

УДК 621.793:539.61:669.018:620.1

В. М. Береснев* (г. Харьков)

С. А. Клименко** (г. Киев)

И. Н. Торяник (г. Харьков)

А. Д. Погребняк (г. Сумы)

О. В. Соболев, П. В. Турбин, С. С. Гранкин (г. Харьков)

* *beresnev-sept@yandex.ru*

** *klm@ism.kiev.ua*

Сверхтвердые покрытия систем (Zr–Ti–Si)N и (Ti–Hf–Si)N, полученные методом вакуумно-дугового осаждения из сепарированного потока

Методом вакуумно-дугового осаждения с применением импульсной стимуляции на подложку и сепарации ионно-плазменного потока получены многокомпонентные твердые покрытия на основе нитридов металлов переходной группы, легированных кремнием. Изучены физико-механические и триботехнические характеристики покрытий. Показана возможность их применения в качестве эффективных защитных покрытий для режущего инструмента.

Ключевые слова: защитные покрытия, метод вакуумно-дугового осаждения, нитриды металлов, режущий инструмент.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из приоритетных направлений современной науки и техники является разработка новых материалов на основе многокомпонентных сплавов, методов создания на их основе нанокompозитных покрытий и исследование их физико-механических и трибологических характеристик [1, 2].

Наибольшее распространение в промышленности для получения многокомпонентных и многослойных покрытий получили ионно-плазменные методы осаждения, в частности магнетронное распыление [3] и вакуумно-дуговое осаждение [4]. Применение ионно-плазменных методов позволяет получать многокомпонентные покрытия из различных материалов путем смешивания плазменных потоков от нескольких источников или распылением одного катода, в составе которого содержатся различные компоненты. При этом наибольший научный интерес представляют методы, применение которых позволяет формировать многокомпонентные покрытия с использованием традиционных установок с одним катодом, содержащим необходимые компоненты в нужном соотношении. Развитие технологий нанесения нанокompозитных покрытий ионно-плазменными методами требует дальнейшего совершенствования известных напылительных систем и создания принципиально новых устройств [5, 6]. Синтезированные многокомпонентные покрытия имеют высокие эксплуатационные свойства, связанные со стабильностью структуры и состава, которые, в свою очередь, характеризуются минимумом энергии Гиббса.

© В. М. БЕРЕСНЕВ, С. А. КЛИМЕНКО, И. Н. ТОРЯНИК, А. Д. ПОГРЕБНЯК, О. В. СОБОЛЕВ, П. В. ТУРБИН,

С. С. ГРАНКИН, 2014

Среди тугоплавких соединений, демонстрирующих высокие функциональные характеристики, особое место занимают нанокристаллические композиты, полученные как твердые растворы внедрения на основе нитридов титана, циркония, гафния, кремния и т. п. [7, 8].

Целью данной работы было создание сверхтвердых многокомпонентных нитридных систем на основе твердых растворов, полученных путем распыления целнометаллических катодов методом вакуумно-дугового осаждения из сепарированного пучка с применением высокочастотной (ВЧ) низкоэнергетической ионной обработки, и исследование физико-механических свойств полученных покрытий. Применение сепарированного ионно-плазменного потока позволяет практически избавиться от присутствия капельной фракции в формируемых покрытиях.

ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для получения мишени из многокомпонентного распыляемого материала использовали метод электронно-лучевой плавки. Изготавливали испаряемые катоды следующих составов, % (по массе): 64,2Ti + 32,1Hf + 3,7Si; 65Zr + 25Ti + 10Si.

Покрытия осаждали вакуумно-дуговым методом на установке Булат 6, оснащенной ВЧ генератором [6] и сепарирующим устройством, выполненным в виде магнитного *L*-фильтра [9]. Технологические параметры осаждения приведены в табл. 1.

