

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Многокомпонентные нанокompозитные покрытия с адаптивным поведением в поверхностной инженерии

А.Д. Погребняк, А.А. Багдасарян, А.В. Пшик, К.А. Дядюра

Представлен обзор результатов экспериментальных исследований нанокompозитных защитных покрытий с различным химическим составом и структурой. Рассмотрены и сформулированы условия формирования многоэлементных и многослойных систем с адаптивным поведением с определённым фазовым составом, структурой, субструктурой и высокими функциональными свойствами, а также поведение таких систем в экстремальных условиях эксплуатации и трибологические приложения. Анализируется структурно-фазовый и химический состав, твёрдость, трение, износ при повышенных температурах, а также адгезионная прочность в иерархических защитных покрытиях. Отдельно обсуждается адаптивное поведение многофункциональных многослойных покрытий в зависимости от их свойств и структуры в процессе трибологических испытаний.

Ключевые слова: наноструктурное состояние, энтропия, иерархические адаптивные покрытия, трение, износ, адгезионная прочность

PACS numbers: 62.20.Qp, 68.35.bd, 68.35.Gy, 68.35.Md,
68.60. – p, 68.65.Ac, 81.40.Pq

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.12.038018>

Содержание

1. Введение (629).
 2. Принципы формирования и трибомеханические свойства нанокompозитных покрытий (630).
 - 2.1. Физические закономерности формирования наноструктурного состояния.
 - 2.2. Адаптивное поведение нанокompозитных покрытий при трении.
 3. Комплексные исследования триботехнических покрытий (637).
 - 3.1. Покрытия с адаптивным механизмом трения.
 - 3.2. Многокомпонентные и многослойные нанокompозитные покрытия.
 4. Заключение (650).
- Список литературы (650).

1. Введение

Важное направление развития нанотехнологий и создания новых наноструктурных материалов связано с исследованием закономерностей синтеза, изучением фазово-структурных состояний материала и физико-механических свойств нанокompозитных многокомпонентных защитных покрытий с различным химическим составом и внутренней архитектурой.

Современные нанокompозитные многокомпонентные защитные покрытия представляют собой адаптивный иерархический материал, состоящий из чередующихся нанослоёв с различным модулированным химическим составом. Это сложная неравновесная система, в которой протекают нелинейные процессы, в том числе с бифуркациями и образованием диссипативных структур с фазовыми переходами [1], что способствует образованию нанокристаллической и/или нанокластерной структуры с уникальными функциональными свойствами [1–7]. Подобные процессы описываются на основе физической мезомеханики [8] и неравновесной термодинамики [1].

Функциональные свойства рассматриваемых покрытий, как и любых других, в значительной степени определяются размером и формой зёрен, их химическим и фазовым составом, кристаллографической ориентацией и структурой решётки, уровнем внутренних напряжений и т.д. Одним из важных направлений в исследовании наноматериалов является изучение размерной зависимости механических характеристик наноматериалов (твёрдости, прочности, пластичности, упругости и др.). Идеи, основанные на представлениях о подавлении процессов роста зародышевых трещин, генерации и распространении дислокаций при уменьшении размеров кристаллитов до значений менее 10 нм при отсутствии характерной для наноструктурных материалов аномальной зависимости

А.Д. Погребняк, А.А. Багдасарян, К.А. Дядюра. Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова 2, 40007 г. Сумы, Украина
E-mail: a.d.pogrebnyak@gmail.com, alexp@i.ua, artemsumdu@ukr.net, dyadyura.kostya@mail.ru

А.В. Пшик. Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова 2, 40007 г. Сумы, Украина; NanoBioMedical Centre, Adam Mickiewicz University, Umultowska 85, 61-614 Poznań, Poland
E-mail: a.v.pshys@gmail.com

Статья поступила 10 мая 2016 г.,
после доработки 30 ноября 2016 г.

Холла–Петча, в настоящее время нашли эффективное применение при разработке новых методов целенаправленного синтеза покрытий, обеспечения термической стабильности их структуры и физико-механических свойств.

Результаты фундаментальных исследований и моделирования физических закономерностей нанокристаллических плёнок и покрытий представлены во многих работах [9–38]. В настоящее время нанокompозитные покрытия формируются различными методами [1, 4, 6]. Одним из методов реализации такого состояния является введение в состав растущего конденсата легирующих элементов или бомбардировка растущего конденсата потоком ионов; используются также различные комбинации этих методов. Управление структурой и фазовым составом покрытия осуществляется с помощью подбора режимов осаждения, изменения концентрации легирующих элементов, парциального давления рабочей газовой смеси и температуры подложки, приложения к подложке отрицательного напряжения смещения или бомбардировки её пучками газовых ионов с высокой энергией.

В результате термодинамически управляемого распада из метастабильной или гипотетически однородной перемешанной фазы твёрдого раствора формируется необходимая наноструктура. Этот распад может протекать путём зарождения и роста зёрен или по спинодальному механизму [1, 4, 7, 39–42]. Следует отметить, что процесс формирования наноструктуры, обладающей высокой термической стабильностью, требует достаточно высокой химической активности системы для обеспечения термодинамической движущей силы фазовой сегрегации и достаточно высокой температуры (770–870 К) с целью обеспечения быстрой диффузии, необходимой для завершения сегрегации во время роста.

Практический интерес представляет усовершенствование технологий получения материалов с нанокристаллической структурой и высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами путём целенаправленного выбора технологических параметров осаждения на основе установленных физических принципов получения наноструктурного состояния в вакуумно-плазменных многоэлементных и многослойных системах. Формулирование условий получения нанокompозитных покрытий и поверхностных слоёв материалов с особыми свойствами будет способствовать повышению эффективности имеющегося оборудования. Осаждение покрытий в условиях воздействия потоков многокомпонентной металлической плазмы на подложки большой площади с высокой степенью однородности и достаточно высокой скоростью будет основным методом реализации этих подходов, отличающихся также снижением энергозатрат и стоимости процесса напыления.

В обзоре рассмотрены физические аспекты конструирования многоэлементных и многослойных наноструктур. Используются гипотезы и идеи из различных областей естественных наук: физики твёрдого тела, физики плазмы, физического материаловедения, физической химии, физики конденсированного состояния и консолидированных материалов. Особое внимание уделено наномультислойным нанокompозитным покрытиям, так как они обладают некоторыми специальными физическими, химическими и микромеханическими свойствами, такими как высокотемпературная твёрдость и улучшенные защитные и теплозащитные свойства, которые

лучше всего подходят для экстремальных трибологических применений. В качестве исследуемых материалов были выбраны различные покрытия на основе переходных металлов Ti, Y, Hf, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Al, Mo и неметаллических наполнителей B, N, Si. В данном обзоре приведены результаты ряда исследований, позволяющих установить основные взаимосвязи структурно-фазового состояния и эксплуатационных свойств покрытий с методами и условиями их получения [43–46].

В обзоре обсуждаются также новые подходы в разработке адаптируемых композиционных покрытий с низким коэффициентом трения. За последнее десятилетие достигнут значительный прогресс в усовершенствовании адаптивных покрытий с тонкими плёнками, обеспечивающими низкий коэффициент трения и износа в широком диапазоне рабочих сред, температур и контактных нагрузок. Особое внимание уделено результатам исследования структуры и антифрикционных свойств керамической матрицы с "благородными" нанокристаллическими включениями, а именно TiC–Ag, YSZ–Ag, Ta₂/Cr₂AlC–Ag, CrAlN–Ag, Mo₂N–Ag и MoCN–Ag (YSZ — Yttria-Stabilized Zirconia) [47–63].

Результаты исследований взяты из литературных источников, опубликованных за последние 10 лет, а также из собственных работ авторов. Внимание акцентируется на взаимосвязи структурно-фазового состояния и функциональных свойств наноструктурных и нанокompозитных покрытий. Обзор определяет возможности, стратегии и задачи для конструирования и применения нанокompозитных многокомпонентных защитных покрытий с различным химическим составом.

2. Принципы формирования и трибомеханические свойства нанокompозитных покрытий

Результаты исследований последних десятилетий в области материаловедения защитных покрытий свидетельствуют о возможном получении совершенно новых материалов с повышенными функциональными свойствами путём структурной и химической инженерии, что позволило создать наноструктурные нанокompозитные плёнки и покрытия, в частности на основе нитридов.

Нанокompозитные покрытия представляют собой материалы, состоящие из малого количества нанокристаллов, распределённых в аморфной матрице (рис. 1). Как показали расчёты и экспериментальные исследования,

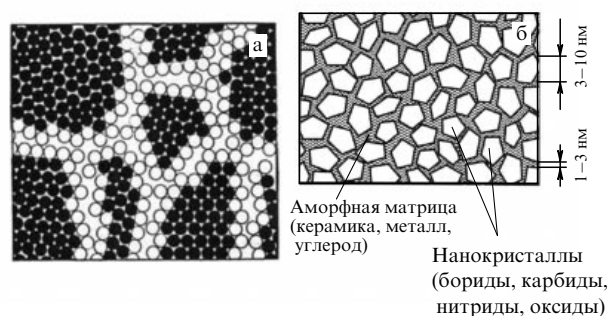


Рис. 1. (а) Двумерная модель нанокристаллического материала (из работы [1]). (б) Схематическое изображение строения нанокompозитов (из работы [13]).

оптимальная толщина аморфной прослойки, разделяющей нанокристаллиты, составляет 1–3 нм. Прослойка должна содержать несколько монослоёв. Формирование нанокompозитной структуры обеспечивается сегрегацией одной фазы на границах зёрен другой фазы. Этот эффект препятствует росту зёрен и способствует формированию наноструктуры. Благодаря малым размерам зёрен (≤ 10 нм) и значительной роли зернограничных областей, нанокompозитные материалы демонстрируют улучшенные или даже новые свойства по сравнению с массивными материалами с размерами зёрен ≥ 100 нм. Использование широкого спектра боридов, нитридов, карбидов или оксидов (рис. 1б) для формирования нанокристаллов с керамической, металлической или углеродной аморфной матрицей позволяет создавать уникальные нанокompозитные материалы [64–69].

При разработке наноструктурных материалов используют многоуровневый подход — многоуровневую модель деформируемого твёрдого тела. В рамках методологии синергетики деформируемое твёрдое тело рассматривается как открытая, сильнонеравновесная в локальных зонах концентраторов напряжений система, в которой в ходе нагружения протекают неравновесные локальные структурные превращения. Последние развиваются на различных масштабных уровнях и различаются по характеру, энергии, протяжённости в объёме, скорости протекания. Их самоорганизация в заданных граничных условиях нагружения обуславливает формирование диссипативных структур.

С физической точки зрения переход к наносостоянию связан с появлением размерных эффектов в его физико-механических свойствах [1, 4–6]. Экспериментальные и теоретические исследования термодинамики малых частиц позволяют утверждать, что размер частиц является активной переменной, влияющей вместе с другими термодинамическими переменными на состояние системы и её реакционную способность. Г. Гляйтер [70] определил размерный эффект как поведение материала, наблюдаемое в случае совпадения размера блока микроструктуры и некоторой критической длины, характеризующей это явление (длины свободного пробега электронов и фононов, размера магнитных доменов, критического радиуса дислокационной петли и др.).

Размерная зависимость позволяет классифицировать наноматериалы по геометрической форме и размерности структурных элементов, из которых они состоят. Основными типами наноматериалов в соответствии с их размерностью являются кластерные материалы, волоконные материалы, плёнки и многослойные структуры, а также объёмные поликристаллические материалы, зёрна которых имеют нанометровые размеры во всех трёх направлениях [1]. Выделяют особый класс наноструктур — нанокompозиты, которые характеризуются гетерогенной структурой, образованной практически не взаимодействующими фазами со средними линейными размерами структурных элементов менее 100 нм [4, 6].

Необходимо отметить, что анализ накопленных экспериментальных результатов показывает, что свойства наноматериалов определяются не только размерностью структурного элемента, но и окружением, в которое помещён такой элемент, а именно структурным и фазовым состоянием границ раздела (границ зёрен) [4].

Природа границ раздела, в особенности применительно к наноматериалам, продолжает оставаться пред-

метом дискуссий [15]. В простейшем случае нанокристаллический материал, состоящий из атомов одного сорта, содержит два компонента, различающихся по структуре: упорядоченные зёрна (кристаллиты) размером 5–20 нм и межкристаллитные границы размером до 1,0 нм. Как правило, такими структурными элементами являются аморфная матрица и включения нанокристаллической фазы (рис. 1б).

Структурные размерные эффекты проявляются в виде изменения межатомных расстояний, перестройки кристаллической структуры вплоть до перехода в аморфное состояние, а при химических размерных эффектах изменяется фазовый состав вещества и его реакционная способность. Это означает, что с наночастицами возможно осуществление реакций, не идущих с участием веществ в компактном состоянии.

Для большинства поликристаллических материалов характерно возрастание твёрдости и предела упругости при уменьшении среднего размера кристаллитов (закон Холла–Петча) — пример проявления механических размерных эффектов. Наиболее ярко наблюдаются некоторые физические размерные эффекты: уменьшение температуры плавления наноматериалов по сравнению с объёмным состоянием в результате увеличения поверхностной энергии, резкое изменение электрофизических и магнитных свойств.

Спецификой свойств наноматериалов является увеличение объёмной доли границ раздела с уменьшением размера зёрен или кристаллитов в наноматериалах. Границы зёрен носят неравновесный характер, обусловленный присутствием зернограничных дефектов с высокой плотностью. Эта неравновесность характеризуется избыточной энергией границ зёрен и наличием дальнедействующих упругих напряжений; границы зёрен имеют кристаллографически упорядоченное строение, а источниками упругих полей выступают зернограничные дислокации и их комплексы. Вследствие неравновесности границ зёрен возникают высокие напряжения и искажения кристаллической решётки, изменения межатомных расстояний и значительные смещения атомов, вплоть до потери дальнего порядка. Несмотря на большое количество экспериментальных работ, вопросы строения и свойств межкристаллитной прослойки в настоящее время ещё далеки от своего окончательного разрешения. Авторы различных теорий межкристаллитной прослойки в первую очередь утверждают, что плотность прослойки отлична от плотности кристаллического зерна. При этом сторонники гипотезы "аморфного цемента" считают, что прослойки должны обладать пониженной по отношению к зерну плотностью.

Зависимость активности частиц, участвующих в реакции, от их размера может быть связана с изменением свойств частицы при её взаимодействии с адсорбируемым реагентом, корреляцией между геометрической структурой и структурой электронной оболочки, симметрией граничных орбиталей металлической частицы относительно орбиталей адсорбируемой молекулы.

Среди существующих принципов создания функциональных покрытий различного назначения наиболее перспективной является концепция многослойной архитектуры покрытий, так как подобные покрытия способны удовлетворять гамме зачастую противоречивых требований. Предполагается использование многоэлементных композиций для выполнения условий одно-

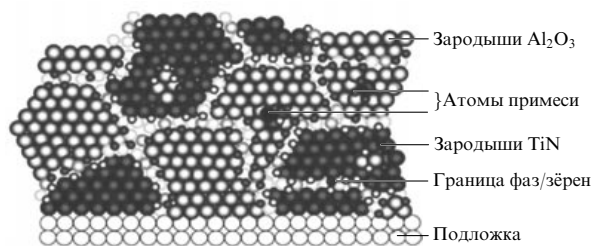


Рис. 2. Модели формирования нанокompозитных многослойных покрытий. Самоорганизация микроструктуры на стадии зарождения взаимно нерастворимых фаз (из работы [1]).

временного зарождения островков различных взаимно нерастворимых или малорастворимых фаз, ограничивающих рост центров их зарождения. В составе покрытий необходимо наличие пластичных фаз, осуществляющих релаксацию внутренних напряжений и подавление роста зародышевых трещин. Многослойная архитектура позволяет создавать покрытия, одновременно включающие метастабильные и многокомпонентные материалы в едином геометрическом теле, и таким образом даёт возможность сочетать различные концепции отдельных слоёв в многослойном покрытии (рис. 2).

В соответствии с предлагаемыми принципами конструирования покрытий метод прогноза их состава заключается в выборе элементов, обеспечивающих многофазность покрытий в условиях их синтеза, формирование фаз с одинаковым объёмным содержанием и, следовательно, малое различие вероятностей образования островков и возможность релаксации концентраторов напряжений на границах их сопряжения.

Каждый из слоёв многослойно-композиционного покрытия может иметь как монослойную (микроструктурирование), так и многослойную (наноструктурирование) архитектуру. В настоящее время разработка современных покрытий композиционного и многослойного типов ведётся при использовании следующих основных концепций:

- покрытия на основе упрочняющих твёрдых растворов,
- покрытия со слоями, градуированными по типам связи,
- покрытия на основе метастабильных систем с гомогенной металлоидной структурой,
- покрытия с наноструктурированными многофазными слоями,
- супермногослойные покрытия со слоями наноразмерной толщины.

Слоистая архитектура покрытий наноразмерной толщины позволяет стабилизировать (фиксировать) определённую текстуру каждого слоя покрытия и создавать материалы для покрытий нового типа. Наноструктурированные многослойные покрытия можно классифицировать следующим образом:

- стандартные износостойкие покрытия, имеющие многослойную архитектуру, из материалов с одинаковыми химическими связями и структурой,
- многослойные покрытия из материалов с сильным отличием химических связей и структуры,
- многослойные покрытия, имеющие слои с внутренними граничными промежуточными подслоями нанометровой толщины.

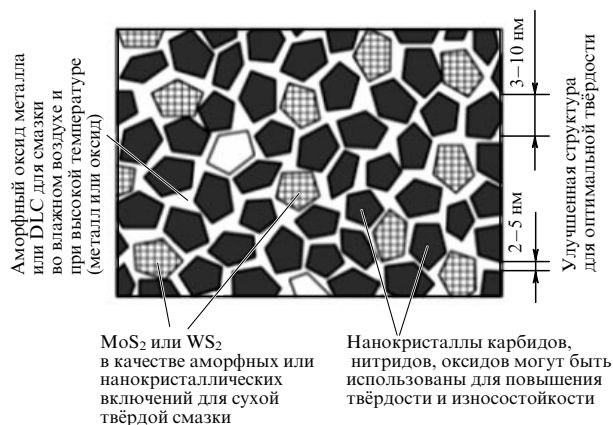


Рис. 3. Схематическое концептуальное проектирование нанокompозитных покрытий с "хамелеоновой" трибологически адаптивной поверхностью; DLC — алмазоподобные плёнки (из работ [56, 59]).

С помощью многослойных покрытий с наноразмерной толщиной каждого из слоёв можно активизировать различные виды процессов поглощения энергии, что при оптимальной архитектуре и структуре покрытия приводит к повышению вязкости и прочности материала покрытия лишь при незначительном снижении твёрдости (обеспечение сбалансированного соотношения твёрдость/вязкость).

В последние несколько десятилетий одним из перспективных направлений трибологического материаловедения является разработка и усовершенствование так называемых "интеллектуальных" материалов и систем. Особенность таких материалов заключается в их способности проявлять структурно-адаптивные свойства в процессе эксплуатации при определённых условиях.

