

Структура и поверхностное натяжение композиционных покрытий

Structure and superficial tension of composite coverings

Юров В.М., Завацкая О.Н., Гученко С.А.

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: exciton@list.ru)

Мақалада композициялық бүркемелердің құрылымы атомдық-күштік микроскопия әдістерімен зерттелген. Бүркемелердің басым бөлігінде глобулярлық құрылым байқалады. Fe-Al бүркемелерінде тұйықталмаған диссипативті құрылым кездеседі. Бүркеменің микроқаттылығының оның қалыңдығына тәуелділігі арқылы бүркеменің беттік керілуі анықталды. Қатты ерітінділерде беттік керілудің мәні аддитивті. Компоненттердің беттік керілуінің мәнін білу бүркеменің құрамын өзгерту арқылы, қажетті қасиеттері бар бүркемелерді алуға мүмкіндік береді.

In work the structure of composite coverings is investigated by a method of atom-power microscopy. For the majority of coverings the globular structure is observed. In case of Fe-Al the covering structure represents not closed of dissipation structure. On dependence of microhardness of a covering on its thickness values of a superficial tension are defined. In case of firm solutions the size of a superficial tension is size additive. The knowledge of a superficial tension a component of coverings allows to select their structure so that to receive a covering with the set properties.

Введение

Получение покрытий с заданными свойствами, которые необходимы для нормального функционирования изделий в процессе их эксплуатации, всегда было насущной проблемой практического материаловедения [1]. К числу свойств изделий, для которых важно состояние поверхности, относятся: трибологические, коррозионная стойкость, износостойкость и др. Однако исследование свойств поверхности долгое время оставалось проблематичным из-за адсорбционных явлений.

Все более широкое применение находят покрытия различными материалами поверхностей трения. Такие покрытия улучшают работу узлов трения, работающих как со смазкой, так и в условиях сухого трения.

Тонкие металлические пленки занимают важное место в ряду такого рода покрытий. Соответствующим подбором металла покрытия и его толщины можно обеспечить работоспособность подшипников сухого трения в глубоком вакууме, при высоких температурах, достигающих до 1000 °С, и при высоких удельных нагрузках, превышающих 1000 кГ/см². При проектировании тепловых или электрических контактов в настоящее время используются металлические покрытия. Чрезвычайно широкому распространению металлических покрытий способствует технологичность процессов их осаждения, позволяющих получать равномерные осадки почти всех металлов с высокой точностью. Металлопокрытия обладают тонкой структурой и часто весьма ценными физико-механическими свойствами, которые могут быть изменены в нужном направлении.

Широкое применение покрытий предъявляет такие требования к их качеству, как хорошая адгезия к подложке, достаточная механическая прочность и твердость, отсутствие проколов на поверхности пленки и ее сплошность.

Качество структуры покрытий во многом зависит от условий получения пленки. Наличие одно-временного с осаждением облучения поверхности ионами с низкой энергией (ионное ассистирование) оказывает сильное влияние на свойства и структуру покрытия. Изменяя кинетическую энергию «ассистирующих» ионов, можно изменять физические и химические свойства осаждаемой пленки, шероховатость границ раздела многослойных структур.

Наиболее перспективными для получения наноструктурированных покрытий являются вакуумные ионно-плазменные методы: магнетронного распыления, ионного и вакуумно-дугового осаждения. Это связано с тем, что, кроме термического фактора, появляются и другие — высокая степень ионизации, плотность потока и энергия частиц. Качество покрытия можно регулировать путем изменения температуры подложки, давления рабочего газа, потенциала подложки и других технологических параметров.

Получение нанокомпозитов с помощью ионно-плазменных методов требует осаждения на подложку многокомпонентных потоков. В большинстве случаев синтез покрытий сложного элементного состава

реализуется путем послойного или одновременного осаждения на подложку в атмосфере реакционных газов потоков от двух источников: ионных, магнетронных, вакуумно-дуговых и их комбинации.

При работе различных машин и механизмов во многих случаях основную роль играет поверхность металла и физико-химические процессы на его поверхности.

