

УДК 539.4.01

**УПРОЧНЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ МИКРО-
К НАНОСТРУКТУРИРОВАННОМУ СОСТОЯНИЮ***С. А. ФИРСТОВ, Т. Г. РОГУЛЬ, О. А. ШУТ**Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев*

Показано, что в поликристаллических материалах при измельчении зерен до нанокристаллических размеров существуют два критических размера, при достижении которых меняется механизм упрочнения. Получено обобщенное уравнение, которое описывает зависимость предела текучести от размера зерен в широком интервале с учетом изменения ее характера при достижении соответствующих критических размеров зерен.

Ключевые слова: поликристаллы, наноструктуры, теоретическая прочность, зависимость Холла–Петча.

В последние годы усилился интерес к исследованию механических свойств наноструктурированных материалов, поскольку при определенных размерах зерен (10...20 nm) напряжение срабатывания источника дислокаций может достичь значений теоретической прочности на сдвиг. Показано, что при измельчении зерен до наноразмеров наблюдаются отклонения от известного соотношения Холла–Петча $\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}$ ($H = H_0 + k_H d^{-1/2}$), которое описывает зависимость предела текучести σ_y (твердости H) от размера зерна d в поликристаллических материалах. Установлено также наличие критического размера зерна, ниже которого зафиксировано снижение твердости (прочности) [1–9], так что достигнуть “теоретической прочности” в наноструктурированном материале не удастся. Причиной этого является [8] возрастание объемной доли т.н. “плохого” материала, ассоциированного с границами зерен, ребрами, тройными стыками, что приводит к появлению “обратной” или “аномальной” зависимости Холла–Петча.

Выявлено (рис. 1), что при размерах зерен, меньших 100 nm, имеет место ослабление зависимости Холла–Петча, а при размерах, меньших 10 nm, предел текучести (твердость) заметно снижается. Тем не менее, в отличие от результатов, свидетельствующих о снижении предела текучести (твердости) в нанометровом диапазоне размеров зерен, имеются сведения и об ее увеличении в этом же интервале размеров зерен (рис. 2a) [10]. На пленках хрома, полученных магнетронным распылением, также зафиксировано [11, 12] резкое упрочнение в этом диапазоне.

Кроме того, установлено [7, 13–16], что еще до перехода в область наноразмеров в субмикронной области (0,5...5 μm) показатель в уравнении Холла–Петча изменяется от $-1/2$ к -1 . Это хорошо иллюстрируют многочисленные результаты, полученные, например, для зерен деформационного происхождения (деформационных ячеек) (рис. 2b). Следовательно, при измельчении зерен возможно не только не снижение прочности, а напротив, резкое ее повышение еще до перехода в нанобласть.

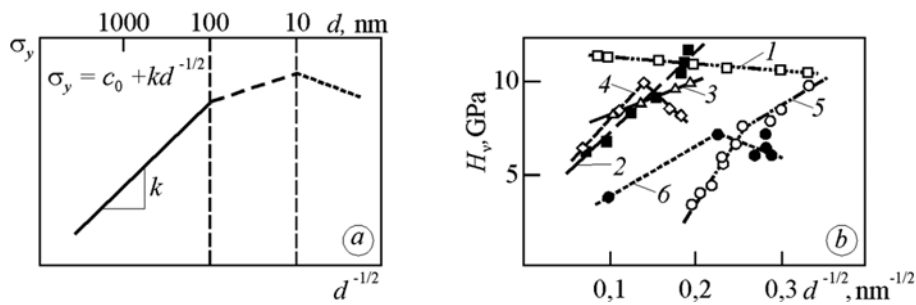


Рис. 1. Зависимость напряжения течения от размера зерна [9] (a) и экспериментальные зависимости твердости от размера зерен (b) [8]: 1 – сплав Ni–P; 2 – Fe–Si–B; 3 – Fe–Cu–Si–B; 4 – Fe–Mo–Si–B; 5 – Se (значения H_v увеличены в 10 раз); 6 – NiZr₂.

Fig. 1. Dependence of flow stress on the grain size [9] (a) and the experimental dependences of hardness on the grain size (b) [8]: 1 – (Ni–P); 2 – (Fe–Si–B); 3 – (Fe–Cu–Si–B); 4 – (Fe–Mo–Si–B); 5 – Se (H_v is increased 10 times); 6 – NiZr₂.