Таблица 1. Технологические параметры осаждения покрытий

Испаряемый материал	Материал покрытия	Ток дуги I_a , А	Давление азота p_N , Па	Потенциал смещения $U_{вч}$, В	Примечания
Zr+Ti+Si	(Zr-Ti-Si)N	110	0,3	100	Импульсная ВЧ стимуляция, магнитная сепарация
				200	
			0,8	100	
				200	
Ti+Hf+Si	(Ti-Hf-Si)N	110	0,3	100	
				200	
			0,8	100	
				200	

Микроскопические исследования покрытий проводили с использованием электронно-ионного сканирующего микроскопа Quanta 200 3D (“FEI Company”, США) и просвечивающего электронного микроскопа JEM 2010F (JEOL Ltd., Япония). Фазовый состав анализировался с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 в $CuK\alpha$ -излучении. Триботехнические испытания проводились на машине трения High Temperature Tribometer (“CSM Instruments”, Швейцария) по схеме шарик–диск на воздухе при температурах 30, 300 и 500 °С. В качестве контртела использовали шарик диаметром 6 мм, изготовленный из спеченной сертифицированной керамики Al_2O_3 . Диски, на которые наносили покрытия, изготавливали из стали 45 (55 HRC) диаметром 50 мм, толщиной 5 мм. Нагрузка составляла 3,0 Н, скорость скольжения – 10 см/с. Изучали коэффициент трения и интенсивность изнашивания покрытий и контртела. Для определения адгезионной/когезионной прочности, стойкости к царапанью и механизма разрушения использовали скретч-тестер Revetest (“CSM Instruments”).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты исследований влияния технологических параметров нанесения покрытий на основе системы (Ti–Hf–Si)N на их структурное состояние приведены в табл. 2.

При сепарации пучка в осаждаемых покрытиях на основе (Ti–Hf–Si)N в зависимости от параметров осаждения наблюдается разная степень текстурирования. При подаче на подложку невысокого (100 В) потенциала формируется текстура с осью {110}. В этом случае структура покрытия характеризуется наличием текстурированных и нетекстурированных кристаллитов. Объемное содержание текстурированных кристаллитов составляет около 40 % (по объему), а их период решетки, по сравнению с нетекстурированными кристаллитами, увеличен. Наиболее вероятной причиной увеличения периода решетки может являться неоднородное распределение атомов гафния в покрытии с их преимущественным расположением в узлах решетки текстурированных кристаллитов.

Таблица 2. Характеристики покрытий системы (Ti–Hf–Si)N, полученных методом вакуумно-дугового осаждения с магнитной сепарацией пучка

Образец	Давление азота p_N , Па	Потенциал смещения $U_{вч}$, В	Параметр ГЦК решетки, нм	Средний размер кристаллитов, нм	Содержание Hf в твердом растворе (Ti, Hf)N, % (ат)*
37	0,6	–100	0,4337	5,0	33
23	0,8	–200	0,4290	6,7	19
31	0,3	–200	0,4370	3,9	45

* Расчет осуществляли по правилу Вегарда по величине периодов решетки твердого раствора (влияние макронапряжений на сдвиг дифракционных линий не учитывалось).

Образование текстуры приводит к увеличению среднего размера кристаллитов в направлении падения пленкообразующих частиц (перпендикулярно плоскости растущей поверхности). Например, в нетекстурированной фракции кристаллитов их средний размер составляет 6,7 нм, а в текстурированной фракции он заметно выше и равен 10,6 нм.

При увеличении напряжения смещения до 200 В формируются покрытия с меньшим средним размером кристаллитов – до 5,0 нм. При этом значительно снижается процентный состав фракции текстурированных кристаллитов (менее 20 % (по объему)), в данном случае с осью текстуры {001}. Следует отметить, что повышение ускоряющего напряжения от 100 до 200 В (т. е. увеличение энергии плазменного потока) приводит к формированию решетки с одинаковым периодом как в текстурированной, так и нетекстурированной фракциях. Однако значение периода решетки в этом случае превышает его размер для нетекстурированной фракции при подаче низкого потенциала на подложку и составляет 0,4337 нм.

Исследование покрытия на основе (Ti–Hf–Si)N на просвечивающем электронном микроскопе показало, что размер нанозерен соответствует данным XRD-анализа, а именно, наблюдается формирование ультрадисперсной структуры со средним размером кристаллитов в пределах 5–10 нм. Темно-

польное изображение такой структуры представлено на рис. 1, *a*, картина микродифракции участка покрытия на основе (Ti–Hf–Si)N – на рис. 1, *б*.