На рисунке 3 схематически представлена структура нанокompозитных покрытий с "хамелеоновой" трибологически адаптивной поверхностью.

Температурное адаптивное поведение хамелеоновой поверхности включает в себя комплекс химико-физико-структурной эволюции контактных поверхностей. Эти изменения являются самонастраивающимися в сторону образования условий с низким коэффициентом трения и износа контактных поверхностей для эффективного адаптивного поведения. За последние несколько лет были применены следующие основные стратегии [63]:

- диффузия смазочных материалов в поверхность металла, которая активизируется температурой,
- формирование смазывающих оксидных фаз, которые активизируются температурой окружающей среды,
- температурно-деформационная эволюция структур.

2.1. Физические закономерности формирования наноструктурного состояния

Закономерности измельчения структуры в литературе описываются на основе теории деформационных дефектов. В полях внешних воздействий любой природы в твёрдых телах возникают локальные нарушения трансляционной инвариантности кристаллической структуры. Они проявляются в виде дефектов различного типа: вакансий и межузельных атомов, атомно-вакансионных нанокластеров различной конфигурации, дислокаций, дисклинаций, двойников, мезо- и макрополос локализо-

ванной деформации, трещин и др. Все дефекты, кроме точечных, связаны с локальными структурными или структурно-фазовыми превращениями в зонах гидростатического растяжения различного масштаба [71]. Точечные дефекты (вакансии — узлы кристаллической решётки, не занятые атомами) при достижении теплового равновесия являются основными дефектами материала при максимальной концентрации вакансий порядка $10^{-4} - 10^{-5}$. Линейные дефекты (дефекты дислокационного типа) играют важную роль в образовании реальной кристаллической структуры материала, так как дислокации создают в кристалле характерное смещение из узлов идеальной кристаллической решётки, а её упругие искажения существенно влияют на свойства кристалла и материала в целом.

Как отмечено в работе [72], области наноструктурных состояний в сильно неравновесном твёрдом теле могут существовать только в окружении квазиаморфных прослоек, которые характеризуются положительным знаком термодинамического потенциала Гиббса:

$$F(v) = U - TS + pv - \sum_{i=1}^n \mu_i c_i, \quad (1)$$

где U — внутренняя энергия, T — температура, S — энтропия, p — давление, v — молярный объём; μ_i — химический потенциал i -го элемента с концентрацией c_i .

Поскольку области скопления дефектов возникают в локальных зонах гидростатического растяжения, в качестве независимого аргумента при изменении потенциала Гиббса выбирается величина молярного объёма v . Неравновесная термодинамика позволяет рассматривать структуру деформируемого твёрдого тела как систему мезосубструктур различного масштаба. Формирование в кристалле на различных масштабных уровнях метастабильных мезосубструктур обуславливает возникновение на кривой зависимости термодинамического потенциала Гиббса F от молярного объёма v локальных периодических минимумов (рис. 4) [72].

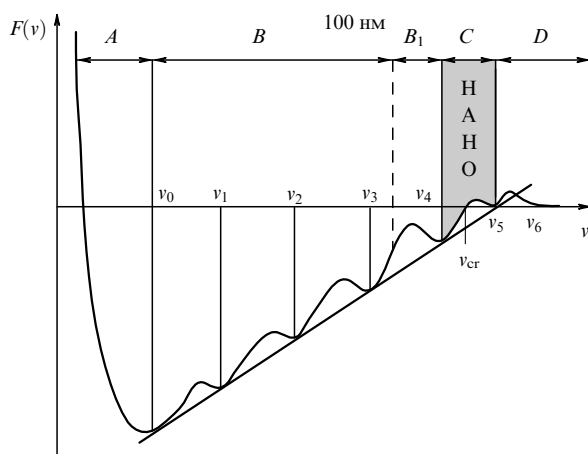


Рис. 4. Зависимость термодинамического потенциала Гиббса F от молярного объёма v , построенная с учётом локальных зон гидростатического растяжения различного масштаба, в которых возникают дефектные структуры: A — гидростатическое сжатие, B — мезосубструктуры различных структурно-масштабных уровней, B_1 — наноразмерные структуры, C — наноструктурные состояния, D — пористость и разрушение, $v_{кр}$ — критический молярный объём локальной зоны гидростатического сжатия (из работы [72]).

В равновесном состоянии кристалла при $v = v_0$ термодинамический потенциал Гиббса $F(v_0)$ имеет минимальное значение. При любом изменении v во внешнем поле внутренняя энергия U и соответственно значение $F(v)$ возрастают. Появление на возрастающей ветви кривой $F(v, \alpha)$ локальных минимумов связано с производством энтропии и перераспределением легирующих элементов между основным кристаллом и дефектной фазой вследствие различия химических потенциалов μ_i каждого i -го компонента (здесь α — макроскопическая феноменологическая константа).

Согласно работе [72] производство энтропии σ_S описывается соотношением

$$\sigma_S = \frac{\chi(\nabla T)^2}{T^2} + \rho \frac{v\sigma}{T} - \frac{\rho}{T^2} ([\alpha v], \nabla T), \quad (2)$$

где χ — теплопроводность, ρ — плотность материала, молярный объём v пропорционален плотности потока дефектов, σ — гидростатическое напряжение в зоне образования дефектной фазы.

Предпереходные двухфазные наноструктурные состояния (см. рис. 4) возникают вблизи нуля термодинамического потенциала Гиббса, когда молярный объём в кристалле сильно отклоняется от равновесного и находится в интервале значений $v_4 - v_5$. Такие состояния характеризуются повышенной концентрацией структурных вакансий, атомно-вакансионных нанокластеров различных конфигураций и метастабильных фаз.

Специфика термодинамического состояния наноструктурных материалов связана с близостью их термодинамического потенциала Гиббса к нулю и возникновением предпереходных квазиаморфных состояний, что обуславливает хорошо известную аномалию поведения параметров уравнения Холла–Петча при размерах нанозёрен ≤ 30 нм. Такая структура обладает высокой прочностью, износостойкостью и релаксационной способностью в условиях высокоэнергетических внешних воздействий. Появление в наноструктурной плёнке аморфной фазы, как правило, сопровождается изменением структуры плёнки, а именно переходом от столбчатой структуры, представляющей собой совокупность взаимосвязанных колонн, к композитной структуре, в которой нанокристаллы одной или нескольких фаз разделены тонкими аморфными прослойками. При этом аморфная составляющая наилучшим образом согласуется с поверхностью нанокристаллитов и обеспечивает хорошее сцепление, приводящее к значительному увеличению прочности, а высокие механические свойства такого композита обеспечиваются малым размером второй фазы в сочетании с хорошей прочностью межзёренных границ.

Синергетический подход [73–75] позволяет в рамках единой схемы представить термодинамику и кинетику самоорганизующихся систем. Основным препятствием к объединению синергетической и термодинамической картин считается то, что процесс самоорганизации, согласно первому подходу, должен приводить к уменьшению энтропии, являющейся мерой беспорядка; с другой стороны, согласно термодинамическим принципам, энтропия может только возрастать или оставаться постоянной. Это противоречие преодолевается в результате учёта того обстоятельства, что процесс самоорганизации протекает в открытой (неравновесной) подсистеме, представляющей собой часть закрытой сис-

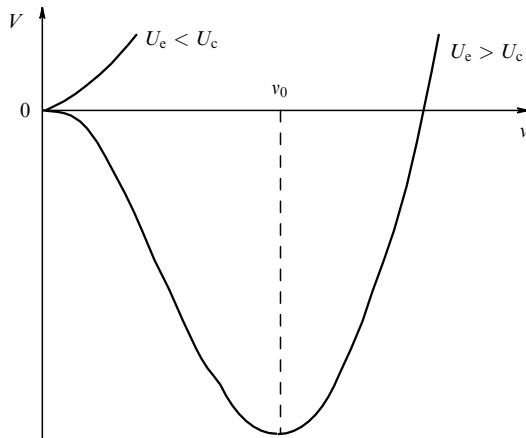


Рис. 5. Зависимость синергетического потенциала от параметра порядка для фазового перехода второго рода при различных значениях U_c (из работы [76]).

темы, которая и подчиняется второму началу термодинамики. Однако пример фазовых переходов показывает, что термодинамическое превращение, реализуемое в процессе самоорганизации, не всегда сводится к упорядочению (даже в широком смысле этого слова), а следовательно, и к уменьшению энтропии. С другой стороны, само по себе предположение об уменьшении энтропии за счёт открытого характера подсистемы не даёт ответа о механизме самоорганизации.

Что касается процесса кинетической самоорганизации, то здесь рост внешнего воздействия приводит к уменьшению стационарного значения энтропии, означающему упорядочение. Результатом самоорганизации является метастабильное состояние, отвечающее минимуму синергетического потенциала (рис. 5), в котором подсистема может находиться сколь угодно долго, пока она подвергается внешнему воздействию. Характерная особенность синергетического состояния состоит в том, что оно стационарное, но не равновесное.

Таким образом, в зависимости от условий сохранения возможны два режима самоорганизации: термодинамический, характеризующийся спонтанным значением внутреннего параметра, который при переходе к закрытой системе сводится к плотности сохраняющейся величины, и кинетический, который реализуется, если плотность не сохраняется даже для закрытой системы, а самоорганизация приводит к спонтанному потоку, сопряжённому этой плотности. Первый режим представляет кинетику фазового перехода с несохраняющимся параметром порядка, для второго остаётся невыясненной физической природа стационарного кинетического состояния, в котором поток сохраняет конечное значение. Этот режим, как правило, рассматривают на основе простейшей схемы Лоренца. Такой выбор приводит к стандартным соотношениям термодинамики и физической кинетики [74].

В рамках описанного представления процесс самоорганизации параметризуется следующими величинами: внутренним параметром, который при переходе к закрытой подсистеме представляет плотность сохраняющейся величины; сопряжённым полем, сводящимся к градиенту соответствующего потока; управляющим параметром, величина которого обусловлена внешним воздействием и определяет состояние системы [76].

В рамках адиабатического приближения проведённое рассмотрение показывает, что диссипативная динамика самоорганизующейся системы может быть описана моделью Лоренца, в рамках которой вариация величины молярного объёма $v(\tau)$ играет роль сводящегося к энтропии внутреннего параметра S , представляющего поле, сопряжённое внутреннему параметру, а внутренняя энергия U является управляющим параметром.

Предположим, что процесс самоорганизации таких систем представляется системой Лоренца:

$$\begin{aligned}\dot{v} &= -\frac{v}{\tau_v} + a_v S, \\ \dot{S} &= -\frac{S}{\tau_S} + a_S v U, \\ \dot{U} &= \frac{U_c - U}{\tau_U} - a_U v S.\end{aligned}\quad (3)$$

Система Лоренца представляет собой три дифференциальных уравнения, выражающих скорости \dot{v} , \dot{S} , \dot{U} изменения величин v , U , S через их значения. Характерная особенность этих выражений состоит в том, что все они содержат диссипативные слагаемые, величины которых обратно пропорциональны соответствующим временам релаксации τ_v , τ_S , τ_U . В системе уравнений (3) a_v , a_S , a_U — положительные константы связи, U_c — параметр внешнего воздействия. Обычно при исследовании термодинамики фазового перехода принимается адиабатическое приближение $\tau_S \gg \tau_U, \tau_v$, означающее, что в ходе своей эволюции сопряжённое поле $S(\tau)$ и управляющий параметр $U(\tau)$ изменяются настолько быстро, что успевают следовать за медленным изменением параметра порядка $v(\tau)$ [76]. При этом эволюция системы описывается уравнением Ландау–Халатникова, в котором роль свободной энергии играет синергетический потенциал V (см. рис. 5),

$$V = \frac{v^2}{2} \left\{ 1 - \frac{U_c}{U_c} \left(\frac{v}{v_{\max}} \right)^{-2} \ln \left[1 + \left(\frac{v}{v_{\max}} \right)^2 \right] \right\}, \quad (4)$$

где критическое значение $U_c \equiv (\alpha_v \alpha_S)^{-1}$.

Основной синергетического подхода является то обстоятельство, что положительная обратная связь другой пары ($v(\tau)$, $U(\tau)$) с $S(\tau)$ приводит к самоорганизации системы, представляющей фазовый переход. Отрицательная обратная связь между параметром порядка и сопряжённым полем, отражающая принцип Ле Шателье, понижает стационарное значение управляющего параметра по сравнению с его величиной, фиксируемой внешним воздействием. В результате синергетический подход сводится к феноменологической схеме фазового перехода.

Кинетические особенности фазового перехода, найденные на основе модельных соображений [77], легко объясняются в рамках синергетического подхода, если ослабить стандартный принцип соподчинения, принимая, что наибольшим временем релаксации обладают не одна, а две гидродинамические степени свободы. В результате фазовый переход представляется системой двух дифференциальных уравнений, и задача сводится к исследованию возможных сценариев превращений второго и первого рода. Существенным преимуществом синергетического подхода является то обстоятельство, что он позволяет, не обращаясь к узким модельным соображениям, учесть действие обобщённого принципа Ле Шателье.

В работах [77–79] предполагается, что существует параметр α , который характеризует степень отклонения системы от равновесия. В наноструктурных покрытиях α — размер наноструктурных компонентов. Параметр α связан с плотностью несовершенств кристаллической структуры внутри слоя покрытия, концентрация которых увеличивается с уменьшением размеров нанокристаллов. В результате нанокристаллы меньшего размера будут иметь более высокое значение параметра α [77]. Производство энтропии в этом случае определяется следующим образом:

$$\sum_k X_k J_k = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial J}{\partial \alpha} \right)^2 (\delta \alpha)^2, \quad (5)$$

где X_k — движущая сила, J_k — величина потока; L — феноменологические или кинетические коэффициенты (могут быть любыми функциями параметров состояния: температуры, давления, состава и т.д.).

Уравнение (5) является квадратным уравнением, при этом коэффициент L не зависит от параметра α . Это соответствует выводу, сделанному Гершманом и Буше [77]. В работе [77] Гершман и Буше предположили, что коэффициенты L могут зависеть от параметра α ; в результате выражение для производства избыточной энтропии будет иметь вид

$$\sum_k \delta X_k \delta J_k = \left[\frac{1}{L} \left(\frac{\partial J}{\partial \alpha} \right)^2 - \frac{J}{L^2} \frac{\partial L}{\partial \alpha} \frac{\partial J}{\partial \alpha} \right] (\delta \alpha)^2. \quad (6)$$

Избыточное производство энтропии в уравнении (6) может быть и отрицательным, если $J/L^2 (\partial L/\partial \alpha) (\partial J/\partial \alpha)$ положительно. Для того чтобы выполнялось это требование, производные $\partial J/\partial \alpha$ и $\partial L/\partial \alpha$ должны иметь одинаковый знак — положительный или отрицательный.

Обобщая, получаем для системы, в которой имеют место три независимых нелинейных взаимосвязанных процесса (три канала диссипации), выражение для производства избыточной энтропии:

$$\begin{aligned} \sum_k \delta X_k \delta J_k = & \left[\frac{\partial X_1}{\partial \alpha} \frac{\partial L_1}{\partial \alpha} X_1 + L_1 \left(\frac{\partial X_1}{\partial \alpha} \right)^2 + \frac{\partial X_1}{\partial \alpha} \frac{\partial L_{12}}{\partial \alpha} X_2 + \right. \\ & + L_{12} \frac{\partial X_1}{\partial \alpha} \frac{\partial X_2}{\partial \alpha} + \frac{\partial X_1}{\partial \alpha} \frac{\partial L_{13}}{\partial \alpha} X_3 + L_{13} \frac{\partial X_1}{\partial \alpha} \frac{\partial X_3}{\partial \alpha} + \\ & + \frac{\partial X_2}{\partial \alpha} \frac{\partial L_2}{\partial \alpha} X_2 + L_2 \left(\frac{\partial X_2}{\partial \alpha} \right)^2 + \frac{\partial X_2}{\partial \alpha} \frac{\partial L_{21}}{\partial \alpha} X_1 + \\ & + L_{21} \frac{\partial X_2}{\partial \alpha} \frac{\partial X_1}{\partial \alpha} + \frac{\partial X_2}{\partial \alpha} \frac{\partial L_{23}}{\partial \alpha} X_3 + L_{23} \frac{\partial X_2}{\partial \alpha} \frac{\partial X_3}{\partial \alpha} + \\ & + \frac{\partial X_3}{\partial \alpha} \frac{\partial L_3}{\partial \alpha} X_3 + L_3 \left(\frac{\partial X_3}{\partial \alpha} \right)^2 + \frac{\partial X_3}{\partial \alpha} \frac{\partial L_{31}}{\partial \alpha} X_1 + \\ & \left. + L_{31} \frac{\partial X_3}{\partial \alpha} \frac{\partial X_1}{\partial \alpha} + \frac{\partial X_3}{\partial \alpha} \frac{\partial L_{32}}{\partial \alpha} X_2 + L_{32} \frac{\partial X_3}{\partial \alpha} \frac{\partial X_2}{\partial \alpha} \right] (\delta \alpha)^2. \end{aligned}$$

В случае системы, состоящей из n нелинейных процессов, $2n^2 - n$ возникающих условий устойчивости не могут быть отрицательными.

Вероятность потери термодинамической устойчивости определяется отношением

$$\frac{2n^2 - n}{2n^2} = 1 - \frac{1}{2n}. \quad (7)$$

Из уравнения (6) следует, что с ростом числа взаимосвязанных процессов вероятность потери термодинамической устойчивости увеличивается. Следовательно, вероятность самоорганизации растёт (увеличение числа взаимосвязанных процессов внутри системы приводит к увеличению числа взаимодействий между этими процессами).

2.2. Адаптивное поведение нанокompозитных покрытий при трении

Научный и практический интерес представляют термодинамические аспекты состояния поверхностного слоя нанокompозитных многоэлементных покрытий [80–89]. На трущихся поверхностях и в прилегающих к ним слоях одновременно протекает множество процессов. Основные из них — поток тепла, потоки вещества, физико-химические процессы взаимодействия трущихся тел друг с другом и средой, деформация, структурные, фазовые превращения в трущихся телах и другие. Эти процессы обусловлены, как правило, градиентами интенсивных величин, возникших в результате трения: температуры, химического потенциала, напряжения.

Другие процессы связаны с трением и проходят при температуре, достигающейся в результате разогрева от трения. В основном это фазовые переходы и химические реакции, которые должны проходить при данной температуре согласно равновесным диаграммам состояния. При нагреве могут протекать процессы, приводящие систему в равновесное состояние, в том случае, если изначально структура материала была неравновесной. В этих условиях нагрев может приводить к протеканию релаксационных процессов, при этом их движущие силы не связаны с трением. Потоки существуют не только в зоне трения, но и в прилегающих слоях, и направлены они хаотично. Таким образом, общее производство энтропии в системе будет равно сумме производства энтропии, обусловленного трением, и производств энтропии соответствующих потоков [78].

