

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ С ГАЗОВЫМИ СРЕДАМИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИСКРОВЫХ РАЗРЯДОВ

### Ч. 1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАБОТАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Михайлов В.В.<sup>1</sup>, Перетятку П.В.<sup>2\*</sup>, Герцрикен Д.С.<sup>3</sup>, Мазанко В.Ф.<sup>3</sup>, Чао Шенжу<sup>4</sup>,  
Чжан Цженю<sup>4</sup>, Миронов Д.В.<sup>5</sup>, Луценко Гр.В.<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Институт прикладной физики АН Молдовы, г. Кишинев, Молдова

<sup>2</sup>Бэлцкий Государственный Университет им. А.Руссо, г. Бэлць, Молдова

<sup>3</sup>Институт металлофизики им.Г.В.Курдюмова НАН Украины, г.Киев, Украина

<sup>4</sup>Северо-западный политехнический университет, г. Сиань, провинция Шанкси, Китай

<sup>5</sup>Самарская государственная сельскохозяйственная академия, п. Усть-Кинельский Самарской  
обл., Россия

<sup>6</sup>Черкасский национальный университет им. Б.Хмельницкого, Черкассы, Украина

\*e-mail: [pereteatcupavel@yahoo.com](mailto:pereteatcupavel@yahoo.com)

В работе представлены результаты экспериментальных исследований взаимодействия металлов и их сплавов с газовыми средами под действием искровых разрядов. Исходя из результатов физико-химического анализа, установлено, что на процесс введения в искровом разряде легирующих примесей в металлы и сплавы, находящиеся в различном структурно-фазовом состоянии, большое влияние оказывает газовая среда, в которой осуществляется обработка. Это необходимо учитывать, поскольку состав, а, следовательно, и свойства поверхностного слоя, как правило, отличаются от требуемых.

Ключевые слова: искровой разряд, металл, газовая среда, легирующий элемент.

În lucrare sînt prezentate rezultatele cercetărilor experimentale privind interacțiunea metalelor și aliajelor lor cu mediile gazoase sub acțiunea descărcărilor prin scînteii electrice. Pe baza rezultatelor analizei fizico-chimice s-a stabilit că asupra procesului de introducere la descărcarea prin scînteie a elementelor de aliere în metale și aliaje, care se află în stări structural-fazice diferite, influențează în mare măsură mediul gazos, în care se efectuează prelucrarea. Acest lucru trebuie luat în considerare deoarece conținutul și, respectiv, proprietățile stratului de suprafață, de obicei, diferă de cele necesare.

Cuvinte-cheie: descărcarea prin scînteii electrice, metal, mediul gazos, elementul de aliere.

This paper presents results of experimental investigations on the interaction of metals and their alloys with the gaseous media by the action of spark discharges. Based on the results of physico-chemical analysis, it was found that on the process of introduction at the spark discharge of alloying elements in metals and alloys, which are in different structural-phase state, the great influence has the gaseous medium in which the processing is performed. This should be considered because the composition and, consequently, the properties of the surface layer are usually different from the desired.

Keywords: spark discharge, metal, gaseous medium, alloying elements.

### ВВЕДЕНИЕ

В отличие от облучения металлов высокоэнергетическими ионными пучками, при действии на металлы плазмы электрических разрядов (тлеющий, дуговой, искровой разряды) в различных газовых средах, происходит не только имплантация ионов среды в приповерхностный слой на глубину проективного пробега, но и их дальнейшая миграция в глубь металла [1-10]. Этот эффект приводит к изменению фазового

состава на поверхности материала и на значительных глубинах [2-10], структуры и свойств металлических изделий [3,4,6,8]. Однако до сих пор изучению нежелательных последствий попадания вещества атмосферы в металл не уделялось достаточного внимания. Поэтому представлялось целесообразным рассмотреть взаимодействие металла с атомами и молекулами воздушной или нейтральных сред при электроискровой обработке, так как при введении легирующих примесей в металлы

искровыми разрядами процесс обработки проводится на воздухе или в нейтральной среде. В настоящее время проводятся подобные исследования, иногда целенаправленно, а в ряде случаев попутно к основному направлению работ, и уже получены определенные результаты [8-22]. Данная работа является обобщением полученных ранее и оригинальных научных результатов.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

### 2.1. МАТЕРИАЛЫ

Эксперименты проводили на предварительно отожженных в течение 1 часа металлах: монокристаллическом молибдене (99,999 % Mo) (2173 K), высокочистой меди (99.99995 % Cu) (1073 K), электролитическом никеле (99,99 % Ni),  $\alpha$ -титане и титановом сплаве BT-20, техническом железе (99.8 % Fe) и сталях 3, 20, 45 (1573 K), сплавах меди с 10 – 30%Ni и гомогенном сплаве железа с 30%Ni в  $\gamma$ -состоянии (ГЦК-решетка). Образцы имели форму параллелепипеда 10x10x5 мм. Рабочая поверхность (10x10 мм) готовилась таким образом, чтобы определенная по профилографу величина микронеровностей была меньше 0,05 мкм. После электрополировки поверхности всех металлов кроме молибдена протравливались для выявления зеренной структуры. Для меди использовали травитель следующего состава: 100 мл 3%-ной перекиси водорода  $H_2O_2$ , 5 мл концентрированной серной кислоты  $H_2SO_4$ , дистиллированная вода доливается до 1 л. Травление производилось в течение 60 – 90 с при комнатной температуре. Для травления железа применяли 5%-ный водный или спиртовой раствор азотной кислоты  $HNO_3$ . Время травления составляло 60 – 90 с.

Для химического травления титана применяли травитель следующего состава: плавиковая кислота HF – 80 мл и  $HNO_3$  - 140 мл на 1 л дистиллированной воды, в течение 20 с при комнатной температуре. Для никеля применяли травитель следующего состава: азотная кислота - 2250 мл, серная кислота – 1500 мл,

хлористый натрий - 30 г, вода - 1000 мл. Температура раствора - 20°C, время обработки – 5 - 10 с.

Электроискровая обработка металлов осуществлялась в различных средах во влажном воздухе; в воздухе, содержащем небольшие добавки углекислого газа, меченого по углероду  $^{14}C$ ; водяных паров, содержащих тритий  $^3H$ , или радиоактивного изотопа криптона  $^{85}Kr$ ; в среде углекислого газа  $CO_2$  и  $^{14}CO_2$ , очищенного азота, аргона и аргона с добавками радиоактивного изотопа криптона  $^{85}Kr$ .

При работе с радиоактивными изотопами, содержащимися в атмосфере, эксперименты проводились в закрытых камерах. Аноды для электроискрового легирования изготавливались из металлов той же чистоты, сплавов того же и другого состава и пиролитического графита.

Также для экспериментов, проводимых на многофазных системах, применялся анод, состоящий из многокомпонентного никель-хромового сплава ВЖЛ (60%Ni, 20%Cr, 10%Fe, 5%Mo, 2,5%Ti, 1,4%Al, 0,5%Mn, 0,5%Si, 0,07%C, 0,02%P, 0,01%S) и представляющий собой твердый раствор внедрения и замещения на основе никеля с ГЦК решеткой.

Для некоторых исследований аноды содержали радиоактивные и стабильные изотопы  $^{44}Ti$ ,  $^{57}Fe$ ,  $^{55}Fe$ ,  $^{63}Ni$ ,  $^{67}Cu$ ,  $^{99}Mo$ ,  $^{14}C$ .

Для нанесения на железный анод, состоящий из атомов  $^{56}Fe$ , гальванического железного покрытия: радиоактивного ( $^{55}Fe$ ) или стабильного изотопа ( $^{57}Fe$ ) - использовали электролит такого состава: 500 мг/мл  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ , 250 мг/мл  $NaCl$ , 3 мг/мл  $HCl$ , 2 – 3 капли насыщенного раствора  $FeCl_3$ , меченого соответствующим изотопом ( $^{55}Fe$  или  $^{57}Fe$ ).

Радиоактивность электролита с атомами  $^{55}Fe$  не превышала 10 мКи. Никелирование осуществляли в слабокислом электролите следующего состава: сернокислый никель  $NiSO_4$  - 140 г, сернокислый натрий  $Na_2SO_4$  - 50 г, сернокислый магний  $MgSO_4$  - 30 г,

поваренная соль NaCl - 5 г, борная кислота  $H_3BO_3$  - 20 г, вода - 1000 г. Температура электролита – 18 - 25°C, плотность тока - 0,8-1 А/дм<sup>2</sup>.

