УДК 620.178.1:539.533

РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ В ФОРМИРОВАНИИ ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

Юров В.М., Гученко С.А., Лауринас В.Ч.

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда, e-mail: exciton@list.ru

В работе показано, что поверхностное натяжение элементов многокомпонентных плазменных потоков играет существенную роль в процессе зародышеобразования, дальнейшего роста пленки покрытия и, в конечном счете, в формировании структуры и свойств плазменных покрытий. Разработанные методы определения поверхностного натяжения осаждаемых покрытий могут оказать помощь в выборе технологических параметров осаждения, режимов ионного и лазерного облучения. Экспериментально показано, что формирующаяся в процессе плазменного осаждения пленка представляет собой нелинейную открытую систему, в которой происходят автоволновые процессы, приводящие к самоорганизации структуры покрытия и улучшенными эксплуатационными характеристиками. При этом одним из управляющих параметров является поверхностное натяжение. Полученные экспериментальные данные по формированию ячеистой структуры покрытий укладываются во все рассмотренные модели: концентрационного переохлаждения, связанного с наличием радиального градиента концентрации примеси нитрида титана или циркония; ячеек Бенара, возникновение которых обусловлено наличием вертикального градиента температуры; ячеистой дислокационной структуры, связанной с наличием пластических деформаций в покрытии. Показана связь поверхностного натяжения покрытий с их жаростойкостью и коррозионной стойкостью. Предложены методы оценки температуры плавления осаждаемых покрытий.

Ключевые слова: плазменные покрытия, поверхностное натяжение, наноструктура, нанокомпозит, микротвердость, критический радиус, самоорганизация.

THE ROLE OF SURFACE TENSION IN THE FORMATION OF PLASMA COATINGS

Yurov V.M., Guchenko S.A., Laurinas V.Ch.

Karaganda State University named after E.A Buketov, Karaganda, e-mail: exciton@list.ru

It is shown that the surface tension elements multicomponent plasma flow plays an important role in the nucleation process, the further growth of the film coating and, ultimately, in the formation of structures and properties of the plasma coating. A method for determining the surface tension of deposited coatings can assist in choosing the technological parameters of deposition, ion mode and the laser irradiation. It is shown experimentally that the emerging in the process of plasma deposition film is a non-linear open system in which the autowave processes that lead to self-organizing structure of the coating and improved performance. At the same time one of the control parameters is the surface tension. The experimental data on the formation of a cellular structure coatings fit all these models: the concentration of hypothermia associated with the presence of a radial gradient of the impurity concentration of titanium nitride or zirconium; Benard cells which is caused by the presence of the vertical temperature gradient; cellular dislocation structure associated with the presence of plastic deformation in the coating. The connection between the surface tension of coatings to their heat resistance and corrosion resistance. The methods of evaluation of the melting point of the deposited coatings.

Keywords: plasma coating, surface tension, nanostructure, nanocomposite, microhardness, the critical radius, self-organization

Введение

Вопросам создания твердых и сверхтвердых нанокомпозитных покрытий, закономерностей формирования их фазово-структурных состояний, посвящено значительное число работ (см., например, обзоры [1-5]). Это связано как с общим развитием нанотехнологий, так и с широкими возможностями практического использования таких покрытий в различных областях техники и промышленности.

В последние годы возрос интерес к высокоэнтропийным (многоэлементным, многофазным) покрытиям, которые обладают уникальными свойствами и которые трудно получить методами традиционной металлургии [6-10]. Хотя вопрос о природе сверхтвердости покрытий окончательно не решен, все-таки не возникает сомнений в том, что высокая прочность нанокомпозитных покрытий обусловлена, прежде всего, наноразмерностью их зеренной структуры.

В настоящем обзоре мы рассмотрим вопросы, которые еще не полностью исследованы, а именно – роль поверхностного натяжения в формировании и свойствах покрытий.

1. Три стадии образования покрытий

Хотя способы получения наноструктурных материалов и покрытий довольно разнообразны [11], но все они основаны на механизме интенсивной диссипации энергии, обобщенной в трех стадиях формирования.

На первой стадии идет процесс зародышеобразования, который из-за отсутствия соответствующих термодинамических условий, не переходит в массовую кристаллизацию. Вторая стадия представляет собой формирование вокруг нанокристаллических зародышей аморфных кластеров, которые – на третьей стадии – объединяются в межкристаллитную фазу с образованием диссипативной структуры.

Каждая из перечисленных стадий представляет собой сложный процесс. Достаточно указать на процесс образования зародышей новой фазы, теория которых развивается уже более 100 лет и основные положения которой были заложены еще Гиббсом и затем развиты Фольмером, Беккером и Дёрингом, Странским и Каишевым, Френкелем, Зельдовичем [12].

В случае кристаллизации переохлажденного расплава критический радиус зародыша r_k можно выразить через переохлаждение ΔT [12]:

$$r_k = 2M\sigma T_0/\rho q\Delta T \quad , \qquad (1)$$

где M – молекулярный вес; ρ – плотность зародыша; q – теплота плавления; T_0 – равновесная температура двух фаз бесконечно большого радиуса, σ – межфазное поверхностное натяжение кристалла-зародыша.

В большинстве работ считается, что гомогенное зарождение металлических кристаллов начинается при переохлаждении $\Delta T = 0{,}2\cdot T_{пл}$ от температуры плавления. Полагая $T_0 = T_{пл}$, получим:

$$r_k = 10M\sigma/\rho q. \qquad (2)$$

Все величины, входящие в выражение (2) (кроме σ) экспериментально определяются с большой точностью и приведены в справочниках. Для чистых металлов величина поверхностного натяжения σ_0 определена нами в работе [13]. Межфазное поверхностное натяжение на границе кристалл – расплав $\sigma \approx 1/3\ \sigma_0$ [14]. Тогда расчет по классической формуле (2) дает значение для критического радиуса порядка микрона или его долей, что на три порядка больше экспериментально наблюдаемых величин. В работе [15] для поверхностного натяжения нанокристалла нами получено следующее выражение:

$$\sigma(r) = \sigma_\infty\left(1 - \frac{d}{r}\right), \qquad (3)$$

где d – критический радиус, характеризующий размерные эффекты.

Из формулы (3) вытекает условие гомогенного образования зародыша кристалла: $r = r_к \geq d/3$. Для 55 металлов значения d определены в работе [15] (табл. 1).

Из таблицы 1 видно, что значения критического радиуса гомогенного зарождения чистых металлов формируются в области 1 и 2 нм. Электронное строение атомов металлов в этом случае не играет существенной роли.

В таблице 2 приведены значения критического радиуса гомогенного зарождения некоторых чистых металлов, полученные в работе [16].

Таблица 1

Критический радиус гомогенного образования чистых металлов (М)

M	**$r_к$, нм**	**M**	**$r_к$, нм**	**M**	**$r_к$, нм**	**M**	**$r_к$, нм**	**M**	**$r_к$, нм**	**M**	**$r_к$, нм**	**M**	**$r_к$, нм**
Li	0,5	Sr	2,8	Sn	0,7	Cd	0,6	Fe	1,0	Gd	2,5	Ac	2,3
Na	0,7	Ba	2,9	Pb	0,8	Hg	0,3	Co	0,9	Tb	2,4	Th	3,2
K	1,2	Al	0,7	Se	0,6	Cr	1,3	Ni	0,9	Dy	2,5	U	1,4
Rb	1,4	Ga	0,3	Te	1,2	Mo	2,2	Ce	1,8	Ho	2,5	Np	0,9
Cs	1,7	In	0,5	Cu	0,8	W	2,8	Pr	2,0	Er	2,5	Pu	0,9
Be	0,6	Tl	0,8	Ag	1,0	Mn	0,9	Nd	2,1	Tm	2,4	Am	2,1
Mg	1,0	Si	1,6	Au	1,1	Tc	1,7	Sm	2,1	Yb	2,2	Bk	1,7
Ca	2,3	Ge	1,3	Zn	0,5	Re	2,7	Eu	2,7	Lu	2,7	-	-

Таблица 2

Критический радиус гомогенного образования некоторых металлов [16]

M	**$r_к$, нм**	**M**	**$r_к$, нм**	**M**	**$r_к$, нм**	**M**	**$r_к$, нм**
Ga	0,9	Ge	0,9	Cu	1,1	Pb	1,1
Sn	1,2	Ag	1,2	Bi	0,8	Hg	0,8

Сравнение значений $r_к$ из таблиц 1 и 2 показывает их хорошее соответствие, что говорит в пользу развитого подхода. В случае гетерогенного образования зародышей критический радиус увеличивается.

