

УДК 621.762.01

В.И. Змий, С.Г. Руденький, Н.Ф. Карцев, М.Ю. Бредихин

ВЛИЯНИЕ АКТИВАТОРА, ЖИДКИХ СРЕД И СВС ПРОЦЕССА НА ПОЛУЧЕНИЕ В ВАКУУМЕ КОМПЛЕКСНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Наведено результати дослідження процесу формування захисних покриттів на сталі 45 і вуглець-вуглецевих матеріалах методом вакуумного активованого дифузійного насичення в умовах впливу рідкого середовища й високотемпературного синтезу, що самопоширюється (СВС). Як рідке середовище використовувалися евтектичні суміші нікелю із кремнієм і бором, а СВС супроводжувався взаємодією компонентів систем (Hf, Ti, W) — (B, Si, C). Проведено термодинамічний розрахунок хімічних реакцій між компонентами зазначених систем при використанні пари хлористого натрію як активатора. Для екзотермічних реакцій проведений також розрахунок адіабатичних температур, величина яких змінювалася від 4100 до 7700 К. Фазовий склад захисних покриттів, які при цьому створюються, досліджувався рентгенографічно. Проведені також виміри мікротвердості карбоборонітридних покриттів на сталі й жаростійкості боросиліцидних покриттів на вуглець-вуглецевих матеріалах при досить високих, до 1950 °С, температурах.

Ключові слова: покриття, дифузія, термодинаміка, СВС-процес.

Прогресс в области машиностроения в ряде случаев тормозится отсутствием необходимых материалов, способных обеспечить надежность их эксплуатации в экстремальных условиях. Чтобы решить эту задачу необходимо совершенствовать существующие и создавать новые методы химико-термической обработки материалов. Известно, что физико-химические и эксплуатационные характеристики материалов с защитными покрытиями во многом определяются составом и структурой покрытий, которые существенно зависят от технологических приемов и режимов их формирования. В этой связи в работах [1 — 2] рассмотрены особенности разработанного в институте метода вакуумного активированного диффузионного насыщения металлов: термодинамика, механизм и кинетика, а также использования его на практике с целью получения многоцелевых покрытий. Указанный метод объединяет в одно целое газофазное осаждение и диффузионное насыщение, т. к. образование галогенидов насыщающего элемента и их разложение происходит последовательно в реакционной зоне. При этом механизм образования галогенидов насыщающего элемента обусловлен поверхностной ионизацией паров активатора, в качестве которого был выбран высокоэнтальпийный хлористый натрий.

Преимущество метода заключается в том, что процесс нанесения покрытия в целом в отличие от газофазного происходит в условиях изотермичности, что существенно повышает производительность технологического процесса как с точки зрения экономии материала покрытия (галогенидов), так и увеличения количества обрабатываемых изделий в определенном объеме.

© Змій Віктор Іванович, начальник лабораторії Національного наукового центру "Харківський фізико-технічний інститут" (ННЦ ХФТІ), доктор техн. наук, професор; Руденький Сергій Георгійович, старший науковий співробітник, кандидат техн. наук; Карцев Микола Федорович, начальник групи; Бредихін Михайло Юрійович, провідний інженер-дослідник, співробітники цього ж закладу.

К преимуществу метода следует также отнести тот факт, что процесс диффузионного насыщения осуществляется в вакууме и тем самым существенно снижается вероятность легирования подложки и покрытия охрупчивающими элементами внедрения. При этом в соответствии с принципом Ле-Шателье появляется возможность оказывать влияние на смещение равновесия в рассматриваемых системах и, соответственно, на изменение структуры и состава формируемых покрытий, от которых зависят их свойства.

В настоящей работе предпринята попытка расширить возможности разработанного ранее метода вакуумного активированного насыщения конструкционных материалов путем проведения процесса в условиях дополнительного воздействия на него жидкой среды и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). При этом предполагается получить на конструкционных материалах защитные покрытия, которые обладали бы новыми более высокими защитными свойствами.

