

УДК 621.534.762

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ
Al-Ni, Al-Co, Al-Mg-Cu ДО И ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ
КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ПОТОКАМИ ЭНЕРГИИ****А.Д. Погребняк* **, М.К. Кылышканов***, Д.Л. Алонцева***,
В.В. Понарядов****, А.П. Шипиленко*****Сумской институт модификации поверхности, Сумы, Украина****Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, отдел пучковой модификации поверхности, г. Сумы, Украина*****Восточно-Казахстанский государственный технический университет, г. Усть-Каменогорск, Казахстан******Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь*

В обзорной статье представлены экспериментальные результаты исследований авторов на трех сериях образцов алюминиевых сплавов Al-Ni; Al-Co; Al-Mg-Cu после обработки концентрированными потоками энергии. Было обнаружено в нанесенном покрытии из Al-Ni с концентрацией Ni около 85%, остальные 15% приходятся на Ni_3Al , Ni_3C и, возможно, NiO фазы. Адгезия покрытия к подложке составляет от $28 \pm 2,2$ до 45 ± 3 МПа, в то время как микротвердость различается очень сильно, от $65 \pm 3,5$ кг/мм² до $(3-4,2) \cdot 10^2$ кг/мм². Показано, что в результате имплантации W в поверхностном слое обнаружено до 7,11 ат% имплантируемых ионов. В результате воздействия электронного пучка W проникает вглубь покрытия за счет плавления поверхностного слоя покрытия, в результате чего концентрация W уменьшается. Определены эффективные коэффициенты диффузии W в покрытии. С помощью ядерно-физических и физических методов анализа как резерфордовское обратное рассеивание (РОР), упругий резонанс ядерных реакций (УРЯР), вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС), растровая электронная микроскопия (РЭМ), рентгеноструктурный анализ (РСА) и измерения микротвердости были исследованы покрытия из Al-Co, нанесенного высокоскоростной импульсной струей. Обнаружено, что твердость покрытия почти в два раза выше основы материала из Cu. На поверхности покрытия наблюдаются окислы из Al и Co, обнаружены также кластеры AlN_2 и CoN^+ . Фазовый анализ, проведенный с помощью РСА, показал, что в покрытии присутствуют не только Al, Co, а и интерметаллидные фазы от $CoAl_5$ до Co_2Al_{19} и др. Предварительные испытания изделия с нанесением покрытия из Al-Co показали стойкость при высоких температурах (до 1500-1600°C) в агрессивной среде. Результаты получены с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) с микроанализом (EDS) и (WDS), резерфордовского обратного рассеивания (РОР), эмиссии рентгеновского излучения, индуцированного протонами и ионами (ЭРИИП), рентгенофазового анализа (РСА), измерения микро- и нанотвердости. На образцах Al-Cu-Mg (Si;Nb; Hf; Sc; Ti) после плавления электронным пучком и легирования в жидкой фазе показали образования мелкодисперсных выделений таких фаз: Cu_3Mg_2Al ; AlMg; $CuAl_2$; AlSc; $CuAl_{12}$; Mg_2Zn_3 , увеличение нано- и микротвердости от 154 ± 5 до 220 кг/мм² (среднее значение), а на отдельных участках от 260 до 420 кг/мм².

ВВЕДЕНИЕ

Для обработки поверхности в конце прошлого столетия значительное развитие получили лучевые технологии (лазерное облучение с помощью пучков электронов, ионов, а также потоков плазмы), что позволило эффективно повысить надежность и долговечность конструкционных материалов. Одним из перспективных путей решения проблемы является нанесение на поверхность изделия достаточно толстых покрытий - от десятков до сотен микрон - из порошковых материалов [1-5]. К одному из основных классов порошковых материалов, дающих возможность защиты поверхности от коррозии и износа, относят порошки на основе никеля [1, 6, 7]. С целью формирования поверхности с широким комплексом требуемых характеристик часто применяют импульсные потоки плазмы, дающие возможность нагревать как напыляемый материал, так и подложку до нужной для хорошей адгезии температуры [8-16]. Поэтому очевиден научный и практический интерес к результатам исследования покрытий на основе никеля, нанесенных импульсно-плазменным потоком на более дешевые материалы. В данной работе ставилась цель получить покрытия с образованием интерметаллидов никеля и алюминия, имеющих достаточно высокие служебные характеристики, а также исследовать влияние имплантации ионов и последующего плавления покрытия электронным пучком.

Актуально создание покрытий, которые будут иметь высокие пластичность, коррозионную стойкость и одновременно износостойкость. С целью выполнения этой задачи были проведены технологические работы по нанесению покрытий из порошка AlCo (Al 82% Co 18%). Известно, что алюминиевые сплавы сочетают в себе множество положительных свойств, низкую плотность, высокую удельную прочность, электро- и теплопроводность, пластичность и вязкость, высокую коррозионную стойкость ко многим органическим кислотам, к морской воде [16, 28]. Известно также, что Co и Al образуют интерметаллидные фазы, поэтому в процессе высокотемпературного нанесения покрытий не ожидается образование интерметаллидных фаз, которые можно использовать как жаростойкие покрытия до температуры 1500⁰C при температуре плавления Co₂Al₁₉ - 1910⁰C. К недостаткам алюминиевых сплавов можно отнести низкую твердость, низкий модуль упругости, большую химическую активность со многими неорганическими кислотами, низкую износостойкость. Предполагается устранить эти недостатки путем дисперсного упрочнения инертными фазами, полученными при нанесении покрытий и образованием интерметаллидных фаз [29].

Кроме того, задачей исследования ставилось образование покрытия, имеющего в своем составе упрочняющие фазы на основе нитридов и оксидов. Кобальт и алюминий должны выполнять роль связующего сплава. Часть алюминия в результате плазмохимического синтеза должна прореагировать с высокотемпературным азотом и кислородом и образовать упрочняющие фазы. Кроме того, возможно образование целого ряда интерметаллидов от Co₂Al₁₉, CoAl₁₃, CoAl₁₅, Co₄Al₁₁₃. Известно, что растворимость кобальта в алюминии очень низка. В жидком состоянии ниже 0,46ат%, в твердом ниже 0,01ат%.

Хорошо известно [23-29], что сплавы на основе Al-Cu-Mg и Al-Cu имеют хорошую прочность и жаростойкость, однако по коррозионным и литейным свойствам уступают некоторым другим сплавам. Поэтому стоит задача за счет легирования этих сплавов присадками (Sc, Nb, Hf, Ti), а также путем переплава этого сплава с помощью электронного пучка [26], улучшить характеристики сплавов. В данной работе были изучены свойства сплава после его плавления и легирования в жидкой фазе присадками (Sc, Nb, Hf, Ti).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного материала для получения коррозионностойких покрытий использовали порошок ПТ-НА-001 (95% Ni, 5% Al). Размер частиц порошка в исходном состоянии составлял 47–89 мкм. Для нанесения покрытия использовали модифицированный вариант плазмотрона "Импульс-5". Расход компонентов горючей смеси составлял 2 м³/ч при частоте инициирования детонации 4 Гц. Скорость плазменного потока достигала 8 км/ч при температуре плазменной струи 3 · 10⁴ К, по плазменной струе пропускался ток до 2 кА для увеличения температуры. В качестве эродированного электрода в плазмотроне использовали электрод из нихрома [17]. Толщина сформированного покрытия, нанесенного с помощью высокоскоростной импульсно-плазменной струи на подложку Cu, составляла 100-120 мкм.

Такая задача решалась с использованием импульсно-плазменной технологии, где высокоэнергетическая струя плазмы ограничена твердой стенкой. Данная конструкция представляет собой плазмохимический реактор с активной средой, имеющей высокую скорость истечения. В качестве рабочей среды использовали продукты сгорания данных материалов, содержащие избыточно углерод и азот. Высокая температура газов (до 20000 К) и скорость (до 6000 м/с) обеспечивались магнитогазодинамическим течением в междуэлектродном зазоре под воздействием пондеромоторных сил. Энергия для формирования струи газа и плазмохимического синтеза подавалась от конденсаторного преобразователя, имеющего следующие выходные параметры: емкость 600 мкФ, напряжение 3,5 кВ.

Использование высокоскоростных плазменных струй для нанесения покрытий на металлическую подложку открывает широкие возможности для получения плотного, хорошо сцепленного с подложкой покрытия, и совместить процесс нанесения покрытия и плазмохимического синтеза дисперсных частиц, внедряемых в материал покрытия [6,7].

Имплантация ионов W проводилась на ускорителе "Диана" при ускоряющем напряжении 60 кВ дозой 5x10¹⁷см⁻² в вакууме ≈ 10⁻³Па. Облучение электронами проводили на установке "У-112" при ускоряющем напряжении 30 кВ в режиме частичного плавления и полного проплавления покрытия [21].

Исследование морфологии поверхности покрытия проводилось в сканирующем электронном микроскопе РЭММА-102. Качественный и количественный микроанализ поверхности выполняли с помощью рентгеновского волнового спектрометра WDS-2 и EDS [8]. Были проведены исследования элементного состава с помощью резерфордского обратного рассеяния (ROP) на ускорителе в ОИЯИ, Дубна, Московская область [8]. Анализ легких примесей, в первую очередь углерода и кислорода, был проведен методом упругого резонанса ядерных реакций (УРЯР). Фазовый состав поверхности проводился методом рентгеноструктурного анализа с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 в медном излучении [9]. Были сделаны поперечные шлифы и с помощью микротвердомера ПТМ-3 при нагрузках от 20 до 100 г были проведены механические испытания модифицированных образцов [10]. Адгезию измеряли путем скрабирования алмазной пирамидкой поверхности покрытия к подложке. После имплантации ионов W и обработки электронным пучком для анализа диффузии W и исследования стехиометрии использовали обратное рассеяние ионов с энергией 1,5 МэВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Так как свойства материала во многом зависят от состояния его поверхности, нами были проведены исследования морфологии покрытий. Полученные результаты свидетельствуют о формировании типичного рельефа поверхности покрытия, наблюдаемого при осаждении порошка на подложку, высокоскоростной импульсно-плазменной струей (рис.1а). Получаемые таким образом покрытия имеют очень развитый рельеф с высокой степенью шероховатости. На поверхности наблюдается чередование серебристо-серых участков с вкрапленными в них мелкими серыми буграми, напоминающими слипшиеся и не полностью оплавленные порошинки. Перейдя к большим увеличениям (рис.1б), можно четко увидеть присутствие на поверхности множества впадин неопределенной формы и ярких блестящих участков.