Поскольку качество покрытия во многом зависит от кислотности электролита (рН), то ее доводят до рН 4-5 добавлением небольшого количества (капель) водного раствора аммиака. Слой никеля толщиной до 1 мкм при плотности тока 0,15 А/дм<sup>2</sup> оседает за 20 мин, а при 0,1 А/дм<sup>2</sup> - за 30 мин.

Радиоактивный изотоп <sup>63</sup>Ni вливали в готовый электролит в виде нескольких капель меченого по никелю NiSO<sub>4</sub>. Для нанесения медного покрытия применяли электролит следующего состава: сернокислая медь (медный купорос – CuSO<sub>4</sub>, в том числе и меченый по меди <sup>67</sup>Cu) - 200 г, концентрированная серная кислота H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 30-50 г, вода - 1000 г. Температура электролита - 18- 25°C, плотность тока - 1-2 А/дм<sup>2</sup>. Длительность нанесения слоя – не более 1 - 2 мин.

Для нанесения никель-фосфорного покрытия толщиной от 10 до 40 мкм на титан применялись последовательно химическое обезжиривание поверхности титана, сушка, пескоструйная обработка электрокорундом № 10, гибридная обработка в смеси HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в соотношении 1:1. После этого производилось химическое никелирование при  $T = 87 - 92^\circ\text{C}$  в течение 2 – 3 часов в растворе следующего состава: 20 – 30 г/л NiSO<sub>4</sub>, 20 – 25 г/л гипофосфита натрия NaHPO<sub>2</sub>, 20 – 25 г/л аминокислоты (глицина) NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, 14-17 г/л уксуснокислого натрия CH<sub>3</sub>-COONa, 0,002 – 0,003 мг/л этилмочевина C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O. Полученное покрытие состояло из пересыщенного раствора фосфора в никеле, а после отжига в течение 1 часа при 300-350°C возникали 2 фазы: твердый раствор фосфора в никеле (ГЦК-решетка) и ~ 15% высокодисперсного (менее 0,05

мкм) фосфида никеля Ni<sub>3</sub>P с тетрагональной симметрией.

Диффузионная зона между покрытием и подложкой при столь низких температурах и малых временах составляла сотые доли микрона.

Для введения в железный анод радиоактивного углерода <sup>14</sup>C применялась цементация в твердом (порошкообразном) карбюризаторе Ba<sup>14</sup>CO<sub>3</sub> при 1273 К в течение 1 часа. Радиоактивность на поверхности науглероженного железного анода составляла свыше 1 мКи.

Приповерхностный слой насыщенного углеродом железа толщиной ~ 10 мкм состоял из твердого раствора углерода в α-железе и карбида железа Fe<sub>3</sub>C примерно в равных количествах. В тех же условиях (температура отжига - 1273 К, длительность отжига - 1 час, карбюризатор BaCO<sub>3</sub>, но без меченых атомов углерода) проводили насыщение железа стабильным углеродом. Радиоактивный изотоп азота <sup>13</sup>N получали непосредственно в образце по ядерной реакции  $^{14}\text{N} + ^0_1\text{n} \rightarrow ^{13}\text{N} + 2^0_1\text{n}$ .

Активация осуществлялась путем облучения нейтронами атомов стабильного азота <sup>14</sup>N, находящихся в образце после их введения в образец искровыми разрядами в среде азота. Аналогичным образом проводилась активация атомов аргона, введенных в образец искровыми разрядами в среде стабильного аргона <sup>40</sup>Ar. Реакция получения меченых атомов аргона <sup>41</sup>Ar из стабильного аргона была следующей:  $^{40}\text{Ar} + ^0_1\text{n} = ^{41}\text{Ar} + \gamma$ .

В каждом эксперименте, проводимом с помощью радиоактивных изотопов, применялся только один вид изотопа, включая активированные в реакторе изотопы азота или аргона. Характеристики применяемых радиоактивных веществ [23,24] указаны в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики используемых в работе р/а изотопов

Изотоп	Тип распада	Период полураспада	Энергия $\beta$ -частиц, $\gamma$ -квантов и характеристического рентгеновского излучения, кэВ
$^3\text{T}$	$\beta^-$ (электроны)	12 лет	10 ( $\beta$ )
$^{13}\text{N}$	$\beta^+$ (позитроны)	10 мин	1500 ( $\beta$ )
$^{14}\text{C}$	$\beta^-$	5 000 лет	150 ( $\beta$ )
$^{41}\text{Ag}$	$\beta^-$ , $\gamma$	110 мин	2500 ( $\beta$ ), 1500 ( $\gamma$ )
$^{44}\text{Ti}$	$\epsilon$ (электронный захват)*	60 лет	75,3 (X-rays)
$^{55}\text{Fe}$	$\epsilon$	3 года	52 (X-rays)
$^{63}\text{Ni}$	$\beta^-$	125 лет	65 ( $\beta$ )
$^{67}\text{Cu}$	$\beta^-$	2,2 суток	189 ( $\beta$ )
$^{85}\text{Kr}$	$\beta^-$ , $\gamma$	10 лет	680 ( $\beta$ ), 517 ( $\gamma$ )
$^{99}\text{Mo}$	$\beta^-$	2,8 суток	1230 ( $\beta$ )

\* захват атомным ядром электрона, как правило, с 1S (K) или 2S (L) уровня электронной оболочки атома, что приводит к испусканию атомом характеристического рентгеновского излучения элемента, образующегося после электронного захвата.

## 2.2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для обработки образцов искровыми разрядами и нанесения покрытий использовали промышленную установку [25], состоящую из генератора импульсных токов и блока нагрузений (рис. 1). Принцип ее действия основан на генерировании электроискровых разрядов между двумя электродами (катодом - обрабатываемое изделие и анодом - материал, предназначенный для легирования обрабатываемой поверхности) при подаче на них напряжения с генератора.

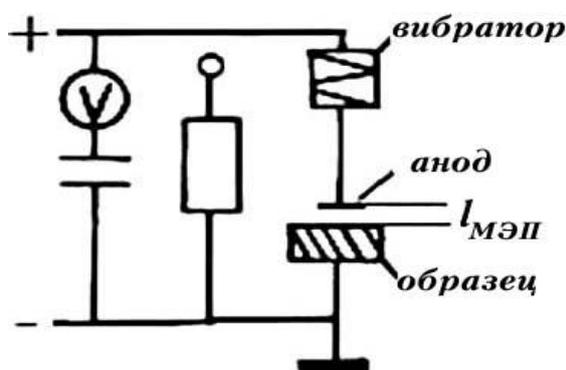


Рис. 1. Схема установки для обработки искровыми разрядами

Энергия искрового разряда изменялась в интервале  $W \sim 0,9-6,4$  Дж. Частота следования разрядных импульсов

$\nu > 60$  Гц. Длительность импульса  $\tau_i$  составляла 200 мкс. В экспериментах применяли как традиционный (контактный) метод, так и бесконтактный метод легирования, при котором варьировалась величина межэлектродного промежутка МЭП  $l$  от 0,5 до 2 мм. Эксперименты проводили в специальной камере, куда помещали соответствующие среды.

Исследования атомной диффузии, особенностей локализации проникающих атомов и изменения фазового состава на поверхности обработанных металлов и в переходной зоне между покрытием и матрицей изучали с помощью комплекса стандартных методов, базирующихся на различных принципах [26-42],

Это позволило не только обеспечить достоверность полученных результатов, но и выявить разнообразную информацию о процессах фазообразования, которую невозможно получить путем применения какого-либо одного метода. Так, с помощью одних методов выявляется сам процесс перемещения атомов и образования новых фаз, с помощью других определяются их кристаллическая структура и морфология, третьи методы устанавливают их химический состав, четвертые показывают особенности их локализации.

Для определения формы концентрационного профиля

проникающих атомов применялись различные методы исследования, в первую очередь, связанные с использованием радиоактивных изотопов [26-35].

С помощью радиоактивных индикаторов изучали процесс перераспределения атомов и получали концентрационную кривую распределения изотопа по глубине. Для этого применяли метод снятия слоев через 0,5 - 0,7 мкм, когда после снятия слоя материала определяли интегральную радиоактивность оставшейся части образца (метод Грузина [26]).

Другим методом, применяемым для больших глубин проникновения, была макроавтордиография [27].

Для изучения структурных, концентрационных и химических неоднородностей, возникающих как в поверхностных, так и находящихся в объеме металла слоях, применялись известные методы микроавтордиографии [28-30] и электронномикроскопической автордиографии, в том числе и активационной автордиографии [31-35].

Распределение проникающих атомов в покрытии и массивном материале проводили также методом вторичной ионной масс-спектропии (ВИМС) на масс-спектрометрическом микроскане [36].