В работах [78, 90–92] сформулирован принцип вторичной диссипативной гетерогенности, согласно которому в процессе трения происходят явления структурной приспособляемости (адаптации) контактирующих материалов; в результате все виды взаимодействия тел локализуются в тонкоплёночном объекте — вторичных структурах (ВС). В соответствии с этим принципом ВС необходимы для рассеяния энергии при её переходе из зоны трения в трущиеся тела, причём рассеяние энергии должно происходить с наименьшей скоростью прироста энтропии. Вторичные структуры выполняют защитные функции, ограничивая распространение взаимодействия внутри трущихся тел и снижая интенсивность этого взаимодействия, поэтому их появление соответствует принципу Ле Шателье [72].

Как показано в работах [78, 90–92], изменение энтропии трущегося тела при трении (dS) складывается из нескольких основных составляющих:

$$dS = dS_i + dS_e + dS_m + dS_f - dS_w, \quad (8)$$

где dS_i — изменение энтропии без учёта превращений в поверхностных слоях (увеличение энтропии за счёт процессов, протекающих внутри системы), dS_e — поток энтропии без учёта массообмена, dS_m — изменение энтропии за счёт собственной энтропии веществ из среды, dS_f — изменение энтропии за счёт взаимодей-

ствия в поверхностных слоях, dS_w — изменение энтропии, обусловленное изнашиванием, т.е. отводом вещества.

В стационарном состоянии из (8) скорость изменения энтропии может быть представлена формулой

$$\frac{dS_w}{dt} = \frac{dS_i}{dt} + \frac{dS_e}{dt} + \frac{dS_m}{dt} + \frac{dS_f}{dt}, \quad (9)$$

где dS_i/dt — производство энтропии, dS_e/dt — поток энтропии, dS_m/dt — скорость изменения энтропии за счёт собственной энтропии веществ из среды, dS_f/dt — скорость изменения энтропии за счёт взаимодействия в поверхностных слоях, dS_w/dt — скорость изменения энтропии, обусловленного изнашиванием. В случае режущих поверхностей уравнение (9) может быть модифицировано следующим образом:

$$\frac{dS_w}{dt} = \frac{dS_i}{dt} + \frac{dS_e}{dt} + \frac{dS_m}{dt} - \frac{dS_f}{dt}.$$

В этом случае знак "−" показывает, что продукты износа уходят из тела со своей энтропией.

Величина dS_w/dt характеризует энтропию продуктов износа. Учитывая, что энтропия — аддитивная величина, можно считать, что чем меньше dS_w/dt , тем меньше интенсивность изнашивания. Следовательно, снижение производства энтропии приводит к снижению интенсивности изнашивания. Несамостоятельные процессы на поверхности ($dS_f/dt < 0$) могут при прочих равных условиях привести к снижению интенсивности изнашивания.

В работе [77] изменение энтропии потока вещества во вторичных структурах определяется как

$$\frac{dS_m}{dt} = J_m X_m, \quad (10)$$

где J_m — поток переноса вещества, X_m — термодинамическая сила, вызывающая поток вещества, $X_m = (\text{grad } C)/T$ (C — концентрация вещества). Согласно закону Фика, выражение для переноса вещества имеет вид $J_m = m_e - D \text{grad } C$ (D — коэффициент диффузии).

Изменение производства энтропии теплового потока

$$\frac{dS_q}{dt} = J_q X_q, \quad (11)$$

где J_q — поток тепла, $X_q = (\text{grad } T)/T^2$ — термодинамическая сила, вызывающая поток тепла (T — температура), по закону переноса теплоты Био–Фурье $J_q = -\lambda \text{grad } T$ (λ — теплопроводность). Принимается, что лишь некоторая часть (X) механической энергии трения рассеивается в поток тепла.

Изменение со временем энтропии потока физико-химических превращений во вторичных структурах определяется как [77]

$$\frac{dS_f}{dt} = J_{ch} X_{ch}, \quad (12)$$

где J_{ch} — скорость химических реакций, X_{ch} — термодинамическая сила, вызывающая химические реакции, $X_{ch} = A/T$ (A — химическое сродство).

Производство энтропии вторичных структур в рассматриваемой системе (без учёта взаимосвязи потоков) равно

$$\frac{dS}{dt} = \frac{(f_m p_r v X)^2}{\lambda T^2} + f_m p_r v Y \frac{m_e}{DT}, \quad (13)$$

где f_m — коэффициент трения, p_r — удельная нормальная нагрузка, v — скорость скольжения, X — некоторая часть механической энергии трения, которая рассеивается в виде тепла, Y — некоторая часть общего производства энтропии при трении, которая расходуется на формирование потока вещества, m_e — поток вещества.

Согласно универсальному критерию И. Пригожина [89], при эволюции термодинамической системы часть изменения производства энтропии, связанная с изменением термодинамических сил, будет отрицательной. Однозначно невозможно утверждать, какой знак будет у части изменения производства энтропии, связанной с изменением термодинамических потоков. Однако известно, что если производство энтропии системы уменьшается при изменении термодинамических потоков и сил, то производство энтропии достигает минимума в стационарном состоянии и далее не меняется. На основании этой теоремы предполагается, что в стационарном состоянии производство энтропии в трибосистеме может не меняться в некоторых пределах изменения параметров трения. Подобную устойчивость трибосистема может приобрести только после потери термодинамической устойчивости и образования диссипативных структур.

Несамостоятельные процессы устойчиво протекают при образовании диссипативных структур при самоорганизации. Самоорганизация (адаптация) может начаться после прохождения системы через неустойчивость [87, 88].

Для эволюции динамических систем нанокompозитных многокомпонентных защитных покрытий, описываемых кинетическими схемами с детерминированным поведением во времени, понятие скорости производства энтропии, в отличие от систем вблизи равновесия, не имеет решающего значения. Действительно, траектории эволюции таких систем жёстко детерминированы, и конечные состояния в ходе такой эволюции обычно нельзя предсказать путём сравнения статистической упорядоченности начального и конечного состояний. Возможность и пути достижения того или иного конечного состояния определяются начальными условиями и конкретным набором дифференциальных уравнений, описывающих кинетику превращений.

Нанокompозитные многокомпонентные защитные покрытия выполняют две функции: способствуют дальнейшему накоплению и рассеянию энергии, что ослабляет процесс поверхностного повреждения в виде образования трещин и их распространения и, в конечном счёте, уменьшает скорость износа, а также обеспечивает стабильную регенерацию трибоплёнок, внедрённых в поверхность основного покрытия. Одним из наиболее эффективных способов добиться наличия двух этих функций является применение покрытий с многослойной наноструктурой, которые могут эффективно накапливать и рассеивать термомеханическую энергию, подводимую к поверхности трения. Как отмечалось выше, эта цель может быть достигнута в многослойных покрытиях, которые состоят из чередующихся нанослоёв с различным и модулированным химическим составом.

Так, неудовлетворительные эксплуатационные показатели бинарных нитридных покрытий (TiN, ZrN, HfN и др.) привели исследователей к необходимости легирования бинарных соединений дополнительными элементами, такими как Al, Cr, Si, B и др. с целью улучшения

их характеристик. В результате появился широкий спектр твёрдых нанокompозитных покрытий с улучшенными свойствами [9–31]. Большинство последних достижений в области инструментальных покрытий нацелено на уменьшение трения в зоне резания для снижения потребляемой энергии при операциях обработки, а также для увеличения срока службы покрываемых изделий. Разработка инструментальных покрытий с адаптивными возможностями для формирования высокотемпературных смазочных ванадиевых, молибденовых и других оксидных фаз Магнели [28, 29] является одним из направлений в исследовании инструментальных покрытий.

3. Комплексные исследования триботехнических покрытий

Постоянно растущая потребность аэрокосмической, авиационной, атомной, машиностроительной и других отраслей промышленности в высококачественных, функционально гибких и экологически чистых материалах заставляет исследователей уделять особенное внимание выбору составляющих элементов и способам регулирования (модификации) структурно-фазового состояния. На сегодняшний день успешное применение таких процессов, как термохимическая обработка, азотирование, карбонитрирование и многие другие, позволяет получать изделия, обладающие высокой производительностью и сроком службы. Особо актуальным является развитие и усовершенствование триботехнических характеристик получаемых материалов, обеспечивающих работоспособность изделий в жёстких условиях: ионизирующее излучение, высокотемпературный (до 1000 °С) износ при циклическом контакте, глубокий вакуум и т.д.

Материалы, обладающие низким коэффициентом трения и фактором износа в широком диапазоне температур, можно разделить на пять классов: 1) алмазоподобные плёнки, так называемые DLC-покрытия, 2) нитриды металлов (TiN, CrN), 3) материалы на основе переходных металлов и дихалькогенидов (MoS₂ и WS₂), 4) полимеры, 5) мягкие металлы (серебро, медь, золото). Недостатком вышеупомянутых керамических и металлокерамических композиционных материалов являются низкие смазочные характеристики при комнатных температурах, что приводит к нежелательному нагреву области контакта и ограничивает область их применения. Стоит также отметить, что в настоящее время не существует покрытия, которое отличалось бы стабильностью своих фрикционных характеристик в широком интервале температур (до 1000 °С).

Одним из самых успешных подходов к решению данной проблемы является развитие нанокompозитных покрытий с различной внутренней структурной иерархией на основе нитридов переходных металлов, оксидов и других материалов. Как показал обзор литературы, покрытия, представляющие собой композиционный материал с несколькими составляющими, позволяют достичь комплекса требуемых антифрикционных характеристик. Так, например, оксиды позволяют увеличить жаростойкость, использование нитридов переходных металлов позволяет повысить механические свойства, добавление таких составляющих, как серебро, углерод, молибден, снижает коэффициент трения в диапазоне низких и средних температур, что способствует адаптивному поведению защитных покрытий.

3.1. Покрытия с адаптивным механизмом трения

Изучению трибологических характеристик и износа, процессов, происходящих в области контакта, в современной научной литературе посвящено множество публикаций. Наиболее перспективными считаются материалы, способные изменять свои свойства в зависимости от условий эксплуатации (так называемые адаптивные покрытия, или "хамелеоны"). Улучшения антифрикционных свойств таких материалов можно достичь за счёт сочетания твёрдого износостойкого материала и антифрикционных компонентов. Одним из первых покрытий, обладающих такой особенностью, является композиционный материал WC/DLC/WS₂ [49]. В качестве основы покрытия была выбрана безводородная алмазоподобная плёнка (DLC), обладающая высокими эксплуатационными свойствами в зависимости от условий формирования (твёрдость 50–60 ГПа, модуль упругости 400–600 ГПа, коэффициент трения 0,05–0,1) [93–95]. В таких материалах недостатком является снижение антифрикционных характеристик при повышенных температурах (350–400 °С), в основном за счёт перехода sp³-межатомных связей в sp².

За основу антифрикционной компоненты покрытия WC/DLC/WS₂ автором работы [96] предлагался широко распространённый в аэрокосмической промышленности материал WS₂, обладающий низким коэффициентом трения (0,02–0,04) при испытаниях в среде вакуума, инертных газов и сухого воздуха и температуре до 1500 °С. Смазывающий эффект дихалькогенидов переходных металлов (WS₂, MoS₂, NbSe₂ и др.) обусловлен прежде всего послойным расположением атомов металла и халькогенида, а также слабыми ван-дер-ваальсовыми связями между плоскостями [97, 98]. Эффективность использования таких материалов резко падает в условиях влажного воздуха, коэффициент трения резко возрастает (свыше 0,15) за счёт формирования на поверхности материалов оксидов металлов, которые являются абразивом. Известно, что дополнительное легирование WS₂-покрытия углеродом и благородными металлами имеет благоприятное влияние на трибологические свойства вследствие расширения межплоскостного расстояния и ослабления ван-дер-ваальсовых сил, что облегчает скольжение, а также препятствует диффузии кислорода с поверхности, тем самым снижая степень окисления.

Исследования трибологических параметров покрытия WC/DLC/WS₂ показали, что коэффициент трения изменялся от 0,1 до 0,007 в зависимости от среды испытания (0,1 — влажная атмосфера, 0,03 — вакуум, 0,007 — среда сухого азота). При повышенных температурах (300 °С) покрытие WC/DLC/WS₂ значительно хуже приспособлялось к условиям внешней среды, что, очевидно, связано с высокой химической активностью дихалькогенида вольфрама WS₂ на влажном воздухе [96].

В последнее время резко возрос интерес к материалам, представляющим собой многофазную структуру, а именно твёрдую смазку (Au и Ag), диспергированную в твёрдую матрицу (нитриды переходных металлов), что значительно снижает коэффициент трения и скорость износа в широком диапазоне температур. Так, успешно синтезированы и изучены Al/Au [99], Mo₂N/Ag [100, 101], TiN/Ag [102], NbN/Ag [60, 90], TaN/Ag [103], CrN/Ag [104, 105], ZrN/Ag [106], VN/Ag [107], CrAlN/Ag [108]. Хорошо известно, что бинарные соединения нитрид–переходный металл являются плохими антифрикционными покрыти-

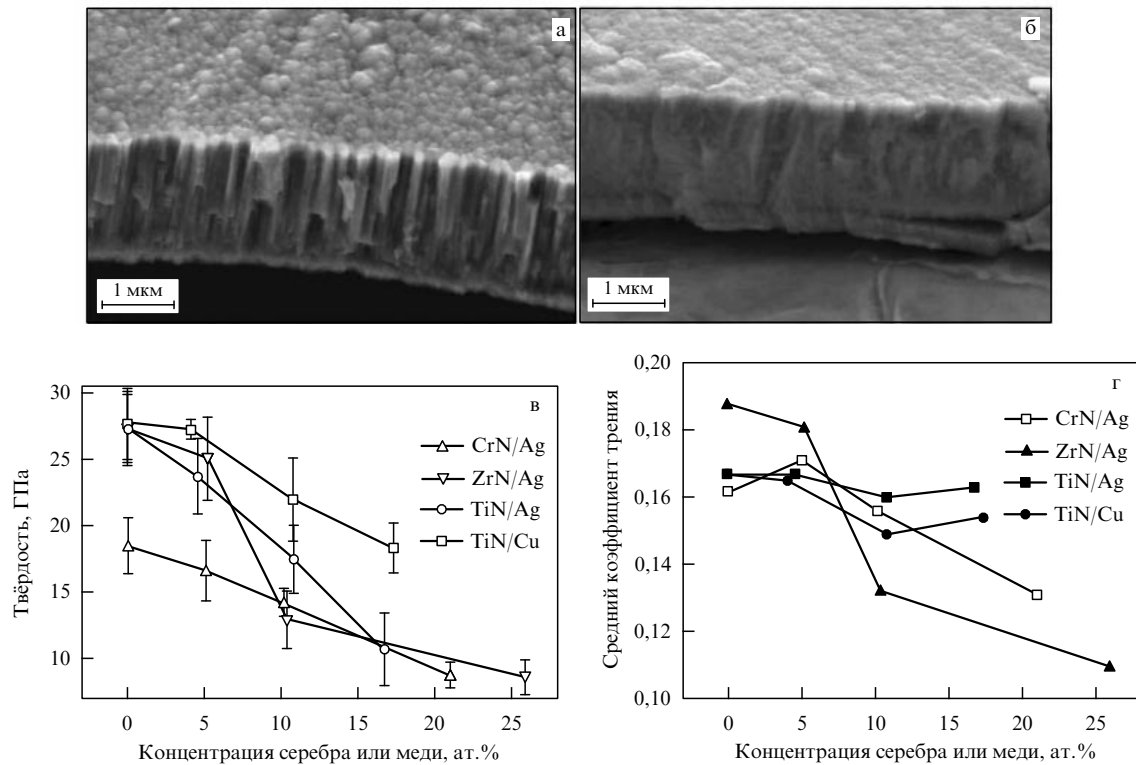


Рис. 6. Микрофотографии участков разлома: (а) CrN, (б) CrN/10,2 ат. % Ag. Твёрдость (в) и средний коэффициент трения (г) нанокomпозитных покрытий CrN/Ag, ZrN/Ag, TiN/Ag и TiN/Cu (из работы [110]).

тиями ввиду относительно низкой температуры окисления и высоких значений коэффициентов трения. Так, коэффициент трения для TaN равен 0,9, для Mo₂N — 0,35, для TiN — 0,17, для CrN — 0,16, ZrN — 0,19, VN — 0,8, NbN — 0,89, CrAlN — 0,37. Как показал обзор литературы, дополнительное легирование мягкими металлами обеспечивает низкие сдвиговые напряжения в области контакта при трении, что благоприятно сказывается на коэффициенте трения [109].

В работе [110] исследовались покрытия CrN/Ag, ZrN/Ag, TiN/Ag и TiN/Cu, полученные методом магнетронного осаждения. Изображения сечений CrN/Ag в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) представлены на рис. 6а, б. Из микрофотографий видно, что добавление серебра или меди приводит к уплотнению структуры. Авторами также были обнаружены частицы серебра размером от 25 до 50 нм в матрице нитридов переходных металлов. Результаты исследования механических и трибологических свойств покрытий показаны на рис. 6в, г. Обнаружено, что добавление серебра и меди резко снижает твёрдость исследуемых покрытий: от 28–18 до 19–9 ГПа в зависимости от металла основы, при этом уменьшается коэффициент трения, в особенности для ZrN/Ag (до 0,11 при концентрации серебра 29,3 ат. %).

Исследование антифрикционных свойств покрытия NbN/Ag при различных температурах было проведено в работе [60]. Согласно данным рентгенофазового анализа [60], покрытие имело нанокomпозитную структуру, состоящую из зёрен Ag в матрице NbN. Показано, что увеличение температуры приводило к уменьшению коэффициента трения для чистого нитрида с 0,89 при 25 °С до 0,7 и 0,53 при 350 и 750 °С соответственно. Для NbN/Ag

коэффициент трения изменялся от 0,35 до 0,3 и 0,27 при температурах 25, 350 и 750 °С соответственно. Структурно-фазовые исследования покрытия после испытания на износ (рис. 7) показали, что в интервале низких температур происходит миграция наночастиц серебра к поверхности, что сопровождается уменьшением коэффициента трения. При повышении температуры происходит активация процессов окисления с формированием оксида металла (AgNbO₃ — ниобат серебра). При температуре 750 °С пик в положении 240 см⁻¹ соответствует оксиду Nb₂O₅, интенсивность пика уменьшается с увеличением количества циклов при испытаниях на износ. Таким образом, адаптивное поведение покрытия NbN/Ag достигается за счёт комплексных процессов диффузии Ag на поверхность покрытия с последующим окислением и образованием смазывающего ниобата серебра.