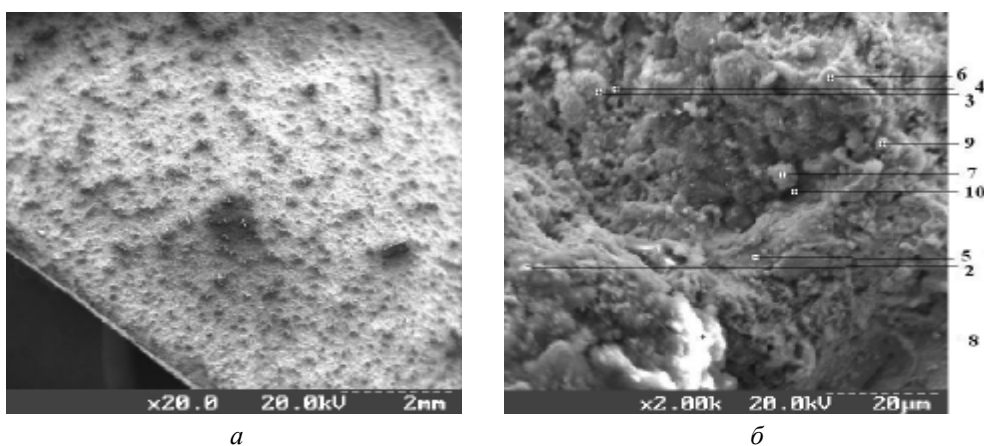


Рисунок 1 - Структура поверхности порошкового покрытия, нанесенного импульсно-плазменной струей: а - общий вид поверхности; б - участок поверхности с большим разрешением (цифрами указаны участки, в которых проводился микроанализ)

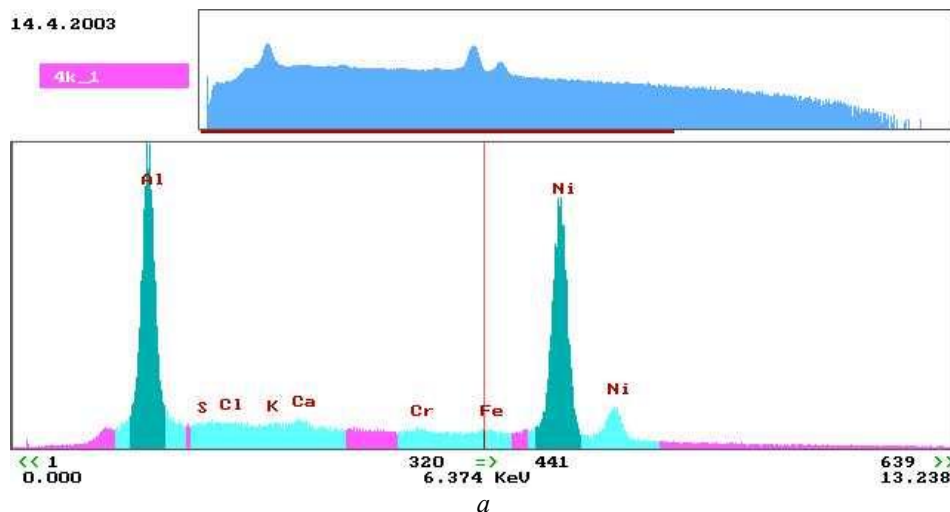
Согласно данным микроанализа доминирующим элементом в блестящих областях является алюминий, причем на этих участках его концентрация примерно на порядок выше концентрации основного компонента порошка - никеля. На рис.2 приведены спектры, полученные с поверхности покрытия в точках, указанных на рис. 1б.

Интегральная характеристика этой области (рис.2а) свидетельствует о том, что основными составляющими покрытия являются Ni и Al. Кроме них, на поверхности имеются такие элементы, как Fe, Cr, Cl, Ca и Si (табл.1). Fe, Cr и Si могли осесть на поверхность в камере сгорания плазмотрона, а Ca - неконтролируемая примесь, вероятно, попавшая на поверхность покрытия из воздуха.

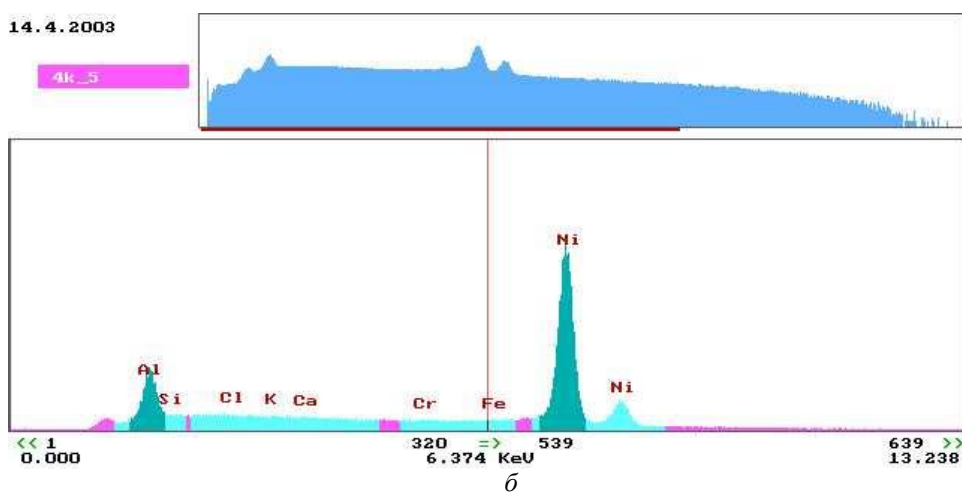
Соотношение концентраций Ni и Al заметно меняется на разных участках поверхности: на темных и серых участках концентрация Ni значительно выше, чем концентрация Al. На рис. 2 б, в приведены спектры, подтверждающие данное соотношение. По результатам, представленным в таблице 1, можно сказать, что доминирующим элементом в приповерхностной области толщиной до 1 мкм является Ni. Дополнительный элементный анализ покрытий был проведен методами РОР и УРЯР.

На рис. 3 представлены энергетические спектры упругого резонанса ядерных реакций с начальной энергией α -частиц 1.768 МэВ (а) и обратного рассеяния протонов с начальной энергией протонов 2.02 МэВ (б). Судя по энергетическим спектрам, тонкий приповерхностный слой покрытия состоит из основных составляющих исходного порошка - алюминия и никеля. В покрытии была обнаружена высокая концентрация углерода и кислорода. Наличие полочки в спектре (рис. 3а) и несовпадение расчетных и экспериментальных данных свидетельствуют об образовании на поверхности интерметаллидных соединений никеля с алюминием, близких по составу к Ni_4Al [27].

14.4.2003



14.4.2003



22.4.2003

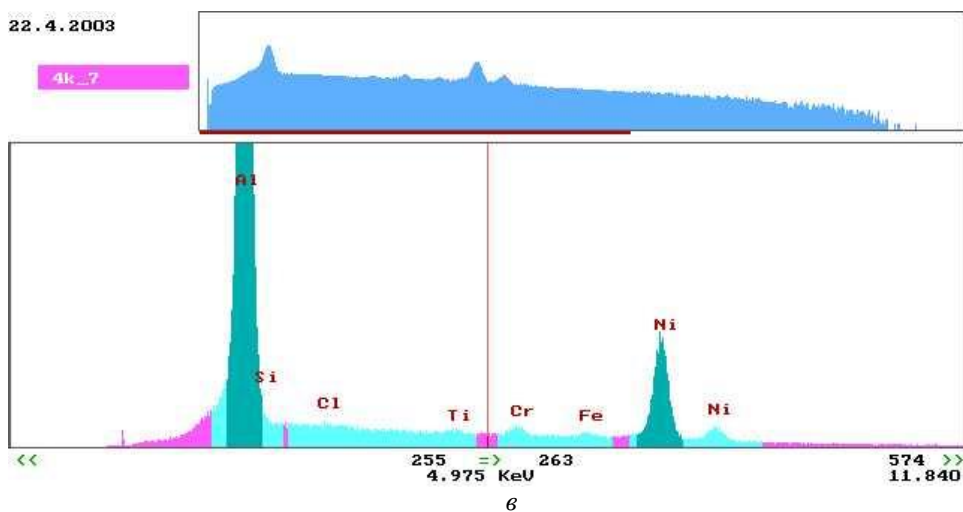
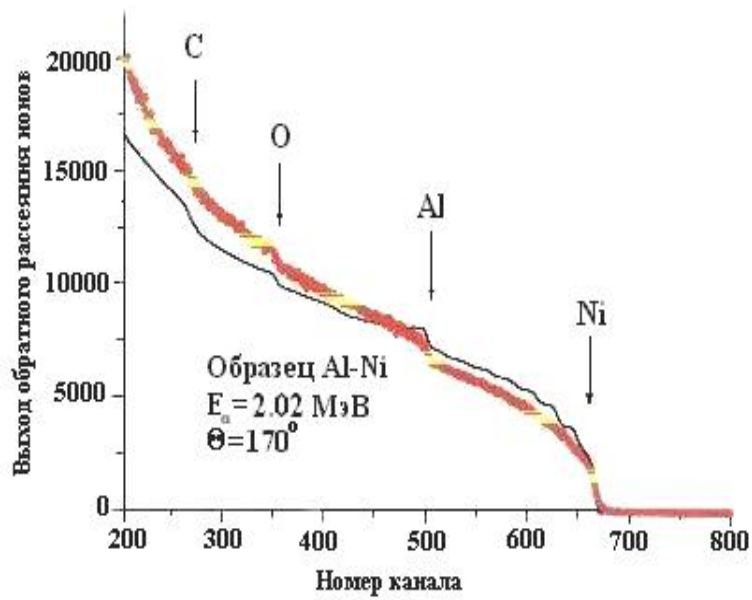
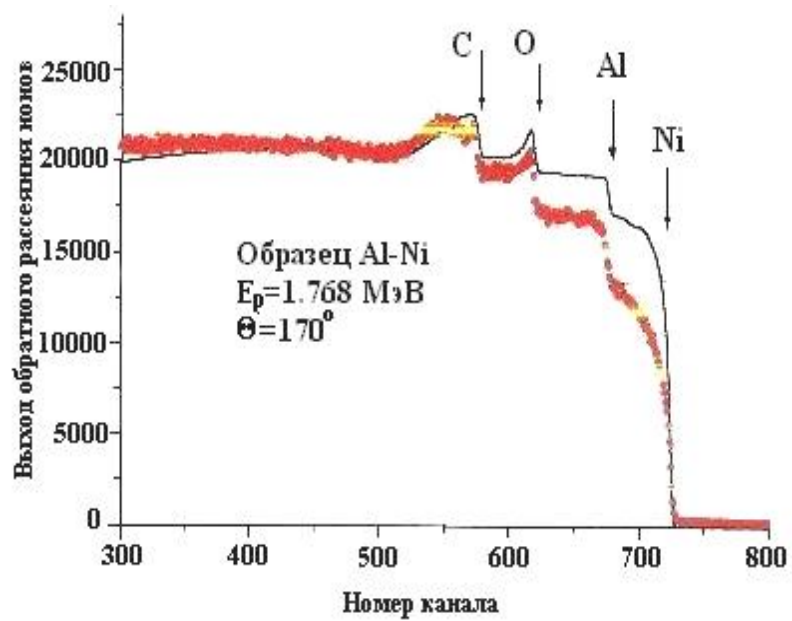


