

ЕНЕРГООБМІН НА МЕЖІ МЕТАЛ-ГАЗ ПРИ АЗОТУВАННІ ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ В ТЛЮЧОМУ РОЗРЯДІ

Викладені питання теорії формування системи аналітичних показників, які характеризують процеси на межі метал-газ при азотуванні титанових сплавів в тліючому розряді.

The stated questions of the theory to formation of analytical parameters system which characterize processes on border metal – gas at nitriding titanic alloys in a glow discharge.

Ключові слова: азотування, тліючий розряд, енергообмін, аналітичні критерії.

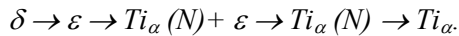
Серед надзвичайно широкого різноманіття сучасних матеріалів, які використовуються в техніці, особливо в її високотехнологічних галузях, титан та його сплави займають важливе місце завдяки фізичним, хімічним та технологічним властивостям, якими він принципово відрізняється від традиційних [1]. Це, насамперед, стосується високої міцності металу в широкому діапазоні температур, хорошою корозійною стійкістю та рядом інших цінних якостей. Негативною якістю титану є його значна реакційна здатність при підвищених температурах до взаємодії майже з усіма газами, у тому числі з киснем, азотом, воднем. Ці гази є шкідливими домішками для титану, вони при значних концентраціях утворюють з ним твердий розчин впровадження та крихкі оксиди, карбіди, нітриди та гідриди, які знижують пластичність та зварюваність титану, проте підвищують його твердість та міцність. На поверхні титану утворюється стійка оксидна плівка, внаслідок чого титан відзначається високим опором корозії у прісній та морській воді та в деяких кислотах, кавітаційній корозії [2].

Значно ширше, ніж технічний титан, використовуються титанові сплави. Легуючі елементи суттєво впливають на температуру поліморфного перетворення. Елементи, які підвищують температуру поліморфного перетворення (Al, O, N), називають α -стабілізаторами, а ті що її понижують (Mo, V, Mn, Cr, Fe) – β -стабілізаторами [3]. Усі промислові сплави титану, як правило, містять Al, який підвищує межу міцності, але зменшує пластичність сплавів. По структурі титанові сплави розділяють на групи: однофазні α -сплави; двофазні $\alpha+\beta$ -сплави; однофазні β -сплави. Найбільше використання отримали α - та $\alpha+\beta$ сплави [4]. Сплави з α -структурою (BT1-0, OT4, BT-5, BT-20) характеризуються високою термічною стабільністю і доброю зварюваністю, великою теплоємністю, але вони практично не зміцнюються термообробкою. Їх особливістю є схильність до водневої крихкості. Сплави з ($\alpha+\beta$)- структурою (BT3-1, BT8, BT9, BT6, BT22 та інші) містять поряд з Al, який є α -стабілізатором, перехідні метали, котрі підвищують стабільність β -фази і дозволяють фіксувати її при кімнатній температурі. Ці сплави відзначаються хорошим співвідношенням механічних і технологічних властивостей, але для них характерна менша термічна стабільність і погана зварюваність. Сплави з $\alpha+\beta$ -структурою зміцнюються гартуванням і старінням. Позитивною властивістю цих сплавів є відсутність водневої крихкості, що особливо важливо при динамічних навантаженнях [5, 6]. Однофазні β -сплави практично не використовуються в машинобудуванні, оскільки для отримання стійкої β -структури вони повинні бути леговані достатньо значною кількістю гостродефіцитних β -стабілізаторів (V, Mo, Nb, Ta) [7].

Нітриди титану відзначаються високими твердістю, абразивною здатністю, тугоплавкістю, але і пластичністю при високих температурах [8]. Серед цих позитивних властивостей найбільш важливою є висока твердість, яка, в основному, забезпечує підвищення зносостійкості деталей при роботі в абразивному середовищі. Формування нітридів титану проходить, насамперед, завдяки високій спорідненості його до азоту [9]. При взаємодії титанових сплавів з азотом утворюється шар, що складається з нітридної (MeN) та газонасиченої (Me (H)) зон [10]. Азот здатний розчинятися в α - і β - модифікаціях титану, а також утворювати з ним δ - і ϵ - нітриди. Підвищуючи температуру поліморфного перетворення титану, азот значно розширює область існування α -фази і є α -стабілізатором. Азот підвищує міцність та крихкість титану та знижує його пластичність. Вже при вмісті 0,105 мас. % азоту тимчасовий опір руйнування титану складає 842 МПа, що на 203 МПа вище, ніж при звичайному вмісті азоту (0,035 мас. %). Ефект зміцнення титану завдяки азоту зберігається і при підвищених температурах.