Поверхностные явления имеют место в любой гетерогенной системе, состоящей из двух или нескольких фаз. По существу весь материальный мир гетерогенен. Как гомогенные можно рассматривать системы лишь в ограниченных объемах пространства. Поэтому роль поверхностных явлений в природных и технологических процессах чрезвычайно велика.

Начало развития современной физики поверхности датируется началом семидесятых годов прошлого столетия, хотя исследования явлений на поверхности твердых тел начались задолго до этого, а многие базовые теоретические понятия к тому моменту были уже разработаны. Прорыв наступил благодаря прогрессу в сверхвысоковакуумной технике, появлению методов атомной силовой и туннельной спектроскопии, мощных быстродействующих компьютеров и ряду других факторов [2, 3].

Метод атомно-силовой микроскопии (АСМ), сочетающий в себе режимы топографии и фазового контраста, позволяет не только исследовать структуру поверхности в нанометровом масштабе, но и выявить в структуре поверхности зоны с изменением микромеханических свойств.

Методика нанесения покрытий и исследование на АСМ описана нами в [4]. Исследование микротвердости композиционных покрытий проводилось на микротвердомере ISOSCAN OD.

В настоящей работе исследованы композиционные покрытия, полученные ионно-плазменным методом при ионном ассистировании.

Фрактальная структура и микротвердость композиционных покрытий

На рисунках 1–6 показаны АСМ-изображения и фрактальные структуры исследованных образцов, полученных в режиме латерально-силовой микроскопии (одновременно с контактной статической АСМ). Видно, что покрытия имеют глобулярную структуру, хотя и различную. В случае незамкнутых кольцевых структур — картина резко изменяется (рис. 7, 8).

В таблице 1 приведены измеренные нами значения физических величин для покрытий с глобулярной структурой.

Т а б л и ц а 1

Значения микротвердости и модуля упругости для покрытий с различной фрактальной размерностью

Композиционное покрытие	Микротвердость, ГПа	Модуль Юнга, ГПа	Фрактальная размерность структуры D_s
Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al	55	0,6	1,89
Zn-Al	42	0,5	1,81
Mn-Fe-Cu-Al	36	0,3	1,79

Из таблицы 1 видно, что микротвердость и модуль Юнга уменьшаются с уменьшением фрактальной размерности структуры покрытия.

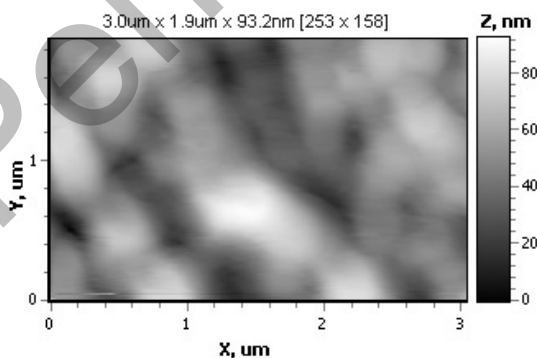


Рис. 1. АСМ-изображение покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al

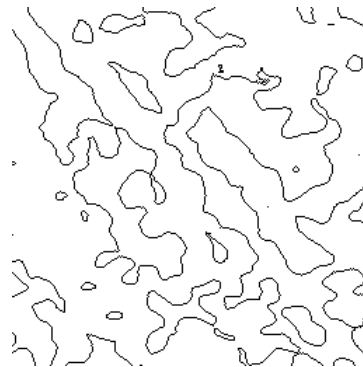


Рис. 2. Фрактальная структура покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al

