

## ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ АТТЕСТАЦИИ СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ ПЛАЗМЕННОГО СИНТЕЗА БОР-УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА

*И.В. Ноздрин, к.т.н., доцент*

*Л.С. Ширяева, аспирант*

*В.В. Руднева, д.т.н., профессор*

*Г.В. Галевский, д.т.н., профессор*

Сибирский государственный индустриальный университет (Новокузнецк, Россия)

**Аннотация.** Проведено исследование порошкообразного сырья (хрома, его оксида и хлорида, бора), микро- и нанопорошков бора и карбонитрида хрома и сопутствующих им пиролитических бора и углерода с применением просвечивающей (ПЭМ) и растровой (РЭМ) электронной микроскопии. Установлено, что метод ПЭМ при анализе порошкообразного сырья и промышленных микропорошков борида и карбида хрома обеспечивает получение полной информации о форме и размерах частиц и их дисперсном составе, а при анализе нанопорошков обеспечивает визуализацию отдельных частиц, определение их линейных размеров, подтверждение их формы, близкой к шаровидной. Метод РЭМ предоставляет возможность изучения склонности наночастиц к агрегированию, исследование ансамбля и отдельных наночастиц с уточнением размерного диапазона, позволяет однозначно констатировать геометрическую форму частиц, предложить и обсудить возможный механизм формирования наночастиц. Отличительной особенностью нанопорошков пиролитического бора и углерода является их способность образовывать микроагрегаты размером 200 – 400 и 150 – 200 нм, состоящих из частиц крупностью от 10 до 40 нм.

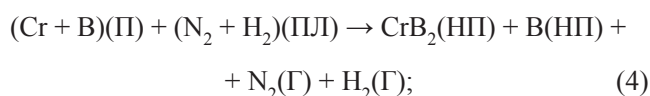
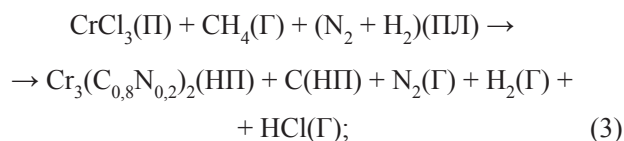
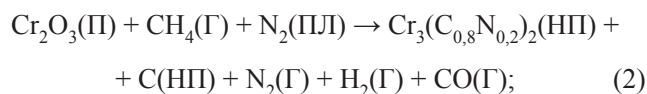
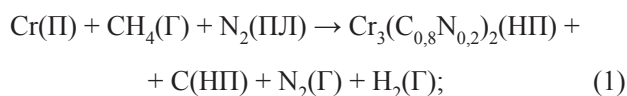
**Ключевые слова:** электронная микроскопия, микро- и нанопорошки, наночастицы, хром, оксид и хлорид хрома, бор.

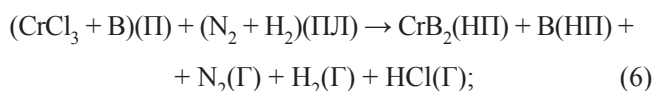
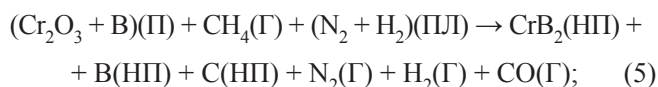
E-MAIL: kafcmet@sibsiu.ru

В системах хром – бор и хром – углерод известны девять соединений, однако лишь два из них – борид  $\text{CrB}_2$  и карбид  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  – достаточно востребованы в составе высокотемпературных, сверхтвердых, износостойких материалов порошковой металлургии, напыления и наплавки защитных покрытий. Синтез этих соединений в наносостоянии открывает новые перспективы их использования, в том числе в технологии композиционных гальванических покрытий, модифицировании металлических и неметаллических материалов. Сопоставление различных способов получения нанопорошков металлов и их соединений с бором и углеродом свидетельствует о том, что для достижения наноуровня в первую очередь востребованы технологии, основанные на применении высококонцентрированных энергетических потоков для газификации сырья и формировании целевого продукта при конденсации из газовой фазы. Среди подобных технологий плазменный способ, обеспечивая результаты, качественно сопоставимые с достигаемыми, например при лазерном и электронно-лучевом воздействиях, отличается сравнительной простотой реализации и является из данной группы наиболее изученным и конкурентоспособным. Действительно, в течение последних 10 лет все фирмы, заявившие о себе как о потенциальных поставщиках нанопорошков металлов и их соединений с объемом реализации

более 1 т, осуществляют их производство на основе плазмоструйных процессов.

