМПУ в частотном режиме. При многократном использовании ствола с большой (более 1.0 сек) выдержкой между последовательными плазменными выстрелами со вскрытием камеры-реактора имеют место колебания величины интегрального износа поверхности УК. В частотном режиме работы КМПУ интегральный износ увеличивается с уменьшением безтоковой паузы между плазменными выстрелами от 1.0 сек. до нуля.

- 6. Экспериментально показано, что использование КМПУ обеспечивает реализацию прямого динамического плазмохимического синтеза нанодисперсных и нанокристаллических материалов фаз твердых и высокотвердых тугоплавких соединений титана в гиперскоростной струе электроэрозионной плазмы.
- 7. Обнаружено преобладание окислительных процессов при истечении титансодержащей плазменной струи в атмосферу воздуха и углекислого газа с преимущественным образованием наноразмерных полиморфных фаз диоксида титана со сферической формой частиц.
- 8. Выявлены основные тенденции влияния параметров КМПУ, динамических характеристик плазменной струи и состояния азотной атмосферы на дисперсность и структурно-фазовые характеристики порошкообразного нитрида титана.
- 9. Экспериментально показана возможность получения ультрадисперсных композиций из двух или нескольких кристаллических фаз в одном цикле работы КМПУ с равномерным распределением компонентов.
- 10. Определены возможности и условия получения компактных наноструктурированных композиционных высокотвердых материалов на основе нитрида титана в виде покрытий на подложках из стали, меди и алюминиевых сплавов при воздействии на них гиперскоростной титансодержащей плазмы в атмосфере воздуха или азота.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Универсальный метод прямого динамического синтеза и получения нанодисперсных и нанокристаллических компактных (в виде покрытий) твердых и высокотвердых материалов на основе титана при дальнейшей доработке может быть реализован в ряде промышленных технологий. Основанием для такого вывода служат как хорошие эксплуатационные характеристики экспериментального стенда по энергоресурсоэффективности производительности, И так И совокупность потребительских свойств и характеристик получаемых продуктов:

- возможность получения порошкообразных материалов на основе титана гомогенного, полиморфного и гетерогенного фазового состава с диапазоном распределения по размерам порядка 10÷100 нм и сферической формой частиц с равномерным распределением компонентов, что обеспечивает их использование без дополнительной подготовки в качестве сырьевой базы для производства компактных твердых сплавов с субмикронной структурой инструментального назначения или В качестве добавок при производстве других типов композиционных материалов, в том числе полиморфных;
- возможность получения композиционных материалов на основе титана с субмикронной структурой в виде покрытий на металлических подложках из стали, меди, дюралюминия со средним уровнем твердости ~13.3÷20.0 ГПа, которые могут быть использованы при производстве лезвийного инструмента и для повышения физико-механических характеристик металлических поверхностей.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ Статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

1. Сивков А.А., Герасимов Д.Ю., Цыбина (Сайгаш) А.С. Электроэрозионная наработка материала в коаксиальном магнитоплазменном ускорителе для нанесения покрытий // Электротехника – 2005 г., № 6, с.25-33.

2. Сайгаш А.С., Герасимов Д.Ю., Сивков А.А. Нанесение функциональных покрытий на металлические поверхности с помощью гибридного коаксиального магнитоплазменного ускорителя // Известия ТПУ – 2005 г., Том 308, № 7, с.43-48.

3. Д.Ю. Герасимов, А.А. Сивков, А.С. Сайгаш, Р.Р. Шарипов, С.И. Привезенцев.

Влияние магнитного поля соленоида коаксиального магнитоплазменного ускорителя на электроэрозионный износ поверхности ускорительного канала // Известия ТПУ – 2006 г, Том 309, № 2, с.93–96.

4. Д.Ю. Герасимов, А.А. Сивков, А.С. Сайгаш, Р.Р. Шарипов, С.И. Привезенцев. Электроэрозионный износ поверхности ускорительного канала в гибридном коаксиальном магнитоплазменном ускорителе // Там же с.97-102.

5. Сайгаш А.С., Сивков А.А., Герасимов Д.Ю., Шарипов Р.Р., Привезенцев С.И. Влияние внешнего магнитного поля на электроэрозионный износ поверхности ускорительного канала коаксиального магнитоплазменного ускорителя // Электротехника – 2006 г, № 12, с.32-37.

6. А.А. Сивков, А.П. Ильин, А.С. Сайгаш, Д.Ю. Герасимов, Р.Р. Шарипов, С.И. Привезенцев. О возможности динамического синтеза нанодисперсных и сверхтвердых материалов в гиперзвуковой плазменной струе.// Нанотехника – 2006, № 4(8), с.106-112.

7. А.С. Сайгаш, А.А. Сивков. Получение нанодисперсного нитрида титана в высокоскоростной импульсной струе электроэрозионной плазмы.// Нанотехника – 2008, № 2(14), с. 62-66.

8. А.А. Сивков, А.С. Сайгаш, А.Я. Пак, А.А. Евдокимов. Прямое получение нанодисперсных порошков и композиций в гиперскоростной струе электроразрядной плазмы// Нанотехника - 2009, № 2(18), с. 38-44.

9. Сивков А.А., Сайгаш А.С., Евдокимов А.А. Получение нанодисперсных кристаллических соединений титана при многократной и частотной работе коаксиального магнитоплазменного ускорителя // Нанотехника – 2010, №2(22), с. 66-72.

Авторские свидетельства и патенты.

10. Патент на полезную модель № 61856 РФ. 7F41В 6/00. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель / Герасимов Д.Ю., Сайгаш А.С.; Сивков А.А. Заявка № 2006116407. Приор. 12.05.2006. Бюл. № 7.