В качестве модельных подложек были выбраны углерод-углеродный композиционный материал (УУКМ) и сталь 45, которые в ряде случаев их использования как конструкционных материалов требуют соответствующей защиты. В качестве жидкой среды использовались эвтектические составы на основе систем Ni — Si, В, а термитные смеси представляли собой бинарные композиции из элементов систем W, Hf, Ti — Si, В, С.

СВС-процесс как метод получения новых материалов в виде химических соединений и покрытий достаточно хорошо описан в литературе, в частности, [3 — 5]. Однако гетерогенные особенности СВС-процесса, когда реагирующие компоненты находятся в различных агрегатных состояниях и экзотермические реакции протекают в приповерхностном слое, практически не изучены. В данном случае предполагается, что отдельные компоненты, участвующие в химических реакциях в процессе формирования защитного покрытия, находятся в твердом состоянии, в частности, углерод и вольфрам, а остальные в жидком или парообразном. В этой связи настоящая работа представляет как научный, так и практический интерес.

Исследование механизма формирования защитного слоя на УУКМ осуществляли, используя метод термодинамического анализа возможных химических реакций между компонентами системы. Для этого был выполнен расчет взаимодействия газовой насыщающей среды, образующейся в процессе вакуумного диффузионного активированного боросилицирования при участии хлористого натрия, с компонентами шликерного слоя (W, Hf, Ni) и материалом подложки. Определение возможности протекания химической реакции проводили в интервале температур $T = 1500 \dots 1650$ К и диапазоне давлений $P = 1,33 \cdot 10^3 \dots 1,33$ Па. При взаимодействии паров хлористого натрия с кремнием и бором образуются хлориды этих элементов. Процесс насыщения подложки кремнием и бором происходит вследствие реакций диспропорционирования их низших хлоридов [1, 2]. Повышение температуры и понижение давления в реакционной зоне приводит к увеличению доли низших хлоридов и степени использования активатора. Химические реакции, описывающие взаимодействие монохлоридов кремния и бора с гафнием, вольфрамом, никелем и углеродом, представлены в табл. 1. Расчетные значения адиабатической температуры горения наиболее вероятных химических реакций представлены в табл. 2.

В табл. 1 ΔG_T — температурная зависимость свободной энергии Гиббса, α — равновесная степень превращения реакции, значения которой приведены для границ интервалов расчета.

Таблица 1

Свободная энергия Гиббса и степень превращения α возможных химических реакций в системе (NaCl, SiCl, BCl, HfCl) — (W, Ni, C)

