

# Использование нанотехнологий при изготовлении деталей трубопроводной арматуры

П.А. Тополянский, к.т.н., НПФ «Плазмацентр», г. Санкт-Петербург

## **Введение**

Промышленная запорно-регулирующая арматура является одним из самых массовых видов технологического оборудования, применяемого практически во всех отраслях промышленности, поэтому повышение ее конкурентоспособности и надежности является актуальной задачей.

Традиционное конструирование деталей трубопроводной арматуры включает: выбор материала, определение геометрических параметров (в виде размеров, допустимых отклонений на размеры, параметров шероховатости), учет технологических операций обработки (механическая, термическая, абразивная, в отдельных случаях – химико-термическая обработка, наплавка или напыление износостойкими и антифрикционными материалами с последующей абразивной обработкой). На основании чертежа контролируемые параметрами деталей трубопроводной арматуры являются их геометрические размеры, шероховатость поверхности и твердость.

**Следует признать, что имеющиеся резервы повышения износостойкости деталей трубопроводной арматуры с точки зрения свойств применяемых материалов и известных технологий их изготовления практически полностью исчерпаны.**

Существующие технологии повышения долговечности трубопроводной арматуры (например, наплавка хромистых сталей, кобальтовых сплавов) имеют недостатки, связанные с использованием высокотемпературных источников нагрева. Предварительный подогрев, сварочный нагрев, последующее охлаждение, значительное перемешивание с основным металлом настолько изменяют структуру и свойства исходного материала в зоне расплавления и околошовной зоне, что получить качественную наплавку без дефектов с необходимым уровнем свойств оказывается весьма затруднительно. Особенно это усугубляется при наплавке деталей сложных форм, имеющих неодинаковое сечение в различных частях. При использовании в качестве основного материала хромистых сталей процесс наплавки может приводить к выгоранию хрома, образованию тугоплавких окислов, получению крупнозернистой структуры, а это в свою очередь сказывается на пониженной стойкости околошовной зоны против коррозии по сравнению с основным металлом. Для предупреждения выгорания хрома и выпадения карбидов хрома наплавку необходимо производить быстро, избегая перерывов и повторных нагревов, что является крайне затруднительным при наплавке деталей трубопроводной арматуры.

Одним из новых направлений на пути создания конкурентоспособных и долговечных деталей трубопроводной арматуры является применение современных нанотехнологий, связанных с нанесением упрочняющих нанопокровов. В условиях экономического кризиса эффективность использования таких технологий повышения стойкости, надежности и качества изнашиваемых деталей многократно возрастает.

Положительный опыт использования нанотехнологий в арматуростроении уже имеется. Так, ОАО «Благовещенский арматурный завод» выпускает запорные задвижки DN 300, изготавливаемые из стали 14X17H2 или 20X13 с вакуумным ионно-плазменным нанесением нанопокровов из нитрида титана.

## **Условия эксплуатации и выбор метода упрочнения**

При эксплуатации трубопроводной арматуры, в результате схватывания трущихся поверхностей образуются задиры, которые в дальнейшем вызывают интенсивный износ уплотнительных поверхностей. Данные разрушения приводят к разгерметизации затвора и утечке рабочей среды. Во многих случаях это усугубляется дополнительным эрозионно-кавитационным и коррозионным воздействием, осаждением смол и других осадков, воздействием пара при высоких давлениях и температуре.

Необходимо отметить, что для долговременной работы уплотнительных поверхностей трубопроводной арматуры важны антифрикционные свойства трущихся поверхностей, а именно низкий коэффициент пары трения. Для этого наиболее перспективно использовать современные твердосмазочные покрытия, которые могут работать в рабочей среде без смазки в условиях трения. Известно, что к классу эффективных твердосмазочных материалов относятся соединения кремния, такие как  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiC}$  [2].

Перед технологами часто встает задача выбора упрочняющей технологии или метода нанесения функционального покрытия применительно к повышению долговечности конкретной изнашиваемой детали. Укрупненно все технологии упрочнения можно разделить на две большие группы: с последующей механической обработкой (например, технологии наплавки или напыления) и без последующей механической обработки. Ко второй группе относятся так называемые финишные методы, обеспечивающие повышение долговечности за счет: формирования поверхностных слоев

с антисхватывающимися свойствами, получения оптимальных параметров шероховатости, остаточных напряжений и рационального распределения микротвердости. Очевидно, что финишные технологии упрочнения при условии одинакового увеличения стойкости деталей имеют экономические преимущества и наиболее эффективны для использования.

