

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

## **Особенности термодинамических процессов на контактных поверхностях многокомпонентных нанокompозитных покрытий с иерархическим и адаптивным поведением**

А. Д. Погребняк, К. А. Дядюра, О. П. Гапонова

*Сумский государственный университет,  
ул. Римского-Корсакова, 2,  
40007 Сумы, Украина*

На основе термодинамики неравновесных процессов рассмотрено формирование многофункциональных свойств многокомпонентных нанокompозитных покрытий с иерархическим и адаптивным поведением.

На основі термодинаміки нерівноважних процесів розглянуто формування багатofункціональних властивостей багатofункціональних нанокompозитних покриттів з ієрархічною й адаптивною поведінкою.

The formation of multifunctional properties of multicomponent nanocomposite coatings with the hierarchical and adaptive behaviour is considered on the basis of nonequilibrium thermodynamics.

**Ключевые слова:** энтропия, износ, трибоплёнки, нанокompозитные покрытия.

*(Получено 2 марта 2015 г.)*

### **1. ВВЕДЕНИЕ**

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

Известно, что нанокompозитные многокомпонентные защитные покрытия — это адаптивный иерархический материал, состоящий из чередующихся нанослоёв с различным модулированным химическим составом, который является сложной неравновесной систе-

мой, где протекают нелинейные процессы, в том числе с бифуркациями и образованием диссипативных структур и фазовыми переходами [1]. Неравновесные условия способствуют образованию нанокристаллической и/или нанокластерной структуры с уникальными функциональными свойствами [2–12].

Взаимосвязи структурно-фазового состояния и функциональных свойств нанокompозитных многокомпонентных защитных покрытий с различным химическим составом составляющих их компонентов исследуются во многих работах. Однако в подавляющем большинстве рассматриваются отдельные вопросы прикладного характера, например, получение покрытий с нанокристаллической структурой, высокими физико-механическими свойствами и эксплуатационными характеристиками для режущего инструмента [13–16].

Несмотря на большой прогресс в получении наноструктурных материалов, обзор последних результатов экспериментальных и теоретических исследований показывает необходимость моделирования физических закономерностей: химический состав–атомная структура–микроструктура–комплекс прогнозируемых свойств. Главная задача в развитии нанокompозитов состоит в изучении и создании условий, позволяющих управлять процессом изготовления покрытий с нанокристаллической структурой. Функциональные свойства покрытий зависят от их реальной структуры (размера зерна, фазового состава, уровня внутренних напряжений и т.д.), поэтому основное внимание исследователей направлено на выявление и исследование взаимосвязи структурно-фазового состояния и эксплуатационных свойств покрытий в зависимости от методов и условий их получения.

Актуальность заключается в том, чтобы сформулировать условия формирования многоэлементных и многослойных систем наноразмерного масштаба с наперёд определённым фазовым составом, структурой, субструктурой, напряжённым состоянием и функциональными свойствами. Это требует понимания фундаментальных закономерностей структурных изменений в зависимости от физических процессов при конденсации и дальнейшем использовании.

Практический интерес представляет совершенствование технологий получения покрытий нанокристаллической структуры с высокими физико-механическими свойствами и эксплуатационными характеристиками путём определённого выбора технологических параметров осаждения на основе фундаментальных физических аспектов конструирования наноструктуры вакуумно-плазменных многоэлементных и многослойных систем. Формулирование условия создания нанокompозитных покрытий и поверхностных слоёв материалов с особыми свойствами способствует повышению эффективности имеющегося оборудования для формирования покрытий в

условиях осаждения потоков многокомпонентной металлической плазмы на подложки большой площади с высокой степенью однородности и достаточно высокой скоростью, а также уменьшению энергозатрат и стоимости процесса напыления.

В настоящее время нанокompозитные покрытия формируются различными методами. Механизм образования нанокompозитных структур связывают с сегрегацией одной фазы по границам зёрен другой фазы, что способствует прекращению роста кристаллитов. Этот процесс реализуется путём введения в состав растущего конденсата легирующих элементов или с помощью бомбардировки растущего конденсата потоком ионов, а также различными комбинациями этих методов. Управление структурой и фазовым составом покрытия осуществляется подбором режимов осаждения, изменением концентрации легирующих элементов, парциальных давлений рабочей газовой смеси и температуры подложки, приложением к подложке отрицательного напряжения смещения или бомбардировкой её пучками газовых ионов с высокой энергией. Следует отметить, что формирование наноструктуры с 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.

Среди существующих технологий получения покрытий (PACVD [5], PVD [6], MSPLD [8]) методы на основе магнетронных распылительных систем являются самыми подходящими для промышленного производства нанокompозитных покрытий [17–19].

Для нанесения нанокompозитных покрытий могут использоваться три основных системы распыления: (1) один магнетрон со сплавной мишенью; (2) два магнетрона, оборудованные мишенями, сделанными из различных элементов (например, Ti, Si), сплавов (например, TiAl, CrNi), составов (например, TiB<sub>2</sub>, TaSi<sub>2</sub>) или их комбинаций; или (3) управляемый импульсом двойной магнетрон, который может легко контролировать отдельные элементы в сплавной плёнке или позволяет наносить непроводящие материалы при высоких скоростях осаждения. Твёрдые нанокompозитные плёнки обычно изготавливаются реактивным магнетронным распылением, т.е. катод магнетрона (мишень) распыляется в смеси Ar и реактивного газа (азот, кислород и др.). Если только один элемент преобразовывается в нитрид, этот процесс называют селективным распылением магнетрона. Согласно количеству элементов в распылённом сплаве могут быть изготовлены плёнки, состоящие из двух или нескольких фаз. При магнетронном распылении энергия осаждаемых частиц регулируется давлением рабочего газа в вакуумной камере и расстоянием мишень–подложка. Дополнительную энергетическую

стимуляцию процесса осаждения можно обеспечить бомбардировкой растущей поверхности ионами рабочего газа путём подачи отрицательного потенциала смещения на подложку.

