

Фізико-хімічні умови процесу модифікування поверхні сталей ванадієм, вуглецем та азотом

Н.А. Харченко¹, В.Г. Хижняк², Т.П. Говорун¹, А.І. Дегула¹

¹ Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

² Національний технічний університет України «КПІ», просп. Перемоги, 37, 03056 Київ, Україна

(Отримано 18.08.2014; у відреагованій формі – 25.11.2014; опубліковано online 29.11.2014)

Проведені теоретичні розрахунки фізико-хімічних умов процесу азотованадіювання сталей. Наведені діаграми рівноважного складу реакційного середовища. Визначені фазовий склад газових та конденсованих станів систем, оптимальна температура насичення та склад суміші. Встановлено, раціональний температурний інтервал азотованадіювання сталей – 1100-1300 К.

Ключові слова: Сталь, Покриття, Азотування, Азотованадіювання, Конденсована фаза, Газова фаза, Хлориди, Карбіди, Нітриди

PACS numbers: 61.46. – w, 62.20.Qp, 62.20. – x, 68.55.Nq

1. ВСТУП

Одним з напрямків підвищення експлуатаційних характеристик деталей машин та інструментів, що працюють в умовах тертя і зношування за високих навантажень та температур, таких як свердла, фрези, різці, мітчики і таке інше, є модифікування їх поверхні нанесенням захисних і зносостійких покриттів [1-5]. На сьогодні існує багато методів отримання покриттів, для багатьох з яких характерні високі температури насичення та використання в якості вихідного середовища газової фази [6-9].

Наприклад, покриття, які отримані вакуумною іонно-плазмовою технологією, успішно застосовуються в різних галузях промисловості й машинобудування. Результати використання вакуумної іонно-плазмової технології для зміцнення різального інструменту показали збільшення стійкості і довговічності в середньому в 2-4 рази в порівнянні з інструментами без покриття, дозволили на 20-25 % підвищити швидкість різання при збереженні високої стійкості інструментів. Такий ріжучий інструмент з покриттями TiN застосовується в основному при обробці конструкційних сталей, чавунів, бронз, коли допускається нагрів ріжучої кромки до 300-400 °C без втрат його експлуатаційних характеристик. На даний час найбільш ефективними є багатокомпонентні покриття, які забезпечують значне збільшення працездатності інструменту з швидкорізальних сталей і твердих сплавів [10].

Останнім часом велика увага приділяється розробці наноструктурних матеріалів як покриттів з високими механічними властивостями і, зокрема, надтвердих нанокомпозитів з високою твердістю та високою термічною стабільністю. Область дослідження нанокомпозитних об'єктів є такою, що найбільш швидко розвивається в сучасному матеріалознавстві, оскільки надтонка дисперсна структура стає причиною істотного поліпшення, а в окремих випадках докорінної зміни властивостей матеріалу [11-12].

Однак ускладнення умов роботи різних виробів і інструментів для обробки матеріалів вимагає подальшого поліпшення властивостей покриттів. Тому одним із шляхів підвищення експлуатаційних ха-

рактеристик виробів з покриттями є поліпшення фізико-механічних і хімічних властивостей покриттів шляхом їх легування різними елементами, тобто створення багатокомпонентних покриттів різної будови – одно- і багатошарових.

Більшість фізико-хімічних процесів і явищ, що відбуваються в металах, залежить від електронної будови зовнішніх оболонок і їх енергетичного стану. Тому значний інтерес представляє вивчення факторів, які впливають на стан газової, конденсованої фази та на склад покриття. Термодинамічний аналіз закритих систем дозволяє коректно підійти до вибору технологічних параметрів процесу, фазового складу поверхні оброблювальних сплавів в середовищі хлору.

Мета роботи полягає в кількісному і якісному аналізі впливу елементів, що входять до складу закритої системи, на рівноважний фазовий склад отриманого покриття; ймовірність протікання процесу та оптимальні умови його проведення.

2. МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Методи хімічного осадження з парогазової фази та хіміко-термічний метод пов'язані з використанням хімічних реакцій за участю хлоридів перехідних металів. В основу метода покладено хімічні транспортні реакції. Суть реакції полягає в тому, що тверді тіла (в нашому випадку це порошок ванадію, яким насичують поверхню сталевих зразків) реагують із хлором газової фази за зворотними транспортними реакціями з утворенням легколетучих сполук. Останні надходять до зони з іншими фізико-хімічними умовами, де вступають у реакції з виділеннями на вихідній поверхні металу. Рушійною силою процесу переносу речовин є наявність у реакційному середовищі градієнта тиску хлоридів у зонах їх утворення і в зоні насичення. У запропонованому методі насичення градієнт парціального тиску досягається введенням у реакційне середовище надлишку порошку ванадію [13, 14]. Основним параметром, що визначає рівновагу в системі і здатність хімічної реакції до її протікання за прийнятих умов ведення процесу є величина ізобарно-ізотермічного (термодинамічного) потенціалу ΔG_{0T} [15]. При цьому найбі-

льша вірогідність протікання той реакції, яка має більш негативний потенціал чи більшу константу рівноваги. Величину зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу визначали за виразом (1):

$$\Delta G_{0T} = \Delta H_{0T} - T\Delta S_{0T} \quad (1)$$

Авторами роботи поставлена задача формування на сталях багатшарових покриттів на основі карбідів і нітридів ванадію.

Процес ванадіювання попередньо проазотованих зразків реалізували в замкнутому реакційному просторі при постійному тиску газової фази в установці на базі шахтної печі СШОЛ 1.1.6/12. Підготовлені до насичення зразки, порошок ванадію, деревне вугілля завантажують при відсутності безпосереднього контакту в реакційну камеру. Час ізотермічної витримки процесу азотованадіювання сталей складав 4 години. Теоретичні розрахунки фізико-хімічних параметрів процесу нанесення проводили з використанням пакету прикладної програми "АСТРА" [16]. Принцип роботи програми базується на розрахунках параметрів рівноваги в багатокомпонентних гетерогенних системах використовуючи інформацію, щодо термодинамічних властивостей різних речовин [17]. Параметрами рівноваги систем є тиск, температура, об'єм, ентропія, ентальпія, внутрішня енергія, які залежать від кількості фаз, компонентів та хімічних реакцій в системі. Розрахунок рівноваги фаз системи здійснюють шляхом визначення мінімальної вільної енергії Гіббса.

Визначення фазового складу карбідних та нітридних покриттів здійснювали шляхом пошарового аналізу поверхні зразків на рентгенівському дифрактометрі ДРОН УМ-1 в мідному $K_{\alpha 1}$ випромінюванні з використанням монохроматора – монокристалу графіту на дифрагованому пучку. Використання монохроматора дозволило зменшити флуоресцентне випромінювання, а також підвищити співвідношення інтенсивності лінії / шум. Знімання рентгенограм при струмі аноду 12-14 мА, напрузі 30-35 кВ, в інтервалі 20-85 при скануванні з дискретністю 0,05 градусів та часу експозиції 5-9 секунд. Дифракційні профілі реєстрували від поверхні вихідних зразків та після послідовного зняття покриття товщиною 5 мкм. Розшифровка рентгенограм, а також визначення періодів кристалічних ґраток карбідів та нітридів проводились з використанням пакету прикладних програм PowderCell 2.4 за методом Ритвільда (повнопрофільний аналіз) [18]. При цьому проводили порівняння отриманих дифрактограм з еталонними, приведеними в картотеці JCPDS-ASTM. Оскільки глибина проникнення рентгенівських променів приблизно дорівнює товщині покриттів, що досліджуються, то на рентгенограмах фіксувались інтерференції від залізної основи.

Таким чином, є актуальним термодинамічний аналіз реакційного середовища, складовими якого будуть V і Cl, як елементи насичуючого середовища, C та N, карбідо- та нітридоутворюючі елементи та Fe, як елемент основи сталей. Отримані результати дозволять коректно підійти до розробки нового метода хіміко-термічної обробки сталей.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Ванадій адсорбується оброблюваною поверхнею, взаємодіє з вуглецем основи та газового середовища з утворенням карбіду ванадію VC. В результаті взаємодії ванадію з азотом основи попередньо проазотованих сталей утворюється нітрид ванадію VN. Таким чином, на поверхні вуглецевих сталей формується дифузійна зона на основі карбіду і нітриду ванадію.

Реакційне середовище повинне задовольняти наступним вимогам: парціальний тиск хлоридів насичуючих металів (VCl , VCl_2 , VCl_3 , VCl_4) повинен бути достатньо високим; в конденсованому стані в інтервалі температур насичення присутні речовини, що відповідають типу покриття (VC, VN); в газовому і конденсованому стані відсутні шкідливі і баластні речовини [19-21].

