

Научно-технические обзоры

ТОНКОСЛОЙНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Н.М. ЯКУПОВ, *д-р техн. наук, проф.*

С.Н. ЯКУПОВ, *к.т.н., с.н.с.*

ИММ КазНЦ РАН: yzsrr@kfti.knc.ru, tamas_86@mail.ru

Среди тонкостенных элементов конструкций особо выделяются пленочные и мембранные элементы, к которым относятся и покрытия. Они находят широкое применение во всех отраслях. Для создания эффективных инструментов диагностирования и оценки механических свойств вновь создаваемых или приобретаемых покрытий и адгезива необходимы углубленные знания. Рассмотрены способы определения механических характеристик покрытий и адгезива. Отмечены современные тенденции в разработках покрытий.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: пленки, покрытия, нанопокрывтия, адгезивы, методы и способы, экспериментально-теоретический метод, механические свойства, диагностика, тенденции развития, инкапсуляция, модификация покрытия

О покрытиях. Среди тонкостенных элементов конструкций, сочетающих легкость с высокой прочностью, особо выделяются пленочные и мембранные элементы, к которым относятся и различные покрытия. Они находят широкое применение во всех отраслях производства и жизнедеятельности [1-3]. Нет сферы человеческой деятельности, где бы не пытались решать технические и экономические проблемы на базе пленок и покрытий. Это и проблемы трения и износа, и проблемы коррозии и эрозии, и проблемы поглощения волн заданного диапазона, и проблемы защиты от высоких температур и от огня, и проблемы защиты от вирусов и бактерий, и проблемы сохранения продуктов и воды, и проблемы обеззараживания и т.д. В перспективе эта тенденция будет еще более возрастать. При этом бурное развитие нанотехнологии и наноматериалов способствует эффективному решению поставленных задач. Сама природа подсказывает эффективность использования пленок и покрытий, достаточно изучить строение природных конструкций (флоры и фауны). Создаются различные покрытия и адгезионные компоненты. Необходимые качества покрытий обеспечиваются путем разработки сложных тонкослойных композиционных структур (так называемые материал - конструкции) и адгезива, которые формируются непосредственно на поверхностях конструкций. Создаются покрытия различного назначения, используя весь накопленный технологический арсенал, включая нанотехнологию [3-13].

В процессе эксплуатации конструкций выходят из строя защитные покрытия, вследствие изменения механических и физических характеристик покрытий и адгезива. Нарушение защитной изоляции может привести к серьезным последствиям, в частности, к интенсивному коррозионному износу. При выборе покрытия, адгезива и технологии его нанесения возникают вопросы, связанные с определением их необходимых геометрических и физических параметров, с оценкой механических свойств и срока их службы в зависимости от окружающей среды и физических полей и т.д.

Для создания эффективных инструментов диагностирования состояния покрытий и адгезива и оценки механических свойств вновь создаваемых или приобретаемых покрытий и адгезива необходимы углубленные знания об известных способах и моделях определения механических характеристик покрытий и адгезионных свойств покрытий к подложке.

Определение механических характеристик покрытий. Для исследования покрытий со сложной структурой, включая образцы с дефектами или отверстиями, не всегда применимы физические методы, в частности метод «индентора» [14,15], позволяющий определять свойства материала в окрестности заданной точки (*рисунок 1*). Метод неэффективен при исследовании покрытий, имеющих сложную поверхностную структуру.

В зародышевом состоянии находится молекулярный подход (*рисунок 2*) [16-18] исследования механических свойств тонких структур. Возникают трудности при описании

сложной структуры на молекулярном уровне, а также задании информации о дефектах на нано и макроуровнях одновременно.

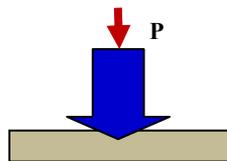


Рисунок 1 – Схема инденторного метода

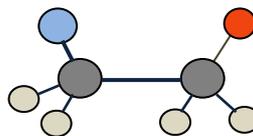


Рисунок 2 – Молекулярный подход

Стандартным способом является одноосное испытание на растяжение образцов (рисунок 3) в форме прямоугольника шириной от 10 до 25 мм, длиной не менее 150 мм [19,20]. При исследовании механических характеристик покрытий, пленок таким способом наблюдается большой разброс результатов испытания. Этот факт отмечается в [21]. Невозможно исследовать стандартным одноосным способом механические свойства покрытий, имеющих сложную структуру, дефекты и повреждения. Сложность структуры возникает и в процессе эксплуатации. Порой невозможно даже описать структуру материала и формы дефектов, не говоря уже об определении реальных характеристик композиций (рисунок 4).

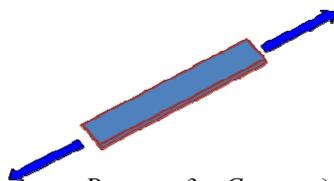


Рисунок 3 – Схема одноосного испытания



Рисунок 4 – Недопустимость схемы одноосного испытания

Патентный поиск показал, что по данной теме имеются отечественные изобретения [22-26] и зарубежные изобретения – патент США [27] и патент Японии [28]. Следует также отметить патенты [29-31]. Возникает необходимость разработки двумерного подхода исследования. Эффективным подходом определения механических свойств оболочечных покрытий является экспериментально - теоретический метод [32-41]. Метод позволяет определять интегральные механические свойства оболочечных покрытий и может быть использован также для исследования нанопокровтий и нанопленок [42].

