

PACSnumbers: 43.35.+d, 62.20.Qr, 68.37.Hk, 68.55.J-, 68.55.Nq, 81.40.Ef, 81.40.Pq, 81.65.-b

Механічні властивості, фазовий і хемічний склади поверхні стопу VT6 після УЗУО в хемічно активних і нейтральному середовищах

М. О. Васильєв, Б. М. Мордюк, Г. І. Прокопенко, С. М. Волошко*,
Л. Ф. Яценко**, Н. І. Хріпта

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна*

***Філія «Науково-дослідний та конструкторсько-технологічний
інститут залізничного транспорту» ПАТ «Укрзалізниця»,
вул. І. Федорова, 39,
03038 Київ, Україна*

Проведено ультразвукове ударне оброблення (УЗУО) титанового стопу VT6 в інертному (аргон) та хемічно активних середовищах — на повітрі за кімнатної температури й у рідкому азоті за криогенних температур. Показано, що інтенсивна пластична деформація поверхні за умов УЗУО сприяє формуванню наноструктури (з розміром структурних елементів α - і β -

Corresponding author: Mykhaylo Oleksiyovych Vasylyev
E-mail: vasil@imp.kiev.ua

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

**National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37 Peremohy Ave., 03056 Kyiv, Ukraine*

***Branch of PJSC 'Ukrzaliznytsia'
'Research, Engineering and Design Institute of Railway Transport',
39 I. Fedorova Str., 03038 Kyiv, Ukraine*

Citation: M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, G. I. Prokopenko, S. M. Voloshko, L. F. Yatsenko, and N. I. Khripta, Mechanical Properties, Phase and Chemical Compositions of a Surface of the Ti–6Al–4V Alloy After Ultrasonic Impact Treatment in Chemically Active and Neutral Mediums, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 8: 1029–1049 (2018) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.40.08.1029.

фази у 35–53 нм і 27–37 нм відповідно) та перебігу механохімічних реакцій окиснення поверхневих шарів стопу ВТ6 на повітрі за кімнатної температури та їх азотування у рідкому азоті. Методами енергодисперсійної аналізи та рентгенівської дифрактометрії зафіксовано інтенсивне насичення поверхневого шару киснем (до 60 ат.%) з утворенням оксиду TiO_2 (рутил) та азотом (до 25–65 ат.%) з утворенням нітридів титану TiN та Ti_2N . Максимальний ефект зміцнення (зростання мікротвердості у $\cong 3$ рази) та підвищення зносостійкості (у $\cong 2$ рази) поверхні стопу ВТ6 після УЗУО за оптимального режиму оброблення ($A = 25$ мкм, $\tau = 120$ с) спостерігається в середовищі рідкого азоту. Обговорено можливі механізми окиснення й азотування поверхневих шарів за умов їх інтенсивної деформації. Показано, що застосування деформаційних метод модифікації поверхні титанових стопів є перспективним напрямом підвищення їхньої довговічності, зокрема стійкості до зношування.

Ключові слова: криогенна інтенсивна пластична деформація, ультразвукове ударне оброблення (УЗУО), наноструктура, механохімічні реакції, окиснення, азотування, зміцнення, зношування.

Ultrasonic impact treatment (UIT) of titanium Ti–6Al–4V alloy is carried out in inert (argon) and chemically active environments—in the air at room temperature and in liquid nitrogen at cryogenic temperatures. As shown, severe plastic deformation of the surface at the UIT facilitates the formation of nanostructure (with the size of structural elements of α - and β -phases of 35–53 nm and 27–37 nm, respectively). It also results in mechanochemical reactions as the oxidation of surface layers of the Ti–6Al–4V alloy in the air at room temperature and their nitridation in liquid nitrogen. As established by energy dissipation analysis and X-ray diffractometry, the intense saturation of the surface layer with oxygen (up to 60 at.%) results in the formation of TiO_2 (rutile) and the saturation with nitrogen (up to 25–65 at.%) leads to the formation of the titanium TiN and Ti_2N nitrides. The maximum of hardening effect (the increase of microhardness by $\cong 3$ times) and the increase in durability (by $\cong 2$ times) of the surface of the Ti–6Al–4V alloy are observed in the liquid-nitrogen environment after optimal UIT regime ($A = 25$ μm , $\tau = 120$ s). Possible mechanisms of oxidation and nitridation of the surface layers at severe deformation are discussed. As shown, the application of deformation methods for modifying the surface of titanium alloys is a promising direction for increasing their durability, in particular, wear resistance.

Key words: cryogen severe plastic deformation, ultrasound impact treatment (UIT), nanostructure, mechanochemical reactions, oxidation, nitridation, hardening, wear.

Проведена ультразвуковая ударная обработка (УЗУО) титанового сплава ВТ6 в инертной (аргон) и химически активных средах — на воздухе при комнатной температуре и в жидком азоте при криогенных температурах. Показано, что интенсивная пластическая деформация поверхности в условиях УЗУО способствует формированию наноструктуры (с размером структурных элементов α - и β -фазы 35–53 нм и 27–37 нм соответственно) и протеканию механохимических реакций окисления поверхностных слоёв сплава ВТ6 на воздухе при комнатной температуре и азотирования в

жидком азоте. Методами енергодисперсионного анализа и рентгеновской дифрактометрии зафиксировано интенсивное насыщение поверхностного слоя кислородом (до 60 ат.%) с образованием оксида TiO_2 (рутил) и азотом (до 25–65 ат.%) с образованием нитридов титана TiN и Ti_2N . Максимальный эффект упрочнения (рост микротвёрдости в $\cong 3$ раза) и повышение износостойкости (в $\cong 2$ раза) поверхности сплава ВТ6 после УЗУО при оптимальном режиме обработки ($A = 25$ мкм, $\tau = 120$ с) наблюдается в среде жидкого азота. Обсуждены возможные механизмы окисления и азотирования поверхностных слоёв в условиях их интенсивной деформации. Показано, что применение деформационных методов модификации поверхности титановых сплавов является перспективным направлением повышения их долговечности, в частности износостойкости.

Ключевые слова: криогенная интенсивная пластическая деформация, ультразвуковая ударная обработка (УЗУО), наноструктура, механохимические реакции, окисление, азотирование, упрочнение, износ.

(Отримано 15 січня 2018 р.)

1. ВСТУП

Дослідження нанокompозитних захисних покриттів з різним хемічним складом і структурою представляє на сьогодні великий інтерес [1]. З цією метою продовжується використання методів вакуумного йонно-плазмового напорошення [2]. Застосування методів інтенсивної пластичної деформації для формування зносостійких композиційних покриттів на легких конструкційних стопах, уможливорює досягти істотного зміцнення та підвищення зносостійкості цих стопів. Найбільш поширеною є метода фрикційного перемішування (МФП), у якому використовується циліндричний стержень, який втілюється в поверхню, обертається і переміщується вздовж неї під навантаженням [3]. Ультразвукове ударне оброблення (УЗУО) є однією з найбільш ефективних метод модифікації поверхні [4, 5] і може стати доволі ефективною та простою альтернативою МФП, який потребує застосування інденсторів спеціальної форми. Однак на сьогодні методика УЗУО відпрацьована тільки для умов оброблення на повітрі за кімнатної температури [6]. Саме українські вчені займають провідні позиції у цьому напрямі як при розробці обладнання [7], так і проведенні фундаментальних досліджень [8]. Серед іноземних вчених слід відмітити роботи С. А. Rodopoulos із колегами [9, 10].

Незважаючи на це, на сьогодні таке оброблення, в основному, використовується для істотного пониження залишкових напружень у зварних з'єднаннях, що сприяє підвищенню їхньої втомної міцності [11]. Така ситуація, в першу чергу, пов'язана із значним впливом процесів оксидування [12] на микротвердість поверхневих шарів, що заважає досягти задовільної відтво-

рюваності результатів.

