

**РОСЖЕЛДОР**  
**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение**  
**высшего образования**  
**«Ростовский государственный университет путей сообщения»**  
**(ФГБОУ ВО РГУПС)**



*На правах рукописи*

**Политыко Кирилл Николаевич**

**ПОВЫШЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ТРИБОСИСТЕМ**  
**ПУТЕМ МОДИФИЦИРОВАНИЯ КОНТАКТНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ**  
**ВАКУУМНЫМИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ**

2.5.3. – Трение и износ в машинах

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук,  
член-корреспондент РАН  
И. В. Колесников

Ростов-на-Дону

2026

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                                                                                                                   |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Введение .....                                                                                                                                                                                    | 5         |
| <b>ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ</b>                                                                                                                                                         |           |
| <b>ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ И МЕТОДОВ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ</b>                                                                                                                                           |           |
| <b>ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ТРИБОСОПРЯЖЕНИЙ .....</b>                                                                                                                                        | <b>14</b> |
| 1.1 Критерии для формирования высокоэнтروпийных сплавов .....                                                                                                                                     | 15        |
| 1.2 Состав и свойства высокоэнтропийных сплавов, определяющие их<br>трибологическое поведение .....                                                                                               | 19        |
| 1.3 PVD-технологии нанесения трибологических покрытий на основе<br>высокоэнтропийных сплавов .....                                                                                                | 27        |
| 1.3.1 Вакуумно-дуговой метод формирования износостойких покрытий ..                                                                                                                               | 28        |
| 1.3.2 Магнетронный метод распыления трибологических покрытий .....                                                                                                                                | 32        |
| 1.4 Трибологические свойства покрытий на основе высокоэнтропийных<br>сплавов .....                                                                                                                | 36        |
| 1.5 Термодинамическое и структурное обоснование выбора<br>высокоэнтропийных систем CrTiZrNbHf и CuCrMnFeCoNi<br>для формирования износостойких ионно-плазменных<br>трибологических покрытий ..... | 44        |
| Выводы по главе 1 .....                                                                                                                                                                           | 47        |
| <b>ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ</b>                                                                                                                                                  |           |
| <b>ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ .....</b>                                                                                                                                         |           |
| <b>2.1 Требования к поверхности подложки и подготовка к нанесению</b><br><b>покрытий .....</b>                                                                                                    | <b>49</b> |
| 2.2. Оборудование и режимы нанесения покрытий на основе<br>высокоэнтропийных сплавов .....                                                                                                        | 50        |
| 2.3 Исследование строения методом растровой электронной<br>микроскопии .....                                                                                                                      | 52        |
| 2.4 Рентгеноструктурные исследования .....                                                                                                                                                        | 53        |
| 2.5 Исследование физико-механических свойств .....                                                                                                                                                | 55        |

|                                                                                                                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.6 Трибологические испытания .....                                                                                                                                               | 55  |
| 2.7 Методы статистической обработки данных .....                                                                                                                                  | 58  |
| Выводы по главе 2 .....                                                                                                                                                           | 62  |
| ГЛАВА 3. СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА<br>ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ .....                                                                           | 63  |
| 3.1 Определение состава, строения и структуры покрытий CrTiZrNbHf ...                                                                                                             | 63  |
| 3.2 Рентгеноструктурный анализ покрытий CrTiZrNbHf и (CrTiZrNbHf)N .                                                                                                              | 70  |
| 3.3 Определение состава, строения и структуры покрытий CuCrMnFeCoNi .                                                                                                             | 76  |
| 3.4 Рентгеноструктурный анализ покрытий CuCrMnFeCoNi .....                                                                                                                        | 80  |
| 3.5 Физико-механические свойства покрытий CrTiZrNbHf, (CrTiZrNbHf)N<br>и CuCrMnFeCoNi .....                                                                                       | 81  |
| Выводы по главе 3 .....                                                                                                                                                           | 89  |
| ГЛАВА 4. ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПOKPЫТИЙ<br>НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ .....                                                                                           | 91  |
| 4.1 Трибологические свойства покрытий CrTiZrNbHf и (CrTiZrNbHf)N ...                                                                                                              | 91  |
| 4.2 Трибологические свойства покрытий CuCrMnFeCoNi .....                                                                                                                          | 94  |
| 4.3 Трибологические свойства покрытий CuCrMnFeCoNi в широком<br>диапазоне температур .....                                                                                        | 97  |
| 4.4 Оценка нагрузочно-скоростных режимов покрытия<br>CuCrMnFeCoNi регрессионным анализом .....                                                                                    | 99  |
| Выводы по главе 4 .....                                                                                                                                                           | 105 |
| ГЛАВА 5. ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПОВЫШЕНИЮ<br>ИЗНОСОСТОЙКОСТИ УЗЛА ТРЕНИЯ «РЕДУКТОРНО-МУФТОВЫЙ<br>УЗЕЛ ПРИВОДА НАСОСНОЙ СТАНЦИИ ПРОДОЛЬНО-<br>ФРЕЗЕРНОГО СТАНКА 6Г610» ..... | 107 |
| 5.1 Характеристика объекта испытаний и условий эксплуатации .....                                                                                                                 | 107 |
| 5.2 Нанесение покрытия CuCrMnFeCoNi и заводские испытания<br>модернизированного узла трения .....                                                                                 | 112 |
| Выводы по главе 5 .....                                                                                                                                                           | 116 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ .....                                                                                                                                                 | 117 |