Рівновагу оцінювали при постійному тиску 10^2 Па в інтервалі температур 500-1500 К. Співвідношення вихідних елементів у системах та речовини, які входять до складу газової та конденсованої фаз наведені в таблиці 1. Вибраний тиск системи та інтервал температур дослідження відповідають реальним умовам температур насичення.

На практиці при даному способі насичення має місце градієнт парціального тиску транспортних реагентів. Це досягається за рахунок градієнта температур між зоною вихідних компонентів і зоною оброблюваного виробу, або (при відсутності градієнта температур) введенням в робочу камеру надлишку одного з вихідних компонентів (порошку насичуючого металу).

На швидкість масообміну впливають як хімічні, так і фізичні фактори. Насичення протікає в декілька етапів: формування компонента-носія насичуючого елементу; його дифузія в газовій фазі до поверхні оброблюваного матеріалу; хемосорбція компонента, що сформувався; протікання хімічних реакцій в хемосорбованому шарі на поверхні оброблюваного матеріалу, що супроводжується виділенням насичуючого елементу в атомарному стані і видаленні продуктів реакції в газову фазу; адсорбція насичуючого елементу поверхнею оброблюваного матеріалу; дифузія в глибокий матеріал; взаємодія дифундуючого елементу з компонентами матеріалу, що супроводжується формуванням твердих розчинів чи хімічних сполук.

Розглянуто системи в інтервалі температур 500-1500 К за участю хлору Cl, азоту N, вуглецю C, заліза Fe та ванадію V (таблиця 1, системи 1-4) з переважаючим вмістом азоту та з переважаючим вмістом вуглецю. В системах, в яких кількість азоту більша за кількість вуглецю, в конденсованому стані карбід ванадію не утворюється (таблиця 1, система 3). При збільшенні в системі кількості вуглецю основними конденсованими фазами є C, $FeCl_2$, VN, VC (рисунк 1).

З підвищенням температури кількість нітриду ванадію VN зменшується. В свою чергу кількість карбіду ванадію VC плавно збільшується. При температурі 1500 К їх кількість зрівнюється. В системі присутня велика кількість вуглецю, який не вступає в взаємодію з ванадієм, та не утворює карбід ванадію VC.

Таблиця 1 – Рівноважний склад реакційного простору

№ п/п	Найменування та кількість вихідних елементів системи, моль	Речовини реакційного простору	
		Газова фаза	Конденсована фаза
1	Cl -N-C-Fe-V = 2-2-5-1-6	Cl, N ₂ , Fe, FeCl, FeCl ₂ , VCl ₂	C, FeCl ₂ , VC, VN
2	Cl -N-C-Fe-V = 2-2-9-1-6	N ₂ , FeCl ₂	C, FeCl ₂ , VC, VN
3	Cl -N-C-Fe-V = 2-6-3-1-6	Cl, N ₂ , FeCl, FeCl ₂ , FeCl ₃ , VCl, VCl ₂ , VCl ₃ , VCl ₄	C, Fe, FeCl ₂ , Fe ₃ C, VN
4	Cl -N-C-Fe-V = 2-5-3-1-6	Cl, N ₂ , FeCl ₂ , VCl, VCl ₂ , VCl ₃	C, FeCl ₂ , VN, VC
5	O-Cl-N-C-Fe-V = 1-2-2-5-0,6-6	Cl, N ₂ , CO, FeCl ₂ , VCl, VCl ₂ , VCl ₃ , VCl ₄	C, Fe, Fe ₃ C, V, VO, V ₂ O ₃ , VCl ₂ , VN
6	O-Cl-N-C-Fe-V = 1-2-2-5-0,6-4	Cl, N ₂ , CO, CO ₂ , FeCl, FeCl ₂ , FeCl ₃ , VCl, VCl ₂ , VCl ₃ , VCl ₄ , VCl ₅ , VO, VOCl ₃	C, FeCl ₂ , V ₂ O ₃ , VCl ₂ , VN, VC
7	O-Cl-N-C-Fe-V = 1-2-2-5-1-6	Cl, N ₂ , CO, CO ₂ , FeCl, FeCl ₂ , FeCl ₃ , VCl, VCl ₂ , VCl ₃ , VCl ₄ , VOCl ₃	C, FeCl ₂ , Fe ₃ C, V ₂ O ₃ , VN, VC

