

УДК 621:622.023

МЕТОД ЛОКАЛЬНОЙ МАРКИРОВКИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ С ПОМОЩЬЮ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ МИНЕРАЛОВ

©2023 г. А.В. Сказочкин^{1*}, Г.Г. Бондаренко^{2*}, П.В. Балаш^{3*}^{1*}ООО «Криокон», Калуга

E-mail: avskaz@rambler.ru

^{2*}Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва

E-mail: bondarenko_gg@rambler.ru

^{3*}АО «Калужский завод энергетического машиностроения», Калуга

E-mail: info@kzaem.ru

Поступила в редакцию 21 декабря 2022 г.

После доработки 11 января 2023 г. принята к публикации 21 февраля 2023 г.

Предложен метод локальной маркировки металлической поверхности ультрадисперсными частицами минералов. Методами фотolumинесценции и электромагнитного акустического резонанса исследованы локальные метки, создаваемые минералами и их смесями при помощи технологии минеральных покрытий. Показано, что локальные области образцов из металла, содержащие микрочастицы минералов, создают четкие сигналы в виде пиков излучения люминесценции и параметров затухания электромагнитного акустического резонанса. Имея набор комбинаций из разных люминесцентных минералов и их смесей, а также из технологических приемов внедрения минералов и двух измерительных систем, можно построить локальную и достаточно просто определяемую маркировку с большим набором вариантов.

Ключевые слова: люминофоры; маркировка; частицы минералов; технология минеральных покрытий; фотolumинесценция; электромагнитный акустический резонанс.

Создание технологии надежной и недорогой маркировки металлических объектов для их идентификации — насущная научная и инженерная задача, интерес к решению которой сохраняется у исследователей многих стран. Разработка такой технологии маркировки металлических деталей поможет обезопасить многие виды металлических изделий, особенно выпускаемые массово. Это касается не только маркировки, например автомобильных и авиационных деталей [1, 2], но и защиты от подделки достаточно специальных объектов, таких как металлические денежные знаки [3—5]. Для последних использование многослойных металлических структур из особых сплавов является в настоящее время единственным массовым способом производства различных опознавательных знаков [4, 5], так как существующие современные средства защиты встроены в электромагнитную сигнатуру структуры монет [3, 6].

Однако некоторые виды подделки металлических изделий, в частности монет, имеют настолько схожие с подлинными монетами магнитные и электрические свойства, что даже автоматические приборы банков не способны их идентифицировать [6—8]. Из-за слишком несовершенных средств защиты некоторые виды и номиналы монет не были выпущены промышленностью некоторых стран [9]. Отчасти поэтому Директива 1210-2010 ЕС (обязательная для исполнения с 2014 г.), а также указания Европейского центрального банка (ECB Opinion CON/2012/15 от 29.02.2012 г.) обязывают центральные банки Европейского союза внедрять новые, более эффективные системы идентификации фальшивых монет. В соответствии с подобными рекомендациями выпущена экзотическая коллекционная монета, в которую с помощью инновационной технологии встроено пропускающее свет голубое полимерное кольцо, отделяющее внешний металлический круг

от внутреннего [9]. Отметим, что подобные инновационные решения не являются универсальными, их применение проблематично и дорого для масштабирования или маркировки других деталей или объектов. Также необходимо подчеркнуть, что по сравнению с банкнотами металлические монеты обладают несравнимо большей износостойкостью. Например, повреждение верхнего гальванического слоя делает монету ветхой, в то время как стирание краски на банкноте или выцветание приводят ее в неплатежеспособный вид.

Конечно, использование металлических монет зависит в том числе от ее номинала: монеты с небольшим номиналом при высокой стоимости их изготовления экономически не оправдывают свой функционал. Учитывая, что для современных средств защиты монет используются медь, никель, цинк и другие цветные металлы, цены на которые довольно волатильны, номинал монет оказывается достаточно высоким. Отчасти из-за роста стоимости металла Центральный Банк России решил возобновить выпуск десятирублевых купюр [10]. При этом если появится возможность интегрирования в структуру монеты новых менее дорогих и более безопасных средств защиты, стоимость изготовления монет с низким номиналом будет понижена при обеспечении средств защиты [3, 5, 9]. Также необходимо учесть, что если в старые монеты могут быть интегрированы новые средства защиты, то и монеты, находящиеся в обороте, могут быть адаптированы к новой системе проверки подлинности. Поэтому, как и ранее, в настоящее время делаются попытки использовать разные способы изменения свойств поверхности металлических объектов для идентификации.