|                                                                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....                                                                                                                                | 120 |
| Приложение А. Результаты аппроксимации экспериментальных данных<br>физико-механических свойств покрытия ВЭС систем<br>CrTiZrNbHf и (CrTiZrNbHf)N ..... | 145 |
| Приложение Б. Технологическая инструкция нанесения покрытий<br>на основе ВЭС CuCrMnFeCoNi .....                                                        | 149 |
| Приложение В. Технологический процесс нанесения покрытий<br>на основе ВЭС CuCrMnFeCoNi .....                                                           | 150 |
| Приложение Г. Патент РФ № 2856522 «Способ получения<br>износостойкого антифрикционного покрытия из<br>высокоэнтропийного сплава».....                  | 151 |
| Приложение Д. Акты об использовании результатов кандидатской<br>диссертации .....                                                                      | 153 |

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность темы исследования.**

В современных машинах и механизмах проблема трения и износа остается одной из ключевых, определяющих их надежность и долговечность. Перспективным направлением научного поиска путей повышения эксплуатационного ресурса и безопасности работы машин является развитие технологий, связанных с созданием на поверхности узлов трения модифицированных многокомпонентных функциональных слоев и покрытий (ММФСИП). Существующие и применяемые традиционные методы создания ММФСИП: газопламенные, гальванические, диффузионные и другие – не могут в полной мере обеспечить требования надежности и долговечности, предъявляемые к современным трибоузлам.

В последние годы для повышения трибологических характеристик контактных поверхностей без изменения конфигурации и конструктивной прочности всего трибоузла широко применяются ионно-плазменные покрытия, формирующие на поверхности трибосопряжения модифицирующие слои с заданным химическим составом и комплексом физико-механических и трибологических свойств. Однако при технологическом использовании данных покрытий возникает ряд проблем, связанных с необходимостью изучения влияния нагрузочно-скоростных и температурных факторов на их физико-механические и трибологические свойства.

Особенности синтеза покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), вопросы изучения их структурного состояния и изменения свойств при различных внешних воздействиях нашли отражение в многочисленных работах, опубликованных в научных изданиях за последние 15 лет.

Вместе с тем особенности формирования эквивалентных ионно-плазменных высокоэнтропийных покрытий различного химического состава на деталях узлов трения, так же, как и их стабильность в широком диапазоне температур, нагрузок и скоростей, изучены недостаточно.

Таким образом, научная проблема, на решение которой направлены наши исследования, заключается в повышении износостойкости трибосистем путем модифицирования их поверхностного слоя вакуумными высокоэнтропийными покрытиями в условиях возрастающих требований к надежности и ресурсу узлов трения, в том числе для эксплуатации техники в Арктике, космосе и тропических условиях.

Об актуальности и важности таких исследований говорит тот факт, что они были поддержаны грантами Российского научного фонда (проекты РНФ № 21-79-30007, № 21-79-30007-П) и стипендией Президента Российской Федерации для аспирантов и адъюнктов.