Еще сложнее оказываются вторая и третья стадии формирования покрытия, когда рост пленки определяется условиями на подвижной границе раздела фаз. Такого рода задачи получили название «проблема Стефана», последний обзор которой дан в работе [17].

С математической точки зрения краевые задачи такого типа принципиально отличны от классических задач. Вследствие зависимости размера области переноса потока от времени, к этому типу задач неприменимы классические методы разделения переменных и интегральных преобразований Фурье, так как, оставаясь в рамках классических методов математической физики, не удаётся согласовать решение уравнения с движением границы раздела фаз.

Применительно к нашим задачам, мы использовали решение задачи Стефана, предложенной в работе [18], заменив поток электронов на поток атомов на поверхности подложки. Тогда для плотности потока атомов или ионов $\rho(r,t)$, формирующих покрытий, мы получим следующее уравнение:

$$\rho(r,t) = \text{const} \cdot J_0\left(\frac{2r}{R}\right) \cdot \frac{1}{\beta(t)}, \qquad (4)$$

где J_0 – функция Бесселя нулевого порядка; r – текущая координата; R – геометрический размер подложки; β(t) – скорость движения раздела фаз.

График функции ρ(r) показан на рис. 1.

Из рис. 1 и формулы (4) следует, что поток атомов, формирующих покрытие, распадается, образуя «островки». Полученный результат согласуется с «островковой» моделью формирования ионно-плазменных покрытий [11].

Из (4) также следует, что с увеличением скорости роста покрытия β(t) плотность потока атомов падает и это приводит к ухудшению качества покрытия. Такая ситуация характерна в том случае, когда теплофизические параметры подложки и наносимого материала сильно различаются. Чтобы исправить такую ситуацию, необходимо использовать композиционные (многоэлементные) катоды для нанесения покрытий.

2. Прямой и обратный эффект Холла-Петча

Выше мы уже отметили, что высокая прочность нанокомпозитных покрытий обусловлена, прежде всего, наноразмерностью их зеренной структуры.

Экспериментальные исследования механических свойств наноматериалов показали, что предел прочности, твердость многих металлов (Pd, Cu, Ag, Ni и др.) значительно выше, чем в соответствующих массивных аналогах [19, 20]. Увеличение твердости и прочности с уменьшением размера зерна до некоторого критического размера практически характерно для всех кристаллов. Это вытекает из известного уравнения Холла-Петча, что предел текучести σ_T зависит обратно пропорционально от среднего размера зерна d [20]:

$$\sigma_T = \sigma_M + kd^{-1/2} \qquad (5)$$

где σ_M – предел прочности монокристалла, k – некоторый размерный коэффициент.

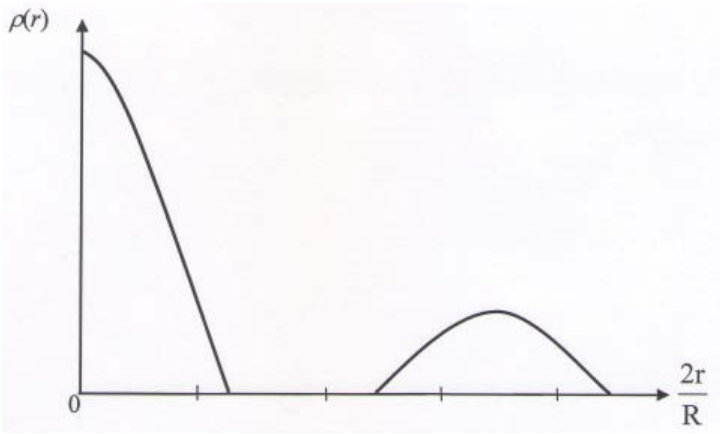

Рис. 1. График функции ρ(r) при r>0

Соотношение (5) достаточно хорошо выполняется в широком диапазоне значений d вплоть до 1 мкм.

Значения σ_T, полученные экстраполяцией в область размера d < 100 нм в 2-3 раза превышают таковые для традиционных материалов [19, 20].

Можно констатировать, что твердость металлов и керамических материалов возрастает по мере того, как размер зерна переходит в нанофазную область.

Однако величина размера зерна, до которой происходит упрочнение, зависит от ряда факторов и природа этого явления не совсем ясна.

Обычно соотношение Холла-Петча (5) выполняется для значительной части исследованных наноматериалов лишь до определенного размера зерна, а при более низких его значениях наблюдаются обратные эффекты: твердость (прочность) падает по мере снижения размера зерна.

В работе [21] для предела текучести нами получено:

$$\sigma_T = \sigma_M + C\sigma d^{-1/2}. \qquad (6)$$

Уравнение (6) по форме совпадает с уравнением Холла-Петча (5). Однако коэффициенты пропорциональности в обоих формулах различаются. В рассматриваемом случае поведение предела текучести малых частиц определяется также величиной их поверхностного натяжения σ.

Для малых d А.И. Русанов получил асимптотическую линейную зависимость [22]:

$$\sigma = Kd. \qquad (7)$$

где К – коэффициент пропорциональности.

Формула (7) получена на основе термодинамического рассмотрения и должна быть применима к малым объектам различной природы. В этом случае уравнение (6) принимает вид:

$$\sigma_T = \sigma_M + CKd^{1/2}. \qquad (8)$$

Уравнение (8) представляет собой обратный эффект Холла-Петча.

Рассчитанные нами в работе [23] значения критического радиуса, когда прямой эффект Холла-Петча сменяется на обратный, для большинства металлов таблицы Менделеева приведены в таблице 3.

Таблица 3

Критический радиус частиц чистых металлов (М)

М	**$r_к$, нм**	**М**	**$r_к$, нм**	**М**	**$r_к$, нм**	**М**	**$r_к$, нм**	**М**	**$r_к$, нм**	**М**	**$r_к$, нм**	**М**	**$r_к$, нм**
Li	1,4	Sr	8,3	Sn	2,0	Cd	1,9	Fe	3,1	Gd	7,6	Ac	7,1
Na	2,1	Ba	8,9	Pb	2,6	Hg	0,8	Co	2,8	Tb	7,5	Th	9,6
K	3,7	Al	2,2	Se	1,9	Cr	3,8	Ni	2,7	Dy	7,6	U	4,2
Rb	4,2	Ga	0,9	Te	3,5	Mo	6,5	Ce	5,4	Ho	7,8	Np	2,6
Cs	5,2	In	1,6	Cu	2,3	W	8,4	Pr	6,0	Er	7,8	Pu	2,7
Be	1,8	Tl	2,4	Ag	3,1	Mn	2,8	Nd	6,4	Tm	7,4	Am	6,4
Mg	3,1	Si	4,9	Au	3,3	Tc	5,1	Sm	6,3	Yb	6,5	Bk	5,2
Ca	7,0	Ge	4,0	Zn	1,5	Re	7,1	Eu	8,3	Lu	8,2	-	-

Из таблицы 3 видно, что критический радиус чистых металлов не превышает 10 нм. Например, для вольфрама критический радиус равен 8,4 нм, т.е. в пределах ошибок эксперимента он совпадает с экспериментальным значением, приведенным в работе [20].

Таким образом, как и в предыдущем случае для наночастиц определенного критического радиуса нужно учитывать размерную зависимость поверхностного натяжения.

3. Поверхностное натяжение осаждаемых покрытий

Экспериментальное определение поверхностного натяжения твердых тел, включая и покрытия, затруднено тем, что их молекулы (атомы) лишены возможности свободно перемещаться. Исключение составляют чистые металлы при температуре близкой к температуре плавления, когда подвижность поверхностных атомов становится заметной. Обзор экспериментальных методов определения поверхност-

ного натяжения твердых тел приведен в работах [24-27].

Мы использовали два, разработанных нами, метода определения поверхностного натяжения осаждаемых покрытий [28-29]. В первом методе предусматривается измерение поверхностного натяжения путем определения зависимости микротвердости от толщины осаждаемого покрытия. Зависимость микротвердости осаждаемого покрытия от его толщины описывается формулой [29]:

$$\mu = \mu_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{h}\right), \qquad (9)$$

где μ – микротвердость осаждаемого покрытия; μ_0 – «толстого» образца; h – толщина осаждаемого покрытия. Параметр d связан с поверхностным натяжением σ формулой [29]:

$$d = \frac{2\sigma\upsilon}{RT}, \qquad (10)$$

где σ – поверхностное натяжение массивного образца; υ – объем одного моля; R – газовая постоянная; T – температура.