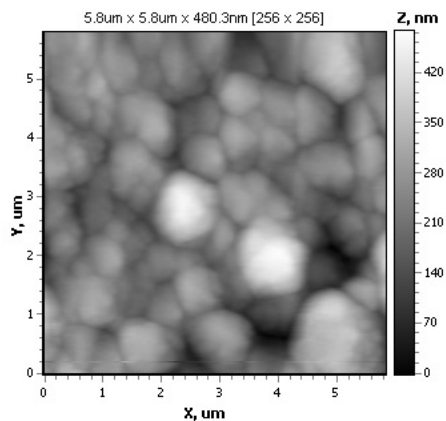


Рис. 3. АСМ-изображение покрытия Zn-Al



Рис. 4. Фрактальная структура покрытия Zn-Al

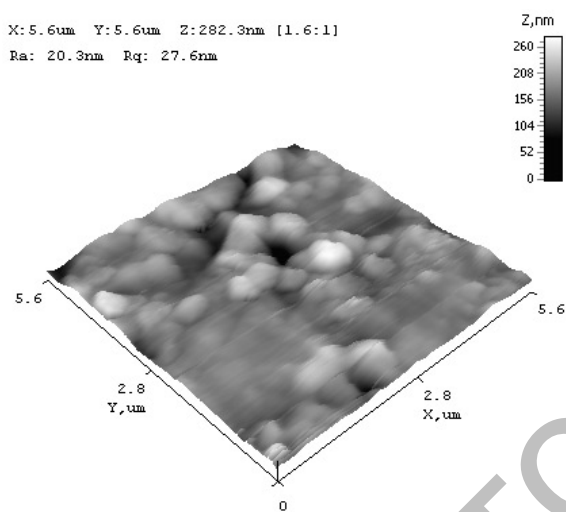


Рис. 5. АСМ-изображение покрытия Mn-Fe-Cu-Al

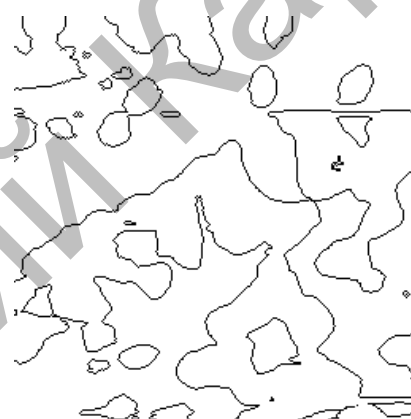


Рис. 6. Фрактальная структура покрытия Mn-Fe-Cu-Al

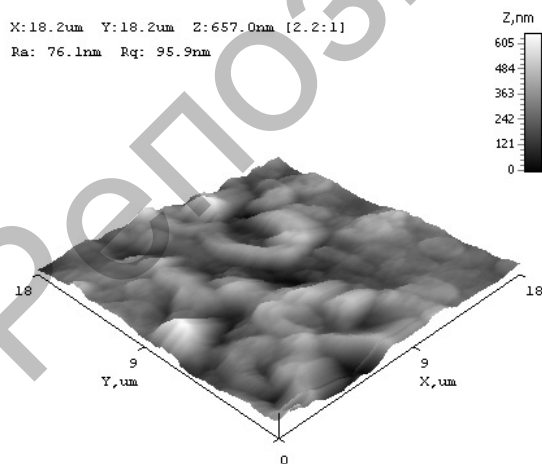


Рис. 7. АСМ-изображение покрытия Al-Fe

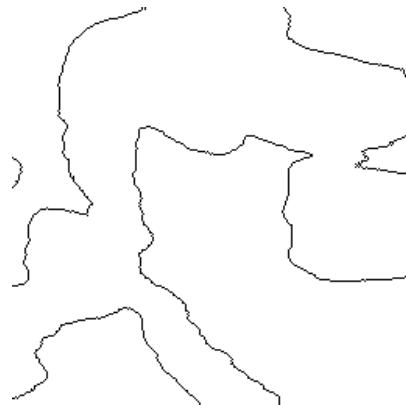


Рис. 8. Фрактальная структура покрытия Al-Fe

Хотя способы получения наноструктурных материалов и покрытий довольно разнообразны, но все они основаны на механизме интенсивной диссипации энергии, обобщенной в трех стадиях формирования. На первой стадии идет процесс зародышеобразования, который, из-за отсутствия соответствующих термодинамических условий, не переходит в массовую кристаллизацию. Вторая стадия представляет собой формирование вокруг нанокристаллических зародышей аморфных кластеров, которые на третьей стадии объединяются в межкристаллитную фазу с образованием диссипативной структуры. И хотя наличие такого термодинамически метастабильного состояния сильно затрудняет моделирование структурно-фазового состояния конденсатов, однако открывает совершенно новые возможности по получению материалов с уникальными функциональными свойствами.