Известно, что около 40% изнашиваемых деталей выходят из строя от физического износа за счет процессов схватывания. Данное явление проявляется в вырыве частиц металла с одних участков поверхностей и их налипании на другие участки поверхностей [3]. Таким образом, возможность создания антисхватывающих свойств рабочих поверхностей за счет технологий упрочнения является наиболее перспективным мероприятием. К методам уменьшения схватывания относятся: нанесение неметаллических покрытий; повышение твердости поверхности; уменьшение коэффициента трения; подбор сопряженных пар, не склонных к схватыванию; увеличение теплоустойчивости поверхностей трения; уменьшение температуры поверхностного слоя.

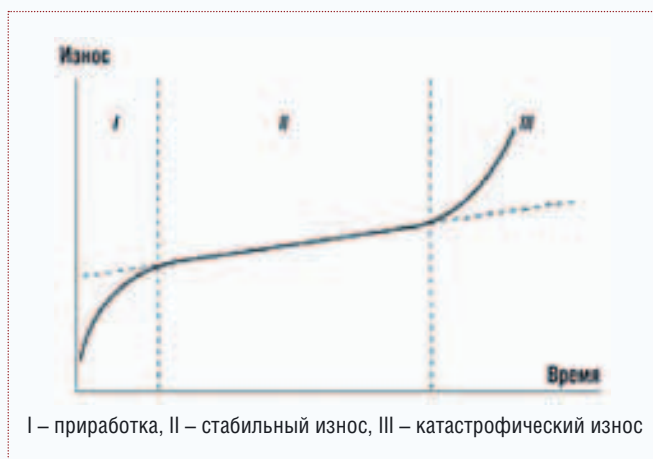


Рис. 1. Стадии изнашивания

Геометрические параметры изнашиваемых поверхностей деталей в процессе эксплуатации не сохраняют постоянных значений. Они изменяются во времени чаще всего по кривой Лоренца (рис. 1), которая характеризуется тремя периодами: приработка, установившееся и катастрофическое изнашивание [4]. В зависимости от исходных свойств трущихся рабочих поверхностей длительность периодов может изменяться в несколько раз. При этом износ за время приработки может достигать 30-50% от предельного износа [5]. Поэтому целесообразно уже на стадии окончательного изготовления деталей предусматривать такую финишную технологическую операцию, которая минимизирует именно длительность приработки. В качестве такой операции целесообразно использовать процесс нанесения тонкопленочного износостойкого покрытия.

### Финишное плазменное упрочнение

Разработанный новый способ [1] нанесения износостойкого нанопокрyтия на основе системы Si-O-C-N с использованием малогабаритной, мобильной и манев-

ренной установки отличается тем, что процесс не требует вакуума и осуществляется при обычных атмосферных условиях, что предопределяет его низкую трудоемкость и малые энергозатраты.

Данный процесс, получивший название финишное плазменное упрочнение (ФПУ), позволяет многократно повысить долговечность деталей, инструмента и технологической оснастки за счет нанесения износостойкого нанопокрyтия. Осаждение такого покрyтия возможно за счет использования паров жидкого двухкомпонентного технологического препарата Сетол, вводимого в малогабаритный плазмохимический генератор (при односменной работе установки расход технологического препарата Сетол в год не превышает 0,5 литра). Попадаемые пары в результате плазмохимических реакций обеспечивают формирование непосредственно на упрочняемой поверхности нанослоистого покрyтия. Циклическое нанесение покрyтия при взаимном перемещении плазменной струи и упрочняемой поверхности позволяет до минимума уменьшить термическое воздействие плазмы на упрочняемую поверхность, полностью исключая разупрочняющий отпуск для всех сталей. Интегральная температура упрочняемых деталей в процессе нанесения нанопокрyтия не превышает 100-150° С. Важными характеристиками ФПУ является локальность нанесения покрyтия, сохранение или улучшение параметров шероховатости, возможность обработки труднодоступных зон и изделий любых габаритов, деталей из разнородных материалов, обладающих повышенной газопроницаемостью (например, из чугуна).

