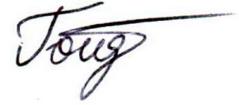


На правах рукописи



ГОЙДА Эдуард Юрьевич

**СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ КАРБИДСОДЕРЖАЩИХ МЕДНЫХ
СПЛАВОВ ВОЗДЕЙСТВИЕМ НА ЖИДКУЮ МАТРИЦУ
НИЗКОЧАСТОТНЫМИ КОЛЕБАНИЯМИ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель член-корреспондент РАН,
доктор химических наук, профессор
Пастухов Эдуард Андреевич

Официальные оппоненты: Шевченко Владимир Григорьевич, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией физико-химии дисперсных систем

Фурман Евгений Львович, доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», заведующий кафедрой «Литейное производство и упрочняющие покрытия»

Ведущая организация Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет»

Защита диссертации состоится «3» июля 2015 года в 12⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук <http://www.imet-uran.ru>.

Автореферат разослан « ___ » _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Дмитриев Андрей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В последние годы прогресс промышленности, неразрывно связанный с разработкой новых материалов, повышает спрос на создание новых высокопрочных композиционных материалов, надежно работающих в экстремальных условиях воздействия агрессивных сред, высоких давлений и температур. Такие материалы должны отвечать многим требованиям, сочетать в себе разные физико-механические свойства, иметь долгий срок эксплуатации. Перспективным решением является создание таких композиционных материалов, в основе которых лежит модель армированной гетерофазной структуры. Активно разрабатываются способы упрочнения металлических матриц дисперсными частицами тугоплавких металлов и/или их карбидов, от объемной доли, размера и равномерности распределения которых зависят свойства получаемых композиционных материалов. В настоящее время такие композиты получают в основном порошковой металлургией. Эти технологии являются многостадийными, энергозатратными и длительными во времени. В связи с этим актуальным является получение высокопрочных композиционных материалов по литейным технологиям, которые пока еще мало применяют в отечественной промышленности.

С использованием технологий порошковой металлургии в настоящее время ведутся интенсивные исследования по созданию композиционных сплавов для электроконтактов на основе меди, с добавками графита, повышающего дугостойкость, и высокотвердых упрочняющих частиц, обеспечивающих значительное повышение прочностных свойств и стабильность электрофизических характеристик материалов при повышенных температурах при сохранении высокой электропроводности.

Одновременно развивается направление получения различных композиционных сплавов по технологиям литья замешиванием порошков тугоплавких фаз в металлические расплавы с применением ультразвука, электромагнитного поля, механического перемешивания.

В качестве упрочняющих фаз в композиционных сплавах на основе меди электротехнического назначения применяют тугоплавкие металлы, интерметаллиды, карбиды, нитриды, бориды, оксиды. Перспективными композиционными материалами для разрывных электроконтактов являются медные композиционные сплавы, содержащие в качестве упрочняющих фаз не только тугоплавкие металлы и интерметаллиды, но и их карбиды по ряду причин. Во-первых, карбиды имеют высокую твердость, обеспечивающую выраженный рельеф поверхности, что в совокупности с большой разницей в коэффициентах теплового расширения с медной матрицей обеспечит во время соударений контактов «отшелушивание» образующихся оксидных пленок меди. Во-вторых, некоторые из карбидов (WC , Cr_3C_2) плавятся инконгруэнтно с выделением углерода. При высоких температурах (при дуговом разряде между разрывными электроконтактами) в присутствии кислорода воздуха графит будет окисляться до CO и CO_2 , которые будут выполнять роль газовой

«подушки» и защищать поверхность контактов от дальнейшего окисления. Кроме того, закись углерода CO в данном случае может восстанавливать образующиеся оксиды меди. Хорошо известны токосъемные углеродно-медные материалы, где углерод выполняет аналогичную функцию. Однако сведения о получении и применении композиционных материалов систем $\text{Cu-Cr(W,Nb)}_x\text{C}_y$ очень ограничены. Практически отсутствуют данные по получению литых композиционных сплавов в системах $\text{Cu-Me}_{\text{пер}}\text{-графит}$, по химическому взаимодействию компонентов в гетерогенных системах «расплав меди-порошки $[(\text{Cr}, \text{W}, \text{Nb}) + \text{C}]$ – порошки карбидов $\text{Cr}, \text{W}, \text{Nb}$ » и по влиянию на них внешних полей.

В ИМЕТ УрО РАН получил развитие метод механоактивации металлических расплавов продольными низкочастотными колебаниями (НЧК) в процессе введения в них тугоплавких частиц, в частности, порошков карбидов и оксидов, смачивающихся матричным расплавом. При несмачиваемости твердых частиц расплавом этот метод используется для интенсификации синтеза карбидов непосредственно в матричном расплаве.

Целью диссертационной работы было изучение взаимодействия и получение композиционных материалов в системе «Cu-переходный металл ($\text{Cr}, \text{W}, \text{Nb}$) - карбиды $\text{Cr}, \text{Nb}, \text{W}$ - графит», содержащих углерод в скрытой форме (инконгруэнтно плавящиеся карбиды $\text{Cr}_3\text{C}_2, \text{WC}$) и/или в виде чистого графита электротехнического назначения с необходимым уровнем функциональных свойств методом литья.

В работе были поставлены и решены следующие задачи:

- изучить химическое взаимодействие в системах «расплав Cu - карбиды $\text{Cr}, \text{W}, \text{Nb}$ », «расплав Cu -переходный металл(Cr, Nb)-графит, «расплав Cu - W - карбид W » и влияние на него низкочастотных колебаний;
- синтезировать литые композиционные сплавы в системах Cu-MeC и Cu-Me-C , где Me -переходные металлы Cr, W и Nb (до 1%) при усложнении состава композитов $\text{Cu-Me} \rightarrow \text{Cu-MeC} \rightarrow \text{Cu-Me-C} \rightarrow \text{Cu-Me-Me}_x\text{C}_y\text{-C}$, содержащие углерод в скрытой форме (инконгруэнтно плавящиеся карбиды $\text{Cr}_3\text{C}_2, \text{WC}$) и/или в виде включений чистого графита в центре структурных комплексов «ядро(графит)-оболочка(карбид)», с применением кратковременной механоактивации расплавов низкочастотными колебаниями;
- обеспечить необходимый уровень функциональных свойств композиционных сплавов для электроконтактных материалов низковольтной аппаратуры оптимизацией элементного и фазового состава, способа синтеза и термообработки полученных литых композитов.

Научная новизна:

1. Впервые изучено влияние состава композиций карбидов $\text{Cr}, \text{W}, \text{Nb}$ с расплавом меди на физико-химические и механические свойства синтезированных многофазных сплавов.

2. Впервые изучены особенности процессов синтеза карбидов Cr и Nb в расплавах $\text{Cu}, \text{Cu-Cr}, \text{Cu-Nb}$ при внедрении в них частиц Cr, Nb и графита, а также влияние на них НЧК, температуры и других факторов.

3. Получены функциональные литые композиционные сплавы «Cu-переходный металл (Cr, W, Nb) - карбиды Cr, W, Nb», содержащие углерод в скрытой форме (инконгруентно плавящиеся карбиды Cr_3C_2 , WC) и/или в виде чистого графита в центре структурных комплексов «ядро(графит)-оболочка (карбид)», электротехнического назначения. Сплавы обладают повышенными значениями твердости и эксплуатационными характеристиками по сравнению с исходной медью.

Разработанный новый способ получения композитов характеризуется простотой и высокой скоростью процесса синтеза.

Практическая значимость работы. Полученные сведения по структуре и физико-химическим и механическим свойствам литых композиционных сплавов на основе меди, содержащих тугоплавкие карбиды и свободный углерод, позволяют рекомендовать их в качестве перспективных материалов для разрывных электроконтактов низковольтной аппаратуры.

Методология и методы исследования. Задачу упрощения технологического процесса получения дугостойких углеродсодержащих композитов при одновременном повышении их функциональных свойств впервые предполагается решать применением кратковременного воздействия низкочастотных колебаний (НЧК) на расплав меди при внедрении в него карбидов, графитовых частиц и карбидообразующих элементов.