**Степень разработанности проблемы.** В настоящее время, в век интенсивного развития инновационных технологий, усиливается внимание трибологов к повышению надежности, износостойкости и долговечности узлов трения путем применения современных методов нанесения на трибоконтакт тонких износостойких покрытий. Из всего многообразия упрочнения поверхностей трения наибольшее внимание исследователей уделено физическому методу осаждения (Physical vapor deposition, PVD).

Значительный вклад в развитие технологии нанесения износостойких покрытий методом физического осаждения внесли С.В. Панин, С. Н. Григорьев, С. В. Федоров, А. К. Синельщиков, В. П. Жедь, В. И. Колесников, А. И. Григоров, Ю. Г. Кабалдин, А. В. Белый, И. В. Колесников, О. В. Кудряков, В. Н. Варавка, Г. Д. Карпенко, И. П. Третьяков, Л. С. Саблев, И. И. Аксенов, А. А. Андреев, Е.В. Фоминов, В. Г. Падалка, научные коллективы университетских лабораторий в Чехии (J. Musil, S. Veprek, H. Zeman), Великобритании (P. Eh. Novsepien, Q. Luo, W. D. Munz – Sheffield Hallam), Португалии (A. Cavaleiro – Coimbra).

Наиболее известны в настоящее время следующие технологии формирования покрытий: механическое легирование порошков со спеканием мишени и последующим магнетронным напылением покрытий; вакуумно-дуговое осаждение; лазерная импульсная («ударная») обработка; лазерная наплавка; лазерное поверхностное легирование; плазменная наплавка; газотермическое

напыление, в том числе высокоскоростное (HVOF) и атмосферное плазменное; горячее прессование порошков; электрохимическое осаждение; электроискровое спекание. При всем многообразии методов получения покрытий оказывается, что набор технологических способов получения высокоэнтропийных покрытий сравнительно невелик.

В публикациях, посвященных ВЭС в виде покрытий, на сегодняшний день основное внимание уделяется вопросам изучения взаимозависимостей их состава и свойств в основном при комнатной температуре. Значительно меньше работ посвящено изучению механизмов изнашивания в широком диапазоне температур, а также исследованию их трибологических свойств при отрицательных и высоких температурах, что затрудняет применение данных покрытий в машиностроении.

Причин, сдерживающих прогресс научно обоснованного использования покрытий на основе ВЭС, несколько:

- слабая изученность технологических аспектов получения покрытий из ВЭС методом физического осаждения;
- отсутствие данных о механизмах изнашивания покрытий на основе ВЭС различного состава и структуры, а также данных о влиянии температуры окружающей среды на трибологические свойства покрытий на основе ВЭС, в том числе при отрицательных и умеренно повышенных температурах;
- недостаточная проработанность теоретических и экспериментальных закономерностей, принципов прикладного использования покрытий на основе ВЭС триботехнического назначения в реальных узлах трения.

Указанные причины позволяют сформулировать цель и задачи диссертационного исследования.

**Целью диссертационного исследования** является повышение износостойкости трибосистем, работающих в широком диапазоне изменения нагрузок, скоростей и температур, полученных путем формирования вакуумных высокоэнтропийных покрытий при дуговом осаждении и магнетронном распылении.

Для достижения указанной цели в работе поставлены в следующей последовательности **задачи**:

1. Экспериментальное определение режимов нанесения покрытий CrTiZrNbHf, (CrTiZrNbHf)N при дуговом осаждении и CuCrMnFeCoNi магнетронном распылении.
2. Исследование элементного состава, структурно-фазового состояния и физико-механических свойств высокоэнтропийных покрытиях CrTiZrNbHf, (CrTiZrNbHf)N и CuCrMnFeCoNi с использованием методов сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного, рентгеноструктурного анализа и физико-механических свойств.
3. Оценка трибологических характеристик покрытий CrTiZrNbHf и (CrTiZrNbHf)N, полученных методом трехкатодного дугового осаждения.
4. Исследование трибологических характеристик покрытия CuCrMnFeCoNi, полученного магнетронным распылением, в широком диапазоне нагрузок, скоростей и температуры, разработка математической модели оценки нагрузочно-скоростных режимов покрытия регрессионным анализом.
5. Промышленная апробация высокоэнтропийного покрытия CuCrMnFeCoNi, полученного магнетронным распылением, для повышения эксплуатационной стойкости контактных поверхностей трибосопряжения редукторно-муфтового узла насосной станции продольно-фрезерного станка 6Г610.