Применяли также и другие методы определения формы концентрационного профиля – микро рентгеноспектральный [37] с помощью установки “Камека”, металлографический (при увеличении 500 - 2000), послыйный рентгеноструктурный с шагом  $\sim 15$  мкм (при использовании  $K$ -излучения хрома:  $\lambda_{\alpha_1} = 0,22896$  нм,  $\lambda_{\alpha_2} = 0,22935$  нм,  $\lambda_{\beta_1} = 0,20848$  нм) с точностью определения межплоскостных расстояний и периодов решеток не ниже 0,00003 нм [38] и микродюрометрический анализы.

Для определения фазового состава использовали методы мессбауэровской спектроскопии на конверсионных электронах [39], Оже-электронного анализа [40], растровой сканирующей электронной микроскопии [41].

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Проведенные на медных образцах эксперименты показали, что, как и при обработке в условиях тлеющего разряда, горящего в среде метана [43], электроискровое легирование без нагрева в этой среде также способствует проникновению атомов углерода в медь (рис. 2).

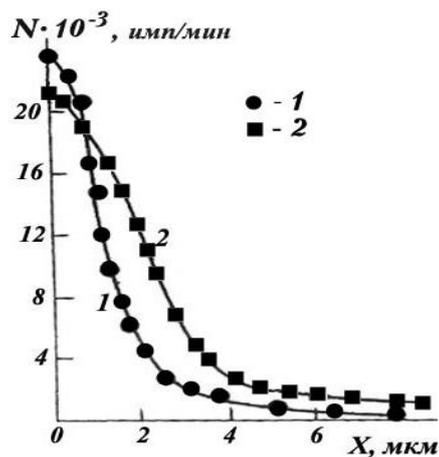


Рис. 2. Распределение углерода  $^{14}\text{C}$  в меди при ЭИЛ в среде метана  $^{14}\text{CH}_4$  медным (1) и содержащим  $^{14}\text{C}$  угольным электродом (2),  $W = 3,4$  Дж,  $\tau_i = 200$  мкс, контактная обработка

Причем наличие двух источников ионизированного углерода: из среды и из распыляемого электрода, приводит к большей концентрации проникающих атомов (кривая 2), чем при внедрении атомов только из среды (кривая 1). Проникновение меченых атомов меди из предварительно нанесенного на образец покрытия или из материала анода, содержащего атомы  $^{67}\text{Cu}$ , под действием искровых разрядов происходит на одинаковую глубину, составляющую порядка 20 мкм, причем концентрационный профиль, начиная от 3-4 мкм описывается экспоненциальной зависимостью от квадрата глубины проникновения. Отметим, однако, что диффузия в медь атомов железа  $^{55}\text{Fe}$  (из железного электрода) в данных условиях нагружения, но в среде метана без меченых атомов углерода, происходит на гораздо большую глубину – до 30 мкм.

Исследование фазового состава диффузионной зоны показало, что при

обеих схемах введения углерода в медь образуется не механическая смесь углерода и меди, а твердый раствор, причем параметр решетки меди заметно уменьшается (с 0,3615 до 0,3609 нм). Следовательно можно предположить, что часть атомов углерода замещает атомы меди в узлах решетки, хотя различия в атомных радиусах меди и углерода превышает 15 %. Изотермический отжиг при 973 К в течение 1 ч приводит к распаду метастабильного раствора, выходу атомов углерода из объема к поверхности и образованию на поверхности тонкого (~ 0,1 мкм) графитного слоя с гексагональной симметрией, причем параметры решетки  $a$  и  $c$  совпадают с данными, помещенными в справочнике [38]. Параметр решетки меди возвращается к исходному значению, а на автордиограммах-репликах (после снятия слоя графита) даже при длительных экспозициях отсутствуют восстановленные кристаллы AgBr.

При одновременном проникновении в медь углерода из среды ( $\text{CO}_2$ ) и железа из электрода также образуется метастабильный раствор, который при нагреве распадается с выходом углерода и образованием дисперсных скоплений железа в диффузионной зоне. Рассмотрим эти результаты.

На рентгенограммах насыщенных железом и углеродом медных образцов, снятых в хромовом  $K_\alpha$  излучении, присутствуют линии твердого раствора углерода и железа в меди ( $\kappa\text{-Cu}$ ), уширенные линии твердого раствора меди и углерода в железе ( $\alpha\text{-Fe}$ ) с интенсивностью в 3 - 4 раз меньшей, чем у отражений от кристаллографических плоскостей меди, слабо отличающиеся от фона 2 линии гексагонального графита (H9 по классификации [38]) и несколько линий орторомбического цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$ , причем преимущественно на малых углах, где фон минимален (таблица 2).

Таблица 2

Фазовый состав покрытия, переходной зоны и матрицы, снятых в хромовом K-излучении  $\lambda_\alpha^{\text{Cr}} = 0,22909$  нм,

$$\lambda_\beta^{\text{Cr}} = 0,20848 \text{ нм}$$

$2\theta^0$	$d$ , нм	$\lambda$	(h k l)	$I$ , %	Фаза
39.6	0.3380	$\alpha$	012	5	C (графит)
57.5	0.2380	$\alpha$	021	8	$\text{Fe}_3\text{C}$
60.8	0.2261	$\alpha$	200	5	$\text{Fe}_3\text{C}$
62.3	0.2213	$\alpha$	120	5	$\text{Fe}_3\text{C}$
64.617	0.19502	$\beta$	111	9	$\kappa\text{-Cu}$
65.0	0.2132	$\alpha$	110	12	$\alpha\text{-Fe}$
66.0	0.2104	$\alpha$	121	6	$\text{Fe}_3\text{C}$
67.4	0.2065	$\alpha$	013	5	$\text{Fe}_3\text{C}$
69.8	0.2001	$\alpha$	103	10	$\text{Fe}_3\text{C}$
71.931	0.19503	$\alpha$	111	100	$\kappa\text{-Cu}$
76.321	0.16871	$\beta$	200	4	$\kappa\text{-Cu}$
85.522	0.16871	$\alpha$	200	50	$\kappa\text{-Cu}$
93.3	0.1575	$\alpha$	200	8	$\alpha\text{-Fe}$
121.815	0.11930	$\beta$	220	6	$\kappa\text{-Cu}$
137.0	0.1231	$\alpha$	211	9	$\alpha\text{-Fe}$
138.0	0.1227	$\alpha$	022	1	C
147.571	0.11929	$\alpha$	220	70	$\kappa\text{-Cu}$

Отметим, что тетрагональность мартенсита, образующегося в железе при растворении углерода, настолько мала, что дублиеты рентгеновских отражений не расщепляются, а образуют размытые линии. Расчет содержания углерода в

растворе по ширине линии  $\alpha$ -железа (110) - (011) [42] дает значение ~ 0,5%.

Расчет параметров кристаллических решеток образовавшихся фаз  $a$  показал, что взаимное растворение способствует их значительному изменению. Так, в результате растворения углерода и железа

в меди значение  $a_{Cu}$  уменьшилось на 0,0225 нм и составило 0,33741 нм. Отметим, что в стационарных условиях при комнатной температуре взаимная растворимость железа и меди чрезвычайно мала ( $<10^{-6}\%$  ат.) [44]. В железе растворение углерода и меди привело к росту параметра решетки. Значение  $a_{Fe}$  возросло на 0,0075 нм и составило 0,3015 нм. При этом в железе образовался сложный твердый раствор – атомы меди находятся в узлах решетки, замещая атомы железа, а атомы углерода находятся в тетраэдрических и октаэдрических порах, т.е. в междоузельных позициях. Микрорентгеноспектральный анализ показал, что в меди растворилось до 30 % железа, а в железе – свыше 10 % меди. Следовательно, можно предположить, что в массивном материале растворение происходит более интенсивно, чем в формирующемся покрытии. Возможно, однако, что столь сильное различие в количестве растворенного вещества в меди и железе связано с влиянием углерода, точнее, с некоторым разрыхлением решетки меди при растворении в ней атомов углерода по типу замещения, в то время как в железе углерод образует твердый раствор внедрения.

После отжига (973 К, 1 час) параметры кристаллических решеток меди и железа возвращаются к исходным значениям, поскольку метастабильные растворы распадаются. Однако форма рентгеновских рефлексов является различной: наблюдаются тонкие линии меди и уширенные линии железа, что, по видимому связано с высокой дисперсностью выделений железа. Значение полуширины  $B$  линии (111) меди не превышает  $1,7 \cdot 10^{-3}$  рад, а величина  $B$  для отражения от плоскости (110) железа составляет  $3,6 \cdot 10^{-3}$  рад. Перед отжигом, т.е. после действия искровых разрядов  $B_{Cu}$  составляло  $1,9 \cdot 10^{-3}$  рад,  $B_{Fe}$  было равно  $2,7 \cdot 10^{-3}$  рад. После отжига интенсивность линий железа возрастает в 2,5 раза, поскольку увеличивается его количество. Также увеличивается интенсивность (в 1,3 – 1,6 раз) отражений от цементита и

графита, но значения межплоскостных расстояний  $d$  не изменяются. Следовательно, происходит только рост этих фаз без изменения их состава. Новые фазы в диффузионной зоне, матрице и покрытии не появляются.