Похожие результаты были получены при исследовании TaN/Ag, VN/Ag [103, 107]. Согласно представленным в работе [103] результатам рентгенодифракционного анализа (XRD, X-ray Diffraction), покрытия TaN/Ag с содержанием Ag ~ 20 ат. % имели нанокomпозитную структуру, состоящую из зёрен кубического Ag и матрицы TaN. Изменение температуры от 25 до 750 °С не только снижало коэффициент трения от 0,39 до 0,23 для TaN/Ag, но и приводило к появлению пиков на рамановском спектре, отвечающих оксидам AgTaO₃ и Ta₂O₅ [103]. В случае нанокomпозитного покрытия VN/Ag изменение температуры благоприятно влияло на трибологические свойства: коэффициент трения (при 42 ат. % Ag) составлял 0,37, 0,30, 0,12 и 0,20 при 25, 350, 700 и 1000 °С соответственно. В данном случае адаптация покрытий VN/Ag и TaN/Ag к процессу трения при высоких тем-

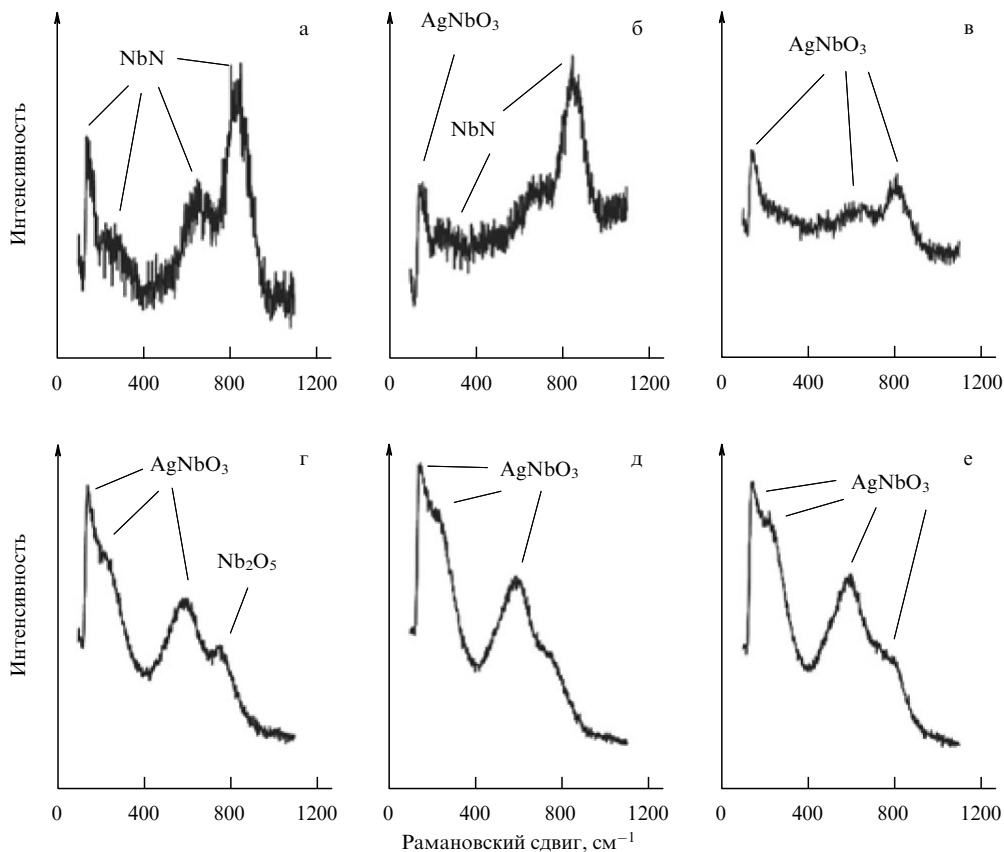


Рис. 7. Спектры рамановского рассеяния для покрытия NbN/Ag при: (а) 25 °С, (б) 500 °С, (в) 600 °С, (г) 750 °С, а также во время испытания на износ после 500 циклов (д) и 10000 циклов (е) (из работы [60]).

пературах достигается путём образования смазывающих ванадата серебра и танталита серебра соответственно.

Особенно интересна работа [108], в которой авторы исследовали зависимость коэффициента трения при коматной температуре от концентрации серебра в покрытии CrAlN/Ag. Как видно на изображении поперечного сечения покрытия, полученном с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) (рис. 8а), оно состояло из нанозёрен Ag размером 4–8 нм (тём-

ные участки), окружённых матрицей CrAlN (светлые участки).

Обнаружено, что при концентрации серебра 9 ат.% коэффициент трения снижается до 0,23. С дальнейшим повышением концентрации легирующего компонента антифрикционные характеристики резко ухудшаются, что, по мнению авторов работы [108], связано со структурно-фазовыми превращениями в покрытии. Так, включение серебра в покрытие приводит к смене преимущественной ориентации смеси от (111) + (200) к (111) (см. работу

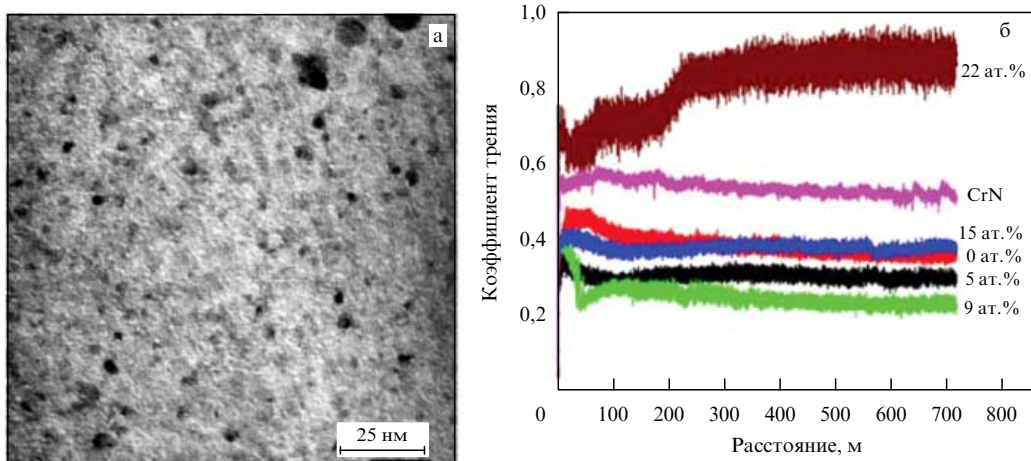


Рис. 8. (а) ПЭМ-изображение поперечного сечения покрытия CrAlN/Ag с концентрацией Ag ~ 9 ат.%. (б) Коэффициент трения покрытия CrAlN/Ag при различных концентрациях серебра (из работы [108]).

[108]). В случае покрытия VN/Ag оптимальная концентрация серебра составляет 28 ат.%, для TiN/Ag — 10,8 ат.%, ZrN/Ag — 25,9 ат.%, CrN/Ag — 21 ат.%, TaN/Ag — 24 ат.%. При отклонении концентрации серебра в покрытии CrAlN/Ag от оптимальной происходит изменение наноструктуры покрытия с повышенным содержанием мягкой фазы, что приводит к ухудшению твёрдости и модуля упругости. Данный факт, наряду с отсутствием условий для формирования смазывающих Ag-фаз, приводит к ухудшению антифрикционных характеристик покрытия.

В качестве изделия триботехнического назначения авторами работы [111] было разработано адаптивное покрытие YSZ–Ag–Mo, представляющее собой включения нанокристаллических зёрен Ag < 20 нм в нанокристаллическую/аморфную матрицу диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия (yttria-stabilized zirconia — YSZ) (рис. 9а). Как показали исследования, проведённые в работе [112], увеличение содержания Ag до 24 ат.% позволило достичь снижения коэффициента трения от ~ 0,8 до ~ 0,24, однако при этом срок службы покрытия составлял всего 4500 циклов (рис. 9г).

По мнению авторов работы [112], одной из причин относительно короткого срока службы покрытия является диффузия атомов металла на поверхность. Повышение температуры (> 300 °С) приводит к активации

процессов диффузии металлов с сильно деформированных участков YSZ-матрицы на поверхность. В результате атомы благородного металла распределяются по всей поверхности, тем самым истощая поверхность покрытия смазочными фазами. При этом добавление 24 ат.% Ag позволило повысить фрикционные свойства YSZ как при низких, так и при средних температурах, тогда как формирование оксида MoO₃ при температуре 700 °С приводило к снижению коэффициента трения. Такое иерархическое строение нанокompозита способствует его адаптации в достаточно широком интервале температур от комнатной до 700 °С, а срок службы во многом определяется содержанием элементов, образующих смазочные фазы на различных этапах эксплуатации.

Хорошо известно, что нитриды переходных металлов являются превосходными диффузионными барьерами для благородных металлов [113, 114]. Так, в работе [58] для повышения срока службы материалов на основе нанокompозита YSZ–Ag–Mo авторами было разработано аморфно-кристаллическое покрытие TiN/YSZ–Ag–Mo с применением диффузионного барьера TiN в объёме нанокompозита YSZ–Ag–Mo для контроля диффузии серебра (рис. 9б). На рисунке 9г показано фрикционное поведение покрытий при 500 °С. Видно, что после 4500 циклов происходит полное разрушение покрытия YSZ–Ag–Mo, о чём свидетельствует резкое увеличение коэффициента трения от 0,4 до 0,8. В случае

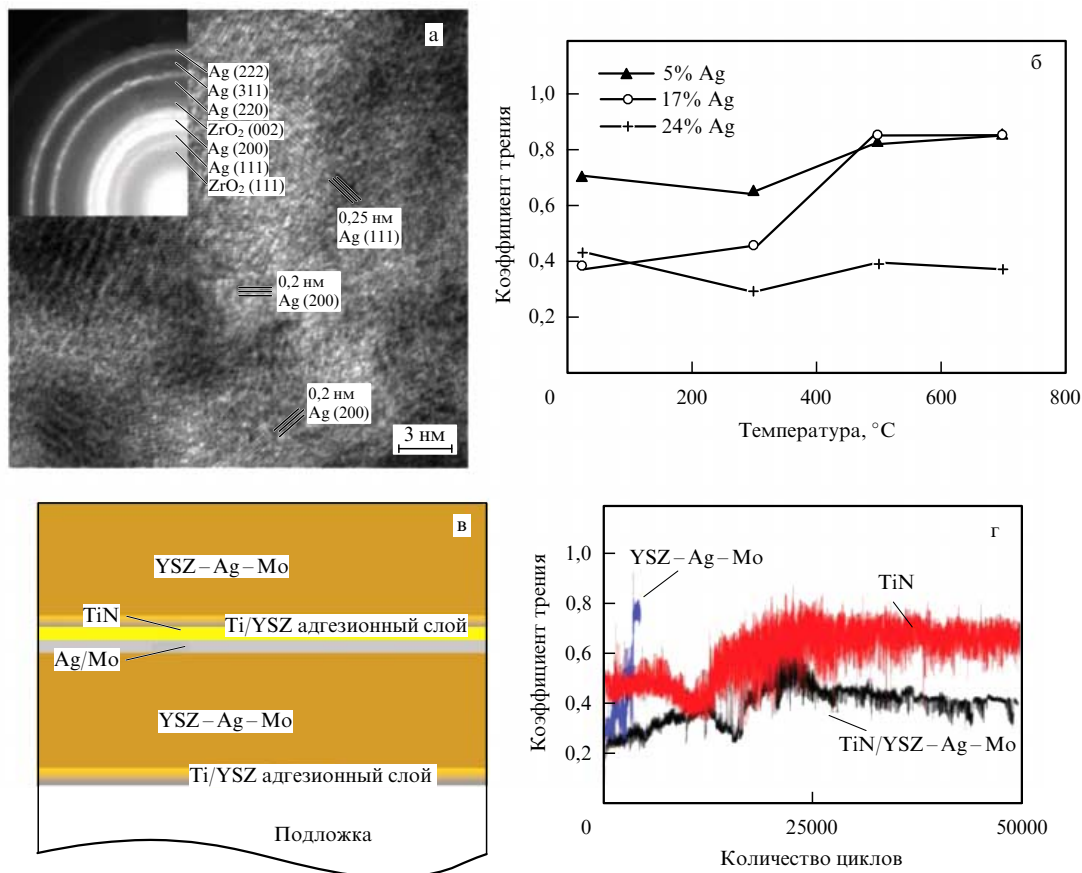


Рис. 9. (а) ПЭМ-изображение поперечного сечения нанокompозитного покрытия YSZ–24 ат.% Ag–10 ат.% Mo (на вставке показана картина электронной дифракции, полученная на соответствующей области); (б) изменение коэффициента трения нанокompозита YSZ–Ag–Mo с разным содержанием Ag и 10 ат.% Mo при температурах от комнатной до 700 °С; (в) схема многослойного нанокompозита YSZ–Ag–Mo, разделённого диффузионным барьером TiN, (г) коэффициент трения, полученный на воздухе при температуре 500 °С, для покрытий TiN/YSZ–Ag–Mo, YSZ–Ag–Mo и TiN (из работ [58, 112]).

многослойного покрытия TiN/YSZ–Ag–Mo коэффициент трения равен 0,4 в течение 25000 циклов. Снижение коэффициента трения, по мнению авторов, происходит за счёт диффузии атомов серебра из нижнего слоя YSZ–Ag–Mo в защитный слой TiN, тогда как в случае верхнего слоя YSZ–Ag–Mo зёрна Ag были равномерно распределены по всему покрытию.

Срок службы нанокompозитного покрытия YSZ–Ag–Mo был ещё более увеличен после применения поверхностной пористой маски из TiN [112]. Данный подход позволил ограничить перенос смазывающего серебра на поверхность покрытия и тем самым снизить скорость его истощения при высоких температурах. В результате нагревания покрытия до 500 °C происходит образование куполообразных островков серебра размером 10–50 мкм на поверхности нанокompозита YSZ–Ag–Mo в порах TiN [112], что позволило увеличить время эксплуатации покрытия до 50000 циклов, поддерживая при этом коэффициент трения на уровне ~ 0,4.

Одной из концепций развития изделий триботехнического характера является разработка многослойных (многофазных) покрытий, содержащих твёрдые и антифрикционные слои. Примером многофазных покрытий может служить Mo₂N/MoS₂/Ag [115]. По мнению авторов работы [115], использование такой конструкции позволит обеспечить различные механизмы адаптации в зависимости от рабочей температуры. Так, при относительно низкой температуре 300 °C в качестве самосмазывающего материала выступает MoS₂ (в основном за счёт своей слоистой структуры), в диапазоне температур от 300 до 500 °C уменьшение трения происходит за счёт диффузии атомов серебра на поверхность изделия. При температуре 500 °C формирование смазывающих соединений происходит в результате взаимодействия MoS₂ с Ag с последующим формированием AgMoS_x. Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию оксидов по типу AgMo_xO_y за счёт замещения атомов серебра атомами кислорода.

Исследование структурно-фазового состояния покрытия Mo₂N/MoS₂/Ag показало наличие трёх фаз: Ag, MoS₂ и β-Mo₂N. Результаты элементного анализа и ис-

следования триботехнических характеристик покрытия представлены в таблице. Измерения коэффициента трения проводились в паре с контртелом из нитрида кремния при комнатной температуре, а также при 350 и 600 °C. Показано, что с повышением температуры наблюдается тенденция к снижению коэффициента трения: от 0,4–0,7 при комнатной температуре до 0,3 при 350 °C. Адаптация покрытия к условиям трения при 350 °C достигается за счёт одновременного формирования на поверхности покрытия однородно распределённых агломераций серебра и MoO₃. Увеличение температуры до 600 °C привело к образованию фаз молибдата серебра Ag₂Mo₄O₁₃, Ag₂Mo₂O₇ и Ag₂MoO₄, что благоприятно сказалось на фрикционных характеристиках (коэффициент трения составлял 0,1 при 300000 циклах испытаний). Известно, что относительно низкий коэффициент трения вышеприведённых фаз обусловлен скольжением плоскостей относительно друг друга за счёт слабых межатомных связей Ag–O [115].

Другим примером многофазных антифрикционных покрытий является система YSZ/Au/MoS₂/DLC [56]. Рентгеноструктурный анализ данного покрытия [56] указывает на формирование нанокompозитной структуры с нанокристаллитами YSZ и Au размером 2–3 нм и 4–5 нм соответственно. Исследования фрикционных характеристик покрытия YSZ/Au/MoS₂/DLC в различных средах показали, что коэффициент трения в среде сухого азота варьируется в диапазоне от 0,03 до 0,04, что близко к значению коэффициента трения для MoS₂ при одинаковых условиях испытаний [116]. На воздухе при относительной влажности 40 % (0,1–0,15) он сравним с коэффициентом трения алмазоподобной плёнки с частичной графитизацией [117], на воздухе (в лабораторных условиях) при температуре 500 °C (0,25–0,30) — с покрытиями, на поверхности которых образуется плёнка из благородных металлов [118].

Проведённые структурные исследования плёнки перенесённого материала контртела показали, что в среде сухого азота происходит перенос гексагонального MoS₂ с образованием оксида MoO₃, на воздухе при относительной влажности 40 % — с образованием графит-

Таблица. Результаты элементного анализа и исследования фрикционных свойств системы Mo₂N/MoS₂/Ag [103]

| | S-48-20 | S-60-60 | S-30-20 | S-42-0 | S-0-0 |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Покрытие | | | | | |
| Mo, ат. % | 40 | 40 | 45 | 47 | 63 |
| N, ат. % | 35 | 27 | 34 | 28 | 37 |
| S, ат. % | 4 | 12 | 5 | 0 | 0 |
| Ag, ат. % | 21 | 21 | 16 | 25 | 0 |
| Коэффициент трения | | | | | |
| Комнатная температура | 0,40 ± 0,02 | 0,60 ± 0,03 | 0,52 ± 0,03 | 0,60 ± 0,04 | 0,70 ± 0,04 |
| 350 °C | 0,30 ± 0,02 | 0,38 ± 0,02 | 0,40 ± 0,02 | 0,42 ± 0,02 | 0,80 ± 0,05 |
| 600 °C | 0,10 ± 0,02 | 0,15 ± 0,02 | 0,12 ± 0,02 | 0,40 ± 0,02 | 0,72 ± 0,04 |
| Скорость износа, мм ³ Н ⁻¹ м ⁻¹ | | | | | |
| Комнатная температура | 2 × 10 ⁻⁵ | 8 × 10 ⁻⁵ | 7 × 10 ⁻⁵ | 7 × 10 ⁻⁴ | 6 × 10 ⁻⁵ |
| 350 °C | 6 × 10 ⁻⁶ | 2 × 10 ⁻⁵ | 7 × 10 ⁻⁵ | 5 × 10 ⁻⁵ | 7 × 10 ⁻⁵ |
| 600 °C | 8 × 10 ⁻⁷ | 1 × 10 ⁻⁵ | 1 × 10 ⁻⁵ | 9 × 10 ⁻⁵ | 5 × 10 ⁻⁴ |

топодобного углерода. Стоит отметить, что покрытие $YSZ/Au/MoS_2/DLC$ является более мягким, чем DLC -покрытие, о чём свидетельствует стабильность фрикционных характеристик на протяжении 70000–80000 циклов по сравнению с 200000 циклов. Установлено, что на воздухе при температуре $500^\circ C$ золото собирается в конгломераты на поверхности покрытия [56, 58, 111]. Разрушение таких покрытий происходит уже после 5000–10000 циклов испытаний. Таким образом, согласно данным работы [56], в зависимости от внешней среды действуют различные механизмы адаптации покрытия, обеспечивающие смазывающий эффект.