**Объект исследования.** Решения, обозначенные в диссертационной работе в рамках поставленной цели и сформулированных задач, реализуются на примере исследования повышения износостойкости редукторно-муфтового узла насосной станции продольно-фрезерного станка 6Г610 путем применения разработанной технологии модифицирования поверхности трения ионно-плазменными высокоэнтропийными покрытиями.

**Предметом исследования** является изучение возможностей управления трибологическими параметрами покрытий на основе ВЭС при различных методах

их нанесения, установление влияния температурных и нагрузочно-скоростных параметров на износостойкость и коэффициент трения ВЭС-покрытий, взаимосвязь химического состава, структурно-фазового состояния ВЭС-покрытий и их физико-механических и трибологических свойств.

**Методы исследования.** Для решения поставленных задач использовались методы вакуумного-дугового осаждения и магнетронного распыления покрытий на установке BRV600, а также комплекс современных экспериментальных и расчетных подходов из области материаловедения и трибологии. Микроструктуру и химический состав изучали с помощью сканирующих электронных микроскопов ZEISS EVO MA 18 и ZEISS Crossbeam 340, оснащенных энергодисперсионным рентгеновским детектором (EDAX) модели X-Max 50N, кристаллическую структуру определяли на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE. Физико-механические свойства в нано- и микромасштабе измерялись на платформе Nanotest 600, трибологические испытания проводились на трибометре TRB, машине трения CMT-1 и машине трения, оснащенной термо-креокамерой. Обработку результатов и установление закономерностей влияния нагрузки и скорости на объемный износ осуществляли с помощью ортогонального плана второго порядка и статистического анализа.

**Научная новизна** заключается в установлении закономерностей повышения износостойкости трибосистем на основе результатов теоретических и экспериментальных исследований ВЭС-покрытий, полученных путем физического осаждения, а также в разработке технологических методов для использования таких покрытий в промышленных узлах трения. К наиболее значимым научным результатам относятся следующие:

1. Определены технологические параметры физического осаждения, позволяющие управлять структурно-фазовым состоянием, физико-механическими и трибологическими свойствами высокоэнтропийных покрытий  $\text{CrTiZrNbHf}$ ,  $(\text{CrTiZrNbHf})\text{N}$  и  $\text{CuCrMnFeCoNi}$ .

2. Показано, что регулирование парциального давления азота в вакуумной камере в пределах  $P_N = 0,15\text{--}0,19$  Па при нанесении покрытия  $\text{CrTiZrNbHf}$  формирует наноструктурированное нитридное ВЭС-покрытие с высокими физико-механическими и трибологическими характеристиками.

3. Установлены закономерности влияния температуры на трибологические свойства высокоэнтропийного покрытия  $\text{CuCrMnFeCoNi}$  в диапазоне от  $-60$  до  $+150$  °С.

4. На основе установленных закономерностей влияния нагрузочно-скоростных параметров на износостойкость покрытия  $\text{CuCrMnFeCoNi}$  построена математическая модель, позволяющая определять область режимов работы узла трения и прогнозировать его эксплуатационные свойства.

#### **Теоретическая значимость работы:**

1. На основании статистической обработки экспериментальных исследований получена система регрессионных уравнений в виде полиномов 3-й степени изменения физико-механических свойств ( $H$ ,  $E$ ,  $H/E$ ,  $H^3/E^2$ ) ВЭС-покрытий в функциональной зависимости от опорного напряжения и концентрации азота в вакуумной камере, позволяющих определять область их оптимальных значений.

2. Для количественной оценки влияния нагрузочно-скоростных условий на интенсивность изнашивания покрытия  $\text{CuCrMnFeCoNi}$  и определения диапазона его устойчивой работы была построена регрессионная модель, позволяющая производить количественное описание интенсивности изнашивания в виде математической модели.

#### **Практическая значимость работы:**

1. Разработаны и экспериментально обоснованы технологические режимы нанесения покрытия на основе высокоэнтропийного сплава  $\text{CuCrMnFeCoNi}$  методом магнетронного распыления, обеспечивающие формирование слоя равномерной и заданной толщины на посадочных поверхностях деталей узлов трения с высокой износостойкостью.