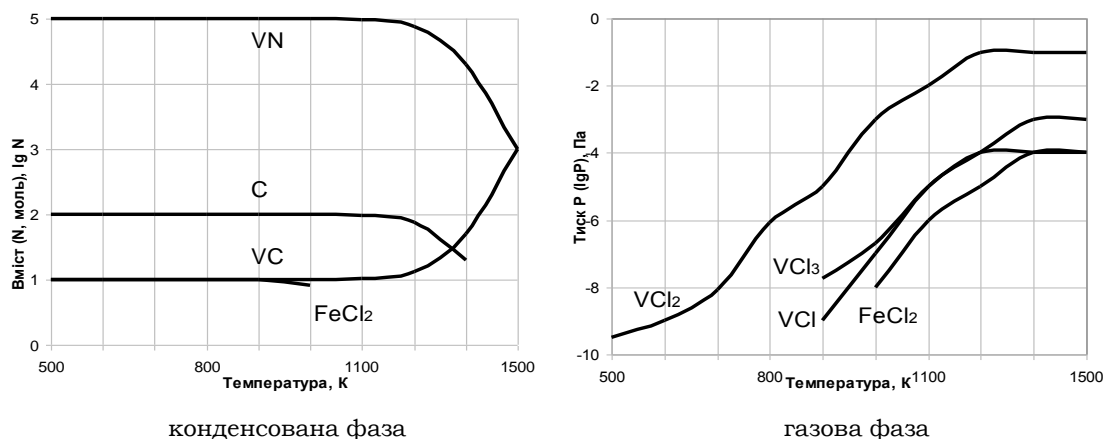


Рис. 1 – Рівноважний фазовий склад системи Cl-N-C-Fe-V = 2-5-3-1-6 (моль)

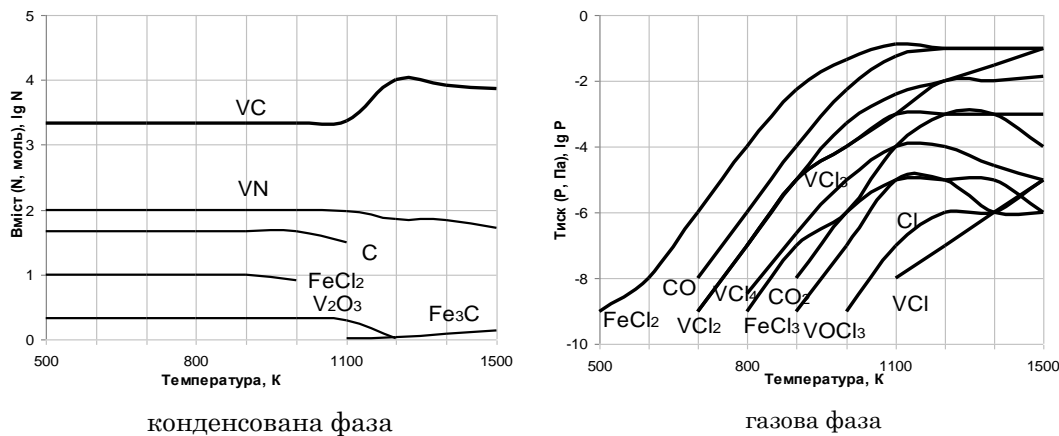


Рис. 2 – Рівноважний фазовий склад системи O-Cl-N-C-Fe-V = 1-2-2-5-1-6 (моль)

При температурах 500-1000 К в системі у конденсованому стані утворюється хлорид заліза FeCl₂.

В свою чергу в газовому стані формуються фазиносії насичуючого металу – це хлориди ванадію різної валентності VCl, VCl₂, VCl₃ та хлорид заліза FeCl₂. Треба відмітити, що найімовірнішим для даної системи є формування хлориду ванадію VCl₂.

З точки зору розробки технологічного процесу порошок ванадію необхідно розмішувати при температурах, за яких парціальні тиски хлоридів будуть максимальними. Найвищий парціальний тиск має хлорид ванадію VCl₂ при температурі 900-1200 К.

Після вакуумування реакційної камери, де протікають всі фізико-хімічні процеси, в просторі залишається незначна кількість кисню, тому доцільність розглядання реакцій з присутністю кисню очевидна (таблиця 1, системи 5-7).

В системах з киснем (таблиця 1, система 6) спостерігається дещо інша картина (рисунок 2).