№ п/п	Уравнение химической реакции Свободная энергия Гиббса ΔG_{T} , дж/моль	Степень превращения α			
		T=1500 К		T=1650 К	
		P=10 мм рт.ст	P=10 ⁻² мм рт.ст	P=10 мм рт.ст	P=10 ⁻² мм рт.ст
1	$\text{SiCl}(\text{r})+3/4\text{C}(\text{r}) \rightleftharpoons 3/4\text{SiC}(\text{r})+\text{SiCl}_4(\text{r})$ $\Delta G_T = -3,618 \cdot 10^5 + 146,834 \cdot T$	0,999	0,986	0,999	0,724
2	$\text{SiCl}(\text{r})+1/2\text{Ni}(\text{r}) \rightleftharpoons 1/2\text{NiCl}_2(\text{r})+\text{Si}(\text{r})$ $\Delta G_T = -1,753 \cdot 10^5 + 86,598 \cdot T$	0,887	0,36	0,621	3 · 10 ⁻³
3	$\text{SiCl}(\text{r})+1/2\text{Ni}(\text{r}) \rightleftharpoons 1/2\text{NiSi}(\text{ж})+1/2\text{SiCl}_2(\text{r})$ $\Delta G_T = -2,687 \cdot 10^5 + 76,232 \cdot T$	0,999	0,99	0,999	0,996
4	$\text{SiCl}(\text{r})+2\text{Ni}(\text{r}) \rightleftharpoons \text{NiSi}(\text{ж})+\text{NiCl}(\text{r})$ $\Delta G_T = -5,371 \cdot 10^4 + 26,148 \cdot T$	0,762	0,762	0,684	0,684
5	$\text{SiCl}(\text{r})+3/4\text{Ni}(\text{r}) \rightleftharpoons 1/2\text{NiSi}_2(\text{ж})+\text{NiCl}(\text{r})$ $\Delta G_T = -1,118 \cdot 10^4 + 17,579 \cdot T$	0,953	0,953	0,949	0,949
6	$\text{SiCl}(\text{r})+7/10\text{W}(\text{r}) \rightleftharpoons 1/2\text{WSi}_2(\text{r})+1/5\text{WCl}(\text{r})$ $\Delta G_T = -2,724 \cdot 10^5 + 138,144 \cdot T$	0,962	3 · 10 ⁻⁸	0,465	1,6 · 10 ⁻¹²
7	$\text{SiCl}(\text{r})+3/8\text{Hf}(\text{r}) \rightleftharpoons 3/8\text{HfSi}_2(\text{r})+1/4\text{SiCl}_4(\text{r})$ $\Delta G_T = -3,928 \cdot 10^5 + 135,582 \cdot T$	1	1	1	0,995
8	$\text{BCl}(\text{r})+4/3\text{W}(\text{r}) \rightleftharpoons 2/3\text{W}_2\text{B}(\text{r})+1/3\text{BCl}_3(\text{r})$ $\Delta G_T = -3,06 \cdot 10^5 + 168,428 \cdot T$	0,959	1,8 · 10 ⁻³	0,534	2 · 10 ⁻⁶
9	$\text{BCl}(\text{r})+1/3\text{Hf}(\text{r}) \rightleftharpoons 1/3\text{HfB}_2(\text{r})+1/3\text{BCl}_3(\text{r})$ $\Delta G_T = -3,596 \cdot 10^5 + 112,102 \cdot T$	1	1	1	0,999
10	$\text{BCl}(\text{r})+1/6\text{C}(\text{r}) \rightleftharpoons 1/6\text{B}_4\text{C}(\text{r})+1/3\text{BCl}_3(\text{r})$ $\Delta G_T = -2,574 \cdot 10^5 + 113,112 \cdot T$	0,995	0,354	0,965	2,7 · 10 ⁻³
11	$\text{BCl}(\text{r})+8/9\text{Ni}(\text{r}) \rightleftharpoons 2/9\text{Ni}_4\text{B}_3(\text{r})+1/3\text{BCl}_3(\text{r})$ $\Delta G_T = -3,173 \cdot 10^5 + 117,761 \cdot T$	1	0,989	0,999	0,887
12	$\text{BCl}(\text{r})+2/3\text{Ni}(\text{r}) \rightleftharpoons 2/3\text{NiB}(\text{r})+1/3\text{BCl}_3(\text{r})$ $\Delta G_T = -3,149 \cdot 10^5 + 116,513 \cdot T$	1	0,992	0,999	0,916
13	$\text{BCl}(\text{r})+2/3\text{W}(\text{r}) \rightleftharpoons 2/3\text{WB}(\text{r})+1/3\text{BCl}_3(\text{r})$ $\Delta G_T = -2,954 \cdot 10^5 + 101,568 \cdot T$	1	0,994	0,995	0,944
14	$\text{HfCl}(\text{r})+3/4\text{C}(\text{r}) \rightleftharpoons 3/4\text{HfC}(\text{r})+1/4\text{HfCl}_4(\text{r})$ $\Delta G_T = -4,201 \cdot 10^5 + 143,046 \cdot T$	1	1	1	0,998
15	$\text{BCl}(\text{r})+5/4\text{W}(\text{r}) \rightleftharpoons \text{WB}(\text{r})+1/4\text{WCl}_4(\text{r})$ $\Delta G_T = -2,695 \cdot 10^5 + 103,647 \cdot T$	0,999	0,844	0,995	0,026
16	$\text{SiCl}(\text{r})+3/8\text{W}(\text{r}) \rightleftharpoons 3/8\text{WSi}_2(\text{r})+1/4\text{SiCl}_4(\text{r})$ $\Delta G_T = -3,428 \cdot 10^5 + 136,022 \cdot T$	1	0,983	0,999	0,699