В координатах μ~1/h (1/h – обратная толщина осаждаемого покрытия) получается прямая, тангенс угла наклона который определяет d, и по формуле (10) рассчитывается поверхностное натяжение осаждаемого покрытия (σ). Во втором методе измеряется зависимость электропроводности Ω осаждаемого покрытия от его толщины h, которая описывается формулой, аналогичной (9):

$$\Omega = \Omega_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{h}\right), \qquad (11)$$

где Ω_0 – электрическая проводимость массивного образца, а d определяется по формуле (10).

Прежде всего, рассмотрим результаты определения поверхностного натяжения нитрид титановых покрытий, наиболее исследованных и наиболее популярных в практическом применении. Результаты показаны на рис. 2 и 3. В координатах μ/μ_0 ~ 1/h экспериментальная кривая спрямляется в соответствии с (9), давая значение d = 1,3 мкм. Для нитрида титана ϑ = 11,44 см³/моль и из соотношения (10) для поверхностного натяжения получено: σ = 0,474 Дж/м². Экспериментальная зависимость электропроводности Ω осаждаемого покрытия от его толщины h (рис. 3) описывается формулой, аналогичной (9). В координатах W ~ 1/h экспериментальная кривая спрямляется, давая значение d = 1,4 мкм. Из соотношения (10) для поверхностного натяжения получено: σ = 0,479 Дж/м². Это значение практически совпадает с результатом, полученным из зависимости микротвердости от толщины покрытия, что является подтверждением используемой методики и соотношений (9) и (10).

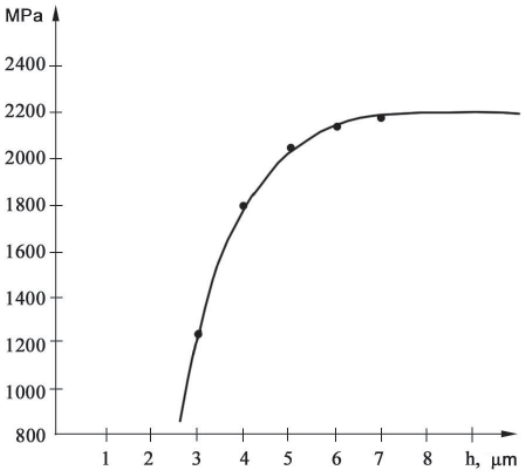

Рис. 2. Зависимость микротвердости от толщины нитрид титанового покрытия

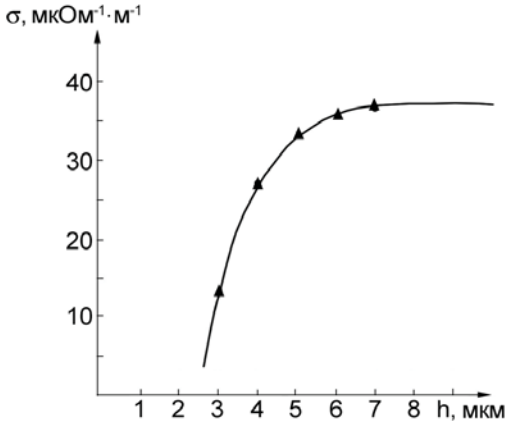

Рис. 3. Зависимость электропроводности от толщины нитрид титанового покрытия

Поверхностное натяжение для других покрытий определялось по методике, описанной выше для нитрида титана. Средние значения величины поверхностного натяжения, полученные обоими методами приведены в таблице 4. Из таблицы 4 видно, что в ряду TiN→TaN поверхностное натяжение увеличивается почти в 2 раза.

Таблица 4

Поверхностное натяжение и свойства нитридных покрытий

Нитрид	Температура плавления покрытия, ^{0}C	Микро-твердость покрытия, ГПа	Электро-проводность покрытия, мкОм$^{-1}$·м$^{-1}$	Поверх. натяжение покрытия, Дж/м^2	Поверх. натяжение металла, Дж/м^2
TiN	2945	20,0	40	0,474	1,933
ZrN	2955	16,0	18	0,518	2,125
HfN	3330	22,0	32	0,610	2,503
NbN	2320	14,0	78	0,670	2,741
TaN	3360	17,5	180	0,735	3,014

По сравнению с чистыми металлами оно уменьшается примерно в 4 раза для всех покрытий, т.е. азот, вступая в реакцию с металлом и образуя химическую связь, действует практически на все металлы одинаковым образом.

Поверхностное натяжение для покрытий Zn-Cu-Al определялось по методике, описанной выше для TiN. Среднее значение величины поверхностного натяжения, полученное обоими методами, оказалось равным: $\sigma_{Zn\text{-}Cu\text{-}Al} = 0,351$ Дж/м^2. Результаты расчета стехиометрии дали следующий результат: $Zn_{0,59}Cu_{0,01}Al_{0,40}$. Поверхностная энергия Гиббса $G = \sigma \cdot S$ (S – площадь поверхности покрытия) в случае идеальных твердых растворов является величиной аддитивной, поэтому должно выполняться соотношение (12):

$$\sigma_{Zn_{0,59}Cu_{0,01}Al_{0,40}} = 0,59\sigma_{Zn} + 0,01\sigma_{Cu} + 0,40\sigma_{Al}.$$

Используя данные для σ_{Zn}, σ_{Cu} и σ_{Al} [13], получаем, что $\sigma_{Zn\text{-}Cu\text{-}Al} = 0,412$ Дж/м^2. Экспериментальное и теоретическое значения для покрытий Zn-Cu-Al оказались близки между собой: ($\sigma_{Zn\text{-}Cu\text{-}Al}$.≈0,4 Дж/м^2).

Полученный результат позволяет сделать следующий важный вывод: используя свойство аддитивности поверхностного натяжения, можно подбирать компоненты покрытия так, чтобы уменьшать или увеличивать поверхностное натяжение покрытия по сравнению с чистыми металлами. Это означает возможность управления свойствами покрытий, поскольку все физические свойства покрытий определяются их поверхностной энергией (поверхностным натяжением).

4. Роль поверхностного натяжения в формировании плазменных покрытий

Прежде всего рассмотрим поверхностное натяжение чистых металлов, полученные в работе [13] и представленные в таблице 5.

Учет поверхностного натяжения на границе раздела фаз приводит к существенному изменению кинетики формирования покрытий. На рисунках 4 и 5 показана структура двух покрытий, компоненты которого имеют различное поверхностное натяжение.

Таблица 5

Поверхностное натяжение чистых металлов (М) при температуре 300 К.

М	σ_{300}, Дж/м^2	М	σ_{300}, Дж/м^2	М	σ_{300}, Дж/м^2	М	σ_{300}, Дж/м^2	М	σ_{300}, Дж/м^2	М	σ_{300}, Дж/м^2	М	σ_{300}, Дж/м^2
Li	0,152	Sr	0,730	Sn	0,205	Cd	0,294	Fe	1,508	Gd	1,285	Ac	1,023
Na	0,071	Ba	0,683	Pb	0,300	Hg	0,07	Co	1,463	Tb	1,331	Th	1,723
K	0,037	Al	0,633	Se	0,193	Cr	1,873	Ni	1,426	Dy	1,380	U	1,105
Rb	0,012	Ga	0,003	Te	0,425	Mo	2,573	Ce	0,777	Ho	1,434	Np	0,613
Cs	0,002	In	0,129	Cu	1,056	W	3,373	Pr	0,908	Er	1,470	Pu	0,610
Be	1,258	Tl	0,276	Ag	0,934	Mn	1,217	Nd	0,998	Tm	1,518	Am	0,973
Mg	0,623	Si	1,386	Au	1,036	Tc	2,173	Sm	1,025	Yb	0,797	Bk	0,998
Ca	0,818	Ge	0,931	Zn	0,399	Re	3,123	Eu	0,875	Lu	1,625	-	-