Таким образом, результаты исследования прочности (твердости) поликристаллических материалов при переходе от микро- к наноструктурированному состоянию достаточно противоречивы. Ниже выполнен анализ литературных данных с учетом собственных результатов и построена обобщенная зависимость напряжения течения от размера зерна.

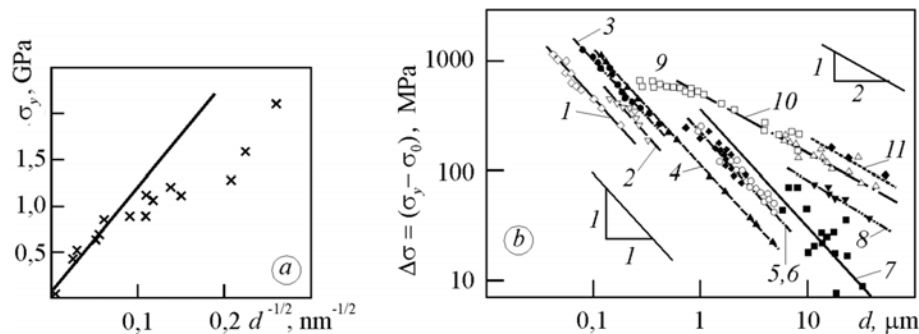


Рис. 2. Зависимости предела текучести от размера зерна в никеле [10] (a) и упрочнения сплавов на основе железа от размера субструктуры (1 – Fe–0,49% Ti; 2 – Fe–3% Si; 3 – Fe–0,007% C; 4 – Fe–25% Cr; 5 – Fe–3% Si; 6 – армко Fe; 7 – Fe) и зерна (8 – Fe–3% Si; 9 – сталь 1018 + 0,51% W; 10 – Fe–C; 11 – Fe–3% Si) [7] (b).

Fig. 2. Dependence of the yield stress on the grain size in nickel [10] (a) and strengthening of iron-based alloys on the substructure size (1 – Fe–0.49% Ti; 2 – Fe–3% Si; 3 – Fe–0.007% C; 4 – Fe–25% Cr; 5 – Fe–3% Si; 6 – armco Fe; 7 – Fe) and grain size (8 – Fe–3% Si; 9 – steel 1018 + 0.51% W; 10 – Fe–C; 11 – Fe–3% Si) [7] (b).

Ранее [11, 12] изучены структура и механические свойства пленок хрома, полученных магнетронным распылением. Размер зерна в исходном состоянии составлял 40 nm и его варьировали вакуумным отжигом в диапазоне температур до 1600°C. Построены (рис. 3) зависимости предела текучести от размера зерна в хrome в координатах $\sigma_y, d^{-1/2}$ и $\lg|\Delta\sigma|, d$, где $\Delta\sigma = \sigma_y - \sigma_0$. Выявлено, что при переходе к наноразмерам существует два критических размера зерен, при достижении которых изменяется механизм упрочнения: выше $d_{k1} \approx 1 \mu\text{m}$ выполняется соотношение Холла–Петча $\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}$ ($H = H_0 + k_h d^{-1/2}$), если $0,1 < d < 1 \mu\text{m}$, имеет место соотношение $\sigma_y = \sigma_0 + k_1 d^{-1}$ ($H = H_0 + k_{h1} d^{-1}$), а при размерах меньше $d_{k2} \approx 0,1 \mu\text{m}$, в отличие от схемы на рис. 2a, предел текучести (твердость) резко увеличивается, что можно описать соотношением $\Delta\sigma \approx k_3 d^{-3}$.

