

УДК 621.9.048

*Л. И. ГРЕЧИХИН, С. А. ИВАЩЕНКО*

## ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

**Введение.** Конструкционные материалы, применяемые в машиностроении, работают при больших механических и тепловых нагрузках. В таких условиях работы к ним предъявляются следующие требования: высокая надежность, максимальная износостойкость, способность выдерживать высокие механические и тепловые нагрузки, при этом коррозионная стойкость должна быть максимальной, а массогабаритные характеристики — минимальные. Указанные требования обеспечивают путем нанесения на конструкционные материалы разного рода упрочняющих покрытий. Для этих целей используются различные методы: механический [1] и лазерный [2], электролитический [3], газопламенное и плазменное напыление [4], электроискровая обработка [5], ионная имплантация [6] и др. Разнообразие методов упрочнения материалов приводит к тому, что в каждом случае разрабатывается своя физическая модель с привязкой к конкретной технологии, а общий подход сводится к чисто качественному описанию без анализа структурных связей и рассмотрения различных типов взаимодействий [1–6].

Первую работу [7], где была предпринята попытка сформулировать общую физическую модель упрочнения материалов на основе применения квантово-механических методов расчета, следует рассматривать как постановку задачи, поскольку была рассмотрена только физическая адсорбция мономолекулярных слоев покрытия с подложкой, без учета объемного формирования упрочняющего слоя. В настоящей работе рассмотрен механизм упрочнения деталей, позволяющий получить необходимые механические, физические, химические и эксплуатационные свойства их рабочих поверхностей. Ввиду этого прежде всего необходимо рассмотреть, как формируется энергия связи в твердых телах с учетом их структуры и возникновения тех или иных типов взаимодействий и на данной основе осуществить прогноз формирования необходимого упрочняющего покрытия с заданными свойствами и экспериментально подтвердить теоретический расчет.

**1. Физическая модель формирования энергии связи в твердых телах.** Энергия связи атомов (молекул) в твердых телах является основной энергетической характеристикой, которая определяет механические и физико-химические свойства конструкционных материалов. Попытки создать надежные квантово-механические методы расчета энергий связи в твердых телах не дали положительных результатов [8]. Причина заключается в использовании весьма грубых физических моделей. В настоящей работе в основу физической модели взаимодействия частиц в твердом теле были положены следующие принципы.

1. Взаимодействие частиц в твердом теле определяется бинарным взаимодействием ближайших трех координационных слоев. Остальные слои полностью экранируются. Первый координационный слой почти полностью открыт для бинарного взаимодействия, второй координационный слой частично открыт для бинарного взаимодействия, а третий заметно экранируется частицами первого и второго координационных слоев. Потенциал взаимодействия, введенный Беруди [9] и Ван-дер-Зилом [10], заменен на потенциал взаимодействия, введенный Сили [11], с учетом коэффициента видности, который определяется структурой кристалла и формирует долю от общего бинарного взаимодействия между разными координационными сферами.

2. Вероятность распределения валентного электрона по энергиям внутри металла определяется уширениями основного состояния и всех возбужденных состояний нейтральных атомов (молекул), которые формируют кристаллическую структуру с учетом их статистических весов. Вероятность участия возбужденных состояний в формировании зоны Бриллюэна определяется величиной перекрытия их дисперсионного уширения с аналогичным уширением основного состояния. Уровень Ферми при этом определяется не от дна зоны проводимости, а от нулевого значения энергии.

3. В каждом бинарном взаимодействии учитывались ковалентные связи: валентных электронов первой кратности ионизации друг с другом; электронов второй кратности ионизации с валентным электроном первой кратности ионизации\*; электронов третьей кратности ионизации с электронами первой и второй кратности ионизации\*; электронов второй и третьей кратности ионизации друг с другом.

4. Доля ионной связи для атомарных частиц определялась по методу Полинга [12] в соответствии с электроотрицательностью взаимодействующих частиц, а для молекулярных частиц, обладающих дипольным электрическим моментом, — по методу Коулсона [13].