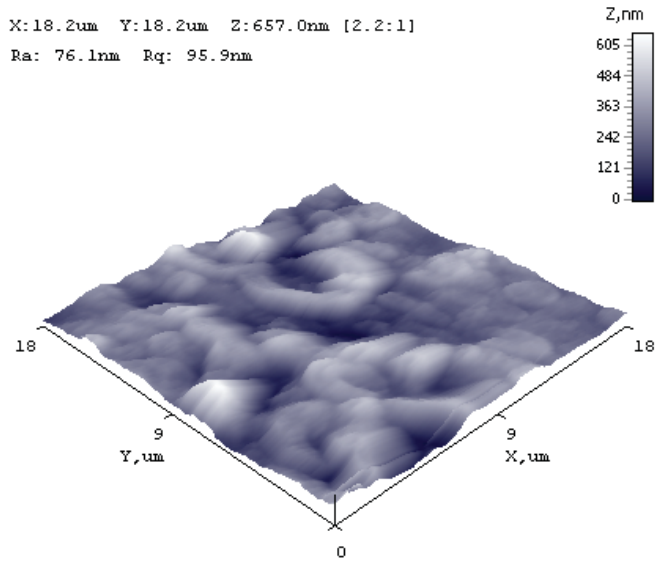

Рис. 4. АСМ изображение поверхности покрытия $AlFe_{43,04}$

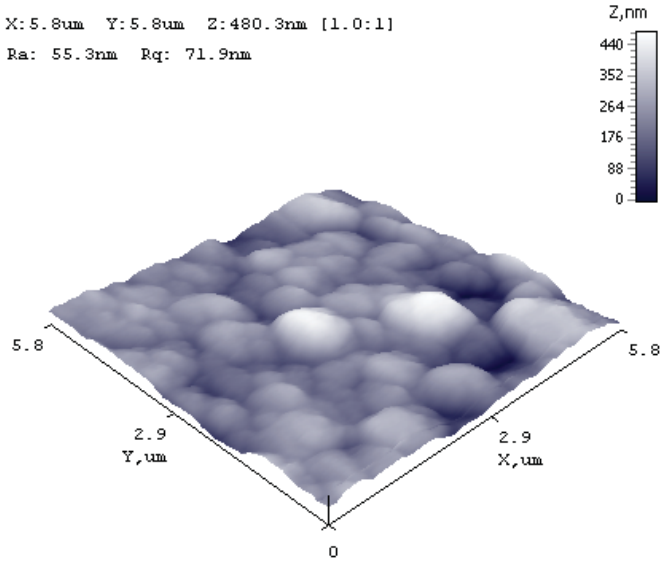

Рис. 5. АСМ изображение поверхности покрытия $ZnAl_{65,45}$

В первом случае (рис. 4) мы наблюдаем незамкнутые диссипативные структуры, а во втором (рис. 5) – глобулярную структуру. Используя данные таблицы 5 можно оценить поверхностное натяжение обоих покрытий. В первом случае для покрытия $AlFe_{43,04}$ σ = 1,01 Дж/м^2, а для покрытия $ZnAl_{65,45}$ σ = 0,55 Дж/м^2, т.е различие почти в 2 раза.

5. Образование ячеистой структуры и процессы самоорганизации при формировании плазменных покрытий

Нами наносились покрытия при одновременном распылении многоэлементных катодов Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al и титановых и циркониевых катодов на установке ННВ-6.6И1. На рисунках 6 и 7 показаны АСМ-изображения этих покрытий. Наблюдается ячеистая структура, которая свидетельствует о процессах самоорганизации при формировании ионно-плазменных покрытий.

Ячеистая субструктура часто образуется при затвердевании в результате возникновения концентрационного переохлаждения (рис. 8) [30]. Если при образовании ячеистой структуры у фронта кристаллизации имеется зона жидкого расплава, обогащенного примесью, то возникновение сегрега-

ции примеси у границ ячеек обязано боковому диффузионному потоку примеси от вершины растущего выступа. Количество примеси, которое действительно достигнет границы ячейки, трудно измерить, однако оно зависит от глубины выемки между ячейками. По мере увеличения переохлаждения выемки между ячейками становятся глубже, что должно приводить к обогащению границ ячеек примесью вследствие диффузии примеси от вершины ячейки. Концентрация примеси па границах может в несколько раз превышать концентрацию в центре ячейки.

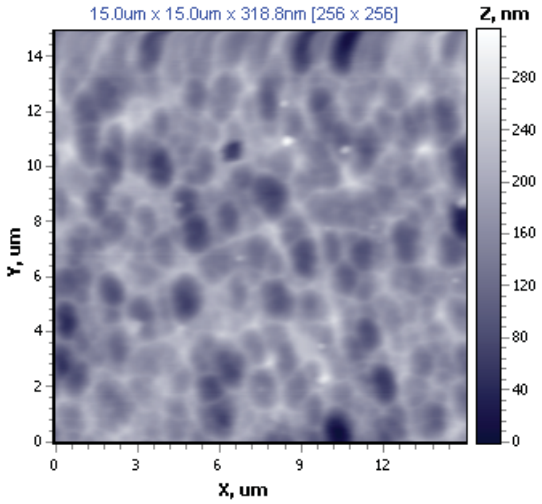

Рис. 6. АСМ – изображение ячеистой структуры покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al+Ti в среде азота

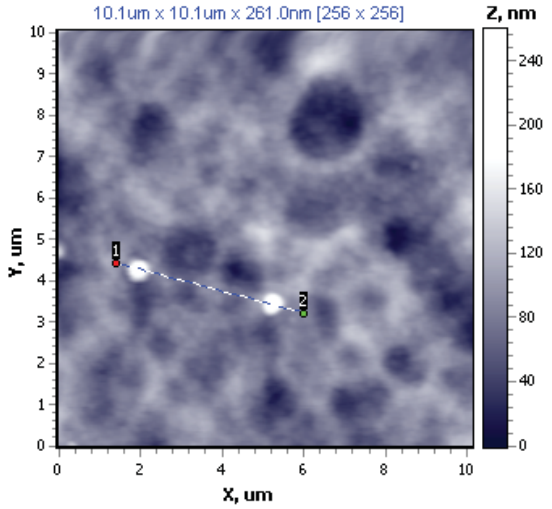

Рис. 7. АСМ – изображение ячеистой структуры покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al+Zr в среде азота

Ячеистая структура состоит из ряда параллельных элементов, имеющих форму стержней и расположенных в направлении кристаллизации (рис. 8). Стержни имеют в поперечном сечении форму правильных шестиугольников и структура на фронте кристаллизации представляет собой совокупность шестиугольных ячеек. Верхняя свободная поверхность кристаллов, обладающих такой структурой, волнистая.

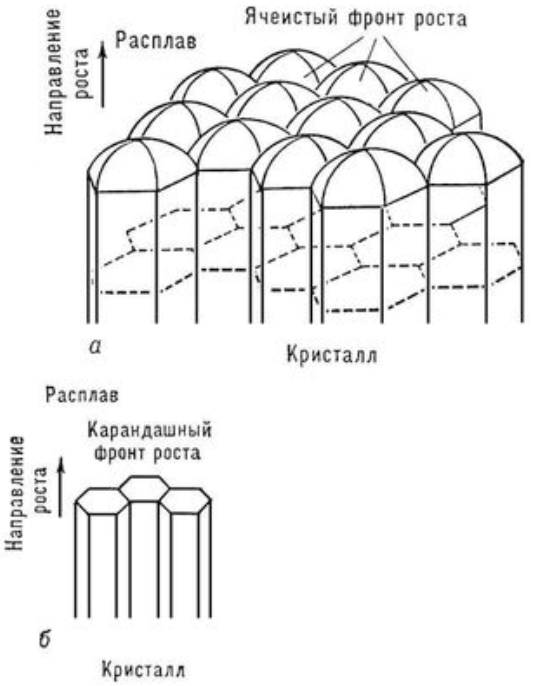

Рис. 8. Ячеистая структура (а) и карандашная (столбчатая) структура (б) [30]

Такая модель вполне подходит для объяснения наблюдаемой нами ячеистой наноструктуры. Это особенно хорошо видно на рис. 9 в 3D-проекции. Однако остается вопрос о причине самоорганизации кристаллизующего расплава на поверхности подложки.

Для решения вопроса о самоорганизации структурных единиц покрытия рассмотрим модель ячеек Бенара. Ячейки Бенара – это возникновение упорядоченности в виде конвективных ячеек в форме цилиндрических валов или правильных шестигранных фигур в слое вязкой жидкости с вертикальным градиентом температуры (рис. 10) [31].

Ячейки Бенара являются одним из трех стандартных примеров самоорганизации, наряду с лазером и реакцией Белоусова-Жаботинского. Управляющим параметром самоорганизации служит градиент температуры.