Рисунок 2 – Спектры элементного анализа состава участка порошкового покрытия:
а - интегральная характеристика; б - локальный элементный анализ поверхности покрытия
в точке 5; в - локальный элементный анализ поверхности покрытия в точке 7



a



б

Рисунок 3 - Энергетический спектр, полученный методом упругого резонанса протонов с энергией 2.02 МэВ (а); энергетический спектр обратного рассеяния ионов 4He^+ с энергией 1.768 МэВ (б)

Можно предположить, что в покрытии имеется соединение Ni_3Al и чистый Ni, что дает в совокупности данный состав поверхности. По полученным спектрам были рассчитаны эффективные профили всех элементов и найдено распределение концентрации составляющих элементов покрытия по глубине (рис. 4).

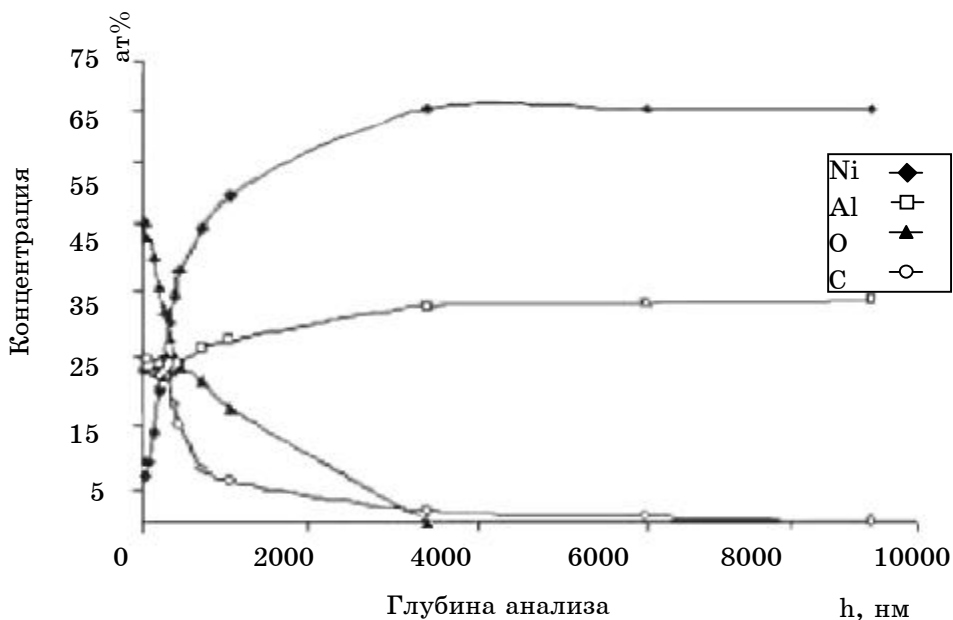


Рисунок 4 - Концентрационные профили распределения составляющих элементов покрытия по глубине, полученные из энергетических спектров РОР и УРЯР

На основании этих данных можно сказать, что поверхность покрытия сильно насыщена кислородом и углеродом, концентрация которых стремительно уменьшается вглубь материала (до глубины 1 мкм), см. таблицу 1. На поверхности покрытия зафиксировано также наличие Ni в небольшой концентрации (7,2% при $h=37$ нм).

Таблица 1 - Элементный состав поверхности покрытия, ат %

Поряд. ном.	Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni
1	43,44	0	0,01	0,19	0,57	0	0,46	0,67	54,65
2	21,41	24,72	0,83	0,67	2,68	1,22	0,13	1,46	46,85
3	22,45	2,4	0	0,14	0,13	0	0,29	0,47	74,1
4	60,29	0	0	0	0,1	0	0,26	1,5	37,83
5	19,54	2,43	0	0,17	0,09	0	0,25	0,32	77,17
6	61,78	2,86	0	0,09	0,15	0,06	0,25	0,35	34,42
7	71,52	2,1	0	0,12	0	0,39	0,25	0,35	34,42
8	41,10	9,36	5,2	5,92	4,09	2,17	0,13	1,57	30,41
9	42,04	2,2	0	0,15	0,13	0	0,23	0,31	54,91
10	83,51	0	0	0,1	0,06	0,39	0,23	1,69	13,99
11	39,01	1,73	0,23	0,23	0,34	0,23	0,7	0,76	56,72
12	48,93	0	0	0,37	0,14	0,07	0,33	0,45	49,67
13	82,84	0	0	0,11	0,04	0,11	0,15	0,46	16,26
14	19,24	11,3	9,33	11,13	6,24	7,59	0,07	5,95	29,11

Ближе к подложке концентрация Ni значительно возрастает (до 65 %), и он становится основным компонентом покрытия. Присутствие высокой концентрации алюминия на поверхности, вероятно, можно объяснить тем, что алюминий является более легкой фракцией с низкой температурой плавления и в плазменной струе он находится в основном в расплавленном состоянии. При взаимодействии плазменной струи с поверхностью динамическое воздействие деформирует порошинки Ni, а расплавленная газоплазменная фаза из Al завершает нанесение покрытия и заполняет поверхность.

Согласно проведенным исследованиям в состав исходного порошка ПТ-НА-001 входит 93.5% никеля и 6.5 % алюминия. Параметры решеток основных составляющих покрытия соответственно равны: $a_{Ni}=3,524 \text{ \AA}$ ($a_{табNi}=3,5238 \text{ \AA}$ [9]); $a_{Al}=4.054 \text{ \AA}$ ($a_{табAl}=4.0484 \text{ \AA}$ [9,19,20]). Формирование покрытия сопровождается рядом фазовых преобразований в исходном материале порошка. На рис. 5 представлены фрагменты рентгенограмм порошка в исходном состоянии (а) и сформированного покрытия (б). Установлено, что поверхность покрытия большей частью состоит из атомов Ni (85%).

Наряду с основной фазой матрицы порошка в покрытии наблюдаются такие фазы, как NiO (4%) и Ni₃C (3%). При этом выбранные режимы нанесения покрытий способствуют образованию на поверхности интерметаллидных соединений никеля с алюминием. Нами установлено, что поверхность покрытия в своем составе имеет около 5% Ni₃Al. На рентгенограмме также четко выявляется наличие на поверхности чистого алюминия (до 3 %).

Сила сцепления покрытия и подложки значительно меняется от участка к участку. Проведенные испытания показали, что сила адгезии колеблется в пределах от 28±2.2 до 45±3 МПа. Измерения микротвердости по методу Виккерса, поверхности и поперечного шлифа покрытия показали значительный разброс исследуемой величины. На исследованных участках покрытия значение микротвердости находится в пределах от 65±3,5 кг/мм² до 3,0×10² – 4,2×10² кг/мм². Предполагается, что максимальное значение микротвердость имеет на участках с преобладанием интерметаллидных соединений никеля с алюминием и карбидов никеля, тогда как более низкие значения исследуемой характеристики могут наблюдаться в областях с преобладанием чистого никеля или алюминия, а также небольших добавок железа и хрома, попавших на поверхность покрытия из эродируемого электрода плазмотрона.

После имплантации ионов вольфрама был проведен микроанализ как на имплантированных участках, так и на участках, облученных электронным пучком. После облучения сильноточным электронным пучком (СЭП) в режиме плавления шероховатость поверхности уменьшается, на отдельных участках образуется гладкая поверхность. На снимке, где изображены участки после имплантации W (рис.6), видно, что шероховатость образцов по-прежнему очень высокая, соответствующая плазменно-детонационному нанесению покрытия.

Микроанализ был проведен в точках поверхности, где почти не обнаружено Al, а Ni присутствует в очень больших концентрациях (около 92 ат % Ni и около 3,5 ат % Al). В этих областях концентрация W составляет 4 ат %. В других областях имеется 30 – 50 ат % Al, здесь концентрация W заметно ниже и составляет около 2,7 ат %. Исследовали также области, где содержание Al доходит до 82 – 92 ат %, рис. 9, здесь обнаружено уже около 7,11 ат % W, т.е. наблюдается значительный разброс в концентрации W, Al и Ni на поверхности. После плавления электронным пучком есть участки, где имеется только Al и следы Ni (рис.7, рис.8), в этих участках обнаружено W около 2,1 % (рис. 10).