Модифікація поверхні титанових сплавів може проводитись різними технологічними методами: термічною обробкою, пластичною деформацією поверхні, хіміко-термічною обробкою при нормальному тиску та у вакуумі, пічним азотуванням та в тліючому розряді, фізичним осадженням в вакуумі (PVD), електроіскровою та лазерною обробкою тощо. Пічне газове азотування відзначається, насамперед, значною тривалістю, проводиться при високій температурі, що спричиняє зниження міцності основи [11]. Крім того зростає шорсткість поверхні. Вказаних недоліків вдається запобігти шляхом застосування азотування в тліючому розряді, особливо у варіанті безводневого [12-14]. Після азотування в тліючому розряді α - та ($\alpha+\beta$)- титанових сплавів у широкому інтервалі температур (від 500 до 1000⁰C) на поверхні утворюється тонкий шар мононітриду TiN (δ - фаза), під яким розміщується дифузійна зона значної товщини твердого розчину азоту в α - фазі із надлишковим виділенням ϵ - фази, кількість якої зменшується по мірі віддалення від поверхні, ще на більшій глибині розміщується зона α - твердого розчину азоту. Ефект зміцнення α - та

($\alpha+\beta$)- титанових сплавів зумовлений не тільки утворенням твердого розчину азоту в металі, але й гетерогенізацією структури за рахунок виділення великої кількості високодисперсних включень надлишкової ε - фази [15, 16]. Структура азотованого шару після охолодження до нормальної температури змінюється від поверхні до серцевини зразка наступним чином:



Азотування при температурах нижче температури поліморфного перетворення не змінює структуру α - і δ - твердих розчинів на поверхні, вона мало відрізняється від структури серцевини, фазові границі між азотованою зоною і основою не спостерігаються. Спорідненість між титаном і азотом є рушійною силою для утворення TiN [17]. Саме цей шар, в першу чергу, забезпечує високу зносостійкість модифікованої поверхні. Азотування із застосуванням тліючого розряду дозволяє знизити температуру обробки до 600°C [18].

Теоретичне обґрунтування процесів, які можуть мати місце на межі метал-газ при азотуванні в тліючому розряді, базується на енергетичних підходах [19]. Суть означеної методики полягає в тому, що для реалізації будь-якого елементарного процесу необхідний певний енергетичний рівень часток падаючого потоку з врахуванням умов передачі енергії від них часткам поверхні. Металева поверхня в загальному вигляді включає різні хімічні компоненти, кількість яких задається вмістом компонента по масі K_m . Атомний вміст довільного компонента в металевій поверхні

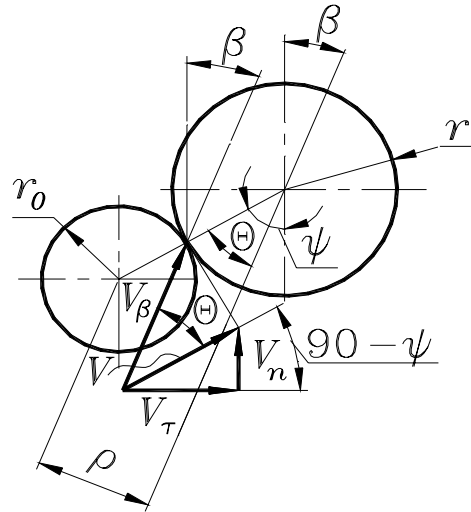


Рис. 1. Геометрія сутички часток падаючого потоку та поверхні

$$K_{Ai} = \frac{K_{mi}/m_{Ai}}{\sum_{i=1}^{Z_K} \frac{K_{mi}}{m_{Ai}}}$$

де Z_K – загальна кількість типів компонентів,
 m_{Ai} – атомна маса певного компонента поверхні.

Імовірність сутички частки падаючого потоку з компонентом поверхні i -го сорту

$$P_{ci} = \frac{K_{Ai}S_i}{\sum_{i=1}^{Z_K} K_{Ai}S_i}$$

де S_i – площа перетину компонента поверхні.