При электроискровом легировании меди железом на воздухе ( $W = 0,9$  Дж,  $\tau_I = 200$  мкс,  $t_{обработки} = 1$  мин/см<sup>2</sup>) поверхностный слой образца толщиной до 30 мкм, т.е. собственно покрытие и переходная зона между покрытием и подложкой представляет собой твердый раствор меди, азота, кислорода, углерода, аргона в железе, раствор вышеуказанных элементов в меди и упорядоченный нитрид железа Fe<sub>4</sub>N ( $\gamma^I$ -фаза). Эта фаза сохраняет симметрию, свойственную образованию в равновесных условиях, и характеризуется гранцентрированной кубической решеткой, однако ее параметр равен 0,3811 нм, что значительно превышает равновесные условия  $a_{max} = 0,3801$  нм [Ко]. Поскольку экспериментально доказано, что сохранилось упорядочение в твердом растворе  $\gamma^I$ -фазы, то превышение параметра решетки по сравнению с литературными данными, связано, скорее всего, не с избытком азота, а с проникновением в формирующееся покрытие атомов меди. Состав покрытия представлен ниже:

Элемент	Fe	Cu	N	O	Ar	C	Пары H <sub>2</sub> O
C, % ат.	51	25	13	10	$\leq 1$	следы	следы

В отличие от азота атомы кислорода, проникшие в металл из среды, находятся только в твердом растворе и не связаны в окислы или гидроокислы согласно данным мессбауэровской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Исследование взаимодействия меди с железным покрытием на воздухе при электроискровой обработке по более жестким режимам показало, что приповерхностный слой  $\sim 40$  мкм представляет собой твердый раствор железо-медь, содержащий 57% ат. Fe и 32% ат. меди (рис. 3).

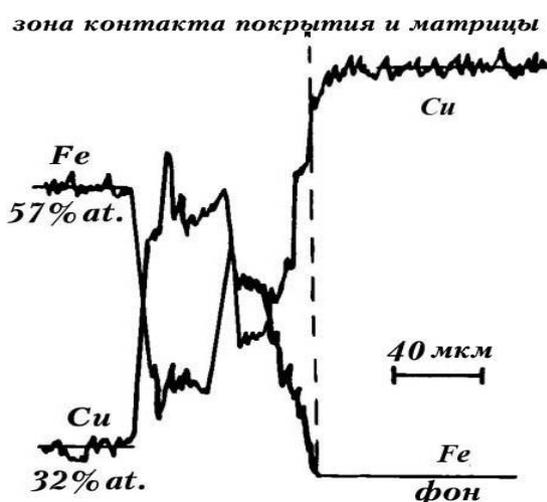


Рис. 3. Концентрационные кривые распределения Fe и Cu в покрытии при ЭИЛ меди железом ( $W = 3,4$  Дж,  $\tau_1 = 200$  мкс,  $t_{\text{обработки}} = 1$  мин.)

Кроме того покрытие содержит до 11% ат. кислорода, не связанного в окислы железа. Поскольку в решетке твердого раствора замещения железо-медь не может раствориться столь значительное количество кислорода, то, по-видимому, кислород играет основную роль в формировании аморфной фазы, так как на мессбауэровских спектрах ни оксиды, ни гидроксиды железа обнаружены не были. Однако более вероятным представляется одновременное образование аморфизированных фаз и шпинелей типа  $(\text{Fe}_6\text{Cu}_3\text{O}_4)_4$ . В стационарных условиях появления подобных фаз не наблюдалось.

В отличие от растворения в меди углерода, при введении в медь атомов аргона (медный анод, среда – аргон или аргон с добавками радиоактивного изотопа криптона  $^{85}\text{Kr}$ ) параметр решетки твердого раствора инертного газа в меди увеличивается. При параметрах обработки:  $W = 6,4$  Дж,  $\tau_i = 200$  мкс,  $n_i = 5 \cdot 10^4$  значение  $a$  в приповерхностном слое до 15 мкм (примерная область получения информации при использовании  $K_\alpha$ -излучения хрома) достигает 0,3620 нм, глубина проникновения, определяемая по диффузии меченых атомов криптона, составляет 25 мкм. Однако на поверхности или, точнее, в слое  $\sim 2$  мкм, согласно данным электронномикроскопической автордиографии, атомов криптона практически нет, что, по-видимому, связано с выходом газа из-за высокой

температурой на поверхности. То есть при каждом разряде происходит внедрение атомов в медь, диффузия в глубь меди и небольшая термодесорбция с поверхности. Отметим, что при обработке в тлеющем разряде такие концентрации растворенных атомов и глубины проникновения достигаются при гораздо больших энергиях бомбардирующих ионов и большей длительности воздействия [43].

При переходе от меди к твердому раствору никеля в меди было обнаружено, что при вышеуказанных параметрах обработки с ростом содержания никеля от 10 до 30 мкм с шагом 10 мкм глубина проникновения аргона и криптона уменьшается до  $\sim 20$ ,  $\sim 16$  и  $\sim 13$  мкм. При этом различия в подвижности атомов обоих элементов не обнаружены. Отметим, что увеличение концентрации растворенного никеля в меди при обработке в тлеющем разряде оказывает более сильное действие на замедление процесса переноса инертных газов [43].

Непосредственное действие искровых разрядов (без зазора между электродами) ( $W = 3,4$  Дж,  $\tau_i = 200$  мкс,  $l_{\text{МЭП}} = 0$ , удельное время обработки  $t = 1$  минута /  $\text{см}^2$ ) на медный образец (анод также из меди) осуществляемое на воздухе, способствует увеличению параметра решетки меди на 0,00052 нм.

При этом образуется сложный раствор внедрения. Отметим, что симметрия кристалла меди не изменяется, и какие-либо фазы кроме твердого раствора отсутствуют. Эти результаты несколько отличаются от полученных на том же оборудовании авторами [45] при аналогичном действии на медь искровых разрядов на воздухе. Так, в работе [45] было получены меньший прирост параметра решетки меди ( $\Delta a = 0,0004$  нм) и следы неопределенной фазы. Возможно, это связано как с меньшей энергией разряда (1 Дж), что способствует меньшему проникновению атомов азота и кислорода в металл [46], так и применением никелевого анода.

Действительно, размер атомов никеля меньше, чем атомов меди, поэтому их растворение снижает величину

прироста  $\Delta a$ , происходящего при одновременном проникновении в медь атомов никеля и легких элементов (азота, кислорода).

Кроме того, неидентифицированные рефлекссы на рентгенограммах, полученных в работе [45], могут быть отражениями от соединения на основе никеля.

Учитывая различия, вносимые в процесс взаимодействия меди с легкими элементами растворением и диффузией никеля, а также наличие в воздухе помимо азота и кислорода, водяных паров, углекислого газа, аргона и др., видим, что полученные в настоящей работе результаты указывают на возможность введения в медь атомов практически любых неметаллов и в большом количестве.

Для того, чтобы рассмотреть взаимодействие меди непосредственно с азотом эксперименты проводили в среде очищенного азота с использованием медного анода. В этом случае параметр решетки меди также резко изменялся и возрастал от 0,00042 до 0,00056 нм при увеличении  $W$  от 0,9 до 6,4 Дж ( $\tau_i = 200$  мкс, удельное время обработки 1 минута / см<sup>2</sup>).

Отметим, что сравнение величины параметра решетки меди при обработке в среде азота и на воздухе, показывает, что проникновение атомов азота приводит к большему изменению значения  $\Delta a$ , чем проникновение атомов и молекул остальных компонент воздуха.

Изучение методом ВИМС формы концентрационного профиля распределения азота в меди в данных условиях обработки методом ВИМС показало, что вблизи поверхности формирующегося покрытия возникает максимум концентрации азота, отстоящий от поверхности на  $\sim 250 - 300$  нм (рис. 4).