При этом большое многообразие физических процессов и явлений, присущих конденсации из плазменных потоков, привело к необходимости выделения из более общей области работ по физике неравновесных систем нового направления — физические аспекты конструирования наноструктуры вакуумно-плазменных многоэлементных и многослойных систем. Желаемая наноструктура при этом формируется термодинамически управляемым распадом из метастабильной или гипотетически однородной перемешанной фазы твёрдого раствора. Этот распад может происходить путём зарождения и роста или по спинодальному механизму [20–23]. Достижимое при этом в нанокompозитах сверхтвёрдое состояние предполагает подавление процессов роста зародышевых трещин, генерации и распространения обеспечивающих пластический сброс деформации дислокаций при уменьшении размеров нанокристаллитов до 10 нм и отсутствие характерной для наноструктурных материалов аномальной зависимости Холла–Петча [24].

В качестве основных объектов исследования в данной работе выбраны покрытия на основе переходных металлов Ti, Y, Hf, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Al, Mo и неметаллических наполнителей B, N, Si (Zr–Ti–Si–N, Ti–Zr–Si–N, Ti–Al–Y–N, Ti–Hf–Si–N, Ti–V–Zr–Nb–Hf–N, Ti–V–Zr–Nb–Hf, Ti–Al–Si–N, Ti–B–Si–N).

Функциональные свойства рассматриваемых покрытий, как и любых других, в значительной степени определяются размером и формой зёрен, химическим и фазовым составом, кристаллографической ориентацией и структурой решётки, уровнем внутренних напряжений и т.д.

Предметом исследований являются основные взаимосвязи термодинамических процессов на контактных поверхностях многокомпонентных нанокompозитных покрытий с иерархическим и адаптивным поведением.

## **2. АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

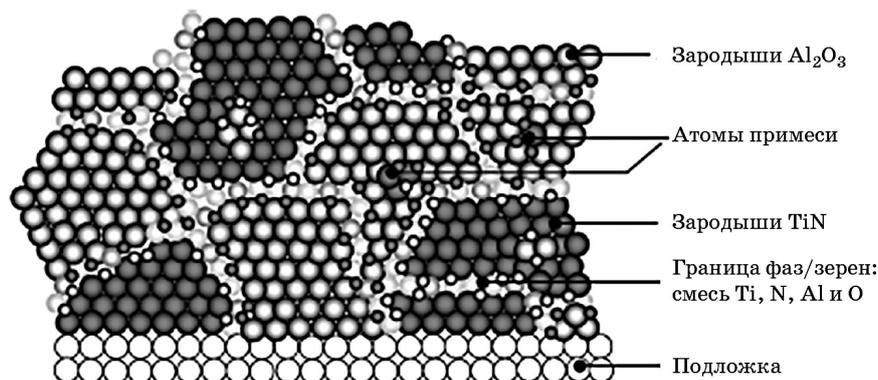
С физической точки зрения переход к наносостоянию связан с появлением размерных эффектов. Под размерными эффектами понимают комплекс явлений, определяющих изменение свойств вещества вследствие совпадения размера блока микроструктуры и некоторой критической длины, характеризующей явление (длина свободного пробега электронов и фотонов, толщина стенки доменов, критический радиус дислокационной петли и т.п.).

Среди существующих принципов создания функциональных по-

крытий различного назначения наиболее перспективной является концепция многослойной архитектуры покрытий, так как подобные покрытия способны удовлетворять гамме зачастую противоречивых требований [25, 26]. Предполагается использование многоэлементных композиций для выполнения условий одновременного 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. 1).

В соответствии с предлагаемыми принципами конструирования покрытий метод прогноза их состава заключается в выборе элементов, обеспечивающих: многофазность покрытий в условиях их синтеза при одинаковых порядках объёмного содержания этих фаз и, следовательно, малом различии вероятностей образования островков и возможности релаксации концентраторов напряжений на границах их сопряжения.

Каждый из слоёв многослойно-композиционного покрытия может иметь как монослойную (микроструктурирование), так и многослойную (наноструктурирование) архитектуру. 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



**Рис. 1.** Идеализированная модель формирования нанокomпозитных многослойных покрытий.

с наноструктурированными многофазными слоями; супермного-слойные покрытия со слоями наноразмерной толщины.

Слоистая архитектура покрытий со слоями наноразмерной толщины позволяет стабилизировать (фиксировать) определённую текстуру каждого слоя покрытия и создать материалы для покрытий нового типа. Наноструктурированные многослойные покрытия можно классифицировать на три группы: 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.

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

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, атом-вакансионных нанокластеров различной конфигурации, дислокаций, дисклинаций, двойников, мезо- и макрополос локализованной деформации, трещин и др. Все дефекты, кроме точечных, связаны с локальными структурными или структурно-фазовыми превращениями в зонах гидростатического растяжения различного масштаба [12]. Точечные дефекты (вакансии — узлы кристаллической решётки, незанятые 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. Нарушение в дефектном кристалле трансляционной инвариантности вызывает повышение его внутренней энергии. В результате кристалл непрерывно фрагментируется, вытесняя дефекты на границы фрагментов, формируя мезоскопические структурно-масштабные уровни пластической деформации.

Как отмечено в работе [12], области наноструктурных состояний в сильнонеравновесном твёрдом теле могут существовать только в окружении квазиаморфных прослоек, которые характеризуются положительным знаком термодинамического потенциала Гиббса, выражение для которого имеет вид:

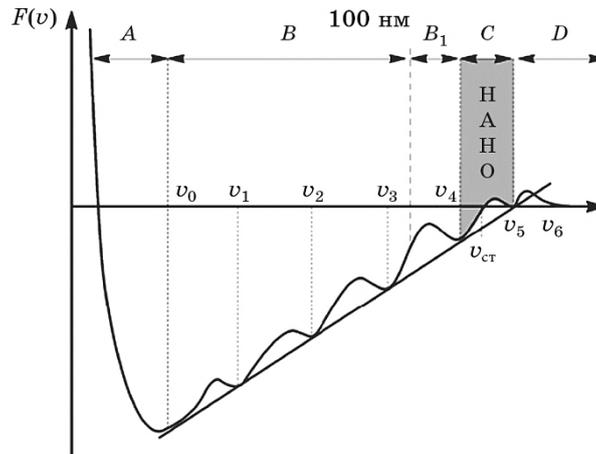
$$F(v) = U - TS + pv - \sum_{i=1}^n \mu_i c_i, \quad (1)$$

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

Поскольку дефектные фазы возникают в локальных зонах гидростатического растяжения, в качестве независимого аргумента при изменении потенциала Гиббса выбирается величина молярного объёма  $v$ .