Исследования были проведены на современном научном уровне с использованием методов: рентгеноспектральный и рентгенофазовый анализы, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, сканирующая электронная и оптическая микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, четырехзондовое определение удельного электросопротивления, измерение твердости и микротвердости по Бриннелю и Виккерсу, низкочастотная обработка расплавов. В исследованиях использовали оборудование ЦКП «Урал-М» ИМЕТ УрО РАН.

Положения, выносимые на защиту.

Результаты по химическому взаимодействию в системах «расплав Cu - карбиды Cr, W, Nb», «расплав Cu - переходный металл (Cr, Nb) - графит», «расплав Cu - W - карбид W» воздействием на жидкую матрицу низкочастотных колебаний.

Результаты по синтезу карбидов NbC в расплаве Cu при отсутствии смачивания частиц Nb и C расплавом.

Получение с использованием воздействия на расплавы низкочастотными колебаниями новых объемно-упрочненных сплавов Cu-Nb-C, Cu-Cr-C со структурными комплексами «ядро(графит)-оболочка(карбид)», а также сплавов Cu-Cr-C, матрица которых упрочнена наноразмерными дисперсными частицами Cr, выделившимися из решетки меди в результате дисперсионного твердения при термообработке.

Результаты дисперсионного упрочнения и удельного электросопротивления полученных литых композиционных сплавов с добавками (до 1%) упрочняющей фазы до и после отжига на (450 °C, 2 ч).

Научные и практические результаты диссертационной работы могут быть использованы при получении литых композиционных материалов на основе меди с высокими прочностными и токопроводящими характеристиками, используемых в качестве электроконтактов для низковольтной аппаратуры.

Достоверность научных результатов и выводов обеспечивается воспроизводимостью результатов опытов, согласованием их с известными литературными данными, применением комплекса современных методов исследования и использованием современных приборов анализа состава, структуры и свойств материалов.

Работа выполнена в соответствии с программой Президиума РАН «Разработка методов получения материалов с повышенными функциональными свойствами», по конкурсным проектам ИМЕТ УрО РАН, по междисциплинарному проекту фундаментальных исследований УрО РАН № 12-М-23-2043, по интеграционному проекту фундаментальных исследований УрО РАН и СО РАН № 12-С-3-1005.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург, 2011 г.); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011 г.); XI и XII Российских семинарах «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов» (Курган, 2012, 2014 гг.); 4^й международной конференции «Фундаментальные основы механохимических технологий» (Новосибирск, 2013 г.).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 16 научных статей, из них 7 статей в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ, 9 статей в изданиях и сборниках научных трудов конференций. Подана заявка на изобретение «Способ получения композиционного материала на основе меди для электрических контактов». Получен приоритет №2014124082/02(039271) от 11.06.2014 г.

Личный вклад автора. Изучение литературы по тематике работы, планирование и проведение экспериментов, обработка их результатов, подготовка публикаций.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав и заключения. Материал изложен на 127 страницах машинописного текста, включая 11 таблиц, 35 рисунков. Библиографический список включает 95 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражены актуальность исследований, их научная новизна и практическая значимость, сформулирована цель работы и очерчен круг задач, которые необходимо решить для достижения поставленной цели.

В первой главе проведен анализ литературных данных, показывающий, что решение проблем повышения надежности, безопасности и безотказности работы разрывных электроконтактов идет в направлении изменения состава

композиционных сплавов от Cu-W к Cu-Cr(Nb) и в последнее время к Cu-Cr(Nb)-C. В них медь является токопроводящим компонентом, W, Cr и Nb - упрочняющими, а графит – дугостойким. Испытания контактных материалов подтверждают, что сплавы Cu-Me, содержащие свободный графит, обладают наибольшим сопротивлением воздействию электрической дуги. Главная проблема получения таких сплавов по литейной технологии заключается в отсутствии смачивания в системе $Cu_{ж}-C_{тв}$, в связи с чем такие материалы получают методами порошковой металлургии. Работы ведутся как в России, так и за рубежом. Однако на этом пути еще не найдены достаточно экономичные решения, т.к. механическое сплавление порошков связано с энергоемкостью процесса и сложностью технологии, а стандартные технологии (смешение порошков, компактирование смеси, отжиги и т.д.) не позволяют получать композиционные материалы с плотностью, соизмеримой с литыми сплавами.

На основании проделанного литературного анализа сформулированы задачи исследования.

Во второй главе рассмотрена конструкция установки низкочастотной обработки расплавов и описана методика получения литых композиционных сплавов, используемые материалы и методы изучения структуры и свойств.

В третьей главе исследовано влияние низкочастотных колебаний на растворение частиц ниобия в расплаве меди. Изучены возможности инициирования смачивания карбида ниобия расплавом меди плакированием поверхности карбидных частиц медью или никелем и применением НЧК с целью получения литого композита, а также условия синтеза карбидов ниобия.

Эффективным способом получения композитов Cu-Nb является использование частиц Nb с механоактивированной поверхностью. Воздействие НЧК на расплав Cu при 1300 °С в течение 9 мин приводит к повышению содержания Nb в меди и уменьшению размеров частиц Nb исходной фракции 250–500 мкм в 2-3 раза, а также к довольно равномерному распределению их по сплаву. В полученном сплаве твердость и удельное электросопротивление до и после отжига на дисперсионное твердение составляют соответственно 475 и 572 МПа, 2,2 и 2,0 мкОм·см. Наблюдаемые изменения структурно-чувствительных свойств характеризуют распад пересыщенного твердого раствора, приводящий к повышению как твердости, так и электропроводности.

Изучено взаимодействие Nb и графита в расплаве меди. Синтезом NbC при взаимодействии атомов Nb и C с медью получены литые композиционные сплавы Cu-NbC с беспористой межфазной границей. Показано, что в отсутствие НЧК реакция $Nb+C \rightarrow NbC_{1-x}$ происходит лишь при температуре 1700 °С. За 5 мин воздействия НЧК температура начала синтеза NbC_{1-x} снижается на 300 °С, а после предварительной механоактивации порошков Nb и C в шаровой мельнице – еще на 200 °С.

Полученные литые композиционные сплавы Cu-Nb-C имеют достаточно высокие значения электропроводности и твердости, сравнимые с медью, и могут быть использованы в качестве электротехнических материалов.

Известно, что графит в электроконтактных соединениях снижает их электродуговой износ. Однако введение чистого графита в расплав меди невозможно из-за отсутствия смачиваемости в этой системе, что ограничивает возможности получения Cu-C-композиций по литейным технологиям. В связи с этим, кроме синтеза сплавов Cu-NbC, были проведены эксперименты по сохранению в литых сплавах свободного графита, в виде комплексов «ядро(графит)-оболочка(карбид NbC)».

Показана возможность выбора условий синтеза, при которых часть Nb можно сохранить в виде металла, а графит - в центре структурных комплексов «ядро(C)-оболочка(Nb_xC_y)», формируя, таким образом, композиты различного фазового состава Cu-Nb_xC_y, Cu-Nb-Nb_xC_y или Cu-Nb-Nb_xC_y-C.

Металлизация порошков карбидов NbC медью и никелем. С целью обеспечения смачивания расплавом меди поверхность порошков плакировали нанослоями меди и никеля химико-термическим способом. Полученные порошки замешивали в расплав меди при 1300 °С в течение 5 мин с использованием НЧК. В таблице 1 представлены свойства меди и сплавов в литом состоянии и после отжига на дисперсионное твердение в течение 2 ч при 450 °С для композиционных сплавов Cu-NbC (до 1%).