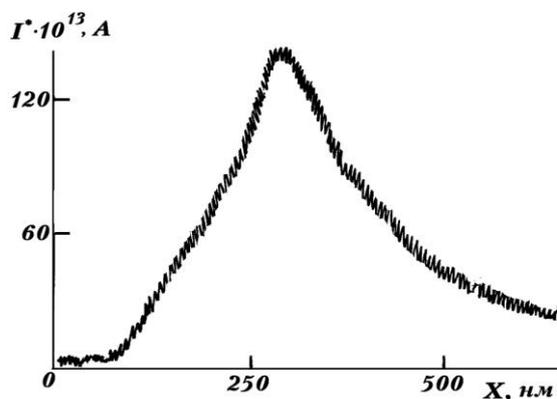


Рис. 4. Изменение концентрации азота (тока вторичных ионов азота) в меди по глубине проникновения, 3,4 Дж, 200 мс, 1 мин/см<sup>2</sup>

После максимума концентрация азота в меди спадает с глубиной по экспоненциальному закону. Следовательно, можно предположить, что подобно тому, что наблюдается при бомбардировке ионами, нерастворимыми в металле в равновесных условиях (азота и углерода в меди, гелия и аргона в алюминии, криптона и ксенона в железе и т.п.) в тлеющем разряде [43,46], сначала формируется пересыщенный слой твердого раствора азота в меди, а затем диффузия атомов азота в медь идет из этого слоя. Отжиг меди, насыщенной как азотом, так и компонентами атмосферы, при 973 К в течение 1 ч приводит к прежнему уровню значения  $a$ , равного 0,36143 нм. То есть можно предположить, что азот и кислород подобно углероду образуют твердый раствор, распадающийся при нагреве. То есть, возможно ввести в медь нерастворимые в равновесных условиях вещества и создать их твердый раствор в меди, но при нагреве обязательно происходит распад твердого раствора, образовавшегося при электроискровой обработке.

Рассмотрим взаимодействие железа с газами воздуха при обработке искровыми разрядами (рис. 5, 6). Из рассмотрения микроавтордиограммы, представленной на рис. 5 а, видно, что попадание атомов водорода (третия) из водяных паров в железо приводит к образованию на его поверхности скоплений фазы, локализованной преимущественно вблизи границ зерен.

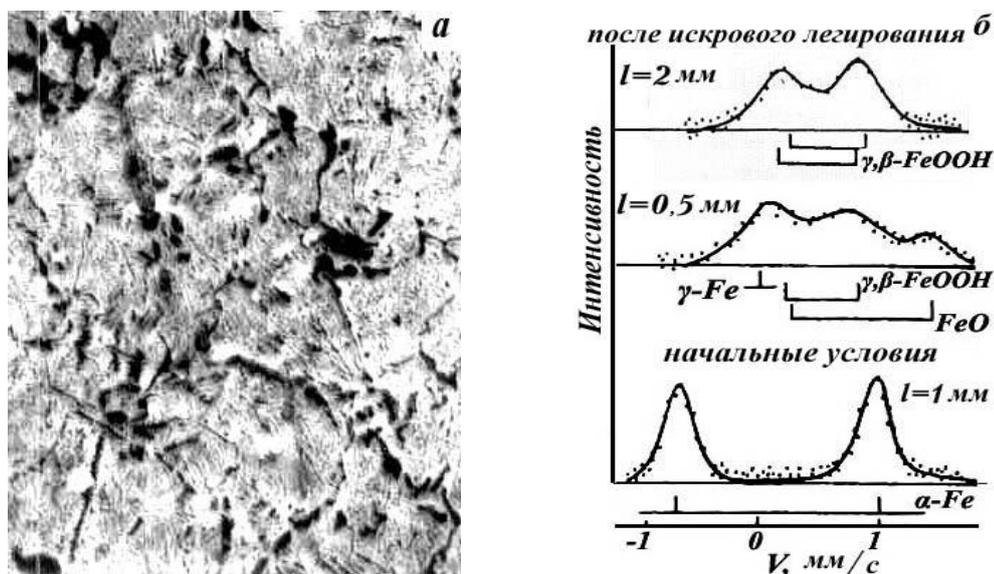


Рис. 5. Распределение атомов  $^3\text{H}$  в железе после контактной обработки с энергией  $W = 4,5$  Дж ( $a$  – микроавтордиограмма,  $\times 500$ ) и фазовый состав железа после бесконтактной обработки искровыми разрядами ( $W = 4,5$  Дж) и в исходном состоянии ( $b$  – мессбауэровские спектры образцов,  $^{57}\text{Fe}$ )

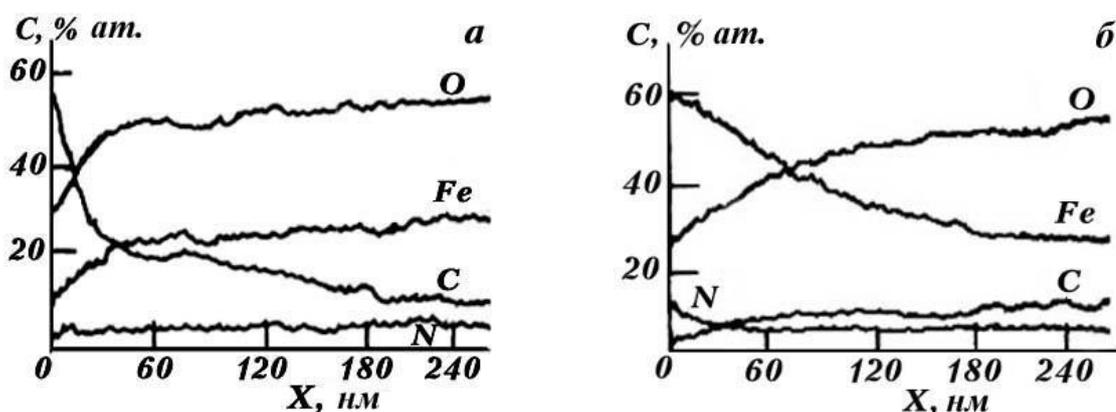


Рис. 6. Распределение различных элементов в железе,  $W = 4,5$  Дж, железный анод,  $l_{\text{МЭП}} = 0,5$  ( $a$ ), 2 мм ( $b$ ), Оже-спектроскопия

Причем автордиографическая картина поверхности, то есть распределение атомов меченого водорода практически одинаковы при контактном и бесконтактном способах обработки. Можно было предположить, что в данных условиях обработки возникает гидрид железа. Однако согласно данным мессбауэровской спектроскопии, этой фазой является гидроксид трехвалентного железа, который образуется при контактном и бесконтактном способе обработки.

Как показывают мессбауэровские спектры (рис. 5 б), фазовый состав поверхности и глубины проникновения газов атмосферы зависят от величины МЭП. При значении  $l_{\text{МЭП}} = 0,5$  мм на поверхности железа возникают высокодисперсные фазы оксида

двухвалентного железа  $\text{FeO}$ , твердого раствора углерода в железе с ГЦК-решеткой  $\gamma$ -Fe (из-за сверхвысокой скорости охлаждения – до  $10^6$  град/с не успевает пройти превращение из высокотемпературной  $\gamma$ -модификации в низкотемпературную  $\alpha$ -модификацию), двух модификаций гидроксида трехвалентного железа  $\text{FeOOH}$ . Отметим, что содержание  $\gamma$ -фазы является достаточным для его выявления рентгеноструктурным методом. Наличие  $\gamma$ -фазы связано с переносом углерода с анода на катод в количестве, достаточном для ее формирования. В то же время при  $l_{\text{МЭП}} = 2$  мм, как будет показано далее,  $\gamma$ -фаза отсутствует, что, по-видимому, связано с меньшей глубиной и, соответственно, меньшей концентрацией проникшего вещества. Так, глубины

проникновения атомов  $^{14}\text{C}$  из  $^{14}\text{CO}_2$  в первом случае составляют  $X \sim 7 - 7,5$  мкм, а во втором - не больше 2 мкм.

Согласно данным Оже-спектрометрии, атомы N, O, C проникая в глубь железа (рис. 6), образуют различные концентрационные профили. Распределение железа, кислорода, углерода и азота в образце при  $l = 0,5$  мм приведено на рис. 6 а, из которого видно, что углерод скапливается в поверхностном слое. Его концентрация быстро убывает с глубиной образца, а концентрация кислорода достигает значения 50 % ат. Столь высокая концентрация кислорода может быть достигнута при образовании гидроокисей в поверхностном слое образца. Кроме того, в поверхностном слое (до 300 нм) присутствует азот (до 5 - 6 % ат.). На поверхности железа и в тонком слое вблизи поверхности находится настолько значительное количество атомов углерода и кислорода в аустените, окислах и гидроокислах, а также азота (например, в слое  $\sim 20$  нм содержание легких элементов доходит до 90 %), что происходит вытеснение атомов железа, ранее находившихся на поверхности, в глубь металла на расстояние порядка 60 нм. Интересно, что концентрация азота в железе вблизи поверхности почти на порядок ниже, чем кислорода и углерода. Можно предположить, что это связано с его гораздо более слабым взаимодействием с железом, подобно тому, что наблюдается в равновесных условиях.