Процессы плазменного синтеза условно можно подразделить на три стадии: эволюция исходного сырья, включая его движение в потоке газа-теплоносителя, нагрев и фазовые переходы (плавление и испарение); химические реакции, т.е. сам синтез; формирование дисперсного продукта, включающее конденсацию, коалесценцию, коагуляцию и кристаллизацию. Схематично плазменный синтез бор-углеродсодержащих соединений хрома может быть описан следующим образом:





здесь П, НП, ПЛ, Г – порошок, нанопорошок, плазма, газ соответственно.

Первая стадия в случае использования дисперсного сырья является лимитирующей и определяет в связи с этим количественный выход целевого продукта. При скорости плазменного потока 60 – 65 м/с и начальной удельной энтальпии 7,5 – 8,5 МДж/кг время пребывания дисперсного сырья при температурах перехода его в паровую фазу, как правило, не превышает 1 – 2 мс, а соответствующая длина пути – 2 – 3 см. Все это предопределяет необходимость использования высокодисперсного сырья известного гранулометрического состава.

Наличие информации о распределении частиц сырья по размерам позволяет провести модельно-математическое исследование взаимодействия плазменного и сырьевого потоков и с достаточной для технологического уровня достоверностью прогнозировать гидродинамические и энергетические условия его эффективной «газификации». Однако технические условия на различные виды сырья содержат достаточно полную информацию о химическом составе и весьма ограниченную о его крупности. Так например, в технической документации на порошок хрома марки ПХ1М приводится только размер частиц (основная фракция) менее 125 мкм, а техническая документация на оксид хрома металлургической марки ОХМ-0, трихлорид хрома (ТУ 6-09-02-585 – 95, изм. и доп.), бор аморфный марки В99 вообще не содержит информации о крупности порошков. Все это обуславливает необходимость исследования гранулометрического состава порошкообразного хром-борсодержащего сырья методом электронной микроскопии.

Вторая и третья стадии плазменного синтеза определяют фазовый и химический составы целевых продуктов и их дисперсность. Продуктами плазменного синтеза, реализуемого в вариантах 1 – 6, являются карбонитрид хрома состава  $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$  и борид хрома  $\text{CrB}_2$ , получаемые в виде нанопорошков. Им сопутствуют в несвязанном, т.е. свободном виде примеси бора и углерода, также осаждаемые в наносостоянии. В процессе аттестации нанопорошков целевых продуктов необходимо подтвердить их характеристики, которые определяют основные физико-химические свойства и важны для оценки условий эффективного применения. Знание подобных характеристик также важно и для нанопорошков примесей, поскольку предопределяет эффективность поиска способов их удаления. В то же время нанопорошки являются сложными объектами для изучения и аттестации.

Это связано с малыми размерами частиц, спецификой многих их физических свойств, формированием метастабильных и неизвестных до сих пор фаз, высокой реакционной способностью и т.д. В нанопорошках также образуются агрегаты, прочность которых в зависимости от условий получения может быть настолько высокой, что разделение их на исходные частицы требует принятия особых мер или разработки специальных методик. Поэтому многие способы исследования и аттестации крупнокристаллических материалов неприменимы для нанопорошков и зачастую требуют существенных изменений и доработок.

Важнейшими характеристиками нанопорошков являются размер частиц и их морфология. К размерным параметрам нанопорошков можно отнести величину удельной поверхности, определяющую средние размеры частиц, агрегатов, и области когерентного рассеяния, а также гранулометрический состав частиц. При этом для определения среднего размера частиц и исследования их морфологии прямыми и наиболее наглядными являются методы электронной микроскопии [1 – 4]. В настоящее время электронные микроскопы дают разрешение 1 – 10 нм, а в новейших конструкциях оно достигает 0,2 нм. Оснащение таких приборов рядом приставок для элементного, фазового, структурного анализов способствовало их превращению в чрезвычайно гибкие аналитические инструменты, обеспечивающие различные потребности физико-химического исследования.

В настоящее время используются просвечивающие (ПЭМ), растровые (РЭМ), зондовые и другие виды электронных микроскопов. ПЭМ позволяет в проходящих электронных лучах получить изображение изучаемого объекта в светлом и темном полях, а также электронограммы. Этот метод успешно используется для визуализации частиц малых размеров. При работе с ПЭМ главным требованием к образцам является их прозрачность для электронов. Поэтому наноматериалы изучаются в виде тонких пленок, фольги, срезов толщиной от 1 до 10 мкм. Нанопорошки обычно исследуют путем нанесения на аморфную углеродную пленку – подложку или углеродную сетку. Одним из важнейших направлений развития этого метода анализа является просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР), ставшая в последние годы одним из основных способов получения новых знаний о структуре наноматериалов [4].