Таблица 1 – Физико-химические и механические свойства полученных композиционных сплавов до и после отжига

Сплав	Удельное электросопр., мкОм·см		Твердость по Бринеллю, МПа		Содержание элементов, мас.%			
	до отжига	после отжига	до отжига	после отжига	Nb	Ni	C	O
Cu	1,9	1,8	360	330	-	-	-	0,004
Cu-NbC*	2,2	2,1	490	485	0,12	-	0,01	0,002
Cu-(NbC) _{Ni}	2,5	2,4	436	425	0,06	0,17	0,01	0,003
Cu-(NbC) _{Cu}	2,2	2,2	455	450	0,27	-	0,05	0,005

* - сплав, полученный синтезом NbC в расплаве меди

Из данных таблицы 1 видно, что максимальное содержание NbC в меди сохраняется после предварительного плакирования его медью, а плакирование никелем менее эффективно для упрочнения и кроме того снижает электропроводность сплава.

Синтез карбидов ниобия в медных расплавах in situ-методом. Модельные сплавы Cu-10%Nb-5%C получали при одновременном внедрении в расплав меди частиц ниобия и графита при 1300 °С в течение 10 мин как при воздействии на суспензии НЧК (сплав 1), так и без него (сплав 2). Для получения функционального сплава (сплав 3), в жидкую медь вводили смесь порошков Nb+C в соотношении Nb/C=10/1, которую предварительно механоактивировали на шаровой мельнице АГО-2С со степенью нагружения 60 g в течение 3 минут.

По данным рентгенофазового анализа в композиционном сплаве 1 образовались карбиды двух составов: кубический NbC и гексагональный Nb₂C. В таблице 2 приведены результаты измерений в нем микротвердости фазовых составляющих в указанных на рисунке 1 позициях структуры и элементного состава (МРСА) в этих же позициях.

Таблица 2 - Концентрация химических элементов (масс. %) и микротвердость в разных точках структурных составляющих сплава 1

Точка анализа (рис. 1)	Cu	Nb	C	HV, МПа	Место анализа (предполагаемая фаза)
1		92,5	7,5	5850	Центр белого крупного зерна (Nb ₂ C)
2		93,3	6,7	5600	Центр белого крупного зерна (Nb ₂ C)
3	6,8	83,0	10,2	10500	Кайма вокруг Nb ₂ C + захват α-Cu (NbC)
4				18600	Кайма вокруг Nb _x C _y (NbC)
5				20200	Однородное включение (NbC)
6		70,2	29,8	1340	Кайма вокруг графита (NbC)
7	100			900	Матрица (α-Cu)
8	97			1000	Матрица (α-Cu)
9	97,8			1060	Матрица (α-Cu)

Микротвердость в разных включениях NbC колеблется в пределах 17000–20300 МПа, а Nb₂C – 5400–8800 МПа. Разброс этих значений (как и для α-Cu) зависит от невидимых в поле шлифа упрочняющих фаз, находящихся несколько ниже его поверхности, от площади и толщины анализируемых структурных единиц, а также степени нестехиометрии карбидов.

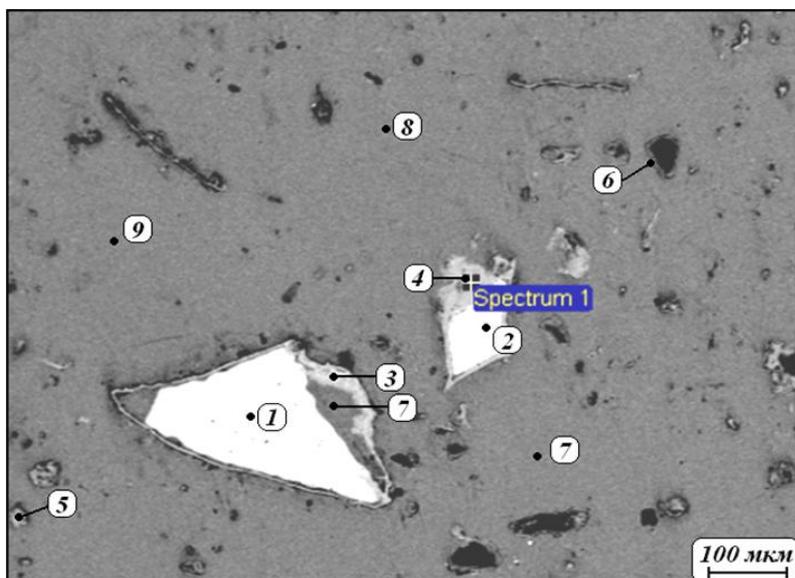


Рисунок 1 - Фрагмент микроструктуры модельного сплава Cu-10%Nb-5%C с обозначениями точек анализа химического состава и микротвердости:

1, 2 - Nb₂C; 3-6 - NbC; 7-9 – α-Cu

Анализ химического состава и микротвердости структурных составляющих показывает, что карбидообразование происходит постепенным науглероживанием частиц металлического ниобия с образованием высшего карбида NbC на

поверхности частиц и карбида Nb_xC_y в центральной их части. При этом особенностью морфологии новообразованных структур «ядро-оболочка» является наличие двух слоев вокруг карбида Nb_xC_y: периферического слоя NbC

и слоя α -меди с аномально высокой микротвердостью (1300–2500 МПа). Причинами формирования таких образований могут быть недостаток углерода в реакционной зоне, приводящий к остановке образования NbC, и существование расслоения жидкости в системе Cu-Nb (рисунок 1: фазы 1, 3, 7).

Параллельно с описанным процессом реакция карбидообразования протекает и на поверхности частиц графита. Тонкий, в основном, ровный слой карбида, хорошо видный на поверхности крупных графитовых частиц дает основание утверждать, что в этом случае мы наблюдаем реакционную активность ниобия, растворенного в расплаве меди (рисунок 1, точка № 6).

Наши эксперименты показали, что процесс образования NbC непосредственно в расплаве меди можно значительно ускорить применением кратковременной механохимической активации порошков (Nb и C) и расплава.

В 3-й серии опытов в результате размалывания порошков Nb и C в шаровой мельнице при ускорении 60 g и времени 1 мин размер частиц ниобия уменьшился от 250–500 мкм до ≤ 20 мкм. Полученную смесь Nb(2 %)+C(0,2 %) помещали на зеркало расплава меди при 1200 °C и после периодического перемешивания суспензии в течение 5 минут брали пробу. Затем обрабатывали расплав НЧК в течение 5 минут при 1200 °C и снова брали пробу. Далее после обработки при 1400 °C (5 мин) расплав разливали в изложницы. По данным РФА весь ниобий прореагировал с углеродом с образованием монокарбида NbC_{1-x}. Выдержка расплава привела к его расслоению на концентрат и дисперсно-упрочненный сплав (рисунок 2).

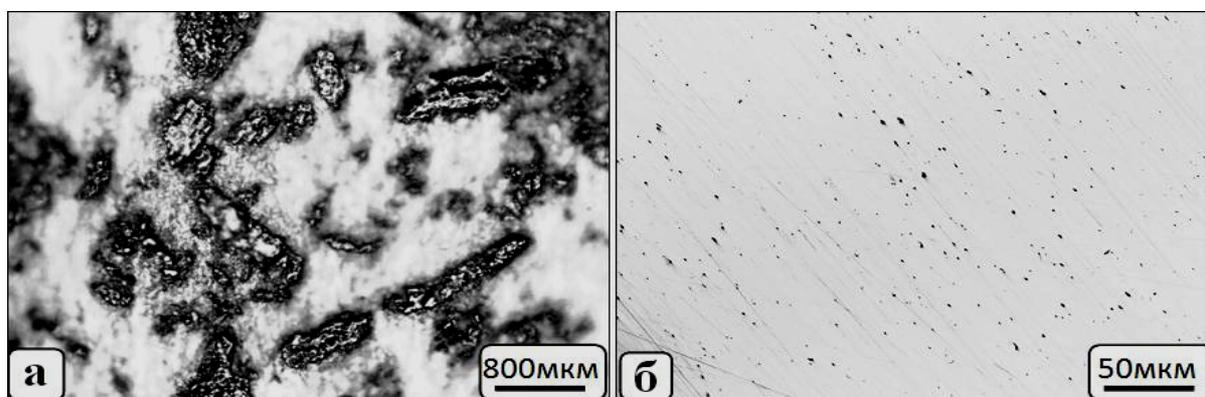


Рисунок 2 – Микроструктура композитов Cu-NbC_{1-x} (серия 3) с содержанием 2%Nb и 0,2%C: а – концентрат; б – дисперсно-упрочненный композит.