При увеличении  $l$  до 2 мм основными компонентами поверхностного слоя являются железо и кислород, хотя присутствуют также углерод и азот (рис. 6 б). В этом случае концентрация кислорода достигает на поверхности 60 % ат. и заметно убывает на глубине образца, что может быть связано с образованием на поверхности гидроокислов, а в более глубоких слоях окислов железа в метастабильном состоянии, так как по рентгеноструктурным данным на поверхности образца отсутствует FeO (единственный парамагнитный окисел железа при комнатной температуре).

Поэтому можно сделать вывод о метастабильности тонких слоев  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , что известно из работы [47]. Не исключена возможность образования аморфных окислов железа [48]. Сложность мессбауэровских спектров (рис. 5 б) затрудняет их однозначную интерпретацию. Однако анализ основных особенностей позволяет сделать вывод о структуре полученного слоя, эффективная толщина  $h$  которого может быть определена из соотношения  $h = k \cdot E / S \cdot l$ ,

где  $E = \int_0^{\tau} U(t) \cdot I(t) dt$  - энергия,

выделенная в МЭП за единичный разряд,  $U$ ,  $I$  - соответственно, напряжение на промежутке и ток разряда;  $\tau$  - длительность импульса тока;  $S$  - площадь воздействия;  $l$  - величина МЭП;  $k$  - коэффициент пропорциональности, зависящий от теплофизических констант обрабатываемого материала.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при обработке искровыми разрядами происходит аномальное насыщение обрабатываемой поверхности кислородом, что может быть использовано в формировании поверхности, обладающей специальными свойствами. Кроме того, условия переноса материала с анода на катод критично к величине МЭП - при больших расстояниях происходит распыление легких компонент сплава анода, что позволяет целенаправленно формировать фазовый состав поверхностного слоя.

Для изучения проникновения в железо при искровом легировании атомов азота (без примесей), эксперименты проводили в среде очищенного азота и использовали анод из железа, содержащего радиоактивный изотоп  $^{55}\text{Fe}$ . Атомы азота, образующие в процессе ЭИЛ  $^{55}\text{Fe}_4\text{N}$ , располагаются преимущественно вдоль границ зерен (рис. 7), а твердый раствор азота в железе и собственные меченые атомы железа находятся внутри зерен. Нитрид железа и твердый раствор азота в железе сохраняют свойственную образованию в равновесных условиях симметрию - ГЦК и ОЦК, соответственно.

Однако соотношение компонентов в нитриде несколько отличается от стехиометрического – вместо 1:4

наблюдается 1:3,8. Следовательно, формирование нитрида происходит с небольшим недостатком азота.

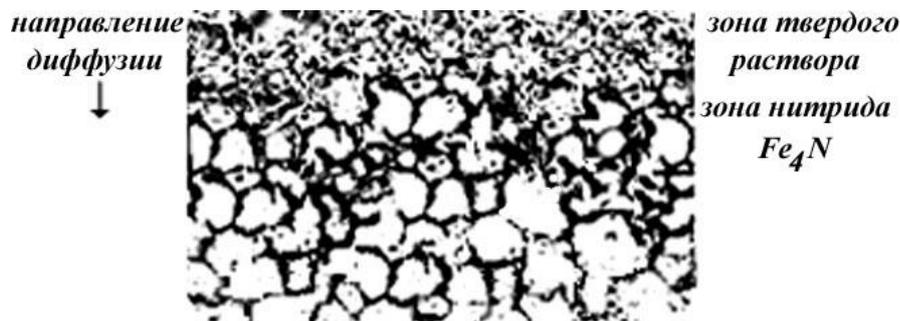


Рис. 7. Микроавторадиограмма железа, насыщенного стабильным азотом и изотопом <sup>55</sup>Fe в процессе легирования,  $x = 500$ ,  $W = 3,6$  Дж,  $\tau_1 = 200$  мкс,  $\tau = 30$  с,  $l_{\text{МЭП}} = 0,5$  мм

Аналогичное распределение по границам зерен нитридных фаз Fe<sub>4</sub>N с мечеными атомами азота показал активационный анализ (<sup>12</sup>N) (рис. 8). Однако в объеме зерен также присутствует значительное количество равномерно

распределенных атомов азота. Следовательно, внутри зерна располагается твердый раствор азот в железе, а нитриды железа находятся в металле вдоль границ зерен.

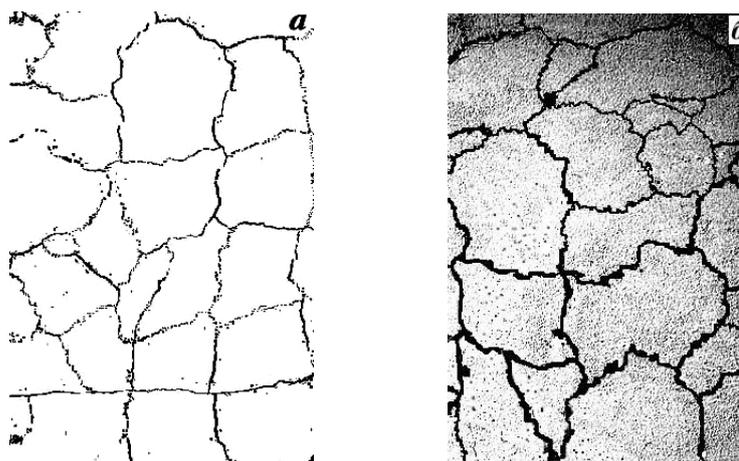


Рис. 8. Микроструктура (а) и микроавторадиограмма в излучении активированного азота <sup>12</sup>N (б) железа, насыщенного азотом по режиму  $W = 2,4$  Дж,  $\tau_1 = 200$  мкс,  $\tau = 30$  с,  $l_{\text{МЭП}} = 2$  мм,  $x = 2000$

Обработка наиболее распространенного в природе стабильного железа (т.е. содержащего до 97 – 98 % <sup>56</sup>Fe и 2 – 3 % <sup>57</sup>Fe) искровыми разрядами анодом из стабильного железа того же состава в среде меченого по углероду CO<sub>2</sub> и в среде стабильного углекислого газа с железным анодом, содержащим радиоактивный изотоп <sup>14</sup>C, привела к одинаковым результатам. Авторадиограммы имели сходный характер (рис. 9). В обоих случаях имело место равномерное распределение меченых атомов внутри зерен и выделение фаз внедрения по границам зерен. Рентгеноструктурный анализ

легированного углеродом железа, полученного при использовании стабильных железа и углерода, показал, что на поверхности и в диффузионной зоне присутствуют высокодисперсное ГЦК-железо, цементит Fe<sub>3</sub>C с недостатком углерода и пересыщенный твердый раствор углерода в ОЦК-железе (тетрагональный мартенсит). Отметим, что с увеличением энергии искрового разряда от 0,3 до 6,4 Дж выявляемые авторадиографически содержание аустенитной  $\gamma$ -фазы (<sup>14</sup>C), карбидов Fe<sub>3</sub>C (<sup>14</sup>C) и глубина проникновения атомов углерода <sup>14</sup>C увеличивается соответственно в 2 и 5 раз.

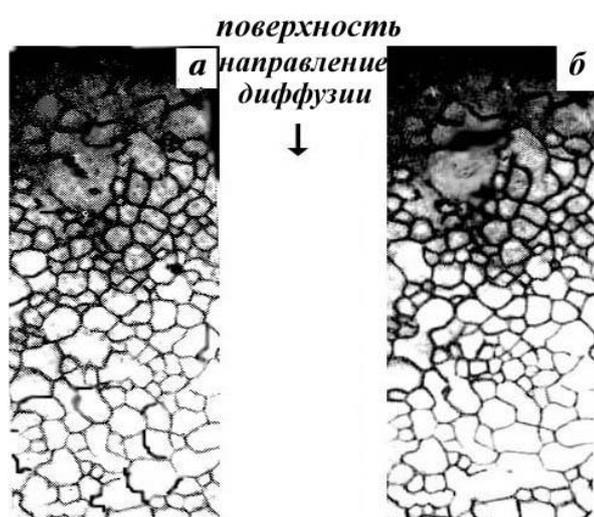


Рис. 9. Проникновение атомов углерода  $^{14}\text{C}$  в железо из атмосферы (а) и из анода (б),  $\times 500$ ,  $W = 6,4$  Дж,  $\tau_1 = 200$  мкс,  $\tau = 2$  мин.,  $l_{\text{МЭП}} = 0,5$  мм

При введении в железо инертных газов (аргон и криптон) эксперименты проводили в среде аргона или аргона с добавками радиоактивного изотопа криптона  $^{85}\text{Kr}$ . В первом случае использовалось стабильное железо и изотоп криптона  $^{85}\text{Kr}$ , во втором – железный анод содержал небольшое количество радиоактивного изотопа железа  $^{55}\text{Fe}$ , а в атмосфере был только стабильный аргон.