Переважаючою конденсованою фазою є карбід ванадію VC, з підвищенням температури вміст якого збільшується. В свою чергу вміст нітриду ванадію VN значно менший. Зміна температури має незначний вплив на його кількість. Серед конденсованих фаз

утворюється оксид ванадію V_2O_3 . Формування інших оксидів ванадію в конденсованому стані для даної системи не зафіксовано. В газовому стані формується складний оксихлорид ванадію $VOCl_3$, хлориди заліза та хлориди ванадію різної валентності.

Таким чином наведені результати термодинамічних розрахунків показали присутність серед конденсованих фаз карбиду ванадію- VC та нітриду ванадію – VN.

Теоретичні розрахунки процесів, що протікають при нанесенні захисних карбонітридних покриттів на основі перехідних металів IV-VI груп можуть надати

інформацію не лише про вірогідність формування фаз, але і про розподіл компонентів системи серед цих фаз в інтервалі температур 500-1500 К.

Розрахунки процесів, що протікають при азотованадіюванні показали, що при температурах 500-1300 К ванадій утворює карбід ванадію VC (66,67 %) і незначну кількість нітриду ванадію VN (33,33 %). З подальшим підвищенням температури до 1500 К більш термодинамічно вигідно існування лише карбиду ванадію VC (рисунок 3).

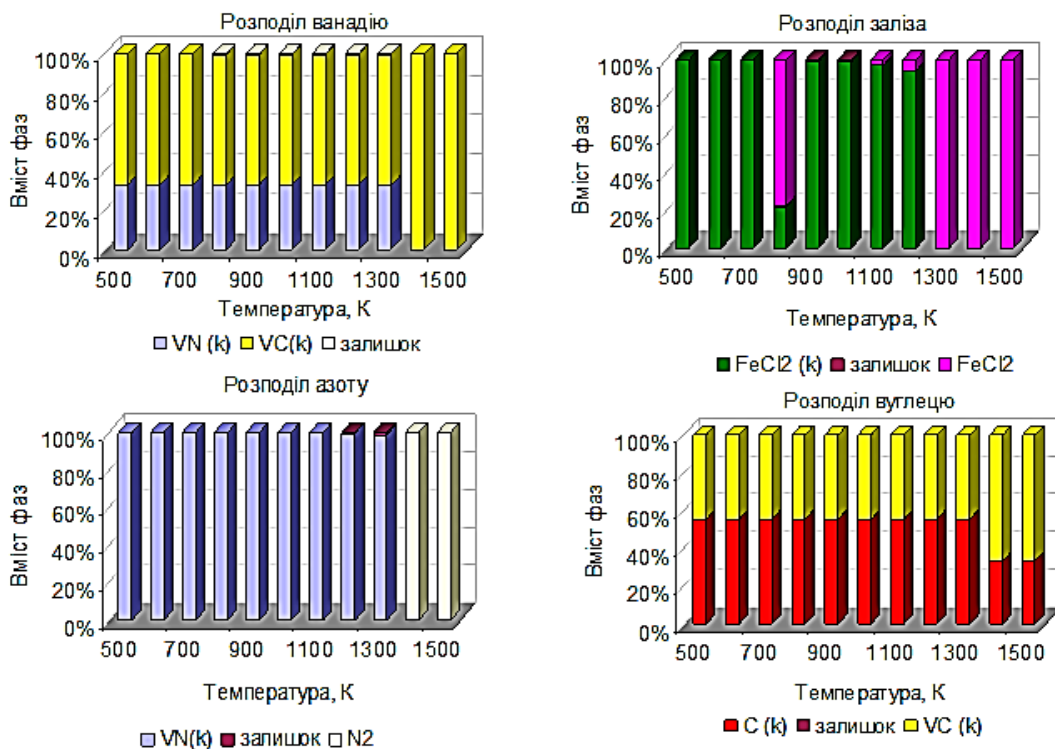


Рис. 3 – Розподіл елементів системи $Cl-N-C-Fe-V = 2-2-9-1-6$ (моль) за сполуками

Таблиця 2 – Результати аналізу фазового складу і властивостей сталей після ванадіювання та азотованадіювання