Более эффективно изучение размерных характеристик и морфологии нанопорошков с помощью РЭМ. При этом поверхность исследуемого образца облучается тонко сфокусированным электронным зондом диам. 1,5 – 5,0 нм, совершающим возвратно-поступательные движения по прямой линии или развертывающимся в растр. В таком микроскопе возможно различать участки изучаемых объектов размером 5 – 10 нм. Для РЭМ характерна большая глубина резкости, что позволяет

оценивать поверхность и приповерхностную структуру массивных тел, глубоко протравленные образцы, поверхности разломов, дендритные и фрактальные структуры. Этим методом успешно изучаются порошковые материалы (морфология частиц, их средний размер и в ряде случаев – их распределение по размерам).

Отмеченные выше исследовательские возможности электронной микроскопии, как правило, реализуются при преодолении определенных методических трудностей. Во-первых, это образование нанопорошками слишком прочных агрегатов, разрушение которых (деагрегация) является весьма трудоемкой задачей и часто не дает желаемого результата. Для деагрегации обычно применяют специальные установки – диспергаторы, в которых суспензия изучаемого материала подвергается воздействию ультразвука. Однако ряд порошков, например металлов, не могут быть достаточно надежно диспергированы таким способом.

Во-вторых, это разрушающее действие электронного пучка на нанопорошок в ходе эксперимента. Так, под действием энергии электронов возможны разогрев и плавление объекта исследования, что может привести к фазовым превращениям и коагуляции частиц порошка. Наряду с этим нанопорошки обладают повышенной летучестью, что требует специального закрепления этих материалов, поскольку в высоком вакууме они могут засорять рабочие части самого микроскопа.

В-третьих, с точки зрения аттестации нанопорошков микроскопический анализ имеет существенный недостаток – локальность, т.е. получение информации об очень ограниченном количестве вещества. В связи с этим для получения корректных результатов по среднему размеру частиц нанопорошка необходимо собрать статистические данные, что чрезвычайно трудоемко ввиду локальности анализа. Однако несмотря на отмеченные недостатки и методические ограничения, в настоящее время электронная микроскопия является мощным инструментом научных исследований, единственным прямым методом изучения размерных характеристик вещества и «критерием истинности» для всех разрабатываемых косвенных методов измерения и расчета размера нанопорошков.

Целью настоящей работы является определение гранулометрического состава порошкообразного сырья – бора, хрома, его оксида (III) и хлорида (III), формы, размера частиц и дисперсного состава нанопорошков борида и карбонитрида хрома и сопутствующих им основных примесей – свободных, т.е. несвязанных в целевые продукты пиролитических бора и углерода с помощью ПЭМ и РЭМ, оценка склонности нанопорошков к агрегированию.

В качестве объектов исследования использовались порошки хрома марки ПХ1М, его оксида (III) марки ОХМ-0 и хлорида (III) (ТУ 6-09-02-585 – 95, изм. и доп.), бора марки В99, нанопорошки борида  $\text{CrB}_2$  и карбонитрида  $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$  хрома различных техноло-

гических вариантов синтеза, пиролитических бора и углерода, выделенных флотацией, микропорошки борида  $\text{CrB}_2$  (ОАО «КМК «Сибэлектросталь») и карбида  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (ОАО «ТУЛАЧЕРМЕТ»).

При этом изучались образцы  $\text{CrB}_2$  и  $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ , полученные в плазменном азотно-водородном потоке борированием хрома (образец 1), продуктов восстановления оксида хрома метаном (образец 2), продуктов восстановления хлорида хрома водородом (образец 3), карбидизацией хрома (образец 4), продуктов восстановления его оксида (образец 5) и хлорида метаном (образец 6). Все продукты синтеза однофазны и содержат 92 – 94 % (по массе)  $\text{CrB}_2$  и  $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ , 1,0 – 1,5 % свободных бора и углерода.

Исследование порошков осуществлялось методами ПЭМ и РЭМ. В первом случае исследования проводились с использованием просвечивающего электронного микроскопа EF/4-M/P «Karl Zeiss» (Германия) с ускоряющим напряжением 65 кВ. При проведении экспериментов подтверждены отмеченные в ряде работ трудности приготовления препаратов из нанопорошков, образующих благодаря когезионным силам достаточно прочные вторичные агрегаты, не разрушаемые традиционными методами, например диспергированием в вязкой среде (раствор нитроцеллюлозы в амилацетате). Положительные результаты были получены при реализации следующей методики. Навеска порошка массой 0,1 г смешивалась с 500 мл 50 %-ного раствора этилового спирта и обрабатывалась ультразвуком в диспергаторе ЗДН-1 в течение 15 – 30 мин. Капля полученной суспензии наносилась на угольную подложку толщиной 0,025 – 0,25 мкм и высушивалась при температуре 323 К. При работе с нанодисперсными порошками использовалось увеличение до 40 000 крат.

