

**Кубанский государственный технологический университет
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет**

На правах рукописи



Крайнев Николай Андреевич

«Влияние технологических режимов и условий диффузионного титанирования из среды легкоплавких жидкометаллических растворов на коррозионную стойкость и стойкость к износу сплавов на основе железа»

Специальность: 05.16.09 – материаловедение (машиностроение)

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2011

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет» и в ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Соколов Александр Григорьевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Толочко Олег Викторович

кандидат технических наук, ведущий
научный сотрудник ЦНИИ КМ «Прометей»
Федорова Валентина Анатольевна

Ведущая организация: НПФ «ПЛАЗМАЦЕНТР», г. Санкт - Петербург

Защита состоится “ **18** ” **апреля** 2012 г. в **16** ч. на заседании диссертационного совета Д 212.229.19 в ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: **195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, лабораторно-аудиторный корпус, кафедра «Машины и обработка металлов давлением».**

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Автореферат разослан “ **14** ” **марта** 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук,
профессор



Востров В.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Одним из путей, обеспечивающих деталям сочетание механической прочности с их износостойкостью, стойкостью к агрессивному воздействию рабочей среды, является путь нанесения на их поверхность покрытий, формируемых методами химико-термической обработки.

Химико-термическая обработка является наиболее распространенным способом поверхностного упрочнения как конструкционных, так и инструментальных сталей. Она промышленно используется на протяжении длительного времени, но, несмотря на это, технологии и теоретические положения ХТО постоянно совершенствуются и развиваются.

Теоретические, технологические и практические положения, касающиеся ХТО, освещены в основополагающих работах ведущих ученых Б.Н.Арзамасова, В.И.Архарова, Н.С.Горбунова, Г.Н.Дубинина, Г.В.Земскова, В.М.Зинченко, М.Г.Карпмана, Я.Д.Когана, Ю.М.Лахтина, Л.С.Ляховича, А.Н.Минкевича, Д.А.Прошкина. Исследования, касающиеся диффузионной металлизации, ее кинетики, механизмов формирования покрытий, их работоспособности и использования, наиболее полно отражены в работах ученых: В.П.Артемьева, В.Т.Борисова, Я.Е.Гегузина, К.П.Гурова, Б.Я.Лобова, А.П.Мокрова, А.Г.Соколова, М.И. Чаевского, В.Ф. Шатинского, Г.В. Щербединского.

Применяемые в настоящее время способы ХТО в основном базируются на насыщении поверхностных слоев инструмента элементами внедрения, что обеспечивает значительное повышение твердости, а, следовательно, и износостойкости поверхностных слоев. Наиболее распространенными являются технологии насыщения поверхностных слоев элементами внедрения: углеродом и азотом – цианирование, азотирование и нитроцементация. Однако для большинства деталей их поверхностные слои должны обладать не только стойкостью к механическому износу, но и иметь комплекс механических и физико-химических свойств, обеспечивающих им повышение статической, усталостной прочности при воздействии переменных объемных и контактных нагрузок, стойкости к агрессивному воздействию рабочей среды и др. свойствами.

Наиболее перспективной технологией, обеспечивающей возможность одновременного повышения износостойкости, коррозионной и коррозионно-механической стойкости, является технология диффузионного титанирования из среды легкоплавких жидкометаллических растворов. Данная технология является промышленнореализуемой, относительно малозатратной и может использоваться для нанесения покрытий как на конструкционные, инструментальные стали, так и, как показали наши исследования, на чугуны.

При диффузионном титанировании на поверхности изделия за счет взаимодействия титана с углеродом стали или углеродом, содержащимся в насыщающей среде, образуется твердый, износостойкий слой, содержащий карбиды титана. Микротвердость таких слоев может составлять HV 2500-3200. Относительная износостойкость таких покрытий в несколько раз выше, чем для борированного или хромированного слоев.

Титан и его карбиды обладают высокой коррозионной стойкостью, особенно в среде повышенной влажности и морской воде, слабо реагируют с разбавленными кислотами и растворами щелочей.

Состав, строение, структура и свойства, а, следовательно, определяемая этими параметрами работоспособность титановых покрытий во многом зависят от технологии их нанесения, режимов титанирования, насыщающей среды, а также от состава покрываемого материала. Однако, в настоящее время недостаточно изучена взаимосвязь между составом, строением, структурой титановых покрытий и их защитными свойствами от механического, коррозионного и коррозионно-механического износов. Не разработана технология нанесения качественных, износостойких и коррозионно-стойких титановых покрытий на чугуны.