Цель настоящей работы — исследование возможности использования технологии минеральных покрытий [11—16] для создания меток идентификации образцов из металла. Основным способом создания меток связан с попыткой внедрения ультрадисперсных частиц минералов, обладающих люминесцентными свойствами, в металл с использованием некоторых процедур технологии минеральных покрытий.

Промышленное применение минеральных материалов природного или искусственного происхождения в качестве маркировки металлических деталей основано на их свой-

ствах люминесценции под воздействием облучения видимым светом или светом определенной длины волны [17]. Анализ литературы показал наличие нескольких десятков вариантов маркировки металлических объектов люминофорами. Кратко охарактеризуем наиболее используемые методы маркировки люминофорами.

На основе патента РФ 2493192 возможно использование композита неорганических люминофоров, созданного способом технологии порошковой металлургии с температурой спекания в среде защитного газа не более 900 °C [18]. В результате можно обеспечить защиту ценных материальных объектов от подделок и хищений путем ввода скрытой идентификационной метки. Недостаток метода — использование высоких температур при создании композита.

Способ маркировки металлических изделий маркерами по металлу, в составе которых содержатся люминесцирующие компоненты. Авторы подчеркивают, что данный способ предполагает нанесение маркировки только на поверхность изделия, он достаточно трудоемок, так как маркировка каждого изделия осуществляется вручную [19].

Способ введения люминофорных частиц в пленкообразующую полимерную матрицу с последующим нанесением на металл или другой материал [20]. Недостатками данного способа являются использование токсичных растворителей и люминофоров одного цвета.

Способ создания люминесцирующего керамического порошкового материала, являющегося люминофором с зеленым излучением и представляющего собой смесь порошков: активированный металлами сульфид цинка, активированный иттербием борат индия, а также активированный марганцем виллемит [21]. Недостатки указанного материала заключаются в сложности его состава, использовании высоких температур (отжиг при температуре 1200 °C) и пониженной интенсивности излучения.

Очевидно, что во всех методах маркировки люминофорами обнаружение скрытого элемента защиты должно осуществляться путем облучения изделия или его части любым излучением в невидимых невооруженным глазом диапазонах спектра и последующей регистрации излучения люминофора. Также необходимо отметить, что в настоящее

время наибольшая часть промышленных люминофоров представляет собой активированные люминофоры, в том числе активированные редкоземельными элементами (РЗЭ) [22]. Комбинация малых размеров кристаллических частиц и наличие легирующих примесей — люминесцентных центров (ионов РЗЭ) обеспечивает высокую эффективность и стабильность люминесценции таких материалов, что способствует расширению потенциальных областей их применения [23—25].

Необходимо учитывать, что для широкого использования метки необходимо создавать на уже готовых изделиях и, следовательно, нельзя использовать высокие температуры как компонент технологии по внедрению минерала в объем или приповерхностный слой детали. Этот факт ограничивает возможности использования известных технических приемов и элементов технологии (прессование с последующим спеканием, отжиг и др.).

Также стоит отметить, что общеизвестные опознавательные средства, такие как цветопеременные типографические краски, голограммы, цветопеременные жидкие кристаллы, маркеры (отслеживаемые микроскопические частицы, встроенные в упаковку), не могут быть использованы при изготовлении и/или последующей маркировке, например, монет. Желательно, чтобы процесс маркировки был универсальным и адаптирован к используемым в настоящее время сплавам с разными металлургическими свойствами (в их числе объекты, изготовленные из железа, стали, латуни, сплавов с содержанием меди, никеля и др.).

Известно, что модифицированные ультрадисперсными частицами минералов пары трения из стали [11—13], титана [14], алюминия [16] хорошо себя зарекомендовали при эксплуатации в условиях абразива, при термocyклических нагрузках в широком интервале температур, в морской воде и других видах агрессивной среды [15]. Рабочие поверхности модифицировали в этом случае с использованием технологии минеральных покрытий, суть которой заключается в создании модифицированного поверхностного слоя толщиной 5—30 мкм в ходе пластического деформирования при электроискровом, ультразвуковом и механическом воздействии, обеспечивающим активное поступление ультрадисперсных частиц минералов в объем металла [11, 15].