З метою подрібнення зерна для підвищення міцності, активно застосовується інтенсивна пластична деформація об'єму матеріалу, в тому числі титанового стопу Ti-6Al-4V [13] за криогенних температур [14, 15]. Значна роль у з'ясуванні впливу температури деформування на ступінь фрагментації структури титану за криогенних температур належить співробітникам ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України під керівництвом П. А. Хаймовича [16]. За низьких температур, по-перше, необхідний менший рівень напружень для формування подрібненої субзеренної структури; по-друге, гальмуються дифузійні процеси міграції атомів, а відповідно і термічно активовані механізми відновлення деформованої структури.

Саме тому, був запропонований та практично реалізований принципово новий підхід створення композиційних покриттів, який полягає у реалізації переваг об'єднання ефекту механічної нанокристалізації і перебігу механохімічних реакцій у приповерхневих шарах оброблюваних ультразвуковим ударним обробленням матеріалів у хемічно активному середовищі за криогенних температур [16]. Це принципово відрізняє запропоновану методику від добре відомих методів синтезу об'ємних композиційних матеріалів і методу криодеформації всього об'єму матеріалу.

Перші обнадійливі результати були одержані на прикладі стопу Д16 [17]. Подрібнення вихідної структури до наномасштабного рівня, а також перебіг механохімічних реакцій під дією оброблення за криогенних температур порівняно з традиційною методикою УЗУО, уможливило зміцнення поверхні до $\cong 500\%$, збільшення товщини модифікованого шару до $\cong 250$ мкм (на повітрі до $\cong 100$ мкм), зменшення шерсткості поверхні в 2,5 рази, підвищення зносо- та корозійної стійкості, втомної довговічності до $\cong 3$ разів.

Надалі спектер матеріалів, які піддавались УЗУО у різних атмосферах, був значно розширений. Наприклад, максимальні значення мікротвердості поверхні сталі 12X18H10T на рівні 6 ГПа досягнуто саме після УЗУО в рідкому азоті [18], що зумовлено формуванням максимальної об'ємної частки α' -мартенситу (53%) порівняно із обробленням на повітрі (9%), нанорозмірами зерен α' -мартенситу (24 нм) й аустеніту (45 нм) і наявністю нанодвійників (60–120 нм). У той же час для стопу Д16 УЗУО на повітрі уможливило одночасно із наноструктуруванням поверхневого шару сформувати на ньому оксидне покриття з максимальною мікротвердістю $HV_{100} = 12$ ГПа і товщиною 20–30 мкм, тоді як оброблення в рідкому азоті уможливило досягти меншого значення $HV_{100} = 7$ ГПа [17].

Метою даної роботи є порівняльна аналіза особливостей хемічного та фазового складів приповерхневих шарів титанового стопу

ВТ6, змін їх мікротвердості та зносостійкості внаслідок УЗУО в хемічно активних (повітря, рідкий азот) та нейтральному (аргон) середовищах.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Досліджувався титановий сполук ВТ6 (система Ti–6Al–4V) із наступним хемічним складом (мас.%/ат.%): Ti — 85,21–89,05; Al — 6,18–10,51; V — 4,28–4,76. Зразки циліндричної форми (Ш — 8 мм, В — 5 мм) попередньо відпалювались у вакуумі ($P = 10^{-3}$ Па) при температурі 700°C впродовж 2 годин і охолоджувались разом з піччю. Після термічного оброблення поверхню зразків піддавали механічному шліфуванню та наступному поліруванню. У вихідному стані (рис. 1) мікроструктура сполуку ВТ6 складається із зерен α (ГЦП)-фази розміром $\cong 2\text{--}4$ мкм і світлих прошарків між ними β (ОЦК)-фази товщиною $\cong 0,3\text{--}0,5$ мкм.

Для інтенсивного пластичного деформування поверхні зразків використано ультразвукову установку, виготовлену в Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, принцип дії якої викладений у [5, 17, 18]. Частота ультразвукового генерато-

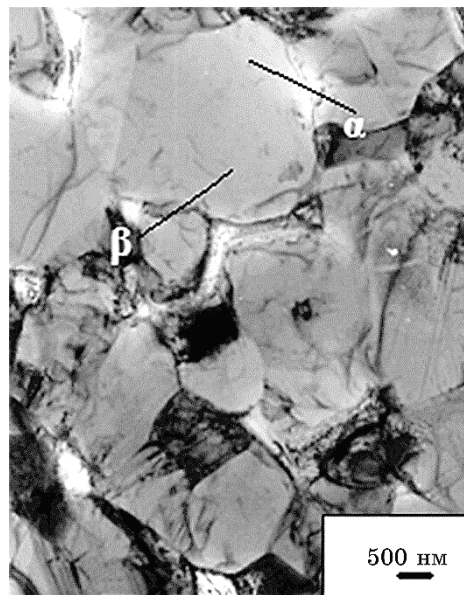


Рис. 1. Вихідна структура сполуку ВТ6: рівновісні зерна α -фази та прошарки β -фази (позначено стрілками).

Fig. 1. Initial microstructure of the Ti–6Al–4V alloy: uniaxial grains of α -phase and β -phase interlayers (indicated by arrows).

ра складала 21 кГц, потужність — 0,6 кВт. Багатократне ударне деформування проводилося за контактною схемою «бойок–зразок». Частота ударів бойка $\cong 3$ кГц. Використовувався бойок циліндричної форми ($\varnothing 5$ мм, $l = 18$ мм) із загартованої сталі ШХ15 ($HRC = 61-63$).

УЗУО проводили за кімнатної температури на повітрі, в середовищі інертного газу (аргон), а також за криогенних температур у рідкому азоті (77 К). Амплітуда A ультразвукових коливань торця концентратора складала 25 мкм, тривалість оброблення τ варіювалася від 10 до 150 с, енергія ударного імпульсу — 7,5 мДж. В процесі оброблення зразок стопу ВТ6 розміщувався у спеціальній сталевій оправці висотою 7 мм, в яку заглиблювався на 3 мм. Таким чином, зразок знаходився у зоні дії бойка в умовах, наближених до квазігідростатичного стиснення. За рахунок зміни тривалості деформування забезпечувався ступінь істинної деформації і швидкість деформації в діапазоні $e = 0,1-1$ та $v = 3,3$ м/с відповідно. Експериментально визначено, що температура в зоні контакту для обраних режимів УЗУО нагріву зразка і бойка не перевищувала 60°C.

Дослідження мікроструктури поверхні після УЗУО проводились за допомогою інвертованого металографічного мікроскопу Axiovert 25CA. Мікротвердість за Віккерсом визначали на мікротвердомірі ПМТ-3М при навантаженні 100 г. Вимірювання мікротвердості зразків проводилося не менше 7 разів для виключення випадкових похибок.

Для рентгенівських досліджень застосовувалися дифрактометр Rigaku Ultima IV (випромінювання $\lambda_{K\alpha}$ -Fe та $\lambda_{K\alpha}$ -Cu). Зйомка проводилася в інтервалі кутів $2\theta = 20-140^\circ$ з кроком $0,02^\circ$ та часом витримки 2 с. Величина мікронапружень і середній розмір областей когерентного розсіяння (ОКР) визначалися методом апроксимації.

Для досліджень мікроструктури використано електронні мікроскопи JEM 2000 FXII (фірма JEOL) із пришвидшувальною напругою у 200 кВ, а також РЕММА-106И з енергодисперсійним аналізатором.

Випробування на зносостійкість здійснювалися в умовах сухого тертя–ковзання за схемою «циліндр–площина» (контр-тіло циліндричної форми з надтвердого стопу ВК8 діаметром 2–3 мм, амплітуда $A = 200$ мкм, навантаження $P = 1105$ г, частота $f = 50$ Гц, час зношування $\tau = 10$ хв.).