Таблиця 2

Адиабатическая температура T_a химических реакций

№ реакции	Уравнение химической реакции	Расчетная адиабатическая температура горения T_a , К
1	$\text{SiCl}(\text{r})+3/4\text{C}(\text{r}) \rightleftharpoons 3/4\text{SiC}(\text{r})+1/4\text{SiCl}_4(\text{r})$	6500
7	$\text{SiCl}(\text{r})+3/8\text{Hf}(\text{r}) \rightleftharpoons 3/8\text{HfSi}_2(\text{r})+1/4\text{SiCl}_4(\text{r})$	5100
9	$\text{BCl}(\text{r})+1/3\text{Hf}(\text{r}) \rightleftharpoons 1/3\text{HfB}_2(\text{r})+1/3\text{BCl}_3(\text{r})$	7700
10	$\text{BCl}(\text{r})+1/6\text{C}(\text{r}) \rightleftharpoons 1/6\text{D}_4\text{C}(\text{r})+1/3\text{BCl}_3(\text{r})$	5700
13	$\text{BCl}(\text{r})+2/3\text{W}(\text{r}) \rightleftharpoons 2/3\text{WB}(\text{r})+1/3\text{BCl}_3(\text{r})$	7400
16	$\text{SiCl}(\text{r})+3/8\text{W}(\text{r}) \rightleftharpoons 3/8\text{WSi}_2(\text{r})+1/4\text{SiCl}_4(\text{r})$	4100

Полученные в табл. 2 расчетные значения адиабатической температуры горения являются округленными и несколько завышенными, т.к. в справочниках отсутствуют более точные табличные значения соответствующих зависимостей теплоемкостей от температуры $C_p = f(T)$ в столь широком температурном интервале. Практически можно полагать, что большинство рассмотренных реакций протекает в условиях близких к адиабатическим, т.к. реакционная зона, с одной стороны, находится на поверхности углеродного материала, обладающего сравнительно невысокой теплопроводностью, а, с другой стороны, теплопередача газовой среды с пониженным давлением сравнительно невелика. В этом случае может иметь место локальный разогрев, стимулирующий процесс формирования защитного покрытия за счет ускоренной диффузии элементов, которые составляют основу диффузионного покрытия.

В работе были проведены эксперименты по нанесению на УУКМ указанных выше защитных покрытий, содержащих элементы: вольфрам, гафний, никель, кремний и бор. В качестве исходных использовались образцы УУКМ диаметром 8 мм и длиной 100 мм. Покрытия толщиной около 150 мкм наносились при температуре $\sim 1300^\circ\text{C}$ в течение около 15 часов. На рис.1 представлены микрофотографии исходного и с комплексным покрытием образцов УУКМ. Комплексное покрытие в основном состоит из SiC, $(\text{W}_x\text{Ni}_y)\text{Si}_2$ и HfB₂.