Для разрабатываемого метода маркировки металлических изделий выбрана композиция на основе неорганических люминофоров, включающая люминофор и связующее-смазывающее вещество, в качестве которого использованы производные жирных кислот, минеральное масло М-8 и порошки синтетического воска и/или парафина. В качестве маркировочного компонента в композиции использованы неорганические люминофоры — минералы виллемит, гардистонит и оксид иттрия, легированный европием.

Образцы и методы измерения. Металлические образцы для создания меток изготовлены в виде дисков токарной обработкой прутков диаметром 30 и толщиной 2 мм из стали Ст35.

Для фиксации создаваемых на образцах металла меток использовали методы электромагнитного акустического резонанса (ЭМАР) и фотолюминесценции. Метод ЭМАР давно применяется для контроля напряжений и макродефектов (нарушения сплошности или однородности (образуются в металле вследствие несовершенства технологии), трещины и др.) в металлических деталях, изделиях, образцах [26]. При реализации метода ЭМАР внутри образца или на его поверхности создается механическая волна и далее ведется наблюдение за параметрами затухания волны. Основная часть системы фиксации, например макродефектов в металлическом образце, — электромагнитно-акустический преобразователь (ЭМАП — Electromagnetic acoustic transducers (EMATs)) широко используется в области неразрушающего контроля; его преимущество — отсутствие контакта с образцом [27, 28]. Изменения в анизотропных упругих постоянных, акустической нелинейности и определение коэффициента затухания волны в твердых телах позволяют обнаружить их макроструктурные различия. Эти параметры определяются с помощью системы измерения ЭМАР (см. например [26]). Подобные измерения не разрушают образец и могут быть использованы (при соответствующей модификации датчика и установки) для массовой проверки вносимой маркировки. В нашем исследовании использован модернизированный преобразователь, выпускаемый в базовом варианте компанией Starmans Electronics [29].

Метод фотолюминесценции также является неразрушающим образцом способом

фиксации меток. Именно таким образом осуществляется, например, проверка подлинности бумажных банкнот. Причем простота используемого при этом оборудования позволяет любому банку выполнять проверку легко и быстро. Принципиальная схема установки для измерения фотолюминесценции, при помощи которой в исследовании определялись спектры излучения образцов, представляла собой стандартный спектрально-измерительный комплекс (см., например, [30]): измерения спектров люминесценции проводилось на спектрометре HR2000 в диапазоне 500—750 нм, длина волны возбуждающего импульса 250 нм. Все измерения выполнены при комнатной температуре.

Результаты исследований и их обсуждение. Проведенные ранее работы показали, что ряд параметров модифицированного слоя, в частности его толщина, коэффициент трения, твердость слоев зависят как от состава минеральных смесей, порошков частиц, так и от режимов введения частиц в металл и свойств модифицируемой металлической поверхности [11—16].

Для создания меток для маркировки металлических деталей при помощи минералов-люминофоров использовали три вида материалов:

- порошок минерала виллемита — $\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$ (добывается в свинцово-цинковых месторождениях, а также в гранитах [31]);

- порошок минерала гардистонита — $\text{Ca}_2\text{Zn}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ (добывается в цинко-марганцевых месторождениях [32]);

- порошок оксида иттрия, легированный европием, — $(\text{Y}, \text{Eu})_2\text{O}_3$ (бесцветные кристаллы, созданные промышленным способом [33]).

При выборе минералов-люминофоров (виллемит и гардистонит) одним из критериев помимо свечения в видимом диапазоне света была возможность промышленной добычи минерального сырья (из отвалов неювелирного качества) и их помола. Размеры частиц порошков после нескольких видов помола составляли $D_{90} = -0,8$ мкм (электронная микроскопия, дисперсионный анализ). Используемые в экспериментах минералы являются люминофорами, т.е. обладают способностью преобразовывать поглощаемую ими энергию в световое излучение (люминесцировать) под воздействием светового или иного вида излучения. Свечение

неорганических люминофоров обусловлено в большинстве случаев присутствием посторонних катионов, содержащихся в малых количествах (от 2 до 0,0001%) [17, 22].

Метод формирования поверхностного слоя, содержащего микроструктурные включения минералов-люминофоров, заключался в процессе нанесения минерального слоя на поверхность детали с одновременным пластическим деформированием поверхностных слоев. В результате в поверхностном слое формировали микроструктурные зоны, содержащие минералы-люминофоры.