Таким чином, модель енергетичної взаємодії падаючого потоку з поверхнею, котра модифікується азотуванням в тліючому розряді, передбачає сепарацію енергетичного спектру падаючого потоку [20] саме з врахуванням умов енергопередачі на межі метал-газ.

Виходячи з того, що кінетична теорія газів базується на уявленні про молекули як ідеальні абсолютно тверді кулі, то геометрія сутички частки падаючого потоку з часткою металеві поверхні в системі координат вектора поля може відповідати рис. 1, при цьому прийняті наступні позначення: r , r_0 – радіуси часток компонента поверхні та падаючого потоку; β – кут між напрямком траєкторії руху частки падаючого потоку та вектором поля (нормаль до поверхні); ρ – прицільний параметр; V_{β} – швидкість руху частки падаючого потоку; V – проекція швидкості руху на напрямок спільної нормалі до поверхонь часток, які приймають участь в сутичці; V_n – нормальна до поверхні (вздовж вектора поля) складова швидкості; V_{τ} – дотична до поверхні складова швидкості.

Енергія частки падаючого потоку $\varepsilon_{\beta} = mV_{\beta}^2/2$, де m – маса частки.

Проекція швидкості на напрямок спільної нормалі $V = V_{\beta} \cos \theta$, тому енергія взаємодії двох

$$\text{часток при сутичці } \varepsilon = \frac{mV^2}{2} = \frac{mV_{\beta}^2 \cos^2 \theta}{2} = \varepsilon_{\beta} \cos^2 \theta.$$

Якщо ввести терміни складових енергії взаємодії, які визначаються нормальною складовою швидкості ε_n та дотичною складовою швидкості ε_{τ} , та враховуючи, що $\psi = \theta + \beta$, $90^\circ - \psi = 90^\circ - (\theta + \beta)$, складові швидкості визначаються

$$V_n = V \sin(90 - \phi) = V \sin(90 - (\theta + \beta)) = V \cos(\theta + \beta),$$

$$V_{\tau} = V \cos(90 - \phi) = V \cos(90 - (\theta + \beta)) = V \sin(\theta + \beta).$$

Тоді складові енергії взаємодії

$$\varepsilon_n = \frac{mV_n^2}{2} = \frac{mV^2 \cos^2(\theta + \beta)}{2} = \frac{mV_\beta^2 \cos^2 \theta \cos^2(\theta + \beta)}{2} = \varepsilon_\beta \cos^2 \theta \cos^2(\theta + \beta),$$

$$\varepsilon_\tau = \frac{mV_\tau^2}{2} = \frac{mV^2 \sin^2(\theta + \beta)}{2} = \frac{mV_\beta^2 \cos^2 \theta \sin^2(\theta + \beta)}{2} = \varepsilon_\beta \cos^2 \theta \sin^2(\theta + \beta).$$

З рис. 1 $\frac{\rho}{r_0 + r} = \sin(\phi - \beta)$ і $\rho = (r_0 + r) \sin(\phi - \beta) = (r_0 + r) \sin(\theta)$, тому розподіл імовірності прицільного параметра

$$w_\rho(\rho) = \begin{cases} \frac{1}{2(r_0 + r)} & \text{при } -(r_0 + r) \leq \rho \leq (r_0 + r) \\ 0 & \text{при } \rho < -(r_0 + r) \text{ або } \rho > (r_0 + r) \end{cases}$$

З рівноймовірності прицільного параметра ρ та кута ψ $w_\rho(\rho) d\rho = w_\psi(\psi) d\psi$ розподіл імовірності кута ψ

$$w_\psi(\psi) = \begin{cases} w_\rho(\rho) \frac{d\rho}{d\psi} = \frac{1}{2} \cos(\psi - \beta) & \text{при } |\psi| \leq \frac{\pi}{2} \\ 0 & \text{при } |\psi| > \frac{\pi}{2} \end{cases}$$

При будь-яких значеннях кута θ складова енергії взаємодії, яка визначається дотичною складовою швидкості, буде впливати на результат енергетичної дії у вигляді розпорощення поверхні. Складова ж енергії, котра визначається нормальною складовою швидкості, при значеннях кута $-\frac{\pi}{2} \leq \theta \leq \frac{\pi}{2} - \beta$ буде сприяти дифузійним процесам, а також хімічним перетворенням в приповерхневому шарі, якщо ж $\frac{\pi}{2} - \beta < \theta \leq \frac{\pi}{2}$, то вплив складової енергії, яка визначається нормальною складовою швидкості, а вона вже буде направлена від поверхні, призведе до ефекту її розпорощення. Враховуючи імовірнісний характер співвідношення геометричних параметрів взаємодії часток падаючого потоку та поверхні введемо показники, за допомогою яких можливо було б оцінити обидва з названих ефектів.