В соответствии с этим для установления влияния технологических режимов и условий диффузионного титанирования из среды легкоплавких жидкометаллических растворов на коррозионную стойкость и стойкость к износу сплавов на основе железа требуется проведение комплексных исследований по изучению кинетики формирования титановых покрытий на конструкционных и инструментальных сталях различных классов, т.е. с различным легированием. Кроме этого, необходимо оценить влияние элементного и структурно-фазового состава титановых покрытий на стойкость к эрозионному, коррозионному, коррозионно-механическому износам, а также провести апробацию работоспособности покрытых деталей в узлах и агрегатах, работающих в агрессивных условиях. В соответствии с этим исследования влияния технологических режимов и условий диффузионного титанирования из среды легкоплавких жидкометаллических растворов на коррозионную стойкость и стойкость к износу сплавов на основе железа являются весьма **актуальными**.

Цель работы и задачи исследования.

Целью данных исследований является изучение влияния состава сталей и чугунов, режимов диффузионной металлизации на кинетику и механизм формирования титановых покрытий, на их состав, строение, структуру, свойства, и оценка влияния этих параметров покрытий на механический, коррозионный и коррозионно-механический износ деталей механизмов и приспособлений, работающих в условиях износа и воздействия агрессивной рабочей среды.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Установить влияние технологических режимов, условий диффузионного титанирования и состава покрываемой стали на коррозионную стойкость, стойкость к износу стальных изделий, и на основе полученных данных произвести оптимизацию режимов диффузионного титанирования и термической обработки покрываемых изделий.

2. Разработать способ устранения обезуглероженного слоя, возникающего под покрытием и оказывающего отрицательное влияние на работоспособность титановых покрытий, при действии на них высоких контактных нагрузок.

3. Разработать технологию диффузионного титанирования чугунов, обеспечивающую формирование на них качественных износостойких покрытий.

4. Разработать компьютерную программу прогнозирования толщины титановых покрытий, формирующихся на сталях, в зависимости от режимов металлизации и состава покрываемой стали.

5. Разработать ультразвуковую установку для очистки изделий от следов транспортного расплава.

Научная новизна.

1. Теоретически и экспериментально подтверждено, что при формировании титановых покрытий из расплава Pb-Bi-Li-Ti на железоуглеродистых сплавах, в зависимости от содержания углерода в сплаве, температуры процесса металлизации, а также от наличия в сплаве карбидообразующих легирующих элементов, возможно образование трех типов титановых покрытий. 1-й тип – покрытия, основой которых являются интерметаллидные соединения титана и железа; 2-й тип – покрытия, состоящие из карбида титана с твердорастворной связкой на базе α -титана; 3-й тип – покрытия, состоящие из карбида титана.

2. Установлено, что при титанировании сталей образующийся под титановым покрытием обезуглероженный слой, оказывающий отрицательное влияние на работоспособность покрытых изделий, может быть устранен предложенным в диссертации способом, включающим проведение после диффузионного титанирования термообработки при температуре 130-150°C длительностью 4-5 часов.

3. Выявлено, что при титанировании чугунов без изменения технологических операций процесса на их поверхности формируются покрытия, состоящие из карбида титана. Эти покрытия обладают очень высокой хрупкостью и могут скалываться с покрываемой поверхности, при этом хрупкость получаемых титановых покрытий зависит от толщины покрываемого изделия.

4. Установлено и теоретически обосновано, что для получения качественных титановых покрытий на чугунах перед диффузионным титанированием поверхностные слои чугунных изделий должны быть подвергнуты обезуглероживанию, которое может осуществляться путем отжига их в окислительной среде.

5. Выявлено, что предварительный отжиг и последующее титанирование приводит к образованию под покрытием зоны, в которой графит принимает хлопьевидную форму, вызывает повышение прочности и пластичности этой переходной зоны (слоя).

6. Установлено, что титановые покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью, стойкостью к коррозионно-механическому и механическому износам. При этом, наибольшей стойкостью к общей коррозии обладают титановые покрытия, формирующиеся на базе интерметаллидных соединений, а стойкостью к коррозионно-механическому и механическому износу – покрытия, состоящие из карбида титана с твердорастворной связкой на базе α -титана.