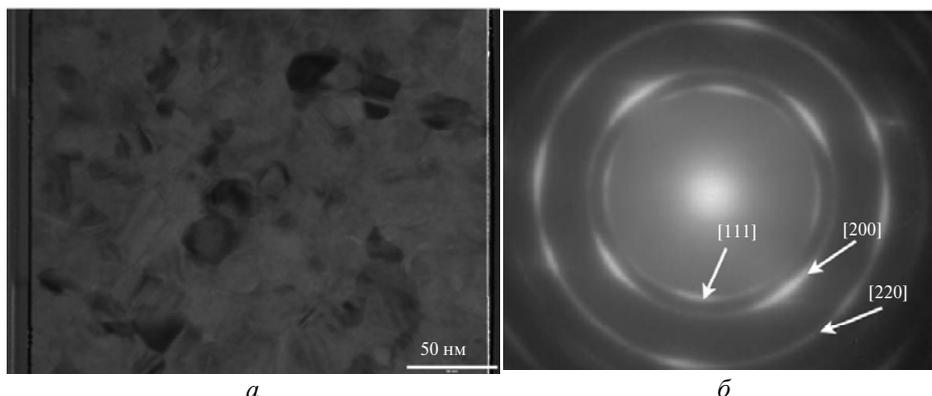


Рис. 1. Фотоснимки участков структуры нанокompозитного покрытия на основе (Ti–Hf–Si)N, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа: *a* – темнопольное изображение нанозернистой структуры (просвечивающий электронный микроскоп JEM 2010F); *б* – картина микродифракции участка покрытия на основе (Ti–Hf–Si)N.

На рис. 2 изображена дифрактограмма покрытия на основе (Zr–Ti–Si)N, полученного вакуумно-дуговым методом из сепарированного ионно-плазменного потока. Во всем исследованном интервале давлений и потенциалов смещения ($U_{\text{вч}} = -100$ и -200 В) в покрытиях, нанесенных на стальную подложку, по рентгенограммам явно определяются дифракционные рефлексы, относящиеся к твердому раствору (Zr, Ti)N на основе ZrN с кубической решеткой типа NaCl.

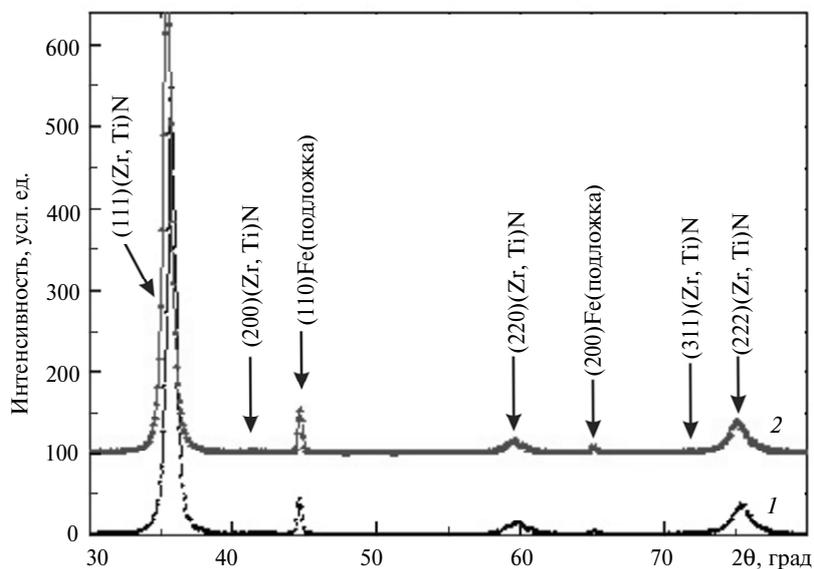


Рис. 2. Участки рентгенограмм покрытий на основе (Zr, Ti, Si)N: $U_{\text{вч}} = -200$ В, $p_{\text{N}} = 0,3$ Па (1); $U_{\text{вч}} = -200$ В, $p_{\text{N}} = 0,8$ Па [12] (2).