Формирование поверхностного слоя, содержащего микроструктурные включения минералов-люминофоров, осуществлялось с использованием ультразвуковой обработки и накатки. Влияние ультразвуковой обработки на материалы происходит по общим закономерностям деформации материала: создается эффект объемного сжатия основного металла и минерала в зоне пластической деформации, следствием которого является упрочнение данного объема [11, 12]. Использование накаток ограничивается величиной силы, которую можно приложить от инструмента. В связи с тем, что это усилие в качестве реакции целиком передается на механизмы станка, оно может рассматриваться как вспомогательный технологический процесс. Силы сцепления материала покрытия с материалом основы при этом ниже, чем при ультразвуковой обработке.

Подобный метод формирования покрытия можно использовать в случаях, когда силы сцепления покрытия с основой не являются критичными и когда под действием рабочего давления в паре трения происходит дополнительное упрочнение материала покрытия. Поэтому более мощным является ультразвуковой инструмент.

Материалом вдавливающего индентора служат твердые сплавы на основе карбидов вольфрама или титана. В результате получается беспорядочное распределение ямок/углублений, которые заполнялись композицией из минералов и разного типа связующе-смазывающих масел [11, 12]. Металлические поверхности образцов были модифицированы субмикронными частицами минералов: гардистонитом, виллемитом, оксидом иттрия и их смесями.

Предварительно готовилась суспензия из порошка минерала и масла. Масло является

средой-носителем для частиц, подлежащих внедрению, обеспечивающей их равномерное распределение. Обработываемый образец накрывали маской, инструмент смачивали суспензией. Индентор создает углубления (или ямки), заполненные частицами смеси. Таким образом, частицы, например виллемита, оказываются в этих углублениях [12]. В итоге такой «холодной» обработки создавался тонкий слой с включенными в металл минералами, в микроструктуре слоя произвольно распределены внедренные частицы. Был выбран диаметр маски 1 мм. Глубина модифицированного частицами минералов слоя, исходя из технологических параметров при его создании и результатов ранее проведенных экспериментов, была не более 5 мкм [11]. В процессе исследований изготовлены серии образцов, различающиеся технологическими параметрами, видом минералов и их смесями.

Измерения спектров люминесценции образцов, модифицированных минералами. Данные исследования образцов проводились с использованием спектрометра HR2000 при длине волны возбуждающего импульса 250 нм. На фиг. 1 представлен спектр излучения серии образцов, модифицированных $(Y, Eu)_2O_3$.

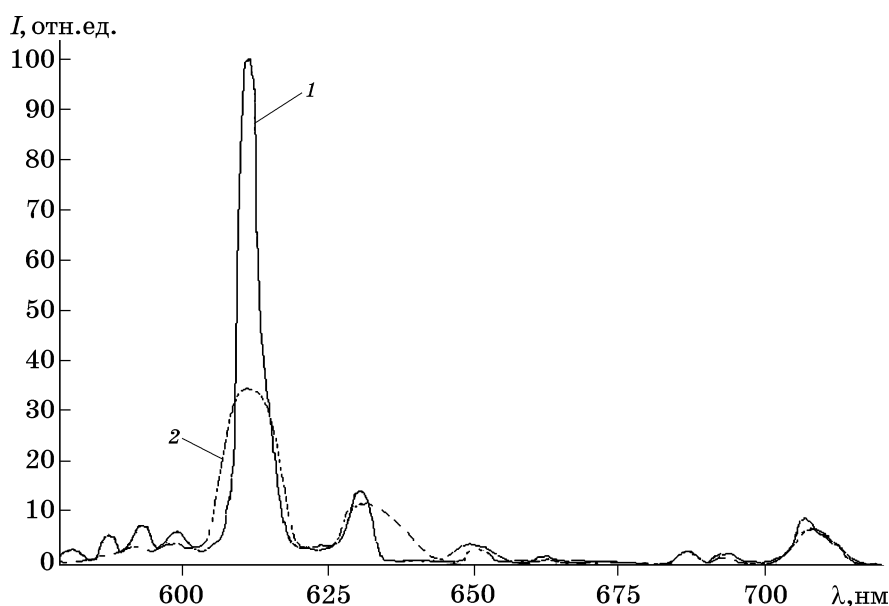
Небольшой сдвиг максимума кривой люминесценции и ее уширение, появляющиеся в неоптимизированных образцах с пониженной интенсивностью люминесценции, возможно, связаны с генерацией дефектов, созда-

ющих локальные электрические поля и соответствующие сдвиги энергетических уровней, а вместе с ними и частот атомных переходов (эффект Штарка). Небольшое уширение кривой люминесценции и понижение ее интенсивности появлялось при использовании избыточного локального давления при модификации образцов и поиске оптимальных режимов введения частиц минералов в объем образца.