7. Установлено, что покрытия, получаемые на чугуне после диффузионного титанирования по разработанной в ходе исследований технологии, обладают высокой износостойкостью. Линейный износ деталей с титановыми покрытиями при работе в паре с непокрытыми чугунными деталями равен нулю. При этом оптимальной парой трения является пара, в которой титановое покрытие нанесено на неподвижную деталь. Это обеспечивает минимальный износ сопрягаемой непокрытой детали и минимальное значение коэффициента трения.

8. Создана программно-математическая модель, обеспечивающая возможность компьютерного прогнозирования кинетики формирования титановых покрытий на сталях с различным содержанием углерода и при различных режимах диффузионного титанирования.

Практическая значимость работы

1. Даны практические рекомендации эффективного использования диффузионного титанирования для повышения работоспособности деталей машин, приспособлений, работающих агрессивных средах, а также при наличии абразивного воздействия среды и механического износа.

2. Разработана технология диффузионного титанирования чугунов, обеспечивающая формирование на чугунах качественных износостойких покрытий. Определены режимы предварительных и основных технологических этапов диффузионного титанирования чугунов.

3. Разработан способ, обеспечивающий возможность за счет исключения обезуглероживания переходного слоя между титановым покрытием и основным материалом, значительно повысить стойкость поверхностных слоев изделий к воздействию на них контактных напряжений.

4. Разработан способ и установка ультразвуковой очистки покрытых изделий от следов технологической среды.

5. Разработана программа для ЭВМ, обеспечивающая возможность компьютерного прогнозирования кинетики формирования титановых покрытий на сталях с различным содержанием углерода и при различных режимах диффузионного титанирования.

6. Результаты работы были использованы на предприятиях ОАО «Невинномысский азот» и ПК «Блок».

Достоверность результатов обеспечивается использованием фундаментальных положений материаловедения, большим объемом экспериментов, выполненных с привлечением современных методов исследования (стандартных и специально разработанных), сопоставлением установленных в работе закономерностей с фактами, полученными другими исследователями. Проведением опытно-промышленных исследований.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы и результаты исследований докладывались и обсуждались на 4 международных научно-технических конференциях, в том числе на:

- Международной научно-практической конференции: «Инновационные технологии в машиностроении и металлургии», Ростов-на-Дону, 2011;
- 11-й Международной научно-практической конференции: «Ресурсосберегающие технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки от нано- до макроуровня», Санкт-Петербург, 2009;
- Международной научно-технической конференции: «Прогрессивные технологии в современном машиностроении», Пенза, 2010;
- 12-й Международной научно-практической конференции: «Ресурсосберегающие технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки от нано - до макроуровня», Санкт-Петербург, 2010.

Публикации. Основные результаты исследований опубликованы в 7 статьях, 2 из них – в изданиях, входящих в список ВАК РФ, в двух патентах на изобретение, в одной заявке на изобретение, по которой получено решение о выдаче патента, в одном свидетельстве о государственной регистрации программы для ЭВМ. Библиографический список основных работ приведён в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, основных выводов, библиографического списка и приложений. Работа содержит 204 страницы основного текста, включая 62 рисунка и 3 таблицы. В приложениях помещены акты внедрения результатов работы и промышленных испытаний. Библиографический список включает 131 наименование.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель исследований, поставлены основные задачи. Показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе диссертационной работы был проведен анализ причин механического, коррозионного, коррозионно-механического, эрозионного и других видов износа, выявлены и обозначены причины этих видов износа и способы защиты от них. Рассмотрены основные, применяемые в настоящее время технологии, связанные с изменением элементного и структурно-фазового состава поверхностных слоев изделий, выявлены их достоинства и недостатки. В результате проведенной оценки была выявлена перспективность технологии диффузионной металлизации, обеспечивающей возможность формирования на поверхности стальных изделий покрытия, обладающего коррозионной стойкостью и стойкостью к механическому износу. При этом, установлено, что наиболее перспективной технологией среди существующих является технология диффузионной металлизации из среды легкоплавких жидкометаллических растворов, а металлическим элементом, обеспечивающим повышение стойкости к механическому, коррозионному, коррозионно-механическому износам, является титан. На основании анализа разработанности технологии диффузионного титанирования и влияния титанирования на работоспособность изделий была поставлена цель и сформулированы задачи исследований.