Увеличение модуля потенциала смещения от 100 до 200 В приводит к появлению и усилению текстуры роста с плоскостью {111} параллельной поверхности. Размер кристаллитов изменяется в исследуемом интервале рабочих давлений незначительно, и находится в области 60–70 нм. Макродеформация с увеличением давления изменялась от –2,6 до –2,3 %, что соответствует действию макронапряжений сжатия $-(8,0-7,0)$ ГПа.

Важное преимущество многокомпонентных нанокompозитных систем заключается в том, что предоставляется возможность получения сверхтвердых материалов с близкой твердостью, но с различными значениями модуля упругости Юнга (табл. 3). Это говорит о том, что такие покрытия отличаются упругой деформацией разрушения (E/H) и сопротивлением пластической деформации (E^3/H^2).

Таблица 3. Твердость и модуль упругости нанокompозитных покрытий на основе систем (Zr–Ti–Si)N и (Ti–Hf–Si)N

Покрытие	Твердость H , ГПа	Модуль упругости E , ГПа	Примечание
(Ti–Hf–Si)N	42,7	390	Образец 23 (см. табл. 2)
	48,4	520	Образец 37 (см. табл. 2)
	39,7	383	Образец 31 (см. табл. 2)
(Zr–Ti–Si)N	37,1	429	$U_{вч} = -200$ В, $p_N = 0,3$ Па
	33,1	392	$U_{вч} = -200$ В, $p_N = 0,8$ Па

Упругие характеристики таких покрытий могут существенно отличаться. Сочетание высокой твердости и упругого восстановления показывает уникальность полученных новых нанокompозитных покрытий – твердых и при этом эластичных.

По результатам исследования механических характеристик покрытий на основе (Ti–Hf–Si)N методом наноиндентирования максимальное значение нанотвердости составляет $H = 48,4 \pm 1,4$ ГПа, а модуля упругости $E = 520 \pm 12$ ГПа. Для покрытий на основе (Zr–Ti–Si)N максимальная твердость составляет 37,1 ГПа, а модуль упругости – 429 ГПа. После отжига в вакууме имеет место частичный распад твердого раствора, формирование аморфной фазы силиконитридов, что обуславливает образование нового структурно-фазового состояния, вследствие чего наблюдается повышение значений твердости покрытий на основе (Zr–Ti–Si)N до 48,6 ГПа, а модуля упругости – до 456 ГПа [10]. При этом наблюдаемая деформация в покрытии соответствует действию напряжения сжатия величиной до –8,5 ГПа.

Следует отметить, что достаточно высокие значения напряжений свойственны пленкам нитридов, полученным в условиях высокой ионизации, и они способствуют высокой адгезии пленки к подложке, а также развитию сжимающих напряжений вследствие так называемого “atomic peening effect” [11].

Путем изменения величины потенциала смещения в процессе формирования покрытий на основе системы (Ti–Hf–Si)N регулируется энергия осаждаемых частиц, что способствует уменьшению размера нанозерен nc-(Ti, Hf)N от 6,7 до 5,0 нм и формированию фазы силиконитрида α -Si₃N₄ (аморфной или квазиаморфной прослойки между нанозернами). Указанные факторы обуславливают увеличение нанотвердости синтезированных покрытий от 42,7 до 48,4±1,4 ГПа.

В табл. 4 приведены результаты высокотемпературных триботехнических испытаний покрытий на основе (Zr–Ti–Si)N и (Ti–Hf–Si)N.

Таблица 4. Трибологические характеристики нанокompозитных покрытий на основе (Zr–Ti–Si)N и (Ti–Hf–Si)N

Покрытия	Температура испытаний, °C	Интенсивность изнашивания, мм ³ /(Н·м)		Коэффициент трения $f_{тр}$
		покрытие	контртело	
(Zr–Ti–Si)N	30	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,80
	300	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	0,71
	500	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	0,58
(Ti–Hf–Si)N	30	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,26
	300	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	0,71
	500	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	0,63