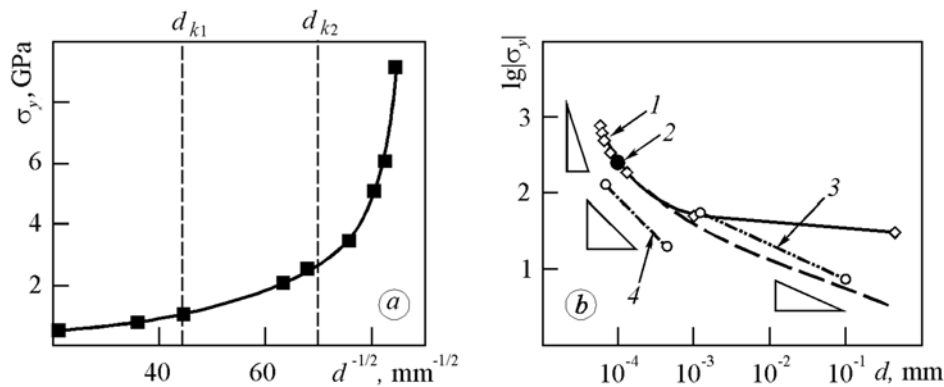


Рис. 3. Зависимости предела текучести от размера зерна в хроме, полученном магнетронным распылением [11, 12] (а), а также $\lg |\Delta\sigma|$ от размера зерна: 1, 2 – хром, полученный магнетронным распылением и ионно-плазменным осаждением; 3 – сплав Fe-C; 4 – Fe-0,49% Ti [7] (b).

Fig. 3. Dependence of the yield strength on the grain size in chromium obtained by magnetron sputtering [11, 12] (a) and also of $\lg |\Delta\sigma|$ on the grain size: 1, 2 – chromium obtained by magnetron sputtering and ion-plasma deposition; 3 – (Fe-C); 4 – (Fe-0.49% Ti) [7] (b).

Согласно предложенной нами концепции “полезных” примесей [16], переход к зависимости $\Delta\sigma \approx k_3 d^{-3}$ обусловлен влиянием внедренных атомов кислорода, которые являются “полезными” примесями для хрома. После сегрегации кислорода формируется более прочная (твердая) оболочка из границ раздела со структурой, подобной сотовой, в середине которой находятся более мягкие пластичные зерна хрома (рис. 4а). Прямые электронно-микроскопические исследования зафиксировали эту структуру в осажденном хроме (рис. 4с): видны совершенные нанозерна, окруженные аморфными зернограницными прослойками.

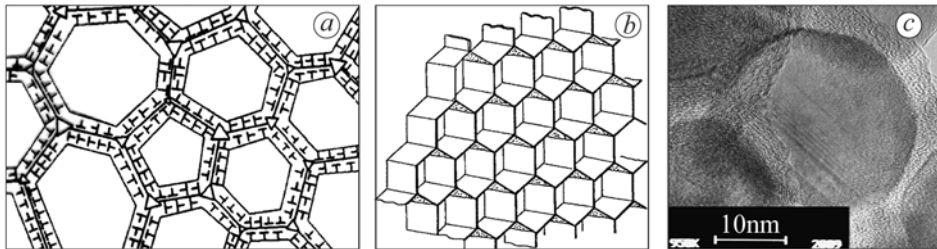


Рис. 4. Схемы образованных границами раздела “сотовой” [19] (а) и гексагональной “сотовой” (b) структур, а также тонкая структура осажденного по технологии магнетрона хромового покрытия [12] (с).

Fig. 4. Model of the “honeycomb” (a) and hexagonal “honeycomb” structures (b) formed by the interfaces [19] and also the fine structure of the chromium coating obtained by magnetron sputtering [12] (c).

Как показано ранее [17], переход к зависимости $\Delta\sigma \approx kd^{-3}$ можно объяснить с помощью подходов М. Ф. Ashby и Л. Дж. Gibson к оценке прочности наполненных сотовых структур [18]. Установлено, что в случае пластичного поведения наполненных сотовых структур выполняется зависимость типа

$$\sigma \sim \alpha E(t/l)^3 + \sigma(t^{-1}), \quad (1)$$

где α – константа; E – модуль упругости; t и l – толщина стенки сотовой структуры и размер сотовой ячейки соответственно. Так как в нашем случае $l = d$, а t – толщина границ зерен (рис. 4b), то выражение (1) можно записать в виде

$$\sigma \sim \sigma(d^{-3}) + \Delta\sigma(d^{-1}). \quad (2)$$

Для нанокристаллического хрома, в котором границы зерен обогащены кислородом и образуют прочную оболочку, вклад первого члена выражения (2) становится существенным при размерах зерен, меньших 100 нм. Соответственно, упрочнение в области наноразмеров можно описать выражением

$$\Delta\sigma \approx k_3 d^{-3}. \quad (3)$$

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о наличии двух критических размеров зерен, при достижении которых меняется механизм деформации: при измельчении зерна до d_{k1} характер изменения предела текучести описывается уравнением Холла–Петча

$$\sigma_1 = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}; \quad (4)$$

в интервале $d_{k1} - d_{k2}$ – уравнением

$$\sigma_2 = \sigma_0 + k_1 d^{-1}, \quad (5)$$

а при размерах, меньше d_{k2} – уравнением (3).