2. Обоснованный выбор сплава CuCrMnFeCoNi и разработанные режимы физического осаждения обеспечивают формирование в покрытии однофазной гранецентрированной кубической структуры (ГЦК-структуры) твердого раствора, высокую скорость нанесения в сочетании с повышенной износостойкостью и низким коэффициентом трения для широкого диапазона температур, что позволяет применять разработанное покрытие при эксплуатации машин и механизмов в различных климатических условиях.

3. Предложена и реализована конструктивно-технологическая схема и технология нанесения покрытия CuCrMnFeCoNi на контактную поверхность приводного вала редукторно-муфтового узла насосной станции продольно-фрезерного станка 6Г610 в условиях производства Ростовского электровозоремонтного завода (РЭРЗ) – филиала АО «Желдорремаш», позволившая повысить ресурс узла в 3,93 раза по сравнению с базовым состоянием.

**Достоверность и обоснованность** научных результатов диссертационной работы основаны на использовании комплекса современных методов физико-материаловедческого анализа и строгих подходов математической статистики. Сходимость полученных структурно-фазовых, механических и трибологических характеристик с данными независимых исследований, а также высокая согласованность аналитических выводов с результатами лабораторных и стендовых испытаний подтверждают надежность и воспроизводимость сформулированных научных положений.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Режимы формирования высокоэнтропийных покрытия трибологического назначения методом физического осаждения.

2. Особенности структурно-фазового состояния и физико-механические свойства покрытий CrTiZrNbHf, (CrTiZrNbHf)N и CuCrMnFeCoNi, полученных вакуумно-дуговым испарением и магнетронным распылением.

3. Экспериментальная оценка трибологических свойств покрытий CrTiZrNbHf, (CrTiZrNbHf)N и CuCrMnFeCoNi при изменении нагрузки, скорости скольжения и температуры.

4. Регрессионная модель взаимосвязи нагрузки, скорости и интенсивности изнашивания, позволяющая определять рациональную область нагрузочно-скоростных режимов эксплуатации и прогнозировать ресурс покрытия.

5. Результаты заводских испытаний, подтверждающие, что применение покрытия CuCrMnFeCoNi в сопряжении «вал – муфта» редукторно-муфтового узла насосной станции станка 6Г610 обеспечивает увеличение ресурса узла по сравнению с базовой конструкцией без покрытия при отсутствии отказов в реальных условиях эксплуатации.

**Апробация результатов.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на ряде международных и всероссийских конференций, в том числе Международной научно-практической конференции «Транспорт: наука, образование, производство» (Ростов-на-Дону, 2024, 2025 гг.), Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы и перспективы развития транспорта, промышленности и экономики России» (Ростов-на-Дону, 2024, 2025 гг.), XXXXI Международной научно-технической интернет-конференции «Новые материалы и технологии в машиностроении» (Брянск, 2025 г.), International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications” (Kitakyushu, Japan, 2025), XII Международном симпозиуме «Безопасность космических полетов» (Санкт-Петербург, 2025 г.), а также в ходе работы Школы молодых ученых «Актуальные проблемы трибологии, инженерии поверхности и искусственного интеллекта» (Ростов-на-Дону, 2023–2025 гг.).

**Публикации.** Основные положения и результаты исследований опубликованы в 24 печатных работах (общий объем 12,86 п. л., лично автору принадлежат 6,46 п. л.), из них 8 – в изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ, и 6 в международных базах цитирования Web of Science и Scopus, а также в 1 патенте.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, включающего 203 источника, и пяти приложений. Работа изложена на 144 страницах, включает 30 рисунков и 15 таблиц.

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю благодарность и признательность за поддержку и помощь в проведении исследований к. т. н. Мантурову Дмитрию Сергеевичу. Соискатель также благодарит коллектив научно-исследовательской части кафедры «Теоретическая механика» ФГБОУ ВО РГУПС.

.

## ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ И МЕТОДОВ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ТРИБОСОПРЯЖЕНИЙ

В современной трибологии актуальны задачи повышения надежности, износостойкости и долговечности поверхностей трения за счет применения современных методов нанесения на трибоконтакт тонких износостойких покрытий. Среди всех подходов к упрочнению поверхностей трения наибольшее внимание уделяется физическому методу осаждения (Physical vapor deposition, PVD). Данный метод позволяет реализовывать нанесение нового класса покрытий на основе высокоэнтروпийных сплавов (ВЭС).