При температуре триботехнических испытаний 300 °C для покрытий на основе (Zr–Ti–Si)N и (Ti–Hf–Si)N наблюдается уменьшение степени изнашивания покрытий, а изнашивание контртела увеличивается. В дальнейшем, с увеличением температуры испытаний до 500 °C наблюдается снижение изнашивания покрытий на основе (Zr–Ti–Si)N и (Ti–Hf–Si)N, т. е. с повышением температуры испытаний повышается износостойкость синтезированных покрытий. Повышение температуры приводит к изменению условий реализации процессов, происходящих в зоне контакта за счет изменения структуры поверхностных слоев материала покрытий. Для объяснения механизма данного явления были проведены дополнительные исследования поверхностей трения. Установлено, что на поверхности дорожек трения присутствуют окислы ZrO₂, TiO₂ и HfO₂, а также нитриды TiN, Si₃N₄ и твердый раствор (Zr, Ti)N. В отличие от протекания процесса трения при комнатной температуре, высокотемпературное трение обеспечивает более интенсивное окисление и последующее восстановление разрушившихся оксидных пленок. Изменение фазового состояния в активных слоях протекает соответственно заданным температурно-силовым условиям и зависит от активности диффузионных процессов. В результате описанных эффектов возможно перераспределение элементов в структурных составляющих, растворение мелкодисперсных включений, выравнивание степени гетерогенности по глубине активного слоя и создание на трущейся поверхности слоев, насыщаемых в процессе трения химическими элементами из среды. Следует иметь в виду, что благоприятное влияние трибохимических процессов на антифрикционные свойства покрытий имеет место только до определенного уровня режимов трения. Изнашивание нельзя связывать с одним каким-либо свойством окисной пленки. Необходимо совершенствовать комплекс таких характеристик, как прочность, хрупкость, твердость, прочность сцепления окисной пленки с поверхностью основного металла. В [12, 13] отмечена взаимосвязь механических свойств материалов, в частности твердости, с температурой на поверхности. Аналогичные представления имеют место в [14].

Изложенные результаты исследований свидетельствуют, что трибоокисление является важным и благоприятным процессом в условиях высокотемпературного трения и происходит вдали от равновесного состояния. Можно выделить некоторые особенности этого процесса по сравнению с обычным изотермическим окислением. Трибоокисление покрытий на основе (Zr–Ti–

Si)N и (Ti–Hf–Si)N имеет своим результатом структурную адаптацию поверхностных слоев к тяжелым условиям высокотемпературного трения. Такая адаптация представляет собой процесс, основанный на явлении самоорганизации [15], в результате которого происходит повышение износостойкости. Кислородосодержащие соединения на металлической основе, образующиеся в процессе трения, могут действовать как экран, защищающий поверхность покрытия от износа [16, 17].

Исследование адгезионной прочности показывает, что для покрытий на основе (Ti–Hf–Si)N когезионное разрушение (L_{C2}) наступает при нагрузке 27,15 Н, а для покрытий на основе (Zr–Ti–Si)N – при 26,08 Н (L_{C2}), пластическое истирание (L_{C3}) соответственно при 55,24 и 52,05 Н.

С целью определения степени влияния защитных покрытий на работоспособность режущего инструмента разработан состав покрытия на основе системы (Ti–Hf–Si)N, проведены производственные испытания резцов с пластинами твердого сплава BK8 с защитным покрытием на основе (Ti–Hf–Si)N толщиной 6,0 мкм. Геометрические параметры инструмента: $\gamma = -8^\circ$, $\phi_1 = 43^\circ$, $\phi_2 = 47^\circ$, $\alpha = 8^\circ$. Обработывали сталь марки 12X18H10T. Точение производили на станке мод. 16A20Ф3. Режимы обработки: скорость резания $v = 3,0$ м/с; подача $S = 0,25$ мм/об; глубина резания $t = 0,5$ мм. На рис. 3 представлены результаты испытаний режущего инструмента с двумя типами защитных покрытий – на основе системы (Ti–Hf–Si)N и на основе TiN.