Во второй главе описано технологическое оборудование, применяемое для диффузионной металлизации деталей, и разработанный при выполнении исследований способ и оборудование для ультразвуковой очистки изделий от следов насыщающей среды (Рис.1) Описаны методики металлографических, дюраметрических исследований, методики и оборудование для микрорентгеноспектрального, микрорентгеноструктурного анализов, которые применялись для определения состава покрытий, переходных слоев, а также их строения, структуры и свойств. Дан перечень материалов, на которых проводились исследования. Описаны примененные методики исследований свойств покрытых изделий, их стойкости к механическому, коррозионно-механическому износам, общей коррозии в электролитах, трибологических свойств покрытий.

В третьей главе проведен анализ влияния режимов и условий диффузионного титанирования, а также состава покрываемого сплава на состав, строение, структуру и свойства покрытий. В частности, был произведен выбор транспортного расплава и анализ его влияния на процесс формирования покрытий. Оценено влияние состава сталей и режимов диффузионного титанирования на состав, строение, структуру и свойства покрытий, формирующихся на них. (Рис.2,3)

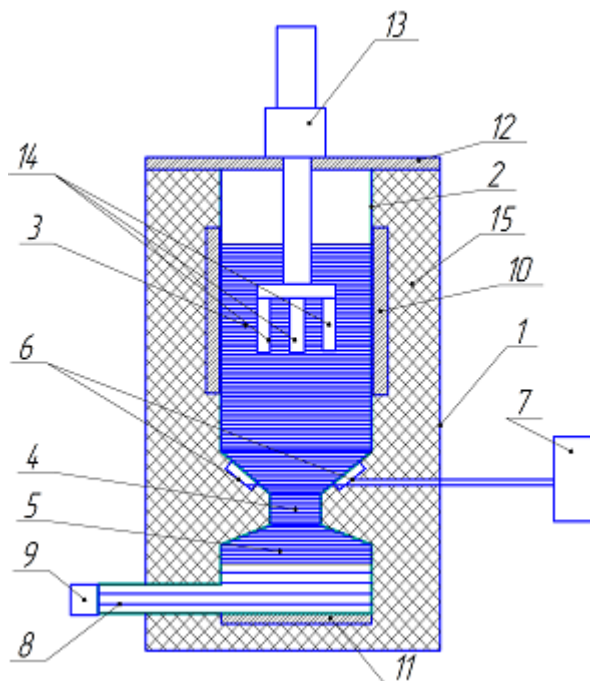


Рисунок 1 - Ультразвуковая установка для очистки изделий от следов расплава. 1 – корпус; 2 – емкость; 3 – смесь солей; 4 – канал; 5 – емкость для сбора свинца; 6 – излучатели ультразвуковых колебаний; 7 – генератор ультразвуковых колебаний; 8 – канал для слива свинца; 9 – затвор; 10 – нагреватель; 11 – нагреватель емкости для сбора свинца; 12 – крышка, 13 – шток; 14 – изделие; 15- материал теплоизолирующий.

При рассмотрении влияния температуры процесса титанирования на средне- и высокоуглеродистых сталях следует отметить, что наличие в стали карбидообразующих легирующих элементов приводит к росту толщины покрытия. Это связано с тем, что карбидообразующие легирующие элементы сдерживают диффузию углерода к покрытию и снижают его блокирующее действие по отношению к диффузии титана вглубь основы.

Установлено, что температура процесса титанирования влияет не только на кинетику роста покрытий, но и на элементный и структурно-фазовый состав покрытий, а, следовательно, и на свойства формирующихся на сталях покрытий (Рис 4). Рост температуры процесса титанирования приводит к уменьшению в покрытии количества карбидной фазы, что, в конечном итоге, приводит к снижению твердости покрытия, но к росту его вязкости. Таким образом, варьируя температурой процесса, можно в значительных пределах изменять структурно-фазовый состав покрытий и их свойства. При этом возможно образование трех основных типов покрытий: 1-й тип – покрытия, основой которых являются интерметаллидные соединения титана и железа; 2-й тип – покрытия, состоящие из карбида титана с твердорастворной связкой на базе α -титана; 3-й тип – покрытия, состоящие из карбида титана.