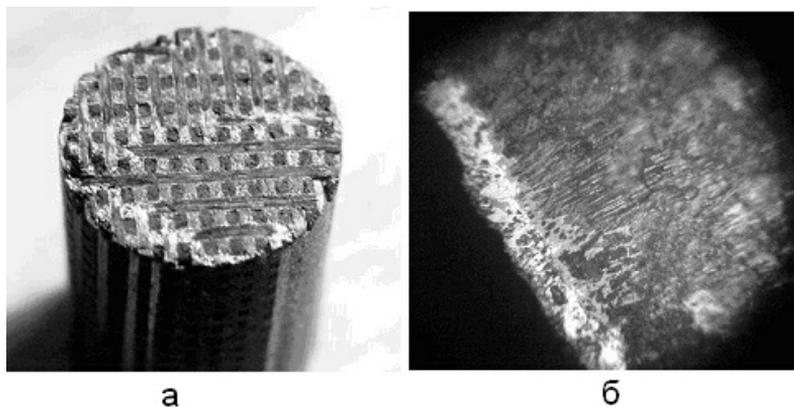


Рис.1. Микрофотография образца УУКМ: а — исходный, б — с покрытием.

Указанные образцы резистивным нагревом на воздухе испытывались на жаростойкость при температурах 2100 К и 2250 К, а также на термостойкость в

режиме: нагрів і утримання при температурі 1900 К в течение 3-х минут с последующим выключением и остыванием также в течение 3-х минут. Образцы в среднем на воздухе стояли 7 часов при 2100 К и около 1 часа при 2250 К, а также выдерживали в указанном режиме в среднем 50 термодвигов.

В работе также были проведены исследования по нанесению на сталь 45 комплексных покрытий из борокарбидов и боронитридов титана, используя термитные системы Ti — B₄C и Ti — BN. Для улучшения контакта с поверхностью стали 45 реагенты B₄C и BN наносились через жидкую фазу алюминий — никель, а затем осуществлялось титанирование по методике [6] при остаточном давлении P=10⁻² Па и T=1350 К. В качестве активатора использовался хлористый натрий, длительность процесса составляла 6 часов, толщина образовавшегося покрытия была ~ 150 мкм.

Термодинамический расчет наиболее вероятных реакций между компонентами системы NaCl–Ti–B₄C и NaCl–Ti–BN проведен для температуры 1350 К в интервале давлений P=133,3–1,333 Па. В результате в таблице 3 представлены уравнения возможных химических реакций, их энтальпии ΔH₁₃₅₀ и α — степень превращения при давлении P=133,3 Па и 1,333 Па. Энтальпия выбрана с целью определения теплового эффекта рассматриваемых химических реакций, при ΔH<0 реакция будет происходить с выделением тепла, а при ΔH>0 — с поглощением тепла.

Таблица 3

Наиболее вероятные химические реакции, протекающие при взаимодействии Ст45 с реагентами систем NaCl–Ti–B₄C и NaCl–Ti–BN

№ п/п	Уравнение химической реакции	ΔH ₁₃₅₀ Дж/моль	Степень превращения α при P, Па	
			133	1,33
1	NaCl(r)+Ti(r) ⇌ TiCl(r)+Na(r)	3,9·10 ⁵	4·10 ⁻³	4·10 ⁻²
2	NaCl(r)+1/2Ti(r) ⇌ 1/2TiCl ₂ (r)+Na(r)	1,7·10 ⁵	2,1·10 ⁻²	9,6·10 ⁻²
3	TiCl(r)+1/4B ₄ C(t) ⇌ BCl(r)+1/4TiC(t)+3/4Ti(r)	-1,8·10 ⁴	0,5	0,5
4	TiCl ₂ (r)+1/4B ₄ C(t) ⇌ BCl ₂ (r)+1/4TiC(t)+3/4Ti(r)	-6,7·10 ⁴	1	1
5	TiCl(r)+1/8B ₄ C(t) ⇌ 1/2TiCl ₂ (r)+1/2TiB(t)+1/8C(t)	-2,878·10 ⁵	1	1
6	TiCl(r)+BN(t) ⇌ BCl(r)+TiN(t)	-4,6·10 ⁴	0,84	0,84
7	TiCl(r)+1/3BN(t) ⇌ 1/3BCl ₃ (r)+1/3TiN(t)+2/3Ti(r)	-2,6·10 ⁵	0,985	0,592
8	TiCl(r)+1/2BN(t) ⇌ BCl ₂ (r)+1/2TiCl ₂ (r)+1/2TiB(t)+1/4N ₂ (r)	-1,703·10 ⁵	1	0,999