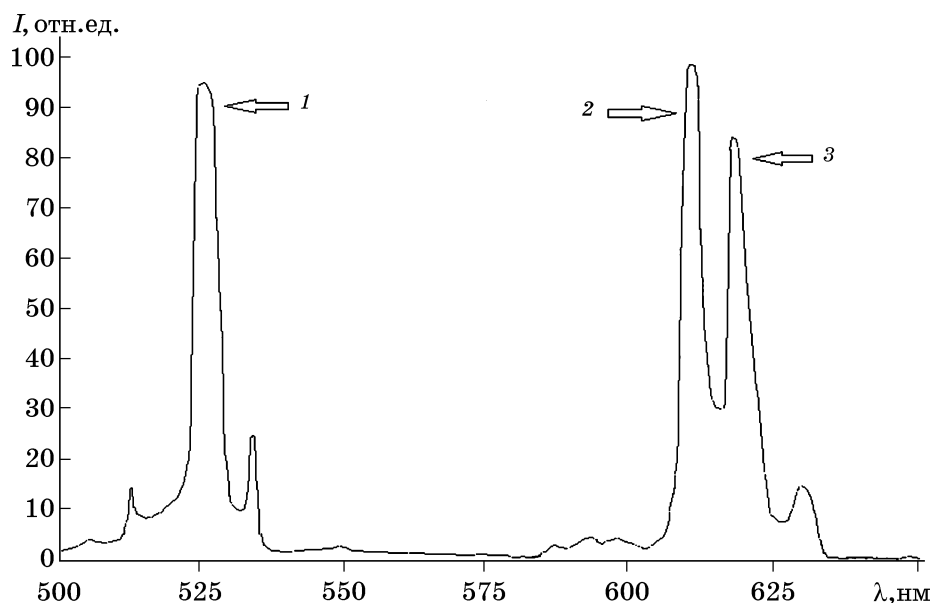
Аналогичные измерения выполняли для каждого образца (пять образцов одной серии после оптимизации), результаты трех серий с разными минералами для большей иллюстративности объединяли, что продемонстрировано на фиг. 2.

Объединенный спектр излучения на фиг. 2 является комбинированным: результаты всех измерений были отфильтрованы, выбросы усреднены и вычислено среднее значение. Наиболее интенсивные пики спектров излучения, которые можно использовать для регистрации меток, имеют следующие длины волн: пик 1 — 525 нм, на образцах с внедренным минералом виллемитом; пик 2 — 610 нм, на образцах, модифицированных легированным европием оксидом иттрия и пик 3 — 618 нм, на образцах с гардистонитом.

Вызывают практический интерес комбинации трех минералов и соответствующий спектр люминесценции, расширяющий варианты идентификации.



Фиг. 1. Спектр люминесценции образцов 1, 2 серии с метками, созданными порошком оксида иттрия, легированного европием, при разных технологических режимах: 1 — оптимальный режим; 2 — режим избыточного давления; I — интенсивность люминесценции; λ — длина волны



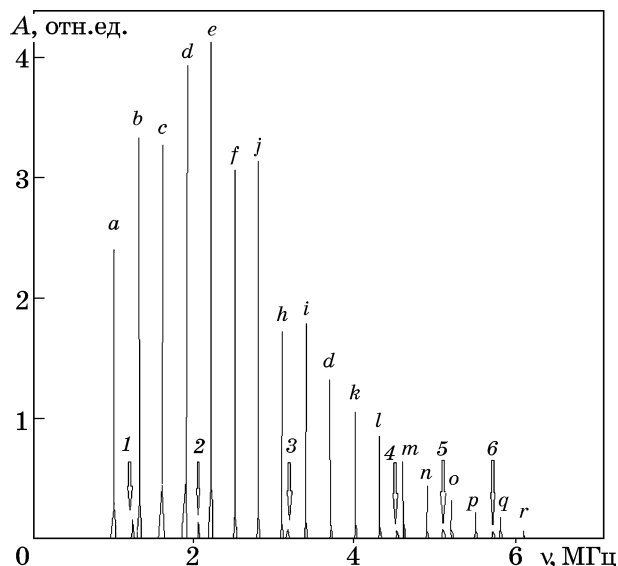
Фиг. 2. Объединенные спектры излучения образцов с метками из трех минералов: стрелки указывают на доминирующие пики для образцов: 1 — с виллемитом; 2 — с оксидом иттрия, легированным европием; 3 — с гардистонитом

Измерения образцов, модифицированных минералами, методом ЭМАР. Как отмечено при описании методов фиксации меток, создаваемых технологией минеральных покрытий, при использовании метода ЭМАР метки должны фиксироваться в виде неоднородностей, создаваемых или минералами и их смесями, или металлами, отличными от металла образца.