Критический размер зерна d_{k1} можно определить из равенства выражений (4) и (5) как

$$d_{k1} = (k_1/k_y)^2. \quad (6)$$

Соответственно, если $d > d_{k1}$, выполняется обычное уравнение Холла–Петча (4), а при меньших размерах зерен имеет место переход к зависимости (5). Отметим, что обе зависимости в определенном смысле идентичны. Первый член обеих уравнений (σ_0) одинаков по своему физическому смыслу и отражает сопротивление движению дислокаций по телу зерна; второй характеризует трудность передачи скольжения через границу зерна. Как установлено ранее [15], уравнение (5) можно получить из уравнения (4) при условии, что константа уравнения Холла–Петча k_y , если $d < d_{k1}$, становится зависимой от размера зерна: $k_y = k_1/d^{-1/2}$.

При этом, очевидно, зависимость напряжения течения от размера зерна усиливается, а не ослабевает, как это показано на схеме рис. 1a. Такой эффект зафиксирован для зерен деформационного происхождения [7], а также в материалах Cu–NbC, Cu–Mo и CuAl–Mo, полученных конденсацией паровых потоков компонентов в вакууме на горячую подложку [15]. Возрастание величины k_y при измельчении размера зерна ниже некоторого критического установлено также в работе [20] при анализе зависимости предела текучести от размера зерна в титане. Отмечено, что параметр σ_0 в этом случае имеет отрицательное значение, что противоречит его физической интерпретации. Это противоречие устраняет, по нашему мнению, зависимость $k_y = k_1/d^{-1/2}$ при $d_{k2} < d < d_{k1}$.

Следующий переход при d_{k2} от зависимости (5) к (3) обусловлен изменением механизмов деформации в наноразмерном диапазоне размеров зерен, когда срабатывание дислокационных источников и движение дислокаций внутри зерен становятся невозможными при напряжениях, меньших теоретической прочности на сдвиг. Характер изменения напряжения течения при $d < d_{k2}$ определяется состоянием границ зерен. Для однокомпонентных чистых материалов практически неизбежно снижение прочности. Для поликом-

понентных, в которых “полезные” примеси или легирующие элементы, обогащающие границы зерен, повышают межзеренную прочность, может наблюдаться существенное упрочнение.

Исходя из этого, целесообразно зависимость напряжения течения от размера зерна на этой стадии описать не соотношением вида (3), а более общим выражением, характеризующим напряжения течения при наличии как слабых, так и прочных зернограницных прослоек. Для этого удобно представление о поликристаллическом материале как о композите, составленном из двух материалов (тела зерна и межзеренных прослоек). Учитывая, что при нагружении поликристаллического агрегата доля кристаллического материала составляет в плоскости максимальных сдвиговых напряжений $\left(\frac{d-t}{d}\right)^2$, а

доля границ зерен $\left(1 - \left(\frac{d-t}{d}\right)^2\right)$, для описания характера изменения предела

текучести при размерах зерен, меньших d_{k2} , предложено соотношение

$$\sigma_G = \left(1 - \left(\frac{d-t}{d}\right)^2\right) \sigma_{GB} + \left(\frac{d-t}{d}\right)^2 \sigma_{GV}. \quad (7)$$

Здесь t – толщина границ зерен; σ_{GB} – их прочность; σ_{GV} – прочность тела зерна. Так как прочность бездислокационного нанозерна стремится к предельно возможной (теоретической) для данного материала, то можно предположить, что σ_{GV} соответствует теоретической прочности материала. Следовательно, когда размер d зерна не намного превышает толщину границ t , для слабых границ величина σ_G определяется вторым слагаемым $\left(\frac{d-t}{d}\right)^2 \sigma_{GV}$ и стремится к нулю, а для упрочненных – усиливается первым слагаемым, что приводит к ее возрастанию.