Экспериментально - теоретический метод исследования механических свойств плоских покрытий (ЭТМ_{пл}) [34,43-45]. Метод основан на синтезе экспериментальных данных и теоретических соотношений, полученных из нелинейной теории тонких оболочек, теории упругости и пластичности. Изображение фрагмента экспериментальной установки «ДМ-1» и схемы установки приведены на рисунке 5 а, 5 б. Установка предназначена для испытания тонкослойных круглых образцов, на одну поверхность которых воздействует какая-либо среда, а на другую поверхность действует равномерно распределенное поверхностное давление.

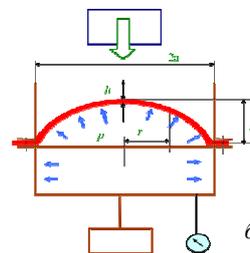
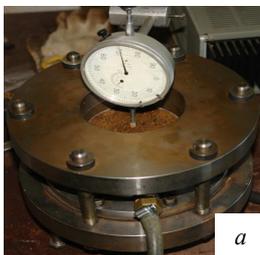


Рисунок 5 – Фрагмент и схема экспериментальной установки

Из эксперимента снимают кривую «давление p - прогиб H ». При наличии сквозных дефектов под образец подкладывают подложку в виде пленки, имеющую, например, более высокую деформационную способность по сравнению с испытуемым материалом. По полученным результатам замеров производят теоретическую обработку, определяя, в частности, модуль упругости или условную модуль упругости, строят кривые деформирования и составляют заключение о степени износа материала исследуемого

образца. При этом используются, в частности, соотношения для тонких пластин, гибких упругих мембран, гибких упругих мембран при больших изменениях кривизны, гибких мембран при пластических деформациях [34,41,43-45].

Экспериментально-теоретический метод исследования свойств покрытий исходно сферической формы (ЭТМ_{сф}) [46-48]. Метод в отличие ЭТМ_{пл} в ЭТМ_{сф} исследуются интегральные механические свойства покрытия исходно сферической формы. На экспериментальном этапе образцы размещаются на специальных зажимных устройствах установки (рисунки 5, 5 в), нагружаются поверхностным давлением и производится мониторинг за формой деформирования образца. Получают зависимость «давление p - прогиб H ». Опираясь на экспериментальные данные и используя соотношения теории оболочек в упругой и пластической областях, определяются механические характеристики материала образца [46-48]: модуль или условный модуль упругости, картина деформирования и т.д. При этом для образцов со сложной структурой, например, образцов с распределенными мелкими отверстиями, порами или дефектами, определяются приведенные механические свойства.

На способы испытаний и устройства, используемые в ЭТМ_{пл} и ЭТМ_{сф}, получены патенты РФ на изобретения: №№ 2184361, 2296976, 2310184, 2387973, 2403556. На базе ЭТМ изучено, в частности, влияние воздействия солнечного излучения на механические свойства полимерных пленок с подложкой разного цвета [49,50]. Метод развит для исследования механических характеристик биологических мембран [51].

Способ определения механических характеристик тонких покрытий в системе «покрытие - подложка». Рассмотрена задача определения механических характеристик тонких покрытий, включая нанопокрты, полученных в системе «покрытие - подложка». Раздельно исследуются ЭТМ_{пл} свойства подложки и пакета «подложка - покрытие», определяются механические характеристики покрытия: модуль упругости $E_{покр}$ или условный модуль упругости $E_{покр}^{усл}$ [1,38-40,52-57]. Далее, используя одну из формул, в зависимости от характера деформирования (упругое или пластическое), вычисляют модуль упругости $E_{покр}$ или условный модуль упругости $E_{покр}^{усл}$:

$$E_{покр} = \frac{E_c (h_{покр} + h_{подл}) - E_{подл} h_{подл}}{h_{покр}}, \quad E_{покр}^{усл} = \frac{E_c^{усл} (h_{покр} + h_{подл}) - E_{подл}^{усл} h_{подл}}{h_{покр}} \quad (1)$$

В формулах (1) $h_{покр}$, $h_{подл}$ – толщины покрытия и подложки, соответственно.

Пример. Рассмотрена полимерная пленка толщиной $t = 0,1$ мм, на поверхность которой было нанесено ионно-плазменным методом покрытие из оксида титана TiO_2 . Толщина покрытия около 80 нм.