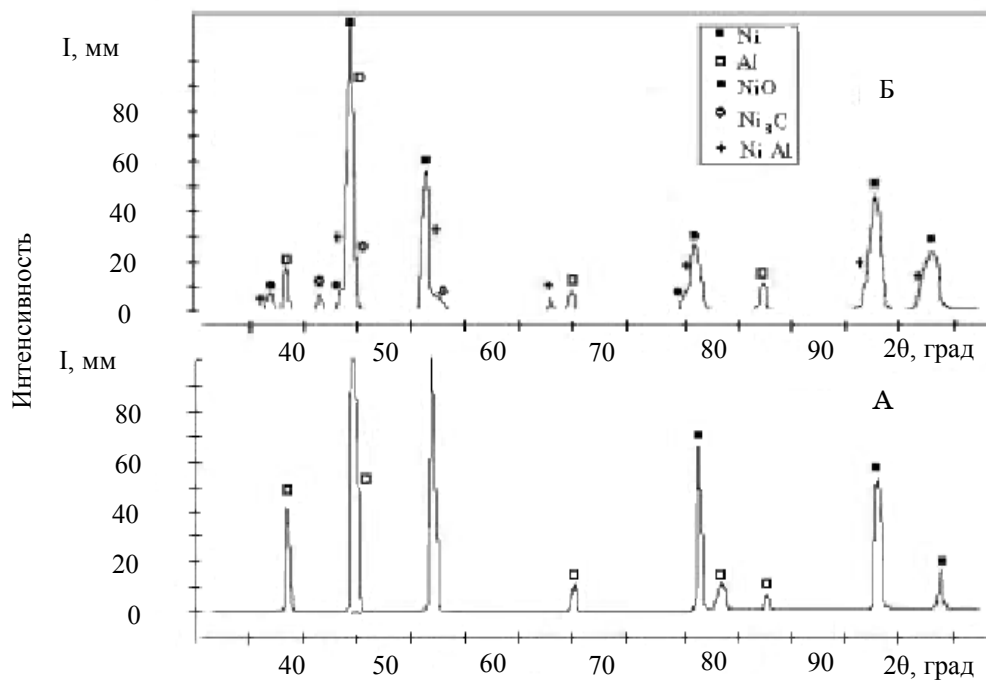


Рисунок 5 – Рентгенограммы порошка Al-Ni : А – исходное состояние; Б - поверхность порошкового покрытия (А – пик уменьшен в 3,7 раза; × - пик уменьшен в 3,1 раза)

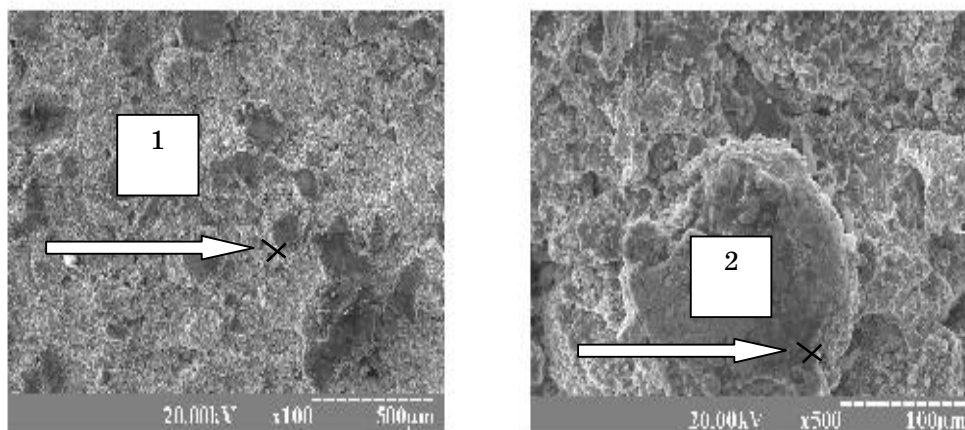


Рисунок 6 - Структура поверхности порошкового покрытия из Al-Ni, нанесенного плазменной струей, с последующей имплантацией ионами W, E=60кВ, доза $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, длительность импульса 200 мкс (точками 1 и 2 указаны участки, в которых проводился микроанализ)

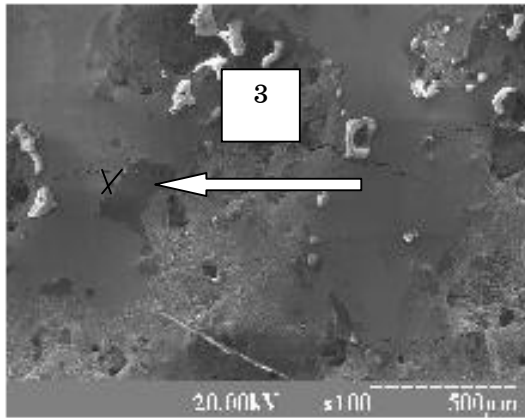


Рисунок 7 - Структура поверхности порошкового покрытия из Al-Ni после имплантации ионов W, E=60кВ, дозой $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, длительность импульса 200 мкс с последующим облучением СЭП в режиме плавления, точкой 3 указан участок, в котором проводился микроанализ с меньшим разрешением

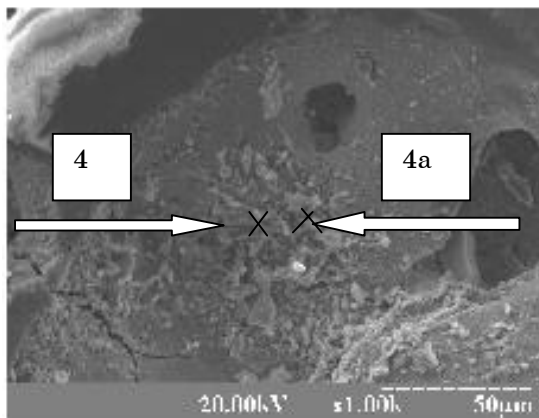


Рисунок 8 - Структура поверхности порошкового покрытия из Al-Ni после имплантации ионов W, E=60кВ, дозой $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, длительность импульса 200 мкс с последующим облучением СЭП в режиме плавления, точками 4, 4а, указаны участки, в которых проводился микроанализ с большим разрешением

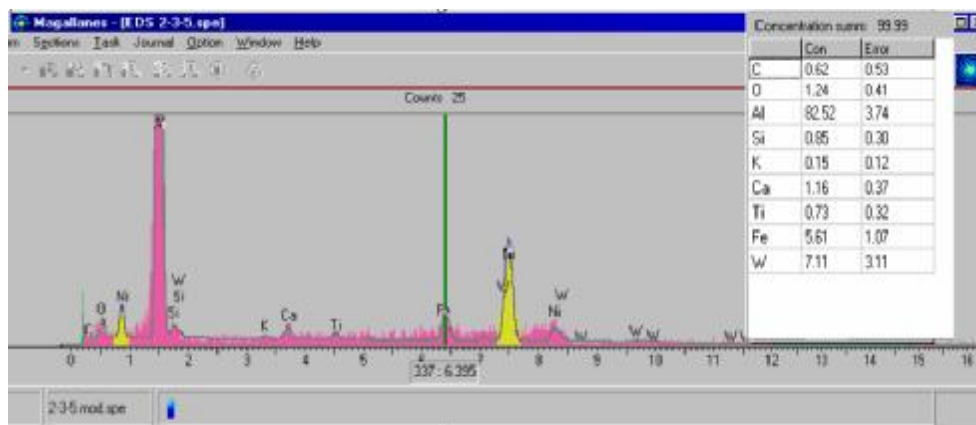


Рисунок 9 - Спектры элементного анализа порошкового покрытия Al-Ni, нанесенного импульсной плазменной струей с последующей имплантацией ионов W (E=60кВ, доза $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, длительность импульса 200 мкс)

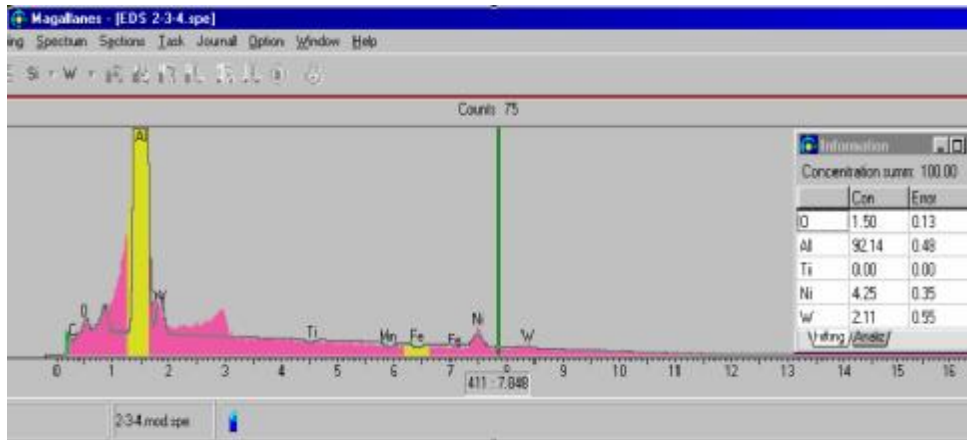


Рисунок 10 - Спектры элементного анализа порошкового покрытия Al-Ni, нанесенного импульсной плазменной струей с последующей имплантацией ионов W ($E=60\text{кВ}$, доза $5 \times 10^{17}\text{см}^{-2}$, длительность импульса 200 мкс) и после оплавления с помощью СЭП в режиме плавления покрытия (максимальная концентрация W 2,11 ат %)

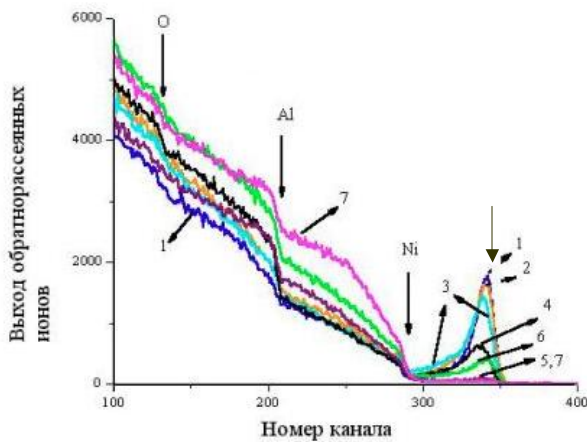


Рисунок 11 - Спектры RPO ионов гелия с начальной энергией 1,5 МэВ, образцов Al-Ni после имплантации ионов W дозой $5 \times 10^{17}\text{м}^{-2}$. Стрелками также указаны элементы и соответствующие кинематические границы парциальных спектров для различных элементов