Наносимое при ФПУ нанопокрyтие обладает: высокой твердостью (порядка 34 ГПа), химической инертностью, устойчивостью к окислению при повышенных температурах (до температур 1000° С), высокой сопротивляемостью усталостному разрушению в условиях циклических нагрузок и вибраций; низким коэффициентом трения (порядка 0,07), высокой адгезией к исходному материалу, высоким удельным электрическим сопротивлением (порядка 10<sup>6</sup> Ом·м), что уменьшает электромеханический износ при трении.

### Толщина и скорость охлаждения покрyтия

Толщина наносимого покрyтия в каждом цикле воздействия плазменной струи на подложку является важной характеристикой процесса ФПУ. Чтобы исключить перегрев обрабатываемого изделия при нанесении покрyтия, обычно скорость движения плазменной струи, формирующей покрyтие, лежит в диапазоне 10...100 мм/с. При таких скоростях перемещения плазменной струи покрyтие наносится слоями толщиной по (30...3) нм.

Для поверхностей с локальными упрочняемыми участками (например, уплотнительные поверхности кольца, седла, диска и т.п.) и с учетом многопроходного воздействия плазменной струи, общая толщина наносимого покрyтия равна сумме толщин по оси одиночной полосы покрyтия и может достигать 2...3 мкм [1].

Пары исходных веществ и соединений наносимого из плазмы покрyтия конденсируются на поверхности

основы в начальный момент в жидком виде при температуре порядка температуры плавления покрытия. Кроме этого следует отметить, что в парах исходного материала Сетол, используемого для ФПУ, присутствует такой сильный аморфизатор, как кремний. За счет мощного теплоотвода в основу наносимое покрытие быстро затвердевает и остывает. Расчеты [1] показывают, что скорость охлаждения покрытия составляет порядка  $(-10^{10} \dots -10^{12})$  К/с. При таких скоростях охлаждения покрытие должно затвердевать в аморфном состоянии. Основной металл под наносимым покрытием в слое глубиной менее 1 мкм нагревается до  $(300 \dots 400)^\circ\text{C}$  приблизительно за  $10^{-8}$  с, после чего остывает практически до исходной температуры металла (порядка  $100^\circ\text{C}$ ) за время менее  $10^{-5}$  с.

### Структура и элементный состав покрытия

Проведенный рентгенофазовый анализ подтвердил, что после ФПУ покрытие формируется в аморфном состоянии [1]. Как известно, в аморфном состоянии материала отсутствует дислокационная активность, аморфные покрытия обладают высокими значениями сопротивления пластической деформации и упругого восстановления. Причем контролируемое введение аморфизаторов, например, кремния, позволяет управлять структурой и свойствами нанопокровтий, а также обеспечивать жаростойкость нанопокровтий. Кроме этого кремний оказывает и позитивное влияние на триботехнические свойства нанопокровтий – в процессе трения он способствует формированию промежуточных твердосмазочных слоев, образующихся в результате трибохимических реакций [2].

При изучении микроструктуры покрытия системы Si-O-C-N, проведенном при помощи полевого эмиссионного растрового электронного микроскопа JSM-6700F с приставкой для энерго-дисперсионной спектроскопии JED-2300F фирмы JEOL (Япония), было показано, что размер структурных элементов формируемого покрытия изменяется от 5-100 нм в зависимости от режимов его нанесения.

Таким образом, размерность структурных элементов и толщина отдельных слоев в многослойном покрытии находится в наномасштабном диапазоне (менее 100 нм).

Определение элементного состава покрытия проводилось с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6460LV (Jeol, Япония) со спектрометром фирмы OXFORD. Для исследований были подготовлены образцы из стали 20X13 в виде прутка квадратного сечения размером 3x3 мм, длиной 30 мм, одна из сторон которого отшлифована до параметра  $Ra = 0,32$  мкм. Время нанесения покрытия варьировалось от 30 до 90 с (с интервалом 15 с).

Результаты исследования были обработаны с использованием программы фирмы OXFORD. На *рис. 2* приведен вид шлифа с покрытием со спектрограммой. Фотографии образцов позволяли измерить толщину покрытия и построить зависимость изменения толщины покрытия от времени его нанесения (*рис. 3*).