Во втором случае опыты проводились на растровом электронном микроскопе JSM-6700 F с ускоряющим напряжением 0,5 – 30 кВ и разрешением 0,1 нм при 15 кВ и 0,22 нм при 1 кВ. Приготовление препаратов осуществлялось следующим образом. На предварительно прокатанную из индия пластину размером 10×8×1 мм напылялся нанопорошок, вдавливался нанесенный слой, и остатки удалялись обдувом поверхности. Далее исследовались частицы, импрегнированные в металлическую матрицу. При исследовании нанопорошков увеличение составляло до 300 000 крат.

Анализ гранулометрического состава порошковых проб проводился методом статистического обчета микрофотографий. При построении гистограмм для получения воспроизводимости результатов с точностью 5 % к расчету принималось не менее 600 частиц. При этом средний размер частиц определялся как математическое ожидание распределения.

При исследовании образцов порошкообразного сырья методом ПЭМ на микрофотографиях наблюдается достаточно отчетливая картина, представленная ансамблем частиц шаровидной формы с возможностью

измерения линейных размеров (рис. 1). Порошок хрома (рис. 1, *а*) представлен в основном частицами шаровидной или эллипсообразной формы с линейными размерами от 2 до 10 мкм. Для порошка оксида хрома наиболее характерны частицы шаровидной формы размерного диапазона от 1 до 3 мкм (рис. 1, *б*). Частицы порошка хлорида хрома в определенной степени наследуют форму и размер частиц порошка хрома, используемого для хлорирования, легко истираются с образованием микропорошка, представленного частицами разнообразной, но геометрически неправильной формы различного размера – от 0,5 до 13 мкм. Порошок бора отличается от остального сырья значительно более высоким уровнем дисперсности и некоторой склонностью к агрегированию (рис. 1, *з*). Так, частицы порошка бора преобладающей шаровидной формы широкого размерного диапазона – от 50 до 250 нм – могут образовывать агрегаты размером от 250 до 400 нм, содержащие до 10 частиц.

Дисперсный состав порошкообразного сырья представлен на рис. 2. Порошок хрома имеет средний размер частиц 5 мкм (рис. 2, *а*), а 750 исследованных частиц укладываются в размерный диапазон 2 – 10 мкм, причем доля частиц фракции +2 – 5 мкм составляет 47,4 %, а фракции +5 – 10 мкм – 52,6 %. Порошок оксида хрома при обследовании массива из 1030 частиц характеризуется размерным диапазоном 0,5 – 4 мкм, средним размером частиц 2,1 мкм (рис. 2, *б*) и следующим распределением их по фракциям: +0,5 – 2 мкм – 49,3 %, +2 – 4 мкм – 50,7 %. Порошок хлорида хрома по сравнению с порошками хрома и его оксида состоит из более крупных частиц размером 1,5 – 13,5 мкм, имеющих средний размер 6,2 мкм (рис. 2, *в*) и распределенных для 817 частиц по основным фракциям следующим

образом: +1,5 – 7,5 мкм – 62,2 %, +7,5 – 13 мкм – 37,8 %. Порошок бора является самым высокодисперсным из используемого сырья (рис. 2, *з*): для 760 частиц установлен размерный диапазон 50 – 250 нм, средний размер 112 нм и распределение по фракциям +50 – 125 нм – 53,2 %, +125 – 250 нм – 46,8 %.

На рис. 3 приведены микрофотографии (ПЭМ) промышленных микропорошков карбида  $Cr_3C_2$  и борида  $CrB_2$ . Микропорошки карбида и бориды получены карботермическим восстановлением оксида и магнетермическим восстановлением хлорида в присутствии бора соответственно с последующим диспергированием продуктов восстановления в шаровой мельнице в течение 70 – 80 ч. Для обоих микропорошков характерна осколочная, геометрически неправильная форма частиц, свойственная механически измельченному материалу, а размерный диапазон составляет 1 – 5 мкм для карбида и 1 – 6 мкм для бориды.