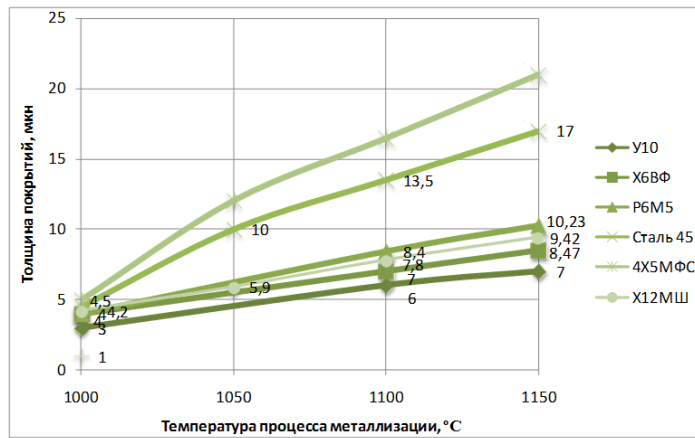


Рисунок 2 - Зависимость толщины титановых покрытий от состава стали и режимов диффузионного титанирования. Длительность процесса металлизации – 1 час

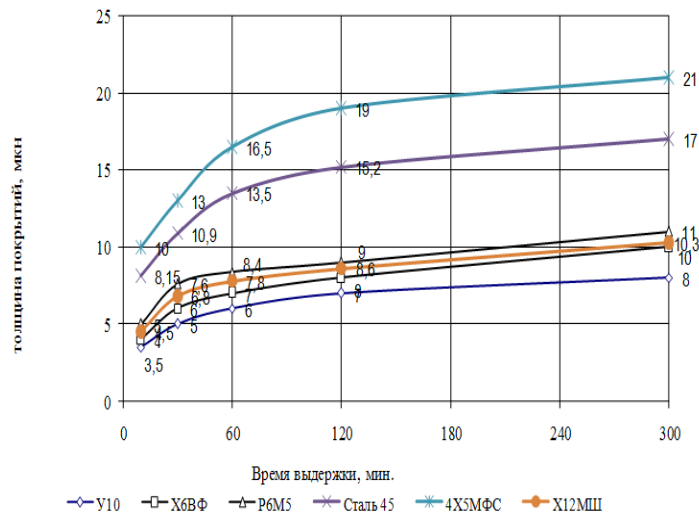


Рисунок 3 - Зависимость толщины титановых покрытий от времени выдержки. 1100°С.

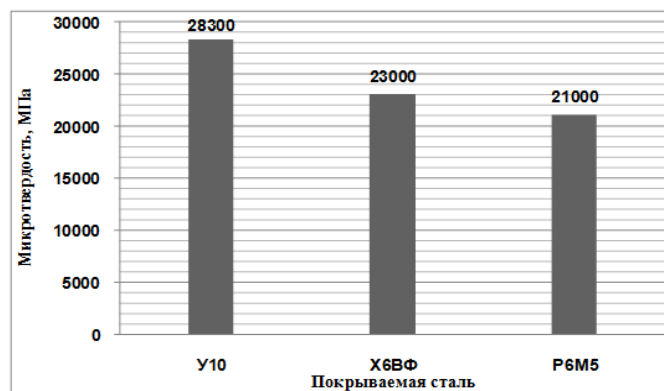
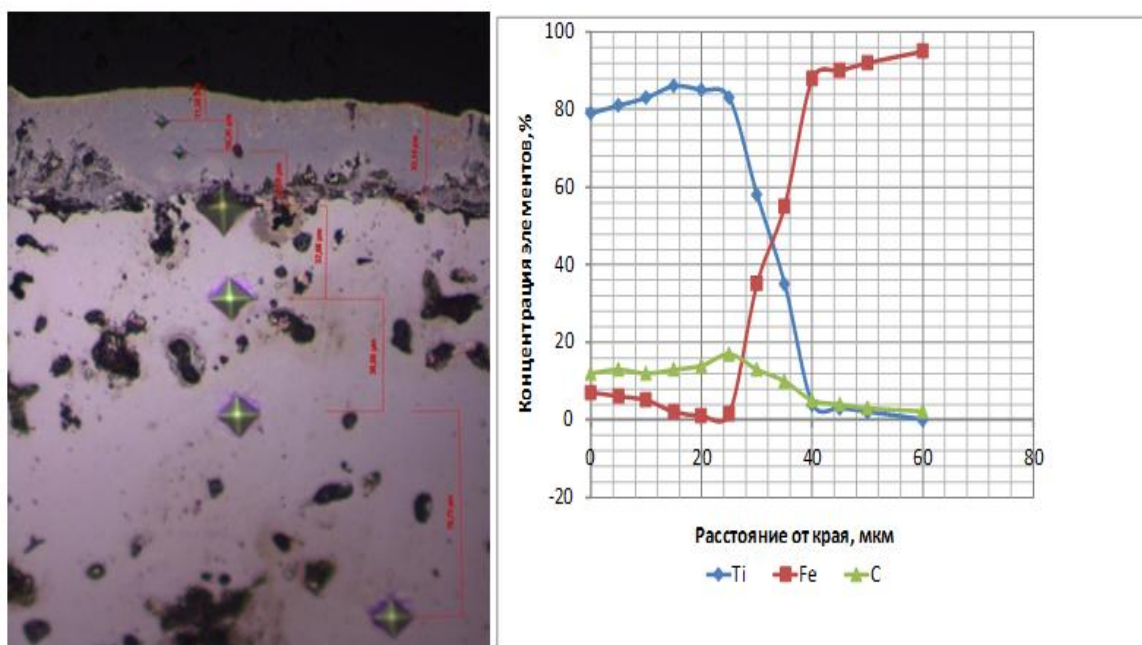