На основании спектрограмм был сделан вывод, что время нанесения покрытия не изменяет элементный со-

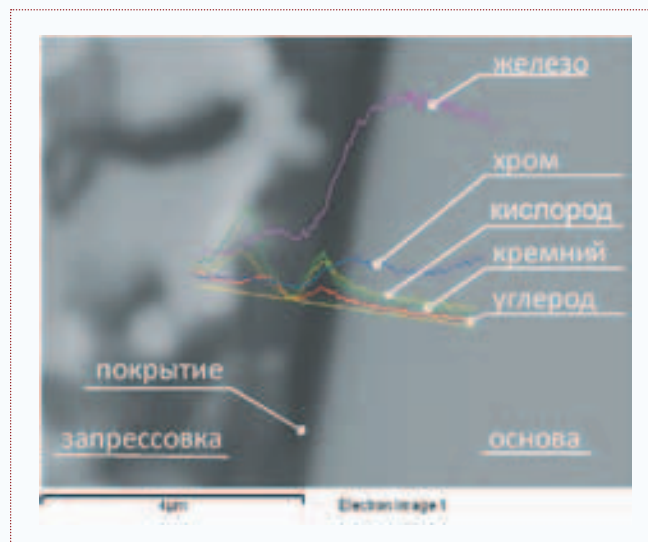


Рис. 2. Изображение образца из стали 20X13 с наложенной спектрограммой, х3500

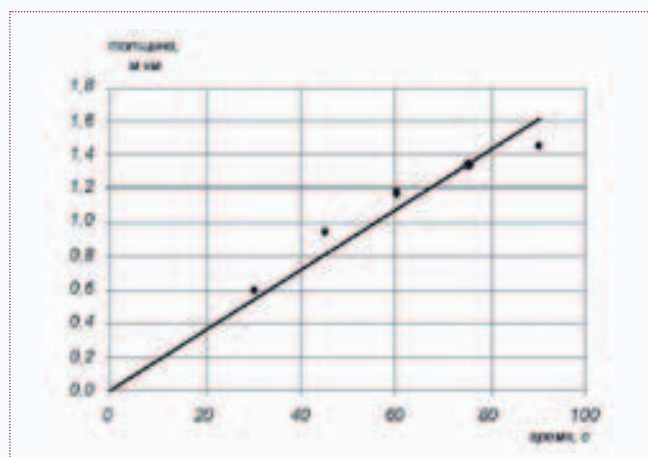


Рис. 3. Зависимость толщины покрытия от времени его нанесения

став покрытия и процентное содержание элементов в покрытии. В покрытии отсутствуют такие дефекты, как поры, отслоения, микротрещины.

### Физико-механические свойства покрытия

С целью изучения физико-механических свойств покрытия по ISO 14577-1:2002 совместно с Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart (Германия) были проведены исследования образцов из стали X12M, прошедших термическую обработку – закалку и отпуск до твердости HRC 58-60, процесс абразивной обработки и ФПУ с нанесением нанопокровтия на основе системы Si-O-C-N. Толщина покрытия на образце №1 составляла 0,5 мкм, для образца № 2 – 1,5 мкм. Режим нанесения покрытия: ток – 100 А; напряжение – 31,4 В; расстояние до образца – 15 мм; расход плазмообразующего газа – 2,9 л/мин; расход транспортирующего газа – 1,1 л/мин; расход защитного газа – 2,0 л/мин. В процессе нанесения покрытия температура образцов не превышала  $120^\circ\text{C}$ . Толщина покрытия оценивалась на эталонных образцах с использованием профилограмм поверхности [1]. Данный метод основывается на замере расстояния между средними линиями профилограммы переходной зоны – участок с покрытием – участок без покрытия.

При этом покрытие наносится на образец с использованием маски.

Измерение твердости ( $H_{plast}$ ), эффективного модуля упругости  $E^* = E/(1-\nu^2)$  (где  $E$  – модуль Юнга,  $\nu$  – коэффициент Пуассона) и величины упругого восстановления  $W_e = h_m - h_r/h_m$  (где  $h_m$  – наибольшая глубина погружения индентора,  $h_r$  – глубина проникновения индентора после снятия нагрузки) осуществляли методом динамического механического анализа (DMA) с использованием микротвердомера Dinamic Ultra Micro Hardness Tester DUN-211S (фирма Shimadzu, Япония). Обработка результатов измерений проводилась по методу Оливера и Фара.

Применительно к изделиям, подверженным трению и износу, для повышения стойкости к упругой деформации разрушения и уменьшения пластической деформации материал поверхностного слоя должен обладать высокой твердостью при низком модуле упругости. Известно, что одним из способов получения материалов с высокими отношениями критериев  $H/E$  и  $H^3/E^2$ , соответствующими более высокой износостойкости, является создание наноструктурных покрытий [6]. При этом особенностью твердых наноструктурных покрытий является то, что помимо высокой твердости эти материалы обладают высокой прочностью, что характеризуется параметром, связанным с упругим восстановлением свойств  $W_e$ , достигающим порядка 90% [6].