Авторадиографический и послойный радиометрический анализ показали, что как собственные атомы, так и атомы инертных газов проникают в глубь железа на макроскопические глубины (рис. 10).

Отметим, что вблизи поверхности атомы криптоны присутствуют в небольшом количестве, поскольку из-за повышения температуры при действии искровых разрядов происходит частичная термодесорбция.

Обращает на себя внимание тот факт, что авторадиограммы, полученные с помощью  $^{85}\text{Kr}$  и  $^{55}\text{Fe}$ , становятся практически одинаковыми, начиная с глубины  $\sim 10$  мкм, поскольку атомы и криптона, и железа располагаются равномерно в плоскостях, параллельных поверхности.

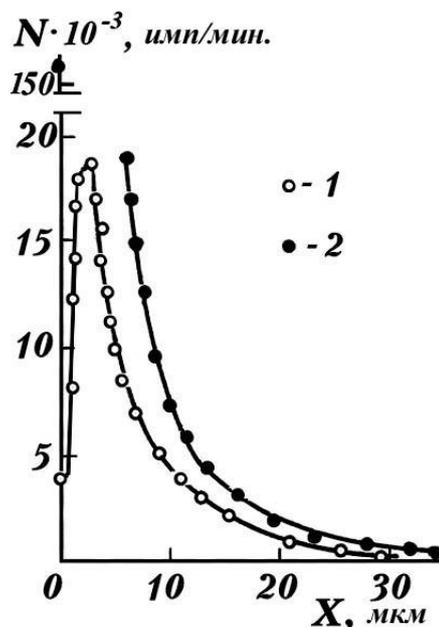


Рис. 10. Распределение в железе атомов криптона  $^{85}\text{Kr}$  (из атмосферы) (1) и  $^{55}\text{Fe}$  (из анода) (2),  $W = 0,9$  Дж,  $\tau_1 = 200$  мкс,  $\tau = 1$  мин.,  $l_{\text{МЭП}} = 0,5$  мм.

То есть миграция обоих элементов происходит по объемному механизму, при этом возникает твердый раствор криптона в железе, распределенный преимущественно по объему зерен.

На меньшем удалении от поверхности вглубь железа и на самой поверхности распределение атомов инертного газа коренным образом отличается от распределения собственных атомов (рис. 11).

Так, атомы криптона скапливаются в образующихся в процессе обработки газонаполненных порах диаметром до 2 - 3 мкм, а атомы железа локализуются на стенках пор, на границах и в объеме зерен. Внутри зерен атомы криптона не обнаруживаются.

Те же закономерности наблюдаются на полученных активационным методом авторадиограммах железа, обрабатываемого железным анодом в среде аргона.

## ЛИТЕРАТУРА

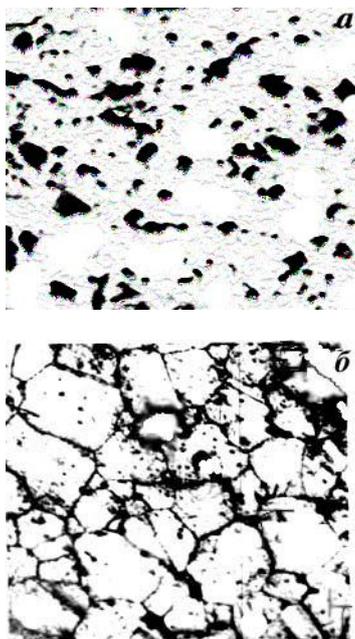


Рис. 11. Распределение в железе атомов криптона  $^{85}\text{Kr}$  (а) и  $^{55}\text{Fe}$  (б),  $W = 0,9$  Дж,  $\tau_i = 200$  мкс,  $\tau = 1$  мин.,  $l_{\text{МЭП}} = 0,5$  мм, микроавтордиограммы сняты с плоскости, параллельной поверхности, на глубине 3 мкм,  $\times 700$

Вблизи поверхности локализация атомов металла и инертного газа различна, а на глубинах  $\leq 10$  мкм атомы обоих элементов располагаются равномерно в объеме зерна (рис. 12).

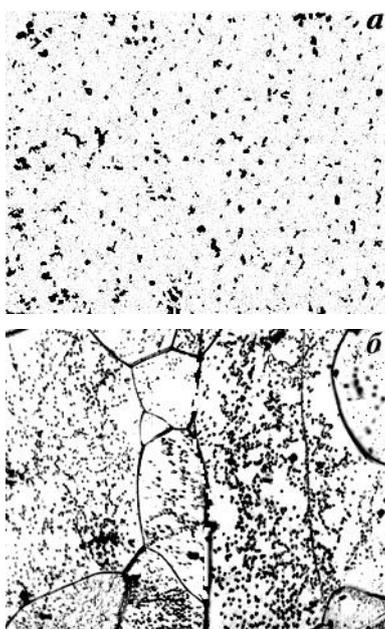


Рис. 12. Распределение в железе атомов аргона  $^{41}\text{Ar}$  (а) и  $^{55}\text{Fe}$  (б),  $W = 0,9$  Дж,  $\tau_i = 200$  мкс,  $\tau = 1$  мин.,  $l_{\text{МЭП}} = 0,5$  мм, микроавтордиограммы сняты с плоскости, параллельной поверхности, на глубине 15 мкм,  $\times 1000$

1. D.C. Ingram and D.G. Armour. High dose implantation of Xe into Ni. J. Nucl. Mater. 1982; 124 (1/3): 117-9.
2. D.S. Gertsriken, V.M. Tyshkevich and T.V. Yurik. Krypton migration in aluminium on irradiation in a glow discharge. Phys. Metals 1991; 10(5): 820 – 4.
3. D.S. Gertsriken, V.M. Tyshkevich and T.V. Yurik. Caesium diffusion in an FCC metals at annealing and glow discharge. Phys. Metals 1991; 10 (4): 652 – 6.
4. M.E. Gurevich, A.F. Zhuravlev, L.A. Krushinskaya, L.N. Larikov. Surface structural changes in Al bombarded by low-energy Ar ions. Phys. Metals 1991; 10 (6): 1007 – 12.
5. D.S. Gertsriken, V.F. Mazanko, V.M. Tyshkevich et al. Interaction of elements with iron and copper during pulse straining. Phys. Metals 1995; 14 (12): 1329 – 41.
6. Д.С. Герцрикен, С.М. Захаров, В.Ф. Мазанко, В.М. Миронов, А.В. Рясный. Влияния облучения инертными газами в плазме тлеющего разряда на механические свойства сплавов на основе железа и алюминия. Труды XII Межд. Совещ. «Радиационная физика твёрдого тела», Севастополь, 1-6 июня 2002 г. — М.: НИИ ПМТ, 2002: 214 - 9.
7. N.N. Koval, S.V. Grigoriev, Yu.F. Ivanov et al. Application of a low-pressure arc discharge for formation of hard diffusion surface layers. XXIst International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum (Yalta, Crimea, Sept. 27, 2004-Oct. 1, 2004). Tomsk: Institute of High Current Electronics, 2004; 2: 583 - 6.
8. В.Ф. Мазанко, В.М. Миронов, Д.В. Миронов, Д.С. Герцрикен, В.М. Тышкевич. Процессы взаимодействия металлов в условиях электроискровой и ионноплазменной обработки. Взаимодействие излучений с твердым телом «ВИТТ-2001», 3-5 октября 2001 г., Минск, 2001: 85-8.
9. В.В. Арсенюк, Д.С. Герцрикен, В.Ф. Мазанко, П.В. Перетятку, В.В. Михайлов. Влияние электроискровой обработки на фазовый склад молибденовых покрытий на стали 20 // Металлознавство та обробка металов 2002; (4): 3 - 8.
10. V.F. Mazanko, V.M. Mironov, D.S. Gertsriken, P.V. Peretiaku. Formation of

phases in metals at spark discharges processing. Diffusion and diffusional phase transformations in alloys, Bulletin of Cherkasy State University. Physics 2002; 37-38: 209-12.