В работе [119] методом магнетронного распыления совместно с лазерной абляцией были получены многофазные покрытия $Al_2O_3/DLC/Au/MoS_2$, обладающие нанокомпозитной структурой, в которой нанокристаллиты Ag размером < 10 нм включены в аморфную матрицу из Al_2O_3 , DLC и MoS_2 . Проведённые трибологические исследования покрытий $Al_2O_3/DLC/Au/MoS_2$ с различным химическим составом позволили авторам [119] установить оптимальный состав: $(Al_2O_3)_{0,47}/C_{0,12}/Au_{0,15}/(MoS_2)_{0,24}$. Показано, что покрытия с высоким содержанием Al_2O_3 (62 ат.%) или C (> 20 ат.%) обладают более высокими значениями коэффициента трения и небольшой долговечностью. Повышение концентрации мягкой фазы (Au свыше 20 ат.%) пагубно влияет на долговечность покрытий. В результате проведённых исследований показано, что в среде влажного воздуха коэффициент трения покрытия $(Al_2O_3)_{0,47}/C_{0,12}/Au_{0,15}/(MoS_2)_{0,24}$ составлял 0,13–0,14, в среде сухого азота — 0,02–0,03, на воздухе при температуре $500^\circ C$ — 0,1.

Наибольший интерес и потенциал для возможных применений среди адаптационных покрытий при сухом трении представляют тройные нитриды и карбиды на основе $M_{n+1}AX_n$ -фаз (M — переходный металл, A — элемент группы A , X — C или N) [120–129]. Имея термодинамически стабильную атомарно-слоистую гексагональную структуру (пространственная группа $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$), в которой смешанные металлковалентные связи $M-X$ являются исключительно сильными, а связи $M-A$ — относительно слабыми, этот класс материалов может демонстрировать самосмазывающее поведение при комнатных и повышенных температурах. Было показано [130], что при переходе от многослойной структуры $Ti-Si-C$ к MAX -фазам Ti_3SiC_2 в результате высокотемпературного отжига происходит изменение механизма износа при неизменном коэффициенте трения (рис. 10).

На начальном этапе трибологических испытаний износ происходил согласно механизму трибоокисления, после чего переходил в самосмазывающий режим с формированием трибоплёнки. Формирование Ti_2AlN после термического отжига многослойных покрытий $Ti-Al-N$ значительно уменьшает коэффициент трения при малых нагрузках, что во многом определяется элементарным составом поверхности. Тем не менее покрытие Cr_2AlC продемонстрировало увеличение коэффициента трения по сравнению с многослойным покрытием $Cr-Al-C$. Имел место абразивный износ при испытаниях на износостойкость с формированием у покрытий осколков износа, но, тем не менее, после испытаний MAX -фазы Cr_2AlC не были полностью разрушены. В итоге покрытия, состоящие из MAX -фаз, про-

демонстрировали значительно лучшее сопротивление механическому износу. Показано, что наилучшие показатели при испытании имели многослойные структуры $Ti-Si-C$ и MAX -фазы Ti_3SiC_2 . Коэффициент трения после термического отжига $Ti-Si-C$ и формирования MAX -фазы Ti_3SiC_2 изменялся незначительно (см. рис. 10). Тем не менее анализ дорожек износа и контртела после испытаний указывает на меньший перенос материала из MAX -фазы на контртело, нежели с многослойного покрытия (рис. 10д, е).

Трибологические испытания эпитаксиальных покрытий $Ti_3SiC_2(0001)$ на подложках $Al_2O_3(0001)$ [131] продемонстрировали высокую скорость износа абразивного характера с соответствующим коэффициентом трения 0,8 с генерацией осколков при высоких нагрузках (500 и 1000 мкН). При пониженных нагрузках (100–200 мкН) износ или деформация не наблюдались, а коэффициент трения значительно уменьшился (до 0,1) благодаря присутствию TiO_2 и углерода в форме графита на поверхности покрытия.

На примере массивных MAX -фаз было показано [132], что можно значительно улучшить их трибологические характеристики путём дополнительного легирования. Так, легирование $Ti_3Si(Al)C_2$ частицами Ti_5Si_3 значительно уменьшало коэффициент трения, с 0,75 до 0,6, что объяснено высокой твёрдостью и низким модулем Юнга частиц Ti_5Si_3 в композите. Дисперсные частицы Ti_5Si_3 (светлая фаза на рис. 11б) в матрице $Ti_3Si(Al)C_2$ (тёмная фаза на рис. 11б) эффективно препятствуют деформации и растрескиванию окружающей мягкой фазы $Ti_3Si(Al)C_2$, в результате чего формируются вытянутые плоскости, преодолевающие нагрузку и ослабляющие царапание контртелом. Наблюдалось также [132] уменьшение коэффициента трения с 0,4–0,5 до 0,3–0,4 композита на основе Ti_3SiC_2 , легированного Al_2O_3 , тогда как увеличение содержания Al_2O_3 в композите существенно снижало скорость износа. Это объясняется высокой твёрдостью частиц Al_2O_3 в композите, которые окружены относительно мягкой MAX -фазой, и децентрализацией сдвиговых напряжений под скользящим шариком.

Наибольший интерес представляют MAX -фазы Ta_2AlC и Cr_2AlC , легированные Ag [134, 135]. Скорость износа Ta_2AlC при комнатной температуре уменьшалась после легирования Ag благодаря формированию на границах зёрен фазы $Ag_{2\pm\delta}Al$ ($\delta \leq 0,5$), что препятствовало формированию больших частиц в результате абразивного износа. При трении в условиях периодического теплового воздействия в пределах от 26 до $500^\circ C$ MAX -фазы Ta_2AlC , легированные Ag , демонстрировали адаптивное поведение с образованием "хамелеоновой" трибоплёнки, состоящей из двух слоёв (рис. 12). Внешний слой состоял из смеси аморфных оксидов NiO (Ni с контртела), Cr_2O_3 , $FeO_{1,5-x}$, Ta_2O_5 , Al_2O_3 , а также, возможно, их твёрдых растворов и фазы на основе Ag_2Al . Более толстый внутренний слой был менее окислен и состоял, помимо аморфных оксидов и фазы Ag_2Al , из значительного количества карбидов, предположительно остатков зёрен MAX -фазы и бинарных карбидов. Оба слоя сильно соединялись друг с другом и с матрицей. Границы между слоями имели диффузионный характер с градиентным изменением концентрации элементов. Благодаря тонкой структуре аморфных оксидов облегчается зернограничное проскальзывание при комнатной темпе-

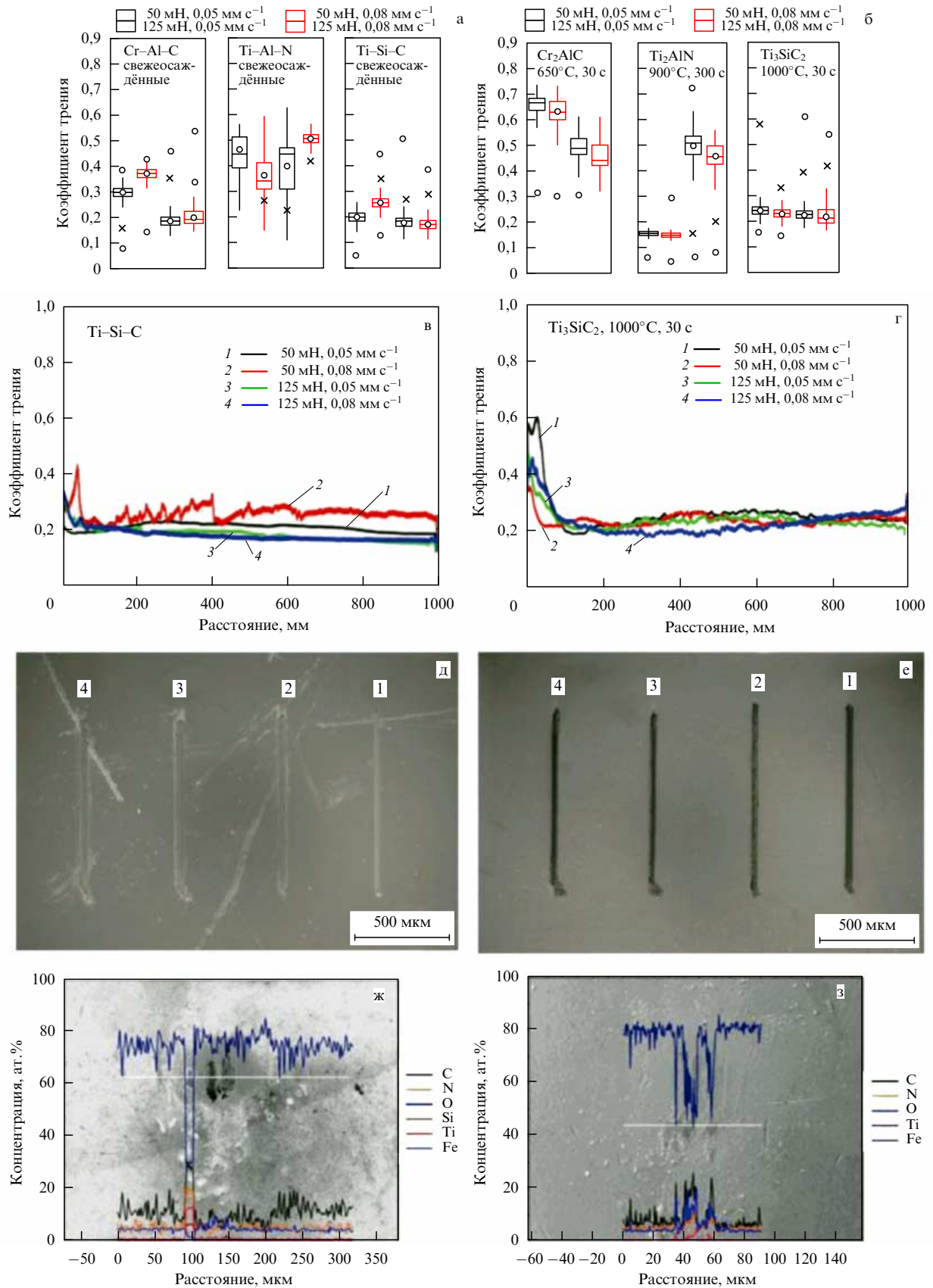


Рис. 10. (В цвете онлайн.) Статистические диаграммы коэффициента трения: (а) многослойных покрытий Cr–Al–C, Ti–Al–N, Ti–Si–C и (б) покрытий на основе MAX-фаз Cr₂AlC, Ti₂AlN, Ti₃SiC₂. Изменение коэффициента трения многослойного покрытия Ti–Si–C (в) и покрытий MAX-фаз Ti₃SiC₂ (г) при разных нагрузках и скоростях. (д, е) соответствующие изображения дорожек износа после измерения коэффициента трения (цифры соответствуют кривым на рис. (в) и (г)). EDS-анализ (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия) стального шарика после испытаний (ж, з) (из работы [120]).

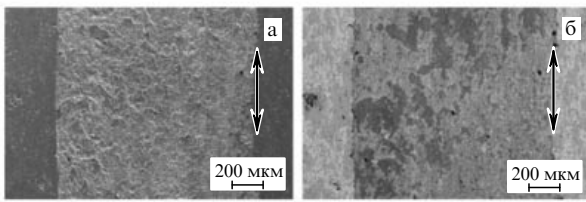


Рис. 11. СЭМ-изображения поверхности $Ti_3Si(Al)C_2/Ti_5Si_3$ после испытаний на износостойкость при нагрузке 20 Н, полученные с помощью вторичных электронов (а) и обратно отражённых электронов (б) (из работы [132]).

ратуре. Скорость трибоокисления металлов и зёрен карбидов на поверхности трибоплёнки была достаточной для формирования необходимого количества смазывающих трибооксидов даже при более низких температурах. Окисление в пределах трибослоёв было достаточно медленным, так что их микроструктура и соответственно трибологические показатели сохранялись. Указанные преобразования позволяли трибоплёнкам адаптироваться к процессу трения в широком диапазоне температур (рис. 12а).

MAX-фазы Ti_3AlC_2 демонстрировали адаптивное поведение в условиях вакуума от 2×10^4 до 5,0 Па [136]. В этих условиях коэффициент трения был в пределах 0,18–0,20 и присутствовал незначительный износ. Тестирование на воздухе привело к образованию оксидов на трущихся поверхностях, что вызвало значительное увеличение коэффициента трения (с 0,18 до 0,7) и сильный износ стального контртела.

Описанное поведение *MAX*-фаз и композитов на их основе хорошо изучено на примере массивных материалов, тогда как очень мало известно о трибологических свойствах соответствующих покрытий [63, 119]. Анализ адаптивного поведения этих материалов при повышенных температурах показал необходимость дальнейшего исследования трибологического поведения покрытий на основе *MAX*-фаз.

3.2. Многокомпонентные и многослойные нанокompозитные покрытия

За последние годы в области материаловедения очень хорошо зарекомендовали себя многокомпонентные

покрытия на основе нитридов, боридов и карбидов переходных металлов с различной внутренней архитектурой [137–155].

Примерами таких материалов являются многокомпонентные покрытия $TiCrBN/WSe_x$ и $TiAlSiCN/MoSeC$ [15, 152], разработанные научной группой под руководством Д.В. Штанского. При конструировании покрытий в качестве твёрдой фазы были выбраны карбиды и нитриды переходных металлов, а для улучшения антифрикционных характеристик использовались дихалькогениды вольфрама и молибдена, а также углерод. Синтез покрытий осуществлялся распылением мишеней соответствующего элементного состава [15, 152].

Исследование структурно-фазового состояния нанокompозитных покрытий $TiCrBN/WSe_x$ показало, что они состояли из $TiCrBN$ с гранцентрированной кубической (ГЦК) структурой, WSe_2 и $a-WSe_x$ (рис. 13а, б), а увеличение концентрации WSe_x до 10% приводило к росту аморфной фазы в покрытии. В результате исследования механических характеристик обнаружено, что повышение доли смазывающей фазы приводит к незначительному уменьшению модуля упругости (от 320 до 300 ГПа) при неизменной твёрдости (~ 30 ГПа), при этом авторами работ [15, 152] отмечено положительное влияние на адгезионную прочность. Результаты исследования фрикционных характеристик показаны на рис. 13в.

Из приведённых результатов видно, что с добавлением фазы WSe_x коэффициент трения на воздухе снижался от 0,5 до 0,2–0,25. Улучшение фрикционных характеристик однослойного покрытия $TiCrBN/WSe_x$ после термического отжига, согласно данным [15, 152], связано с присутствием двух фаз, а именно твёрдой жаропрочной фазы на основе $(Ti, Cr)(B, N)$ с зёрнами в несколько нанометров и смеси межкристаллитных фаз $WSe_2 + a-WSe_x$.

Получение многокомпонентных покрытий $TiAlSiCN/MoSeC$ осуществлялось распылением мишеней с различной комбинацией сегментов ($MoSe_2 + C$). Показано, что в случае $TiAlSiCN$ происходит формирование ГЦК-кристаллической решётки с преимущественными ориентациями (111), (200) и (220). На дифрактограммах $TiAlSiCN/MoSeC$ также присутствуют рефлексы, отвечающие ГЦК-кристаллической решётке, однако при этом происходит уширение дифракционных линий и перемещение их в сторону меньших углов. Согласно данным

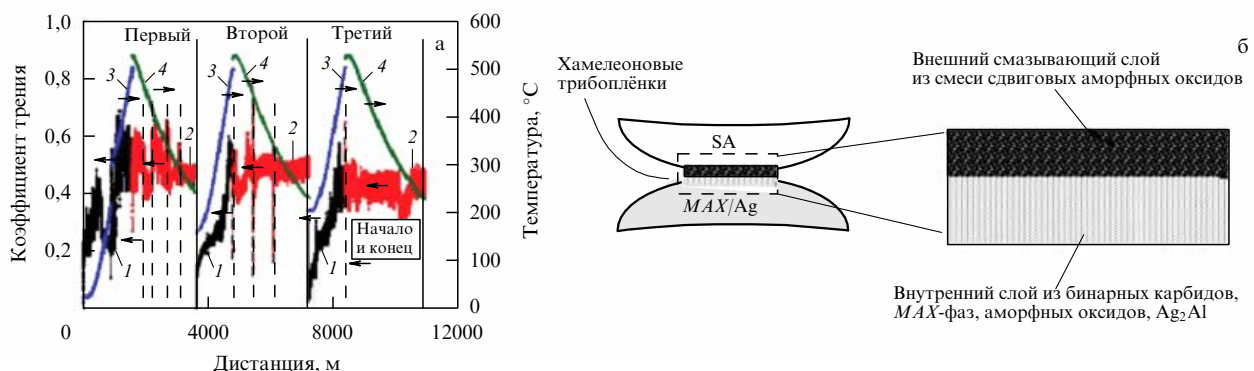


Рис. 12. (В цвете онлайн.) (а) Вариация коэффициента трения при трибоконтакте $Ta_2AlC-Ag/Inconel718$ (*Inconel718* — инконель, никель-хромовый жаропрочный сплав) при нагревании и охлаждении в диапазоне 26–500 °С. Чёрная кривая (1) — в процессе нагревания, красная кривая (2) — в процессе охлаждения, синяя (3) — температура нагревания, зелёная (4) — температура охлаждения; (б) схематическое изображение трибоплёнки, сформированной при трибоконтакте $Ta_2AlC-Ag/Inconel718$ (из работ [133, 134]).

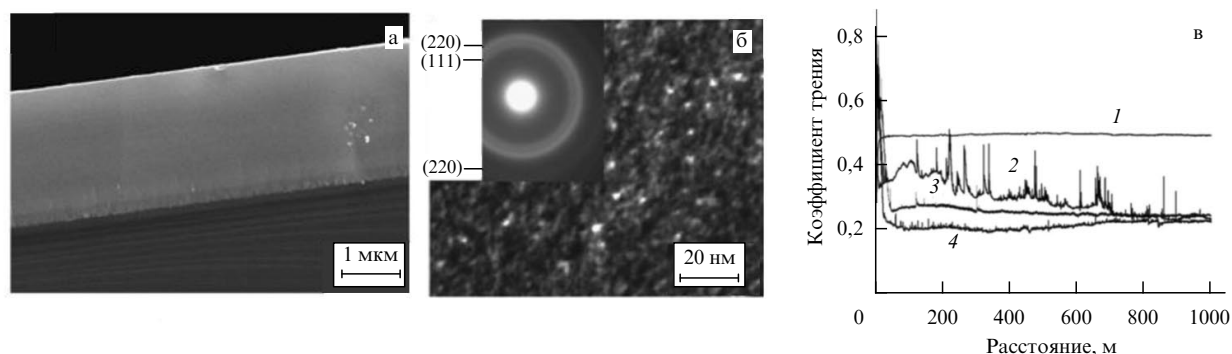


Рис. 13. (а) СЭМ- и (б) ПЭМ-изображения микро- и наноструктуры однослойного нанокompозита TiCrBN/WSe_x . (в) Коэффициент трения для покрытий: (1) TiCrBN , (2) TiCrBN/WSe_x (многослойное покрытие), (3) TiCrBN/WSe_x (однослойное покрытие), (4) TiCrBN/WSe_x (однослойное покрытие) после термического отжига при температуре 500°C в течение 1 ч (из работы [15]).