Принимая во внимание соотношения (4), (5) и (7), можно построить обобщенное уравнение, которое бы описывало изменение предела текучести от размера зерен в широком диапазоне с учетом переходов к разным зависимостям при достижении критических размеров зерен. Это можно сделать, объединяя указанные зависимости с помощью так называемых сигмоидальных функций (s -функций), особенностью которых является то, что в окрестности критического значения аргумента их значение изменяется от 0 до 1. Хорошо известны разные виды таких функций, в частности, Гомперца, Перла и другие. Если, например, функции $f_1(x)$ и $f_2(x)$ описываются кривыми, которые пересекаются при некотором критическом значении $x = x_c$ так, что функция $f_1(x)$ описывает изменение какого-нибудь свойства, если $x < x_c$, а функция $f_2(x)$, соответственно, при $x > x_c$, то можно получить функцию $F(x)$, которая характеризует изменение свойства в широком диапазоне изменения аргумента x :

$$F(x) = S(x - x_c) f_1(x) + (1 - S(x - x_c)) f_2(x). \quad (8)$$

Однако важно не просто формально выбрать s -функцию, которая будет хорошо согласовываться с экспериментом, но и такую, которая бы максимально точно отвечала физическому содержанию такого перехода. Учитывая обстоятельство, что в действительности имеем в материале определенное распределение зерен по размерам, s -функцию можно выбрать, описывая такое распределение с помощью так называемой логнормальной функции

$$f(d) = \frac{A}{s_{1,2}d\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(d) - \ln(d_{k1,k2}))^2}{2s_{1,2}^2}\right), \quad (9)$$

где $A=1 = \text{const}$; $s_{1,2}$ – дисперсия распределения для первого и второго переходов соответственно.

На рис. 5 приведена схема [21], которая иллюстрирует относительную плотность распределения зерен по размерам в соответствии с уравнением (10) при разных значениях дисперсии s .

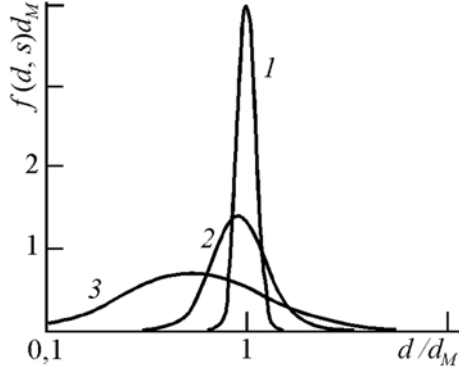


Рис. 5. Плотность распределения зерен по размерам для разных значений стандартного отклонения s размера зерен от их среднего значения:
1 – $s = 0,14$; 2 – $0,3$; 3 – $0,8$ [21].

Fig. 5. Density of the grains distribution according to the sizes for the different values of standard deviation s of the grain size from the grains average value:
1 – $s = 0.14$; 2 – 0.3 ; 3 – 0.8 [21].

Используя в качестве сигмоидальной s -функции первообразную функцию (9), получим:

$$S(d) = -\int f(d)d(d) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{\ln(d) - \ln(d_k)}{s\sqrt{2}}\right), \quad (10)$$

где $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int \exp(-t^2) dt$, $t = 0 \dots x$. В результате можно построить уравнение типа (8), которое обобщает соотношения (4), (5) и (7):

$$\sigma(d) = \{\sigma_1 S_1(d_{k1}) + \sigma_2 (1 - S_1(d_{k1}))\} S_2(d_{k2}) + \sigma_3 (d)(1 - S_2(d_{k2})). \quad (11)$$

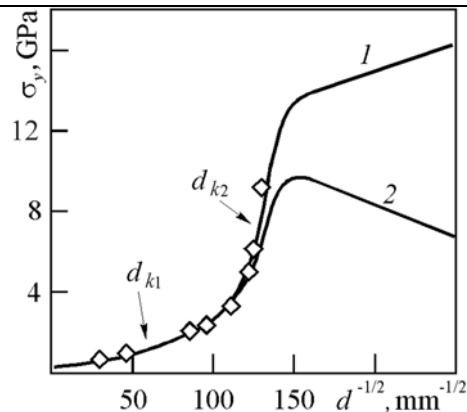
Уравнение (11) учитывает изменение механизмов упрочнения в окрестности некоторых критических размеров зерен. В соответствии с ним, если все зерна, которые отвечают данному распределению, находятся в области $d > d_{k1}$, то выполняется зависимость (4), в интервале значений от d_{k1} до d_{k2} – зависимость (5) и при размерах зерен меньше d_{k2} – зависимость (7).