Согласно классической теории образование зародышей новой фазы в старой метастабильной фазе рассматривается как флуктуационный процесс [5]. При допущении макроскопических свойств для малых агрегатов изменение свободной энергии образования зародышей, состоящих из i молекул, равно

$$\Delta F = (\mu_1 - \mu_2)i + S\sigma,$$

где μ_1 и μ_2 — химические потенциалы соответственно старой и новой фазы; S — поверхность зародыша; σ — поверхностное натяжение на границе раздела фаз.

Из условия экстремума $\partial\Delta F/\partial i$ следует

$$\Delta\mu = 2\sigma\vartheta_2/r_k,$$

где ϑ_2 — объем одного атома (молекулы) фазы 2; а r_k — критический радиус сферического зародыша.

В случае кристаллизации переохлажденного расплава $\Delta\mu$ и, соответственно, r_k можно выразить через переохлаждение

$$r_k = 2M\sigma T_0/\rho q\Delta T.$$

Тогда работа образования критического зародыша сферической формы также выразится как функция ΔT :

$$W = \Delta F_{kp} = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{M}{\rho}\right)^2 \frac{\sigma^3 T_0^2}{q^2 (\Delta T)^2},$$

где M — молекулярный вес; ρ — плотность зародыша; q — теплота плавления; T_0 — равновесная температура двух фаз бесконечно большого радиуса.

Из последнего выражения следует, что работа образования глобулы пропорциональна кубу поверхностного натяжения.

Поверхностное натяжение осаждаемых покрытий

Недавно нами предложены методы определения поверхностного натяжения осаждаемых покрытий [6].

В первом методе предусматривается измерение поверхностного натяжения путем определения зависимости микротвердости от толщины осаждаемого покрытия.

Зависимость микротвердости осаждаемого покрытия от его толщины описывается формулой:

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

где μ — микротвердость осаждаемого покрытия; μ_0 — «толстого» образца; h — толщина осаждаемого покрытия.

Параметр d связан с поверхностным натяжением σ формулой:

$$d = \frac{2\sigma v}{RT}. \quad (2)$$

здесь σ — поверхностное натяжение массивного образца; v — объем одного моля; R — газовая постоянная; T — температура.

В координатах $\mu \sim 1/h$ ($1/h$ — обратная толщина осаждаемого покрытия) получается прямая, тангенс угла наклона которой определяет d , и по формуле (2) рассчитывается поверхностное натяжение осаждаемого покрытия (σ).

В качестве примера рассмотрим определение поверхностного натяжения нитрид титановых упрочняющих покрытий на сталь. Результаты показаны на рисунке 9.

В координатах $\mu/\mu_0 \sim 1/h$ экспериментальная кривая спрямляется в соответствии с (1), давая значение $h = 1,3$ мкм. Для нитрида титана $\vartheta = 11,44$ см³/моль и из соотношения (2) для поверхностного натяжения получено: $\sigma = 0,474$ Дж/м².