На основании данных предположений была разработана методология расчета энергий связи. Из квантово-механической модели атома, определив момент импульса и использовав равенство центробежной и центростремительной сил, можно рассчитать скорость вращения валентного электрона  $v_k$  в определенном энергетическом состоянии  $E_k$ :

$$v_k = \begin{cases} \frac{Z^* e^2}{2\epsilon_0 h n^*} & \text{при } l = 0; \\ \frac{Z^* e^2}{2\epsilon_0 h \sqrt{l(l+1)}} & \text{при } l \geq 1, \end{cases} \quad (1)$$

где  $Z^*$  — эффективный заряд ядра атома;  $e$  — заряд электрона;  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума;  $h$  — постоянная Планка;  $n^*$  — эффективное главное квантовое число;  $l$  — азимутальное квантовое число.

В свою очередь, эффективное главное квантовое число и эффективный заряд ядра определяются следующими зависимостями:

$$n^* = \sqrt{\frac{E_H}{\theta_i - E_k}},$$

где  $E_H$  — энергия ионизации атома водорода;  $E_k$  — энергия  $k$ -го энергетического состояния атома (молекулы);  $\theta_i$  — энергия ионизации атома (молекулы);

$$Z^* = \gamma - \frac{S}{2} \quad (2)$$

( $\gamma$  — эффективный заряд невозмущенного атома;  $S$  — интеграл перекрытия). Эффективный заряд невозмущенного атома находим из выражения:

$$\gamma = \frac{4\pi\epsilon_0 \langle r \rangle \theta_i}{e^2} \quad (3)$$

( $\langle r \rangle$  — радиус нейтрального атома).

Вероятность обмена электронов между выбранным атомом и его ближайшим окружением за один оборот определяется интегралом перекрытия бинарного взаимодействия  $S_i$ , умноженного на количество частиц в каждом координационном слое  $N_i$ , т. е.

$$S_{abs} = \sum_{i=1}^3 N_i S_i. \quad (4)$$

Если интеграл перекрытия  $S_{abs}/2 \geq \gamma$ , то эффективный заряд ядра равен нулю, а это значит, что с некоторого уровня энергии нейтрального атома валентный электрон не взаимодействует с ядром атома. Это обстоятельство побудило Зоммерфельда [14] ввести понятие «квазисвободный» электрон и в дальнейшем описывать состояние электронов в металле плоскими волнами с учетом теоремы Блоха. Такой подход оказался неприменимым, так как невозможно представить движение электронов в металле в виде плоских волн. Это обусловлено тем, что они описываются волновыми функциями нейтрального атома, а их распределение по энергиям в каждом энергетическом состоянии нейтрального атома подчиняется дисперсионному закону.

\* Поскольку взаимодействие перекрестное, то его необходимо учитывать дважды.

В конденсированной среде уровни энергии нейтрального атома подвержены значительному уширению вследствие непрерывного обмена электронов между атомами решетки. Поэтому в соответствии с неравенством Гейзенберга для энергии уширение  $k$ -го энергетического состояния нейтрального атома в электронвольтах с учетом (1)—(4) следующее:

$$\Delta E_k = \begin{cases} \frac{27,2116Z^*2}{n^3} & \text{при } l = 0; \\ \frac{27,2116Z^*2}{[l(l+1)]^{3/2}} & \text{при } l \geq 1, \end{cases} \quad (5)$$

данному уширению соответствует дисперсионное распределение вида

$$\rho_k(\varepsilon) = A_k \frac{\Delta E_k/2}{(\theta_i - E_k - \varepsilon)^2 + (\Delta E_k/2)^2} \quad (6)$$

( $A_k$  — нормировочный множитель).

Результирующее распределение энергетических уровней в металле представляет собой не вырожденное состояние

$$\rho_{disp}(\varepsilon) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k G_k P_k \frac{\Delta E_k/2}{(\theta_i - E_k - \varepsilon)^2 + (\Delta E_k/2)^2}. \quad (7)$$

Здесь  $G_k$  — количество уровней энергии в  $k$ -м состоянии;  $P_k$  — вероятность взаимного перекрытия дисперсионных распределений возбужденного  $k$ -го уровня энергии и основного состояния нейтрального атома:

$$P_k = \int_{-\infty}^{\varepsilon_k} \rho_k(\varepsilon) d\varepsilon + \int_{\varepsilon_k}^0 \rho_0(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (8)$$