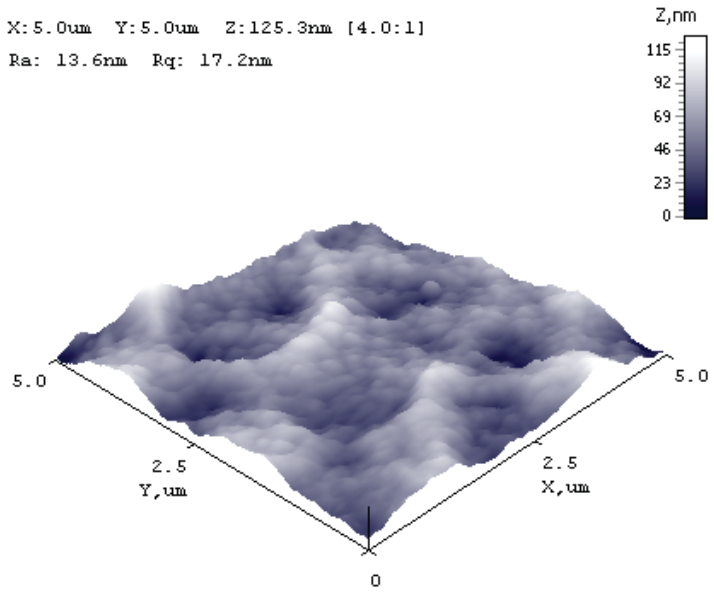

Рис. 9. АСМ – изображение ячеистой структуры покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al+Zr в среде азота в 3D-проекции

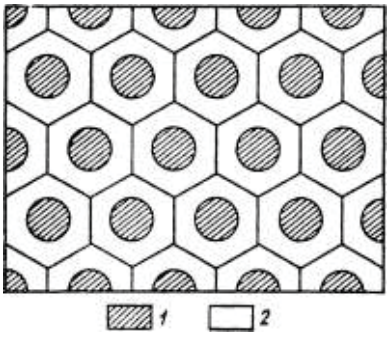

Рис. 10. Схема ячеек Бенара: 1 – восходящее движение, 2 – нисходящее движение [31]

Вследствие подогрева в первоначально однородном слое жидкости начинается диффузия из-за возникшей неоднородности плотности. При преодолении некоторого критического значения градиента, диффузия не успевает привести к однородному распределению температуры по объему. Возникают цилиндрические валы, вращающиеся навстречу друг другу (как сцепленные шестеренки). При увеличении градиента температуры возникает второй критический переход. Для ускорения диффузии каждый вал распадается на два вала меньшего размера. При дальнейшем увеличении управляющего параметра валы дробятся и в пределе возникает турбулентный хаос.

В нашем случае наличие градиента температур в системе подложка – кристаллизующая пленка не вызывает сомнений, однако измерить его в процессе нанесения покрытия довольно проблематично. Высокая теплопроводность подложки и покрытия должны приводить к малому градиенту температур, так что управляющим параметром при образовании ячеистой структуры покрытия – прототипа ячеек Бенара – он вряд ли может быть.

Более строго (см., например, [31]) при анализе процессов в системе Бенара в качестве управляющего параметра выбирается число Рэлея:

$$Re = gL^3bdT/\nu a$$

где g – ускорение свободного падения, L – характерный размер, b – коэффициент объемного расширения, dT – градиент температуры, ν – кинематическая вязкость, a – коэффизиент температуропроводности среды.

Поскольку кинематическая вязкость $\nu \sim 1/\sigma$, σ – поверхностное натяжение, то из приведенного выше выражения для числа Рэлея следует, что управляющим параметром в нашем случае (а возможно и в случае процесса Бэнара) является поверхностное натяжение.

Из предыдущего рассмотрения вопроса о формировании структуры ионно-плазменных покрытий следует, что ситуация оказывается сложнее, чем это кажется с первого взгляда. В настоящем разделе мы рассмо-

трим этот вопрос еще с одной стороны, а именно с привлечением модели ЯДС – ячеистой дислокационной структуры. Пластическая деформация кристаллов (и покрытий) сопровождается образованием на их поверхности деформационного рельефа, отражающего процесс локализации деформаций в кристалле на мезо-,микро- и наномасштабном уровнях. ЯДС начинает формироваться в деформируемом кристалле в конце второй начале третьей стадии кривой деформационного упрочнения металлов и заканчивается в конце третьей стадии (см. работу [32] и библиографию в ней). При дальнейшем деформировании в материале формируется фрагментированная дислокационная структура – ФДС (на четвертой и пятой стадии кривой деформационного упрочнения). Считается, что ЯДС является процессом самоорганизации дислокаций в условиях множественного скольжения. Для ее возникновения необходимо выполнение определенного критерия, связывающего коэффициенты размножения, иммобилизации и аннигиляции дислокаций. Смоделированная в работе [32] ЯДС показана на рисунке 11.

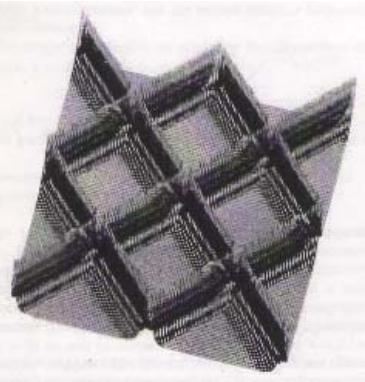

Рис. 11. Ячеистая дислокационная структура в аксонометрической проекции [32]

В процессе ионно-плазменного нанесения покрытий и при остывании в последнем формируются напряженные состояния [33], которые могут являться источниками размножения дислокаций по всему объему осаждаемого покрытия. Наблюдаемое при этом резкое увеличение микротвердости образованной пленки является следствием дислокационного упрочнения материала покрытия.

Полученные нами экспериментальные данные в принципе укладываются во все рассмотренные нами модели: концентрационного переохлаждения, связанного с наличием радиального градиента концентрации примеси нитрида титана или циркония; ячеек Бенара, возникновение которых обусловлено наличием вертикального градиента температуры; ячеистой дислокационной структуры, связанной с наличием пластических деформаций в покрытии. Окончательный выбор модели и, соответственно, управляющего параметра пока еще не сделан. Возможно, что на процесс формирования покрытий оказывают влияние все механизмы в той или степени.

6. Автоволновые процессы при формировании плазменных покрытий

В случае ионно-плазменных покрытий процесс их формирования в режиме реального времени пока не наблюдается в силу специфики технологического процесса. Поэтому основная информация получается при варьировании, как состава осаждаемого материала, так и технологических параметров осаждения. В связи с этим в данном случае совершенствуются методики исследования уже синтезированных покрытий и модели их формирования (оптическая, электронная, атомно-силовая микроскопия и многие другие экспериментальные методы).

Здесь мы обсудим эффект самоорганизации ионно-плазменных покрытий при их формировании на основе модели автоволновых процессов (АВП). Основой для привлечения этой модели послужили полученные нами экспериментальные результаты по исследованию микротвердости ионно-плазменных покрытий.

На рисунке 12, в качестве примера, показано изменение микротвердости нитрид титанового покрытия поперек образца. Аналогичные данные получены практически для всех исследованных нами образцов (более 100 образцов).

Как видно из рисунка, изменение микротвердости носит «квазипериодический» характер. Из приведенных выше экспериментальных исследований следует, что формирование ионно-плазменного покрытия в пространственных координатах следует «квазипериодическому» закону, т.е. отвечает некоторому автоволновому процессу (АВП).

В работе [34] рассмотрены автоколебательные процессы при воздействии концентрированных потоков энергии (струи плазмы, лазерные, электронные, ионные лучи и т. д.) на материалы, но не при формировании покрытий.