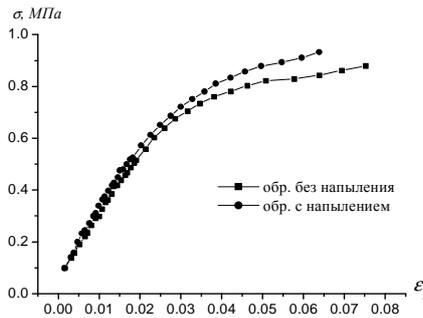


Рисунок 6 – Зависимость « $\sigma_i - \epsilon_i$ »

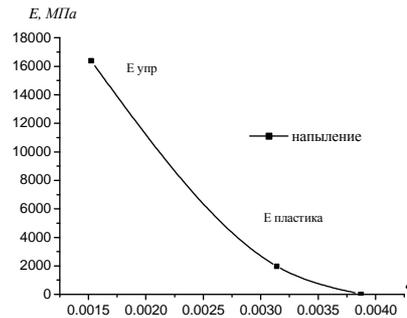


Рисунок 7 – Зависимость « $E - \epsilon_i$ »

Кривые деформирования: «интенсивность напряжений σ_i - интенсивность деформаций ϵ_i » приведены на рисунке 6. Далее определены модули и условные модули упругости покрытия $E_{упр}$ и условные модули упругости покрытия $E_{пласт}$ в зависимости от интенсивности деформаций ϵ_i (рисунки 7).

Определение адгезии покрытий. Известны различные способы определения прочности сцепления покрытия с основным материалом (подложкой), в частности [58-60]. Однако эти способы не обеспечивают достаточной точности испытаний и вызывают технологические трудности.

Известен также способ определения адгезии пленки к подложке, используя параметры «пузыря» [61]. Этот способ также имеет ряд недостатков. В частности: рассматривается только упругая мембрана, используются соотношения для случая малых прогибов. Расчетные соотношения дают значительный разброс результатов с увеличением радиуса пузыря [61] и др.

Способ №1 определения адгезии пленки (покрытий) к подложке [62-64]. Способ включает операции подготовки образца, приложения отрывающей нагрузки к покрытию путем подачи равномерного внутреннего давления рабочей среды. Схема установок представлена на рисунке 8.

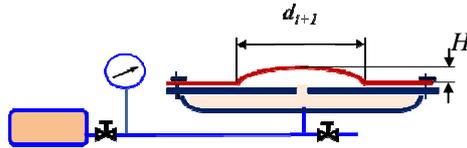


Рисунок 8 – Схемы установок

Наблюдают за изменением давления и формы образуемого купола в процессе нагружения и замеряют изменение диаметра основания купола в процессе отслаивания покрытия. Далее обрабатывают результаты по формуле:

$$\eta_{i+1} = \frac{5}{16} \frac{p_{i+1} d_{i+1}}{d_{i+1} - d_i}, \quad (2)$$

где η_{i+1} – текущее напряжение сцепления (прочность сцепления образца с подложкой); d_i и d_{i+1} – диаметры основания купола при двух смежных состояниях давления рабочей среды; p_{i+1} – давление рабочей среды при диаметре основания купола d_{i+1} . Затем делают заключение о прочности сцепления (адгезии). Способ позволяет исследовать адгезионные свойства широкого круга различных сочетаний покрытий и подложек и получать стабильные результаты.

Пример. Подготовлены образцы с рабочим диаметром $D = 72$ мм. Определены адгезионные свойства полимерного покрытия, приклеенного на алюминиевую подложку с отверстием диаметром $d_0 = 7$ мм. Полученные данные для этих образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Данные замеров и расчетных данных

	$P, \text{МПа}$	$D, \text{мм}$	$\eta, \text{МПа}$
1	0,05	7,705	1,028
2	0,06	7,819	1,287
3	0,07	7,915	1,791
4	0,08	8,057	1,419
6	0,09	8,193	1,694
Среднее	–	–	1,418

Способ №2 определения адгезии пленки к подложке [65-67]. Способ позволяет повысить точность определения параметров адгезии вследствие учета, в отличие от [62-64], механических свойств материала и толщины покрытия, а также высоты и эллипсности основания купола. Вследствие анизотропных особенностей адгезива и анизотропии материала покрытия основание купола принимает овальную форму (рисунок 9).

Механическое напряжение отрыва $\eta_{ор}$ определяют по формуле:

$$\eta_{ор} = \frac{2EH^3T \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{[a^2 + H^2(\cos^2 \theta + \lambda^2 \sin^2 \theta)] \sqrt{\lambda^2 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta}}}{a(1 - \nu^2) \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sqrt{\cos^2 \theta + \lambda^2 \sin^2 \theta}}}, \quad (3)$$

где E – модуль упругости материала пленки, H – высота подъема купола отслоившейся пленки, θ – полярный угол (угловая координата в полярной системе координат) в плоскости подложки, a – длина большой полуоси основания купола, ν – коэффициент Пуассона, T – безразмерная величина, зависящая от отношения полуосей эллипса λ ($\lambda = a/b$) и коэффициента Пуассона ν , b – длина малой полуоси основания купола.

Способ дает возможность получать достоверные результаты. Повышается точность определения адгезионных свойств материалов с учетом механических свойств и толщины покрытия, снижается разброс получаемых результатов.