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Твердість і опір зношуванню

Кінетику зміни мікротвердості на поверхні стопу ВТ6 в залежно-

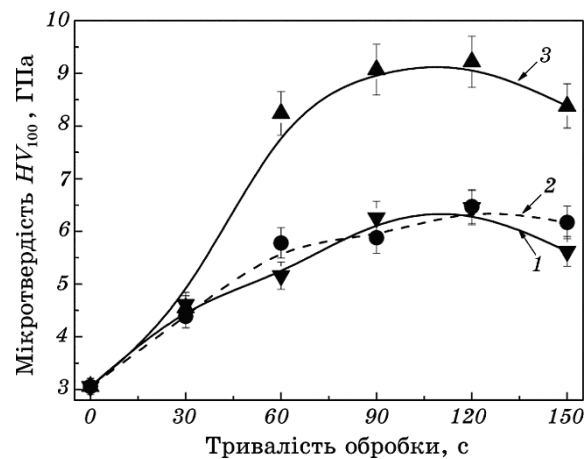


Рис. 2. Залежності мікротвердості поверхневих шарів ступу ВТ6 від тривалості УЗУО на повітрі (1), в аргоні (2) та в рідкому азоті (3).

Fig. 2. Dependences of microhardness of the surface layers of the Ti-6Al-4V alloy on the UIT duration in air (1), in argon (2) and in liquid nitrogen (3).

сті від тривалості УЗУО в різних атмосферах наведено на рис. 2. Як видно, зі збільшенням часу оброблення відбувається монотонне зростання мікротвердості, максимальний ефект зміцнення досягається при обробленні впродовж 120 с. Тобто даний режим оброблення є оптимальним для поверхневого зміцнення із застосуванням ультразвукової ударної деформації для ступу ВТ6. Систематичні експерименти показали, що збільшення тривалості ($\tau > 120$ с) оброблення призводить до пониження мікротвердості, тобто спостерігається ефект знеміцнення поверхневих шарів, що спричинений, ймовірно, процесами динамічного повернення і рекристалізації в процесі деформування [6].

Максимальний ефект зміцнення поверхні ступу ВТ6 після УЗУО при оптимальному режимі (амплітуда $A = 25$ мкм, час УЗУО $\tau = 120$ с) в середовищі рідкого азоту складає $\cong 3$ рази, в аргоні $\cong 2,3$ рази та на повітрі $\cong 2$ рази (рис. 2).

Зміну мікротвердості за глибиною модифікованого шару показано на рис. 3. На повітрі максимальне значення мікротвердості $HV = 5,7$ ГПа спостерігається на глибині до $\cong 10$ мкм від поверхні, після чого поступово зменшується за відстанню. Товщина модифікованого шару складає $\cong 25$ мкм. Підвищення мікротвердості при УЗУО на повітрі, ймовірно, пов'язано з механосинтезом зміцненого оксидного шару, формуванням під ним нанодисперсної структури з підвищеною густиною дислокацій і виникненням стискальних напружень [19]. Підвищення мікротвердості поверхневих шарів під дією УЗУО в аргоні зумовлено наявністю при-

поверхневого градієнту підвищеної густини дислокацій та відповідного поля внутрішніх залишкових напружень. Товщина модифікованого шару складає до 10 мкм (рис. 3, б).

Найбільш істотні зміни відбуваються внаслідок УЗУО в рідкому азоті. Максимальне значення мікротвердості складає близько 9 ГПа (це значно більше ніж на повітрі та в аргоні) та поступово зменшується із глибиною модифікованого шару, яка також більша ніж у попередніх випадках ($\cong 30$ мкм). Така висока твердість обумовлена тим, що в тонкому поверхневому шарі поряд з наявними і після УЗУО в інших середовищах високій густині дефектів структури та залишкових напруженнях стиснення в даному випадку відбувається формування нітридних сполук. Причиною можуть бути висока частота та ударний характер деформаційних

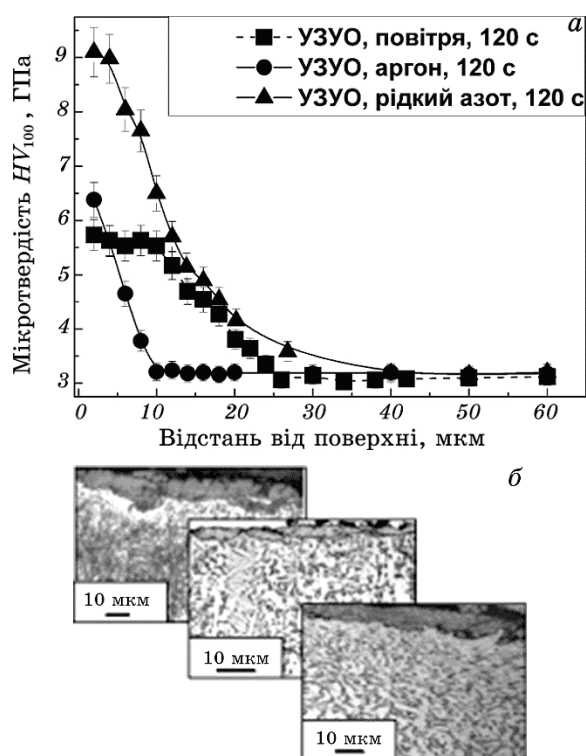


Рис. 3. Зміни мікротвердості (а) по товщині після УЗУО ступу ВТ6 на повітрі (1), в аргоні (2), в рідкому азоті (3) та відповідні мікроструктури (б) модифікованих шарів (оптична металографія).

Fig. 3. Depth profiles of microhardness (a) of the Ti-6Al-4V alloy specimens after UIT in air (1), in argon (2), in liquid nitrogen (3), and appropriate microstructures (b) of the modified layer (optical metallography).

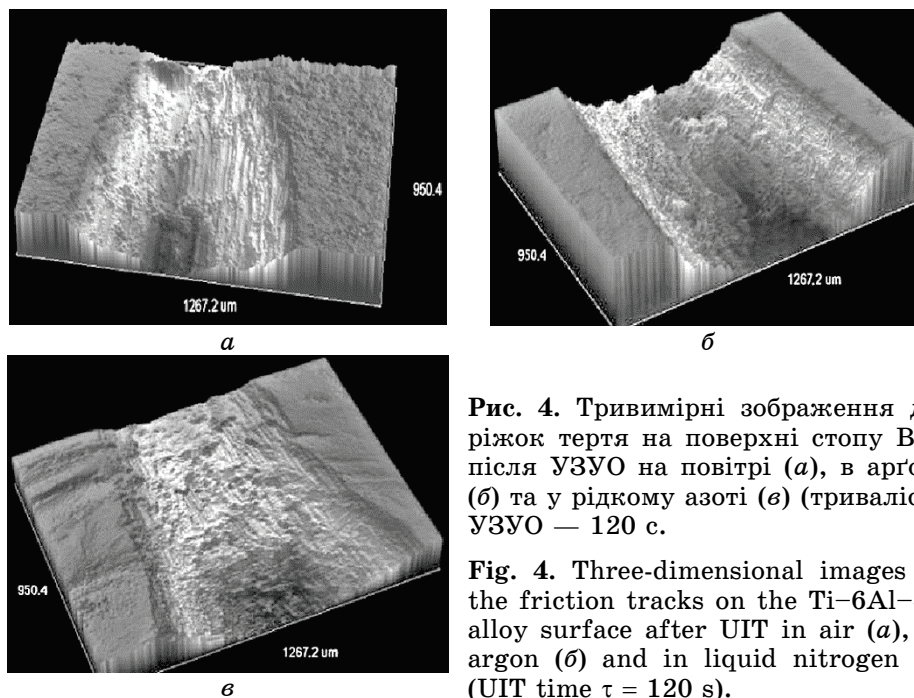


Рис. 4. Тривимірні зображення доріжок тертя на поверхні стопу ВТ6 після УЗУО на повітрі (а), в аргоні (б) та у рідкому азоті (в) (тривалість УЗУО — 120 с.