Микрофотографии нанопорошков бориды и карбонитрида хрома различных технологических вариантов синтеза, полученные с помощью ПЭМ с использованием приготовленных препаратов, приведены на рис. 4. Можно видеть, что ПЭМ обеспечивает такие результаты, как визуализация отдельных частиц, определение

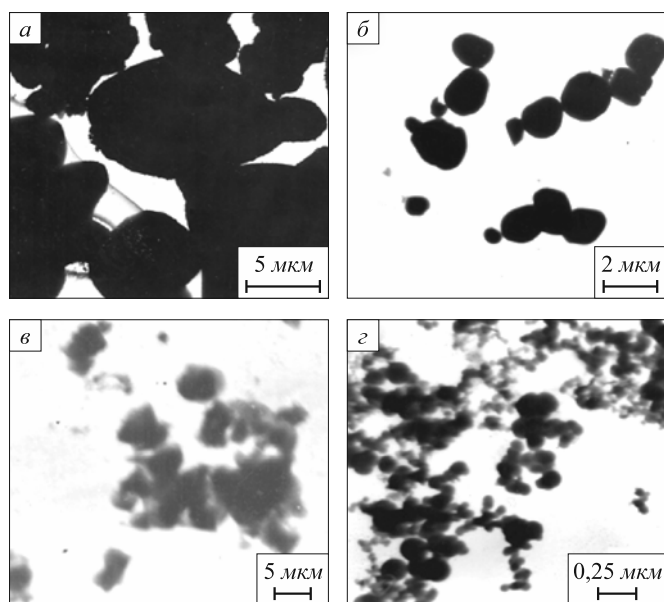


Рис. 1. Микрофотографии порошкообразного сырья для синтеза бориды и карбонитрида хрома: порошок хрома (*а*), его оксида (*б*) и хлорида (*в*), бора (*з*)

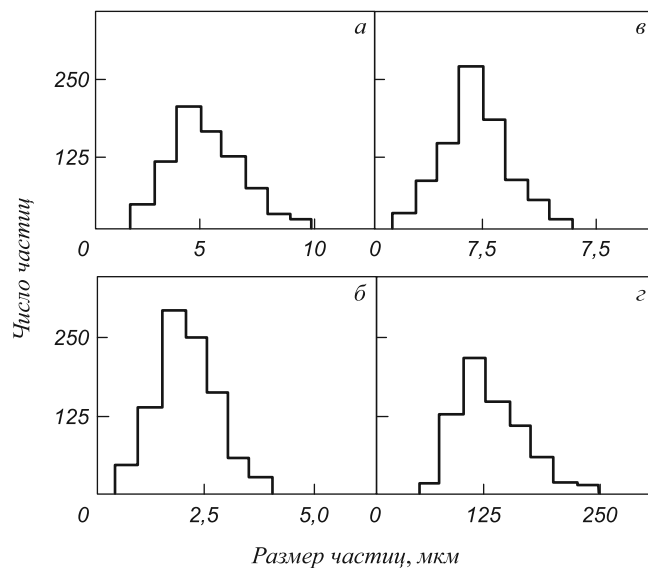


Рис. 2. Дисперсный состав порошкообразного сырья: порошки хрома (*а*), его оксида (*б*) и хлорида (*в*), бора (*з*)

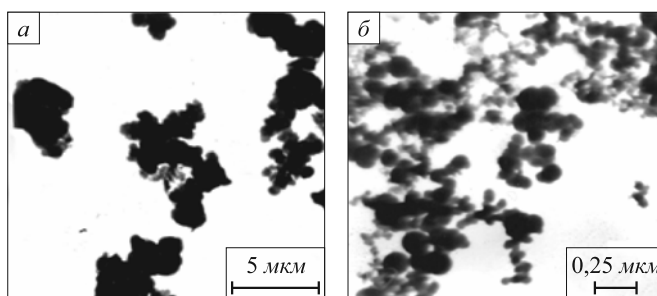


Рис. 3. Микрофотографии (ПЭМ) промышленных микропорошков карбида (*а*) и бориды (*б*) хрома