Пример. На металлическую подложку толщиной 19,5 мм круглой формы диаметром 138 мм приклеили полимерную пленку толщиной 0,026 мм. Модуль упругости полимерной пленки составляет $E = 380,0$ МПа, коэффициент Пуассона $\nu = 0,4$. Подложка имеет в центре отверстие диаметром 6 мм. На рисунке 10 приведена фотография образуемого купола.

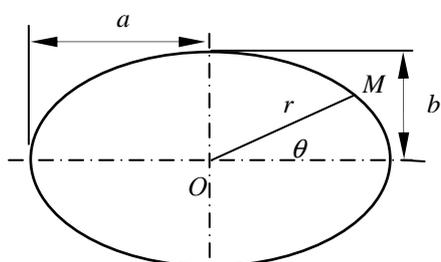


Рисунок 9 – Форма основания купола

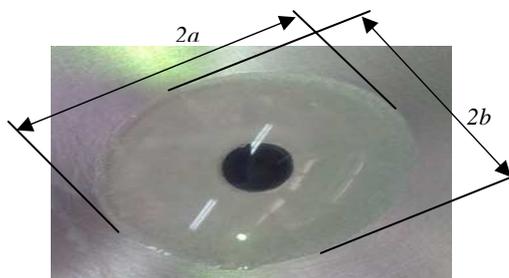


Рисунок 10 – Фото образуемого купола

Результаты двух замеров для одного цикла исследований представлены в таблице 2. Там же представлены механические напряжения отрыва (прочность сцепления) η_{otr} , вычисленные по формуле (2).

Таблица 2 – Экспериментальные замеры и вычисленные величины

P, МПа	Размеры овала		H, мм	$\lambda=a/b$	k	η_{otr} , МПа
	2b, мм	2a, мм				
0,10	7,19	7,40	0,47	1,029	0,324365	1,351
0,12	7,52	7,78	0,55	1,035	0,321093	1,872
Среднее значение $\eta_{otr} = 1,612$ МПа						

В таблице 2 также приведено среднее значение механических напряжений отрыва η_{otr} (прочность сцепления пленки к подложке).

О современных тенденциях. Человек издавна восхищается совершенством природных конструкций, в которых каждый элемент, выполняя конкретные функции, тесно взаимосвязан с другим элементом и с окружающей средой. Подражая природным конструкциям, человек пытается усовершенствовать свои рукотворные конструкции. Среди таких попыток можно отметить и создание функциональных и интеллектуальных покрытий для защиты от коррозии. Создаваемые покрытия должны обеспечить также повышенную устойчивость к истиранию и царапинам.

На базе [68] и др. ниже приводятся некоторые наиболее интересные данные о покрытиях, отмечаются тенденции в области функциональных покрытий для защиты от коррозии металлических поверхностей. Приводится информация о самовосстанавливающих и умных покрытиях, отмечаются исследования в области multifunctional и интеллектуальных покрытий для защиты от коррозии.

Одним из наиболее развиваемых подходов для защиты поверхностей от воздействия окружающей среды – это нанесение покрытий. Ниже отмечаются некоторые тенденции в области функциональных покрытий для защиты от коррозии металлических поверхностей [68 и др.]. Создание функциональных покрытий – это одно из перспективных направлений исследований.

В настоящее время в связи с развитием новых технологий по обработке поверхностей элементов конструкций, в частности с развитием нанотехнологии и наноматериалов, удается изменять свойства материалов на молекулярном уровне и создавать новые функциональные материалы. Функциональные покрытия имеют различные применения [3-13,68-75]. Покрытия, предназначенные для защиты от коррозии, являются эффективным физическим барьером, препятствующим доступом агрессивных веществ к металлической части конструкции. Учитывая токсичность хроматов, которых нашли широкое распространение, идет поиск более совершенных и нетоксичных покрытий. Разработка функциональных и интеллектуальных покрытий является одним из перспективных путей развития антикоррозионных систем.

Подход инкапсуляции покрытия. Инкапсуляция функциональных веществ, реагирующих на полимерные или неорганические носители, позволяет создавать новое поколение интеллектуальных покрытий.

Самозалечивающиеся покрытия. Попадание агрессивной среды через дефекты в покрытиях способствует возникновению коррозионных процессов. Для защиты от коррозии необходимо либо «лечение» дефектов, образованных в полимерном покрытии, добавлением полимеризующихся агентов, либо задержка коррозии благодаря наличию ингибиторов коррозии. Самовосстанавливающиеся покрытия привлекают большое внимание. Включение в покрытие капсул с функциональными веществами рассмотрено N.R. Sottos [76]. Капсулы разрушаются при развитии трещин в покрытиях и выводят вещества для лечения (полимеризации) разрушенного объема полимерного покрытия. Включение в процесс полимеризации силилового эфира в мочевиноформальдегидных микрокапсулах при появлении влаги рассмотрен S.J. García [69,77]. При этом функциональные лечебные вещества должны быть стабильными и эффективными в течение нескольких лет и не должны вымываться из покрытия раньше намеченного времени.

Эффективным способом управления включения ингибиторов коррозии является градиент pH [78]. Различные pH - чувствительные носители могут быть загружены ингибиторами коррозии и добавлены в различные композиции для покрытий. Добавление наночастиц может способствовать повышению других свойств покрытий, таких как износ или устойчивость к истиранию [79].