Рисунок 4 - Зависимость микротвердости титанового покрытия от легирующих элементов стали.

Проведены исследования по диффузионному титанированию чугунов из среды легкоплавких жидкометаллических растворов. С целью обеспечения возможности формирования на поверхности чугунов качественных износостойких покрытий нами была разработана и исследована технология, обеспечивающая получение на чугунах качественных работоспособных титановых покрытий (способ запатентован). Были исследованы особенности формирования титановых покрытий на чугунах, изучены состав, строение и свойства покрытий и переходных обезуглероженных слоев и основного материала (Рис. 5).



а)

б)

Рисунок 5 – а) микроструктура титанового покрытия; б) распределение основных элементов в титановом покрытии, полученном на чугуне СЧ 26 после предварительного обезуглероживания его поверхности.

Было установлено, что формирующиеся на чугунах по разработанной технологии покрытия имеют значительно большую толщину и меньшее количество карбидной фазы (меньше твердость покрытия), чем покрытия, получаемые на высокоуглеродистых сталях при тех же режимах металлизации. Это явление может быть объяснено сдерживанием диффузии углерода в покрытие вследствие протекания в чугуне процесса графитизации. Покрытие имеет два слоя. Поверхностный слой обладает несколько более низкой твердостью вследствие пониженной концентрации углерода в нем (10...12%). В следующем за ним слое концентрация углерода возрастает до 17% и вследствие этого происходит рост твердости в этом слое более чем на 3000 МПа. В поверхностном слое также присутствует железо. Под покрытием формируется слой с хлопьевидным графитом (рис.6), что повышает его пластичность.

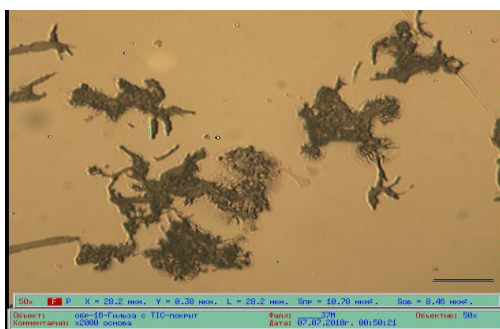


Рисунок 6 - Микроструктура обезуглероженного слоя. Чугун СЧ 26, после титанирования и предварительного обезуглероживания его поверхности. x2000

Проведены также исследования по оценке влияния диффузионного титанирования на механические свойства изделий, на геометрические размеры и шероховатость поверхности (Рис.7), которые показали, что механические свойства изделий, геометрические размеры и шероховатость поверхности покрытых изделий зависят от типа покрытия, формирующегося на детали.

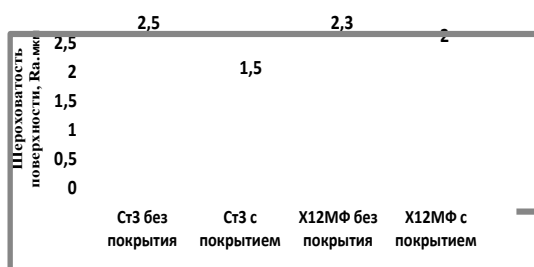


Рисунок 7 - Изменение параметра шероховатости поверхности Ra в зависимости от состава покрытия. Ст 3 – интерметаллидное покрытие, Х12МФ – покрытие TiC+α-Ti.