Кривая 1 (рис. 6) построена при значениях $\sigma_0 = 0,22$ GPa, $k_y = 14$ Н/мм^{3/2}, $d_{k1} = 0,31$ μm , $s_1 = 0,3$ и $t = 5$ nm и хорошо согласуется с экспериментальными данными (точки на кривой). Переход в наноразмерную область происходит при $d_{k2} = 0,057$ μm . Для кривых 1 и 2 в области наноразмеров приняты значения $\sigma_{GV} = 12$ GPa (несколько выше нижней оценки теоретической прочности хрома), $\sigma_{B1} = 20$ GPa (для сильной связи по границам зерен, когда $\sigma_{B1} > \sigma_{GV}$) и $\sigma_{B2} = 2$ GPa для гипотетического случая слабого межзеренного сцепления. Отметим, что в работе [22] предпринята похожая попытка получить ниспадающую ветвь на зависимости $\sigma_y(d)$ при сходных допущениях об эффективной толщине границы и прочности зернограницного материала и материала тела зерна.

Рис. 6. Изменение предела текучести осажденного хрома в зависимости от размера зерна в соответствии с обобщенным уравнением (11):

1 – сильные; 2 – слабые границы зерен.

Fig. 6. Variation of the yield strength of the chromium obtained by magnetron sputtering on the grain size in accordance with the generalized equation (11): 1 – strong; 2 – weak grain boundaries.



Таким образом, обобщенное уравнение (11) позволяет проанализировать как смену механизмов упрочнения при изменении размера зерна, так и прогнозировать возрастание или же снижение напряжения течения при определенных параметрах. Отметим, что появление “обратной” зависимости Холла–Петча обсуждалось в ряде работ как на качественном уровне, так и с использованием аналитических выражений, основанных, в том числе, и на описании особенностей движения дислокаций в наноструктурированных материалах. В частности [21], был предложен “коэффициент аннигиляции дислокаций в границах зерен наноматериалов”. Представление о наноструктурированном материале как о композиционном более точно отражает ситуацию, поскольку при размерах зерен меньше чем 10...20 nm [23 и др.] размножение дислокаций и, соответственно, их движение внутри нанозерен практически исключены, а “обратный” эффект наиболее отчетливо проявляется именно в этой области размеров зерен.

ВЫВОДЫ

Показано, что при измельчении зерна в поликристаллических материалах существует два критических размера зерен, при достижении которых меняется механизм упрочнения. Установлены соотношения, описывающие характер изменения предела текучести при достижении соответствующих критических размеров зерен.

С помощью сигмоидальных s -функций построено обобщенное уравнение, которое описывает зависимость предела текучести от размера зерен в широком интервале с учетом изменения ее характера при достижении соответствующих критических размеров зерен. Уравнение позволяет прогнозировать значения предела текучести (твердости) поликристаллического материала в широком интервале размеров зерен с учетом влияния таких факторов, как прочность межзеренного сцепления, эффективная толщина границы.

РЕЗЮМЕ. Показано, що в полікристалічних матеріалах під час здрібнювання зерен до нанокристалічних розмірів існують два критичні розміри, з досягненням яких змінюється механізм зміцнення. Отримано узагальнене рівняння, яке описує залежність границі текучості від розміру зерен у широкому діапазоні з урахуванням переходів від однієї залежності до іншої з досягненням критичних розмірів зерен.

SUMMARY. It is shown that in polycrystalline materials in grains crushing to nanosizes there are two critical sizes at which the strengthening mechanism varies. The generalized equation which describes the dependence of the yield stress on the size of grains in a wide range taking into account transitions from one dependence to another when reaching the critical sizes of grains is obtained.