Противообрастающие покрытия играют важное значение для защиты от коррозии. Для этих целей в покрытие обычно включают биоциды, которые вредны с точки зрения экологии. В связи с этим разрабатываются новые группы биоцидов, в частности получают инкапсулированные противообрастающие вещества [80]. Например, использование пиритион цинка является эффективным антиобрастающим средством [81]. Инкапсуляция открывает путь к иммобилизации противообрастающего средства, обеспечивая повышенную защиту от коррозии [82,83].

Сверхгидрофобные покрытия включают в себя функциональные свойства: водоотталкивающие свойства, гидрофобность и льдоотталкивание – имеют большое значение. Гидрофобность, достигают с помощью инкапсуляции функциональных веществ [84] или путем изменения состава наружных поверхностных слоев покрытия. Супергидрофобное композиционное покрытие из сополимеров стирола, метилметакрилата и наночастиц диоксида кремния рассмотрено Хуангом и др. [85]. Liang и др. [86] разработали супергидрофобные слои на алюминиевых подложках – образование сферических частиц на основе диоксида кремния с иерархической микроструктурой.

Подход модификации покрытия

Покрытия, модифицированные наночастицами. Модификация покрытий углеродными нанотрубками и нановолокнами позволяет получать наноструктурированные поверхности, с одновременным повышением механических свойств [87].

Покрытия, модифицированные силоксаном. Силоксановые соединения являются неорганическими по своей природе и очень устойчивы к старению, коррозии, ультрафиолетовой деградации, температурным перепадам и механическим напряжениям. Эпоксидные краски, содержащие силоксан, позволяют получать покрытия с заданными свойствами [88-90]. Гибридные покрытия из эпоксисилоксана имеют пониженную проницаемость воды и кислорода [91]. Покрытия из эпоксисилоксана, наносимые на углеродистую сталь, обладают хорошей коррозионной стойкостью в щелочных, кислых и соленых средах. Однако механические свойства при этом снижаются, ухудшаются также адгезионные характеристики [89].

Работы по использованию силоксана позволяют расширить функциональные возможности покрытий: сверхгидрофобность, самоочищение и льдоотталкивание.

Покрытия, модифицированные полианилином. Модификации покрытий с проводящими наполнителями (графит, сажа, углеродные нанотрубки, графен, фуллерены или металлические частицы) являются основными путями для функционализации покрытий. Например, добавление до 10% углеродной сажи к коррозионно-защитному покрытию дает увеличение проводимости с минимальным воздействием на общие барьерные свойства. Проводящие полимеры – полианилин, полипиррол и тиофены – используются для изменения проводимости антикоррозионных барьерных покрытий [92-97].

Покрытия, модифицированные полианилином, – эффективными антикоррозионными системами для металлических подложек. Полианилин, как электроактивная добавка, изменяет проводимость покрытия и способствует образованию стабильных защитных слоев, затрудняющих расслаивание и распространение коррозии [92-97].

Задачи дальнейшего развития по созданию новых покрытий: Разработать системы, включающие функциональные группы, выполнить исследования по предсказанию времени жизни инкапсулированных лечащих агентов, а также работы по прогнозированию лечения различных повреждений, выполнить исследования по апробации моделей и определению геометрических параметров дефектов, требующих восстановления.