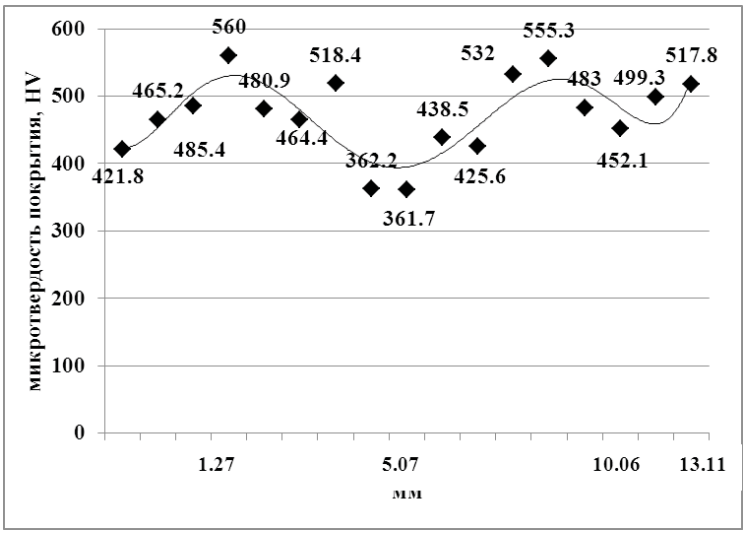

Рис. 12. Микротвердость покрытия 12Х18Н10Т + Ti в азоте 120 мин подложка Ст 45 поперек образца

Под АВП принято понимать самоподдерживающейся в активной нелинейной среде волновой процесс (включая стационарные структуры), сохраняющий свои характеристики постоянными за счет распределенного в среде источника энергии [35]. Эти характеристики – период, длина волны (или импульса), скорость распространения, амплитуда и форма – в установившемся режиме зависят только от локальных свойств среды и не зависят от начальных, а достаточно далеко от границ среды и от краевых условий. При этом в пространстве предполагается связь посредством переноса диффузионного типа.

Сами термины «автоволновой процесс» (АВП), «автоволна» (АВ) были предложены Р.В. Хохловым, хотя теория автоволн была развита математиками – работы Р. Фишера (1937 г.), А.Н. Колмогорова, Г.И. Петровского и И.С. Пискунова (1937 г.), Н. Винера и А. Розенблюта (1946 г.), А. Тьюринга (1952 г.) – задолго до их экспериментального открытия [35]. В последующем теория АВП стала неотъемлемой частью теории самоорганизации или синергетики [36-38].

Большой класс АВ-сред условно можно описать с помощью следующей схемы. В открытую распределенную систему извне поступает энергия или вещество, богатое энергией. Эти потоки управляются локальными свойствами регулирующей поверхности или, точнее, пограничного слоя малой толщины. В свою очередь локальные свойства поверхности зависят как от волн температуры, потенциала концентрации, распространяющихся вдоль тонкого пограничного слоя, так и от процессов, происходящих в подложке. К таким системам относятся волны окисления аммиака и углерода на платине и ряд других [35]..

Во втором классе АВ-сред поверхностные эффекты не столь выражены. Локальная положительная обратная связь обеспечивает наличие N-образной характеристики среды с падающим участком «отрицательного» сопротивления в любом элементарном объеме. К таким средам и пространственно-временным структурам в них относятся автоколебательные реакции Белоусова-Жаботинского, домены в электронно-дырочной плазме полупроводников и ряд других [36].

К третьему классу можно отнести сложные многофазные среды, в которых неравновесность и АВП поддерживаются за счет энергии лазерного излучения, энергии ионной плазмы, как в наших экспериментах, термохимических реакций и других источников. Подобные явления определяются не только диффузией и теплопередачей, но и гидродинамическими потоками, в частности конвекцией, испарением, кипением, поверхностным натяжением. Образование структур с участием поверхностных явлений рассматривалось в монографии [39].

Из приведенных выше рассуждений следует, что класс рассматриваемых явлений, наблюдаемых в наших экспериментах, относится к третьему классу, хотя при определенных упрощениях его можно отнести и к первому.

Основой моделей, описывающих процессы в активной распределенной кинетической системе, служат уравнения материального баланса:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = F_i(x_1, x_2, ..., x_n) - \mathrm{div} I_i. \quad (13)$$

где x_i – взаимодействующие между собой компоненты, I_i – поток i-го компонента:

$$I_i = Vx_i - \sum_{k=1}^{n} D_{ik} \mathrm{grad} x_k, \quad (14)$$

где V – направленная скорость движения компонента, а D_{ik} – матрица коэффициентов диффузии.

В простейшем случае одномерного пространства уравнения (13)-(14) запишутся следующим образом:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = F_i(x_1, x_2, ..., x_n) +$$

$$+ \frac{\partial}{\partial r}\left(\sum_{k=1}^{n} D_k (x_1, x_2, ..., x_n) \frac{\partial x_i}{\partial r} \right). \quad (15)$$

Краевые условия систем (13)-(15) определяются конкретными задачами, но наиболее часто используются условия «непроницаемости» границ конечного отрезка [0,L]:

$$\left. \frac{\partial x_i}{\partial t} \right|_{\substack{r=0 \\ r=L}} = .0. \quad (16)$$

При этих условиях система максимально автономна и характер АВП менее всего подвержен влиянию границ.

Если перемешивание внутри «объема» [0,L] происходит достаточно быстро, то в любой его части процессы синхронны и система описывается так называемыми «точечными» уравнениями [35]:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = F_i(x_1, x_2, ..., x_n). \quad (17)$$

Формально от системы (15) к (17) можно перейти при $D_{ik} \to \infty$. Физически это означает, что переход к (17) отвечает нулевому приближению по отношению характерных времен диффузии.

В наших экспериментах приближение (17) не может быть применено. Это отчетливо видно из рисунка 14, где длина волны составляет порядка 10^{-4} м, т.е. скорость массопереноса составляет ~ 10^{-4} м/с. Поскольку скорость массопереноса $V \approx \sqrt{D/t}$, то для коэффициента диффузии получаем оценку D ~ 10^{-8} м^2/с. Это отвечает режиму малой диффузии.

Нелинейные свойства среды, когда возникают условия для возникновения диссипативных структур, можно получить не только при предположении о нелинейности функции F в задачах (15)-(17), но и при наложении других условий на отрезке [0,L]. Например, задавая произвольный закон движения границы L. В этом случае мы приходим к нелинейным задачам Стефана, которые также допускают решения в виде АВП (см. уравнение 4 и рис. 1).

В монографии [40] предпринята попытка создания единой теории диссипативных структур Тьюринга-Пригожина для систем параболических и гиперболических уравнений с малой диффузией. Для этого развиваются специальные асимптотические методы исследования проблем существования и устойчивости высокомодовых стационарных режимов в сингулярно возмущенных системах, позволяющие получить весьма тонкие утверждения о неограниченном росте количества устойчивых диссипативных структур (как стационарных, так и периодических по времени) при уменьшении коэффициентов диффузии и при фиксированных прочих параметрах.

7. Поверхностное натяжение и жаростойкость покрытий

В настоящее время нанесение жаростойких покрытий осуществляется, в основном, вакуумными дуговыми или магнетронными методами [41-48]. При этом используются различные составы мишеней, включающие в себя такие металлы как хром, титан, цирконий в сочетании с цветными металлами. Исследованные нами покрытия наносились ионно-плазменным методом при одновременном распылении катода из стали 12Х18Н10Т и композиционных катодов. Метод определения жаростойкости основан на ГОСТ 6130-71 «Металлы. Методы определения жаростойкости» и распространяется на определение жаростойкости газотермических покрытий. Жаростойкость определяют путем выдержки образцов с покрытием (и контрольных без покрытия) в воздушной печи в течение заданного времени при постоянной температуре с последующим взвешиванием, осмотром, металлографическим исследованием. Ускоренные циклические испытания прово-

дят с выключением печи через (10–50) часов. Результаты эксперимента представлены в табл. 6 и 7.

Таблица 6

Потеря массы покрытия, полученного в среде аргона, после термической обработки при 600°С в течении 100 часов

Покрытие	Масса окислевшегося покрытия, мг
Образец без покрытия, сталь 45	56,8
12Х18Н10Т+Zr	24,4
12Х18Н10Т+Zn-Cu-Al	14,4
12Х18Н10Т+Fe-Al	5,6
12Х18Н10Т+Zn-Al	14,2
12Х18Н10Т+Al	4,8
12Х18Н10Т+Cu	2,7

Таблица 7

Потеря массы покрытия, полученного в среде азота, после термической обработки при 600°С в течении 100 часов

Покрытие	Масса окислевшегося покрытия, мг
Образец без покрытия, сталь 45	56,8
12Х18Н10Т+Zr	35,1
12Х18Н10Т+Zn-Cu-Al	20,7
12Х18Н10Т+Fe-Al	8,1
12Х18Н10Т+Zn-Al	20,4
12Х18Н10Т+Al	6,9
12Х18Н10Т+Cu	3,9

Из сравнения результатов таблиц 6 и 7 с таблицей 5 следует вывод: чем больше поверхностное натяжение покрытия, тем больше его жаропрочность. Если жаропрочность обозначить – ζ, то сказанное математически можно записать в виде функциональной зависимости:

$$\varsigma = f(\sigma) = C \cdot \sigma, \qquad (18)$$

где С – некоторая постоянная.