На рис. 4 представлены кривые непрерывного индентирования и результаты обработки для образцов с разной толщиной покрытия. Значения характеристик наноиндентирования по ISO 14577-1: 2002 приведены в таблице 1. Как видно, при меньшей толщине покры-

тия (образец № 1) значение твердости выше, что может быть объяснено более высокой плотностью нанесенного покрытия. Значения микротвердости  $HU$  и наноиндентирования  $H_{plast}$  отличаются почти в 5 раз, что говорит о некорректности измерений микротвердости наноструктурированных покрытий при больших нагрузках.

Важно отметить, что преимуществом покрытий с низким модулем упругости является близость значений с модулем упругости стальных подложек, что приводит к минимизации упругих напряжений на границе раздела покрытие-подложка и внутренних остаточных напряжений в системе [6]. Для покрытия системы Si-O-C-N и подложки из стали X12M модули упругости, соответственно, равны, например, для образца №1, порядка 160 ГПа и 182 ГПа.

### Стойкость к окислению и шероховатость

Важным фактором долговечности работы трубопроводной арматуры при высоких температурах является обеспечение термической стабильности и стойкости к высокотемпературному окислению. Данные характеристики определяются элементным и фазовым составом покрытий, а также термической стабильностью индивидуальных фаз, составляющих их основу. Так, для покрытий системы Si-O-C-N высокие значения твердости сохраняются вплоть до 1000° С. Позитивное влияние аморфизирующих элементов, таких как Si, на жаростойкость наноструктурных покрытий в системах Si-O-C-N проявляется в образовании барьерной защитной оксидной пленки на основе SiO<sub>2</sub>, препятствующей проникновению кислорода к подложке. Стойкость к окислению покрытий на основе системы Si-O-C-N выше, чем у по-

№ образца	HU, ГПа	H <sub>plast</sub> , ГПа	E*, ГПа	W <sub>e</sub> , %	H <sub>plast</sub> /E*	H <sub>plast</sub> <sup>3</sup> /E* <sup>2</sup>
1	7,5	34	159	91,46	0,21	1,53
2	4,4	21	92	92,53	0,23	1,09

Таблица 1. Результаты измерения микротвердости и наноиндентирования покрытия на основе системы Si-O-C-N после ФПУ