Л и т е р а т у р а

1. *Yakupov N.M., Yakupov S.N., Rynkovskaya M.I.* Some problems of corrosion and methods of protection// Abstract Book: *2nd International Congress on Technology - Engineering & Science*. Malaysia. July 28-29. 2016. P. 143-145.
2. *Кантюков Р.Р., Якупов С.Н.* Задачи исследования механических характеристик покрытий и их адгезии к подложке// Коррозия. Территория нефтегаз. №3. Сентябрь 2015. С.86-88.
3. *Якупов Н.М., Якупов С.Н.* Пленки неоднородной структуры // Строительная механика инженерных конструкций и сооружений. №1. 2009. С.60-70.
4. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М.К. Рока и др. Пер. с англ. А.В. Хачояна под ред. Р.А. Андриевского, М.: Мир, 2002. 292с.
5. *Дул Ч., Оуэнс Ф.* Нанотехнологии. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2004. 328с.
6. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 416с.
7. *Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борцевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н.* Фуллерены. М.: изд-во ЭКЗАМЕН, 2004. 688с.
8. Тез. докл. н.-т. секций Межд. форума по нанотехнологиям. Т.1.М.: РОСНАНО, 2008. 848 с.
9. Тез. докл. н.-т. секций Межд. форума по нанотехнологиям. Т.2. М.: РОСНАНО, 2008. 536 с.
10. Тез. докл. участников II Междун. форума по нанотехнологиям. М.: РОСНАНО, 2009. 728 с.
11. Abstracts. The second Nanotechnology International Forum. М.: Rusnanotech, 2009. 600 p.
12. Сб. тез. докл. участников II Междун. конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. М.: РОСНАНО, 2009. 992 с.
13. Abstracts. The second International Competition of Scientific Papers in Nanotechnology for Young Researchers. М.: Rusnanotech, 2009. 880 p.
14. *Oliver W., Pharr G. J.* Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 473, 57 (1997).
15. *Шугуров А.Р., Панин А.В., Оскомов К.В.* Особенности определения механических характеристик тонких пленок методом наноиндентирования // Физика твердого тела. 2008. Т.50, вып.6. С.1007-1012.
16. *Никитина Е.А., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н., Никитин С.М.* Квантово-механические исследования строения и механических свойств межфазных слоев нанокompозитов // Сб. тез. докл. участников Второго Междун. форума по нанотехнологиям. М.: РОСНАНО, 2009. С.188-190.
17. *Яновский Ю.Г., Никитина Е.А., Никитин С.М., Карнет Ю.Н.* Квантово-механические исследования механизма деформации углеродных нанотрубок // Механика композиционных материалов и конструкций. 2009. Т.15. №3. С.345-368.
18. *Яновский Ю.Г., Никитина Е.А., Карнет Ю.Н., Никитин С.М.* Квантово-механическое исследование механизма деформации и разрушения графена // Физическая мезомеханика. 2009. Т.12. №4. С.61-70.
19. ГОСТ 14236-81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение.
20. ASTM D 412-41.
21. *Куприянов В.Н.* Пленочно-тканевые материалы для строительных конструкций. – Казань: КИСИ, 1989. 94 с.
22. А.с. 1742671 СССР, М. Кл. G 01 N 3/12, опубл.23.06.92 г.
23. А.с. 1458766 СССР по М. Кл. G 01 N 3/12, опубл.15.02.89 г.
24. SU 601599 A, 05.04.1978.
25. SU 1441243 A1, 30.11.1988.
26. SU 765697 A, 23.09.1980.
27. US 5764068 A, 09.06.1998.
28. JP 8313422 A, 29.11.1996.
29. Патент №1756786 РФ, М. Кл. G 01 L 27/00, опубл.23.08.
30. *Якупов Н.М., Нуруллин Р.Г., Галимов Н.К., Галиев Ш.Ш.* Способ определения прочностных свойств пленочных материалов: Патент на изобретение РФ №2184361.
31. *Якупов Н.М., Нуруллин Р.Г., Нургалиев А.Р., Якупов С.Н.* Способ испытаний образцов металлических мембран под напряжением и устройство для его осуществления: Патент РФ на изобретение № 2296976.
32. *Якупов Н.М., Якупов С.Н.* Методы расчета пленочных элементов конструкций: Учебное пособие. Казань, КГАСУ, 2007. 117с.
33. *Якупов Н.М., Галимов Н.К., Галимов Ш.К.* Об одной методике экспериментально теоретического исследования прочности полимерных пленок // Актуальные проблемы механики сплошной среды. Казань: ИММ КазНЦ РАН, 2001. С.456-461.
34. *Якупов Н.М., Галимов Н.К., Леонтьев А.А.* Экспериментально-теоретический метод исследования прочности полимерных пленок // Механика композиционных материалов и конструкций. 2000. Т.6, №2. С.238-243.