где  $\varepsilon_k$  — энергия, в которой имеет место равенство  $\rho_k(\varepsilon_k) = \rho_0(\varepsilon_k)$ . Вследствие уширения основного состояния и возбужденных уровней энергии определенная доля электронов будет чисто свободной, легко поддающейся расчету. В итоге результирующее распределение электронов по энергетическим уровням энергии внутри металла определяется как связанными электронами, так и свободными в соответствии с распределением Ферми—Дирака. Если проинтегрировать выражение (7) с учетом распределения Ферми—Дирака по переменному верхнему пределу так, чтобы полученный интеграл был равен единице, то верхний предел будет соответствовать значению уровня Ферми, отсчитанному от нулевого значения энергии, т. е.

$$\int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \rho_{disp}(\varepsilon) d\varepsilon = 1. \quad (9)$$

Результаты вычисления уровня Ферми по (9) методом последовательных приближений после третьего шага приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения эффективного заряда невозмущенного атома ( $\gamma$ ), а также положение уровня Ферми (эВ) в кристалле, отсчитанного от нулевого значения энергии, определенные по (9) и (10)

| Параметр         | Металл |              |       |       |       |
|------------------|--------|--------------|-------|-------|-------|
|                  | Na     | $\alpha$ -Fe | Al    | Ti    | Cu    |
| $\gamma$         | 0,793  | 0,936        | 0,755 | 0,942 | 0,944 |
| $\varepsilon'_F$ | 1,096  | 2,593        | 1,618 | —     | —     |
| $\varepsilon_F$  | 1,020  | 2,593        | 1,665 | 3,815 | 2,050 |



Начальный уровень Ферми можно получить следующим образом. Вследствие возникновения дополнительного взаимодействия между атомами внутри твердого тела энергия связи валентного электрона должна быть ниже, чем в случае нейтрального атома. Сумма этих энергий определяет потенциальную яму, в которой находятся валентные электроны внутри твердого тела, т. е.

$$\theta_i + \varepsilon_F = \frac{\gamma e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_F}, \quad (10)$$

где  $r_F$  — радиус Ферми поверхности. Отсюда находим величину  $\varepsilon'_F$ , которая представляет собой не что иное как энергию Ферми, отсчитанную от нулевого значения энергии свободного атома. Результаты вычислений приведены в табл. 1. Положения уровня Ферми, полученные разными способами, достаточно хорошо коррелируют между собой. Плотность вероятности распределения валентного электрона по уровням энергии составит:

$$\rho_e(\varepsilon) = \rho_{disp}(\varepsilon) f(\varepsilon), \quad (11)$$

где  $f(\varepsilon)$  — распределение Ферми—Дирака.

В соответствии с распределением (11) энергия ковалентной связи взаимодействия атомов в металле  $E_{св.рез}$  представляется с учетом ослабления взаимодействия, вызванного разогревом металла, в виде:

$$E_{св.рез} = \sum_{i=1}^3 N_i (E_{св.i} - W_i n_i k_B T / 2). \quad (12)$$

Здесь  $N_i$  — число частиц в  $i$ -й координационной сфере;  $n_i$  — число степеней свободы, которые участвуют в ослаблении бинарного взаимодействия;  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $E_{св.i}$  — энергия бинарного взаимодействия частиц в твердом теле;  $W_i$  — вероятность возбуждения колебательных степеней свободы в  $i$ -й координационной сфере;  $T$  — температура твердого тела. В свою очередь

$$E_{св.i} = Z_1^* Z_2^* k_i^2 \int_{-\infty}^{\infty} \rho_1(\varepsilon_1) d\varepsilon_1 \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \rho_2(\varepsilon_2) \frac{H_{1,1} + H_{1,2}}{1 + S} d\varepsilon_2. \quad (13)$$

Здесь  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — функции распределения электронов по энергиям для атомов бинарного взаимодействия, определяемых по (11);  $H_{1,1}$  — кулоновский интеграл;  $H_{1,2}$  — обменный интеграл и  $S$  — интеграл перекрытия;  $Z_1^*$ ,  $Z_2^*$  — эффективные заряды взаимодействующих частиц;  $k_i$  — коэффициент видности  $i$ -й координационной сферы;

$$W_i = \int_{E_{св.i}}^{\infty} f_{M-B}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (14)$$

где  $f_{M-B}(\varepsilon)$  — функция распределения Максвелла—Больцмана по энергиям.