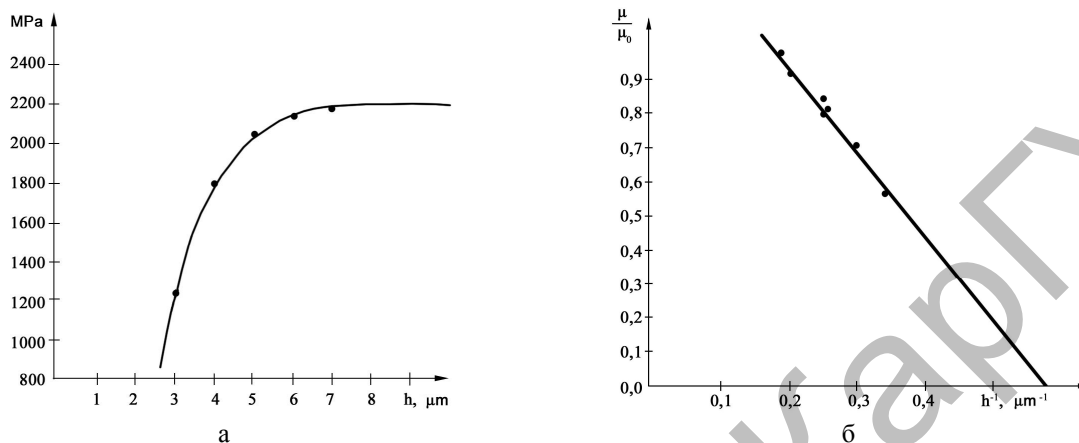


Рис. 9. Зависимость микротвердости от толщины (а) и обратной толщины (б) нитрид титанового покрытия на стали X12

Экспериментальная зависимость электропроводности Ω осаждаемого покрытия от его толщины h описывается формулой, аналогичной (1):

$$\Omega = \Omega_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{h}\right), \quad (3)$$

где Ω_0 — электрическая проводимость массивного образца, а d определяется (2).

Электрическая проводимость нитрид титановых покрытий определялась бесконтактным методом. В координатах $\Omega \sim 1/h$ экспериментальная кривая спрямляется в соответствии с (3), давая значение $d = 1,4$ мкм. Для нитрида титана $\vartheta = 11,44$ см³/моль и из соотношения (2) для поверхностного натяжения получено: $\sigma = 0,479$ Дж/м². Это значение практически совпадает с результатом, полученным из зависимости микротвердости от толщины покрытия.

Поверхностное натяжение композиционных покрытий Zn-Cu-Al

Структура полученного покрытия показана на рисунке 10. Микроструктуру однофазных пленок качественно хорошо можно описать с помощью модели, предложенной в [7]. Однако эти модели сильно изменяются, если в пленку добавить легирующую примесь. Примеси останавливают рост зерна и стимулируют новое зародышеобразование. Это явление приводит, как правило, к формированию глобулярной структуры (рис. 10). Этот факт описывает модель, которая была развита в [8].

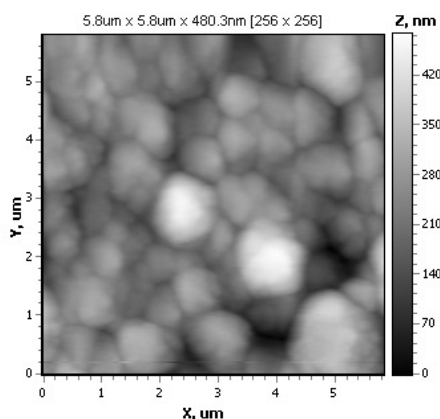


Рис. 10. Структура покрытия $Zn_{0,59}Cu_{0,01}Al_{0,40}$, полученная на атомно-силовом микроскопе

Поверхностное натяжение для покрытий Zn-Cu-Al определялось по методике, описанной выше для TiN. Количественный анализ элементного состава композиционных покрытий проводился на электронном микроскопе JEOL JSM-5910. Из энергодисперсионных спектров найдены энергии квантов контрольных линий, полностью совпадающие с табличными и вычисленными по закону Мозли. Путем математической обработки энергодисперсионных спектров по специальной программе PHI-RHO-Z были определены концентрации элементов. Концентрации элементов определены с использованием аналитических сигналов Al K_{α} , Si K_{α} , Cr K_{α} , Mn K_{α} , Fe K_{α} , Cu K_{α} , имеющих максимальные интенсивности. Полученные значения массовых концентраций элементов композиционных покрытий были использованы для расчета их стехиометрии в анализируемом соединении. Значения массовых концентрации G, % элементов взяты из данных эксперимента. Атомные массы элементов M_i известны из периодической системы элементов. Результаты расчета стехиометрии дали следующий результат: Zn_{0,59}Cu_{0,01}Al_{0,40}.