11. В.П.Бевз, Д.С.Герцрикен, Г.В.Луценко, В.Ф.Мазанко, Д.В. Миронов. Взаимодействие многофазных систем с бомбардирующими ионами в искровых разрядах // Материалы 6-й Межд. Конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом», 28-30 сентября 2005 г., Минск, Беларусь, с. 276-278

12. В.М. Миронов, Д.В. Миронов, В.Ф. Мазанко, Д.С. Герцрикен. Особенности взаимодействия молибдена и железа при электроискровой обработке // Труды XVI Международного совещания «Радиационная физика твердого тела», Севастополь, 3 – 8 июля 2006 г., М.: Министерство образования и науки РФ, С. 578 - 85.

13. Герцрикен Д.С., Мазанко В.Ф., Чао Шенжу, Чжан Цженю, Миронов Д. В., Миронов В. М. Взаимодействие никеля и молибдена с газами воздуха под действием искровых разрядов // Сборник трудов 50 Международного симпозиума «Актуальные проблемы прочности» 27 сентября – 1 октября 2010 года, Витебск, Беларусь, ч.2, С. 164 -167.

14. В.Ф. Мазанко, Д.В. Миронов, Д.С. Герцрикен, П.В. Перетятку, Т.В. Миронова Взаимодействие металлов с легкими элементами и инертными газами при действии искровых разрядов // Сб. тр. XVIII Межд. Совещ. «Радиационная физика твердого тела», Севастополь, 7 – 12 июля 2008 г., М.: Министерство образования и науки РФ, С. 93 - 99.

15. В.Ф. Мазанко, Д.С. Герцрикен, Е. Н. Храновская, В.О. Носовский, О.Н. Еременко, В.М. Миронов, Д.В. Миронов, В.В. Алексеева. Влияние температуры на диффузионные процессы в металлах при обработке искровыми разрядами и импульсном сжатии // Труды XVII Международного совещания «Радиационная физика твердого тела», Севастополь, 9 – 14 июля 2007 г., М.: Министерство образования и науки РФ, С. 446 – 453.

16. Д.В.Миронов, В.М.Миронов, В.Ф.Мазанко, Д.С.Герцрикен. Особенности образования покрытий на металлических материалах под действием искровых

разрядов // Тр. VI Междунар. конференции по модификации материалов пучками частиц и плазменными потоками. — 23-28 сентября 2002 г. - Томск: ТПУ - с. 621-625.

17. Г.В.Луценко, В.Ф.Мазанко, Д.С.Герцрикен, Д.В.Миронов, В.М.Миронов. Влияние магнитного поля при электроискровой обработке железа на проникновение диамагнитных элементов // Тр. IV Межд. конф. «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» — Томск: ТПУ, 2004, с. 306 – 308.

18. П.В.Перетятку, В.В.Михайлов, В.Ф.Мазанко, Д.С.Герцрикен, В.М.Фальченко. Массоперенос и фазообразование в многокомпонентных системах в условиях электроэрозионного легирования - Актуальные вопросы диффузии, фазовых и структурных превращений в сплавах, 19-24 июня 1995 г., Сокирне, Украина, Черкассы, ЧГУ: 1995, С. 163-9.

19. Тышкевич В.М., Герцрикен Д.С., Фальченко В.М., Перетятку П.В., Янович А.И. Особенности формирования многокомпонентных покрытий на титановом сплаве VT-20 при электроискровом легировании // Вістник Черкаського Держуніверситету, 1999, с. 16 -23.

20. В.М.Миронов, Т.Ф.Миронова, В.Ф.Мазанко, Д.С.Герцрикен. Применение импульсных методов воздействия для получения коррозионностойких покрытий на сталях // Сб. докл. “Температуроустойчивые функциональные покрытия”, Тула: ТПИ, 2001, ч. 2, с. 161 - 165

21. В.В.Арсенюк, Герцрикен Д.С., В.Ф.Мазанко, П.В.Перетятку, В.В.Михайлов. Дослідження фазового складу молибденових покриттів на залізі та сталі при електроіскровій обробці // Доповіді НАНУ, 2000, №11, с. 113 – 116.

22. Г.В.Луценко, Д.С.Герцрикен, В.Ф.Мазанко, Д.В.Миронов, В.М.Миронов, С.П.Ворона, Е.В.Ивашенко. Влияние магнитного поля при электроискровой обработке железа на проникновение диамагнитных элементов // Тр. IV Межд. конф. «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» — Томск: ТПУ, 2004, с. 300 -302

23. И.П.Селинов. Изотопы, т. 1. М.: Наука, 1970; 624.

24. G.M. Lederer, I.M. Hollander, I. Perlman. Table of isotopes. New York: Ed. Willey 1967; 820.
25. Верхотуров А.Д. Технология ЭИЛ металлических поверхностей. – Киев: Техника, 1982. — 181 с.
26. Грузин П.Л. Применение искусственно радиоактивных индикаторов для изучения процессов диффузии и самодиффузии // ДАН СССР. - 1952. - 86, № 2.- С. 289 - 292.
27. Бокштейн С.З., Кишкин С.Т., Мороз Л.М. Исследование строения металлов методом радиоактивных изотопов. - М.: Оборонгиз, 1959. - 92 с.
28. S. Bleecken. Die abbildungseigenschaften autoradiographischer systeme. Z. Naturforschg. 1968; Bd. 23 b (10): 1339 – 59 und (11): 1478 – 95.
29. Бокштейн С.З. Диффузия и структура металлов. - М.: Metallurgia, 1973. - 205 с.
30. N.M. Blackett, D.M.Parry. A new methods of analyzing electron microscope autoradiographs using hypothecal grain distribution. J. Cell. Biol. 1973; 57: 9 -16.
31. Бокштейн С.З., Гинзбург С.С., Мороз Л.М., Кишкин С.Т. Электронномикроскопическая автордиография в металловедении — М.: Metallurgia, 1978. — 264 с.
32. A.W. Rogers. Practical autoradiography. Amstersham: Amstersham Int. Ltd. 1979; Rev.20: 74.
33. I.W. Butler, E.A. Wolicki, M.K. Bernett. Analysis of metal surface for residual grain of polishing compound. Trans. of Amer. Nucl. Soc. 1970; 13(1): 57 -8.
34. Ю.Ф.Бабикина, В.М.Минаев. Активационная автордиография. Т.1, М.: МИФИ 1978; 84.
35. G. Quaglia, G. Weber. Application de la methode de dosage en surface à l'aide des reactions nucleaires pour l'evaluation de l'interference surface-masse. J. of Radioanal. Chem. 1973; 17: 91 – 100.
36. Черепин В.Т., Васильев М.А. Вторичная ионно-ионная эмиссия металлов и сплавов. - Киев: Наук. думка, 1975. - 239 с.
37. S. J.V. Reed. Electron probe microanalysis. London-New York-Melbourne: Cambridge University Press 1975; 390.
38. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов.- М.: Изд. ф-м.л.1964.-864 с.
39. R. Mössbauer. Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in <sup>191</sup>Ir. Z. Physik 1958; 151 (2): 3-13.
40. T. A. Carlson. Photoelectron and Auger spectroscopy. New York-London: Plenum press 1980; 319.
41. J.I. Goldstein, H. Yakowitz. Practical scanning electron microscopy. New York: Pergamon Press 1978; 301.
42. Качанов Н.Н., Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. — М.: Машиностроение, 1960. — 216 с.
43. Герцрикен Д.С., Тышкевич В.М. Тлеющий разряд и инертные газы в металлах – Киев: Академперіодика. – 282 с.
44. Коваль Ю.Н., Барабаш О.М. Кристаллическая структура металлов и сплавов. - Киев: Наук. думка, 1986. - 599 с.
45. В.Ф. Мазанко, Д.С. Герцрикен, Е. Н. Храновская, В.О. Носовский, О.Н. Еременко, В.М. Миронов, Д.В. Миронов, В.В. Алексеева. Влияние температуры на диффузионные процессы в металлах при обработке искровыми разрядами и импульсном сжатии . Труды XVII Международное совещание «Радиационная физика твердого тела», Москва: МОН РФ, 2007, С. 446 – 453.
46. В.Ф. Мазанко, А.В. Покоев, В.М. Миронов, Д.С. Герцрикен, Д.В. Миронов, Г.В. Луценко. Диффузионные процессы в металлах под действием магнитных полей и импульсных деформаций. Москва: Машиностроение, 2006, т. 2, 310 с.
47. Lewitz F., Galas G., Bonnin D., Le Grand A.A. Etude par spectroscopie Mössbauer du fer (111) dans verres silicons multicoposants d'intérêt géologique // Rew. Phys. Appl. – 1980. – 15, № 3. – P. 1169 – 1173.
48. Van Diepen A.M., Popma Th.I.A. Temperature dependence of hyperfine field amorphous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Solid state comp. – 1988. – 27, № 1. – P. 121 – 125.