Неравновесная термодинамика позволяет измельчать структуру деформируемого твёрдого тела путём создания в нём мезосубструктур различного масштаба. Формирование в кристалле на различных масштабных уровнях метастабильных мезосубструктур обуславливает возникновение на кривой зависимости термодинамического потенциала Гиббса  $F(v)$  от молярного объёма  $v$  локальных минимумов (рис. 2) [12].

В равновесном состоянии кристалла при  $v = v_0$  термодинамиче-



**Рис. 2.** Зависимость термодинамического потенциала Гиббса  $F(v)$  от молярного объёма  $v$  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.

ский потенциал Гиббса  $F(v_0)$  имеет минимальное значение. При любом изменении  $v$  во внешнем поле внутренняя энергия  $U$  и соответственно значение  $F(v)$  возрастают.

В соответствии с выражением (1) появление на возрастающей ветви кривой  $F(v)$  локальных минимумов может быть связано только с производством энтропии и перераспределением легирующих элементов между основным кристаллом и дефектной фазой вследствие различия в них химических потенциалов  $\mu_i$  каждого  $i$ -го компонента. Согласно работе [27], производство энтропии  $\sigma_s$  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  $\chi$  — теплопроводность,  $\rho$  — плотность материала,  $v$  пропорционально плотности потока дефектов,  $\sigma$  — гидростатическое напряжение в зоне образования дефектной фазы,  $T$  — температура.

Предпереходные двухфазные наноструктурные состояния (рис. 2) возникают вблизи нуля термодинамического потенциала Гиббса, когда молярный объём в кристалле сильно отклоняется от равновесного и находится в интервале значений  $v_4$ – $v_5$ . В таких условиях сильно возрастают концентрация структурных вакансий и статические смещения атомов из узлов решётки, возникает широкий спектр атом-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 нанозерен ( $\leq 30$  нм). Такая структура имеет очень высокие характеристики прочности, износостойкости и релаксационной способности в условиях высокоэнергетических внешних воздействий. Выделение лабильной фазы AlN (имеющей структуру вюрцита с высокой подвижностью связей между его атомами [28]) в межфазных прослойках нанокристаллов  $Ti_{1-x}Al_xN$  стабилизирует наноструктурное состояние напыляемого покрытия.

Появление в наноструктурной плёнке аморфной фазы, как правило, сопровождается изменением структуры плёнки. А именно, переходом от столбчатой (колонной) 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 согласовывается с поверхностью нанокристаллитов и обеспечивает хорошее сцепление, что приводит к значительному увеличению прочности. А высокие ме-

ханические свойства такого композита обеспечиваются малым размером второй фазы в сочетании с хорошей прочностью межзёрённых границ.

В работе [29] предполагается, что существует параметр  $\alpha$ , который характеризует степень отклонения системы от равновесия. В наноструктурированных покрытиях  $\alpha$  — размер наноструктурных компонентов. Параметр  $\alpha$  связан с плотностью несовершенств кристаллической структуры внутри слоя покрытия. Количество несовершенств в этом случае увеличивается с уменьшением размеров нанокристаллов. В результате нанокристаллы меньшего размера будут иметь более высокое значение параметра  $\alpha$  [30]. Производство энтропии в этом случае определяется следующим образом:

$$\sum_k X_k J_k = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial J}{\partial \alpha} \right)^2 (\delta \alpha)^2, \quad (3)$$

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

Уравнение (3) является квадратным уравнением. Коэффициент  $L$  не зависит от параметра  $\alpha$ . Это соответствует выводу, сделанному Гершманом и Буше [31]. В работе [32] предполагалось, что коэффициенты  $L$  могут зависеть от параметра  $\alpha$ . Производство избыточной энтропии в этом случае следующее:

$$\sum_k \delta X_k \delta J_k = \left[ \frac{1}{L} \left( \frac{\partial J}{\partial \alpha} \right)^2 - \frac{J}{L^2} \frac{\partial L}{\partial \alpha} \frac{\partial J}{\partial \alpha} \right] (\delta \alpha)^2. \quad (4)$$

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

Обобщая на случай системы с тремя независимыми нелинейными взаимосвязанными процессами (три канала диссипации), производство избыточной энтропии можно представить в следующем виде:

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

$$\begin{aligned}
& + \frac{\partial X_2}{\partial \alpha} \frac{\partial X_1}{\partial \alpha} L_{21} + \frac{\partial X_2}{\partial \alpha} \frac{\partial L_{23}}{\partial \alpha} X_3 + L_{23} \frac{\partial X_2}{\partial \alpha} \frac{\partial X_3}{\partial \alpha} + \frac{\partial X_3}{\partial \alpha} \frac{\partial L_3}{\partial \alpha} X_3 + L_3 \left( \frac{\partial X_3}{\partial \alpha} \right)^2 + \\
& + \frac{\partial X_3}{\partial \alpha} \frac{\partial L_{31}}{\partial \alpha} X_1 + \frac{\partial X_3}{\partial \alpha} \frac{\partial X_1}{\partial \alpha} L_{31} + \frac{\partial X_3}{\partial \alpha} \frac{\partial L_{32}}{\partial \alpha} X_2 + L_{32} \frac{\partial X_3}{\partial \alpha} \frac{\partial X_2}{\partial \alpha} \Big] (\delta\alpha)^2.
\end{aligned}$$

Для системы из  $n$  нелинейных процессов  $2n^2 - n$  условий из них не могут быть отрицательными.

Вероятность потери термодинамической устойчивости определяется отношением:

$$\frac{2n^2 - n}{2n^2} = 1 - \frac{1}{2n}. \quad (5)$$

Из уравнения (4) следует, что с ростом числа взаимосвязанных процессов, вероятность потери термодинамической устойчивости увеличивается. Как прямой результат этого — вероятность самоорганизации растёт (увеличение числа взаимосвязанных процессов внутри системы приводит к увеличению числа взаимодействий между этими процессами).