Светлая фаза – Cu, темная – NbC_{1-x}

Четвертая глава посвящается изучению синтеза, структуры и функциональных свойств систем Cu-WC и Cu-W-WC.

Перспективными материалами при работе разрывных электроконтактов могут быть композиционные материалы, содержащие в качестве упрочняющей фазы кроме вольфрама карбиды переходных металлов, в частности WC. Этот карбид хорошо смачивается расплавом меди, имеет твердость в 5-6 раз выше, чем W. Таким образом, сочетание двух упрочняющих фаз (W и WC) в электроконтактном материале должно существенно улучшить его функциональные свойства.

Композиционные материалы Cu-WC используются в электротехнике для

изготовления разрывных электроконтактов. Карбид вольфрама, как упрочняющая фаза, имеет высокие значения твердости (микротвердость до 22000 МПа) и температуры плавления (2776 °С), и хорошо смачивается расплавом меди. Кроме того, плавление сопровождается разложением его на жидкость и свободный углерод, который повышает дугостойкость материала.

Замешиванием WC в расплав меди получены литые композиционные сплавы Cu-WC(до 1%) с различным типом упрочнения и их лигатуры (WC до 50 %) при различных способах воздействия на расплав меди НЧК. В таблице 3 приведены изменения свойств сплава Cu-WC в результате термообработки (450 °С, 2 ч) одного из композитов в сравнении с медью, на основе которой он был приготовлен.

Таблица 3 – Физико-химические и механические свойства полученных композиционных сплавов до и после отжига

Сплав	Удельное электросопротивление, мкОм·см		Твердость по Бринеллю НВ, МПа		Мас.% карбида
	до отжига	после отжига	до отжига	после отжига	
Cu	1,9	1,8	350	320	0
Cu-WC	2,2	2,0	470	440	0,2
Cu-W-WC-C*	2,2	2,2	415	400	0,2

*- сплав получен под слоем графита на зеркале металла

Экспериментально были получены модельные сплавы состава Cu-10%W-30%WC при низкочастотных колебаниях тигля с расплавом меди и порошками W и WC. Вибрация тигля осуществлялась в течение 10 минут при 1300°С.

Наиболее характерные участки структуры сплавов Cu-W-WC при различных увеличениях представлены на рисунке 3.

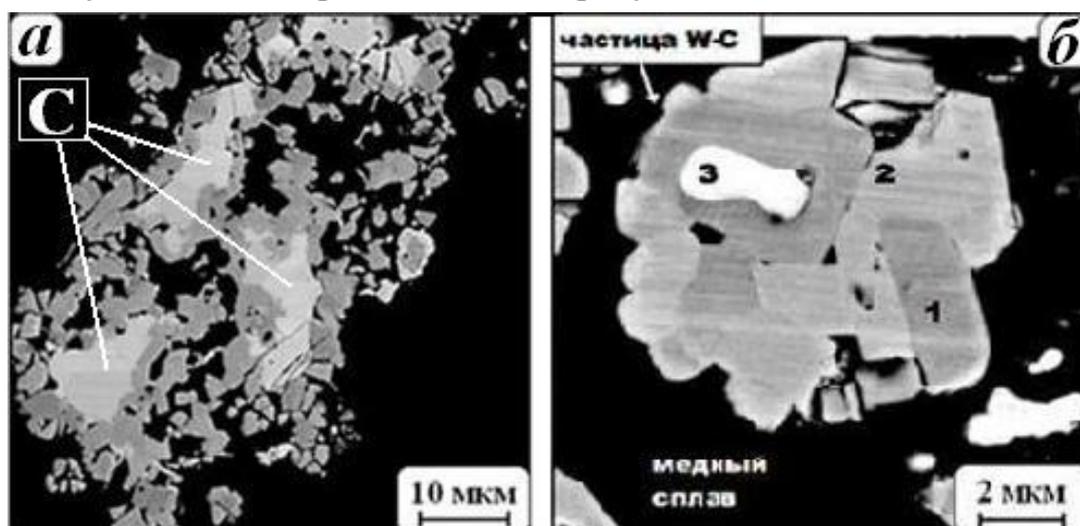


Рисунок 3 – Фрагменты микроструктуры сплава Cu-10%W-30%WC: структурные комплексы (С) «ядро(W₂C)-оболочка(WC)» (а); блочная структура отдельной частицы (б). Отраженные электроны (BSE). 1 - WC_{0,96}, 2 - WC_{0,91}, 3 - W_{1,8}C

На рисунке 3 представлены распределенные в медной матрице (темное поле) W-содержащие структурные составляющие: структурные комплексы «ядро-оболочка» (С).

Видно, что структурные комплексы (С) «ядро(W_2C)-оболочка(WC)» (core-shell-структура) состоят из полиэдрических блоков, различающихся по тону, а соответственно и по составу (рисунок 3б). О близости химического состава отдельных блоков можно судить по их незначительному фазовому контрасту.

Данные микрорентгеноспектрального анализа частицы сложного фазового состава W-C (рисунок 3 б), состоящей из полиэдрических блоков трех оттенков серого цвета, два из которых почти совпадают по тону, а третий – значительно светлее (номера фаз обозначены на рисунке 3 б), показывают, что содержание углерода в трех фазах W-C соответствует составу нестехиометрических карбидов вольфрама WC_{1-x} и $W_{2-x}C$: фазы 1, 2 и 3 на рисунке 3 б – $WC_{0.96}$, $WC_{0.91}$ и $W_{1,8}C$ соответственно. В соответствии с диаграммой состояния системы W-C указанные карбиды $WC_{0.96}$, $WC_{0.91}$ и $W_{1,8}C$ попадают в области их гомогенности.

Для подтверждения идентификации фазовых составляющих и обнаружения особенностей их структуры дополнительно проводили измерения микротвердости.

Значения микротвердости частиц монокарбида вольфрама WC варьируются в пределах от 14000 до 22800 МПа. Такой разброс значений можно объяснить как различием толщины исследуемых частиц (высотой их среза в шлифе), так и их микро- и макродефектностью.

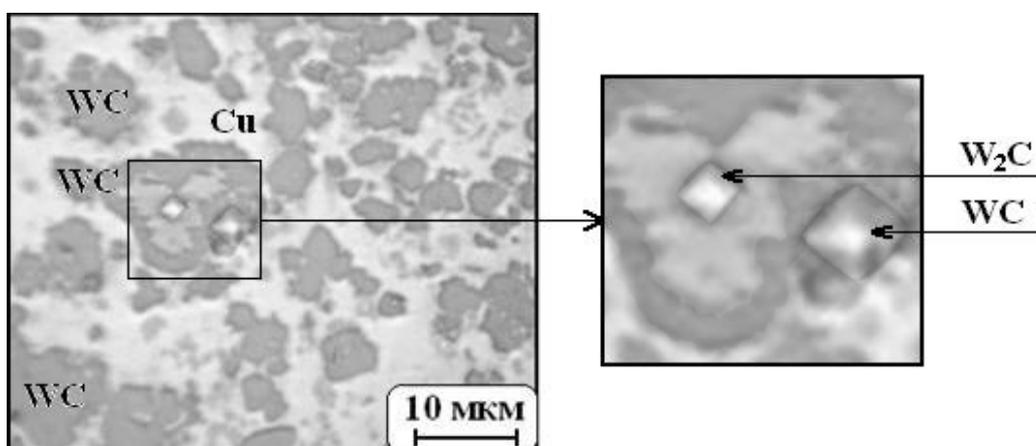


Рисунок 4 – Отпечатки индентора на ядре и оболочке core-shell-структуры сплава Cu-10%W-30%WC

Проведенные измерения выявляют в составе сплавов фазу со значениями твердости до 31200 МПа, что сравнимо с твердостью алмаза, которая располагается, в основном, в центре крупных включений монокарбида вольфрама (рисунок 4). Такому значению твердости соответствует семикарбид вольфрама W_2C .