Принцип измерения с использованием системы ЭМАР основан на том, что ультразвуковые волны, распространяющиеся в образце, рассеиваются на зернах, границах раздела фаз и других образованиях в металлических образцах, что приводит к уменьшению амплитуды волны. Точки рассеивания одновременно являются центрами генерации дополнительных волн, что также вносит вклад в процесс затухания волн. Процессы поглощения и рассеяния волны приводят к затуханию ультразвуковой волны в металлическом образце. Поглощенная энергия преобразуется в тепловую и связана с наличием дислокаций и различных термоупругих эффектов. Имеются и другие факторы, которые можно не учитывать по причине их незначительности при комнатных температурах и ввиду использования частот порядка единиц мегагерц. Использование в эксперименте поперечных волн почти исключает также и термоупругий эффект [26], т.е. в итоге затухание волны — результат главным образом рассеивания на зернах, что может

быть использовано для оценки их размера в объеме образца. Это общий принцип исследования однородности металлических образцов и один из инструментов при выборе подходящих или не подходящих технологических операций для создания меток.

Частоту ν и амплитуду A ЭМАР (фиг. 3) измеряли на обработанном участке образца и на расположенном рядом на расстоянии не меньше 10 мм необработанном участке.



Фиг. 3. Частотные спектры ЭМАР на образцах с метками: резонансные пики $a-r$ фиксируются как на модифицированных, так и на немодифицированных минералами образцах; после модификации образцов появляются резонансные пики 1–6 (на них указывают стрелки)

Амплитуда A и частота ν резонансных пиков $a—г$ (см. фиг. 3) практически одинаковы для каждого образца из стали Ст35 и фиксируются как на необработанных, так и на обработанных минералами исходных образцах. Поэтому эти данные связаны с такими параметрами исходных образцов, как их геометрические размеры, внутренняя структура и др. Небольшие по амплитуде пики 1—6 отличаются от резонансных пиков $a—г$ исходных образцов и появляются после внедрения минералов и проведения сопутствующих технологических операций. Результатом внедрения микрочастиц минералов и легированного РЗЭ оксида иттрия являются пики 1—6 (в частности пик 1 — гардистонит, пик 2 — смесь (50+50%) гардистонита и виллемита, пики 3 и 4 — образец, модифицированный виллемитом при разных технологических операциях, пики 5 и 6 появляются на образцах с оксидом иттрия, легированным диспрозием, и различаются технологическими операциями).

Также наблюдается зависимость времени затухания амплитуды сигнала ЭМАР на резонансных частотах e , h , q (см. фиг. 3) в зависимости от вида внедренных минералов и технологических методов обработки поверхности при модификации. Наиболее длительное затухание амплитуды у образцов с гардистонитом (на частоте e спад до нуля (уровень шумов) занимает примерно 300 мкс), среднее по длительности — у образцов с виллемитом (на частоте h — около 150 мкс) и наиболее быстрый спад амплитуды наблюдается у образцов с $(Y, Eu)_2O_3$ (на частоте q — не более 100 мкс).

Дополнительно в тестовом режиме были проведены исследования по деградации меток при нагреве в кипящей воде (100 °С, 2 ч) и помещении образца с метками в стиральную машину (стиральный порошок, нагрев до 80 °С, горячая вода, 1 ч). В обоих случаях изменений результатов измеряемых параметров люминесценции и ЭМАР до нагрева или стирки и после этих экспериментов не обнаружено.

Выводы. 1. Результаты исследования спектров фотолюминесценции и электромагнитного акустического резонанса (ЭМАР) металлических образцов, различающихся по виду модифицирующих люминесцирующих минералов, а также по технологическим приемам внедрения люминесцирующих минералов и их смесей, показывают, что исполь-

зованные способы маркировки могут быть обнаружены, по меньшей мере, двумя видами измерительных систем. Локальные области металлических образцов, содержащие микрочастицы минералов, создают четкие сигналы в виде пиков спектров излучения люминесценции, особенно после фильтрации шумов. Выявлено, что уровень энергии и ширина пиков зависят как от совокупности технологических приемов, так и от вида минеральных материалов.