Научный и практический интерес представляют термодинамические аспекты состояния поверхностного слоя нанокompозитных многоэлементных покрытий. На трущихся поверхностях и в прилегающих к ним слоях одновременно протекает множество процессов. Основные из этих процессов: поток тепла, потоки вещества, физико-химические процессы взаимодействия трущихся тел друг с другом и средой, деформация, структурные и 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, которая достигается 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 [33, 34]. В данном случае нагрев даёт кинетическую возможность протекания релаксационных процессов. Движущие силы этих процессов не связаны с трением. В связи с этим они не зависят от трения. Потоки существуют не только в зоне трения, но и в прилегающих слоях и направлены хаотично. Таким образом, общее производство энтропии в системе будет равно сумме производства энтропии, обусловленного трением, и производств энтропии соответствующих потоков [35].

В работах [33, 36, 37] сформулирован принцип вторичной диссипативной гетерогенности, согласно которому в процессе трения происходят явления структурной приспособляемости (адаптации) контактирующих материалов, при которых все виды взаимодействия тел локализуются в тонкоплёночном объекте — вторичных структурах. В соответствии с этим принципом, вторичные структуры 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 [38, 37]. Как показано в работе [39], изменение энтропии трущегося тела при трении ( $dS$ ) складывается из нескольких основных составляющих [36–38]:

$$dS = dS_i + dS_e + dS_m + dS_f - dS_w, \quad (6)$$

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

В стационарном состоянии из (1) скорость изменения энтропии (по времени  $t$ ) равна нулю:

$$dS_w/dt = dS_i/dt + dS_e/dt + dS_m/dt + dS_f/dt, \quad (7)$$

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, обусловленная изнашиванием (знак «-» показывает, что продукты износа уходят из тела со своей энтропией).

Величина  $dS_f/dt$  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. Несамопроизвольные процессы на поверхности ( $dS_f/dt < 0$ ) могут, при прочих равных условиях, привести к снижению интенсивности изнашивания.

В работе [40] изменение энтропии потока вещества во вторичных структурах определяется как

$$\frac{dS_m}{dt} = J_m X_m, \quad (8)$$

где  $J_m$  — поток переноса вещества,  $X_m$  — термодинамическая сила, вызывающая поток вещества;  $X_m = (\text{grad}C)/T$  ( $C$  — концентрация вещества).

Согласно закону переноса вещества Фика,  $J_m = m_e - D\text{grad}C$  ( $D$  — коэффициент диффузии).

Изменение производства энтропии теплового потока:

$$\frac{dS_q}{dt} = J_q X_q, \quad (9)$$

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

Изменение со временем энтропии потока физико-химических превращений во вторичных структурах определяется как [41]:

$$\frac{dS_f}{dt} = J_x X_x, \quad (10)$$

где  $J_x$  — скорость химических реакций,  $X_x$  — термодинамическая сила, вызывающая химические реакции,  $X_x = A/T$ ,  $A$  — химическое сродство.

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

$$\frac{dS}{dt} = \frac{(f_m p_r V X)^2}{\lambda T^2} + f_m p_r V Y \frac{m_e}{DT}, \quad (11)$$

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 [41], 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 ос-

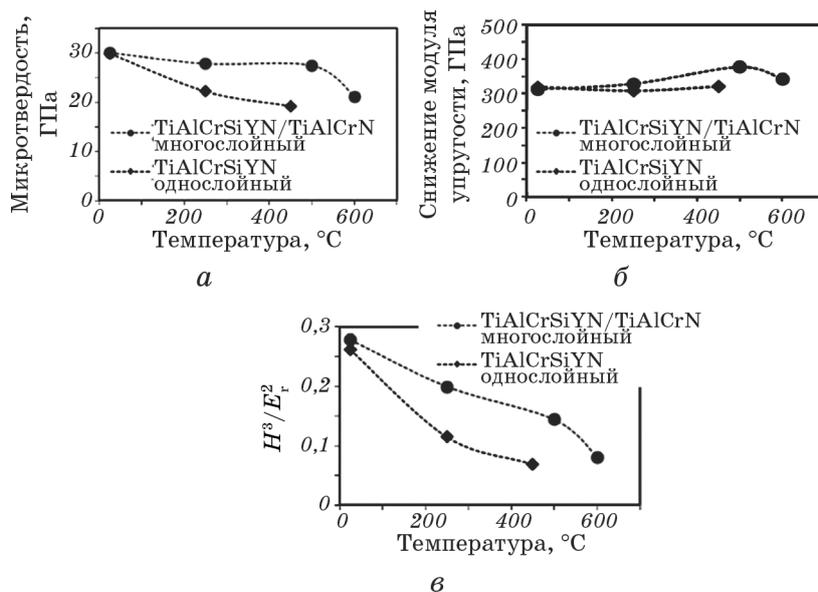
новании этой теоремы предполагается, что в стационарном состоянии производство энтропии в трибосистеме может не меняться в некоторых пределах изменения параметров трения. Подобную устойчивость трибосистема может приобрести только после потери термодинамической устойчивости и образования диссипативных структур.

Несамопроизвольные процессы устойчиво протекают при образовании диссипативных структур при самоорганизации. Самоорганизация (адаптация) может начаться после прохождения системы через неустойчивость [41].

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 состояния. 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 рассеиванию энергии, что ослабляет процесс поверхностного повреждения в виде образования трещин и их распространения и, в конечном итоге, уменьшает скорость износа; обеспечивают стабильную регенерацию трибоплёнок, внедрённых в поверхность основного покрытия. Одним из наиболее эффективных способов добиться наличия двух этих функций является применение покрытий с наномногослойной структурой, 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. На рисунке 3 представлены микромеханические данные для монослоя  $\text{TiAlCrSiYN}$  многослойного покрытия  $\text{TiAlCrSiYN}/\text{TiAlCrN}$  в зависимости от температуры до  $600^\circ\text{C}$ .