35. Якупов Н.М., Куприянов В.Н., Якупов С.Н. Исследование механических характеристик полимерных пленок, подверженных воздействию солнечного облучения и отрицательных температур // РААСН: Вестник отделения строительных наук. В.12. Белгород, 2008. С.301-310.
36. Якупов Н.М., Якупов С.Н., Шафигуллин Р.И. Механика полимерных пленок, подверженных воздействию солнечного излучения и минусовых температур // XVIII сессия Межд. школы по моделям механики сплошной среды. Саратов, 2007. С.305-308.
37. Якупов Н.М., Якупов С.Н., Шафигуллин Р.И., Шагидуллина Л.Н. О влиянии солнечного излучения на механические характеристики полимерных пленок // Пленки и покрытия - 2007. Тр.8 Междун. конф. 22-25 мая 2007. СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2007. С.108-110.
38. Якупов С.Н. Способ определения механических характеристик тонких покрытий в системе «покрытие - подложка» // Сборник тез. докладов участников Второго Междунар. конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. М.: РОСНАНО, 2009. С.488-489.
39. Якупов С.Н. К определению механических характеристик нанопокровтий // Инновации РАН - 2010: Матер. ежегодной научно-практ. конф., Казань: Изд-во «Слово», 2010. С.352-355.
40. Якупов С.Н. Механические характеристики тонких покрытий из оксида титана в системе «покрытие - полимерная пленка» // Механика композиционных материалов и конструкций, 2010. Т.16, №3. С.436-444.
41. Якупов С.Н., Нуруллин Р.Г., Шафигуллин Р.И., Якупов Н.М. Устройство для испытания пленочных композиций и некоторые результаты исследования пленок с дефектами // Труды XXI Международной конференции по теории оболочек и пластин, СГТУ, Саратов, 2005. С.249-251.
42. Якупов Н.М., Куприянов В.Н., Нуруллин Р.Г., Якупов С.Н. Способ определения прочностных свойств тончайших пленок и нанопленок и устройство для его осуществления: Патент РФ на изобретение №2387973.
43. Якупов Н.М., Нургалеев А.Р., Якупов С.Н. Методика испытаний пленок и мембран в условиях равномерно распределенного поверхностного давления // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Т.74. №11, 2008. С.54-56.
44. Yakupov N.M., Yakupov S.N. Definition of mechanical characteristics of films with the pores, nanoinclusions and nanocoatings// Abstracts. The second Nanotechnology International Forum. M.: Rusnanotech, 2009. P.344-346.
45. Якупов Н.М., Нуруллин Р.Г., Якупов С.Н. Методология исследования механических характеристик тонких пленок и нанопленок // Вестник Машиностроения. 2009. №6. С.44-47.
46. Галимов Н.К., Якупов Н.М., Якупов С.Н. Экспериментально-теоретический метод определения механических характеристик сферических пленок и мембран со сложной структурой // Механика твердого тела. №3, 2011. С.58-66.
47. Якупов Н.М., Галимов Н.К., Якупов С.Н. Экспериментально-теоретический подход определения механических характеристик плоских и неплоских пленок и мембран со сложной структурой // Пленки и покрытия - 2009: Труды 9 Международной конференции. СПб: Изд-во Политехнического университета, 2009. С.97-99.
48. Галимов Н.К., Якупов С.Н. К определению модуля упругости тонкостенных сферических оболочек из пластичных материалов // Тр. Международной науч.-практ. конф. «Инженерные системы - 2009». Москва, 6-9 апреля 2009. М.: РУДН, 2009. Т.II. С.362-366.
49. Якупов Н.М., Куприянов В.Н., Якупов С.Н. // РААСН: Вест. отдел. строит. наук. В.12. Белгород, 2008. С.301-310.
50. Якупов Н.М., Куприянов В.Н., Якупов С.Н. // Известия КГАСУ. №1/2008. С.106-112.
51. Харисламова Л.У., Якупов С.Н. Методы оценки прочности биологических мембран // Строительная механика инженерных конструкций и сооружений, №6. 2014. С.65-70.
52. Якупов С.Н. Механика системы «подложка - пленка» // XI Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики. Казань: Изд-во Казанского (Приволжского) федерального университета, 2015. С.4323-4325.
53. Якупов С.Н., Якупов Н.М. Исследование систем «подложка - покрытие» // Механика наноструктурированных материалов и систем. Сборник трудов 2-й Всероссийской конференции (17-19 декабря 2013 г., Москва). Под ред. проф., д.т.н., Ю.Г. Яновского. Т.1, М., 2014. С.112-121.
54. Yakupov S.N. Way of definition of mechanical characteristics of thin coverings in system «the covering – the substrate» // Abstracts. The second International Competition of Scientific Papers in Nanotechnology for Young Researchers. M.: Rusnanotech, 2009. P.439-440.
55. Якупов Н.М. Механика «лечения» конструкции // XI Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики. Казань, 20-24 августа 2015. Казань: Издательство Казанского (Приволжского) федерального университета, 2015. С.4320-4322.
56. Якупов С.Н., Якупов Н.М. Исследование систем «подложка - пленка» // Пленки и покрытия: Тр. 12 Межд. конф. 19 мая - 22 мая 2015, СПб.: Изд-во Политехнического ун-та, 2015. С.81-83.
57. Якупов Н.М., Якупов С.Н. Механика «лечения» тонкостенных конструкций // Прочность, ползучесть и разрушение строительных и машиностроительных материалов и конструкций: труды Международной молодежной научной конференции, посвященной 55-летию РУДН. Москва, 18-21 ноября 2014 г. Москва: РУДН, 2014. С.21-38.
58. А.с. СССР №183459 по М. Кл. – G 01 L, опубл.17.06.1966 г., Бюл. №13.
59. Патент РФ №689411 по М. Кл. – G 01 N 19/04, опубл. 10.05.1995 г.