На основании результатов исследований была разработана компьютерная программа, позволяющая проводить прогнозирование кинетики формирования титановых покрытий и оптимизацию режимов титанирования.

В четвёртой главе проведен анализ влияния диффузионного титанирования из среды легкоплавких жидкометаллических растворов на стойкость покрываемых изделий к механическому, коррозионно-механическому, эрозионному износам и на трибологические свойства изделий. В частности, проведены исследования влияния элементного и структурно-фазового состава титановых покрытий, нанесенных на стали с различным содержанием углерода, на общую коррозию в кислой, нормальной и щелочной средах (Рис.8). Установлено, что коррозионная стойкость деталей с титановыми покрытиями зависит от коррозионной среды и типа покрытия, образующегося на них. Коррозионная стойкость деталей в нормальных и щелочных средах может быть повышена более чем на три порядка.

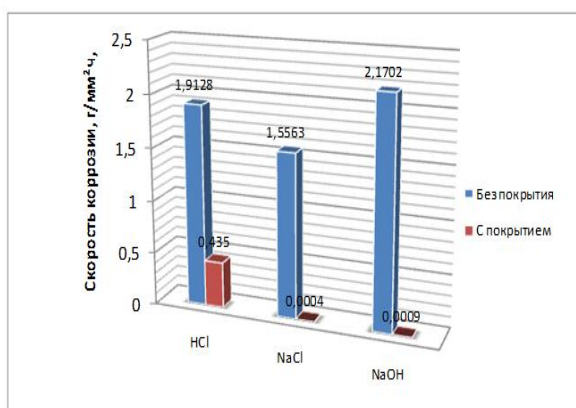


Рисунок 8 - Скорость коррозии непокрытых образцов и образцов с титановыми покрытиями в разных средах. Содержание углерода 1%.

На основании опытно-промышленных испытаний проведена сравнительная оценка коррозионно-механической стойкости титановых покрытий с другими видами покрытий, нанесенных с применением ХТО, диффузионной металлизации и напыления (Рис 9).

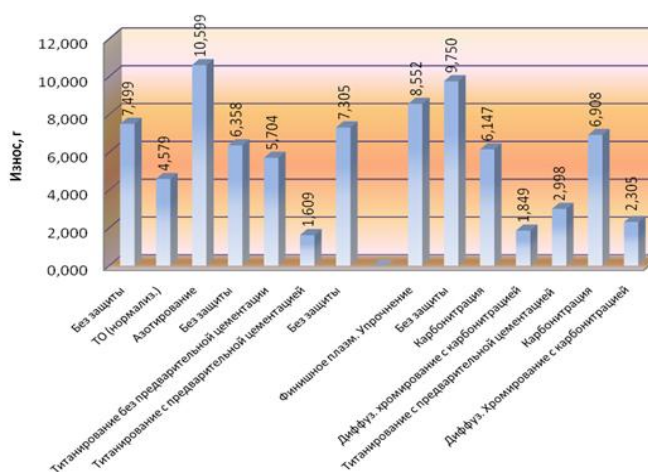


Рисунок 9 – Результаты испытания образцов на коррозионно-механический износ.

Также проведены исследования стойкости титановых покрытий к механическому и эрозионному износам, и определены трибологические свойства титановых покрытий, нанесенных на чугун в различных парах трения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что коррозионная стойкость, стойкость к износу диффузионно-титанированных стальных изделий зависят от элементного и структурно-фазового состава покрытий, формирующихся на них, который, в свою очередь, определяется температурой, длительностью, условиями

диффузионного титанирования, составом покрываемой стали. При этом, наибольшей стойкостью к общей коррозии обладают титановые покрытия, формирующиеся на базе интерметаллидных соединений, а стойкостью к коррозионно-механическому и механическому износу – покрытия, состоящие из карбида титана с твердорастворной связкой на базе α -титана. За счет нанесения покрытия скорость коррозии высокоуглеродистых сталей в нормальном и щелочных растворах снижается более чем на 3 порядка, коррозионно-механический износ деталей может быть снижен относительно деталей с другими видами покрытий от 1,3 до 6,6 раза.

2. Разработан способ устранения обезуглероженного слоя, возникающего под титановым покрытием и снижающего работоспособность покрытия при действии высоких контактных напряжений, заключающийся в проведении после диффузионного титанирования термообработки при температуре 130...150⁰ С в течение 4...5 часов. (*Патент №2379376, МПК C23C 10/22 (2006.01). Способ обработки поверхности стальных изделий*).