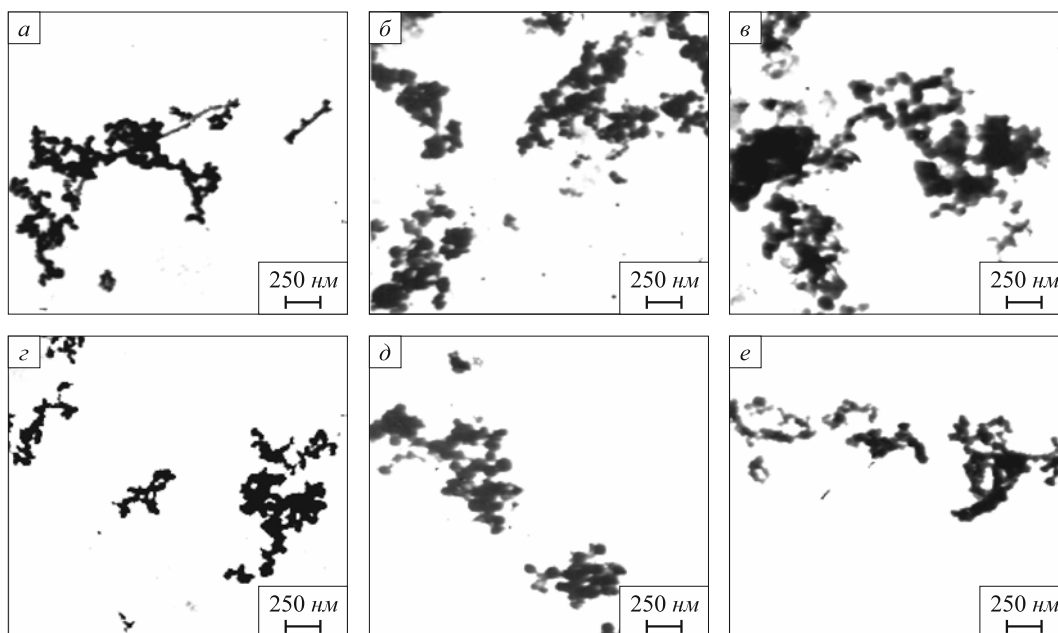


Рис. 4. Микрофотографии (ПЭМ) нанопорошков борида (а, б, в) и карбонитрида (z, д, е):  
а и z – образец 1; б и д – образец 2; в и е – образец 3

их размеров и констатация наноуровня, подтверждение формы частиц, близкой к шаровидной. Анализ микрофотографий также позволяет установить основной размерный диапазон наночастиц, соответствующий 20 – 50 нм для  $\text{CrB}_2$  (1), 50 – 80 нм для  $\text{CrB}_2$  (2, 3), 30 – 70 нм для  $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$  (1, 2, 3), а также построить гистограммы. Гистограммы нанопорошков борида хрома приведены на рис. 5. Средний и максимальный размеры наночастиц борида хрома составляют, нм: для образцов 1 – 42,0 и 90, 2 – 68,9 и 130, 3 – 73,3 и 130 соответственно. Значения среднего размера наночастиц борида достаточно хорошо согласуются с размерами кристаллитов борида, определенных рентгеновским методом по ширине характеристического пика  $2\theta = 80,8$  град,  $hkl = 201$  исследуемых образцов и эталона (промышленного порошка крупностью – 40 мкм), составляющих, нм: 40,4 (1), 68,3 (2), 68,4 (3). Шаровидная форма наночастиц позволяет предположить,

что процессы боридо- и карбидообразования протекают по механизму пар – расплав – кристалл и подобны при плазменной переработке различного хромсодержащего сырья.

Микрофотографии РЭМ образцов 1 нанопорошков борида и карбонитрида хрома приведены на рис. 6, откуда следует, что оба нанопорошка после рафинирования в состоянии поставки представлены агрегатами шарообразной или близкой к ней формы различных размеров – от 150 до 500 нм, образованными сообществом глобулярных частиц достаточно широкого размерного диапазона – от 20 до 80 нм, число которых в агрегате зависит от его крупности. Наноуровень и морфология частиц позволяют рассматривать их как продукты борирования или науглероживания микрокапель хрома, образующихся при объемной конденсации его паров, жидкокапельной коалесценции и кристаллизации, а присутствие в исследуемых объектах агрегатов

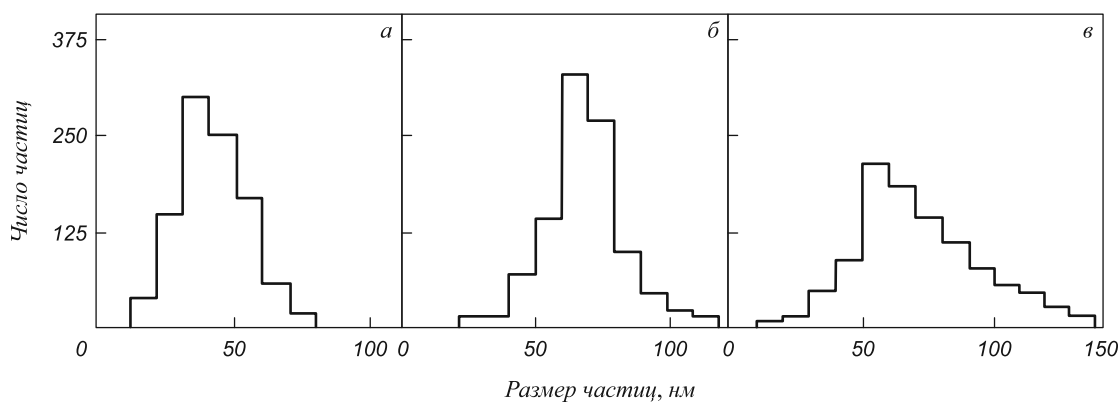


Рис. 5. Дисперсный состав нанопорошков борида хрома:  
а – образец 1 (число частиц 738); б – образец 2 (число частиц 965); в – образец 3 (число частиц 1143)