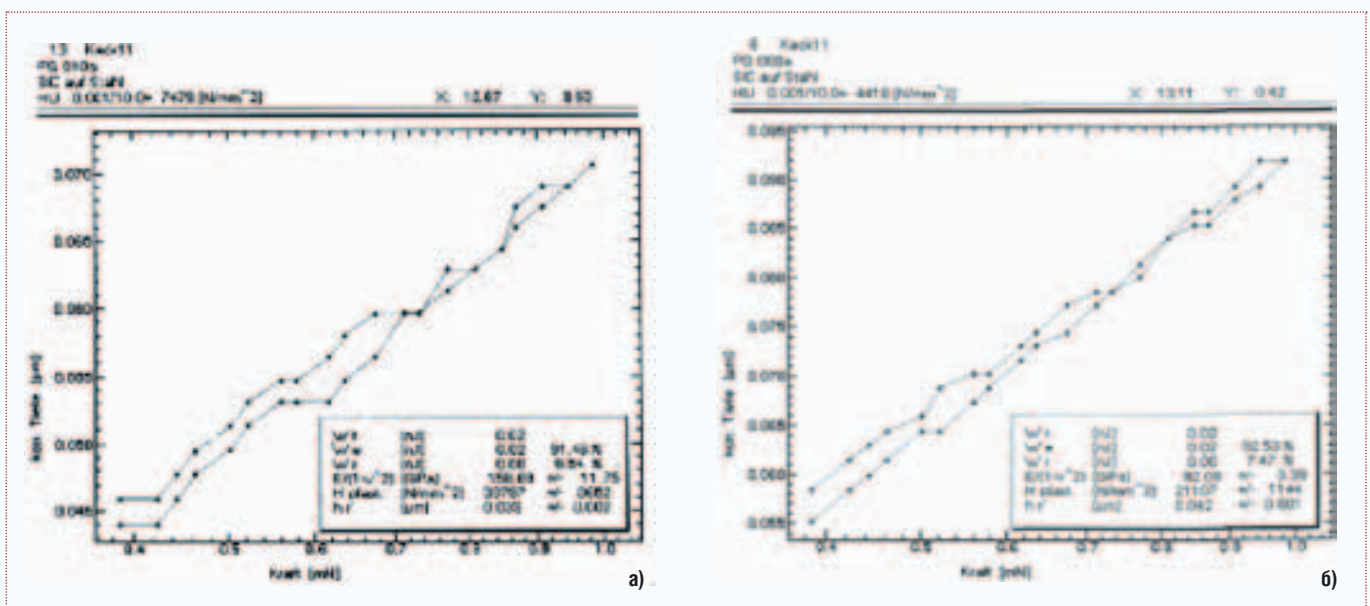


Рис. 4. Протоколы измерения микротвердости и наноиндентирования покрытия на основе системы Si-O-C-N после ФПУ: а) для образца № 1 с толщиной покрытия 0,5 мкм; б) для образца № 2 с толщиной покрытия 1,5 мкм

крытий из нитрида титана TiN, которые при 550° С окисляются на глубину 800 нм [2].

Основным высотным параметром шероховатости рабочих поверхностей трубопроводной арматуры, указываемым на чертежах, является среднее арифметическое отклонение профиля *Ra*, принимаемое равным от 0,1 до 0,32 мкм, которое, как известно, не содержит информации о форме неровностей профиля и, соответственно, об их износостойкости (рис. 5) [5].

В зарубежной практике поверхности, работающие в условиях интенсивного износа, дополнительно оцениваются параметрами шероховатости по ISO 13565-2:1996 – *Rpk*, *Rk*, *Rvk*, связанными с расшифровкой кривой опорной поверхности. Эти параметры характеризуют окончательно полученную поверхность, как трехкомпонентную, состоящую отдельно из выступов (параметр *Rpk*), основного профиля (параметр *Rk*) и впадин (параметр *Rvk*). На основании этого международного стандарта более износостойкой поверхности соответствуют меньшие значения параметров *Rk* и *Rpk*. Поэтому при выборе оптимальной технологии изготовления рабочих поверхностей трубопроводной арматуры с повышенной долговечностью целесообразно провести анализ финишных операций изготовления и измерить получаемые значения *Rk* и *Rpk*.

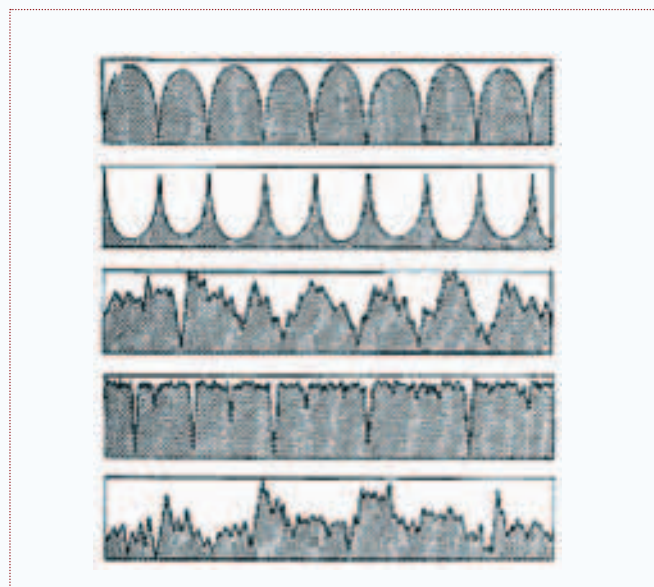


Рис. 5. Профили поверхностей с одинаковым параметром шероховатости *Ra* и разной интенсивностью изнашивания

В соответствии с традиционной технологией изготовления рабочих поверхностей деталей трубопроводной арматуры основным технологическим финишным методом обработки, позволяющим влиять на параметры шероховатости, является обработка абразивным инструментом. При сравнении двух финишных технологий – традиционной абразивной обработки и шлифовальной операции с последующим нанесением покрытия (метод ФПУ) – параметры шероховатости по ГОСТ 2789 при использовании процесса ФПУ уменьшаются, а по международному стандарту ISO 13565-2:1996 характеризуют поверхность, как более износостойкую. Таким образом, ФПУ является оптимальной финишной технологией об-

работки рабочих поверхностей деталей трубопроводной арматуры за счет получения минимальных значений параметров *Sm*, *Rk* и *Rpk*, обеспечивающих более высокую износостойкость уплотнительных поверхностей.