Анализ представленных в табл. 3 данных позволяет сделать некоторые предположения о возможном механизме формирования комплексных покрытий. Пары хлоридов титана TiCl, TiCl₂ образующиеся по реакциям (1,2), взаимодействуют с соединениями бора — B₄C, BN по экзотермическим реакциям (3-8) с образованием карбида титана — TiC, нитрида титана — TiN и бориды титана — TiB. Выделение тепла на поверхности частиц BN, B₄C и невысокий теплоотвод может приводить к локальному разогреву и, как следствие, существенной интенсификации химических реакций, характеризующих СВС-процесс.

Проведенный рентгеновский анализ внешней поверхности образцов после диффузионного отжига в порошке титана (табл. 4) показал, что в системе NaCl–Ti–B₄C формируется покрытие, состоящее из смеси соединений TiC и TiB, что хорошо согласуется с реакциями (3–5). В системе NaCl–Ti–BN по-

крытие состоит преимущественно из соединений TiB, TiN, которые образуются в соответствии с химическими реакциями (6–8). Рентгенографирование проведено на дифрактометре ДРОН-1,5 в CuK_α -излучении.

Таблица 4

Результаты рентгеновского анализа систем NaCl–Ti–B₄C и NaCl–Ti–BN

Система NaCl–Ti–BN						
№ п/п	2θ	I _{отн}	d(Å)	d(Å) л	I _{отн} л	Фаза
1	35°32	8	2,541	2,54	с.	TiB ромб
2	36°40	19	2,468	2,499	о.с.	TiN
3	38°35	14	2,346	2,35	о.с.	TiB
4	39°24	17	2,296	2,28	с.	TiB тетра
5	41°90	49	2,156	2,14	о.с.	TiB ромб
6	61°60	7	1,506	1,500	о.с.	TiN
7	72°80	15	1,299	1,29	о.с.	TiN
Система NaCl–Ti–B ₄ C						
1	35°36	34	2,538	2,54	с.	TiB ромб
2	36°10	39	2,488	2,495	о.с.	TiC
3	38°40	36	2,344	2,35	о.о.с.	TiB ромб
4	41°90	45	2,156	2,16	с.	TiB ромб
5	42°26	28	2,139	2,14	о.с.	TiB ромб
6	72°75	14	1,300	1,303	о.с.	TiC
7	76°68	20	1,243	1,24	ср.	TiB ромб

В работе были проведены также исследования трибологических свойств комплексных покрытий. Износ и коэффициент трения полученных покрытий в паре с контртелом изучался на трибометре, работающем по схеме палец — диск. Пальцы цилиндрической формы были изготовлены из стали 45 с покрытиями, а в качестве диска-контртела использовалась закаленная сталь ХВГ с твердостью 42 HRC. Трибологические исследования были проведены при нагрузке 150 г, скорости вращения диска 0,12 м/с и номинальной площади касания пальца 50 мм². В результате при указанных параметрах износ стали 45 с покрытиями из карбида и борида титана составил 0,84 мг/км, из нитрида и борида титана 0,97 мг/км, а коэффициент трения 0,21 и 0,19 соответственно, микротвердость при этом составляла 2300 кг/мм². Как следует из представленных результатов, объединение метода вакуумного активированного диффузионного насыщения с СВС-процессом открывает широкие возможности создания на конструкционных материалах многофункциональных комплексных покрытий, способных обеспечить существенное повышение эксплуатационных характеристик. Следует отметить, что в качестве подложки могут быть выбраны и металлические конструкционные материалы, в частности, стали, жаропрочные сплавы, тугоплавкие металлы и их сплавы.