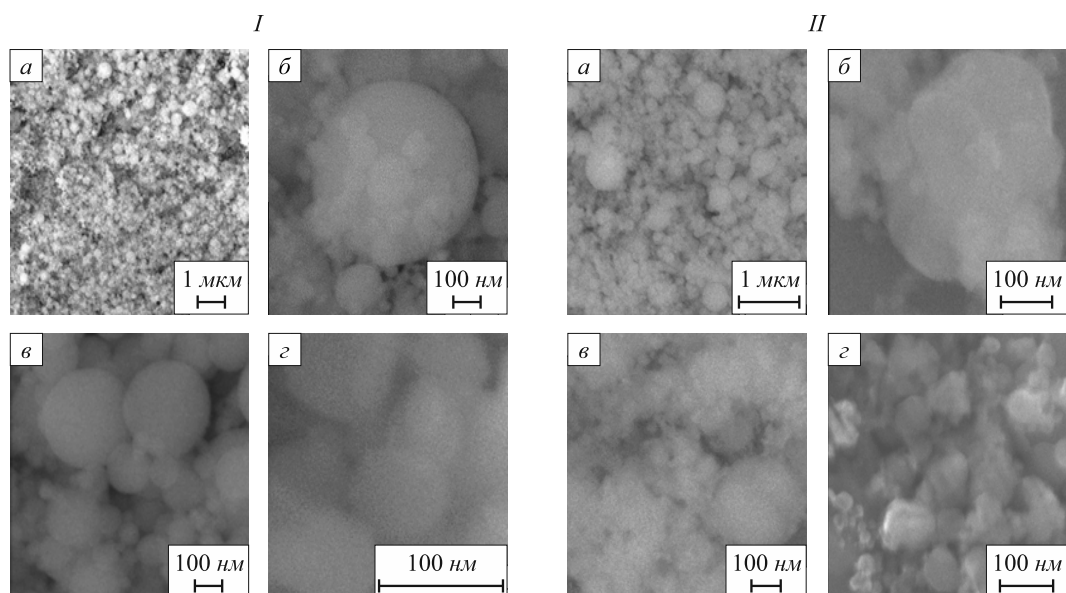


Рис. 6. Микрофотографии (РЭМ) нанопорошка (образца *I*) борида хрома (*I*) и карбонитрида хрома (*II*):  
*а* – в состоянии поставки после рафинирования; *б* – морфологическая картина агрегата;  
*в* – ансамбль частиц и агрегатов; *г* – отдельные частицы

различного объема указывает на высокую вероятность дальнейшего укрупнения наночастиц при понижении температуры путем их коагуляции.

Учитывая, что бориду и карбонитриду хрома в процессе плазменного синтеза, как правило, сопутствуют пиролитические бор и углерод, образующиеся при разложении газообразных боро- и углеводородов, особый научный и прикладной интерес представляет их электронно-микроскопическое исследование. Ранее было установлено, что несвязанные в борид и карбонитрид бор и углерод характеризуются аморфным строением, развитой газонасыщенной поверхностью, составляющей 80 000 – 120 000 м<sup>2</sup>/кг, и формой частиц, близкой

к сферической. Из результатов исследования методом РЭМ (рис. 7) можно видеть, что отличительной особенностью нанопорошков пиролитических бора и углерода является их способность образовывать «микроагрегаты». Так, бор и углерод в наносостоянии образуют «микроагрегаты» размером 200 – 400 нм и 150 – 200 нм, состоящие из частиц крупностью от 10 до 40 нм.

**Выводы.** Проведено исследование порошкообразного сырья (хрома, его оксида и хлорида, бора), микро- и нанопорошков бора и карбонитрида хрома и сопутствующих им пиролитических бора и углерода с применением просвечивающей и растровой электронной микроскопии.