Матеріал основи	Вид хіміко-термічної обробки	Фазовий склад поверхні	Період ґратки, нм			Товщина покриття, мкм	Мікротвердість покриття, ГПа
			a	b	c		
Сталь У8А*	Ванадіювання	V_2C	–	–	–	3,0	19,0
		VC	0,4166	–	–	18,0	23,3
	Азотованадіювання	V_2C	0,5025	–	0,4604	15,0	20,6
		VN	0,4169	–	–	4,0	16,3
Сталь 9ХС	Ванадіювання	V_2C	–	–	–	2,5	19,1
		VC	0,4164	–	–	14,9	22,1
		Fe	0,2875	–	–	–	–
	Азотованадіювання	V_2C	0,4571	0,5765	0,5032	12,0	20,1
		VN	0,4150	–	–	3,5	16,6
		V_2O_3	0,5000	–	1,3996	–	–
Fe	0,2871	–	–	–	–		
Сталь ХВГ	Ванадіювання	V_2C	–	–	–	2,5	19,5
		VC	0,4166	–	–	18,0	22,3
		Cr_7C_3	0,6999	1,2174	0,4506	–	–
		Fe	0,2866	–	0,4566	–	–
	Азотованадіювання	V_2C	0,5029	–	–	11,5	20,3
		VN	0,4157	–	–	5,0	16,7
Fe	0,2875	–	–	–	–		

*– наведено фазовий склад зони сполук

При температурах 500-700 К залізо утворює хлорид FeCl_2 конденсованого стану, в інтервалі температур 1300-1500 К існує хлорид заліза FeCl_2 в газовому стані. В даній системі азот вступає в реакцію з ванадієм і утворює нітрид ванадію VN, який існує при температурах 500-1300 К. При високих температурах (1400-1500 К) нітрид ванадію не існує. Азот існує як N_2 . Вуглець зв'язується в карбід ванадію VC. При високих температурах більш термодинамічно вигідно існування вуглецю у вигляді VC ніж у вільному стані C.

Кількість даних сполук при температурі насичення 1100-1500 К буде залежати від вмісту відповідно вуглецю C та азоту N (таблиця 1). Отримані експериментальні дані, наведені в таблиці 2, співпадають з результатами теоретичних розрахунків.

Так, на поверхні сталі У8А після азотованадіювання утворюється двошарове покриття з нітриду ванадію VN і карбиду ванадію V_2C . Шари рівномірні за товщиною. При чому до основи примикає нітридний шар VN.

Проаналізовано вплив вмісту вуглецю основи на товщину складових покриття. Зі збільшенням вмісту вуглецю відмічається незначне зростання товщини карбідного шару V_2C . Встановлено, що максимальний приріст карбідного і нітридного шарів захисного покриття після азотованадіювання спостерігається в струтурах сталей, що містять 0,8 % вуглецю.

ВИСНОВКИ

1. Проведені теоретичні розрахунки фізико-хімічних параметрів процесу азотованадіювання сталей, які дозволили спрогнозувати фазовий склад захисних покриттів при спільному модифікуванні сталей ванадієм, вуглецем та азотом.

2. Досліджено вплив ванадію, вуглецю, азоту, заліза та хлору на рівноважний склад конденсованих та газових фаз.

3. Визначена температура 900-1200 К, при якій парціальний тиск хлориду ванадію VCl_2 максимальний. Дана температура раціональна для розміщення порошку ванадію.

4. Проведено термодинамічний аналіз реакційного середовища, який показав, що основними газовими фазами є VCl_4 , VCl_3 , VCl_2 , C, Fe, FeCl_2 , Fe_3C ; конденсованими фазами - VN, VC.

5. Встановлено, що азотованадіювання має позитивний вплив на механічні властивості сталей. Складовими покриття сталей після азотованадіювання є VN та V_2C . Максимальна мікротвердість карбідного шару VC встановлена на сталі У8А після ванадіювання 23,3 ГПа, нітридного VN – після азотованадіювання сталі ХВГ 16,7 ГПа.

Physico-chemical Conditions of the Surface Modification Process of Steels by Vanadium, Carbon and Nitrogen

N.A. Harchenko¹, V.G. Hignjak², T.P. Hovorun¹, A.I. Degula¹

¹ Sumy State University, 2, Rymky Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine

² National Technical University of Ukraine «KPI» 37, Prosp. Peremohy, 03056 Kyiv, Ukraine

Theoretical calculations of the physical and chemical conditions of the nitrogenvanading process of steels are performed. The diagrams of the equilibrium composition of the reaction medium are presented. The phase composition of gaseous and condensed states of the systems, the optimum saturation temperature and mixture composition are derived. The optimal temperature range of nitrogenvanading of steels is established as follows: 1100-1300 K.