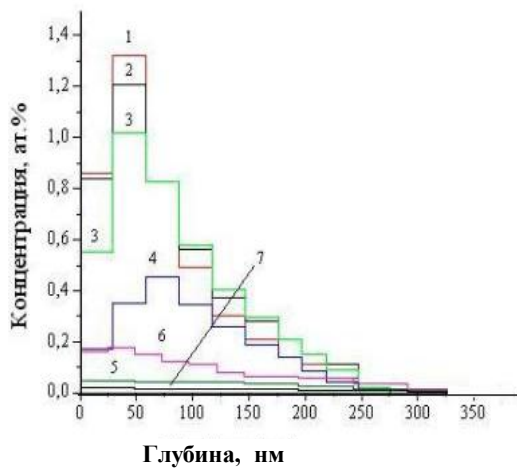


Рисунок 12 - Профили распределения концентрации W-имплантанта по глубине покрытия из Al-Ni, нанесенного на подложку из Si с последующим облучением двух пучков электронов с различной плотностью мощности (режимы 1-7)

После имплантации ионов W (падающая доза составляла 10^{17} см^{-2}) в поверхностном слое покрытия из Al-Ni регистрировалось около $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ионов W (данные ОР, рис. 11). Облучение электронным пучком привело к частичному или полному оплавлению покрытия, см. рис. 8. Как видно из микроанализа, рис. 9 (РЭМ с WDS), концентрация ионов W доходит до 7,11 ат.%, а концентрация Al колеблется в некоторых (отдельных) местах до 82 ат %.

По всей оплавленной области концентрация Ni доходит до 92 ат %, а алюминия всего 3,5 – 5 ат %, а содержание W составляет в этих областях всего 4 ат %.

На рис. 11 представлены спектры обратного рассеяния ионов гелия, снятые для покрытия Al-Ni, имплантированного W. Из рисунка видно, что парциальные выходы от имплантированного W и элементов покрытия существенно меняются при электронно-лучевой обработке. Уширение профилей имплантации может быть интерпретировано как его эффективная диффузия или массоперенос в приповерхностных слоях Al-Ni покрытия, это видно с рис. 12, на котором представлены профили распределения концентрации W-имплантата по глубине покрытия из Al-Ni, с последующим облучением двух пучков электронов с различной плотностью мощности (режимы 1-7).

Вольфрам сначала по мере увеличения температуры диффундирует вглубь покрытия, затем движется обратно к поверхности покрытия с уменьшением пиковой концентрации. Для двух последних режимов W равномерно распределен (растворен) по толщине слоя NiAl_2O_3 с концентрацией всего 0,1 ат%.

На рис. 13 (режим 2) и рис. 14 (режим 4) представлены выборочные профили распределения концентрации W-имплантата по глубине покрытия Al-Ni, и затем после облучения электронным пучком, профили аппроксимировались двумя (рис. 13) и одним (рис. 14) гауссианом. Первый Гауссовый пик на рис. 13 может быть обусловлен образованием мелкодисперсных преципитатов, в состав которых входит имплантат. Второй пик на рис. 14, более широкий, соответствует изотропному распределению W в слоях покрытия из Al-Ni. Результаты микроанализа также свидетельствуют об этом, т.е. вблизи поверхности есть участки с концентрацией от 4 ат % до 2,14 ат %. В случае отжига (плавания) в режиме 4 мы наблюдаем лишь изотропное распределение имплантата по глубине с существенным уменьшением пиковой концентрации, смещением пика вглубь образца (покрытия) и уменьшением ширины распределения.

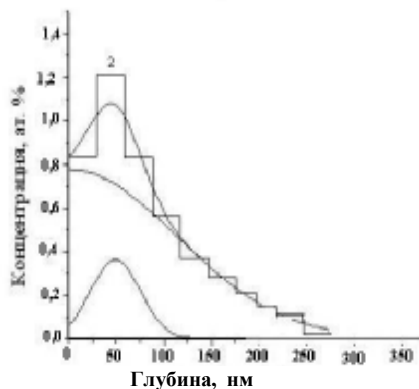


Рисунок 13 - Обработанный профиль ионов W с помощью двух гауссианов

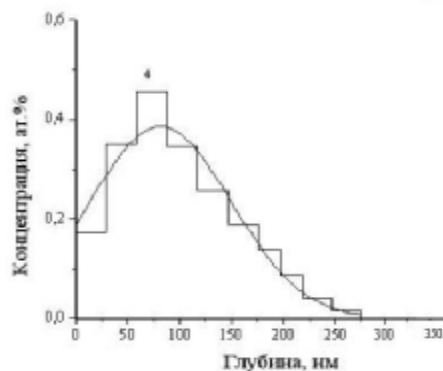


Рисунок 14 - Обработанный профиль с помощью одного гауссиана

В последнем случае образование включений не обнаружено, что, возможно, связано с их распадом или уносом с поверхности после плавления электронным пучком (возможно, частичным испарением Al) при более высоких плотностях мощности. Для случая образца, облученного в режиме 6, видно дальнейшее падение концентрации W, увеличение распределения и диффузии имплантата из глубины образца (покрытия) к поверхности.

В таблице 2 приведены параметры подгонки функциями Гаусса эффективных профилей распределения W-имплантата по глубине слоя Al-Ni на подложке из Cu для различных режимов обработки электронного пучка. Подгонка осуществлялась как двумя гауссианами (режим 1-3), так и одним гауссианом (режим 4, 6). Эффективный коэффициент диффузии $D_{\text{eff}}(W)$ - имплантата определялся из профилей распределения. Для режимов 4 и 6 $D_{\text{eff}}(W)$ равен $2,0 \times 10^{-7}$ и $1,1 \times 10^{-5}$ см²/с, соответственно. Величина $D_{\text{eff}}(W)$ (в режиме 4) характерна для диффузии атомов металла в расплавах, что подтверждается данными РЭМ-анализа.

Таблица 2

Номер режима		1	2	3	4	6
Параметр распределения	σ_1 , нм	58	24	51	--	--
	σ_2 , нм	211	201	181	137	843

Измерения микротвердости поверхности покрытия Al-Ni после имплантации W показывают, что при малых нагрузках на пирамидку разброс значений уменьшается по сравнению с тем, что имелось сразу после нанесения покрытия. Однако при увеличении нагрузки на участках, которые имели максимальную твердость до имплантации, увеличили свои значения на $(25 - 32) \pm 2,5\%$, а на других участках опять наблюдался значительный разброс значений. В результате плавления покрытия с помощью СЭП содержание W в поверхностном слое уменьшилось, и в разных участках обнаружено несколько отличных значений. На некоторых участках содержание W находится на пределе обнаружения, а в некоторых участках достигает 2,2 – 2,5 % (в первую очередь там, где концентрация Al очень высока). Вследствие того, что температура в поверхностном слое покрытия была заметно выше температуры плавления Al, в некоторых участках собирался Al в виде капель [11]. В этих областях концентрация Al достигает 92% (очень светлые области на рис. 9). Необходимо уменьшить плотность энергии в 2,5 – 3 раза, для того чтобы на поверхности покрытия не образовывались капли Al, а только происходило перемешивание в жидкой фазе [11-14].

На рис. 15 а, б представлены результаты анализа поверхностного слоя покрытия из Al-Co, нанесенного высокоскоростной импульсной плазменной струей: а) энергетический спектр обратного рассеяния ионов (РОР); б) спектр упругого резонанса ядерных реакций на протонах (УРЯР) [4].

Как видно из спектров, в покрытии, кроме Al и Co, имеется высокая концентрация кислорода до 19 – 17 ат % и небольшая концентрация углерода от 2,5 до 1,5 ат % в слое толщиной до 2,5 мкм. На основании образовавшихся «ступенек» в спектрах РОР и УРЯР, геометрия которых позволяет определить стехиометрию по известной формуле [8], можно судить о том, что стехиометрия полученного соединения вблизи поверхности составляла от CoAl_5 до $\text{Co}_2\text{Al}_{19}$. В то же время кислород обнаруживается в приповерхностном слое покрытия толщиной почти до 22 мкм (см. табл. 3).

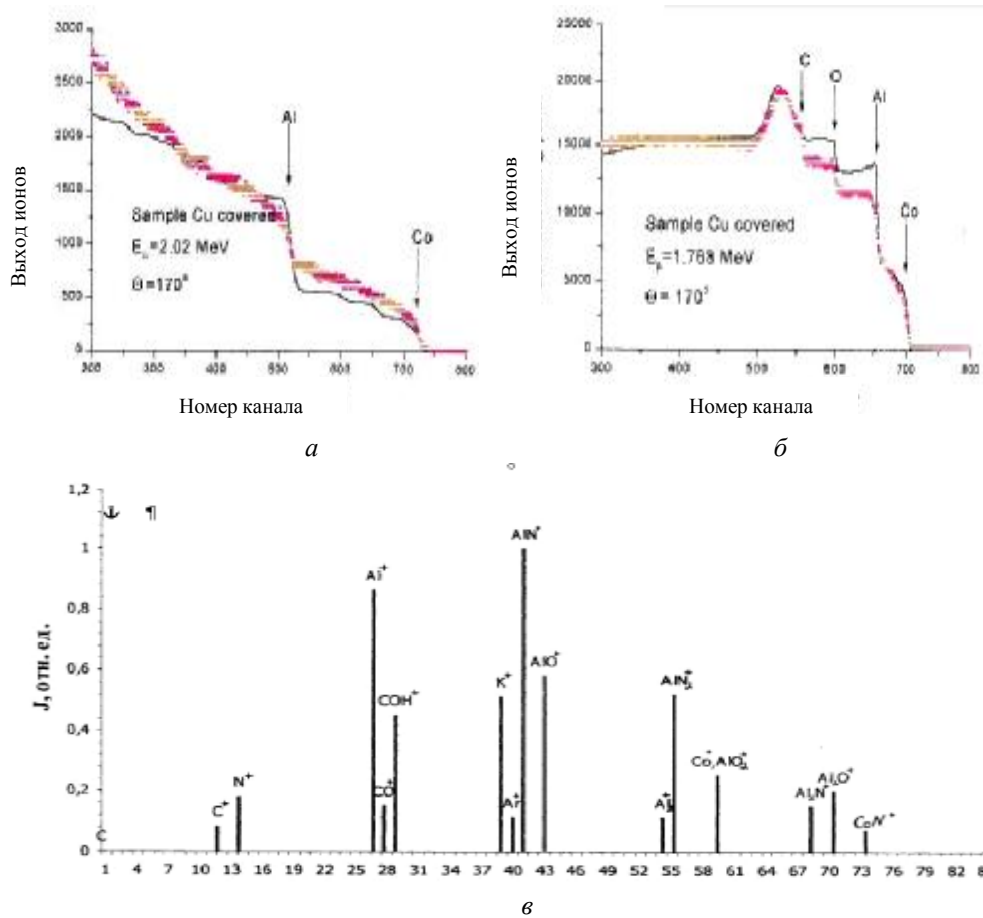


Рисунок 15 – Энергетический спектр PQR, полученный на покрытии Al-Co (а); спектр УРЯР, полученный на покрытии Al-Co (б); масс-спектр покрытия нанесенного в результате плазменной обработки, полученный с помощью ВИМС (в)