Fig. 4. Three-dimensional images of the friction tracks on the Ti-6Al-4V alloy surface after UIT in air (a), in argon (b) and in liquid nitrogen (c) (UIT time $\tau = 120$ s).

імпульсів.

Результати трибологічних випробувань після УЗУО поверхневих шарів стопу ВТ6 в оптимальному режимі ($A = 25$ мкм, $\tau = 120$ с) на повітрі, в аргоні та рідкому азоті представлені на рис. 4. Середні значення ширини (a) та глибини (h) доріжок тертя, визначених за оптичними зображеннями, а також коефіцієнт тертя $k_{тр}$ в залежності від середовища оброблення наведено в табл. 1. Можна зробити висновок, що зносостійкість поверхневих

ТАБЛИЦЯ 1. Вплив УЗУО в різних середовищах на коефіцієнт тертя та зносостійкість поверхневих шарів стопу ВТ6.

TABLE 1. Influence of UIT in different environments on the friction coefficient and wear resistance of the surface layers of the Ti-6Al-4V alloy.

Умови оброблення	Час зношування 600 с			$k_{тр}$
	Сила тертя $F_{тр}$, Н	a , мкм	h , мкм	
Вихідний стан	9,2	833	65	0,9
УЗУО, повітря	6,6	728	58	0,6
УЗУО, аргон	6,5	730	56	0,6
УЗУО, рідкий азот	5,6	686	46	0,5

шарів ступу ВТ6 максимально підвищується після оброблення в рідкому азоті.

Зміни шерсткості поверхні після УЗУО представлено на рис. 5 і в табл. 2. У вихідному стані максимальна шерсткість R_{\max} становить $\cong 2$ мкм, а після оброблення у рідкому азоті та на повітрі впродовж 120 с збільшується до $\cong 5$ мкм. Оброблення в аргоні, навпаки, дещо зменшує R_{\max} .

Значення R_a збільшується вдвічі у рідкому азоті, та до 4 разів на повітрі за практично незмінних значень в аргоні. Тобто оброблення в аргоні сприяє згладжуванню поверхневого рельєфу.

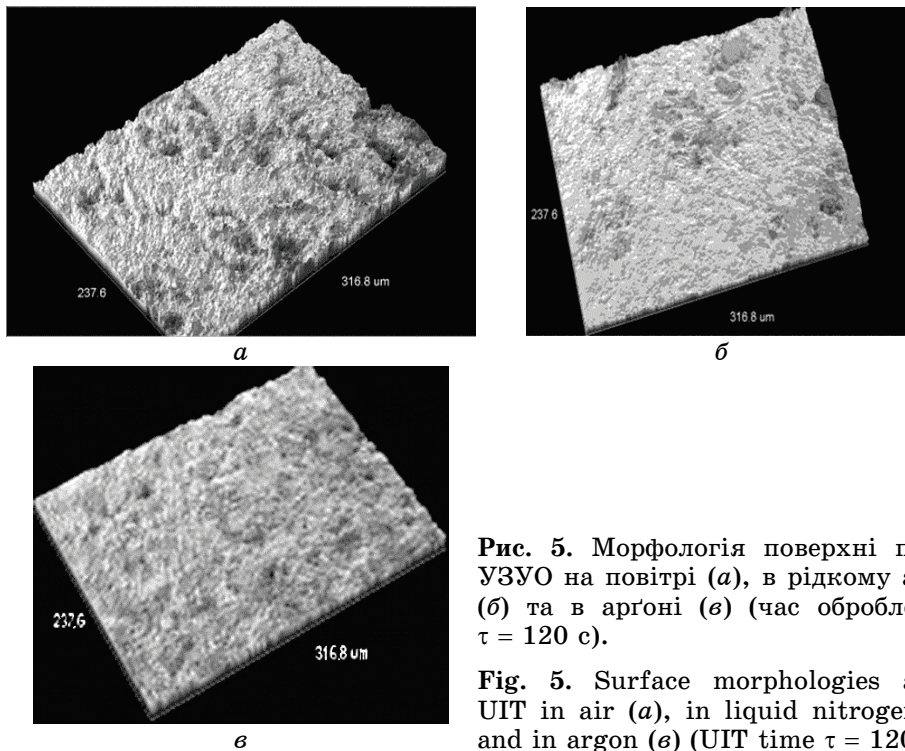


Рис. 5. Морфологія поверхні після УЗУО на повітрі (а), в рідкому азоті (б) та в аргоні (в) (час оброблення $\tau = 120$ с).

Fig. 5. Surface morphologies after UIT in air (a), in liquid nitrogen (b) and in argon (c) (UIT time $\tau = 120$ s).

ТАБЛИЦЯ 2. Шерсткість поверхні ступу ВТ6.

TABLE 2. Surface roughness of the of the Ti-6Al-4V alloy.

Стан поверхні	R_a , мкм	R_q , мкм	R_{\max} , мкм
Вихідний (полірований)	0,32	0,42	2,25
УЗУО на повітрі, $\tau = 120$ с	1,12	1,41	5,11
УЗУО в аргоні, $\tau = 120$ с	0,31	0,468	2,04
УЗУО в рідкому азоті, $\tau = 120$ с	0,6	0,84	5,24

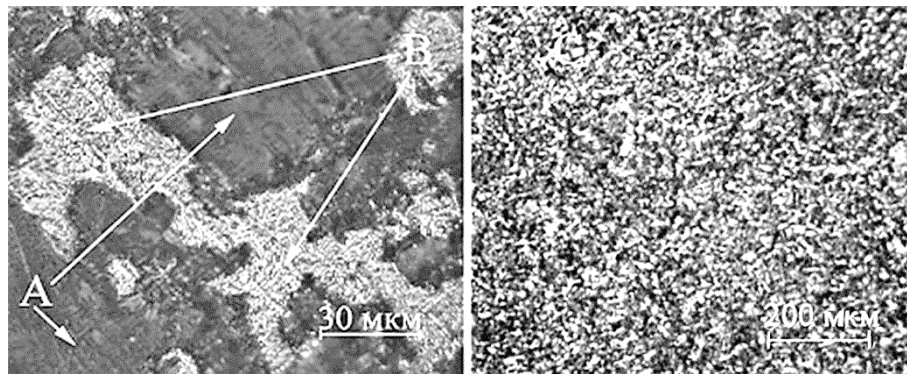


Рис. 6. Мікроструктура поверхні ступу ВТ6 після УЗУО на повітрі ($\tau = 120$ с): область А — оксидна плівка на поверхні, область В — α -фаза Тi.

Fig. 6. Microstructure of surface of the Ti-6Al-4V alloy after the UIT in air ($\tau = 120$ s): region A is an oxide film on the surface, region B is an α -phase Ti.

3.2. Мікроструктура, хемічний і фазовий склади

Хемічний склад поверхні ступу ВТ6 після багатократного ультразвукового ударного деформування у хемічно активних середовищах — на повітрі та у рідкому азоті досліджувався за допомогою енергодисперсійної аналізи.

На рисунку 6 показана мікроструктура модифікованої поверхні ступу ВТ6 після УЗУО на повітрі, а в табл. 3 наведено хемічний склад зазначених на рис. 6 областей, а також вихідного стану ступу ВТ6. Після оброблення вміст Оксигену сягає 65,7 ат.%, що свідчить про формування оксиду титану в темних областях.