60. Патент РФ №2207544 по М. Кл. – G 01 N 19/04, опублик. 27.06.2003 г.
61. Механика разрушения. Разрушение материалов. Редактор Д. Тэплин. Перевод с английского под редакцией Р.В. Гольдштейна. М.: Издательство «Мир», 1979. С.222-224.
62. *Гольдштейн Р.В., Якупов Н.М.* и др. Способ определения адгезии пленки к подложке. Патент на изобретение РФ №2421707. Опублик. 20.06.2011. Бюл. №17.
63. *Якупов С.Н., Якупов Н.М.* Оценка адгезионных свойств пленки к подложке // Труды 11-й Международной конференции. 6 - 8 мая 2013. С.-Пб. Изд-во Политехнич. ун-та. 2013. С.87-89.
64. *Якупов С.Н., Якупов Н.М.* Исследование систем «подложка - пленка» // Пленки и покрытия: труды 12 Межд. конференции. СПб.: Изд-во Политехнического ун-та, 2015. С.81-83.
65. *Якупов С.Н.* Способ определения адгезии пленки к подложке. Патент на изобретение РФ №2572673. Опублик. 20.01.2016. МПК G01N19/04.
66. *Якупов С.Н.* Экспериментально-теоретический метод исследования адгезии пленки к подложке // *Deformation and Failure of Composite Materials and Structures*, М., 2014. С.35.
67. *Якупов С.Н.* Исследование адгезии пленки к подложке // Труды VII Всероссийской (с международным участием) конференции по механике деформируемого твердого тела. Ростов-на-Дону, 15-18 октября 2013г. Т. II. Изд-во Южного федерального ун-та, 2013. С.249-253.
68. *Montemor M.F.* Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances // *Surface & Coatings Technology* 258 (2014) 17-37.
69. *García J., Fischer H.R., S. van der Zwaag* // *Prog. Org. Coat.* 72 (2011) 211-221.
70. *Taylor S.R., Shiflet G.J. et al.* // *Nanotechnol. Appl. Coat.* (2009) 126-155 (Chapter 8).
71. Пленки и покрытия - 2005: Тр. 7-й Межд. конф. СПб: Изд-во Политех. ун-та, 2009. 282 с.
72. Пленки и покрытия - 2007: Тр. 8-й Межд. конф. СПб: Изд-во Политех. ун-та, 2007. 305 с.
73. Пленки и покрытия - 2009: Тр. 9-й Межд. конф. СПб: Изд-во Политех. ун-та, 2009. 346 с.
74. Пленки и покрытия - 2011: Тр. 10-й Межд. конф. СПб: Изд-во Политех. ун-та, 2011. 372 с.
75. Пленки и покрытия - 2013: Тр. 11-й Межд. конф. СПб: Изд-во Политех. ун-та, 2013. 350 с.
76. Пленки и покрытия - 2015: Тр. 12-й Межд. конф. СПб: Изд-во Политех. ун-та, 2015. 400 с.
76. *Dry C.M., Sottos N.* / in: *K. Varadian (Ed.), Smart Structures and Materials 1995, Smart Materials*, Proc. SPIE, 1916, 1993, pp. 438-444.
77. *García S.J., Fischer H.R., White P.A. et al.* // *Prog. Org. Coat.* 70 (2011), 142-149.
78. *Taryba M., Snihirova D. et al.* // *Electrochim. Acta* 56 (2011), 4475-4488.
79. *Zhang H., Zhang H., Zhou L.Y. et al.* // *Compos. Sci. Technol.* 88 (2013), 151-157.
80. *Lejars M., Margaihan A., Bressy C.* // *Chem. Rev.* 112 (2012), 4347-4390.
81. *Wallström E., Jespersen H.T., Schaumburg K.* // *Prog. Org. Coat.* 72 (2011), 109-114.
82. *Avnir D., Coradin T., Lev O. et al.* // *J. Chem.* 16 (2006), 1013-1030.
83. *Akid R., Wang H., Smith T.J. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008), 203-211.
84. *Wang Q., Li J., Zhang C., Qu X. et al.* // *J. Mater. Chem.* 20 (2010), 3211-3215.
85. *Huang Y.F., Huang C., Zhong Y.L., Yi S.P.* // *Surf. Eng.* 29 (2013), 633-636.
86. *Liang, et al.* // *Surf. Coat. Technol.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.12.028>.
87. *darkhanova F.I., Mironova G.A. et al.* // *Phys. Chem. Surf.* 48 (2012), 796-802.
88. *Ahmad S., Gupta A.P., Sharmin E. et al.* // *Prog. Org. Coat.* 54 (2005), 248-255.
89. *Qian M., Soutar A.M., Tan X.H. et al.* // *Thin Solid Films* 517 (2009), 5237-5242.
90. *Xue D., Van Ooij W.J.* // *Prog. Org. Coat.* 76 (2013) 1095-1102.
91. *Díaz I., Chico B. et al.* // *Prog. Org. Coat.* 69 (2010), 278-286.
92. *Williams G., Holness R.J. et al.* // *Electrochem. Commun.* 6 (2004), 549-555.
93. *Zhang H., Wang J. et al.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (30) (2013), 10172-10180.
94. *Wessling B.* // *Synth. Met.* 85 (1997), 1313-1318.
95. *Hosseini M.G., Jafari M., Najjar R.* // *Surf. Coat. Technol.* 206 (2011), 280-286.
96. *Montemor M.F.* // *Surface & Coatings Technology* 258 (2014), 17-37.
97. *Zhang X., He Q. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013), 898-910.

THIN COATINGS

N.M. YAKUPOV, S.N. YAKUPOV

Institute of Mechanics and Engineering, Kazan Science Center, Russian Academy of Sciences

Among the thin-walled structural elements, the film and membrane elements, which include the coating, highlights. They are widely used in all industries. To create effective tools for the diagnosis and evaluation of the mechanical properties of newly created or acquired coatings and adhesive, it is necessary to have good knowledge. The methods of determining of the mechanical characteristics of coatings and adhesive were studied. The current trends in the development of coatings were noted.

KEYWORDS: films, coatings, nano-coatings, adhesives, methods and techniques of experimental and theoretical method, mechanical properties, diagnostics, development trends, encapsulation, coating modification.