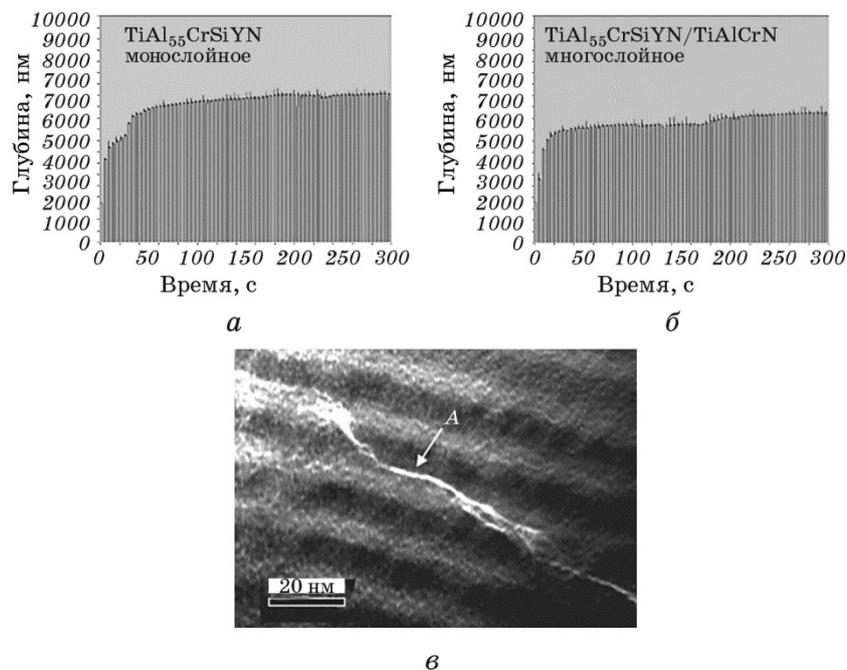
В многослойных  $\text{TiAlCrSiYN}/\text{TiAlCrN}$  покрытиях твёрдость стабильна — 27 ГПа до  $500^\circ\text{C}$ , а затем немного падает при  $600^\circ\text{C}$ , но остаётся достаточно высокой на уровне 22 ГПа (рис. 3, а). В противоположность этому, монослойное покрытие  $\text{TiAlCrSiYN}$  постепенно смягчается с температурой (рис. 3, а). Стабильная высокотемпературная твёрдость покрытия  $\text{TiAlCrSiYN}/\text{TiAlCrN}$  может быть связана с препятствованием движению дислокаций на границах



**Рис. 3.** Микромеханические свойства TiAlCrSiYN/TiAlCrN многослойных и TiAlCrSiYN однослойных покрытий, измеренные при комнатной и повышенной температуре: микротвёрдость (а), снижение модуля упругости (б) и соотношение  $H^3/E_r^2$  (в) (воспроизводится с разрешения из [24]).

раздела слоёв в наномногослойных покрытиях под нагрузкой. Многослойное покрытие TiAlCrSiYN/TiAlCrN также имеет значительно лучшее сопротивление нагрузке (сопротивление пластической деформации, которое определяется отношением  $H^3/E_r^2$  [2–4]), особенно при повышенных температурах (рис. 3, в). Этот параметр имеет хорошую корреляцию с сопротивлением разрушению под влиянием усталости [7].

Сопротивление разрушению под влиянием усталости немного выше для многослойного покрытия (рис. 4). Области, на которые воздействовали при 150 мН (рис. 4) показывают, что многослойное покрытие работает лучше за счёт большего сопротивления нагрузке [5]. Это сводит к минимуму вероятность возникновения трещин [6], уменьшает повреждение поверхности и улучшает износостойкость [7]. 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 нанослоистой структуры в многослойном покрытии  $Ti_{0,2}Al_{0,55}Cr_{0,2}Si_{0,03}Y_{0,02}N/Ti_{0,25}Al_{0,65}Cr_{0,1}N$  (рис. 4, б) [7, 8]. Этот механизм диссипации энергии наблюдался в ПЭМ-исследованиях многослойных покрытий (рис. 4, в) [7]. Трещины развивались в монослойном покрытии (рис. 3) из-за повреждения поверхности, вызванного трением и интенсивным термомеханическим воздействием.



**Рис. 4.** Данные влияния усталости на TiAlCrSiYN монослойное (а) и TiAlCrSiYN/TiAlCrN многослойное (б) покрытия, измеренные при комнатной температуре; в разрезе ПЭМ-изображение показывает распространение нанотрещин в наномногослойном покрытии (в), механизмом появления которых может быть термомеханическое рассеяние энергии в исследуемом покрытии [7].

Аналогичные результаты были получены ранее для различных категорий твёрдых покрытий [8]. Данные сопротивления разрушению под воздействием усталости (рис. 4, а, б), представленные выше, а также некоторые справочные данные (рис. 4, в [7]) показывают, что распространение трещин может быть ингибировано внутренними границами раздела нанослоёв. Наномногослойные покрытия препятствуют образованию трещин и рассеивают энергию без повреждения покрытия. Этот результат подтверждается ТЕА/SEM-анализами (рис. 4, в) и непосредственно соответствует данным скорости износа [17]. Эти результаты показывают, что механические свойства являются важным фактором в обеспечении стабильной среды иерархической системы поверхностной инженерии для отображения адаптивного поведения. Наномеханические свойства основного слоя обеспечивают стабильную среду с низким уровнем износа трибоплёнок для формирования, регенерации и эффективной защиты этого слоя, чтобы он мог выдерживать высокие температуры и большие нагрузки во время работы [7].

### 3. ВЫВОДЫ

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

Наноструктурные состояния возникают в сильнонеравновесных 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».

Термодинамический анализ показывает, что формирование трибоплёнок является сильнонеравновесным процессом, который приводит к уменьшению производства энтропии. Как диссипативные структуры трибоплёнки имеют характеристики, которые подходят для поддержания различных условий эксплуатации, обеспечивая защитные и/или смазывающие функции поверхности покрытия. Здесь характеристики покрытий интегрированы в синергетическую систему. Важной особенностью адаптивных покрытий к формированию защитных/смазывающих функций является их улучшенное термическое поведение. В результате повреждение поверхности покрытия значительно снижается.

Создание наноструктурных состояний во всем 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 субмикрокристаллической 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 поверхност-

ных наноматериалов является формирование различных наноразмерных трибоплёнок на поверхности покрытия в результате самоорганизации при трении. Эти трибоплёнки генерируются от базовой поверхности инженерного материала в результате структурной модификации и взаимодействия с окружающей средой (в основном с кислородом из воздуха), приводящих, в частности, к трибоокислению при большой нагрузке, высокой температуре.

Просуммированы результаты многолетних исследований характеристик трибоплёнок. Термодинамический анализ показывает, что формирование трибоплёнок является сильнонеравновесным процессом, который приводит к уменьшению производства энтропии. Этот неравновесный процесс требует много энергии, таким образом, трибосистема поглощает энергию, которая могла бы повредить поверхность, что существенно снижает скорость износа. Как диссипативные структуры трибоплёнки 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. Это создаёт сильный градиент температуры на границе инструмент/стружка и уменьшает 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 выдержать тяжёлые климатические условия.