Зміни хемічного складу після оброблення в рідкому азоті представлено в табл. 4. У вихідному стані α -фаза виявилася збагаченою Алюмінієм, а β -фаза — Ванадієм із атомовим співвідношенням Ванадію до Титану в 4 рази більшим, ніж для α -фази. Домі-

ТАБЛИЦЯ 3. Хемічний склад ступу ВТ6 після УЗУО на повітрі.

TABLE 3. Chemical composition of the Ti-6Al-4V alloy after UIT in air.

Елемент, мас.%	Fe	Ti	V	Al	O
Матриця ($\alpha + \beta$)-фази, мас.%	0,07	88,25	5,08	6,59	0
Світла область В — α -фаза, мас.%	0,41	88,14	4,78	6,1	0,57
Темна область А, мас.%	14,55	44,58	0,83	1,39	38,65
Темна область А, ат.%	7,09	25,33	0,45	1,4	65,74

ТАБЛИЦЯ 4. Хемічний склад стопу ВТ6 після УЗУО у рідкому азоті (ат. %).**TABLE 4.** Chemical composition of the Ti-6Al-4V alloy after UIT in liquid nitrogen (at. %).

Стан поверхні	Ti	Al	V	N	Fe	Cr	Mn	Al/Ti	V/Ti	N/Ti
Матриця	85,6	10,3	4	0,1	0,1			0,12	0,05	
Вихідний α-фаза	85,8 ± 0,25	11,5 ± 0,4	2,7 ± 0,5					0,13	0,03	
Вихідний β-фаза	81,8 ± 0,24	7,8 ± 0,03	10,2 ± 0,2		0,2 ± 0,01			0,09	0,12	
УЗУО, α-фаза	10,8	1,7	0,7	25,1	59,9	1,2		0,16	0,06	2,32
УЗУО, β-фаза	12,5	1,46	0,8	13,0	70,1	1,3	0,35	0,12	0,06	1,04
УЗУО, середнє значення	21,1 ± 8,9	2,7 ± 1,01	1,1 ± 0,5	19,8 ± 0,4	53,6 ± 1,0 ± 10,2 ± 0,2		0,38	0,13	0,05	0,94

шки заліза містяться переважно в β-фазі. Після УЗУО вміст Fe досягає 50 ат.%, що обумовлено інтенсивним масоперенесенням матеріалу бойка (сталь ШХ15) у поверхневий шар титанового стопу (на повітрі вміст Fe не перевищує 15 ат.%). Після УЗУО у рідкому азоті виявлено значну концентрацію азоту (13–25 ат.%) в модифікованому шарі, порівняно з вмістом титану у стопі. Зокрема, в середньому атомове співвідношення N/Ti \cong 0,94 вказує на формування складу, наближеного до стехіометричного складу нітриду титану (TiN).

Рентгеноструктурні дослідження показали (рис. 7), що стоп ВТ6 у вихідному стані є двофазним, з більшою кількістю об'ємної частки α(ГЦП)-фази. При оцінюванні співвідношення інтегральних інтенсивностей від α- і β-фаз встановлено, що об'ємна частка β(ОЦК)-фази у вихідному стані стопу складає близько 17%. Після УЗУО на повітрі протягом 60 с — об'ємна частка β-фази становить 13%, а при обробленні 120 с — 10,8%, тобто відбувається зменшення її кількості. В деформованому шарі стопу ВТ6 за даними рентгеноструктурної аналізи наявні наступні фази: α-Ti, β-Ti, оксид TiO₂ (типу рутил) та інтерметалід FeTi (область А) (рис. 6).

Ультразвукове ударне оброблення на повітрі приводить до зміщення дифракційних ліній в бік менших кутів і їх значного розширення. Виявлений зсув рефлексів зміною параметру ґратниці титану при розчиненні Оксигену або макронапруженнями, що виникають внаслідок спричиненою УЗУО деформацією. Відо-

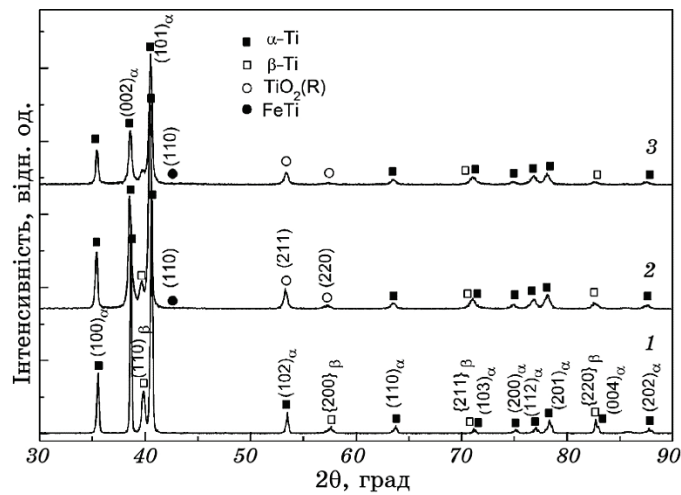


Рис. 7. Фрагменти рентгенівських дифрактограм ступу ВТ6 після УЗУО на повітрі за різних режимів: 1 — вихідний стан; 2 — $\tau = 60$ с; 3 — $\tau = 120$ с.

Fig. 7. Fragments of X-ray diffraction patterns of the Ti-6Al-4V alloy after UIT in air in different regimes: 1—the initial state; 2— $\tau = 60$ s; 3— $\tau = 120$ s.

мо, що втілений кисень може призводити до розширення гексагональної ґратки титану і зміщення дифракційних піків. Найсильніше цей ефект проявляється в приповерхневих шарах і зменшується із зростанням глибини проникнення рентгенівського випромінювання. Також видно, що в результаті УЗУО знижується висота піку (101) $_{\alpha}$ ступу ВТ6, а інтенсивність піку (002) сильно зростає по відношенню до інтенсивності інших ліній.

Найімовірніше, це може бути пов'язано з формуванням кристалографічної текстури з переважною орієнтацією площин (002) паралельно поверхні. Однак можливими причинами можуть бути також зменшення розмірів зерен, або навіть утворення нової фази, наприклад, інтерметалідної фази α -Ti₃Al, яку фіксували автори [20] у обробленому УЗУО ступі ВТ3-1. Найімовірніше, що основною фазою, яка формує збагачений киснем шар є кристалічний діоксид титану, — TiO₂ (рутил). Не можна виключати й утворення складнішої шпінелі, а саме, титаномagnetиту типу ульвошпінелі (Fe₂TiO₄). На користь такого припущення свідчить той факт, що сформований при УЗУО оксидний шар проявляє магнетні властивості (за даними якісного магнетного випробування).

Методом апроксимації з аналізою профілів рентгенівських ліній (002) $_{\alpha}$ і (102) $_{\alpha}$ для α -фази та (200) $_{\beta}$ і (220) $_{\beta}$ для β -фази одержаних дифрактограм (рис. 8) були проведені розрахунки параме-

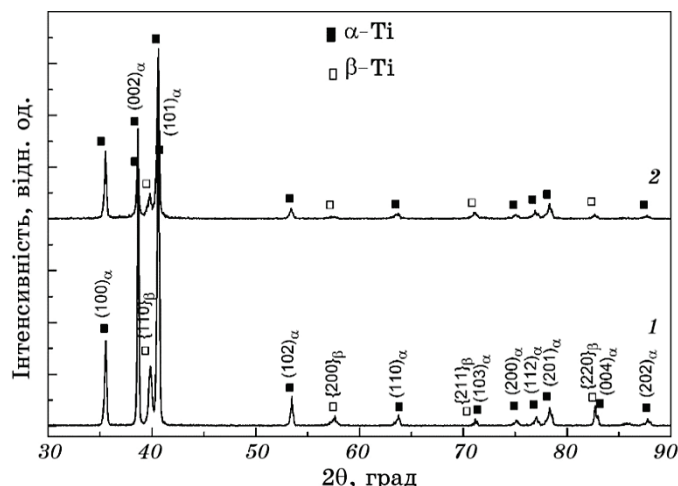


Рис. 8. Фрагменти дифрактограм ступу ВТ6 після УЗУО в інертному середовищі: 1 — вихідний стан; 2 — $\tau = 120$ с.