Таблица 3 - Элементный состав покрытия из Al-Co, ат%

Глубина, нм	Co	Al	O	C
83,7	6,43	72,79	19,11	1,67
248,5	8,53	71,04	18,39	2,04
437,8	10,68	68,99	18,00	2,33
714,1	11,42	68,09	17,84	2,65
1108,4	13,23	66,43	17,38	2,96
1497,0	14,79	64,67	16,88	3,66
1885,6	14,79	64,67	16,88	3,66
2276,9	14,91	65,31	16,98	2,80
5516,5	14,96	68,00	17,04	,00
13615,7	14,96	68,00	17,04	,00
21714,9	14,96	68,00	17,04	,00
29339,5	18,03	81,97	,00	,00

Результаты анализа, проведенные с помощью ВИМС, показали наличие N^+ ; Al^+ ; AlN^+ ; AlO^+ ; Al_2^+ ; AlN_2 ; AlO_2^+ ; Al_2N^+ ; CoN^+ и COH^+ ионов и кластеров. В связи с тем, что при анализе РОР мы специально не уделяли внимание азоту, можно предположить, что наряду с кислородом в поверхностном слое присутствует азот. В процессе пролета плазменной струи в стволе и на расстоянии от ствола до материала формирует кластеры AlN_2^+ и CoN^+ . Как мы видим, также имеются всевозможные кластеры (целый спектр) окислов Al (AlO ; AlO_2), которые в совокупности дают нам соединение Al_2O_3 (рис.15 в).

Исследование морфологии поверхности покрытия и по глубине (косой шлиф) показало, что на поверхности формируется типичная структура, возникающая при динамическом воздействии плазменной струи и высоких градиентах температурного воздействия [9,19,20]. На поверхности покрытия наблюдается значительная шероховатость, соответствующая типичному размеру диаметра порошинок Al и Co, расплавленных в процессе взаимодействия с плазменной струей.

В результате расчета рентгенограмм на поверхности покрытия из Al-Co зафиксировано наличие трех соединений с ОЦК-решеткой (рис.16а). В результате анализа полученных результатов обнаружено, что одна решетка α -Co. Ее параметр равен 3,515 Е. Значительная часть пиков дифрактограмм принадлежит алюминию с параметром решетки 4,088 Е. В результате испарения электрода из Cu в поверхностном слое обнаружено присутствие Cu с параметром решетки 3,614 Е.

На дифрактограмме также имеется в наличии множество пиков, которые соответствуют соединениям Al_2Co_{15} ; Al_2Co_{19} и Al_4Co_{113} . Учитывая то, что растворимость кобальта в алюминии очень низкая (в жидком состоянии ниже 0,4 ат%, а в твердом еще меньше – 0,01 ат%), поэтому можно предположить образование интерметаллидов кобальта с алюминием.

Были проведены измерения микротвердости покрытия и подложки с помощью пирамидки Виккерса. Измерения показали, что твердость покрытия значительно выше, почти в два раза, чем твердость самой подложки-меди. Следует отметить, что обнаружено повышение твердости на 20 – 30% в переходном слое, покрытие - медь. Сила адгезии покрытия к подложке измерялась методом скрабирования алмазной пирамидкой на поперечном шлифу. Измерения показали, что величины адгезии в пределах 12,5 – 22 кг/мм² (125 – 220 МПа).

В работе показано, что технология импульсно-плазменного нанесения покрытий из порошка Al-Co обеспечивает плотное, хорошо сцепленное с подложкой покрытие, упрочненное инертными фазами (нитридами и оксидами) в приповерхностном слое. Основа покрытия состоит из плотно упакованных алюминия и кобальта, имеющих кубическую решетку. Покрытие имеет повышенную, даже по сравнению с медью, твердость и защитный, со стороны открытой поверхности, слой с повышенным (до 20%) содержанием кислорода, углерода (до 3,6%) и азота (до 1,3%). Большая часть этих химически активных к алюминию элементов находятся в поверхностном слое в виде кластеров AlN^+ , AlO^+ , AlN_2 , AlO_2^+ , Al_2N^+ , CoN^+ , COH^+ , AlN_2^+ , которые в совокупности дают нам дисперсные частицы оксидов и нитридов алюминия, а также целый спектр интерметаллидов от Co_2Al_{19} до Co_4Al_{113} . На рис. 16б представлены структура и морфология покрытия из Al-Co. Из рисунков видна типичная структура, полученная с помощью плазменно-детонационной обработки. Также видны порошинки, которые оплавились и деформировались в момент динамического воздействия струи с поверхностью подложки. Известно, что Co_2Al_{19} имеет температуру плавления 1940⁰С, поэтому образование целого спектра интерметаллидов от Co_2Al_{19} до Co_4Al_{113} повышает жаростойкость изделия с такими покрытиями. Предварительные испытания показали, что изделия устойчивы при высокой температуре, свыше 1500⁰С в очень агрессивной среде.

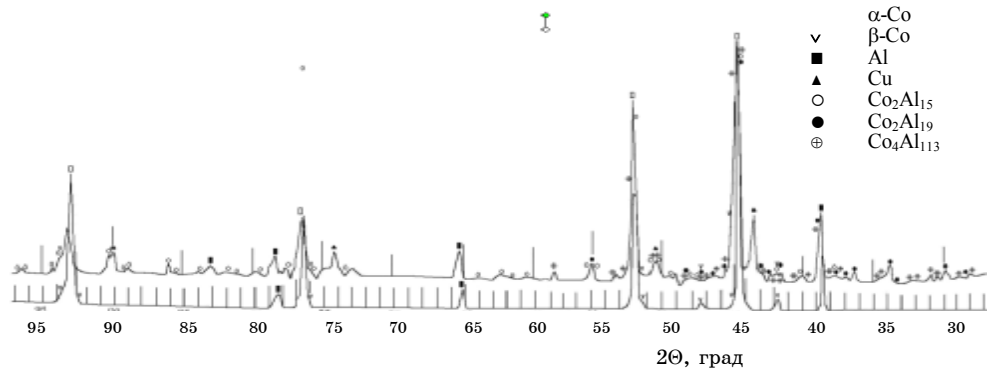


Рисунок 16 а - Дифрактограммы (РСА) для Al-Co, нижняя - для исходного порошка, верхняя - после нанесения покрытия из Al-Co с помощью плазменно-детонационной обработки

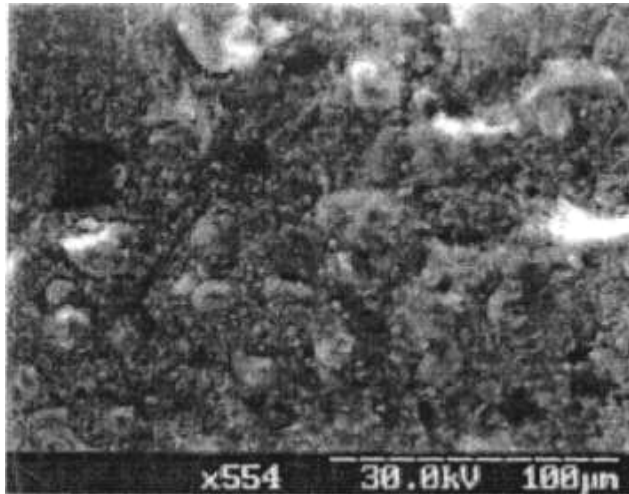


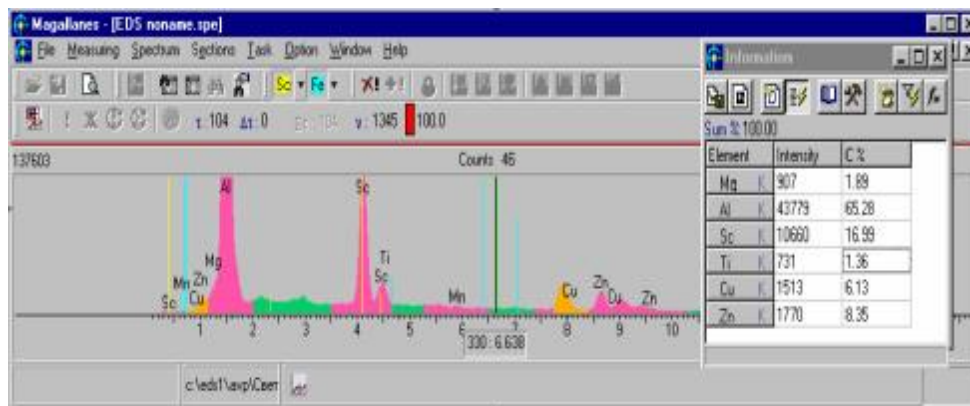
Рисунок 16 б – Структура и морфология поверхности покрытия из Al-Co, полученная с помощью РЭМ

На рис. 17а показан участок сплава на поверхности образца (после оплавления), а на рис. 17б представлены результаты микроанализа этого участка поверхности. Как видно из этого рисунка, образуются выделения фаз микронных размеров в виде прямоугольников со стороной от 10 до 20 мкм с четко выраженными границами. Внутренний размер области около 10 мкм, а внешний – около 20 мкм. Рентгеновский микроанализ, проведенный с этого участка (выделения), рис. 17б, показал, что наряду с Al≈68%; Zn≈9,58%; Cu≈5,46%; Ti≈1,22%; Mg≈2,91% обнаруживается высокая концентрация Sc (12 ат%).