Значения микротвердости медной матрицы варьируются в диапазоне от 900 до 1300 МПа и зависят от количества дисперсных W-содержащих включений на площади отпечатка призмы.

Механизм науглероживания вольфрама указывает на образование W_2C путем передаточной диффузии углерода из частиц WC внутрь включений W . В наших экспериментах большинство зерен W_2C окружены слоем монокарбида (структура «ядро-оболочка»). Ниже представлена схема образования новых фаз благодаря диффузионному потоку углерода, возникающему в месте контакта частиц W и WC :



Таким образом, монокарбид оболочки WC^{II} не является исходным карбидом WC^I , а образуется в результате реакции (1). Металлический вольфрам в виде скоплений из дисперсных частиц в данной структуре явно изолирован от карбидов медной матрицы. Вероятно, взаимодействие W и WC происходило лишь при случайных контактах этих частиц. Применяв механическую активацию расплава меди низкочастотными колебаниями мы обеспечили более активное контактное взаимодействие частиц W и WC , ускорение диффузии углерода от WC к W и образование большего количества частиц W_2C . Это подтверждается увеличением числа зерен со структурой «ядро-оболочка» $WC/W_2C/WC$ при обработке НЧК (рисунок 3 а). Данный механизм образования W_2C согласуется с описанным в литературе.

Функциональный литой композит $Cu-1\%W-1\%WC$ получен нами с применением кратковременного (5 мин) воздействия на расплав меди продольными НЧК поршнем-излучателем, погруженным в расплав. Общая твердость литого сплава стала выше твердости меди на 20 %, а после отжига на дисперсионное твердение в течение 2 часов при температуре 450 °С – на 35 %. Величины удельного электросопротивления литого сплава изменились соответственно от 2,2 до 2,02 мкОм·см. Именно незначительное растворение W в Cu вызывает столь малое изменение структурно-чувствительных свойств после дисперсионного твердения.

Воздействие НЧК инициирует не только химическое взаимодействие между твердыми компонентами, но и их измельчение, которое связано с фрагментированностью структуры фаз WC и W_2C .

В пятой главе рассмотрены синтез, структура, физико-химические и прочностные свойства литых композиционных сплавов $Cu-Cr$, $Cu-Cr_3C_2$, $Cu-Cr-Cr_xC_y$ и $Cu-Cr-Cr_xC_y-C$.

Изучено химическое взаимодействие элементов в системе «расплав Cu -порошки Cr и C » с целью получения объемно-упрочненных композитов «медь-карбида хрома» синтезом карбидов непосредственно в расплаве меди (метод *in situ*) при воздействии НЧК. Показано, что применение механоактивации расплавов НЧК создает возможность совмещения трех стадий при получении композитов - синтез карбидов в жидкой меди, растворение части хрома из карбида в меди и равномерное распределение частиц карбидов по объему.

Установлено, что интенсификация процесса карбидообразования с получением более мелких включений достигается повышением дисперсности исходных компонентов Cr и C , повышением температуры расплава Cu и длительностью обработки НЧК.

Показано, что медную матрицу упрочняют 4 фазы: Cr^{I} первичный; Cr , растворенный в меди; Cr^{II} , выделившийся при распаде твердого раствора $\text{Cu}(\text{Cr})$; а также частицы замешанного в расплав карбида хрома.

Сплавы Cu-Cr. Среди жаропрочных медных сплавов высокой электро- и теплопроводности наиболее широкое применение находят сплавы Cu-Cr (хромовые бронзы), в которых на стадиях дисперсионного твердения происходит выделение из пересыщенного твердого раствора дисперсных частиц хрома или хромсодержащих соединений. При этом формируется структура естественного композита, обеспечивающая сплавам резкое возрастание как прочности, так и электропроводности.

Максимальная степень пересыщенности твердого раствора $\text{Cu}(\text{Cr})$ перед старением достигается на стадии отжига под закалку при $\sim 1000^\circ\text{C}$ в нейтральной или восстановительной атмосфере. Эксперименты по замене отжига под закалку кратковременной (5–15 мин) механоактивацией расплава Cu-1\%Cr низкочастотными колебаниями проводили при 1150 и 1300°C . Остальные параметры экспериментов (объем расплава, частота продольных колебаний поршня-вибратора, скорость нагрева и охлаждения расплава и др.) совпадали. Литые сплавы старили при 450°C 2 часа.

Известно, что к содержанию примесей в твердом растворе матрицы наиболее чувствительна электропроводность. В наших сплавах обнаружено, что повышение температуры и времени обработки расплава НЧК приводит к росту электросопротивления закаленных сплавов. Значения твердости полученных сплавов (550, 600 и 610 МПа) коррелируют с величиной их удельного электросопротивления (3,4, 4,4 и 4,6 мкОм·см соответственно), что указывает на увеличение степени пересыщенности твердых растворов $\text{Cu}(\text{Cr})$ при повышении интенсивности воздействия НЧК.

После проведения отжига на дисперсионное твердение удельное электросопротивление всех сплавов упало до 2,2 мкОм·см, а твердость возросла до значений 900, 1220 и 1350 МПа (соответственно энергии механоактивации). Для сравнения были измерены свойства заводской бронзы – 1240 МПа, 2,1 мкОм·см, значения которых были достигнуты и даже превышены в наших экспериментах.

Таким образом, эксперименты показали возможность одностадийного получения базового сплава для хромовых бронз Cu-Cr без проведения стандартной стадии отжига под закалку или повышение прочностных характеристик хромовых бронз обработкой ее расплава НЧК в стандартной технологической цепочке.

Сплавы Cu-Cr₃C₂. Карбид хрома вводили в расплав меди как в виде порошка после его предподготовки, так и в виде различных типов прекурсоров (лигатур) при воздействии на расплав НЧК. Результаты измерения твердости и удельного электросопротивления некоторых из полученных объемно-упрочненных композитов в зависимости от условий их получения и термообработки приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Условия получения и физико-механические свойства объемно-упрочненных композитов Cu-Cr₃C₂

№ обр.	Масс .%Cr	Уд. электросопр, мкОм·см		Твердость по Бринеллю, МПа		Условия обработки расплава НЧК	Условия подготовки карбида
		до отжига	после отжига	до отжига	после отжига		
1	0,5	3,7	2,0	545	1120	1320 °С 6 мин	Растворение в расплаве меди прекурсора состава Cu-30%Cr ₃ C ₂
2	0,8	4,0	2,1	502	1010	1220 °С 6 мин	Cr ₃ C ₂ предварительно прокален
3	0,8	4,0	2,0	568	1140	1250 °С 6 мин	Плакирование Cr ₃ C ₂ медью 4:1 в шаровой мельнице
4	0,9	5,0	2,2	668	1420	1300 °С 10 мин	Плакирование Cr ₃ C ₂ медью 1:4 в шаровой мельнице
5	0,7	4,9	2,3	535	1290	1300 °С 5 мин	Cu+[Cr ₃ C ₂ +Cr +C] _{мех.смеш.пор.}

Анализ изменения свойств в результате отжига на старение при условиях, оптимальных для хромовых бронз, показывает, что отжиг сплавов приводит к существенному повышению твердости и электропроводности во всех композитах. Этот факт говорит о протекании в расплаве во время обработки НЧК химического взаимодействия меди и карбида хрома с образованием двухкомпонентной жидкой фазы Cu(Cr) и последующего распада пересыщенного твердого раствора α-Cu при отжиге на дисперсионное твердение.

Химическое взаимодействие в системе Cu-Cr₃C₂ с образованием твердого раствора хрома в меди Cu(Cr) при воздействии на матричный расплав НЧК можно описать реакцией (2), а последующий распад твердого раствора в процессе старения с выделением вторичного хрома реакцией (3):



Взаимодействие (2) подтверждается калориметрическими исследованиями сплава Cu-Cr₃C₂ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Результаты ДСК процессов плавления композиционного сплава Cu-0,5% Cr₃C₂ в закаленном и отожженном состоянии представлены в таблице 5.