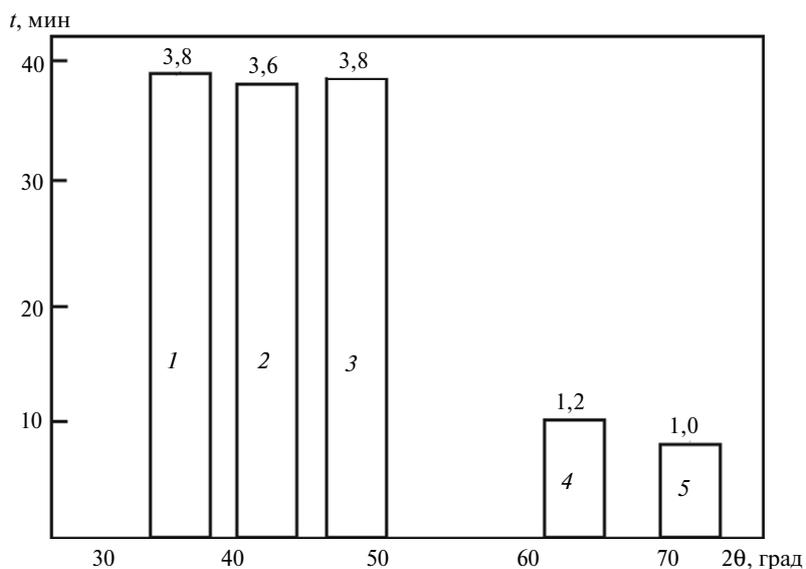


Рис. 3. Зависимость периода стойкости инструмента при точении стали 12X18H10T резцами с твердосплавными пластинами BK8 с покрытием, % (по массе): 50Ti, 35Hf, 10Si, остальное – N (1–3); с покрытием TiN (4); без покрытия (5).

Из приведенных данных следует, что применение защитных покрытий на основе (Ti–Hf–Si)N обеспечивает повышение работоспособности режущего инструмента при точении стали 12X18H10T более чем в 3 раза по сравнению с инструментом с защитным покрытием TiN, а по сравнению с режущим инструментом из твердого сплава BK8 без покрытия – в 4 раза.

Таким образом, результаты исследований и производственные испытания характеризуют полученные сверхтвердые покрытия на основе (Ti–Hf–Si)N как эффективные защитные покрытия для режущего инструмента.

ВЫВОДЫ

Методом вакуумно-дугового осаждения с применением импульсной ВЧ стимуляции и сепарации ионно-плазменного потока получены покрытия на основе систем (Zr–Ti–Si)N и (Ti–Hf–Si)N, характеризующиеся отсутствием капельной фракции, высокими показателями физико-механических и триботехнических свойств.

Показано, что при увеличении модуля потенциала смещения от 100 до 200 В наблюдается повышение степени текстурированности покрытий на основе (Zr–Ti–Si)N и (Ti–Hf–Si)N, а также наблюдается уменьшение среднего размера кристаллитов.

Максимальная твердость покрытий на основе (Zr–Ti–Si)N, полученных из сепарированного ионно-плазменного потока, составила $H = 37,1$ ГПа, а модуль упругости $E = 429$ ГПа, аналогичные показатели для покрытий на основе (Ti–Hf–Si)N: $H = 48,4$ ГПа, $E = 520$ ГПа.

Показано, что повышение температуры триботехнических испытаний синтезированных покрытий на основе (Zr–Ti–Si)N и (Ti–Hf–Si)N от 300 до 500 °С сопровождается повышением показателей износостойкости и совершенствованием фрикционных качеств покрытий.

Применение полученных покрытий для резцов из твердого сплава BK8 способствует повышению работоспособности режущего инструмента при точении стали 12X18H10T более чем в 3 раза, что характеризует их как эффективные защитные покрытия.

Методом вакуумно-дугового осаждения із застосуванням імпульсної стимуляції на підкладку і сепарації іонно-плазмового потоку отримані багатоконпонентні тверді покриття на основі нітридів металів перехідної групи, легованих кремнієм. Вивчено фізико-механічні та триботехнічні характеристики покриттів. Доведено можливість їх застосування як ефективних захисних покриттів для різального інструменту.

Ключові слова: захисні покриття, метод вакуумно-дугового осадження, нітриди металів, різальний інструмент.

Multicomponent hard coatings based on nitrides of Si-doped transition metals have been produced by vacuum-arc deposition with the use of a RF generator and separation of an ion-plasma flux. Physico-mechanical and tribotechnical characteristics of coatings have been studied. The possibility of their use as efficient protective coatings has been shown.

Keywords: protective coatings, vacuum-arc deposition, nitrides of metals, cutting tools.