работы [15] это происходит за счёт снижения степени кристалличности и уменьшения размера зёрен от 5–15 до 2 нм.

Результаты трибологических испытаний нанокompозитов TiAlSiCN/MoSeC при комнатной температуре показаны на рис. 14в.

Аморфные покрытия TiAlSiCN/MoSeC (рис. 14а, б) с наибольшим содержанием MoSeC продемонстрировали наилучшее адаптивное поведение при высоких температурах с коэффициентом трения менее 0,1 вплоть до 300°C (рис. 14г). Адапционный механизм был реализован за счёт формирования MoSe_2 в контакте трения.

Обнаружено, что покрытия TiAlSiCN при испытаниях, проведённых в паре с шариками из Al_2O_3 и WC-Co , обладают высокими значениями коэффициента трения: 0,95 и 0,75 соответственно. Согласно мнению авторов работы [15] это в первую очередь связано со способностью продуктов износа выступать в качестве дополнительного абразива в процессе трения. Добавление в покрытие TiAlSiCN смазывающих фаз приводит к резкому снижению значения коэффициента трения (с 0,75 до 0,05). Исходя из данных оптической профилометрии обнаружено формирование на поверхности тонкого трибослоя толщиной до 50 нм.

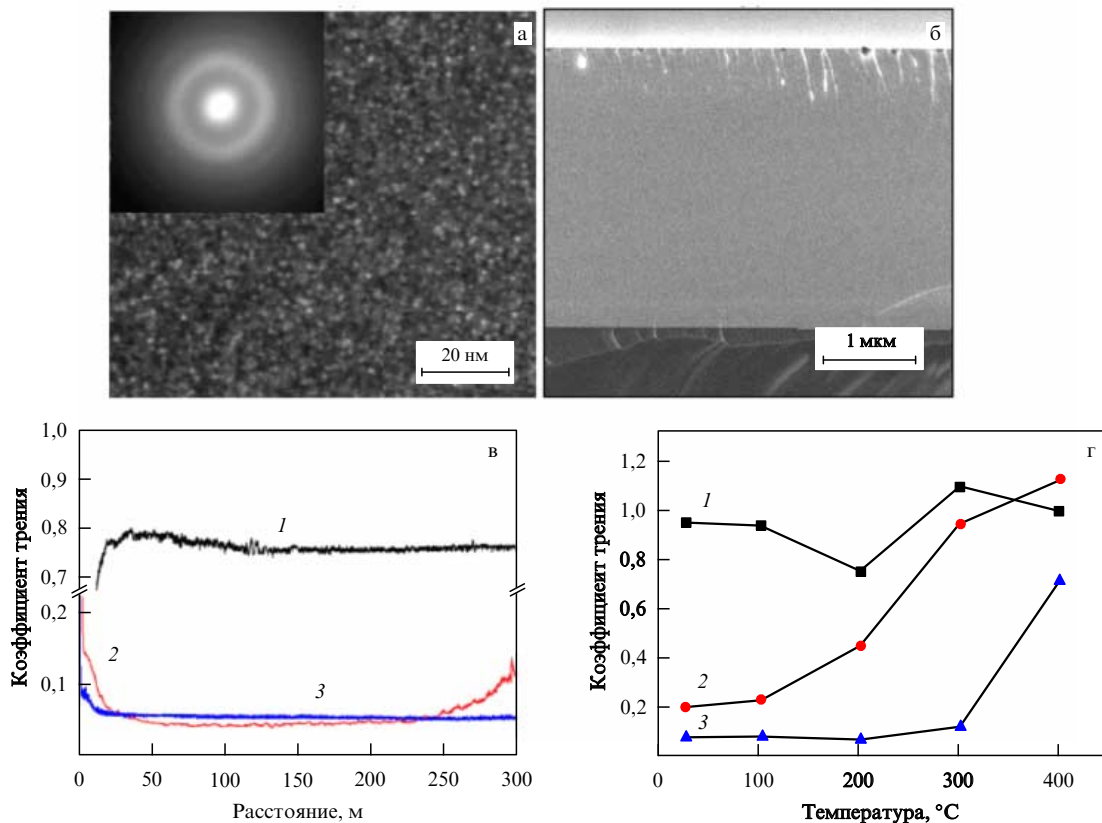


Рис. 14. Нано- и микроструктуры нанокompозитного покрытия $0,50\text{TiAlSiCN}-0,50\text{MoSeC}$, исследованные с помощью ПЭМ (а) и СЭМ (б), коэффициент трения TiAlSiCN/MoSeC (при различных соотношениях сегментов мишени) покрытий в зависимости от дистанции пробега (в) и в температурном диапазоне $25-400^\circ\text{C}$ (г): (1) TiAlSiCN , (2) $0,75\text{TiAlSiCN}-0,25\text{MoSeC}$, (3) $0,50\text{TiAlSiCN}-0,50\text{MoSeC}$ (из работы [15]).

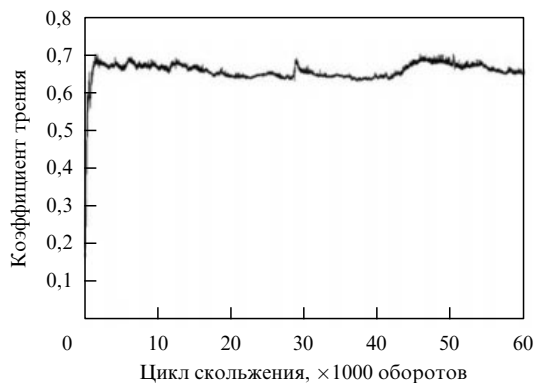


Рис. 15. Кривая изменения коэффициента трения покрытия TiAlCrYN, осаждённого на стальную подложку P20, в зависимости от количества повторений (т.е. суммарная дистанция скольжения составляла 4,524 м) (из работы [17]).

В работе [17] представлены результаты экспериментального исследования механизмов трения и износа многокомпонентного многослойного покрытия TiAlCrYN. Покрытие получали последовательным магнетронным напылением мультислоёв TiAlYN/TiAlCrN, TiAlY(O)N/Cr(O)N на стальные подложки. Суммарная толщина покрытия составляла 3,5 мкм, твёрдость покрытия 26,6 ГПа независимо от типа стали подложки. Нерегулярные колебания коэффициента трения можно наблюдать на кривой трения (рис. 15).

Результаты испытаний показали, что коэффициент трения покрытия TiAlCrYN был в пределах 0,61–0,68, что значительно больше, чем у другого нитрида переходного металла, TiAlN/VN ($\mu = 0,4–0,5$) [17]. По мнению авторов [17] увеличение глубины азотированного слоя приводит к понижению коэффициента трения, с исключительно высоким коэффициентом износа при глубине азотирования 270 мкм. Но, тем не менее, коэффициент износа оставался на 2–3 порядка ниже, чем значения для неазотированной стали.

Авторы работы [17] указывают также на влияние относительной влажности на коэффициент трения покрытий TiAlCrYN: при относительной влажности 30–33 %

коэффициент износа составлял $\sim 10^{-16} \text{ м}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$, тогда как уменьшение относительной влажности привело к значительно большему коэффициенту износа: $\sim 10^{-15} \text{ м}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$.

Трибоплёнка продемонстрировала аморфную структуру, что было доказано в результате наклона образца при светлопольном режиме работы ПЭМ, а также при получении электронной дифрактограммы с определённой области покрытия. Руководствуясь результатами TEM-EDX и EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy, спектроскопия характеристических потерь энергии электронами) анализа (рис. 16), можно утверждать, что трибоплёнка толщиной 80 нм имеет плотную аморфную структуру, состоящую из смеси многокомпонентных оксидов с общим химическим составом $\text{Cr}_{0,39}\text{Al}_{0,19}\text{Ti}_{0,20}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{0,21}$.

Состав осколков износа представлял собой многокомпонентную смесь Ti–Al–Cr–O. Результаты EDX- и EELS-анализа взаимосогласуются в точном определении высокого содержания O и низкого содержания Cr, а также с тем фактом, что фронт спектральной линии N–K полностью пропадает. Это наводит авторов [17] на мысль о полном трибоокислении, которое было истощено в основном нитридными осколками, появляющимися в результате механического износа.

Проанализировав результаты испытаний покрытия на износостойкость, авторы [17] приходят к выводу о том, что дуплексные процессы плазменного азотирования, предшествующие магнетронному распылению TiAlCrYN-покрытий, являются эффективными для улучшения износостойкости относительно мягких поверхностей. Авторы указывают также на важность периода обкатки при определении коэффициента трения, так как в результате этого периода испытания происходило повышение коэффициента трения и продукты износа превращались из скоплений осколков в трибоплёнку с хорошей адгезией.

В трибоплёнке Cr–Ti–Al–O основными химическими связями были связи между атомами металла и кислорода, несмотря на малое количество азота. Поэтому могут быть даны соответствующие объяснения различных коэффициентов трения покрытий TiAlCrYN и других покрытий с низким коэффициентом трения, таких как TiAlN/VN. Так как связи M–O демонстри-

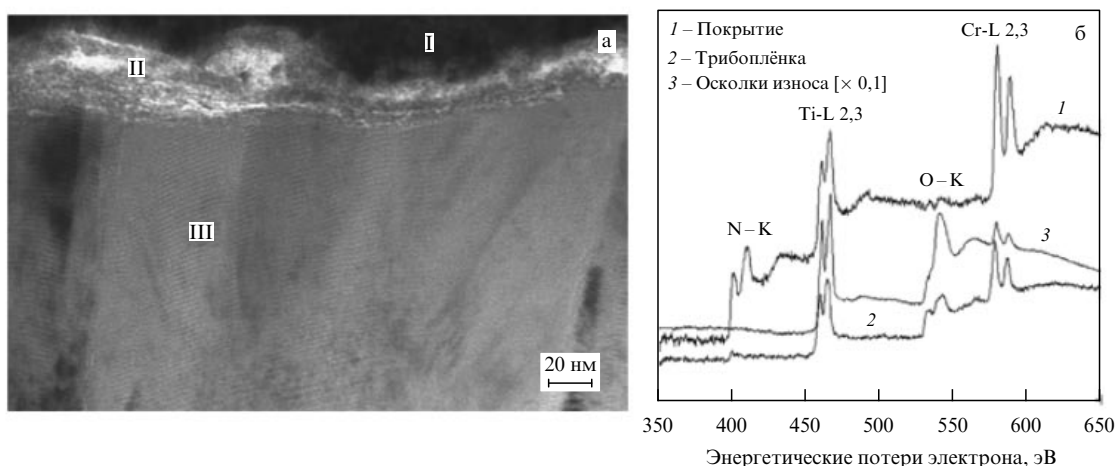


Рис. 16. ПЭМ-изображение поверхности многослойного покрытия TiAlCrYN после испытаний на износостойкость (а) и спектроскопия характеристических потерь энергии электронами покрытия TiAlCrYN, трибоплёнки и осколков износа (б). I, II, III на рис. а обозначают медный осадок, трибоплёнку и покрытие TiAlCrYN соответственно (из работы [17]).

руют большее сопротивление сдвигу, чем связи V–O, то в результате покрытия TiAlCrYN, содержащие связи Cr–O, Al–O и Ti–O, демонстрируют большие коэффициенты трения.

На рамановских спектрах авторы работы [17] определили присутствие α -Al₂O₃ (спектр, близкий к спектру α -Al₂O₃) как в осколках износа, так и в трибоплёнке. Эти рамановские сдвиги не соответствуют другим родственным оксидам, таким как рутил и анатаз. Несоответствие приписывается тому факту, что осколки износа и трибоплёнка были многокомпонентными и в аморфном, и в нанокристаллическом состоянии. Несомненно, что рамановские пики от структуры ближнего порядка будут отличаться от стандартных пиков оксидов (кристаллических), т.е. ожидаются существенно уширенные вибрационные полосы. Исходя из сравнения полученных рамановских спектров, авторы утверждают, что различие между вибрационными линиями осколков износа и покрытия возникает из-за различия химических связей между продуктами износа и нитридным покрытием, что является результатом трибохимических реакций. Химические связи между атомами и наноструктура материала определяют их механическое поведение.

Эксплуатационные характеристики нанокompозитного покрытия TiAlCrYN с наностолбчатой структурой типа NaCl (рис. 17) представлены в работе [12]. Размер зёрен составлял 5,6, 8,2 и 7,3 нм для покрытий серии 1, 2 и 3 (рис. 17а–в) соответственно.

Адгезионная прочность покрытий TiAlCrYN исследовалась [12] с помощью наноскретч-тестера, для каждого покрытия было проведено восемь скретч-тестов. В течение процесса нагружения глубина деформации и коэффициент трения увеличивались при возрастании нормальной нагрузки. После нагрузки 374 мН резко увеличивалась глубина индентирования и наблюдалось резкое изменение коэффициента трения (рис. 18). Эту нагрузку называют критической (момент появления первой шевронной трещины) и обозначают как L_{cv} . В этой точке покрытие было частично отслоено, его разрушение было обусловлено высоким сжимающим напряжением со стороны индентора. Профиль после сканирования показал, что разрушение покрытия происходит при

нагрузках, меньших критической. Нагрузка, соответствующая точке, в которой покрытие разрушается, обозначается как L_{cv} . Как утверждают Bull и др. [156, 157], это разрушение является результатом асинхронного восстановления деформации между покрытием и подложкой, которая вызывает напряжение сдвига вдоль переходного слоя, что приводит к расщеплению покрытия. Из значений критических нагрузок ясно видно, что образцы третьей серии (рис. 18в) демонстрируют улучшенную адгезионную прочность по сравнению с образцами первой и второй серий (рис. 18а, б).

Оптические изображения дорожек после скретч-теста (рис. 18г–е) чётко демонстрируют наличие расщепления после сжатия при высоких нагрузках, вызванных высокими сжимающими напряжениями со стороны индентора, и возвратного упругого расщепления при относительно низких нагрузках. Это объясняется клиновидным расщеплением, состоящим из полукруглых трещин, распространяющихся наружу от центральной линии скретч-дорожки. Все покрытия были частично отслоены после критической нагрузки. Оптические изображения подтверждают улучшенную адгезионную прочность покрытий третьей серии по сравнению с образцами первой и второй серий.

Тесты покрытия TiAlCrYN на износостойкость проводились на микротрибометре CETR UMT-2 при комнатной температуре с использованием контртела из нержавеющей стали при нагрузке 2 Н. Образцы первой, второй и третьей серий продемонстрировали средний коэффициент трения 0,68, 0,78 и 0,7–0,73 соответственно. Авторами работы [12] отмечались также признаки микроизноса и оксидирования изношенного покрытия с формированием тонкого слоя оксида и свободных осколков износа этого оксида. Ни трещин, ни разрушающих отслоений не наблюдалось, что свидетельствует о хорошем сопротивлении разрушениям у этих покрытий.

В свою очередь, в работе А.Д. Погребняка, В.М. Береснева и др. [158] приводятся результаты исследования многослойного покрытия Ti–Hf–Si–N/NbN/Al₂O₃, полученного с помощью катодного вакуумно-дугового осаждения с ВЧ-стимуляцией. Покрытие имело твёр-

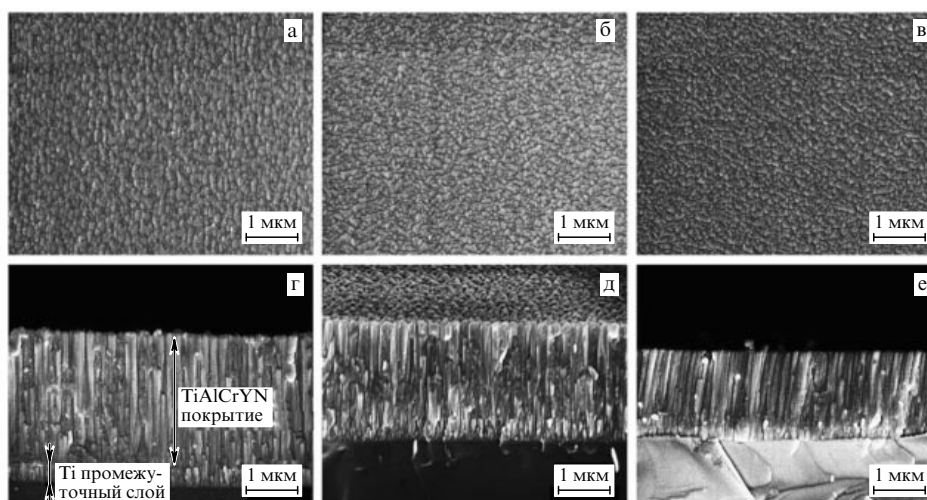


Рис. 17. СЭМ-изображения поверхности покрытий TiAlCrYN серии 1, 2 и 3 (а–в) и соответствующие изображения поперечного сечения покрытий (г–е) (из работы [12]).

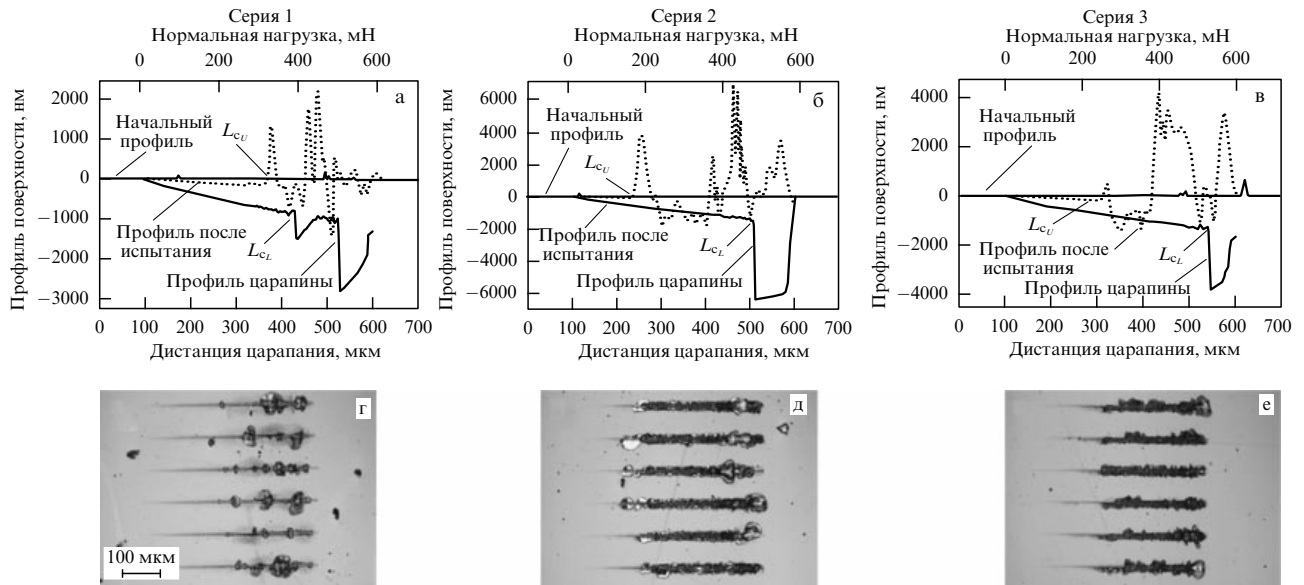


Рис. 18. (а–в) Типичные профили наноскретч-теста и трения образцов серий 1–3. (г–е) Оптические микрофотографии скретч-дорожек при нагрузке 600 мН для образцов первой, второй и третьей серии соответственно (из работы [12]).