### Испытания на трение и износ

Триботехнические испытания наносимого при ФПУ покрытия, проведенные на машине трения 2070 СМТ-1, основывались на измерении силы трения и величины износа исследуемых образцов. Для данных испытаний были изготовлены образцы из стали 20Х13 в виде роликов толщиной 15 мм с внутренним диаметром 16 мм и наружным диаметром 42 мм. На цилиндрическую поверхность наносилось покрытие методом ФПУ.

По результатам испытаний были построены зависимости коэффициента трения и температуры в сопряжении от скорости вращения образцов (рис. 6 и рис. 7).

Испытания на трение и износ показали, что коэффициент трения образцов с покрытием меньше, чем у образцов без покрытия, в 1,5-2 раза; коэффициент трения образцов с покрытием уменьшается с увеличением скорости вращения, следовательно, покрытие обеспечивает большую работоспособность для систем с более высокими скоростями вращения; температура в сопряжении образцов с покрытием при испытаниях на машине трения ниже примерно на 30%, чем у образцов без покрытия.

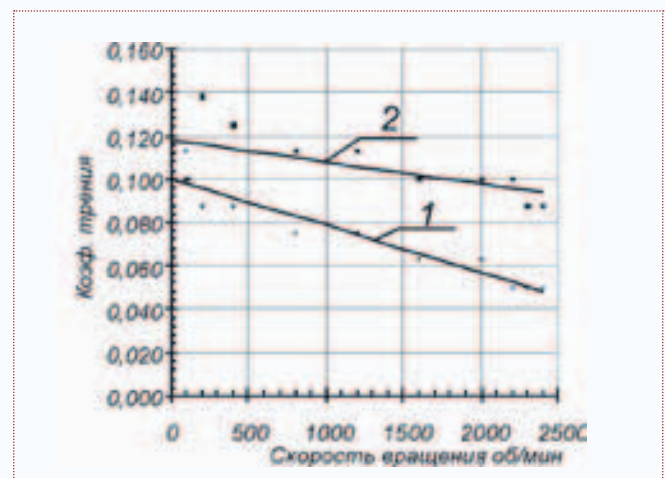


Рис. 6. Зависимость коэффициента трения пар трения «покрытие + 20Х13» (1) и «20Х13+20Х13» (2) от скорости вращения образцов

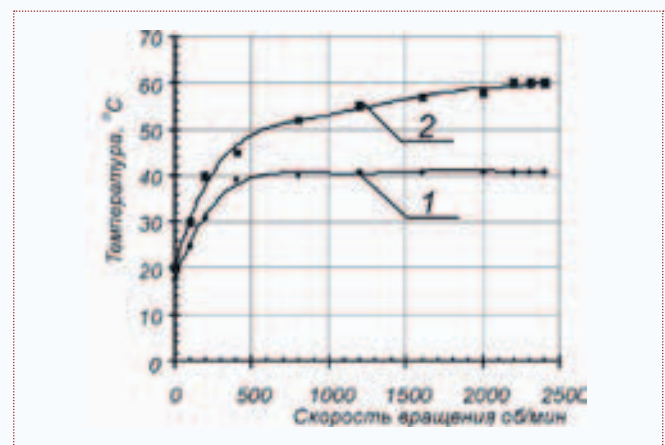


Рис. 7. Зависимость температуры образцов пар трения «покрытие + 20Х13» (1) и «20Х13+20Х13» (2) от скорости их вращения

На основании проведенных триботехнических испытаний можно заключить, что антифрикционные свойства тонкопленочного покрытия, наносимого в процессе ФПУ, превосходят аналогичные характеристики образцов без покрытия и, соответственно, покрытие обеспечивает более высокую износостойкость трибосистемы.

### Применение ФПУ в арматуростроении

Испытания в ОАО «Благовещенский арматурный завод» клиновой задвижки ЗКЛ2 150-250 с клином из материала 30X13, на который было нанесено износостойкое нанопокрывание методом ФПУ, включало в себя проверку на герметичность клинового затвора и на работоспособность при полном одностороннем перепаде давления на затворе. Проверка на работоспособность проводилась наработкой пяти циклов с каждой стороны при односто-

целесообразно использовать финишные упрочняющие технологии, обеспечивающие нанесение износостойких нанопокрываний, при кардинальном изменении физико-механических свойств поверхностного слоя (при этом в отдельных случаях можно отказаться от использования технологий наплавки).