3. Установлено, что качественные, износостойкие титановые покрытия на чугунах могут быть получены только при проведении титанирования по разработанной нами технологии, включающей проведение перед диффузионным насыщением изделия операции отжига в кислородсодержащей среде длительностью 3-4 часа при температуре 800-950⁰С, при этом под покрытием формируется слой, в котором часть графита имеет хлопьевидную форму. (*Заявка №2010114444/02, МПК C21 D 5/10, 3/04, C23 C 10/22 (2006.01) Способ обработки чугуновых изделий*).

4. Разработана компьютерная программа, позволяющая прогнозировать толщину покрытий и режимы процесса диффузионного титанирования. (*Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2011616889 от 26.07.2011. Программа для определения толщины титанового покрытия*).

5. Разработана ультразвуковая установка для очистки покрытых изделий от следов транспортного расплава. (*Патент №2443802, МПК C23G 1/28, C23G 3/00 (2006.01). Способ очистки стальных изделий от следов свинцовых расплавов и устройство для его осуществления*).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

- 1. Соколов А.Г., Крайнев Н.А. Диффузионное титанирование как способ повышения стойкости инструментальных сталей // В журнале «Технология металлов» № 4, 2010 г. С. 44-49. (Журнал из перечня изданий, рекомендованных ВАК по машиностроению).**

2. Соколов А.Г., **Крайнев Н.А.** Выбор элементов для диффузионной металлизации инструментальных сталей с целью повышения их работоспособности // В кн. Ресурсосберегающие технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки от нано- до макроуровня. Ч.2: Материалы 12-й Международной научно-практической конференции: СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та, 2010. С 352-357.
3. Соколов А.Г., **Крайнев Н.А.** Диффузионное титанирование инструментальных сталей из среды легкоплавких жидкометаллических растворов. // В кн. «Ресурсосберегающие технологии ремонта, восст. И упрочнения деталей Маш...». Ч.II С-Пб.,2009. -С.280-287
4. Соколов А.Г., **Крайнев Н.А.** Анализ влияния состава сталей и режимов диффузионного титанирования на состав, структуру и свойства покрытий формирующихся из среды легкоплавких жидкометаллических растворов //В кн. Прогрессивные технологии в современном машиностроении: сборник статей Международной научно-технической конференции. – Пенза: Приволжский Дом знаний, 2010. С.48-50.
5. Соколов А.Г., **Крайнев Н.А.** Выбор элементов для диффузионной металлизации инструментальных сталей с целью повышения их работоспособности // «Сталь» №1 2011 г. С.75- 78.
6. Соколов А.Г., **Крайнев Н.А.** Выбор элементов для диффузионной металлизации инструментальных сталей с целью повышения их работоспособности // «Станочный парк» №5(82) 2011 С.88-91.
7. Патент №2379376, МПК С23С 10/22 (2006.01). Способ обработки поверхности стальных изделий/ А.Г. Соколов (РФ), **Н.А. Крайнев** (РФ) - заявлено 22.01.08; опубл. 20.01.2010, Бюл. №2 .
8. Патент №2443802, МПК С23G 1/28, С23G 3/00 (2006.01). Способ очистки стальных изделий от следов свинцовых расплавов и устройство для его осуществления/ А.Г. Соколов (РФ), **Н.А. Крайнев** (РФ), Е.С. Федотов (РФ). – заявлено 09.11.2010; опубл. 27.02.2012, Бюл. №6.
9. Заявка №2010114444/02, МПК С21 D 5/10, 3/04, С23 С 10/22 (2006.01) Способ обработки чугунных изделий / А.Г. Соколов РФ, **Н.А. Крайнев** РФ. – заявлено 12.04.2010; положит. Решение от 06.06.2011г.
- 10.Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2011616889 от 26.07.2011. Программа для определения толщины титанового покрытия / А.Г. Соколов, В.П. Артемьев, **Н.А. Крайнев**
- 11.Соколов А.Г., **Крайнев Н.А.** Повышение износостойкости чугунных изделий методом диффузионного титанирования //В кн. Инновационные технологии в машиностроении и металлургии: сборник статей Международной научно-практической конференции. – Ростов-на-Дону: «Вертол-экспо», ДГТУ». 2011. С.284-289.