Результаты расчета энергии связи, выполненного для ряда металлов и неметаллов при их взаимодействии с железной и алюминиевой подложками, приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Энергия связи мономолекулярного слоя (эВ) различных веществ на алюминиевой и железной основах

| Основа | Тип взаимодействия | Вещество |       |       |       |       |       |       |       |
|--------|--------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|        |                    | Al       | Fe    | Ti    | Cr    | Ni    | Cu    | C     | N     |
| Al     | $E_{ков}$          | 3,226    | 4,503 | 4,501 | 4,512 | 5,159 | 4,679 | 3,834 | 4,224 |
|        | $E_{ион}$          | 0        | 0,132 | 0     | 0,027 | 0,216 | 0,213 | 1,142 | 2,911 |
|        | $E_{рез}$          | 3,226    | 4,635 | 4,501 | 4,539 | 5,375 | 4,892 | 5,276 | 7,135 |
| Fe     | $E_{ков}$          | 3,187    | 4,189 | 4,233 | 4,239 | 4,314 | 4,021 | 2,707 | 2,984 |
|        | $E_{ион}$          | 0,132    | 0     | 0,140 | 0,056 | 0,028 | 0,028 | 1,540 | 3,116 |
|        | $E_{рез}$          | 3,319    | 4,189 | 4,374 | 4,296 | 4,342 | 4,050 | 4,247 | 6,100 |

Для чистых металлов рассчитанное значение энергии связи достаточно хорошо совпадает с данными [17].

Разнородные металлы или неметаллы при нанесении на поверхность основы создают металлические или интерметаллические соединения. В последних кроме ковалентной связи возникает дополнительно ионная связь и тогда результирующая энергия связи для мономолекулярного слоя определяется следующим выражением:

$$E_{M-M} = N_1 \left[ Z_1^* Z_2^* \int_{-\infty}^{\infty} \rho_1(\epsilon_1) d\epsilon_1 \int_{-\infty}^{\infty} \rho_2(\epsilon_2) \frac{H_{1,1} + H_{1,2}}{1+S} d\epsilon_2 + \sigma_k \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 R_{1,2}} - W_{M-M} k_B T \right], \quad (15)$$

где  $N_1$  — количество частиц, с которыми одновременно взаимодействует упрочняющая частица с основой;  $R_{1,2} = r_1 + r_2$  — сумма ковалентных радиусов взаимодействующих атомов металла;  $\sigma_k$  — доля ионной связи;  $W_{M-M}$  — вероятность разрыва бинарной связи частиц основы и частиц упрочняющего покрытия.

Если на упрочняющую поверхность наносится много мономолекулярных слоев со встроенным дипольным электрическим моментом, то энергия связи оценивается следующим образом:

$$E_{M-C} = \sum_{i=1}^3 N_1 \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \rho_1(\epsilon_1) d\epsilon_1 \int_{-\infty}^{\infty} \rho_2(\epsilon_2) \frac{H_{1,1} + H_{1,2}}{1+S} d\epsilon_2 + \sigma_k \frac{p_3^2 \varphi(\alpha_i, N_i)}{4\pi\epsilon_0 R_i^3} - k_B T \right]. \quad (16)$$

Здесь  $R_i$  — определяется с учетом структуры конденсированной фазы и плотности вещества;  $\varphi(\alpha_i, N_i)$  — функциональная связь от взаимного расположения электрических диполей в структуре конденсированной среды;  $p_3$  — электрический момент диполя;  $\alpha_i$  — угол между направлением диполя и радиусом-вектором диполь-дипольного взаимодействия.

**2. Принципы упрочнения металлов металлическими и интерметаллическими соединениями.** Результаты расчета энергий сцепления атомов с основой из железа и алюминия приведены в табл. 2. Энергия связи тем выше, чем больше доля ионной связи. На железной основе доля ионной связи наименьшая для никеля, а наибольшая для углерода и азота. Поэтому углерод и азот широко используют для упрочнения железа. Более твердое покрытие получается при азотировании стали [18], что естественно, так как доля ионной связи в этом случае является наибольшей.