2. Локальные метки в виде неоднородностей, создаваемых при помощи технологии минеральных покрытий минералами и их смесями, можно также уверенно фиксировать, используя систему ЭМАР.

3. Имея набор разных люминесцирующих минералов и их смесей, а также технологических приемов их внедрения и двух измерительных систем, можно обеспечить точную, достаточно просто определяемую маркировку с большим набором комбинаций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимофеев, М.В. Совершенствование методов маркировки изделий машиностроения и приборостроения на основе применения лазерных технологий / М.В. Тимофеев, Н.С. Окунев // *Аэрокосмическая техника, высокие технологии и инновации*. 2019. Т.1. С.137—140.
2. Горбовец, М.А. Кодированная маркировка образцов для высокотемпературных испытаний / М.А. Горбовец, А.В. Славин // *Тр. ВИАМ*. 2019. №10(82). С.125—132. DOI : 10.18577/2307-6046-2019-0-10-125-132.
3. Инновации в обработке монет // *Банкноты стран мира*. 2012. №9. С.16, 17. URL : http://www.gamma-center.ru/data/file/obr_monet.pdf (дата обращения 18.12.2022).
4. Security Features. [Сайт]. URL: <http://www.euro.lv/en/what-are-euro-/security-features>.
5. Проблемы с обработкой монет можно решить // *Банковское обозрение*. 2012. Октябрь. С.114, 115. [Сайт]. URL : http://www.gamma-center.ru/data/file/201210_bo_baranov.pdf (дата обращения 18.12.2022).
6. Значительный рост фальшивых евромонет. 2020. 01.29. [Сайт]. URL : <https://bankomat24.uz/journal/znachitelnyj-rost-falshivyh-evromonet> (дата обращения 18.12.2022).
7. Фальшивые китайские монеты из Китая могут захлестнуть Европу. [Сайт]. URL : <https://news.euro-coins.info/2015/01/17944/> (дата обращения 18.12.2022).
8. Поддельные евро, распространенные на территории Эстонии. 2020. 31.05.[Сайт]. URL : https://www.ekei.ee/sites/www.ekei.ee/files/elfinder/dokumentid/falshivye_evro_31_05_2020.pdf (дата обращения 18.12.2022).
9. Германия впервые отчеканила монету номиналом 5 евро. [Сайт]. URL : <https://www.interfax.ru/business/503906> (дата обращения 18.12.2022).