Fig. 8. Fragments of X-ray diffraction patterns of the Ti-6Al-4V alloy after UIT in inert environment (gas argon): 1—the initial state; 2— $\tau = 120$ s.

трів тонкої кристалічної структури. В тонкому поверхневому шарі ($\cong 5-11$ мкм) ступу ВТ6 після УЗУО на повітрі були визначені середній розмір ОКР (D), величина пружних мікродеформацій кристалічної ґратниці (ε), а також густини дислокацій в тілі (ρ_ε) та на межах (ρ_D) блоків (табл. 5).

УЗУО впродовж 120 с приводить до значної зміни внутрішньої мікроструктури ступу, що пов'язано з утворенням нанокристалі-

ТАБЛИЦЯ 5. Параметри субструктури в поверхневому шарі ступу ВТ6 після УЗУО в хемічно активних і нейтральному середовищах впродовж 120 с.

TABLE 5. Parameters of the substructure in the surface layers of the Ti-6Al-4V alloy after UIT during 120 s in chemically active and neutral environments.

Стан поверхні ступу	α -фаза				β -фаза			
	D , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	ρ_D , см^{-2}	ρ_ε , см^{-2}	D , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	ρ_D , см^{-2}	ρ_ε , см^{-2}
Вихідний стан	136	0,7	$16 \cdot 10^9$	$4,5 \cdot 10^9$	88	0,9	$3,8 \cdot 10^{10}$	$7,6 \cdot 10^9$
УЗУО, повітря	42	1,9	$17 \cdot 10^{10}$	$3,3 \cdot 10^{10}$	27	1,9	$4,2 \cdot 10^{11}$	$3,8 \cdot 10^{10}$
УЗУО, аргон	53	1,5	$11 \cdot 10^{10}$	$2,1 \cdot 10^{10}$	37	1,4	$2,2 \cdot 10^{11}$	$1,8 \cdot 10^{10}$
УЗУО, рідкий азот	35	2,3	$24 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{10}$	29	1,5	$3,5 \cdot 10^{11}$	$2,1 \cdot 10^{10}$

ТАБЛИЦЯ 6. Параметри ґратниці стопу ВТ6 після УЗУО в хемічно активних та нейтральному середовищах.**TABLE 6.** Lattice parameters of the Ti–6Al–4V alloy after UIT in chemically active and neutral environments.

Стан поверхні стопу	α-фаза			β-фаза
	$a = b$, нм	c , нм	c/a	a , нм
Вихідний стан	0,2906	0,4644	1,598	0,3186
УЗУО, повітря, $\tau = 60$ с	0,2914	0,4656	1,598	0,3199
УЗУО, повітря, $\tau = 120$ с	0,2913	0,4651	1,597	0,3187
УЗУО, аргон, $\tau = 100$ с	0,2904	0,4646	1,5999	0,3194
УЗУО, рідкий азот, $\tau = 120$ с	0,2914	0,4662	1,5998	0,3201

чної структури з розмірами блоків $\cong 40\text{--}60$ нм, появою значних мікродеформацій ε та високої густини дислокацій на межі блоків. Одержані величини D та ε після УЗУО корелюють зі значеннями одержаними при ІПД титану в роботі [21]. Встановлено, що причиною розширення ліній є зменшення D та зростання ε .

Періоди ґратниці α - та β -фази зростають (табл. 6), ймовірно, за рахунок розчинності атомів Оксигену в ґратниці титану, що також викликає зростання мікродеформацій/мікронапружень ґратниці ε . Експериментально встановлено, що після оброблення в модифікованому шарі товщиною $\cong 11$ мкм стопу ВТ6 залишкові макронапруження стиснення сягають 1575 МПа. Ймовірно, що внесок у рівень залишкових напружень дають зміна параметрів ґратниці α -Ті та β -Ті, а також дефекти кристалічної структури, які виникають у процесі інтенсивної деформації при УЗУО. Подібні величини залишкових напружень після ІПД були одержані в роботі [22].

Після УЗУО в аргоні за даними рентгеноструктурної аналізи в модифікованому шарі стопу ВТ6 виявлено фази α -Ті та β -Ті (рис. 8). Слід відзначити, що після оброблення інтенсивність ліній β -фази значно зменшується (вміст β -Ті зменшується на 4%, порівняно з вихідним станом (17%)), тобто може відбуватись частковий розпад метастабільної β -фази на поверхні. Дія УЗУО в аргоні призводить до незначного зміщення в бік менших кутів та розширення дифракційних ліній, що, ймовірно, обумовлено, виникненням залишкових напружень стиснення та зміною параметрів кристалічної ґратниці α -Ті.

Середній розмір ОКР для α -Ті складає $D \cong 53$ нм, а для β -Ті — $D \cong 37$ нм (табл. 5), тобто відбувається формування фрагментованої структури з малим розміром зерен. Також зростають мікронапруження та густина дислокацій. Параметри ґратниці α - та β -фази збільшуються (табл. 6), що також свідчить про перебіг $\beta \rightarrow \alpha$

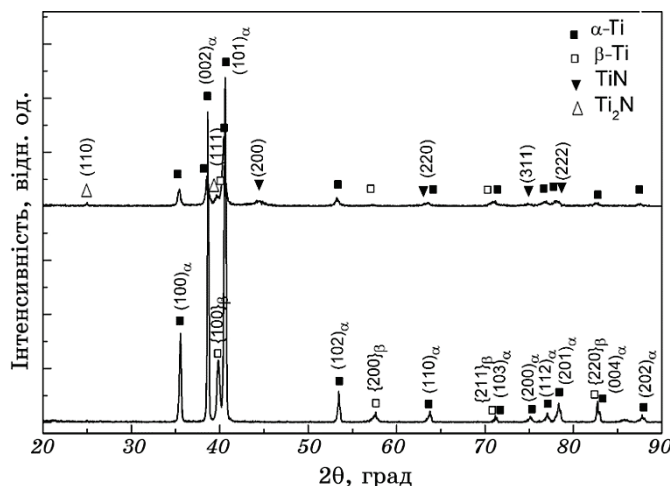


Рис. 9. Фрагменти дифрактограм ступу BT6 після УЗУО в середовищі рідкого азоту: 1 — вихідний стан, 2 — УЗУО впродовж 120 с.

Fig. 9. Fragments of X-ray diffraction patterns of the Ti-6Al-4V alloy after UIT in the liquid nitrogen: 1—the initial state, 2—UIT during 120 s.

перетворень з частковим розпадом метастабільної β -фази в поверхневому шарі. Під дією височастотних ударних імпульсів, прикладених з частотою $\cong 3$ кГц, у тонкому поверхневому шарі ступу BT6 товщиною $\cong 5-8$ мкм виникають залишкові напруження I роду величиною до 1350 МПа (в β -фазі) та до 500 МПа (в α -фазі).