Среднее значение величины поверхностного натяжения, полученное обоими методами, оказалось равным: $\sigma_{\text{Zn-Cu-Al}}=0,351$ Дж/м².

Поверхностная энергия Гиббса $G = \sigma \cdot S$ (S — площадь поверхности покрытия) в случае идеальных твердых растворов является величиной аддитивной, поэтому должно выполняться соотношение:

$$\sigma_{\text{Zn}_{0,59}\text{Cu}_{0,01}\text{Al}_{0,40}} = 0,59\sigma_{\text{Zn}} + 0,01\sigma_{\text{Cu}} + 0,40\sigma_{\text{Al}}. \quad (4)$$

Используя данные [9] для σ_{Zn} , σ_{Cu} и σ_{Al} , получаем, что $\sigma_{\text{Zn-Cu-Al}}=0,412$ Дж/м². Экспериментальное и теоретическое значения для покрытий Zn-Cu-Al оказались близки между собой: ($\sigma_{\text{Zn-Cu-Al}} \approx 0,4$ Дж/м²).

Полученный результат позволяет сделать следующий важный вывод: используя свойство аддитивности поверхностного натяжения, можно подбирать компоненты покрытия так, чтобы уменьшать или увеличивать поверхностное натяжение покрытия по сравнению с чистыми металлами.

Поверхностное натяжение композиционных покрытий Fe-Al и Zn-Al

Структура покрытий Fe-Al и Zn-Al показана на рисунках 3 и 7. В случае Fe-Al структура покрытия представляет собой незамкнутую диссипативную структуру (рис. 7) и уже не описывается моделью, предложенной в [8]. Подобные структуры наблюдались и описаны в [9], однако приемлемой модели их возникновения пока не существует.

Поверхностное натяжение для покрытий Fe-Al и Zn-Al определялось по методике, описанной выше для TiN. Количественный анализ элементного состава композиционных покрытий проводился на электронном микроскопе JEOL JSM-5910.

Результаты расчета дали следующий результат: Fe_{0,57}Al_{0,43} и Zn_{0,34}Al_{0,66}.

Среднее значение величины поверхностного натяжения, полученное обоими методами, оказалось равным: $\sigma_{\text{Fe-Al}}=0,972$ Дж/м², $\sigma_{\text{Zn-Al}}=0,617$ Дж/м².

Соответствующие теоретические значения равны:

$$\sigma_{\text{Fe-Al}} = 0,57 \cdot \sigma_{\text{Fe}} + 0,43 \cdot \sigma_{\text{Al}} = 1,01 \text{ Дж/м}^2;$$

$$\sigma_{\text{Zn-Al}} = 0,35 \cdot \sigma_{\text{Zn}} + 0,65 \cdot \sigma_{\text{Al}} = 0,551 \text{ Дж/м}^2.$$

И в этом случае экспериментальные и теоретические значения поверхностного натяжения покрытий Fe-Al и Zn-Al совпадают в пределах погрешности эксперимента, т.е. указанные покрытия представляют собой твердые растворы.

Микротвердость композиционных покрытий при одновременном распылении различных катодов

Получение нанокмозитов с помощью ионно-плазменных методов требует осаждения на подложку многокомпонентных потоков. В большинстве случаев синтез покрытий сложного элементного состава реализуется путем послойного или одновременного осаждения на подложку в атмосфере реакционных газов потоков от двух источников: ионных [10], магнетронных [11], вакуумно-дуговых [12] и их комбинации [13].

Одна из ключевых проблем, которую следует решить при создании нанокмозитовых ионно-плазменных покрытий, — генерация многокомпонентных потоков, осаждаемых на подложку.