Контроль структуры и свойств наноразмерных трибоплёнок с целью оптимизации характеристик адаптивных покрытий является важной составляющей дальнейших теоретических и экспериментальных исследований.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Азаренков, О. В. Соболев, А. Д. Погребняк, В. М. Береснев, С. В. Литовченко, О. Н. Иванов, *Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности* (Сумы: Сумский государственный университет: 2012).
2. W. D. Munz, L. A. Donohue, and P. Eh. Novsepien, *Surf. Coat. Technol.*, **125**: 269 (2000).
3. A. D. Pogrebnyak, S. N. Bratushka, M. V. Il'yashenko, N. A. Makhmudov, O. V. Kolisnichenko, Yu. N. Tyurin, V. V. Uglov, A. V. Pshik, and M. V. Kaverin, *J. Friction and Wear*, **32**, Iss. 2: 84 (2011).
4. Д. Л. Алонцева, С. Н. Братушка, А. А. Борисенко, А. А. Дробышевская, И. А. Кулик, Н. В. Прохоренкова, А. В. Пшик, В. Н. Рогоз, *Металлофиз.*

- новейшие технол., **33**, № 6: 721 (2011).
5. D. L. Alontseva, S. N. Bratushka, and M. V. P'yashenko, *The Physics of Metals and Metallography*, **113**, No. 8: 785 (2012).
  6. A. D. Pogrebnyak, M. V. P'yashenko, and M. V. Kaverin, *J. Nano- and Electronic Phys.*, **1**, No. 4: 101 (2009).
  7. А. Д. Погребняк, А. В. Пшик, В. М. Береснев, Б. Р. Жоллыбеков, *Трение и износ*, **35**, № 1: 72 (2014).
  8. A. D. Pogrebnyak, V. M. Beresnev, D. A. Kolesnikov, M. V. Kaverin, A. P. Shyrylenko, K. Oyoshi, Y. Takeda, R. Krause-Rehberg, and A. G. Ponomarev, *Tech. Phys. Lett.*, **39**, No. 3: 280 (2013).
  9. A. D. Pogrebnyak, *Mater. Sci. Applications*, **4**, No. 4: 24 (2013).
  10. А. Д. Погребняк, А. А. Дробышевская, В. М. Береснев, М. К. Кылышканов, Г. В. Кирик, С. Н. Дуб, Ф. Ф. Комаров, А. П. Шипиленко, Ю. Ж. Тулеушев, *Журнал технической физики*, **81**, № 7: 124 (2011).
  11. A. D. Pogrebnyak, V. M. Beresnev, D. A. Kolesnikov, O. V. Bondar, Y. Takeda, K. Oyoshi, M. V. Kaverin, O. V. Sobol, R. Krause-Rehberg, and C. Karwat, *Acta Physica Polonica A*, **123**, No. 6: 816 (2013).
  12. В. Е. Панин, В. Е. Егорушкин, *Физическая мезомеханика*, **12**, № 4: 7 (2009).
  13. A. A. Vereshchaka, A. S. Vereshchaka, O. Mgaloblishvili, M. N. Morgan, and A. D. Batako, *Int. J. Adv. Manufacturing Technol.*, **72**, Iss. 1–4: 303 (2014).
  14. H. C. Barshilia, S. Acharya, and M. Ghosh, *Vacuum*, **85**: 411 (2010).
  15. G. Fox-Rabinovich, A. Kovalev, M. H. Aguirre, K. Yamamoto, S. Veldhuis, I. Gershman, A. Rashkovskiy, J. L. Endrino, B. Beake, G. Dosbaeva, D. Wainstein, J. Yuan, and J. W. Bunting, *Appl. Surf. Sci.*, **297**: 22 (2014).
  16. Q. Luo, Z. Zhou, W. M. Rainforth, and M. Bolton, *Tribol. Lett.*, **34**: 113 (2009).
  17. А. В. Сергеев, *Моделирование технологического процесса магнетронного распыления, обеспечивающего заданные физико-механические свойства нанокompозитных покрытий металлорежущего инструмента* (Автореф. дисс. ... канд. техн. наук) (Рыбинск: Рыбинский государственный авиационный технический университет имени П. А. Соловьева: 2012).
  18. А. И. Кузьмичёв, *Магнетронные распылительные системы. Книга 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления* (Киев: Аверс: 2008).
  19. С. В. Работкин, *Нанесение прозрачных проводящих покрытий на основе оксида цинка методом магнетронного распыления* (Автореф. дисс. ... канд. техн. наук) (Томск: Учреждение Российской академии наук Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН: 2009).
  20. A. D. Pogrebnyak, T. O. Berestok, A. S. Oranasyuk, Y. Takeda, K. Oyoshi, F. F. Komarov, and J. Kassi, *J. Nano- and Electronic Physics*, **6**, No. 2: 02003-1 (2014).
  21. S. N. Grigoriev, O. V. Sobol, V. M. Beresnev, I. V. Serdyuk, A. D. Pogrebnyak, D. A. Kolesnikov, and U. S. Nemchenko, *J. Friction and Wear*, **35**, Iss. 5: 359 (2014).
  22. V. Ivashchenko, S. Veprek, A. Pogrebnyak, and B. Postolnyi, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **15**, Iss. 2: 025007 (2014).
  23. A. D. Pogrebnyak, M. V. Kaverin, and V. M. Beresnev, *Tech. Phys.*, **59**, Iss. 1: 85 (2014).
  24. А. Д. Коротаяев, В. Ю. Мошков, С. В. Овчинников, Ю. П. Пинжин, В. М. Савостиков, А. Н. Тюменцев, *Физическая мезомеханика*, **8**, № 5: 103 (2005).