Після інтенсивної ультразвукової деформації у рідкому азоті у поверхневому шарі ступу BT6 присутні наступні фази: α -Ti, β -Ti та невелика кількість фаз нітриду титану TiN і Ti₂N (рис. 9). Відбувається значне зміщення та розширення дифракційних піків від α - і β -фаз порівняно з вихідним станом ступу. Ймовірно, що розширення ліній на дифрактограмі в даному випадку пов'язане з високим рівнем мікронапружень, модифікацією структури і значною хемічною неоднорідністю, спричиненою розчинністю азоту в α -фазі. Середній розмір ОКР α -Ti складає 35 нм, а для β -Ti — 29 нм, рівень пружних мікрореформацій кристалічної ґратниці зростає та на порядок збільшується густина дислокацій (табл. 5). Параметри кристалічної ґратниці, як для α - та β -фази зростають, що свідчить про розчинення азоту та структурно-фазові перетворення в поверхневому шарі (табл. 6).

3.3. Механізм механохемічних реакцій

Для пояснення ефекту інтенсивного окиснення поверхні титано-

вого стопу ВТ6 при УЗУО на повітрі було запропоновано модель синтези оксидного покриття, оснований на перебігу механохімічних реакцій окиснення [12]. Розуміння ефекту механохімічної взаємодії кисню при УЗУО важливо для цілеспрямованого формування високоміцних покриттів з одночасним наноструктуруванням металевої підкладки. Таке комбіноване оброблення є особливо актуальним для інженерії поверхні, зокрема, титанових стопів. Розглядаючи механізм і кінетику росту оксидного шару при УЗУО, встановлено, що зростання шару характеризується надзвичайно високою швидкістю при порівняно низьких температурах, і не може бути пояснено на основі відомих термодинамічних рівноважних моделей низько- і високотемпературного окиснення Кабрерра–Мотта і Ваґнера відповідно. Тому, формування товстого оксидного шару при УЗУО може бути пов'язано як з аномально високою швидкістю міграції атомів Оксигену до межі метал–оксид, так і з пришвидшенням хімічної реакції між йонами металу і Оксигену.

Високу швидкість міграції дисоційованих на поверхні металу атомів Оксигену можна пояснити впливом декількох чинників: одержанням додаткової кінетичної енергії атомами Оксигену завдяки впливу ударної хвилі; збільшенням кількості вакансій у ґратницях оксиду деформаційної природи; істотним зростанням числа міжзеренних меж у деформаційно наноструктурованому оксидному шарі, середній розмір кристалітів в якому за даними ТЕМ-зображень $\cong 40\text{--}60$ нм. За рахунок генерації структурних дефектів, зокрема дислокацій з $\rho = 10^{10}\text{--}10^{11}$ см⁻² можна чекати також високу інтенсивність нетеплової емісії фотонів, що сприяє реалізації триплет-синглетного переходу і утворенню хімічно активного стану кисню в синглетному стані, а також збільшенню густини електронних станів в ядрах дислокацій.

Синтеза нітридних шарів на поверхні стопу ВТ6 внаслідок дії ультразвукової ударної деформації у середовищі рідкого азоту, очевидно, не може бути поясненою за допомогою звичайного дифузійного механізму. За температури 77 К швидкість дифузії настільки незначна, що не може забезпечити виявлений аномально високий рівень проникнення азоту в поверхневі шари стопу ВТ6. Локального підвищення температури в зоні контакту не відбувається, оскільки твердість бойка, яка є чутливою до температури, не змінюється після УЗУО. Таким чином, за криогенних температур, процес азотування є по суті механохімічним, де активація поверхневих реакцій з формуванням нітридів відбувається за рахунок застосування механічної енергії. Поява нітридних фаз за умов дії імпульсного навантаження та/або іскрових розрядів у середовищі рідкого азоту була також зафіксована у міді та залізі [23–25].

Під час інтенсивної пластичної деформації твердого тіла накопичується надлишок потенційної енергії і велика кількість дефектів кристалічної будови. Цей надлишок енергії може значно впливати на реакційну здатність матеріалів і сприяти механохімічній активації металевої поверхні.

Експериментальні результати показали, що різні структурні дефекти генеруються у поверхневому шарі стопу ВТ6 під дією високочастотних багаторазових ударів і їх кількість збільшується завдяки чиннику глибокого охолодження, істотно понижуючи енергію активації дисоціації і процесу адсорбції при взаємодії рідкий азот–твердий стоп.

За умов ПД, тверда фаза може набути властивостей квазірідини. Цей стан характеризується накопиченням високої густини точкових і лінійних дефектів, дислокацій, скупчень міжвузлових атомів і вакансій, які можуть спричинити повне руйнування кристалу. Насичення дефектами за умов криогенних температур може досягти точки, де тверде тіло перетворюється у «холодний розтоплений» стан і це може сприяти швидкій міграції атомарного Нітрогену у поверхневі шари стопу. Аномальне перенесення азоту в поверхневі шари стопу ВТ6 при криогенній температурі відбувається за дислокаційним механізмом дифузії завдяки пластичній течії та руху лінійних і точкових дефектів. Можна припустити, що структурні дефекти зменшують енергію активації азотування і сприяють зародженню нової фази при механічному навантаженні, як у випадку рекристалізації металів.

4. ВИСНОВКИ

1. Ультразвукове ударне деформування у хемічно активних середовищах — на повітрі за кімнатної температури та у рідкому азоті за криогенних температур забезпечує перебіг механохімічних реакцій окиснення та азотування поверхні пластично-деформованого стопу ВТ6.
2. Показано, що інтенсивна пластична деформація поверхні за умов УЗУО сприяє подрібненню структурних елементів α - і β -фаз стопу ВТ6 до наномасштабного рівня (35–53 нм і 27–37 нм для α - і β -фаз відповідно).
3. Вплив такої механохімічної активації поверхні приводить до інтенсивного насичення поверхневого шару Оксигеном (до 60 ат.%) з утворенням оксиду TiO_2 (рутил) та азотом (до 25–65 ат.%) з утворенням нітридів титану TiN та Ti_2N .
4. За умов УЗУО поверхні стопу ВТ6, проведеної за оптимального режиму оброблення ($A = 25$ мкм, $\tau = 120$ с) в середовищі рідкого азоту, спостерігається максимальне зростання мікротвердості ($y \cong 3$ рази) та підвищення опору зношуванню ($y \cong 2$ рази).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. Д. Погребняк, А. А. Багдасарян, А. В. Пшик, К. Дядюра, *Успехи физических наук*, **187**, № 12: 515 (2017).
2. N. S. Mashovets, I. M. Pastukh, and S. M. Voloshko, *Appl. Surf. Sci.*, **392**: 356 (2017).
3. J. F. Gomes, R. M. Miranda, T. J. Santos, and P. A. Carvalho, *J. Toxicol. Environ. Health. Part A*, **77**, Nos. 14–16: 924 (2014).
4. X. Yang, X. Wang, X. Ling, and D. Wang, *Results in Physics*, **7**: 1412 (2017).
5. A. I. Dekhtyar, B. N. Mordyuk, D. G. Savvakina, V. I. Bondarchuk, I. V. Moiseeva, and N. I. Khripta, *Mater. Sci. Eng. A*, **641**: 348 (2015).
6. Г. І. Прокопенко, Б. М. Мордюк, М. О. Васильев, С. М. Волошко, *Фізичні основи ультразвукового ударного зміцнення металевих поверхонь* (Київ: Наукова думка: 2017).
7. В. І. Приходько, М. В. Високолян, В. В. Волочай, Г. І. Прокопенко, Б. М. Мордюк, В. Т. Черепін, Т. А. Красовський, Т. В. Попова, *Наука та інновації*, **10**, № 1: 5 (2014).
8. B. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *Handbook of Mechanical Nanostructuring* (Ed. M. Aliofkhaezraei) (Wiley-VCH: 2015), p. 417.
9. X. An, C. A. Rodopoulos, E. S. Statnikov, V. N. Vitazev, and O. V. Korolkov, *J. Mater. Eng. Perform.*, **15**: 355 (2006).
10. C. A. Rodopoulos, S. G. Pantelakis, and M. P. Papadopoulos, *J. Mater. Eng. Perf.*, **18**: 1248 (2009).
11. Г. И. Прокопенко, Б. Н. Мордюк, *Сварка и конструкции*, № 1: 10 (2015).
12. М. А. Васильев, С. М. Волошко, Л. Ф. Яценко, *Успехи физики металлов*, **15**, № 2: 79 (2014).
13. K. Takahashi and E. Sato, *Mater. Trans.*, **51** (4): 694 (2010).
14. V. Mehta, D. Amin, and Sh. Rajpurohit, *IJIRST*, **2**: 12 (2016).
15. E. E. Boklag, I. V. Kolodiy, M. A. Tikhonovsky, I. F. Kislyak, P. A. Khaimovich, and A. A. Efimov, *Вопросы атомной науки и техники*, **2**: 95 (2015).
16. Л. А. Чиркина, М. Б. Лазарева, В. И. Соколенко, В. В. Калиновский, П. А. Хаймович, В. С. Оковит, *Вопросы атомной науки и техники*, № 1: 115 (2014).
17. М. О. Васильев, Б. М. Мордюк, С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, А. П. Бурмак, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**: № 9: 1269 (2015).
18. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Surf. Coat. Technol.*, **343**: 57 (2018).
19. М. А. Васильев, Г. И. Прокопенко, В. С. Филатова, *Успехи физики металлов*, **5**, № 3: 345 (2004).
20. Л. В. Тихонов, В. Л. Свечников, Г. И. Прокопенко, Р. Г. Гонтарева, Л. В. Тарасенко, *Металлофизика*, **7**, № 5: 48 (1985).
21. N. N. Popov, A. I. Korshunov, A. A. Aushev, M. Yu. Sidorkin, T. I. Sysoeva, I. V. Kostylev, A. E. Gusarov, and V. V. Stolyarov, *Phys. Metals Metallogr.*, **102**, No. 4: 432 (2006).
22. A. Amanov, I.-S. Cho, D.-E. Kim, and Y.-S. Pyun, *Surf. Coat. Technol.*, **207**: 135 (2012).
23. В. М. Миронов, *Перспективные материалы*, № 5: 84 (2003).
24. D. S. Gertsriken, V. F. Mazanko, Yu. N. Koval, Yu. Ya. Meshkov,