дость 47,8–56,5 ГПа, при этом модуль упругости составлял 435–578 ГПа. Авторами отмечается тот факт, что чем ближе к переходной зоне, тем выше твёрдость. Исследуемое многослойное покрытие имело на начальном этапе испытания коэффициент трения 0,02, в процессе испытаний он уменьшался до 0,001. В работе акцентируется внимание на влиянии параметров осаждения на распределение концентрации элементов покрытия, что, в свою очередь, влияет на его механические свойства.

В работе [159] проводилось исследование зависимости механических и трибологических свойств нанокompозитных покрытий TiAlSiCuN от концентрации кремния (рис. 19). Согласно данным XRD-анализа [159], покрытия с различной стехиометрией ($\text{Ti}_{0,54}\text{Al}_{0,42}\text{Si}_{0,01}\text{Cu}_{0,03}\text{N}$, $\text{Ti}_{0,43}\text{Al}_{0,48}\text{Si}_{0,06}\text{Cu}_{0,03}\text{N}$ и $\text{Ti}_{0,45}\text{Al}_{0,42}\text{Si}_{0,10}\text{Cu}_{0,03}\text{N}$) состояли из нанокристаллической фазы Ti–Al–N и Cu, а фаза Si_3N_4 имела либо аморфную структуру, либо структуру кремния. Исходя из результатов XRD- и XPS-анализа

(X-ray Photoelectron Spectroscopy, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) [159] установлено, что:

- плёнка $\text{Ti}_{0,54}\text{Al}_{0,42}\text{Si}_{0,01}\text{Cu}_{0,03}\text{N}$ относится к типу покрытий, содержащих твёрдый раствор,
- сегрегация нанокристаллов Ti–Al–Si–N в аморфной матрице Si_3N_4 привела к формированию нанокompозитной плёнки типа nc-TiAlN/ Si_3N_4 как в $\text{Ti}_{0,43}\text{Al}_{0,48}\text{Si}_{0,06}\text{Cu}_{0,03}\text{N}$, так и в $\text{Ti}_{0,45}\text{Al}_{0,42}\text{Si}_{0,10}\text{Cu}_{0,03}\text{N}$.

Эволюция коэффициента трения покрытий на основе TiAlSiCuN для концентрационного интервала Si от 0 до 5,09 ат.% представлена на рис. 20. Для покрытия без Si наблюдалось повышение коэффициента трения в начальные 7 мин испытания, что связано с низкой твёрдостью покрытия, после чего значение коэффициента трения находилось в пределах 0,8–0,9, что указывает на интенсивный адгезионный и абразивный износ. Добавление в покрытие Si и дальнейшее увеличение его концентрации приводит к постепенному уменьшению коэффициента трения: 0,9, 0,8 и 0,7 для 1,44, 3,39 и 5,09 ат.% Si

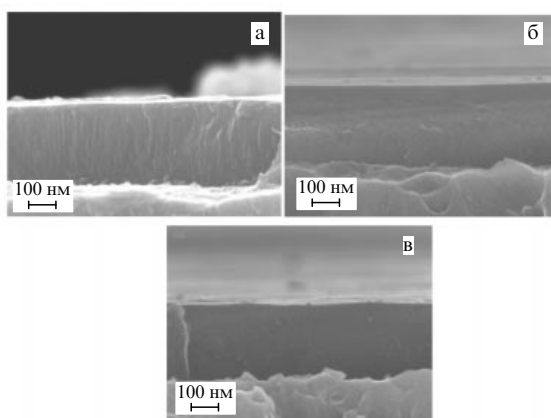


Рис. 19. СЭМ-изображения поперечного сечения нанокompозитных покрытий $\text{Ti}_{0,54}\text{Al}_{0,42}\text{Si}_{0,01}\text{Cu}_{0,03}\text{N}$ (а), $\text{Ti}_{0,43}\text{Al}_{0,48}\text{Si}_{0,06}\text{Cu}_{0,03}\text{N}$ (б) и $\text{Ti}_{0,45}\text{Al}_{0,42}\text{Si}_{0,10}\text{Cu}_{0,03}\text{N}$ (в) (из работы [160]).

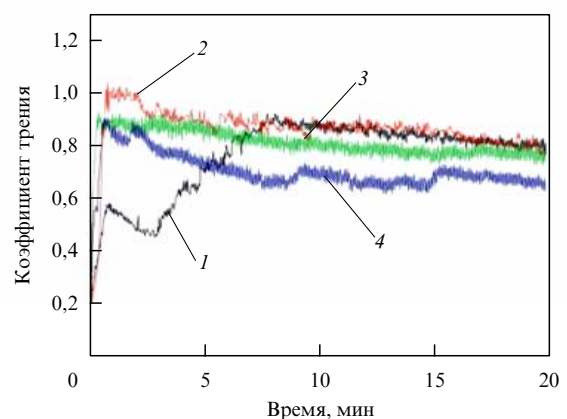


Рис. 20. Коэффициент трения покрытия TiAlN/ Si_3N_4 –Cu с разным содержанием кремния: 0 ат.% (1), 1,44 ат.% (2), 3,39 ат.% (3), 5,09 ат.% (4) (из работы [160]).

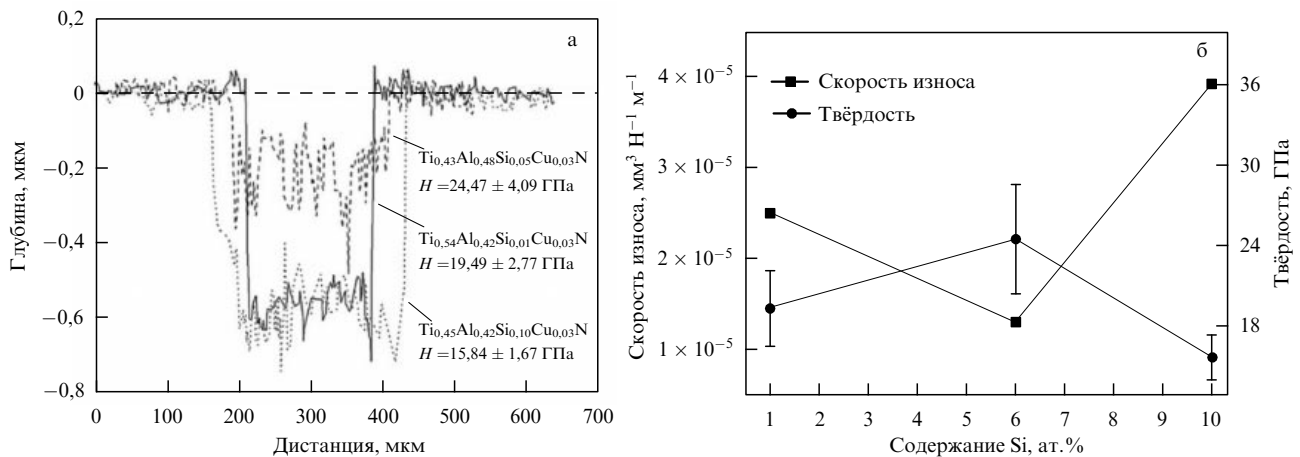


Рис. 21. (а) Профили глубины трека износа плёнок Ti–Al–Si–Cu–N при нагрузке 5 Н. (б) Скорость износа и твёрдость как функция концентрации Si (из работы [159]).

соответственно, что объясняется уменьшением шероховатости поверхности покрытия с увеличением содержания Si.

На основании результатов исследований дорожек износа и данных EDS-анализа осколков износа авторы работы [160] заключают, что механизм износа покрытия с содержанием 5,09 ат. % Si включает абразивную, адгезионную и коррозионную составляющие. Покрытия этой серии имели наихудшую адгезию с подложкой, что в процессе испытания приводило к отслаиванию покрытия. В свою очередь, механизм износа покрытия с 3,39 ат. % Si в основном адгезионный, причём низкий коэффициент трения связывают с комплексным влиянием смазывания более мягкой медной фазы и оксида железа, а также уменьшением размера зерна (рис. 21). Покрытия с содержанием Si 1,44 ат. % имели абразивный износ. Для всех покрытий характерно то, что осколки износа в основном состояли из Ti, Al и O.

В работе [54] представлено твёрдое многослойное покрытие TiAlCrSiYN с адаптационным поведением в экстремальных трибологических условиях (сухая сверхвысокоскоростная механическая обработка закалённой стали). Основной характерной чертой этих покрытий является формирование наноразмерной трибоплёнки в результате самоорганизации в процессе трения (рис. 22а, б). Лучшие эксплуатационные показатели многослойного покрытия TiAlCrSiYN/TiAlCrN объясняются повышенной тенденцией к формированию защитной трибоплёнки на основе сапфира и муллита. Формирование такой трибоплёнки на поверхности покрытия в процессе трения предотвращает проникновение тепла в объём покрытия, благодаря чему значительно замедляется процесс разрушения покрытия и предотвращается формирование неблагоприятных фаз ($\text{AlN}_{\text{гекс}}$).

В многослойных покрытиях TiAlCrSiYN/TiAlCrN твёрдость стабильна: 27 ГПа до 500 °С, затем немного падает при 600 °С, но остаётся достаточно высокой, на уровне 22 ГПа. В противовес этому монослойное покрытие TiAlCrSiYN постепенно размягчается с температурой. Стабильная высокотемпературная твёрдость покрытия TiAlCrSiYN/TiAlCrN может быть связана с препятствием для движения дислокаций на границах раздела слоёв в наномногослойных покрытиях под нагрузкой [54]. Многослойное покрытие TiAlCrSiYN/TiAlCrN

также имеет значительно лучшее сопротивление нагрузке (сопротивление пластической деформации, которое определяется отношением H^3/E_r^2 [54], где H — твёрдость, E_r — приведённый модуль упругости), особенно при повышенных температурах. Этот параметр имеет хорошую корреляцию с сопротивлением разрушению под влиянием усталости [54]. Таким образом, адаптационный механизм в многослойном покрытии реализуется путём формирования защитной трибоплёнки на поверхности покрытия в процессе эксплуатации, что в свою очередь позволяет покрытию выдерживать повышенные нагрузки при высоких температурах.

Сопротивление разрушению под влиянием усталости немного выше для многослойного покрытия. В областях, на которые воздействовали при 150 мН, многослойное покрытие работает лучше за счёт большего сопротивления нагрузке [61]. Это сводит к минимуму вероятность возникновения трещин, уменьшает повреждение поверхности и улучшает износостойкость [47].

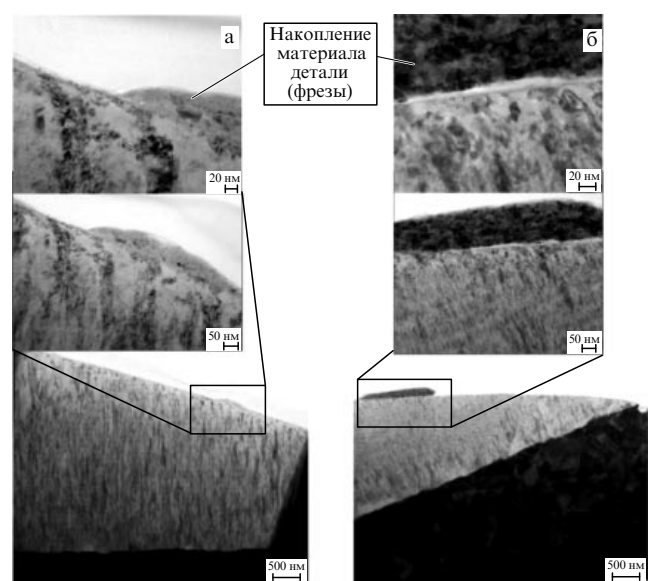


Рис. 22. ПЭМ-изображение изношенной шаровой фрезы, покрытой монослоем TiAlCrSiYN (а) и многослойным покрытием TiAlCrSiYN/TiAlCrN (б) (из работы [54]).

Резкое разрушение характерно для однослойного покрытия $Ti_{0,2}Al_{0,55}Cr_{0,2}Si_{0,03}Y_{0,02}N$. В противоположность этому трещины отражаются от нанослойной структуры в многослойном покрытии $Ti_{0,2}Al_{0,55}Cr_{0,2}Si_{0,03}Y_{0,02}N/Ti_{0,25}Al_{0,65}Cr_{0,1}N$ [161]. Этот механизм диссипации энергии наблюдался в исследованиях многослойных покрытий с помощью ПЭМ [162]. В монослойном покрытии трещины развивались из-за повреждения поверхности, вызванного трением и интенсивным термомеханическим воздействием.

4. Заключение

В настоящем обзоре приведены физические аспекты конструирования многоэлементных и многослойных наноструктур. Используются гипотезы и идеи из разных областей естественных наук, а именно: физики твёрдого тела, физики плазмы, физического материаловедения, физической химии, физики конденсированного состояния и консолидированных материалов [163–177].

Современные адаптивные износостойкие покрытия можно рассматривать как иерархические наноструктурные материалы поверхностной инженерии. Они обладают динамической иерархией на двух основных структурных уровнях: наноразмерные слои поверхности трибоплёнок, которые выполняют защитную, смазывающую функцию, выступают в роли теплового барьера и в значительной степени контролируют износостойкость всей поверхностно-инженерной системы; нано/микрочешуйчатые покрытия со сложной нанокристаллической/многослойной структурой и неравновесным состоянием.

Наноструктурные состояния возникают в сильно неравновесных твёрдых телах вблизи нуля термодинамического потенциала Гиббса и являются предпереходными структурно-фазовыми состояниями, в которых сосуществуют нанокристаллы и квазиаморфная фаза. Стабильность наноструктурных состояний определяется производством энтропии при возрастании молярного объёма кристалла до критических значений вблизи структурно-фазового перехода кристалл–квазиаморфная среда.

Создание наноструктурных состояний во всём объёме твёрдого тела при высокоэнергетическом воздействии сопровождается его диспергированием с образованием наночастиц с квазиаморфной оболочкой. Создать и сохранить в объёме материала консолидированную наноструктуру можно в полях гидростатического сжатия со сдвигом или в поверхностном слое твёрдого тела за счёт термодинамической стабильности субмикроструктурной подложки.

Адаптивные износостойкие покрытия полностью реализуют свой потенциал в экстремальных трибологических условиях. Такие условия эксплуатации в основном связаны с сильными градиентами различных характеристик на поверхности трения. Они далеки от равновесного состояния, и скорость износа незащищённой поверхности при трении чрезвычайно высока.

Главной особенностью адаптивных иерархических поверхностных наноматериалов является формирование различных наноразмерных трибоплёнок на поверхности покрытия в результате самоорганизации при трении. Такие формирования являются следствием структурной модификации и взаимодействия поверхности инженерного материала с окружающей средой (в основ-

ном с кислородом из воздуха), что приводит к трибоокислению при большой нагрузке и высокой температуре.

Представлено новое направление в исследованиях наноматериалов: композиционная и структурная оптимизация поверхностных трибоплёнок путём подстройки адаптивного жёсткого покрытия, разработанного для конкретных применений.

Суммировались результаты многолетних исследований характеристик трибоплёнок. Термодинамический анализ показывает, что формирование трибоплёнок является сильно неравновесным процессом, приводящим к уменьшению производства энтропии. Этот неравновесный процесс требует много энергии. Таким образом, трибосистема поглощает энергию, которая может повредить поверхность, что существенно снижает скорость износа. Трибоплёнки, как диссипативные структуры, имеют несколько характеристик, которые лучше всего подходят для поддержания различных условий эксплуатации, тем самым обеспечивая превосходные защитные и/или смазывающие функции поверхности трения. Другой важнейшей особенностью адаптивных покрытий с повышенной способностью к формированию защитных/смазывающих трибоплёнок является их улучшенное термическое поведение, создающее сильный градиент температуры на границе инструмент/стружка и уменьшающее перегрев инструмента с покрытием. Происходит концентрация большей части взаимодействия между фрикционными телами в тонких наноразмерных слоях трибоплёнок. В результате повреждение поверхности с покрытием значительно снижается. Это объясняет, почему адаптивные покрытия могут выдерживать тяжёлые климатические условия.

Контроль за структурой и свойствами наноразмерных трибоплёнок для оптимизации характеристик адаптивных покрытий является важной составляющей дальнейших теоретических и экспериментальных исследований.

Работа выполнялась в рамках бюджетных проектов Министерства образования и науки Украины № 115U000682 "Разработка материаловедческих основ структурной инженерии вакуумно-плазменных сверхтвёрдых покрытий с целью достижения необходимых функциональных свойств", № 0116U002621 "Физические основы формирования состава и свойств наноструктурных боридных, нитридных и боридонитридных плёнок переходных металлов для применения в машиностроении" и № 0116U006816 "Разработка перспективных наноструктурных многослойных покрытий с улучшенными физико-механическими и трибологическими свойствами".