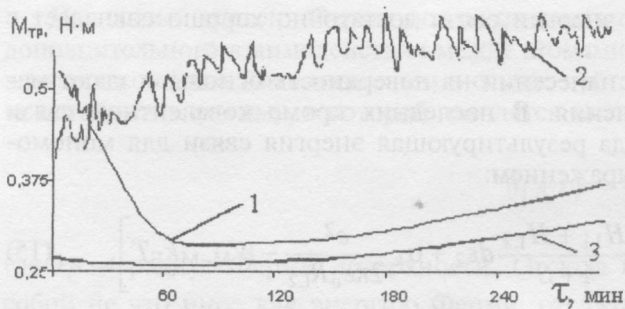
Рассмотрим, какой энергией связи обладает интерметаллическое соединение нитрида титана TiN на поверхностях железа и алюминия\*\*. Результаты расчета энергий связи по (15) с использованием метода Коулсона [13] соответственно на  $\alpha$ -железе составляют 4,142, на алюминии — 3,404 и на титане — 3,495 эВ. Полученные значения относятся к одному атому, находящемуся в одной ячейке адсорбции без учета латерального взаимодействия и взаимодействия мономолекулярного слоя с верхними слоями.

Нитрид титана обладает хорошими механическими и физическими свойствами (модуль упругости 620 ГПа, модуль изгиба 240 МПа, микротвердость примерно 20 ГПа, температура плавления 2947 °С). Нанесение многослойного покрытия из такого материала на металлическую основу создает значительное упрочнение, что обусловлено диполь-дипольным взаимодействием, добавленным к ковалентной связи. Расчет энергии связи нитрида титана по (16) дает значение 5,87 эВ, которое превосходит как энергию связи частиц металлической основы, так и связь мономолекулярного слоя TiN с основой с учетом латерального взаимодействия (5,42 эВ). В результате возникают внутренние напряжения, направление которых противоположно внешнему давлению. Таким образом разрушающее действие внешнего давления значительно ослабляется.

Резкое увеличение внутреннего напряжения на границе раздела ослабляет связь частиц покрытия с основой, что приводит к отслаиванию покрытия. Такое явление устраняется путем создания промежуточных слоев, которые уменьшают внутренние напряжения. Например, на поверхность железа вначале внедряются атомы титана, затем наносится нитрид титана. Повторение такого процесса позволяет получить многослойное покрытие из нитрида титана. В случае упрочнения алюминия на его поверхность вначале внедряются атомы меди, а затем наносится многослойное покрытие из нитрида титана (промежуточные слои могут быть самые разнообразные).

\*\* Для TiN энергия ионизации оценена по значениям энергии ионизации TiO, ZrO и ZrN (8,14 эВ), а дипольный электрический момент (5,29 D) найден методом Полинга по значению электроотрицательности и доли ионной связи [12].





Зависимость момента трения от времени испытаний и способа упрочнения: 1 — обе поверхности деталей пары трения упрочнены покрытием TiN; 2, 3 — одна из поверхностей деталей пары трения упрочнена соответственно покрытием TiN и Cu-TiN (упрочненные детали — сталь 12X18H10T, контртело — закаленная сталь ШХ15)

3,50 эВ, а связь между молекулами нитрида титана — 5,87 эВ. Возникает ситуация, когда энергия связи между частицами попеременно то уменьшается, то возрастает по мере удаления от основы. Внутренние напряжения взаимно компенсируют друг друга, и в конечном счете препятствуют внешнему воздействию, что и требуется для эффективного упрочнения основы.

Микротвердость поверхностного слоя упрочненных образцов из сплава Д16Т повысилась с 1700 до 12000 МПа. Адгезионная прочность покрытия из нитрида титана составила порядка 380 МПа. Формирование многослойного покрытия позволило уменьшить величину остаточных напряжений в поверхностных слоях образцов в 1,3—1,6 раза [16]. Результаты исследования износостойкости и фрикционных характеристик поверхностей образцов с многослойным покрытием из нитрида титана в условиях трения скольжения без смазочного материала (рисунок) также свидетельствуют о высокой эффективности предложенной технологии упрочнения. В табл. 3 приведены значения коэффициентов трения образцов с упрочняющими покрытиями.