25. S. Veprék and S. Reiprich, *Thin Solid Films*, **268**: 64 (1995).
26. S. Veprék, M. Haussmann, S. Reiprich, Li. Shighi, and J. Dian, *Surf. Coat. Technol.*, **86–88**: 394 (1996).
27. В. Е. Егорушкин, *Изв. вузов. Физика*, **33**, № 2: 51 (1990).
28. А. Д. Кортаев, Д. П. Борисов, В. Ю. Мошков, С. В. Овчинников, А. Н. Тюменцев, Г. А. Прибытков, *Физическая мезомеханика*, **14**, № 5: 87 (2011).
29. S. G. Fox-Rabinovich, I. S. Gershman, K. Yamamoto, A. Biksa, S. C. Veldhuis, B. D. Beake, and A. I. Kovalev, *Entropy*, **12**, No. 2: 275 (2010).
30. G. S. Fox-Rabinovich, K. Yamamoto, and A. I. Kovalev, *Self-Organization During Friction. Advanced Surface-Engineered Materials and Systems Design* (Eds. G. S. Fox-Rabinovich and G. E. Totten) (Boca Raton: CRC Taylor and Francis Group: 2006), p. 297.
31. N. A. Bushe and I. S. Gershman, *Self-Organization During Friction. Advanced Surface-Engineered Materials and Systems Design* (Eds. G. S. Fox-Rabinovich and G. E. Totten) (Boca Raton: CRC Taylor and Francis Group: 2006), p. 59.
32. D. Jou, J. Casas-Vazques, and G. Lebon, *Extended Irreversible Thermodynamics* (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 2001).
33. И. С. Гершман, *Трение, износ, смазка*, **8**, № 4: 71 (2006).
34. G. S. Fox-Rabinovich, L. S. Shuster, B. D. Beake, and S. C. Veldhuis, *Self-Organization During Friction. Advanced Surface-Engineered Materials and Systems Design* (Eds. G. S. Fox-Rabinovich and G. E. Totten) (Boca Raton: CRC Taylor and Francis Group: 2006), p. 121.
35. И. С. Гершман, С. В. Чертовских, Л. Ш. Шустер, *Механика и машиностроение. Известия Самарского научного центра Российской академии наук*, **13**, № 4(3): 999 (2011).
36. Б. И. Костецкий, М. Г. Носовский, Л. И. Бершадский, *Поверхностная прочность материалов при трении* (Киев: Техника: 1976).
37. И. С. Гершман, Н. А. Буше, *Трение и износ*, **16**, № 1: 61 (1995).
38. Л. И. Бершадский, *Структурная термодинамика трибосистем* (Киев: Знание: 1990).
39. I. S. Gershman and N. A. Bushe, *Surf. Coat. Technol.*, **186**: 405 (2004).
40. М. Ш. Мигранов, Л. Ш. Шустер, *Механика и машиностроение. Известия Самарского научного центра Российской академии наук*, **13**, № 4(3): 1126 (2011).
41. И. Пригожин, Д. Кондипуди, *Современная термодинамика* (Москва: Мир: 2002).

## REFERENCES

1. N. A. Azarenkov, O. V. Sobol', A. D. Pogrebnyak, V. M. Beresnev, S. V. Litovchenko, and O. N. Ivanov, *Materialovedenie Neravnovesnogo Sostoyaniya Modifitsirovannoy Poverkhnosti [Materials Science of Nonequilibrium State of Modified Surface]* (Sumy: Sumy State University: 2012) (in Russian).
2. W. D. Munz, L. A. Donohue, and P. Eh. Hovsepian, *Surf. Coat. Technol.*, **125**: 269 (2000).
3. A. D. Pogrebnyak, S. N. Bratushka, M. V. Il'yashenko, N. A. Makhmudov,

- O. V. Kolisnichenko, Yu. N. Tyurin, V. V. Uglov, A. V. Pshik, and M. V. Kaverin, *J. Friction and Wear*, **32**, Iss. 2: 84 (2011).
4. D. L. Alontseva, S. N. Bratushka, A. A. Borysenko, A. A. Drobyshevska, I. A. Kulik, N. V. Prokhorenkova, A. V. Pshyk, and V. N. Rogoz, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, No. 6: 721 (2011) (in Russian).
  5. D. L. Alontseva, S. N. Bratushka, and M. V. Il'yashenko, *The Physics of Metals and Metallography*, **113**, No. 8: 785 (2012).
  6. A. D. Pogrebnjak, M. V. Il'yashenko, and M. V. Kaverin, *J. Nano- and Electronic Phys.*, **1**, No. 4: 101 (2009).
  7. A. D. Pogrebnjak, A. V. Pshik, V. M. Beresnev, and B. R. Zhollybekov, *Trenie i Iznos*, **35**, No. 1: 72 (2014) (in Russian).
  8. A. D. Pogrebnjak, V. M. Beresnev, D. A. Kolesnikov, M. V. Kaverin, A. P. Shypylenko, K. Oyoshi, Y. Takeda, R. Krause-Rehberg, and A. G. Ponomarev, *Tech. Phys. Lett.*, **39**, No. 3: 280 (2013).
  9. A. D. Pogrebnjak, *Mater. Sci. Applications*, **4**, No. 4: 24 (2013).
  10. A. D. Pogrebnjak, A. A. Drobyshevskaya, V. M. Beresnev, M. K. Kylyshkanov, G. V. Kirik, S. N. Dub, F. F. Komarov, A. P. Shipilenko, and Yu. Zh. Tuleushev, *Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki*, **81**, No. 7: 124 (2011) (in Russian).
  11. A. D. Pogrebnjak, V. M. Beresnev, D. A. Kolesnikov, O. V. Bondar, Y. Takeda, K. Oyoshi, M. V. Kaverin, O. V. Sobol, R. Krause-Rehberg, and C. Karwat, *Acta Physica Polonica A*, **123**, No. 6: 816 (2013).
  12. V. E. Panin and V. E. Egorushkin, *Fizicheskaya Mezomekhanika*, **12**, No. 4: 7 (2009) (in Russian).
  13. A. A. Vereshchaka, A. S. Vereshchaka, O. Mgaloblishvili, M. N. Morgan, and A. D. Batako, *Int. J. Adv. Manufacturing Technol.*, **72**, Iss. 1–4: 303 (2014).
  14. H. C. Barshilia, S. Acharya, and M. Ghosh, *Vacuum*, **85**: 411 (2010).
  15. G. Fox-Rabinovich, A. Kovalev, M. H. Aguirre, K. Yamamoto, S. Veldhuis, I. Gershman, A. Rashkovskiy, J. L. Endrino, B. Beake, G. Dosbaeva, D. Wainstein, J. Yuan, and J. W. Bunting, *Appl. Surf. Sci.*, **297**: 22 (2014).
  16. Q. Luo, Z. Zhou, W. M. Rainforth, and M. Bolton, *Tribol. Lett.*, **34**: 113 (2009).
  17. A. V. Sergeev, *Modelirovanie Tekhnologicheskogo Protsessa Magnetronnogo Raspyleniya, Obespechivayushchego Zadannye Fiziko-mekhanicheskie Svoystva Nanokompozitnykh Pokrytiy Metallozhushchego Instrumenta* (Autoref. Dis. ... Cand. Techn. Sci.) (Rybinsk: P. A. Solovyov Rybinsk State Aviation Technical University: 2012) (in Russian).
  18. A. I. Kuz'michev, *Magnetronnye Raspylitel'nye Sistemy. Vol. 1. Vvedenie v Fiziku i Tekhniku Magnetronnogo Raspyleniya [The Magnetron Sputtering System. Vol. 1. Introduction to the Physics and Technology of Magnetron Sputtering]* (Kiev: Avers: 2008) (in Russian).
  19. S. V. Rabotkin, *Nanesenie Prozhachnykh Provodyashchikh Pokrytiy na Osnove Oksida Tsinka Metodom Magnetronnogo Raspyleniya* (Autoref. Dis. ... Cand. Techn. Sci.) (Tomsk: Institute of High Current Electronics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences: 2009) (in Russian).
  20. A. D. Pogrebnjak, T. O. Berestok, A. S. Opanasyuk, Y. Takeda, K. Oyoshi, F. F. Komarov, and J. Kassi, *J. Nano- and Electronic Physics*, **6**, No. 2: 02003-1 (2014).
  21. S. N. Grigoriev, O. V. Sobol, V. M. Beresnev, I. V. Serdyuk, A. D. Pogrebnjak, D. A. Kolesnikov, and U. S. Nemchenko, *J. Friction and Wear*, **35**, Iss. 5: 359