1. Андреевский П. А., Глезер А. М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах II. Механические и физические свойства // Физика металлов и металловедение. – 2000. – **89**, № 1. – С. 91–112.
2. Gleiter H. Nanostructured materials // Progress in Mat. Sci. – 1989. – **33**. – P. 223–315.
3. Gleiter H. Materials with ultrafine microstructures: retrospectives and perspectives // Nanostruct. Mater. – 1992. – **1**. – P. 1–19.
4. Gryaznov V. G. and Trusov L. I. Size effects in micromechanics of nanocrystals // Progress in Mat. Sci. – 1993. – **37**. – P. 289–401.
5. Siegel R. W. What do we really know about the atomic-scale structure of nanophase materials // J. Phys. Chem. Solids. – 1994. – **55**. – P. 1097–1106.
6. Palumbo G., Erb U., and Aust K. T. Triple line disclination effects on the mechanical behavior of materials // Scripta Met. Mater. – 1990. – **24**. – P. 2347–2350.
7. Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов / В. И. Трефилов, В. Ф. Моисеев, Э. П. Печковский и др. – К.: Наук. думка, 1987. – 245 с.
8. Veprek S. The search for novel, superhard materials // J. Vac. Sci. Technol. – 1999. – **17**, № 5. – P. 2401 electrodeposited nanocrystalline nickel / K. S. Kumar, S. Suresh, M. F. Chisholm et al. // Acta Mater. – 2003. – **51**. – P. 387–392.
9. Vollath D. Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Applications. – Weinheim Wiley-VCH-Verl. – Weinheim, Germany, 2008. – 352 p.
10. Structure and microhardness of polycrystalline chromium produced by magnetron sputtering / S. A. Firstov, T. G. Rogul, V. T. Marushko, and V. A. Sagaydak // Вопросы материаловедения. – 2003. – №1 (33). – С. 201–205.
11. Структура, механическое поведение и нанотвердость поликристаллических хромовых и молибденовых покрытий, полученных методом магнетронного распыления / С. А. Фирстов, Т. Г. Роголь, В. Л. Свечников и др. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2003. – **25**, № 9. – С. 1153–1164.
12. Thompson A. M. Substructure strengths mechanisms // Met. Trans. – 1977. – **8**, № 6. – P. 833–842.
13. Фирстов С. А., Грайворонский Н. А., Саржан Г. Ф. Механизмы деформационного упрочнения ОЦК-металлов и кривая напряжение–деформация // Металлофизика и новейшие технологии. – 1997. – **19**, № 1. – С. 67–75.
14. Фирстов С. А., Луговской Ю. Ф. Особенности влияния микроструктуры на прочность композиционных материалов при статическом и циклическом нагружениях // Электронная микроскопия и прочность материалов. – 2008. – Вып. 15. – С. 83–88.
15. Концепція “корисних” домішок і механічні властивості наноструктурованих плівок хрому та молибдену / С. О. Фирстов, Т. Г. Роголь, В. Л. Свечников, С. М. Дуб // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2006. – **42**, № 1. – С. 113–119.
(Firstov S. O., Rohul’ T. H., Svechnikov V. L., and Dub S. M., Concept of “Useful” Impurities and Mechanical Properties of Nanostructured Chromium and Molybdenum Films // Materials Science. – 2006. – **42**, № 1. – P. 121–126.)
16. Ultimate strengthening, theoretical and limit tool hardness / S. A. Firstov, T. G. Rogul, V. F. Gorban, and E. P. Pechkovsky // Key Engng. Mat. – 2009. – **409**. – P. 128–136.
17. Gibson L. J. and Ashby M. F. Cellular Solids. Structure & Properties. – Oxford: Printed in Great Britain, 1988. – 207 p.
18. Valiev R. Z. and Alexandrov I. V. Nanostructured Materials Produced by Severe Plastic Deformation. – Moscow: Logos, RF, 2000. – 272 p.
19. Механические свойства нано- и микрокристаллических металлов / А. В. Нохрин, В. Н. Чувильдеев, Е. С. Смирнова и др. – Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 2007. – 46 с.
20. Малыгин Г. А. Влияние дисперсии распределения зерен по размерам на прочность и пластичность нанокристаллических материалов // Физика твердого тела. – 2008. – **50**, вып. 6. – С. 1013–1017.
21. Takeuchi S. The mechanism of the inverse Hall-Petch relation of nanocrystals // Scripta Mater. – 2001. – **44**. – P. 1483–1487.
22. Veprek S. New development in superhard coatings: the superhard nanocrystalline-amorphous composites // Thin Solid Films. – 1998. – **317**(1–2). – P. 449–454.

Получено 17.11.2009