1. Коч К., Овилько И., Сил С., Вепрек С. Конструкционные нанокристаллические материалы. Научные основы и приложения. – М.: Физматлит, 2012. – 448 с.
2. Погребняк А. Д., Шпак А. П., Азаренков Н. А., Береснев В. М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокомпозитных покрытий // УФН. – 2009. – 179, № 1. – С. 35–64.
3. Берлин Е. В., Сейдман Л. А. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии. – М.: Техносфера, 2010. – 528 с.
4. Аксенов И. И., Андреев А. А., Белоуси В. А. др. Вакуумная дуга: источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование. – К.: Наук. думка, 2012. – 727 с.
5. Береснев В. М., Швец О. М., Беляева Т. Н. Особенности ввода высокочастотной энергии в потоке плазмы // Физическая инженерия поверхности. – 2005. – 3, № 1–2. – С. 71–73.

6. Швец О. М., Береснев В. М., Турбин П. В. и др. Применение импульсного ВЧ генератора с ударным контуром в методе вакуумно-дугового осаждения при синтезе наноструктурированных покрытий // Там же. – 2011. – **9**, № 1. – С. 32–39.
7. Погребняк А. Д., Шпак А. П., Береснев В. М. и др. Стехиометрия, фазовый состав и свойства сверхтвердых наноструктурных пленок Ti–Hf–Si–N, полученных с помощью вакуумно-дугового источника в высокочастотном разряде // ПЖТФ. – 2011. – **37**, № 13. – С. 90–97.
8. Pogrebnyak A. D., Sobol O. V., Beresnev V. M. et al. Phase composition thermal stability, physical and mechanical properties of superhard on base Zr–Ti–Si–N nanocomposite coatings // Nanostructured Materials and Nanotechnology IV: Ceramic Eng. Sci. Proc. – 2010. – **31**, N 7. – P. 127–138.
9. Азаренков Н. А., Соболев О. В., Погребняк А. Д., Береснев В. М. Инженерия вакуумно-плазменных покрытий. – Харьков: ХНУ им. В. Н. Каразина, 2011. – 344 с.
10. Pogrebnyak A. D., Spak A. P., Beresnev V. M. et al. Effect of thermal annealing in vacuum and air on nanograin sizes in hard and superhard coatings Zr–Ti–Si–N // J. Nanosci. Nanotech. – 2012. – **12**. – P. 9213–9218.
11. Kelly P. J., Arnell R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications // J. Vacuum. – 2000. – **56**. – P. 159–172.
12. Береснев В. М., Соболев О. В., Погребняк А. Д. и др. Термическая стойкость фазового состава, структуры и напряженного состояния ионно-плазменных конденсатов системы Zr–Ti–Si–N // ЖТФ. – 2010. – **80**, вып. 6. – С. 117–120.
13. Мышкин Н. К., Петроковец М. И. Трение, смазка, износ. Физические основы и технические приложения трибологии. – М.: Физматлит, 2007. – 368 с.
14. Sobol O. V., Pogrebnyak A. D., Beresnev V. M. Effect of the preparation conditions on phase composition/structure, and mechanical characteristics of vacuum-arc Zr–Ti–Si–N coatings // Phys. Metals Metallography. – 2011. – **112**. – P. 199–206.
15. Береснев В. М., Каверин М. В., Ахмед М. М. и др. Триботехнические свойства нанокompозитных покрытий Ti–Zr–Si–N, осажденных ионно-плазменным методом // Трение и износ. – 2012. – **33**, № 3. – С. 215–222.
16. Криони Н. К., Мигранов М. Ш., Шустер Л. Ш. Композиционные материалы с прогнозируемой адаптацией при трении и резании металлов // Вестник УГАТУ. – 2009. – **12**, № 2(31). – С. 88–92.
17. Мацевитый В. М., Казак И. Б., Вакуленко К. В. Физико-технические аспекты адгезии твердых тел. – К.: Наук. думка, 2010. – 253 с.

Харьковский национальный ун-т
им. В. Н. Каразина
Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины
Сумской государственный ун-т
Национальный технический ун-т
“Харьковский политехнический ин-т”
Научный физико-технологический центр
МОН и НАН Украины

Поступила 16.07.13