Коефіцієнт розпорощувального впливу

$$K_{pe} = \int_{-\frac{\pi}{2} + \beta}^{\frac{\pi}{2} + \beta} \frac{1}{2} \cos^3(\phi - \beta) \sin^2 \phi d\phi + \int_{\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2} + \beta} \frac{1}{2} \cos^3(\phi - \beta) \cos^2 \phi d\phi.$$

У зв'язку з тим, що $\psi = \theta + \beta$, $\psi - \beta = \theta$, $d\psi = d\theta$, замінимо границі інтегрування для випадку, коли в якості аргументу буде використовуватись кут θ

$$K_{pe} = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{2} \cos^3 \theta \sin^2(\theta + \beta) d\theta + \int_{\frac{\pi}{2} - \beta}^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{2} \cos^3 \theta \cos^2(\theta + \beta) d\theta.$$

Аналогічно коефіцієнт дифузійного впливу

$$K_{oe} = \int_{-\frac{\pi}{2} + \beta}^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{2} \cos^3(\phi - \beta) \cos^2 \phi d\phi = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2} - \beta} \frac{1}{2} \cos^3 \theta \cos^2(\theta + \beta) d\theta.$$

Загальноприйняте положення, згідно з яким при аналізі впливу будь-якого фактора доцільно визначити суму добутків кількості об'єктів, які володіють певним значенням цього фактора, на значення самого фактора [21, т. 2, с. 91]. В аспекті цього положення стосовно питання про вплив енергетичного фактора на всі процеси, які можуть мати місце на межі газ-металева поверхня, пропонується ввести показник відносного енергетичного фактора (ВЕФ) дії того чи іншого типу, як суми по всіх енергетичних рівнях добутків енергетичного рівня на відносний потік з врахуванням імовірнісних характеристик як енергетичного рівня, так і геометричних параметрів взаємодії часток падаючого потоку та поверхні (включення в термін поняття «відносний» пов'язане з тим, що всі теоретичні викладки стосовно енергетичного спектру падаючого потоку (ЕСПП) базувались на понятті відносного ЕСПП [22]. Відповідно до зазначеного ВЕФ розпорощувальної або дифузійної дії повинен відображатись як розподіл ВЕФ з врахуванням коефіцієнтів розпорощувального або дифузійного впливу. Звідси ВЕФ розпорощувальної дії потоку іонів визначиться

$$F_{sp+} = \sum_{i=0}^{z_c-1} \int_0^{\beta_n(\varepsilon_i)} j_{\varepsilon\nu\beta}(\varepsilon_i, \beta) \varepsilon_i K_{pe}(\beta) d\beta = \sum_{i=0}^{z_c-1} \int_0^{\beta_n(\varepsilon_i)} \frac{j_{\varepsilon\nu}(\varepsilon_i)}{\beta_n(\varepsilon_i)} \varepsilon_i K_{pe}(\beta) d\beta. \quad (1)$$

Граничний кут β_n визначається за формулою $\beta_n = \arccos \frac{\varepsilon}{\varepsilon_1}$,

де $\varepsilon_1, \varepsilon$ – енергетичний рівень першого від катода прошарку вільного пробігу та поточне значення енергії іонів.

ВЕФ розпорозувальної дії потоку швидких нейтральних часток аналогічно

$$F_{spn} = \sum_{i=0}^{z_c-1} \int_0^{\pi/2} j_{\varepsilon\nu n\beta}(\varepsilon_i, \beta) \varepsilon_i K_{pe}(\beta) d\beta = \sum_{i=0}^{z_c-1} \int_0^{\pi/2} j_{\varepsilon\nu n}(\varepsilon_i) \cos \beta \varepsilon_i K_{pe}(\beta) d\beta. \quad (2)$$

Загальний ВЕФ розпорозувальної дії $F_{sp} = F_{sp+} + F_{spn}$.