Таблица 3. Величины коэффициентов трения для пар образцов из различных материалов

| Пара трения                     | Коэффициент трения |
|---------------------------------|--------------------|
| Д16Т—Д16Т                       | 0,80—0,93          |
| БрА10—12Х18Н10Т                 | 0,61—0,67          |
| Д16Т + TiN—Д16Т + TiN           | 0,40—0,52          |
| Д16Т + TiN—ШХ15                 | 0,42—0,58          |
| 12Х18Н10Т + TiN—12Х18Н10Т + TiN | 0,14—0,29          |
| 12Х18Н10Т + TiN—ШХ15            | 0,35—0,50          |

**4. Заключение.** Таким образом, сформулируем наиболее важные результаты проведенных исследований. Разработана физическая модель формирования энергии связи одинаковых и разнородных атомных (молекулярных) частиц. Ковалентная связь определяется квантово-механически с применением теории возмущения, а волновые функции аппроксимируются в водородоподобном приближении с введением эффективного главного квантового числа и с учетом взаимодействия уровней энергии однократной, двукратной и трехкратной ионизации. При взаимодействии разнородных частиц необходимо учитывать кроме ковалентной связи долю ионной связи и диполь-дипольное взаимодействие. Доля ионной связи для атомарных частиц определяется по разности их электроотрицательности в соответствии с методом Полинга, а для молекулярных частиц, которые обладают встроенным электрическим дипольным моментом, методом Коулсона. Результирующая энергия связи является суммой совместного бинарного взаимодействия с первой, второй и третьей координационными сферами.

По разработанной методике выполнены расчеты энергий связи ряда металлов и интерметаллических соединений. Показано, что бинарное взаимодействие основного состояния с уровнем энергии второй кратности ионизации может составлять до 50% от взаимодействия между частицами, которые находятся в основном состоянии. Для частиц, обладающих встроенным электрическим дипольным моментом, диполь-дипольное взаимодействие является определяющим в результирующей энергии связи.

Экспериментальные исследования физико-механических свойств многослойных покрытий подтвердили их высокие эксплуатационные характеристики.

## Summary

The physical model of particles interaction at vacuum-plasma coatings formation is considered. The technique for binding energy calculation in solids is suggested, taking into account the change of effective nucleus charge.

Based on calculations carried out the principles of hardening vacuum-plasma coatings design with specified physico-mechanical operating performances are suggested.

## Литература

1. Бернштейн М. Л. Структура деформируемых кристаллов. М., 1978.
2. Рыкалин Н. Н., Углов А. А., Зуев И. В., Кокора А. Н. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов. Справочник. М., 1985.
3. Кудрявцев Н. П. Электролитические покрытия металлами. М., 1979.
4. Кудинов В. В., Иванов В. М. Нанесение плазмой тугоплавких покрытий. М., 1981.
5. Вишницкий А. Л., Ясногородский И. З., Григорчук И. П. Электрохимическая и электромеханическая обработка металлов. Л., 1971.
6. Аброян И. А., Андронов А. Н., Титов А. И. Физические основы электронной и ионной технологии. М., 1984.
7. Гречихин Л. И., Василенко А. Г., Спиридонов Н. В. и др. // Физика и химия обработки материалов. 1990. № 3. С. 76—81.
8. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела (в 2 т.). М., 1979.
9. Baroody E. M. // Phys. Rev. 1950. Vol. 78. P. 780—787.
10. Van der Ziel // Phys. Rev. 1953. Vol. 92. P. 35—39.
11. Seely S. // Phys. Rev. 1941. N 1. P. 75—78.
12. Полинг Л., Полинг П. Химия. М., 1978.
13. Коулсон Ч. Валентность. М., 1965.
14. Зоммерфельд А. Электродинамика. М., 1956.
15. Юм Розери В. Атомная теория для металлургов. М., 1956.
16. Citrin R. H., Wertheim G. K., Schluter M. // Phys. Rev. 1979. Vol. 20, N 8. P. 3067—3114.
17. Справочник химика. М.; Л. 1966. Т. 1.
18. Белоцкий А. В., Павловская А. Н. // Металлофизика и новейшие технологии. 1999. Т. 21, № 6. С. 76 (80).
19. Иващенко С. А., Фролов И. С., Мрочек Ж. А. Газотермические и вакуумно-плазменные покрытия со специальными физико-механическими свойствами. Мн., 2001.

Белорусский национальный  
технический университет

Поступила в редакцию  
05.04.2001