Keywords: Steel, Coating, Nitriding, Nitrogenvanading, Condensed phase, Gaseous phase, Chlorides, Carbides, Nitrides.

Физико-химические условия процесса модифицирования поверхности сталей ванадием, углеродом и азотом

Н.А. Харченко¹, В.Г. Хижняк², Т.П. Говорун¹, А.И. Дегула¹

¹ Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина

² Национальный технический университет Украины «КПИ», просп. Победы, 37, 03056 Киев, Украина

Проведены теоретические расчеты физико-химических условий процесса азотованадирирования сталей. Приведены диаграммы равновесного состава реакционной среды. Определены фазовый состав газовых и конденсированных состояний систем, оптимальная температура насыщения и состав смеси. Установлено рациональный температурный интервал азотованадирирования сталей – 1100-1300 К.

Ключевые слова: Сталь, Покрытие, Азотирование, Азотованадирирование, Конденсированная фаза, Газовая фаза, Хлориды, Карбиды, Нитриды.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. S.H. Yao, Y.L. Su, W.H. Kao, T.H. Liu, *Mater. Sci. Eng. A* **392**, 340 (2004).
2. Ю.Д. Локтев, *Стружка* 2 № 5, 12 (2004).
3. Ю.В. Кунченко, В.В. Кунченко, Г.П. Картмазов, *ФІП* 5 № 1-2, 62 (2007).
4. М.Ю. Кореїкіна, S.A. Klimenko, Yu.A. Mel'nicuk, V.M. Beresnev, *J. Superhard Mater.* **30** No 5, 355 (2008).
5. А.Д. Погребняк, В.М. Береснев, А.А. Демьяненко, В.С. Байдак, Ф.Ф. Комаров, М.В. Каверин и др., *ФТТ* 54 № 9, 1764 (2012).
6. С.А. Герасимов, А.В. Жихарев, Е.В. Березина, Г.И. Зубарев, В.А. Пряничников, *МиТОМ* 1 № 1, 13 (2004).
7. V.M. Beresnev, A.D. Pogrebnyak, L.V. Malikov, *J. Friction Wear* **29** No 2, 35 (2008).
8. Р. Краузе-Рейберг, А.Д. Погребняк, В.Н. Борисюк, М.В. Каверин, А.Г. Пономарев, М.А. Белокур, К. Ойюши, И. Такеда, В.М. Береснев, О.В. Соболев, *Физика металлов и металловедение* 114 № 8, 731 (2013).
9. А.Д. Погребняк, В.М. Береснев, М.В. Ильяшенко, С.И. Проценко, С.Н. Дуб и др., *ФІП* 6 № 3-4, 221 (2008).
10. Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк. *Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев материалов* (Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина: 2007).
11. А.Д. Погребняк, А.П. Шпак, Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, *УФН* **179** № 1, 35 (2009) (A.D. Pogrebnyak, A.P. Shpak, N.A. Azarenkov, V.M. Beresnev, *Phys. Usp.* **52**, 29 (2009)).
12. Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, Л.В. Маликов, П.В. Турбин. *Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии* (Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина: 2009).
13. В. Ф. Лоскутов, В. Г. Хижняк, Ю. А. Куницкий, М. В. Киндрачук. *Диффузионные карбидные покрытия* (Киев: Техника: 1991).
14. А.С. Болгар, А.Г. Турчанин, В.В. Фесенко. *Термодинамические свойства карбидов* (Киев: Наукова Думка: 1973).
15. А.С. Верещака. *Работоспособность режущего инструмента с износостойким покрытием* (М.: Металлургия: 1993).
16. Г.Б. Синярев, П. О. Ватолин, Б. Г. Трусов и др. *Использование ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов* (М.: Наука: 1982).
17. Yu. Konyashin, *Thin Solid Films* **249**, 174 (1994).
18. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (М.: МИСИС: 1994).
19. В.Г. Хижняк, І.С. Погребова, К.В. Янцевич, *Науковi вісті* **3**, 77 (2003).
20. В.Г. Хижняк, *Металознавство та обробка металів* **2**, 38 (1997).
21. О.В. Хижняк, В.Г. Хижняк, Ю.В. Барзилович, *Изв. вузов: Черн. металлургия* **9**, 83 (1996).