Список литературы

1. Азаренков Н А и др. *Наноструктурные покрытия и наноматериалы: основы получения, свойства, области применения: Особенности современного наноструктурного направления в нанотехнологии* (М.: Либроком, 2013)
2. Rebholz C et al. *Surf. Coat. Technol.* **113** 126 (1999)
3. Rebholz C et al. *Surf. Coat. Technol.* **116–119** 648 (1999)
4. Погребняк А Д и др. *УФН* **179** 35 (2009); Pogrebnyak A D et al. *Phys. Usp.* **52** 29 (2009)
5. Pogrebnyak A D, Beresnev V M *Nanocoatings Nanosystems Nanotechnologies* (Sharjah: Bentham Science Publ., 2012)
6. Veprek S J. *Vac. Sci. Technol. A* **31** 46 (2014)
7. Коротаяев А Д и др. *Физ. мезомех.* **8** (5) 103 (2005)

8. Musil J *Physical and Mechanical Properties of Hard Nanocomposite Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering* (New York: Springer, 2006)
9. Pogrebnjak A D, Yakushchenko I V, Bagdasaryan A A et al. *Mat. Chem. Phys.* **147** 1079 (2014)
10. Tyurin Yu N, Pogrebnjak A D *Surf. Coat. Technol.* **111** 269 (1999)
11. Vereshchaka A A et al. *Proc. CIPR* **14** 239 (2014)
12. Barshilia H C, Acharya S, Ghosh M *Vacuum* **85** 411 (2010)
13. Faga M G et al. *Wear* **263** 1306 (2007)
14. Drory M D, Evans R D *Surf. Coat. Technol.* **206** 1983 (2011)
15. Bondarev A V et al. *Appl. Surf. Sci.* **327** 253 (2015)
16. Oeztuerk A et al. *Tribol. Int.* **41** 49 (2008)
17. Luo Q et al. *Tribol. Lett.* **34** 113 (2009)
18. Pogrebnjak A D et al. *Acta Phys. Polon. A* **123** 816 (2013)
19. Sobol O V, Pogrebnjak A D, Beresnev V M *Phys. Met. Metallurg.* **112** 118 (2011)
20. Grigoriev S N et al. *J. Friction Wear* **35** 359 (2014)
21. Veprek S, Veprek-Heijman M G J *Thin Solid Films* **522** 274 (2012)
22. Gershman J S, Bushe N A *Surf. Coat. Technol.* **186** 405 (2004)
23. Chang Y-Y, Hsiao C-Y *Surf. Coat. Technol.* **204** 992 (2009)
24. Dubrovinskaia N et al. *Appl. Phys. Lett.* **90** 101912 (2007)
25. Lewis D B et al. *Surf. Coat. Technol.* **114** 187 (1999)
26. Lin J et al. *Acta Mater.* **58** 1554 (2010)
27. AL-Bukhaitia M A et al. *Appl. Surf. Sci.* **318** 180 (2014)
28. Lin S *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **25** 451 (2015)
29. Beliardouh N E et al. *Tribol. Int.* **82** 443 (2015)
30. Liew W Y H et al. *Proc. Eng.* **68** 512 (2013)
31. Wu M-K, Lee J-W, Chan Y-C *Surf. Coat. Technol.* **206** 1886 (2011)
32. Holmberg K et al. *Surf. Coat. Technol.* **202** 1034 (2007)
33. Ivashchenko V et al. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **15** 025007 (2014)
34. Houska J, Klemberg-Sapieha J E, Martinu L *Surf. Coat. Technol.* **203** 3348 (2009)
35. Zhao X, Xie Z, Munroe P *Mater. Sci. Eng. A* **528** 1111 (2011)
36. Pogrebnjak A D et al. *Acta Phys. Polon. A* **125** 1284 (2014)
37. Погребняк А Д и др. *ФТТ* **57** 1529 (2015); Pogrebnjak A D et al. *Phys. Solid State* **57** 1559 (2015)
38. Погребняк А Д и др. *ЖТФ* **85** (8) 72 (2015); Pogrebnjak A D et al. *Tech. Phys.* **60** 1176 (2015)
39. Musil J *Surf. Coat. Technol.* **207** 50 (2012)
40. Gissler W *Surf. Coat. Technol.* **68**–**69** 556 (1994)
41. Vepřek S *Surf. Coat. Technol.* **97** 15 (1997)
42. Mitterer C et al. *Vacuum* **50** 313 (1998)
43. Noli F et al. *Appl. Surf. Sci.* **252** 8043 (2006)
44. Pogrebnjak A D et al. *Int. J. Ref. Met. Hard. Mater.* **48** 222 (2015)
45. Danilchenko S N et al. *Cryst. Res. Technol.* **41** 268 (2006)
46. Pichugin V F et al. *J. Surf. Investig. X-Ray Synchrotron Neutron Tech.* **10** 282 (2016)
47. Zabinski J S et al. *Thin Solid Films* **214** 156 (1992)
48. Zabinski J S, Donley M S, US Patent No. 5282985 (1994)
49. Voevodin A A, Zabinski J S *Thin Solid Films* **370** 223 (2000)
50. Inoue S et al. *Thin Solid Films* **300** 171 (1997)
51. Musil J *Surf. Coat. Technol.* **125** 322 (2000)
52. Bhushan B *Phil. Trans. R. Soc. A* **366** 1351 (2008)
53. Paternoster C et al. *Surf. Coat. Technol.* **203** 736 (2008)
54. Fox-Rabinovich G S et al. *J. Appl. Phys.* **111** 064306 (2012)
55. Voevodin A A et al. (Eds) *Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings* (NATO Science Series, II, Vol. 155) (Dordrecht: Kluwer Acad., 2004)
56. Voevodin A A et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 1434 (2002)
57. Holmberg K, Matthewa A *Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering* (Amsterdam: Elsevier Science, 2009)
58. Muratore C, Hu J J, Voevodin A A *Thin Solid Films* **515** 3638 (2007)
59. Aouadi S M et al. *Surf. Coat. Technol.* **204** 962 (2009)
60. Stone D S et al. *Surf. Coat. Technol.* **206** 4316 (2012)
61. Donnet C, Erdemir A *Surf. Coat. Technol.* **180**–**181** 76 (2004)
62. Voevodin A A, Zabinski J S, Muratore C *Tsinghua Sci. Technol.* **10** 665 (2005)
63. Voevodin A A, Muratore C, Aouadi S M *Surf. Coat. Technol.* **257** 247 (2014)
64. Погребняк А Д и др. *Успехи химии* **82** 1135 (2013); Pogrebnjak A D et al. *Russ. Chem. Rev.* **82** 1135 (2013)
65. Гончаров А А *ФТТ* **50** 163 (2008); Goncharov A A *Phys. Solid State* **50** 168 (2011)
66. Musil J *RSC Adv.* **5** 60482 (2015)
67. Pogrebnjak A D, Tolopa A M *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **52** 25 (1990)
68. Pogrebnjak A D et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **145** 373 (1998)
69. Pogrebnjak A D, Ivasishin O M, Beresnev V M *Успехи физ. мет.* **17** 1 (2016)
70. Gleiter H *Acta Mater.* **48** 1 (2000)
71. Панин В Е, Егорушкин В Е *Физ. мезомех.* **11** (2) 9 (2008)
72. Панин В Е, Егорушкин В Е *Физ. мезомех.* **12** (4) 7 (2009)
73. Adachi M, Lockwood D J (Увы) *Self-Organized Nanoscale Materials* (New York: Springer, 2006)
74. Feistel R, Ebeling W *Physics of Self-Organization and Evolution* (Weinheim: Wiley-VCH, 2011)
75. Haken H *Information and Self-Organization: a Macroscopic Approach to Complex Systems* (Berlin: Springer, 2006)
76. Олемской А И, Хоменко А В *Синергетика конденсированной среды* (Сумы: СумГУ, 2002)
77. Fox-Rabinovich G S et al. *Entropy* **12** 275 (2010)
78. Fox-Rabinovich G S et al. *Lubricants* **2** 113 (2014)
79. Fox-Rabinovich G S, Totten G E (Eds) *Self-Organization During Friction: Advance Surface-Engineered Materials and Systems Design* (Boca Raton, FL: CRC, Taylor and Francis, 2007)
80. Fox-Rabinovich G S, Wang Q J, Chung Y W *Adaptive Hard Coatings Design Based on the Concept of Self-Organization During Friction* (London: Springer, 2013)
81. Gershman I S et al. "Elements of thermodynamics and self-organization during friction", in *Self-Organization during Friction. Advanced Surface-Engineered Materials and Systems Design* (Eds G S Fox-Rabinovich, G E Totten) (Boca Raton, FL: CRC, Taylor and Francis, 2006)
82. Гершман И С *Трение, износ, смазка* **8** 71 (2006)
83. Веаке В Д et al., in *Self-Organization During Friction. Advanced Surface-Engineered Materials and Systems Design* (Eds G S Fox-Rabinovich, G E Totten) (Boca Raton, FL: CRC, Taylor and Francis, 2006)
84. Костецкий Б И, Носовский М Г, Бершадский Л И *Поверхностная прочность материалов при трении* (Киев: Техника, 1976)
85. Гершман И С, Чертовских С В, Шустер Л Ш *Изв. Самарского науч. центра РАН* **13** 999 (2011)
86. Бершадский Л И *Структурная термодинамика трибосистем* (Киев: Знание, 1990)
87. Gershman J S, Bushe N A *Surf. Coat. Technol.* **186** 405 (2004)
88. Мигранов М Ш, Шустер Л Ш *Изв. Самарского науч. центра РАН* **13** 1126 (2011)
89. Kondepudi V, Prigogine I *Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures* (New York: John Wiley, 1998); Пер. на русск. яз.: Пригожин И, Кондепуди Д *Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур* (М.: Мир, 2002)
90. Барановский Д М *Восточно-Европейский журн. передовых технологий* **39** 28 (2009)
91. Bershadskiy L I *Frict. Wear* **8** 1077 (1992)
92. Bhushan B, Nosonovsky M *Acta Mater.* **51** 4331 (2003)
93. Аксенов И И, Стрельницкий В Е, в сб. *Тонкие пленки в электронике. Докл. 12-го Междунар. симпозиума, 23–27 апреля 2001* (Под ред. А Ф Белянина и др.) (Харьков: НИЦ ХФТИ, 2001) с. 96
94. Robertson J *Surf. Coat. Technol.* **50** 185 (1992)
95. Wei Q, Narayan J *Int. Mater. Rev.* **45** 133 (2000)
96. Donnet C *Surf. Coat. Technol.* **80** 151 (1996)
97. Hilton M R, Bauer R, Fleischauer P D *Thin Solid Films* **188** 19 (1990)
98. Scharf T W et al. *Acta Mater.* **54** 4731 (2006)
99. Mitterer C *Intermetallics* **12** 579 (2004)
100. Turutoglu T *Key Eng. Mater.* **264**–**268** 489 (2004)
101. Gulbinski W, Suszko T *Surf. Coat. Technol.* **201** 1469 (2006)
102. Köestenbauer H et al. *Tribol. Lett.* **30** 53 (2008)
103. Stone D S et al. *Surf. Coat. Technol.* **217** 140 (2013)
104. Kutschej K *Adv. Eng. Mater.* **8** 1125 (2006)

105. Mulligan C P, Blanchet T A, Gall D *Surf. Coat. Technol.* **204** 1388 (2010)
106. Aouadi S M et al. *Surf. Coat. Technol.* **201** 418 (2006)
107. Aouadi S M et al. *Acta Mater.* **58** 5326 (2010)
108. Basnyat B et al. *Surf. Coat. Technol.* **202** 1011 (2007)
109. Zhang Z, Dong H *Manufact. Rev.* **1** 24 (2014)
110. Kelly P J et al. *Surf. Coat. Technol.* **205** 1606 (2010)
111. Muratore C et al. *Surf. Coat. Technol.* **200** 1549 (2005)
112. Hu J J, Muratore C, Voevodin A A *Composit. Sci. Technol.* **67** 336 (2007)
113. Adams D, Malgas G F, Theodore N D J. *Vac. Sci. Technol. B* **22** 2345 (2004)
114. Chen L et al. *Mater. Chem. Phys.* **76** 224 (2002)
115. Aouadi S M et al. *Surf. Coat. Technol.* **203** 1304 (2009)
116. Voevodin A A, Bultman J E, Zabinski J S *Surf. Coat. Technol.* **107** 12 (1998)
117. Voevodin A A et al. *Surf. Coat. Technol.* **76** 534 (1995)
118. Voevodin A A et al. *Surf. Coat. Technol.* **146** 351 (2001)
119. Baker C C, Hu J J, Voevodin A A *Surf. Coat. Technol.* **201** 4224 (2006)
120. Eklund P et al. *Thin Solid Films* **518** 1851 (2010)
121. Wang S et al. *Tribol. Inter.* **103** 228 (2016)
122. Dang W et al. *Tribol. Inter.* **104** 294 (2016)
123. Berger O et al. *Thin Solid Films* **580** 6 (2015)
124. Wang S et al. *Mater. Des.* **67** 188 (2015)
125. Huang Z et al. *Ceram. Inter.* **41** 3701 (2015)
126. Xu Z et al. *Tribol. Lett.* **53** 617 (2014)
127. Gupta S et al. *Wear* **264** 270 (2008)
128. Ma J et al. *Tribol. Lett.* **50** 323 (2013)
129. Rester M et al. *Mater. Sci. Eng. A* **429** 90 (2006)
130. Hopfeld M et al. *Surf. Coat. Technol.* **257** 286 (2014)
131. Emmerlich J et al. *Wear* **264** 914 (2008)
132. Liu Y, Chena J, Zhoua Y J. *Eur. Ceram. Soc.* **29** 3379 (2009)
133. Hu C et al. *J. Am. Ceram. Soc.* **89** 3456 (2006)
134. Gupta S et al. *Wear* **262** 1479 (2007)
135. Gupta S, Filimonov D, Zaitsev V *Wear* **267** 1490 (2009)
136. Ma J et al. *Wear* **297** 824 (2013)
137. Pogrebnjak A D et al. *Vacuum* **1** S235 (2009)
138. Koltunowicz T N et al. *Acta Phys. Polon. A* **123** 932 (2013)
139. Zukowski P et al. *Phys. Status Solidi A* **157** 373 (1996)
140. Pogrebnjak A D et al. *Acta Phys. Polon. A* **120** 94 (2011)
141. Комаров А Ф, Комаров Ф Ф, Żukowski P *Vacuum* **63** 495 (2001)
142. Pogrebnjak O D, Dyadyura K O, Garonova O P *Металлофизика и новейшие технологии* **37** 899 (2015)
143. Погребняк А Д и др. *УФН* **182** 287 (2012); Pogrebnjak A D et al. *Phys. Usp.* **55** 270 (2012)
144. Погребняк А Д и др. *Успехи химии* **83** 1027 (2014); Pogrebnjak A D et al. *Russ. Chem. Rev.* **83** 1027 (2014)
145. Pshyk A V et al. *Mater. Des.* **94** 230 (2016)
146. Погребняк А Д и др. *Письма в ЖТФ* **41** (21) 66 (2014); Pogrebnjak A D et al. *Tech. Phys. Lett.* **41** 1054 (2015)
147. Wu Z et al. *Tribol. Int.* **94** 176 (2016)
148. Polcar T, Cavaleiro A *Surf. Coat. Technol.* **206** 686 (2011)
149. Chauhan K V, Rawal S K *Proc. Technol.* **14** 430 (2014)
150. Hogmark S, Jacobson S, Larsson M *Wear* **246** 20 (2000)
151. Nohava J, Dessarzin P, Karvankova P *Tribol. Int.* **81** 231 (2015)
152. Shtansky D V, Sheveyko A N, Sorokin D I *Surf. Coat. Technol.* **202** 5953 (2008)
153. Yate L et al. *RSC Adv.* **4** 61355 (2014)
154. Yate L et al. *ACS Appl. Mater. Int.* **7** 6351 (2015)
155. Piedrahita W F et al. *Surf. Coat. Technol.* **286** 251 (2016)
156. Bull S J et al. *Surf. Coat. Technol.* **91** 7 (1997)
157. Bull S J *Tribol. Int.* **30** 491 (1997)
158. Погребняк А Д *Письма в ЖТФ* **39** (4) 9 (2013); Pogrebnjak A D et al. *Tech. Phys. Lett.* **39** 189 (2013)
159. Shi J et al. *Appl. Surf. Sci.* **258** 9642 (2012)
160. Feng C et al. *Appl. Surf. Sci.* **320** 689 (2014)
161. Fox-Rabinovich G S et al. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **13** 043001 (2012)
162. Yau B-S, Huang J-L, Lu H-H, Sajgalik P *Surf. Coat. Technol.* **194** 119 (2005)
163. Lyashenko I A, Khomenko A V, Zaskoka A M *Tribol. Trans.* **56** 1019 (2013)
164. Хоменко А В, Ляшенко Я А *УФН* **182** 1081 (2012); Khomenko A V, Lyashenko I A *Phys. Usp.* **55** 1008 (2012)
165. Fedotov A K et al. *Mater. Chem. Phys.* **177** 413 (2016)
166. Pogrebnjak A D et al. *J. Alloys Compounds* **679** 155 (2016)
167. Багдасарян А А и др. *Журн. нано- и электрон. физики* **6** 02028 (2014)
168. Pogrebnjak A D, Lebed A G, Ivanov Yu F *Vacuum* **63** 483 (2001)
169. Kumar N et al. *Cryst. Res. Technol.* **45** 53 (2010)
170. Koltunowicz T N J. *Mater. Sci. Mater. Electron.* **26** (9) 6450 (2015)
171. Koltunowicz T N et al. *J. Electron. Mater.* **44** (7) 2260 (2015)
172. Zukowski P et al. *J. Alloys Compounds* **683** 62 (2016)
173. Pshyk A V et al. *Surf. Coat. Technol.* **305** 49 (2016)
174. Pogrebnjak A et al. *Ceram. Int.* **42** 11743 (2016)
175. Pogrebnjak A et al. *Ceram. Int.* **43** 771 (2017)
176. Бажин А И и др. *ФММ* **117** 615 (2016); Bazhin A I et al. *Phys. Met. Metallogr.* **117** 594 (2016)
177. Pogrebnjak A et al. *Protect. Met. Phys. Chem. Surf.* **52** 802 (2016)

Adaptive multicomponent nanocomposite coatings in surface engineering

A.D. Pogrebnjak⁽¹⁾, A.A. Bagdasaryan⁽¹⁾, A. Pshyk^(1,2), K. Dyadyura⁽¹⁾

⁽¹⁾ Sumy State University, ul. Rymkowsko-Korsakova 2, 40007 Sumy, Ukraine

⁽²⁾ NanoBioMedical Centre, Adam Mickiewicz University, Umultowska 85, 61-614 Poznań, Poland

E-mail: ⁽¹⁾a.d.pogrebnjak@gmail.com, alexp@i.ua, artsumdu@ukr.net, dyadyura.kostya@mail.ru, ⁽²⁾a.v.pshys@gmail.com

This paper reviews experimental research on nanocomposite coatings of different chemical composition. For adaptive multi-element and multi-layer systems with specific phase composition, structure, substructure, stress state and high functional properties, formation conditions are reviewed; the behavior under extreme conditions and in tribological applications is examined; the structural, phase, and chemical composition, and the hardness, friction and wear at elevated temperatures are discussed; and the adhesive strength of hierarchical protective coatings is analyzed. Finally, the adaptive behavior at different tribological test conditions of multifunctional, multi-layer coatings as a function of their properties and structure is examined.

Keywords: nanostructured state, entropy, hierarchical adaptive coatings, friction, wear, adhesion strength

PACS numbers: 62.20.Qp, 68.35.bd, 68.35.Gy, 68.35.Md, **68.60.**–p, 68.65.Ac, 81.40.Pq

Bibliography — 177 references

Received 10 May 2016, revised 30 November 2016

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **187** (6) 629–652 (2017)

Physics–Uspekhi **60** (6) (2017)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.12.038018>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2016.12.038018>