У тих випадках, коли дія енергетичного потоку обмежена деяким мінімальним енергетичним рівнем, наприклад, певна дія не може наступити, поки енергія частки падаючого потоку не досягне цього мінімуму [21, т.2, с. 119], мінімальний індекс в сумах повинен відповідати індексу енергетичного рівня обмеження

$$z_{\min} = \frac{\varepsilon_{\min} z_C}{U},$$

де z_C – кількість енергетичних рівнів, на які розбито енергетичний рівень першого від катода прошарку вільного пробігу;

U – міжелектродна напруга в розрядній камері.

По аналогії з (1) і (2) ВЕФ дифузійної дії для потоків іонів та нейтралів розраховується

$$F_{sd+} = \sum_{i=0}^{z_c-1} \int_0^{\beta_n(\varepsilon_i)} j_{\varepsilon\nu\beta}(\varepsilon_i, \beta) \varepsilon_i K_{de}(\beta) d\beta = \sum_{i=0}^{z_c-1} \int_0^{\beta_n(\varepsilon_i)} \frac{j_{\varepsilon\nu}(\varepsilon_i)}{\beta_n(\varepsilon_i)} \varepsilon_i K_{de}(\beta) d\beta,$$

$$F_{sdn} = \sum_{i=0}^{z_c-1} \int_0^{\pi/2} j_{\varepsilon\nu n\beta}(\varepsilon_i, \beta) \varepsilon_i K_{de}(\beta) d\beta = \sum_{i=0}^{z_c-1} \int_0^{\pi/2} j_{\varepsilon\nu n}(\varepsilon_i) \cos \beta \varepsilon_i K_{de}(\beta) d\beta.$$

$$F_{sd} = F_{sd+} + F_{sdn}.$$

ВЕФ дії на компонент поверхні сорту у повинен визначатись через загальний ВЕФ шляхом множення його на імовірність сутички частки падаючого потоку саме з цим компонентом $F_{sdy} = F_{sd} P_{cy}$,

$$F_{sdy} = F_{sd} P_{cy}.$$

Залежно від енергетичного рівня та характеру сутички результат дії енергетичного фактора може бути різним. Поняття твірної здатності дії енергетичного фактора виходить з того, що різні компоненти газового середовища можуть потенційно забезпечувати різні результати бомбардування:

- адсорбцію часток на поверхні;
- дисоціацію молекул, яка в комбінації однотипних молекула-молекула (атом-атом) може проходити тільки за наявності третього компонента сутички, яким і є поверхня, при цьому енергія дисоціації суттєво зменшується;
- хімічні реакції утворення дифундидів (нітридів, карбідів, боридів тощо), в тому числі і наступних хімічних реакцій фазових перетворень;
- розпорознення елементів поверхні;
- розпорознення адсорбата (частки газу, адсорбованої поверхнею);
- рекомбінацію атомарних та молекулярних іонів, в тому числі і дисоціативного характеру (молекулярні іони азоту);
- дифузію атомарних компонентів середовища, хімічних з'єднань, а також компонентів поверхні в глибину поверхні не тільки за рахунок градієнта концентрації, але і за рахунок ударної дії падаючого потоку.

Крім того, названі процеси можуть мати температурні обмеження, наприклад хімічні процеси утворення дифундидів можуть нівелюватись їх розпадом аж до повного припинення у зв'язку з досягненням поверхнею температури значень, які відповідають температурі розпаду дифундидів певного сорту.

Аналогічним шляхом розроблені аналітичні критерії утворення нітридів в титанових сплавах [23]. Практична апробація системи аналітичних показників, які характеризують процеси на межі метал-газ при азотуванні титанових сплавів в тліючому розряді, показала їх повну адекватність реальним результатам модифікації поверхні [24]. Таким чином, запропоновані критерії та методика їх визначення можуть бути використані для аналізу впливу параметрів технологічного режиму на результати модифікації, що застосовано як для проектування технологічних процесів, так і для їх оптимізації.

Література

1. Гуляев А. П. *Металловедение / Александр Павлович Гуляев – М.: Металлургия, 1978. – 648 с.*