В промежутках между кольцами Sc (10-12)%, а в самом кольце достигает 17 %.



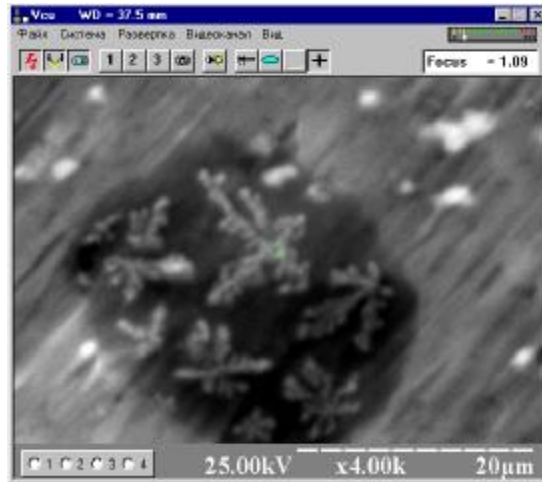
а



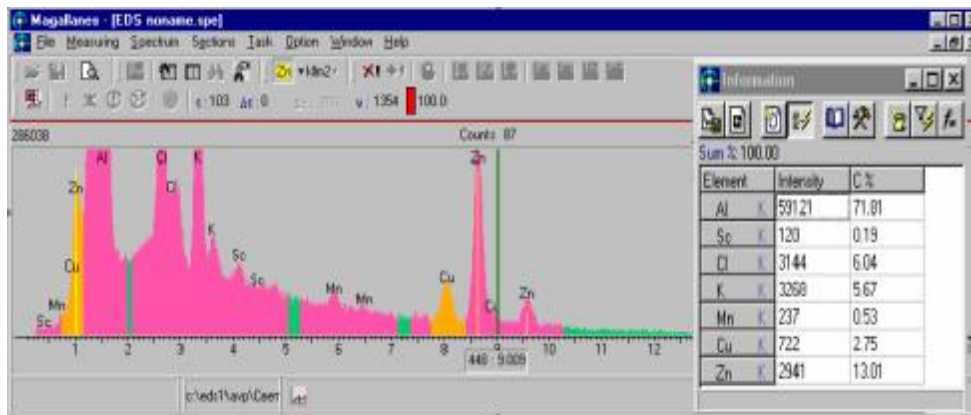
б

Рисунок 17 – Изображение участка поверхности (поперечный шлиф) сплава Al-Cu Mg после оплавления в области мелкодисперсных выделений (а) и результаты рентгеновского микроанализа в этой же области (б)

В другой серии образцов (рис. 18) после плавления образуются дендриты микронных размеров. При этом «ветки» дерева имеют толщину меньше или около 6 мкм. В области дендритов рентгеновский микроанализ показывает, что концентрация Al около 72%, Sc совсем немного (около 0,2%), Cu≈2,75%; Zn≈13%; Mn≈0,53%. Вместе с тем обнаружено появление Cl и K с концентрациями, близкими к 6 ат%.



а



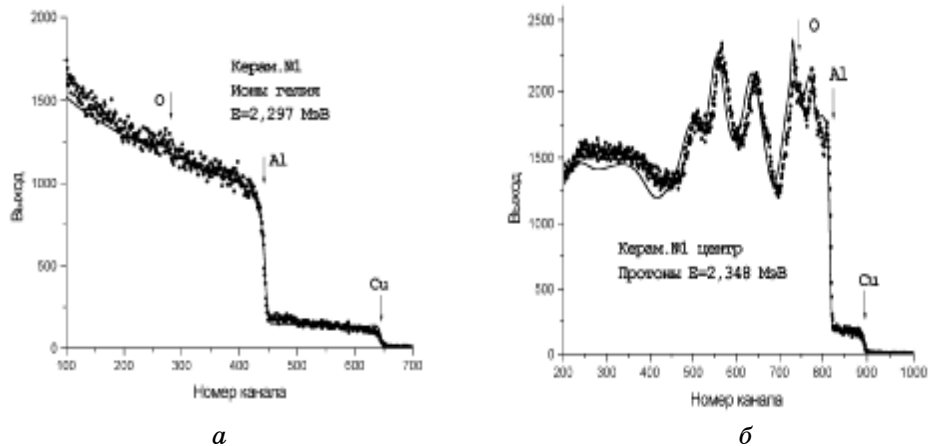
б

Рисунок 18 – Результаты рентгеновского микроанализа в области «дендритов» (б) и изображение соответствующего участка поверхности (поперечный шлиф) сплава Al-Cu-Mg после оплавления (а)

На рис. 19 представлен спектр РОР, измеренный на этих же образцах. Как видно из спектра, данный метод регистрирует только Al и Cu – около 4 ат %, при этом их концентрация по глубине почти не меняется.

В связи с тем, что размеры выделений очень малы (6-20мкм) по сравнению с размерами пучка (около 1мм), соотношение площадей сечения пучка и площади выделений будет меньше 0,1%. Однако результаты, полученные с помощью ЭРИИП (пучок ионов гелия), указывают на широкий спектр элементов с концентрацией, близкой к той, которую дает рентгеновский микроанализ, полученный на растровом электронном микроскопе.

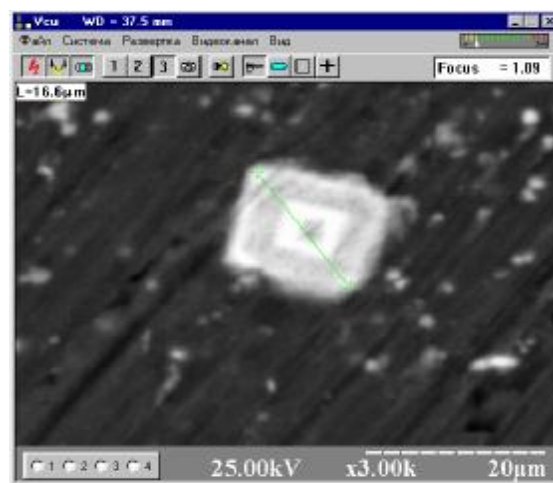
На рис. 20 б представлено изображение поверхности образца второй серии (поперечный шлиф) после оплавления электронным пучком и легирования (Hf, Sc, Ti).



а

б

Рисунок 19 – Спектры РОР, полученные с поверхности сплава Al-Cu-Mg в области переплава: а) ионы гелия; б) пучок протонов



а



б

Рисунок 20 – Результаты рентгеновского микроанализа в области микровыделений (б) и изображение соответствующего участка поверхности (поперечный шлиф) сплава Al-Cu-Mg после оплавления (а)

Как видно из рисунка, обнаружены «выделения» фаз несколько другой конфигурации, где толщина внутреннего четырехгранника составляет 2 мкм, а его наружный размер – около 10 мкм. Рентгеновский микроанализ, проведенный в области «выделений» (рис. 20 а), показал высокое содержание Hf (~20 ат%) и Sc (~30ат%), а также наличие других элементов. То есть, на вид конфигурации «выделений» влияет элементный состав фазы (или, возможно, стехиометрия).

Рентгенофазовый анализ образцов из разных серий показал, что после обработки образуются такие фазы: $\text{Cu}_3\text{Mg}_2\text{Al}$, AlMg , CuAl_2 , AlSc , CuAl_{12} , Mg_2Zn_3 .

Измерение микротвердости, а в отдельных местах и нанотвердости (на хорошо отполированной поверхности) показало, что в исходном состоянии среднее значение микротвердости составляет 154 ± 5 кГ/мм², после оплавления электронным пучком и легирования присадками среднее значение микротвердости возрастает до 220 кГ/мм². Измерение нанотвердости (кривые нагрузки и разгрузки) вблизи или на выделениях вторичных фаз показывают более высокие значения твердости: от $2,6 \pm 0,1$ ГПа до $4,2 \pm 0,15$ ГПа.

ВЫВОДЫ

Нанесение покрытий из Al-Ni высокоскоростной струей на подложку Cu приводит не только к образованию в покрытии NiO; Ni₃C; Ni₃Al; Ni и Al с высокой адгезией к подложке, но и к высокой шероховатости и к значительному разбросу значений твердости покрытия.

Имплантиция ионов W приводит к незначительному повышению твердости, однако из-за высокой шероховатости и характерного рельефа трудно выделить эффект, связанный в первую очередь с имплантацией, тем более что в отдельных участках поверхностного слоя концентрация W достигала свыше 7,11ат%.

Последующее облучение электронным пучком покрытия Al-Ni СЭП в двух разных режимах плавления приводит к сглаживанию рельефа поверхности, уменьшению пиковой концентрации W в поверхностном слое, однако на поверхности покрытия образуются капли из чистого Al; адгезия покрытия к подложке резко возрастает, что нельзя сказать о твердости покрытия.

Исследование диффузии ионов W с помощью обратного рассеяния до и после воздействия (плавления) электронным пучком показало увеличение эффективного коэффициента диффузии и способствовало продвижению W вглубь материала. А при облучении СЭП высокой плотностью энергии наблюдается смещение пика (максимума концентрационного профиля) ближе к поверхности. По-видимому, это связано с частичным испарением поверхностного слоя покрытия.

В работе показано то, что имплантированный W в покрытии из Al-Ni в результате облучения электронным пучком с разным эффективным коэффициентом $D_{\text{eff}}(W) = 2 \times 10^{-7} \text{ см}^2$ движется вглубь покрытия, а $D_{\text{eff}}(W) = 1,1 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ движется к поверхности. Пиковая концентрация ионов W уменьшается, и происходит движение смещения максимума в разные направления. Следует отметить то, что в результате плавления электронным пучком возможно образование оксида AlO и NiO и возможно образование более сложного оксида AlO₂Ni.