10. ЦБ запланировал вернуть купюры >10 из-за «затратной» чеканки монет. 2022. 25.07. [Сайт]. URL : <https://www.rbc.ru/finances/25/07/2022/62ddcc699a7947a6f7bdb5fb> (дата обращения 18.12.2022).
11. *Кислов С.В.* Эффективные минеральные покрытия для упрочнения поверхности металлических материалов / С.В. Кислов, В.Г. Кислов, А.В. Сказочкин, Г.Г. Бондаренко, А.Н. Тихонов // *Металлы*. 2015. №4. С. 56—63. — (Kislov, S.V. Effective mineral coatings for hardening the surface of metallic materials / S.V. Kislov, V.G. Kislov, A.V. Skazochkin, G.G. Bondarenko, A.N. Tikhonov // *Russian Metallurgy (Metally)*, 2015. №7. P.558—564. DOI : 10.1134/S0036029515070095.)
12. *Kislov, S.V.* Wear resistance of a metal surface modified with minerals / *Materials Science Engineering* / S.V. Kislov, V.G. Kislov, P.V. Balasch, A.V. Skazochkin, G.G. Bondarenko, A.N. Tikhonov // *Mater. Sci. Eng. : IOP Conf. Series*. 2016. V.110. DOI : 10.1088/1757-899X/110/1/012096. [Сайт]. URL: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/110/1/012096/pdf> (дата обращения 18.12.2022).
13. *Skazochkin, A.V.* Abrasive wear of metal surface modified with mineral particles / A.V. Skazochkin // *Mater. Sci. Eng. : IOP Conf. Series*. 2020. V.996. Art.012023. DOI : 10.1088/1757-899X/996/1/012023. [Сайт]. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/996/1/012023#references> (дата обращения 18.12.2022).
14. *Skazochkin, A.V.* Surface hardening of titanium alloy by minerals / A.V. Skazochkin, A.S. Useinov, S.V. Kislov // *Letters on Materials*. 2018. №8(1). P.81—87. DOI : 10.22226/2410-3535-2018-1-81-87.
15. *Skazochkin, A.V.* Research of tribological features of steel surface by creating mineral coatings / A.V. Skazochkin, G.G. Bondarenko, S.V. Kislov // *J. Eng. Sci. Technol. Rev.* 2018. V.11(6). P.138—143. DOI : 10.25103/jestr.116.17.
16. *Skazochkin, A.V.* Research of surface wear resistance of aluminum alloy modified with minerals using sclerometry method / A.V. Skazochkin, G.G. Bondarenko, P. Zukowski // *Devices and Methods of Measurements*. 2019. V.10. №3. P.263—270. DOI : 10.21122/2220-9506-2019-10-3-263-270.
17. *Горобец, Б.С.* Спектры люминесценции минералов : справочник / Б.С. Горобец, А.А. Рогожин. — М. : Изд. ВИМС им. Н.М. Федоровского, 2001. 316 с.
18. Пат. RU 2493192. МПК С1. Маркирующая композиция на основе неорганических люминофоров, способ маркировки изделий из металла и изделие из металла. [Сайт]. URL : <http://www.freepatent.ru/patents/2493192> (дата обращения 18.12.2022).
19. Пат. W02010057649. Method for identifying laser sintering powders with markers consisting of salts of rare earth metals. [Сайт]. URL : <http://patentscope.wipo.int/search/en/WO2010057649> (дата обращения 18.12.2022).
20. Пат. RU 2434045. МПК С1. Термостойкий полимерный нанокомпозит, обладающий яркой фотолюминесценцией. [Сайт]. URL: <https://findpatent.ru/patent/243/2434045.html> (дата обращения 18.12.2022).
21. Пат. РФ №2383579. МПК С1. Способ получения люминесцентного наноструктурного композиционного керамического материала. [Сайт]. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2383579C1_20100310 (дата обращения 18.12.2022).
22. *Мурашкевич, А.Н.* Технология неорганических люминофоров : учеб. пособие для студентов специальности «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» : в 2 ч. / А.Н. Мурашкевич. — Минск : БГТУ, 2021. Ч.2. 131 с.
23. *Iso, Y.* Effects of annealing on the photoluminescence properties of citrate-capped $\text{YVO}_4 : \text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ nanophosphor / Y. Iso, S. Takeshita, T. Isobe // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V.118. №20. P.11006—11013.
24. *Kolesnikov, I.E.* Eu^{3+} concentration effect on luminescence properties of YAG:Eu^{3+} nanoparticles / I.E. Kolesnikov, D.V. Tolstikova, A.V. Kurochkin, A.A. Manshina, M.D. Mikhailov // *Optical Materials*. 2014. V.37. P.306—310.
25. *Kido, J.* Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials / J. Kido, Y. Okamoto // *Chem. Rev.* 2002. V.102. №6. P.2357—2368.
26. *Hirao, M.* Electromagnetic acoustic transducers : noncontacting ultrasonic measurements using EMATs / M. Hirao, H. Ogi. — Tokyo : Springer, 2017. 380 p.
27. *Park, J.* Defects inspection in wires by nonlinear ultrasonic-guided wave generated by electromagnetic sensors / J. Park, J. Lee, J. Min, Y. Cho // *Appl. Sci.* 2020. №10. Art.34479. DOI : 10.3390/app10134479.
28. *Zhang, K.* A new method to evaluate surface defects with an electromagnetic acoustic transducer / K. Zhang, P. Yi, Y. Li, B. Hui, X. Zhang // *Sensors*. 2015. №15. P.17420—17432. DOI : 10.3390/s150717420.
29. Электромагнитно-акустический метод контроля. [Сайт]. URL: <https://starmans-ndt.ru/articles/elektromagnitno-akusticheskiy-metod-kontrolya/> (дата обращения 18.12.2022).
30. *Эпштейн, М.И.* Измерения оптического излучения в электронике / М.И. Эпштейн. — М. : Энергоатомиздат, 1990. 254 с.
31. Виллемит. [Сайт]. URL : <https://mineralcatalog.com.ua/villemite-willemite> (дата обращения 18.12.2022).
32. Гардистонит. [Сайт]. URL : <https://catalogmineralov.ru/mineral/hardystonite.html> (дата обращения 18.12.2022).
33. Оксид иттрия, легированный диспрозием. [Сайт]. URL : <https://himiya.pro/soedineniya-redkozemelnyh-metallov/oksid-ittriya/> (дата обращения 18.12.2022).