Таблица 5 - Термодинамические характеристики плавления композита Cu-0,5%Cr₃C₂

Исходное состояние сплава	№ цикла	T _{солидус} , °С	T _{ликвидус} , °С	Интервал плавления, °С	Тепловой эффект плавления, Дж/г
После закалки	1	1079	1099	20	195
	2	1080	1096	16	195
	3	1082	1098	16	172
После дисперсионного твердения	1	1082	1098	16	193
	2	1079	1096	17	186

По данным ДСК имеется достаточно большой интервал плавления матрицы композита (16-20°С), устойчиво сохраняющийся при повторных переплавах сплава, что является подтверждением существования твердого раствора α-меди.

Основным доказательством протекания реакции (2) и (3) является характер изменения структурно-чувствительных свойств сплавов (твердость и удельная электропроводность) до и после отжига на дисперсионное твердение. Хорошо известно, что выделение вторичного хрома Cr^{II} при старении любых закаленных сплавов Cu-Cr в виде тонкодисперсных равномерно расположенных включений приводит к повышению твердости сплава, а прошедшее при этом снятие искажений кристаллической решетки меди повышает ее электропроводность. Аналогичные изменения свойств мы наблюдаем в наших сплавах (таблица 4).

Влияние времени обработки расплавов низкочастотными колебаниями на размер конгломератов Cr₃C₂ в Cu-матрице.

Одной из проблем получения литых композитов с равномерным распределением упрочняющей фазы является склонность замешиваемых частиц к конгломерации, связанная, в частности, с особенностями движения жидкости во время обработки НЧК.

Зависимость максимального и минимального размера конгломератов от времени обработки показана на рисунке 5.

Размеры скоплений карбидных частиц находятся в определенном интервале, ширина которого минимальна при эффективном времени (в данном сплаве 5 минут) воздействия низкочастотными колебаниями (рисунок 5 а и б).

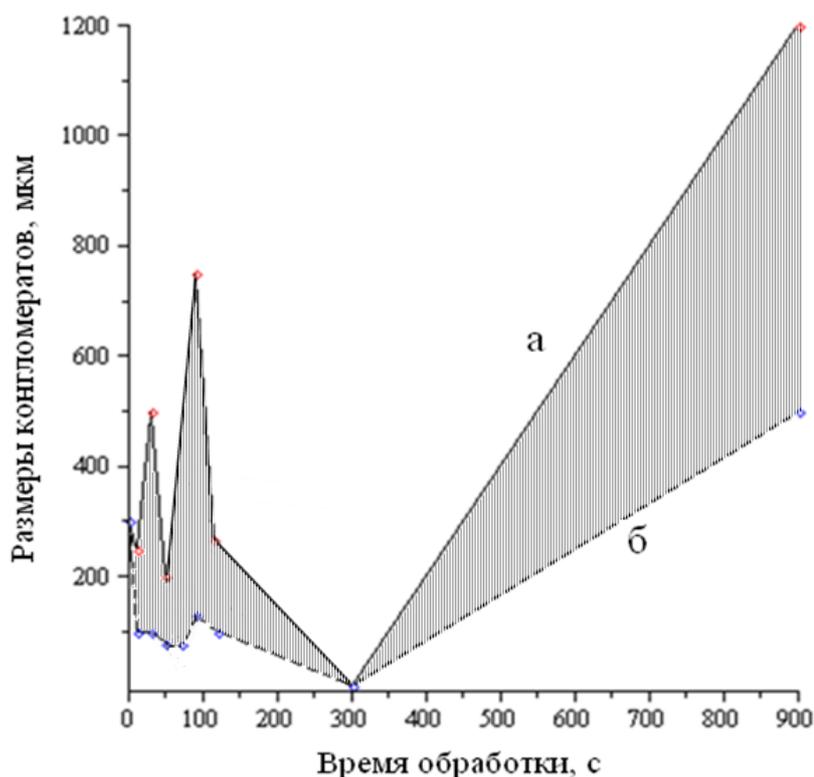


Рисунок 5 - Размеры конгломератов в сплаве $\text{Cu-4\%Cr}_3\text{C}_2$ в зависимости от времени низкочастотной обработки расплава: а – максимальный размер, б – минимальный размер

Установлено, в частности, что для получения качественного композиционного сплава $\text{Cu-Cr}_3\text{C}_2$ виброобработку расплава при 1200°C и частоте 55 Гц следует проводить в течение 5 минут, когда достигается минимальный размер скоплений упрочняющей карбидной фазы, и избегать при этом режима биений, т.е. увеличить интервал между задаваемой и резонансной частотами.

Сплавы $\text{Cu-Cr-Cr}_3\text{C}_2$. В следующих экспериментах получали композиционные сплавы $\text{Cu-Cr(1\%)-Cr}_3\text{C}_2(1\%)$ одновременным замешиванием порошков упрочняющих фаз Cr и Cr_3C_2 в расплав меди, а также замешиванием порошков карбида (1%) в хромовую бронзу БрХ-1, содержащую 0,46%Cr, при воздействии на их суспензии НЧК. После старения литых сплавов значения твердости возрастают от 500–530 МПа в литых до 900–1250 МПа в состаренных сплавах, а удельное электросопротивление соответственно падает от 3,5–4,7 до 2,1–2,2 мкОм·см. Такое изменение свойств в состаренных сплавах, как и в предыдущих случаях, характеризует дисперсионное упрочнение матрицы, обусловленное распадом твердого раствора Cu(Cr) , образованного как растворением в меди первичного хрома, так и взаимодействием карбида хрома с медью.

При работе таких материалов в условиях высоких температур (выше 600°C для меди), когда упрочнение, вызванное старением, снимается

коагуляцией частиц хрома, твердость сплава будут поддерживать упрочняющие частицы карбида хрома, стабильные до 1829 °С.

Синтез карбидов хрома в расплаве меди. Было исследовано химическое взаимодействие в системах «расплав Cu – порошки Cr и C» и «расплав Cu(Cr) – порошок графита» с целью получения объёмно-упрочненных композитов с равномерным распределением в матрице включений хрома и карбидов хрома.

Химическое взаимодействие компонентов композита изучалось в модельных сплавах Cu-10%Cr-5%C и Cu-20%Cr-5%C (фракция хрома 100–500 мкм), полученных при 1300 °С 10 мин как с использованием НЧК тигля, так и без него. На рисунке 6 представлена дифрактограмма сплава, полученного с использованием НЧК тигля.