Поскольку поверхностное натяжение металла пропорционально его температуре плавления, то отсюда следует, что жаропрочность, в первую очередь, зависит от температуры плавления металла.

8. Поверхностное натяжение и коррозионная стойкость покрытий

Антикоррозионные покрытия, полученные магнетронным методом рассматривались в работах [49-55].

В случаях, когда коррозионный процесс протекает как общая коррозия, для оценки скорости коррозии можно использовать изменение количества металла в результате процесса, изменения количества реакционного агента (окислителя) или одного из продуктов коррозии во времени.

Поскольку коррозионный процесс является гетерогенным, то соответствующие количественные характеристики должны быть отнесены к единице поверхности. В таблицах 8 и 9 приведена скорость коррозии при 600 °С исследованных покрытий, которая определялась по формуле:

$$v_k = \Delta m / S \cdot t, \qquad (19)$$

где Δm – убыль (увеличение) массы; S – площадь образца; t – время.

Таблица 8

Скорость коррозии при 600 °С покрытия, полученного в среде аргона

Покрытие	Скорость коррозии, г/м²·ч
Образец без покрытия, сталь 45	2,84
12Х18Н10Т+Zr	1,22
12Х18Н10Т+Zn-Cu-Al	0,72
12Х18Н10Т+Fe-Al	0,28
12Х18Н10Т+Zn-Al	0,71
12Х18Н10Т+Al	0,24
12Х18Н10Т+Cu	0,13

Таблица 9

Скорость коррозии при 600 °С покрытия, полученного в среде азота

Покрытие	Скорость коррозии, г/м²·ч
Образец без покрытия, сталь 45	2,84
12Х18Н10Т+Zr	1,76
12Х18Н10Т+Zn-Cu-Al	1,03
12Х18Н10Т+Fe-Al	0,40
12Х18Н10Т+Zn-Al	1,02
12Х18Н10Т+Al	0,34
12Х18Н10Т+Cu	0,19

Из сравнения результатов таблиц 8 и 9 с таблицей 5 следует вывод: чем больше поверхностное натяжение покрытия, тем больше его коррозионная стойкость. Если коррозионную стойкость обозначить – χ, то сказанное математически можно записать в виде функциональной зависимости:

$$\chi = f(\sigma) = C_1 \cdot \sigma, \qquad (20)$$

где C_1 – некоторая постоянная.

Формулы 19 и 20 математически эквивалентны. Разница только в постоянных C и C_1.

Сравним полученные результаты со скоростью коррозии некоторых коррозионно-стойких нержавеющих сталей (табл. 10).

Таблица 10

Скорость коррозии наиболее коррозионно-стойких сталей

Марка стали	**Скорость коррозии, г/м²·ч**
Х23Н28М3Д3Т	0,21
Х23Н27М3Т	0,26
Х18Н12М3Т	0,80

Из сравнения результатов таблиц 8 и 9 с таблицей 10 следует вывод: коррозионная стойкость большей части исследованных покрытий не уступает наиболее коррозионно-стойким сталям.

Тем более, любое из покрытий таблиц 8 и 9 значительно превосходит коррозионную стойкость стали 45, которая широко используется как конструкционная сталь при изготовлении: вал-шестерни, коленчатые и распределительные валы, шестерни, шпиндели, бандажи, цилиндры, кулачки и другие нормализованные, улучшаемые и подвергаемые поверхностной термообработке детали, от которых требуется повышенная прочность.

9. Оценка температуры плавления и рекристаллизации легированных стальных покрытий

Температуры плавления и затвердевания стали зависят от ее состава. Как правило при расчете T_L и T_S делают допущение об аддитивности влиянии легирующих примесей на значения этих величин. Используя результаты экспериментального определения поверхностного натяжения многоэлементных покрытий и результаты расчета этой величины по данным элементного анализа, можно показать, что усредненная величина поверхностного натяжения есть величина аддитивная. В этом случае температуру плавления покрытия можно оценить по формуле (соответствующие оценки приведены в таблицах 11 и 12):

$$T_{пл} = 1{,}4 \cdot 10^3 \cdot \sigma(K) \qquad (21)$$

Как следует из таблиц 11 и 12, температура плавления покрытий, полученных в среде аргона ниже, чем для покрытий, полученных в среде азота. Особенно большая разница наблюдается для покрытий, легированных цирконием.

Температура плавления сталей зависит от их химического состава, но лежит в пределах (1450 – 1520) К. Как видно из таблиц 11 и 12 покрытия 12Х18Н10Т+Al, 12Х18Н10Т+Fe-Al и 12Х18Н10Т+Cu, полученные в среде аргона, по температуре плавления значительно превосходят все стали.

Таблица 11

Температура плавления многоэлементных покрытий, полученных в среде аргона

Покрытие	**Т, К**	**Покрытие**	**Т, К**
12Х18Н10Т+Zr	1358	12Х18Н10Т+Zn-Al	1537
12Х18Н10Т+Zn-Cu-Al	1530	12Х18Н10Т+Al	1602
12Х18Н10Т+Fe-Al	1809	12Х18Н10Т+Cu	2023

Таблица 12

Температура плавления многоэлементных покрытий, полученных в среде азота

Покрытие	**Т, К**	**Покрытие**	**Т, К**
12Х18Н10Т+Zr	1259	12Х18Н10Т+Zn-Al	1098
12Х18Н10Т+Zn-Cu-Al	1042	12Х18Н10Т+Al	1121
12Х18Н10Т+Fe-Al	1448	12Х18Н10Т+Cu	1445

Заключение

Среди методов нанесения защитных покрытий, основанных на воздействии на поверхность детали потоков частиц и квантов с высокой энергией, большое внимание привлекают вакуумные ионно-плазменные, электродуговые и магнетронные методы. Характерной их чертой является прямое преобразование электрической энергии в энергию технологического воздействия, основанной на структурно-фазовых превращениях в осажденном на поверхности конденсате или в самом поверхностном слое детали, помещенной в вакуумную камеру.

В настоящее время нет количественной теории, позволяющей прогнозировать желаемые свойства покрытий в зависимости от технологических условий их получения, от используемых материалов катодов и мишеней и т.д. Поэтому даже качественные модели могут помочь избежать большого объема рутинных, но дорогих работ.

В настоящем обзоре мы сделали акцент только на одном управляющем параметре при формировании плазменных покрытий – поверхностном натяжении, которое и само зависит от многих факторов. Однако в рамках данной концепции удается охватить широкий круг вопросов, связанных с технологией получения функциональных покрытий.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Кузнецову В.М. и Овчиникову С.В. (ТГУ, г. Томск) за помощь в проведении ряда экспериментов.

Список литературы

1. Veprek S., Jilek M. Super- and ultrahard nanacomposite coatings: generic concept for their preparation, properties and industrial applications // Vacuum. – 2002. – V. 67. – P. 443-449.

2. Коротаев А.Д., Мошков В.Ю., Овчинников С.В. и др. Наноструктурные и нанокомпозитные сверхтвердые покрытия // Физическая мезомеханика. – 2005. – Том. 8. – №5. – С. 103-116.

3. Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. Синтез упрочняющих наноструктурных покрытий // Вопросы атомной науки и техники. – 2008. – №2. – С. 119-130.

4. Шулаев В.М., Андреев А.А., Неклюдов И.М. и др. Исследование особенностей нанокристаллического строения сверхтвердых покрытий мононитрида титана // Вопросы атомной науки и техники. – 2009. – №6. – С. 254-261.

5. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокомпозитных покрытий // УФН. – 2009. – Том. 179. – №1. – С. 35-64.

6. Соболь О.В., Андреев А.А., Горбань В.Ф. и др. О воспроизводимости однофазного структурного состояния многоэлементной высокоэнтропийной системы Ti-V-Zr-Nb-Hf и высокотвердых нитридов на ее основе при их формировании вакуумно-дуговым методом // Письма в ЖТФ. – 2012. – Том. 38. – Вып. 13. – С. 40-47.