- (2014).
22. V. Ivashchenko, S. Veprek, A. Pogrebnyak, and B. Postolnyi, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **15**, Iss. 2: 025007 (2014).
  23. A. D. Pogrebnyak, M. V. Kaverin, and V. M. Beresnev, *Tech. Phys.*, **59**, Iss. 1: 85 (2014).
  24. A. D. Korotaev, V. Yu. Moshkov, S. V. Ovchinnikov, Yu. P. Pinzhin, V. M. Savostikov, and A. N. Tyumentsev, *Fizicheskaya Mezomekhanika*, **8**, No. 5: 103 (2005) (in Russian).
  25. S. Veprek and S. Reiprich, *Thin Solid Films*, **268**: 64 (1995).
  26. S. Veprek, M. Haussmann, S. Reiprich, Li. Shighi, and J. Dian, *Surf. Coat. Technol.*, **86–88**: 394 (1996).
  27. V. E. Egorushkin, *Izv. Vuzov. Fizika*, **33**, No. 2: 51 (1990) (in Russian).
  28. A. D. Korotaev, D. P. Borisov, V. Yu. Moshkov, S. V. Ovchinnikov, A. N. Tyumentsev, and G. A. Pribytkov, *Fizicheskaya Mezomekhanika*, **14**, No. 5: 87 (2011) (in Russian).
  29. S. G. Fox-Rabinovich, I. S. Gershman, K. Yamamoto, A. Biksa, S. C. Veldhuis, B. D. Beake, and A. I. Kovalev, *Entropy*, **12**, No. 2: 275 (2010).
  30. G. S. Fox-Rabinovich, K. Yamamoto, and A. I. Kovalev, *Self-Organization During Friction. Advance Surface-Engineered Materials and Systems Design* (Eds. G. S. Fox-Rabinovich and G. E. Totten) (Boca Raton: CRC Taylor and Francis Group: 2006), p. 297.
  31. N. A. Bushe and I. S. Gershman, *Self-Organization During Friction. Advanced Surface-Engineered Materials and Systems Design* (Eds. G. S. Fox-Rabinovich and G. E. Totten) (Boca Raton: CRC Taylor and Francis Group: 2006), p. 59.
  32. D. Jou, J. Casas-Vazques, and G. Lebon, *Extended Irreversible Thermodynamics* (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 2001).
  33. I. S. Gershman, *Trenie, Iznos, Smazka*, **8**, No. 4: 71 (2006) (in Russian).
  34. G. S. Fox-Rabinovich, L. S. Shuster, B. D. Beake, and S. C. Veldhuis, *Self-Organization During Friction. Advanced Surface-Engineered Materials and Systems Design* (Eds. G. S. Fox-Rabinovich and G. E. Totten) (Boca Raton: CRC Taylor and Francis Group: 2006), p. 121.
  35. I. S. Gershman, S. V. Chertovskikh, and L. Sh. Shuster, *Mekhanika i Mashinostroenie. Izvestiya Samarskogo Nauchnogo Tsentra Rossiyskoy Akademii Nauk*, **13**, No. 4(3): 999 (2011) (in Russian).
  36. B. I. Kostetskiy, M. G. Nosovskiyy, and L. I. Bershanskiy, *Poverkhnostnaya Prochnost' Materialov pri Trenii [Surface Strength of Materials in Friction]* (Kiev: Tekhnika: 1976) (in Russian).
  37. I. S. Gershman and N. A. Bushe, *Trenie i Iznos*, **16**, No. 1: 61 (1995) (in Russian).
  38. L. I. Bershanskiy, *Strukturnaya Termodinamika Tribosistem [Structural Thermodynamics of Tribosystems]* (Kiev: Znanie: 1990) (in Russian).
  39. I. S. Gershman and N. A. Bushe, *Surf. Coat. Technol.*, **186**: 405 (2004).
  40. M. Sh. Migranov and L. Sh. Shuster, *Mekhanika i Mashinostroenie. Izvestiya Samarskogo Nauchnogo Tsentra Rossiyskoy Akademii Nauk*, **13**, No. 4(3): 1126 (2011) (in Russian).
  41. I. Prigozhin and D. Kondipudi, *Sovremennaya Termodinamika [Modern Thermodynamics]* (Moscow: Mir: 2002) (Russian translation).