В результате проведенных исследований разработан новый уникальный метод нанесения многоцелевых защитных покрытий на конструкционные материалы. Положительной характеристикой описанного метода нанесения комплексных покрытий на конструкционные материалы является тот факт, что в изотермических условиях активатор переводит материал диффузанта из твердой фазы в газообразную — галогенид, который существенно увеличивает скорость доставки диффузанта к подложке; жидкие среды в свою очередь вследствие растворения в них элемента покрытия, способствуют ускорению процесса диффузионного насыщения; СВС-процесс предусмат-

ривает введение в зону реакции термитных смесей, которые в результате экзотермических реакций за счет выделения тепла могут локально, в приповерхностной зоне покрываемой подложки, повышать температуру выше 3000 °С, что стимулирует диффузию самых тугоплавких составляющих элементов покрытия. Представленный метод получения комплексных многоцелевых защитных покрытий обладает высокой производительностью, безотходностью и экологической чистотой.

Приведены результаты исследования процесса формирования защитных покрытий на стали 45 и углерод-углеродных материалах методом вакуумного активированного диффузионного насыщения в условиях воздействия жидкой среды и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В качестве жидкой среды использовались эвтектические смеси никеля с кремнием и бором, а СВС сопровождался взаимодействием компонентов систем (Hf, Ti, W) — (B, Si, C). Проведен термодинамический расчет химических реакций между компонентами указанных систем при использовании в качестве активатора паров хлористого натрия. Для экзотермических реакций проведен также расчет адиабатических температур, величина которых изменялась от 4100 до 7700 К. Фазовый состав образующихся при этом защитных покрытий исследовался рентгенографически. Проведены также измерения микротвердости карбоборонитридных покрытий на стали и жаростойкость боросилицидных покрытий на углерод-углеродных материалах при достаточно высоких, до 2250 К, температурах.

Ключевые слова: покрытия, диффузия, термодинамика, СВС процесс.

Results of investigations of forming process of protective coatings on steel 45 and carbon-carbon materials with the method of activating diffusion saturation in condition of liquid environment affect and selfpropagated hightemperature syntheses are reported. As liquid environment a eutectic mixture of nickel with silicate and boride was used. The SHS was coming along with interaction of components (Hf, Ti, W) — (B, Si, C). Thermodynamic calculations of chemical reactions between components (Hf, Ti, W) — (B, Si, C) using as activator vapour of nitric chloride were done. For exothermic reactions calculations of adiabatic temperatures were done. Value for these temperatures was in the range of 4100 to 7700K. X-Ray analysis of phase composition of formed protective coatings was done. Also investigations of microhardness of carbonnitride coatings on steel and investigations of heatresistance boride silicate coatings on carbon-carbon materials in condition of high temperatures (up to 1950C) were done.

Keywords: coatings, diffusion, thermodynamics, SHS process

1. Змий В.И., Руденький С.Г. Особенности вакуумного активированного диффузионного насыщения металлов: термодинамика, механизм и кинетика//Металлофизика и новейшие технологии. — 1998, 20, 10. — С. 69-75.
2. Змий В.И., Ковтун Н.В., Карцев Н.Ф., Руденький С.Г. Активированная вакуумная химико-термическая обработка как способ получения многоцелевых защитных покрытий на металлических и углеродных материалах.//Порошковая металлургия. — 2003, №5/6. — С.120-126.
3. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений.//ДАН СССР, химия. — 1972. — Т. 204, №2. — С. 366-369.
4. Коган Я.Д., Середа Б.П., Костогоров Е.П. Получение хромированных покрытий в условиях СВС.//МиТОМ. — 1994, №3. — С. 8-13.
5. Гордиенко С.П. Термодинамический анализ взаимодействия титана с карбидом бора в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза //Порошковая металлургия. — 1999., №3/4. — С. 72-76.
6. Змий В.И., Огиенко Д.Н., Прошак Л.И., Руденький С.Г., Юрченко М.И. Масс-спектрометрическое исследование газообразных продуктов хлористого натрия с титаном.//Сб. Жаростойкие неорганические покрытия. — Л.: Наука, 1990. — С. 47-52.