2. Лахтин Ю. М. Материаловедение: [Учебник для вузов] / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1990 – 527 с.
3. Белов С. П. Металловедение титана и его сплавов / Белов С. П., Брун М. Я., Глазунов С. Г.: [научное издание]. – М.: Металлургия, 1992. – 352 с.
4. Цвиккер У. Титан и его сплавы / У. Цвиккер: [пер. с нем. под ред. О. П. Елютина и С. Г. Глазунова] – М.: Металлургия, 1979. – 512 с.
5. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов / [Борисова Е. А., Бочвар Г. А., Брун М. Я. и др.]. – М.: Металлургия, 1980. – 464 с.
6. Колачев Б. А. Механические свойства титана и его сплавов / Колачев Б. А., Ливанов В. А., Буханова А. А. – М.: Металлургия, 1974. – 544 с.
7. Джеффи Р. И. Основы металловедения титановых сплавов / Джеффи Р. И.: [пер. с англ. под ред. И. М. Грязнова, Б. Я. Любова, Д. С. Уманского, Б. Н. Финкельштейна] – Москва, 1961. – С. 77-191. – (Успехи физики металлов. IV.).
8. Самсонов Г. В. Нитриды / Григорий Валентинович Самсонов. – К.: Наукова думка, 1969. – 200 с.
9. Лахтин Ю. М. Внутреннее азотирование металлов и сплавов / Ю. М. Лахтин, Я. Д. Коган // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1974. – № 3. – С. 20–28.
10. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения / Х. Дж. Гольдшмидт: [пер. с англ. С.Н. Горина] – М.: Мир, 1971. – Т.1. – 424с.
11. Лахтин Ю. М. Структура и прочность азотированных сплавов / Ю. М. Лахтин, Я. Д. Коган. – М.: Металлургия, 1982. – 176 с.
12. Технологические преимущества ионного азотирования деталей машин / Б. Н. Арзамасов, А. В. Виноградов, Л. М. Мулякаев, С. И. Бурдонский // Вестник машиностроения. – 1978. – № 7. – С. 67-71.
13. Каплун В. Г. Научные основы технологии упрочнения деталей машин и инструмента ионным азотированием в безводородных средах: Дис...докт. техн. наук: 05.02.01. – Хмельницкий, 1992. – 450 с.
14. Пастух И. М. Теория и практика безводородного азотирования в тлеющем разряде / И. М. Пастух. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2006. – 364 с.
15. Панайоти Т. А. Особенности формирования диффузионных слоев при ионном азотировании α - и $(\alpha+\beta)$ – титановых сплавов в интервале температур от 500 до 1000 °C / Т. А. Панайоти, Г. В. Соловьев // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1994. – № 5. – С.34–37.
16. Kembaiyan K. T. Ion nitriding of titanium and Ti-6Al-4V alloy / K. T. Kembaiyan, R. D. Doherty, R. P. Singh, R. Verma // 2nd International conference on ion nitriding/carburizing. – Cincinnati, Ohio. – 1989. – P. 119–139.
17. Muraleedharan T. M. Surface modification of pure titanium and Ti-6Al-4V by intensified plasma ion nitriding / T. M. Muraleedharan, E. I. Meletis // Thin Solid Films. – 1992. – № 221. – P. 104–113.
18. Кашаев Н. Азотирование сплава Ti – 6 % Al – 4 % V в плазме интенсифицированного тлеющего разряда / Н. Кашаев, Х. Шток, П. Майр // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2004. – № 7. – С. 28–33.
19. Пастух І.М. Енергетичний аналіз моделей азотування в тліючому розряді / І.М. Пастух. – Хмельницький: Вісник ХНУ; – 2006; – № 5, С. 7 – 14.
20. Пастух І.М. Енергетичний спектр падаючого потоку при азотуванні в тліючому розряді. – Хмельницький: Вісник ТУП; – 2005. – № 5. – Ч. 1. – Т. 1. – С. 5-15.
21. Герасимов Я. И. Курс физической химии / Я. И. Герасимов. – М.: Химия, 1970, Т. 1 – 592 с.; Т. 2 – 623 с.
22. Пастух І.М. Теоретичні положення енергетичного спектру падаючого потоку в газорозрядних дифузійних технологіях // Вісник Технологічного університету Поділля. – Хмельницький, 2004. – № 5. – С. 19-35.
23. Пастух І.М. Прогнозування формування нітридів в титанових сплавах при азотуванні в тліючому розряді / І.М. Пастух, Н.С. Машовець. – Хмельницький: Вісник ХНУ. – 2007. – № 3. – Т. 2. – С. 28-37.
24. Пастух І.М. Зв'язок аналітичних критеріїв з реальними структурами титанових сплавів, азотованих в тліючому розряді / І.М. Пастух, Н.С. Машовець. – Хмельницький: Вісник ХНУ. – 2008. – № 6. – С. 16-22.

Надійшла 24.11.2009 р.