2. Одним из перспективных методов повышения долговечности уплотнительных поверхностей трубопроводной арматуры является процесс финишного плазменного упрочнения с нанесением износостойкого нанопокрывания, которое характеризуется химической инертностью, высокой твердостью (порядка 34 ГПа), низким модулем упругости (порядка 160 ГПа), жаростойкостью, низким коэффициентом трения, препятствующим развитию термоусталости за счет уменьшения дефектности поверхности и созданием в подпленочной зоне металла основы сжимающих остаточных напряжений.

3. Внедрение на арматурных заводах малогабаритного и несложного оборудования для ФПУ уплотняющих поверхностей трубопроводной арматуры, с низким потреблением электроэнергии и расходных материалов, максимально эффективно и имеет минимальный срок окупаемости (не более 5 месяцев). Преимущества метода ФПУ связаны с нанесением нанопокрывания локально на рабочие поверхности деталей трубопроводной арматуры, с небольшой длительностью нанесения покрытия и низкой себестоимостью.

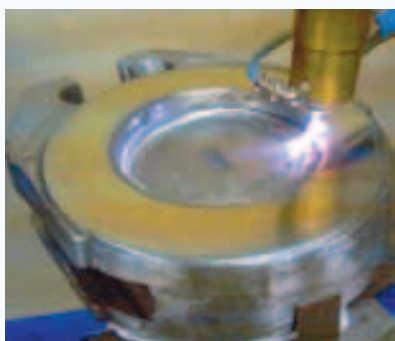


Рис. 8. Процесс нанесения нанопокрывания методом ФПУ на клин из стали 30X13 задвижки ЗКЛ2 150-250 (ОАО «Благовещенский арматурный завод»)



Рис. 9. Шибер и седло из стали 40X задвижки ЗМ 50x21 после ФПУ (ОАО «Завод Сибнефтегазмаш» (Тюмень))

роннем перепаде 250 кгс/см<sup>2</sup>, на первом и пятом цикле с каждой стороны проводилась проверка на герметичность затвора. После анализа проведенных испытаний нанопокрывание, нанесенное методом ФПУ на клин, в два раза повысило износостойкость уплотнительных поверхностей клина, уменьшило количество задигов и снизило коэффициент трения между уплотнительными поверхностями.

На рис. 8, 9 показаны примеры использования технологии ФПУ с нанесением нанопокрывания на детали трубопроводной арматуры, а на рис. 10 – общий вид установки для реализации технологии ФПУ.

С учетом вышеизложенного технология ФПУ может быть рекомендована как окончательный финишный процесс обработки рабочих поверхностей трубопроводной арматуры. Наглядно увидеть ролик, демонстрирующий процесс нанесения нанопокрывания на клин задвижки ЗКЛ2 150-250 можно в Интернете по ссылке: <http://www.plasmacentre.ru/video/index.php>.

### Выводы

1. С целью повышения долговечности уплотнительных поверхностей деталей трубопроводной арматуры



Рис. 10. Установки для ФПУ с нанесением нанопокрывания

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соснин Н.А., Ермаков С.А., Тополянский П.А. Плазменные технологии. Руководство для инженеров. Изд-во Политехн. ун-та. СПб.: 2008. 406 с.
2. Левашов Е.А. Многофункциональные наноструктурные пленки, [www.popnano.ru/science/index.php?task=view&id=43&limitstart=2](http://www.popnano.ru/science/index.php?task=view&id=43&limitstart=2).
3. Голего Н.Л. Схватывание в машинах и методы его устранения. – К.: «Техника», 1965. – 232 с.
4. Пенкин Н.С., Пенкин А.Н., Сербин В.М. Основы трибологии и триботехники. – М.: Машиностроение, 2008. – 206 с.
5. Чичинадзе А.В., Берлинер Э.М., Браун Э.Д. и др. Трение, износ и смазка (трибология и триботехника). – М.: Машиностроение, 2003. – 576 с. 1.
6. Штанский Д.В., Кулинич С.А., Левашов Е.А., Moore J.J. Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких пленок // Физика твердого тела, 2003, т. 45, вып. 6, с. 1122-1129.