Основная идея, использованная в настоящей работе, заключается в следующем: для генерации многокомпонентных потоков ионов различных металлов, осаждаемых на подложку, мы используем многофазный композиционный катод на одной пушке вакуумной установки и однофазный катод из титана на другой пушке. В процессе одновременного распыления различных катодов ионы металлов перемешиваются в плазме и, после осаждения, формируют покрытие. Такой подход является «вынужденным», поскольку получение многофазных композиционных катодов с заданным числом компонент представляет собой сложную задачу, связанную с получением многокомпонентных сплавов, термодинамические свойства компонент которых могут значительно различаться.

При проведении экспериментов нами использовались композиционные катоды и титановые катоды марки ВТ-1-00 по ГОСТу-1908. В качестве инертной атмосферы использовался аргон газообразный по ГОСТу-10157-79, а в качестве реактивного газа — азот газообразный ВЧ по ГОСТу-9293-74. С помощью этих катодов наносились покрытия на ионно-плазменной установке ННВ – 6.6И1 на стальную подложку при различных технологических режимах. Результаты измерений микротвердости композиционных покрытий представлены в таблицах 2–5.

Т а б л и ц а 2

Микротвердость образцов с покрытием Zn– Al + Ti в среде аргона и азота

Количество испытаний	Микротвердость, HRC		
	образец № 1 (15 мин) в азоте	образец № 2 (30 мин) в азоте	образец № 2 (30 мин) в аргоне
1	216,2	305,3	217,5
2	232,0	361,7	226,8
3	224,1	251,4	211,8
4	285,9	206,0	211,6
5	226,3	235,6	217,8
Среднее значение	236,9	272,0	217,1

Т а б л и ц а 3

Микротвердость образцов с покрытием Fe– Al + Ti в среде аргона и азота

Количество испытаний	Микротвердость, HRC		
	образец № 1 (15 мин) в азоте	образец № 2 (30 мин) в азоте	образец № 2 (30 мин) в аргоне
1	185,7	264,1	331,8
2	206,2	257,2	334,7
3	208,5	263,9	339,2
4	226,6	278,4	355,9
5	200,5	286,5	319,7
Среднее значение	205,5	270,0	336,2

Т а б л и ц а 4

Микротвердость образцов с покрытием Zn – Cu – Al + Ti в среде аргона и азота

Количество испытаний	Микротвердость, HRC		
	образец № 1 (15 мин) в азоте	образец № 2 (30 мин) в азоте	образец № 2 (30 мин) в аргоне
1	279,0	248,6	222,0
2	207,6	252,3	217,7
3	291,2	243,2	221,2
4	185,7	252,5	221,8
5	191,1	249,3	222,0
Среднее значение	230,9	249,2	220,9

Т а б л и ц а 5

Микротвердость образцов с покрытием Cr — Mn – Si – Cu – Fe – Al + Ti в среде аргона и азота

Количество испытаний	Микротвердость, HRC		
	образец № 1 (15 мин) в азоте	образец № 2 (30 мин) в азоте	образец № 2 (30 мин) в аргоне
1	298,4	257,8	227,8
2	266,0	244,6	225,7
3	286,4	246,0	229,6
4	270,8	244,3	220,2
5	249,6	253,6	232,4
Среднее значение	274,2	247,2	227,1

Как следует из таблиц 2–5, во всех случаях микротвердость в среде азота больше, чем в инертной среде аргона за счет образования фазы нитрида титана.

Примеси железа оказывают большое влияние на качество получаемого алюминия, т.е. с увеличением содержания этих примесей ухудшается коррозионная стойкость, уменьшается электропроводность и пластичность, повышается прочность алюминия [14].

Очистка алюминия от железа фильтрованием и другими способами является трудоемкой и дорогостоящей процедурой. Поэтому в качестве альтернативного варианта использования технического алюминия с повышенным содержанием железа является нанесение покрытий из него при одновременном легировании титаном в среде азота. При этом отрицательное воздействие железа на свойства алюминия резко уменьшается.

Преимуществом предложенного подхода, заключающегося в легировании алюминия и других сплавов титаном при генерации многокомпонентных потоков плазмы, состоит в том, что при этом достигается высокая технологичность процесса, которую трудно осуществить традиционными методами легирования, при хороших технических и потребительских свойствах покрытий.