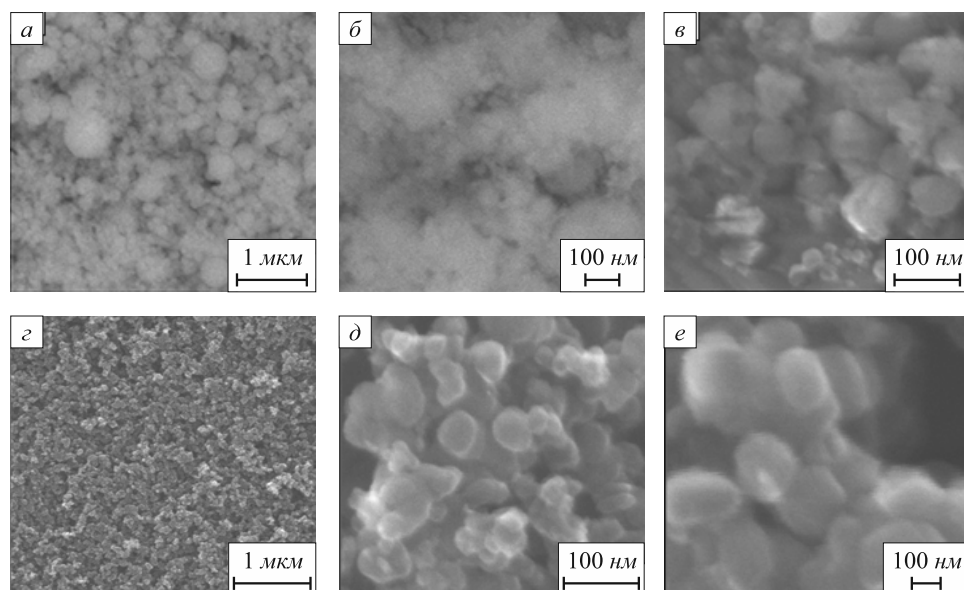


Рис. 7. Микрофотографии (РЭМ) нанопорошков пиролитических бора (*а*, *б*, *в*) и углерода (*г*, *д*, *е*):  
*а* и *г* – «микроагрегаты»; *б* и *д* – ансамбль частиц и «микроагрегатов»; *в* и *е* – отдельные частицы

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Ультрадисперсные системы: получение, свойства, применение. – М.: МИСиС, 2003. – 182 с.
2. Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. – М.: Техносфера, 2006. – 384 с.
3. Кларк Э.Р., Эберхард К.Н. Микроскопические методы исследования материалов. – М.: Техносфера, 2007. – 376 с.
4. Штанский Д.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2004. Т. 70. № 10. С. 31.

© 2014 г. И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева,  
В.В. Руднева, Г.В. Галевский  
Поступила 15 января 2013 г.

**THE APPLICATION OF ELECTRON MICROSCOPY FOR THE ASSESSMENT  
OF RAW MATERIALS AND PRODUCTS OF THE PLASMA SYNTHESIS  
OF BORON-CARBON-CHROMIUM COMPOUNDS**

*I.V. Nozdrin, Cand. Eng., Assist. Professor*

*L.S. Shiryayeva, Postgraduate*

*V.V. Rudneva, Dr. Eng., Professor*

*G.V. Galevsky, Dr. Eng., Professor*

Siberian State Industrial University (Novokuznetsk, Kemerovo region, Russia)

E-MAIL: kafcmet@sibsiu.ru

**Abstract.** The article is devoted to the study of powdered raw materials (chromium, its oxide and chloride, boron), micro- and nanopowder of boron and chromium carbonitride and accompanying it pyrolytic boron and carbon with the use of transmission and scanning electron microscopy. It was established that the TEM method in the analysis of powdered raw materials and industrial micron chromium carbide and boride provides complete information acquisition about the shape and size of the particles and their dispersion composition; and the analysis of nanopowders provides visualization of individual particles to determine their linear dimensions, confirming their form close to the spherical ones. The SEM method provides the opportunity to study the tendency of nanoparticles to aggregate, the study of ensemble and individual nanoparticles with the speci-

fication of the size range, allows ascertaining the geometrical shape of the particles, proposing and discussing a possible mechanism for the formation of nanoparticles. A distinctive feature of the nano pyrolytic boron and carbon is their ability to form microaggregates of 200 – 400 and 150 – 200 nm, consisting of particles of size from 10 to 40 nm.

**Keywords:** electron microscopy, micro- and nanopowder, nanoparticles, chromium, oxide and chloride of chromium, boron.

## REFERENCES

1. Ryzhonkov D.I., Levina V.V., Dzidziguri Je.L. *Ul'tradispersnye sistemy: poluchenie, svojstva, primeneniye* (Ultrafine system: preparation, properties and application). Moscow: MISiS, 2003. 182 p.
2. Brandon D., Kaplan U. *Mikrostruktura materialov. Metody issledovaniya i kontrolja* (The microstructure of materials. Research methods and control). Moscow: Tehnosfera, 2006. 384 p.
3. Klark Ye.R., Jeberhard K.N. *Mikroskopicheskie metody issledovaniya materialov* (Microscopic methods of research materials). Moscow: Tehnosfera, 2007. 376 p.
4. Shtanskiy D.V. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov*. 2004. Vol. 70. № 10. P. 31.

Received January 15, 2013