- V. M. Mironov, V. V. Alekseeva, and T. V. Mironova, *Вісн. ЧНУ*, № 117: 40 (2007).
25. В. Ф. Мазанко, Д. С. Герцрикен, В. М. Мироков, Д. В. Миронов, С. А. Бобырь, *Искровой разряд и диффузионные процессы в металлах* (Київ: Наукова думка: 2014), с. 191.

REFERENCES

1. A. D. Pogrebnjak, A. A. Bagdasaryan, A. V. Pshyk, and K. Dyadyura, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **187**, No. 12: 515 (2017) (in Russian).
2. N. S. Mashovets, I. M. Pastukh, and S. M. Voloshko, *Appl. Surf. Sci.*, **392**: 356 (2017).
3. J. J. F. Gomes, R. M. Miranda, T. J. Santos, and P. A. Carvalho, *J. Toxicol. Environ. Health. Part A*, **77**, Nos. 14–16: 924 (2014).
4. X. Yang, X. Wang, X. Ling, and D. Wang, *Results in Physics*, **7**: 1412 (2017).
5. A. I. Dekhtyar, B. N. Mordiyuk, D. G. Savvakina, V. I. Bondarchuk, I. V. Moiseeva, and N. I. Khripta, *Mater. Sci. Eng. A*, **641**: 348 (2015).
6. G. I. Prokopenko, B. M. Mordiyuk, M. O. Vasylyev, and S. M. Voloshko, *Fizychni Osnovy Ultrazvukovogo Udarnogo Zmitsnennya Metalevykh Poverkhon* [Physical Principles for Ultrasonic Impact Hardening of Metallic Surfaces] (Kyiv: Naukova Dumka: 2017) (in Ukrainian).
7. V. I. Prykhod'ko, M. V. Vysokolyan, V. V. Volochay, G. I. Prokopenko, B. M. Mordiyuk, V. T. Cherepin, T. A. Krasovs'kyi, and T. V. Popova, *Nauka Innov.*, **10**, No. 1: 5 (2014) (in Ukrainian).
8. B. N. Mordiyuk and G. I. Prokopenko, *Handbook of Mechanical Nanostructuring* (Ed. M. Aliofkhaezrai) (Wiley-VCH: 2015), p. 417.
9. X. An, C. A. Rodopoulos, E. S. Statnikov, V. N. Vitazev, and O. V. Korolkov, *J. Mater. Eng. Perform.*, **15**: 355 (2006).
10. C. A. Rodopoulos, S. G. Pantelakis, and M. P. Papadopoulos, *J. Mater. Eng. Perf.*, **18**: 1248 (2009).
11. G. I. Prokopenko and B. N. Mordiyuk, *Svarka i Konstruktsii*, No. 1: 10 (2015) (in Russian).
12. M. O. Vasiliev, S. M. Voloshko, and L. F. Yatsenko, *Uspehi Fiziki Metallov*, **15**, No. 2: 79 (2014) (in Russian).
13. K. Takahashi and E. Sato, *Mater. Trans.*, **51** (4): 694 (2010).
14. V. Mehta, D. Amin, and Sh. Rajpurohit, *IJIRST*, **2**: 12 (2016).
15. E. E. Boklag, I. V. Kolodiy, M. A. Tikhonovskiy, I. F. Kislyak, P. A. Khaimovich, and A. A. Efimov, *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki*, **2**: 95 (2015).
16. L. A. Chirkina, M. B. Lazareva, V. Y. Sokolenko, V. V. Kalinovskiy, P. A. Khaimovich, and V. S. Okovit, *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki*, No. 1: 115 (2014) (in Russian).
17. M. O. Vasylyev, B. M. Mordiyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 9: 1269 (2015) (in Ukrainian).
18. M. A. Vasylyev, B. N. Mordiyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Surf. Coat. Technol.*, **343**: 57 (2018).
19. M. O. Vasiliev, G. I. Prokopenko, and V. S. Filatova, *Uspehi Fiziki Metallov*, **5**,

- No. 3: 345 (2004) (in Russian).
20. L. V. Tikhonov, V. L. Svechnikov, G. I. Prokopenko, R. G. Gontareva, and L. V. Tarasenko, *Metallofizika* 7, No. 5: 48 (1985) (in Russian).
 21. N. N. Popov, A. I. Korshunov, A. A. Aushev, M. Yu. Sidorkin, T. I. Sysoeva, I. V. Kostylev, A. E. Gusarov, and V. V. Stolyarov, *Phys. Metals Metallogr.*, **102**, No. 4: 432 (2006).
 22. A. Amanov, I.-S. Cho, D.-E. Kim, and Y.-S. Pyun, *Surf. Coat. Technol.*, **207**: 135 (2012).
 23. V. M. Mironov, *Perspektivnye Materialy*, No. 5: 84 (2003) (in Russian).
 24. D. S. Gertsriken, V. F. Mazanko, Yu. N. Koval, Yu. Ya. Meshkov, V. M. Mironov, V. V. Alekseeva, and T. V. Mironova, *Visnyk ChNU*, No. 117: 40 (2007).
 25. V. F. Mazanko, D. S. Gertsriken, V. M. Mironov, D. V. Mironov, and S. A. Bobyr, *Iskrovoy Razryad i Diffuzionnye Protsessy v Metallakh* [Spark Discharge and Diffusion Processes in Metals] (Kiev: Naukova Dumka: 2014), p. 191 (in Russian).