Показано, что нанесенные с помощью высокоскоростной плазменной струи порошковые Al-Co покрытия обладают хорошей адгезией с подложкой из Cu и высокой твердостью. Поверхностный слой покрытия упрочняется образующимися в плазменной струе нитридами и оксидами алюминия и кобальта и содержит интерметаллиды на основе соединения Co₂Al₁₉, что обеспечивает его хорошую коррозионную и жаростойкость.

Рентгенофазовый анализ образцов из разных серий показал, что после обработки образуются такие фазы: $\text{Cu}_3\text{Mg}_2\text{Al}$, AlMg , CuAl_2 , AlSc , CuAl_{12} , Mg_2Zn_3 .

Измерение микротвердости, а в отдельных местах и нанотвердости (на хорошо отполированной поверхности) показало, что в исходном состоянии среднее значение микротвердости составляет 154 ± 5 кг/мм², после оплавления электронным пучком и легирования присадками среднее значение микротвердости возрастает до 220 кг/мм². Измерение нанотвердости (кривые нагрузки и разгрузки) вблизи или на выделениях вторичных фаз показывают более высокие значения твердости: от $2,6 \pm 0,1$ ГПа до $4,2 \pm 0,15$ ГПа.

SUMMARY

STRUCTURE AND PROPERTIES OF ALUMINIUMS ALLOYS OF AL-NI AND AL-CO, AL-MG-CU BEFORE AND AFTER TREATMENTS BY THE CONCENTRATED STREAMS OF ENERGY

A.D. Pogrebnjak **, M.K. Kylyshkanov***, D.L. Alontseva*** V.V. Ponaryadov****, A.P. Shyplyenko**

** Sumy Institute for Surface Modification, Sumy, Ukraine*

*** G.V. Kurdyumov Institute of Metal Physics, Sumy, Ukraine*

**** East Kazakhstan State Technical University Named After D.Serikbaev, 69 Protozanov A.K. Street, Ust-Kamenogorsk, Republic of Kazakhstan*

*****Byelorussia State University,*

4 Nezavisimosti Av., 220030 Minsk,

We studied Al-Ni coatings, which were deposited by a high-rate plasma jet to a substrate of tough pitch copper. Rutherford and back ion scattering (RBS and BS), nuclear reactions, scanning electron (SEM) microscopy with microanalysis (WDS-2) XRD, measurements of microhardness and adhesion were used as the methods of analysis. In the deposited coating we found high Ni concentration reaching 8.5%, the remainder was Ni_3Al , Ni_3C , and possibly NiO . The coating adhesion to the substrate was 28 ± 2.2 to 45 ± 3 MPa, its microhardness differed within a broad range – from 65 ± 3.5 kg/mm² to $(3 - 4.2) \times 10^2$ kg/mm². After W ion implantation in the surface layer we found that peak concentration reached 7.11at.%. After electron beam irradiation W penetrated to the coating bulk. As a result of melting occurred in the coating surface layer the peak W concentration fell. We determined the efficient diffusion coefficients of W in the coating.

By RBS, ERDA, SIMS, SEM, X-ray analysis, microhardness and adhesion measurements methods, powder Al-Co coatings deposited with a high-velocity pulsed plasma flow have been investigated. On the coating surface, oxides and nitrides of aluminum as well as various Co-Al intermetallic compounds were detected. The coatings have a good high-temperature corrosion up to -1500°C and its hardness is twice as large as that for copper substrate.

The paper deals with the preliminary results obtained using several methods of analysis: the raster electron microscopy with microanalysis (SEM with EDS and WDS), the Rutherford back scattering (RBS), X-ray emission induced by protons and ions (PIXE), the X-ray analysis (XRD), measurements of micro- and nanohardness. The samples Al-Cu-Mg (Si; Nb; Hf; Sc; Ti) were studied after electron beam melting and doping in a liquid phase. Micro- size precipitates of the phases: $\text{Cu}_3\text{Mg}_2\text{Al}$; AlMg ; CuAl_2 ; AlSc ; CuAl_{12} ; MgZn_3 as well as increased nano- and microhardness of 154 ± 5 to 220 kg/mm² (an average value) and 260 to 420 kg/mm² occurring in some regions were found.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. Импульсная плазменная модификация поверхности и осаждение покрытий на металлы и сплавы // Успехи физики металлов. – 2003. – Вып. 4. – С.1-71.
2. Тюрин Ю.Н., Погребняк А.Д. Эффект дуплексной обработки поверхностных слоев сплавов // Трение и износ. – 2002. - Т. 23, № 1. – С. 207-214.
3. Погребняк А.Д., Кульментьева О.П., Кшнякин В.С. и др. Физико-химические состояния покрытий на основе нержавеющей стали SUS 316, осажденных на малоуглеродистую сталь SS 400 //ФММ. – 2004. - Вып. 97, № 5. - С. 44-52.
4. Misaelides P., Hatzidimitriou A., Noli F. and Pogrebnjak A.D. Preparation, Characterization and Corrosion Behaviour of Protective Coatings on Stainless Steel Samples Deposited by Plasma Detonation Technique // Surf. and Coat. Tech. – 2004 – V. 180-181. – P. 290-296.
5. Бойко В.И., Валяев А.Н., Погребняк А.Д. Модификация металлов с помощью мощных импульсных пучков заряженных частиц// УФН. –1999. - Т. 169, № 11. – С. 1148-1173.

6. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. Модификация свойств металлов, сплавов и нанесение покрытий с помощью плазменных струй // УФН. – 2005. – Т. 175, №5. – С. 515-544.
7. Кадыржанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д. и др. // Ионно-лучевая и ионно-плазменная обработка материалов. – Москва: МГУ, 2005. – 640 с.
8. Фельдман А., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. – М.: Мир, 1989. – 490 с.
9. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. – М.: Металлургия, 1982. – 367 с.
10. Григорович В.К. Твердость и микротвердость металлов. – М.: Наука, 1976. – 230 с.
11. A.D. Pogrebnjak, A.P. Kobzev, B.P. Gritsenko et. al. Effect of Fe and Zr Ion Implantation and High-Current Electron Irradiation Treatment on Chemical and Mechanical Properties of Ti-V-Al Alloys // Jour. of Appl. Phys. – 2000. – V. 87, N.3. – P. 1-7.
12. F. Noli, P. Misaelides, A.D. Pogrebnjak et. al. Investigation of the characteristics and Corrosion resistance of Al₂O₃/TiN coatings // Appl. Surf. Science. –2005. –V. 112, N.11. – P.176-182.
13. Погребняк А.Д., Кравченко Ю.А., Алонцева Д.Л. и др. Структура и свойства порошковых покрытий из An-35, нанесенных высокоскоростной плазменной струей до и после оплавления плазмой // Трение и износ. – 2005. – Т.26, №5. – С.507-516.
14. Погребняк А.Д., Кравченко Ю.А., Василюк В.В. и др. Физико-механические свойства покрытий на основе Ni, обработанных концентрированными потоками энергии // Металлофизика и новейшие технологии. – 2006. – № 1. – С. 1001-1024.
15. Гуляев А.П. Металловедение. – М.: Металлургия, 1977. – 645с.
16. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение. – М.: Машиностроение, 1990. – 528 с.
17. Tyurin Yu.N., Pogrebnjak A.D. Advanced in the Development of Detonation Technologies and Equipment for Coating Deposition // Surf. and Coat. Tech.- 1999.–V. 111.–P. 269-275.
18. Pogrebnjak A.D., Tyurin Yu.N., Ivanov Yu.Fetae. Preparation and Investigation of the Structure and Properties of the Al₂O₃ Plasma Detonation Coatings // Tech. Phys. Lett. – 2000. –V.26,N.11. – P. 960-963.
19. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Получение и измерение рентгенограмм: Справочное руководство. – М.: Наука, 1976. – 326с.
20. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Приложения. – М.: Металлургия, 1970. – 109 с.
21. Погребняк А.Д., Гриценко Б.П., Дуванов С.М. и др. Измерение стехиометрии и ускорение диффузии Ti в результате воздействия электронного пучка // Письма в ЖТФ. – 2006. – Т.32, Вып.24. – С.38-45.
22. Погребняк А.Д., Азаренков Н.А., Береснев В.М. Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев материалов // ХГУ. – 2007. – 415 с.
23. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. – М.: МИСИС, 2001. – 413 с.
24. Постников Н.С. Коррозионностойкие алюминиевые сплавы.–М.: Металлургия, 1976.–300с.
25. Лужников Л. П. Деформируемые алюминиевые сплавы для работы при повышенных температурах. – М.: Металлургия, 1965. – 290 с.
26. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / Под ред. Д.М. Поута, Г.Фоти, Д.К. Джекобсона. – М.: Машиностроение, 1987. – 424 с
27. Погребняк А.Д., Алонцева Д.Л., Понарядов В.В. и др. Структура и свойства покрытий из Al-Ni, нанесенных импульсной плазменной струей //ФХОМ. – 2004. – Вып.2. – С. 45-49
28. Погребняк А.Д., Алонцева Д.Л., Понарядов В.В. и др. Структура и свойства Al-Co покрытия, нанесенного высокоскоростной плазменной струей //ФХОМ. – 2004. – Вып.6. – С. 28-31
29. Смитлз К.Дэн. Металлы: Справ. изд / Пер с англ.–М.: Металлургия, 1980. – 447с.

А.Д. Погребняк, доктор физ.-мат. наук, Сумской институт модификации поверхности, г.Сумы;
 Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАНУ, г. Киев, Украина;
М.К. Кылышканов, Восточно-Казахстанский ГТУ, г. Усть-Каменогорск, Казахстан;
Д.Л. Алонцева, Восточно-Казахстанский ГТУ, г.Усть-Каменогорск, Казахстан;
В.В. Понарядов, БГУ, г. Минск, Беларусь;
А.П. Шипиленко, Сумской институт модификации поверхности, г. Сумы, Украина

Поступила в редакцию 26 ноября 2007 г.