7. Tsai M.H., Yeh J.W. High-entropy alloys: a critical review // Mater. Res. Lett. – 2014. – Vol. 2. – P. 107-123.

8. Погребняк А.Д., Багдасарян А.А., Якущенко И.В., Береснев В.М. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе // Успехи химии. – 2014. – Т. 83. – №11. – С. 1027-1061.

9. Schuh B., Mendez-Martin F., Vulker B. et. al. Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation // Acta Materialia. – 2015. – Vol. 96. – P. 258-268.

10. Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д., Константинов С.В. Радиационная стойкость высокоэнтропийных наноструктурированных покрытий (Ti, Hf, Zr, V, Nb) N // Журнал технической физики. – 2015. – Том 85. – Вып. 10. – С. 106-111.

11. Псахье С.Г., Зольников К.П., Коноваленко И.С. Синтез и свойства нанокристаллических и субструктурных материалов. – Томск: Изд-во ТГУ, 2007. – 264 с.

12. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. – М.: Наука, 1980. – 408 с.

13. Yurov V.M. Superfecial tension of pure metals // Eurasian Physical Technical journal. – 2011. – Vol. 8. – № 1(15). – P. 10-14.

14. Юров В.М. Размерная зависимость поверхностного натяжения и гомогенное зарождение кристаллов: межвуз. сб. научных трудов. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. – Вып. 7. – С. 548-554.

15. Юров В.М., Ибраев Н.Х., Гученко С.А. Экспериментальное определение поверхностного натяжения наночастиц и нанопленок // Известия ВУЗов. Физика. – 2011. – Т. 54. – №1/3. – С. 335-340.

16. Скрипов В.П., Каверда В.П. Гомогенное зарождение кристаллов в жидкостях и аморфных слоях / В кн.: Проблемы современной кристаллографии. – М.: Наука, 1987. – С. 232-246.

17. Gupta S.C. The Classical Stefan Problem: Basic Concepts, Modelling and Analysis. – Amsterdam: Elsevier, 2003 – 385 p.

18. Юров В.М. Некоторые вопросы физики поверхности твердых тел // Вестник КарГУ. Физика. – 2009. – № 1 (53). – С. 45-54.

19. Андриевский Р.Л., Глезер А.М. Прочность наноструктур // УФН. – 2009. – Т. 179. – № 4. – С. 337-358.

20. Малыгин Г.А. Прочность и пластичность нанокристаллических материалов и наноразмерных кристаллов // УФН. – 2011. – Т. 181. – № 11. – С. 1129-1156.

21. Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А Некоторые вопросы физики прочности металлических наноструктур: межвуз. сб. научных трудов. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – Тверь: ТГУ, 2013. – Вып. 5. – С. 408-413.

22. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Л.: Химия, 1967. – 346 с.

23. Юров В.М. Механическая прочность металлических наноструктур // Вестник КарГУ. Физика. – 2013. – № 3 (71). – С. 56-61.

24. Gilman J. Direct Measurements of the surface energies of crystals // J. Appl. Phys. – 1960. – Vol. 31. – № 2. – P. 2208-2216.

25. Гегузин Я.Е., Овчаренко Н.Н. Методы определения поверхностной энергии твердых тел // УФН. – 1962. – Т. 76. – Вып. 2. – С. 283-305.

26. Гохштейн А.Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. – М.: Наука, 1976. – 256 с.

27. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2008. – 508 с.

28. Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А., Завацкая О.Н. Размерные эффекты и поверхностное натяжение чистых металлов // Успехи современного естествознания. – 2012. – №7. – С. 88-93.

29. Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А. Поверхностное натяжение упрочняющих покрытий // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2014. – № 1. – С. 33-36.

30. Вайнгард У. Введение в физику кристаллизации металлов. – М.: Мир, 1967. – 170 с.

31. Гершуни Г.З., Жуховницкий Е.М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. – М.: Наука, 1972. – 232 с.

32. Малыгин Г.А. Моделирование деформационного рельефа поверхности пластически деформируемого кристалла // ФТТ. – 2007. – Том. 49. – Вып. 8. – С. 1392-1397.

33. Барвинок В.А. Управление напряженным состоянием и свойства плазменных покрытий. – М.: Машиностроение, 1990. – 384 с.

34. Углов А.А., Селищев С.В. Автоколебательные процессы при воздействии концентрированных потоков энергии. – М.: Наука, 1987. – 150 с.

35. Васильев В.А., Романовский Ю.М., Яхно В.Г. Автоволновые процессы. – М.: Наука, 1987. – 240 с.

36. Хакен Г. Информация и самоорганизация: Макроскопический подход к сложным системам. – М.: Мир, 1991. – 240 с.

37. Заславский Г.М. Физика хаоса в гамильтоновых системах. – Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2004. – 288 с.

38. Анищенко В.С., Вадивасова Т.Е., Шиманский-Гайер Л. Динамическое и статистическое описание колебательных систем. – Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2005. – 156 с.

39. Kahrig E., Beberdich H. Dissipative Structuren. – Leipzig: VEB Georg Thieme, 1977. – 342 p.

40. Мищенко Е.Ф., Садовничий В.А., Колесов А.Ю., Розов Н.Х. Автоволновые процессы в нелинейных средах с диффузией. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 395 с.

41. Musil J., Danie R. Structure and mechanical properties of magnetron sputtered Zr–Ti–Cu–N films // Surface and Coatings Technology. – 2003. – V. 166. – P. 243-253.

42. Musil J., Polakova H. Hard nanocomposite Zr-Y-N coatings, correlation between hardness and structure // Surface and Coatings Technology. – 2000. – V. 127. – P. 99-106.

43. Daniel R., Musil J., Zeman P., Mitterer C. Thermal stability of magnetron sputtered Zr–Si–N films // Surface and Coatings Technology. – 2006. – V. 201. – P. 3368-3376.

44. Xueliang Q., Yanhong H., Yiping W., Jianguo Ch. Study on functionally gradient coatings of Ti-Al-N // Surface and Coatings Technology. – 2000. – V. 131. – P. 462-464.

45. Scheerer H., Hoche H., Broszeit E. and other. Effects of the chromium to aluminum content on the tribology in dry machining using (Cr, Al)N coated tools // Surface and Coatings Technology. – 2005. – V. 200. – P. 203-207.

46. Brizuela M., Garcia-Luisa A., Braceras I. and other. Magnetron sputtering of Cr(Al)N coatings: Mechanical and tribological study // Surface and Coatings Technology. – 2005. – V. 200. – P. 192-197.

47. Monclus M.A., Baker M.A., Tsotsos C. and other. Investigation of the nanostructure and post-coat thermal treatment of wear-resistant PVD (Cr-Ti-Cu-B)N coatings // Surface and Coatings Technology. – 2005. – V. 200. – P. 310-314.

48. Wang L., Niea X., Housden J. and other. Material transfer phenomena and failure mechanisms of a nanostructured Cr-Al-Ncoating in laboratory wear tests and an industrial punch tool application // Surface and Coatings Technology. – 2008. – V. 203. – P. 816-821.

49. Lorpez D., Alonso Falleiros N., Tschiptschin A.P. Effect of nitrogen on the corrosion–erosion synergism in an austenitic stainless stee // Tribology International. – 2011. – Vol. 44. – P. 610-616.

50. Liu R., Li X., Hu X., Dong H. Surface modification of a medical grade Co-Cr-Mo alloy by low-temperature plasma surface alloying with nitrogen and carbon // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol. 232. – P. 906-911.

51. Lv Jinlong, Luo Hongyun. Effect of surface burnishing on texture and corrosion behavior of 2024 aluminum alloy // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol. 235. – P. 513-520.

52. Lee Y.J., Lee T.H., Kim D.Y. et. al. Microstructural and corrosion characteristics of tantalum coatings prepared by molten salt electrodeposition // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol. 235. – P. 819-826.

53. Castillejo F.E., Marulanda D.M., Olaya J.J., Alfonso J.E. Wear and corrosion resistance of niobium–chromium carbide coatings on AISI D2 produced through TRD // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 254. – P. 104-111.

54. Alvarez-Asencio R., Sababi M., Pan J. et. al. Role of microstructure on corrosion initiation of an experimental tool alloy: A Quantitative Nanomechanical Property Mapping study // Corrosion Science. – 2014. – Vol. 89. – P. 236-241.

55. Skliarova H., Renzelli M., Azzolini O. et. al. Niobium–niobium oxide multilayered coatings for corrosion protection of proton-irradiated liquid water targets for [^{18}F] production // Thin Solid Films. – 2015. – Vol. 591. – P. 316-322.