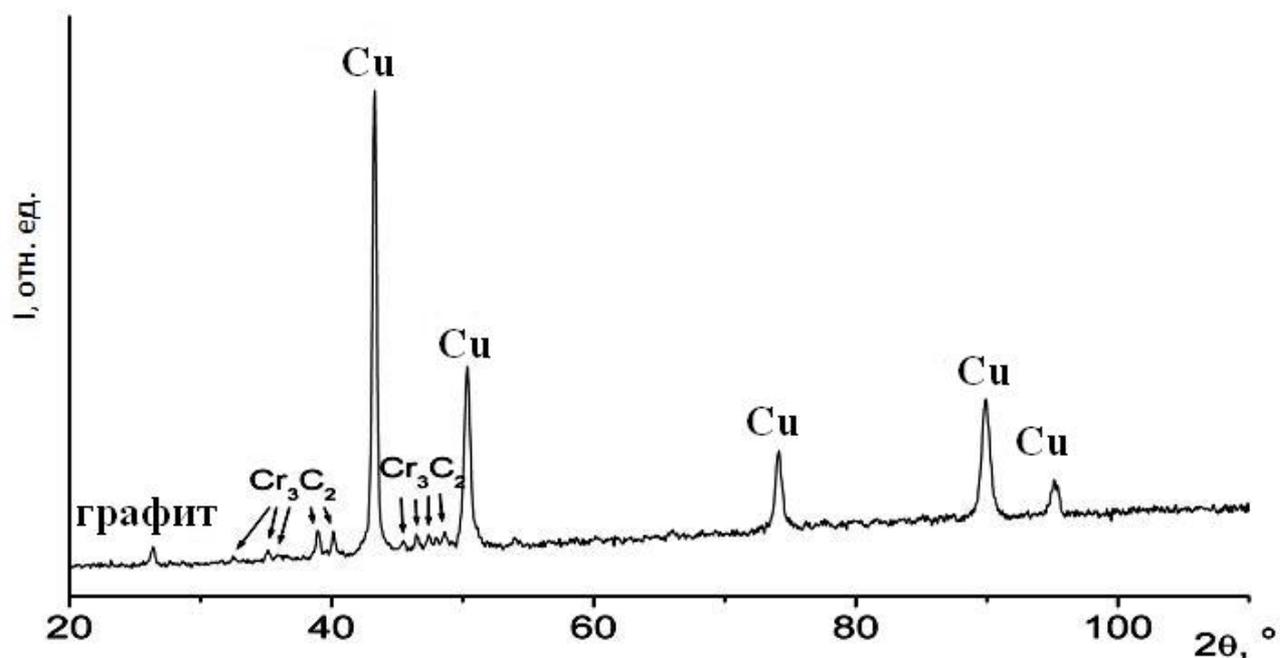


Рисунок 6 – Дифрактограмма сплава Cu-10%Cr-5%C

Фазовый анализ дифрактограммы показывает, что синтез карбида хрома состоялся, хром в основном расходуется на образование карбида Cr_3C_2 и частично растворяется в решетке меди. Параметр решётки меди равен 0,3617-0,3618 нм, что соответствует содержанию 1,0-1,5 ат.% (Cr) в α -меди. Кроме того, на дифрактограммах присутствуют линии графита. Поскольку графит был взят в избытке, часть его сохранилась в полученных слитках.

Микроструктура этого сплава представлена на рисунке 7.

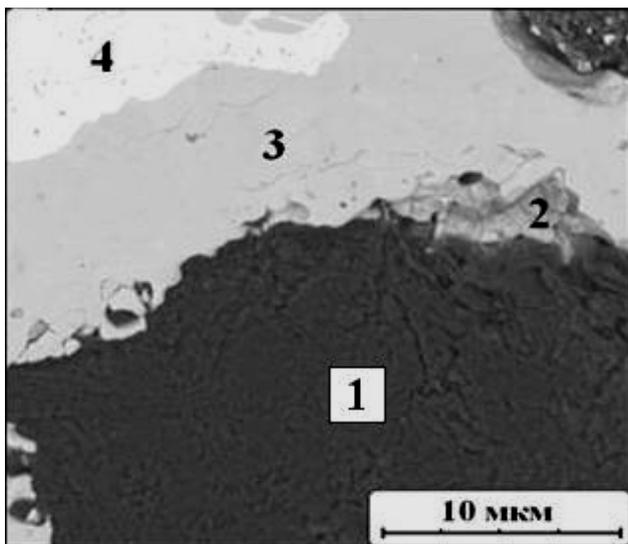


Рисунок 7 – Микроструктура сплава Cu-10%Cr-5%C (НЧК тигля 10 мин при 1300°C): 1- графит, 2 - CrC, 3 - Cr₃C₂, 4 – Cu

Видно, что первый фазовый слой у поверхности графита более темный (фаза 2), чем следующий (фаза 3). Тот факт, что отражательная способность фазы 3 выше, чем фазы 2 указывает на более высокое содержание в ней хрома. Микрорентгеноспектральный анализ подтвердил характер распределения хромсодержащих фаз: фаза 3 – соответствует карбиду Cr₃C₂ (86,7 мас.% Cr), фаза 2 - CrC (81,2 мас.% Cr). Отсутствие рефлексов фазы CrC на рентгенограмме (рисунок 6) указывает на небольшое ее содержание в сплаве. Чистый хром не обнаружен ни РФА и ни МРС анализами.

Таким образом, синтез карбидов непосредственно в расплаве меди при кратковременных и небольших его перегревах позволяет одностадийно получать композиты с включениями карбидов разного размера. Интенсифицировать процесс образования карбидов и получать мелкие включения карбидов можно уменьшением дисперсности замешиваемых в расплав твердых компонентов (Cr и C), повышением температуры расплава и механоактивацией суспензий низкочастотными колебаниями.

Основные результаты и выводы

1. Изучено химическое взаимодействие компонентов в гетерогенных системах «расплав меди - твердые частицы (карбид, металл, графит)» при перегревах выше точки плавления меди на 50-620 °C при воздействии на жидкую медную матрицу низкочастотных колебаний (НЧК).

Обнаружено, что наиболее активное химическое взаимодействие карбидов с расплавом меди, приводящее к частичному распаду карбида и образованию раствора Cu(Me), наблюдается в системе Cu-Cr₃C₂. Показано интенсифицирующее влияние на это взаимодействие НЧК.

Проанализированы механизмы карбидообразования в расплаве меди (технологии *in situ*) на композиционных сплавах Cu-Nb-C, Cu-Cr-C с содержанием Nb (10 %), Cr (10 и 20 %) и углерода (5 %) в широком размерном интервале частиц (1–700 мкм) при различных термовременных условиях воздействия НЧК (1100–1400 °C, 1–10 мин). Исследованы макро- и микроструктура сплавов, химический состав фаз и их микротвердость. Проведены калориметрические исследования взаимодействия карбида хрома с расплавом меди. Выявлено, что образование карбидов в расплаве меди происходит как твердофазным (Me+C), так и жидко-твердым (Cu(Me)+C) взаимодействием.

2. Исследовано химическое взаимодействие в системе Cu-10%W-30%WC в условиях низкочастотной вибрации тигля 10 мин при 1300 °С, приводящее к образованию структурных комплексов «ядро (W_2C) - оболочка (WC)», в результате чего медные композиты содержат три упрочняющие фазы: W, WC и сверхтвердый карбид W_2C . Получены литые функциональные композиты Cu-W-WC ($W \leq 1\%$, $WC \leq 1\%$) при обработке НЧК поршнем-вибратором суспензий «расплав Cu + порошки W и WC». Измерены физико-механические свойства объемно-упрочненных композитов Cu-WC($\leq 1\%$) и Cu-W($\leq 1\%$)-WC($\leq 1\%$). Их удельная электропроводность составляет 94–98 % от электропроводности меди, а твердость превышает таковую для чистой меди на 17–40 %.

3. Получены литые композиционные материалы электротехнического назначения с применением кратковременной механоактивации низкочастотными (55–80 Гц) колебаниями (продольная вибрация тигля с расплавом или поршня-вибратора, погруженного в расплав с неподвижным тиглем) гетерогенных систем «расплав меди - твердые частицы карбидов WC, NbC, Cr_3C_2 » и «расплав меди - карбидообразующие металлы Nb, Cr - графит».

С применением низкочастотных колебаний (НЧК) синтезированы литые композиты Cu-WC и Cu- Cr_3C_2 при прямом замешивании в расплав меди порошков карбидов WC и Cr_3C_2 , хорошо смачивающихся расплавом меди. Проведена предподготовка частиц карбида NbC плакированием медью и никелем (металлизацией) их поверхности химико-термическим способом с целью преодоления несмачиваемости карбида расплавом меди и получены сплавы Cu-NbC замешиванием NbC в расплав.

4. Показана возможность регулирования конечным фазовым составом и структурой сплавов. Регулированием температуры и времени воздействия НЧК, а также размеров замешиваемых в расплав меди частиц металла и графита и их соотношением можно получать прогнозируемые фазовые составы литых композитов Cu- Me_xC_y , Cu- $Me-Me_xC_y$, Cu- Me_xC_y-C или Cu- $Me-Me_xC_y-C$. Показано влияние на размеры конгломератов карбидных включений времени воздействия НЧК в изотермических условиях. Оптимальное время обработки расплава НЧК определено 5 мин.

5. Получены литые композиционные сплавы с дисперсным и дисперсно-дисперсионным упрочнением в системах «Cu- $Me_{пер}-C$ » и «Cu- Me_xC_y » (до 1% Me) при воздействии НЧК на расплав меди с добавками Cr, W, Nb и/или их карбидов путем замешивания или синтеза карбидной фазы в матричном расплаве и последующего отжига литых сплавов на дисперсионное твердение. По сравнению с чистой медью все сплавы как до, так и после отжига имеют повышенные значения твердости и допустимую для электроконтактов низковольтной аппаратуры электропроводность.