Заключение

В современных материалах должны сочетаться высокие свойства и качества для обеспечения необходимых ресурса и надежности работы изделий авиационно-космической техники, судостроения, машиностроения, атомной энергетики, радиотехники и вычислительной техники и строительства. Получение сплавов металлов, удовлетворяющих таким требованиям, представляет собой сложную и дорогостоящую процедуру. Поэтому разработка методов получения функциональных покрытий, отвечающих современным требованиям промышленного производства, еще долго будет оставаться приоритетным направлением практического материаловедения.

Поскольку технические характеристики покрытий определяются его поверхностными свойствами, то для управления технологическим процессом их получения необходимо научиться измерять поверхностные свойства покрытий и, в первую очередь, поверхностное натяжение.

В настоящей работе исследована структура композиционных покрытий методом атомно-силовой микроскопии. Для большинства покрытий наблюдается глобулярная структура. В случае Fe-Al структура покрытия представляет собой незамкнутую диссипативную структуру. По зависимости микротвердости покрытия от его толщины определены значения поверхностного натяжения. В случае твердых растворов величина поверхностного натяжения является величиной аддитивной. Знание поверхностного натяжения компонент покрытий позволяет подбирать их состав таким образом, чтобы получать покрытия с заданными свойствами.

References

1. *Ratner M., Ratner D.* Nanotechnology. — M.-SPb.-Kiev: Williams, 2004. — 240 p.
2. *Oura K., Lifshits V.G. et al.* Introduction in surface physics. — M.: Nauka, 2006. — 490 p.
3. *Psachye S.G., Zolnikov K.P., Konvalenko I.S.* Synthes and properties nanocrystals and substructural materials. — Tomsk, 2007. — 264 p.
4. *Jurov V.M., Vertjagina E.N. et al.* Influence of technological parameters on properties of composite coverings Mn-Fe-Cu-A 1 // Bulletin of development of science and education. — 2011. — № 2. — P. 18–23.
5. *Kidyarov B.I.* The kinetics of formation of crystals from the liquid phase. — Novosibirsk: Nauka, 1979. — 134 p.
6. *Jurov V. M., Ibraev N.H., Guchenko S.A.* Experimental definition of a superficial tension of nanoparticles and nanofilms // News of HIGH SCHOOLS. Physics. — 2011. — Vol. 54. — № 1/3. — P. 335–340
7. *Thornton J.A.* Structure and topography of sputtering coatings // Ann. Rev. Material Sci. — 1977. — Vol. 7. — P. 239–260.
8. *Barna P.B., Adamik M.* Formation and Characterization of the structure of surface coating // In Protective Coatings and Thin Films. Edited Pfeau Y., Barna P.B. — 1977. Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands. — P. 279 — 297.
9. *Jurov V.M.* Superficial tension of pure metals // Eurasian Physical Technical J. — 2011. — Vol. 8. — № 1 (15). — P. 10–14.
10. *Watanabe H., Sato Y. et al.* The mechanical properties and microstructure of Ti-Si-N nanocomposite films by ion plfiting // Surf. and Coat. Technol. — 2003. — Vol. 169–170. — P. 452–455.
11. *Carvalho S., Ribeiro E., Rebouta L. et al.* Effect of morphology and structure on the elastic behavior of (Ti, Si, Al) N nanocomposites // Surf. and Coat. Technol. — 2003. — Vol. 174–175. — P. 984–991.
12. *Flink A., Larson T., Sjolen J. et al.* Influence of Si on the microstructure of are evaporated (Ti, Si) N thin films; evidence for cubic solid solutions and their thermal stability // Surf. and Coat. Technol. — 2005. — Vol. 200. — P. 1535–1542.
13. *Li Z.G., Mori M. et al.* Structure and properties of Ti-Si-N films prepared by ISP assisted magnetron sputtering // Surf. and Coat. Technol. — 2005. — Vol. 193. — P. 345–349.
14. *Kubachevsky O.* Diagrams of a condition of double systems on an iron basis. — M.: Metallurgy, 1985. — 184 p.