Наилучшее сочетание твердости и электропроводности после отжига на дисперсионное твердение имеют сплавы Cu-Cr-C (твердость повышается более чем в 3 раза при сохранении высокой электропроводности – до 95 % EACS). Свойства сплавов Cu-WC и Cu-NbC мало зависят от режима термообработки, что позволяет исключить стадию отжига из технологии получения этих

композиционных материалов. В то же время их электропроводность не превышает таковую для отожженных сплавов Cu-Cr₃C₂.

Показано, что воздействие НЧК на расплавы интенсифицирует повышение функциональных свойств сплавов в большей степени, чем перегрев их расплава.

6. С применением НЧК созданы литые композиционные сплавы на основе меди, содержащие свободный графит в составе структурных комплексов «ядро(графит)-оболочка(карбид)». Графит в электроконтактных материалах является дугогасящим компонентом, повышающим их функциональные свойства, однако несмачивание графита расплавом меди является причиной отсутствия литейных технологий получения композитов Cu-C. Подана заявка на получение патента «Способ получения композиционного материала на основе меди для электрических контактов». Получен приоритет №2014124082/02(039271) от 11.06.2014 г.

7. На примере хромовой бронзы БрХ1 показана возможность упрочнения карбидами хрома промышленных сплавов Cu-Cr при воздействии на расплавы НЧК.

8. Полученные в работе данные могут быть использованы для создания технологии получения литых электроконтактных материалов для низковольтной аппаратуры различного фазового состава, альтернативной существующим порошковым технологиям. Преимуществами литейной технологии является одностадийность и кратковременность процессов получения композитов, их беспористость.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

В научных изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Ignat'ev, I. E. Features of the lowfrequency treatment of melts [Текст] / I. E. Ignat'ev, E. A. Pastukhov, L. E. Bodrova, E. V. Ignat'eva, E. Yu. Goida // Russian Journal of NonFerrous Metals. – 2013. – V. 54. – № 3. – P. 215-219.

2. Bodrova, L. E. Interaction of Tungsten with Tungsten Carbide in a Copper Melt [Текст] / L. E. Bodrova, E. Yu. Goida, E. A. Pastukhov, L. A. Marshuk, E. A. Popova // Russian Metallurgy (Metally). – 2013. – № 7. – P. 491-496.

3. Еремина, М. А. Композиты медь-карбид хрома, полученные с использованием механоактивации исходных компонентов в твердом и жидком состоянии [Текст] / М. А. Еремина, С. Ф. Ломаева, Е. П. Елсуков, Л. Е. Бодрова, Э. Ю. Гойда, Э. А. Пастухов // Химическая физика и мезоскопия. – 2013. – Т. 15. – № 2. – С. 262-269.

4. Игнат'ев, И. Э. Анализ механизма измельчения и коагуляции твердых частиц при низкочастотной обработке металлических расплавов [Текст] / И. Э. Игнат'ев, Э. А. Пастухов, Е. В. Игнат'ева, П. В. Котенков, Э. Ю. Гойда // Расплавы. – 2012. – № 1. – С. 3-6.

5. Игнат'ев, И. Э. Количественная оценка низкочастотной обработки расплавов как фактора измельчения структурных компонентов получаемого

сплава [Текст] / И. Э. Игнатъев, Е. В. Игнатъева, Э. А. Пастухов, Э. Ю. Гойда // Расплавы. – 2012. – № 1. – С. 7-11.

6. Бодрова, Л. Е. О механизмах упрочнения меди карбидами ниобия [Текст] / Л. Е. Бодрова, Э. А. Пастухов, Э. Ю. Гойда, А. Б. Шубин, М. А. Еремина // Расплавы. – № 6. – 2013. – С. 23-28.

7. Бодрова, Л. Е. Новые способы упрочнения хромовой бронзы [Текст] / Л. Е. Бодрова, Э. Ю. Гойда, Э. А. Пастухов, Т. Ф. Григорьева, А. Б. Шубин // Перспективные материалы. – 2014. – № 9. – С. 66-71.

В других изданиях:

8. Пастухов, Э. А. Получение литых композитов медь-карбид при механической активации расплавов и порошков [Текст] / Э. А. Пастухов, Л. Е. Бодрова, Э. Ю. Гойда, П. Ю. Астахов // Труды НТК «Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». – Екатеринбург : УрО РАН, 2011. – Т. 2. – С. 379-384.

9. Pastuhov, E. A. Producing of Cu-Nb (W) carbides cast composite using mechanical activation of copper melt [Текст] / E. A. Pastuhov, L. E. Bodrova, E. Yu. Goyda, E. A. Popova, L. A. Ovchinnikova // The optimization of the composition, structure and properties of metals, oxides, composites nano and amorphous materials «Proceedings of the tenths Israeli-Russian Bi-National Workshop – 2011». - Jerusalem, Israel, 2011. – P. 248-251.

10. Игнатъев, И. Э. К вопросу о механизме влияния НЧО расплава на формирование структуры литого металла систем Al-Nb и Al-W [Текст] / И. Э. Игнатъев, Л. Е. Бодрова, Э. А. Пастухов, Т. Ф. Григорьева, Э. Ю. Гойда // Тезисы докладов : XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Волгоград : ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. – Т. 3. – С. 301.

11. Бодрова Л. Е. Синтез карбидов хрома в расплаве меди [Текст] / Л. Е. Бодрова, Э. Ю. Гойда, Э. А. Пастухов, Л. А. Овчинникова, А. Б. Шубин, Е. П. Елсуков, М. А. Еремина, С. Ф. Ломаева // Труды XI Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». – Курган, 2012. – С. 67-68.

12. Еремина, М. А. Механосинтез нанокompозитов Cu-Cr₃C₂ в инертной и органической средах [Текст] / М. А. Еремина, С. Ф. Ломаева, Е. П. Елсуков, Л. Е. Бодрова, Э. Ю. Гойда, Э. А. Пастухов // Сборник материалов : IV международная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – Суздаль, 2012. – С. 329.

13. Bodrova, L. E. Low-Frequency Oscillation Affect to Tungsten and Vanadium Carbides Interaction with Aluminum and Copper Melts [Текст] / L. E. Bodrova, E. A. Pastukhov, L. I. Leontiev, M. I. Zinigrad, A. J. Fishman, E. Yu. Goyda, R. G. Zaharov, S. A. Petrova, O. M. Fedorova, V. P. Chentsov // The optimization of composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano- and amorphous materials «Proceedings of the Eleventh Israeli-Russian Bi-National Workshop 2012». – Chernogolovka, Russia, 2012. – P. 15-20.

14. Гойда, Э. Ю. Влияние механоактивации суспензий «расплав меди-металлизированные порошки карбидов» на однородность структуры литых сплавов медь-карбиды» [Текст] / Э. Ю. Гойда, Л. Е. Бодрова, А. Г. Мейлах, Э. А. Пастухов, М. А. Еремина // Тезисы докладов на 4-й международной конференции «Фундаментальные основы механохимических технологий». – Новосибирск, 2013. – С. 132.

15. Бодрова, Л. Е. Влияние механоактивации расплава бронзы БрХ низкочастотными колебаниями на ее дисперсионное твердение [Текст] / Л. Е. Бодрова, Э. Ю. Гойда, Э. А. Пастухов, Т. Ф. Григорьева // Тезисы докладов на 4-й международной конференции «Фундаментальные основы механохимических технологий». – Новосибирск, 2013. – С. 32.

16. Гойда, Э. Ю. О формировании core-shell-структур в расплаве меди с участием графита [Текст] / Э. Ю. Гойда, Л. Е. Бодрова, Э. А. Пастухов // Труды XII-го Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». – Курган, 2014. – С. 25-26.

Автор выражает глубокую благодарность кандидату химических наук, старшему научному сотруднику лаборатории физической химии металлургических расплавов ИМЕТ УрО РАН Л.Е. Бодровой за помощь в работе над диссертацией: постановке экспериментов, их анализе и обсуждении результатов.