Получение покрытий на основе ВЭС стало возможно после разработки в 2002 году профессором J.-W. Yeh (National Tsing Hua University, Тайвань) концепции нового класса материалов – высокоэнтропийных сплавов [1, 2]. Теоретическим постулатом для создания ВЭС послужила идея о том, что если сформировать многокомпонентную систему пяти и более элементов с содержанием каждого химического элемента 5–35 ат.% в виде однофазного твердого раствора замещения, то в таких системах конфигурационная энтропия смешения  $\Delta S_{\text{mix}}$  будет существенно выше, чем у традиционных сплавов. На основе классических термодинамических представлений энергия Гиббса такой системы становится минимальной и придает ей высокую термодинамическую устойчивость. Причем чем большее число компонентов  $n$  удастся замешать в такой твердый раствор, тем устойчивость системы становится выше.

За последние 20 лет ВЭС привлекли значительное внимание ученых благодаря сочетанию высокой прочности при положительных температурах и пластичности и ударной вязкости при криогенных температурах [3, 4]. Этим материалам посвящены тысячи публикаций, но изучению методов получения сплавов, формирования структуры и фазового состава, механических, коррозионных, термических и других свойств ВЭС уделено значительно меньше внимания.

В современном представлении трение – это многофункциональный процесс взаимодействия тонких поверхностных слоев, сопровождающийся изменением не только физико-механических свойств, но и структуры поверхности. Это в значительной мере относится и к ВЭС. Поэтому обзор и анализ методов модификации поверхности ВЭС-покрытий будем осуществлять в такой последовательности: в первую очередь проведем анализ состава, свойств ВЭС с учетом критериев их формирования, затем проанализируем получение покрытий из ВЭС с помощью PVD-метода: вакуумно-дуговым осаждением и магнетронным распылением. Следует отметить, что трибология, зарождавшаяся как наука по изучению процессов трения в макроскопических объектах, сегодня благодаря развитию рентгеноэлектронной и оже-электронной спектроскопии (РЭС и ОЭС) выходит на микро- и наноуровень, что мы используем в полной мере в наших исследованиях.

### **1.1 Критерии для формирования высокоэнтروпийных сплавов**

Особенность ВЭС заключается в смешивании пяти и более элементов (с содержанием каждого элемента 5–35 ат.%), которое приводит к образованию различных структур [3, 5]. Экспериментально установлено, что в ВЭС формируется одна фаза с объемно-центрированной кубической решеткой (ОЦК) или гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК). Вместе с тем возможно образование фазы с ОЦК+ГЦК-решеткой.

Главная особенность ВЭС – высокая энтропия смешивания. Она способствует образованию твердых растворов, что снижает вероятность появления интерметаллидов. Как следствие, для ВЭС характерны термическая стабильность, коррозионная стойкость и износостойкость, повышенная пластичность при низких температурах, устойчивость к ионизирующим излучениям [3, 4, 6, 7–9]. В ряде работ [10, 11] продемонстрировано, что конфигурационная энтропия не является единственным фактором, определяющим формирование однофазного твердого раствора, необходимо учитывать также энтальпию взаимодействия компонентов и технологию получения сплава.

Для характеристики атомно-кристаллического строения многокомпонентных систем часто используется величина усредненной атомной концентрации (эл./ат.). В высокоэнтروпийных сплавах при концентрации до 4 эл./ат. образуется гексагональная плотноупакованная решетка (ГПУ-решетка); в диапазоне от 4,25 до 7,2 эл./ат. – ОЦК-решетка; при концентрации от 7,2 до 8,3 эл./ат. – двухфазная структура с ОЦК- и ГЦК-решетками; уровень выше 8,4 эл./ат. соответствует ГЦК-решетке [12]. Приведенные диапазоны усредненной атомной концентрации позволяют лишь ориентировочно прогнозировать образование кристаллической решетки. Необходимо учитывать влияние комбинаций элементов, технологии получения сплава, а также последующую термическую обработку. Поэтому использование данных значений без экспериментальной валидации может привести к некорректным прогнозам фазового состава [10, 13].

Свойства ВЭС описывают пятью параметрами [14, 15]: энтропией смешения  $\Delta S_{\text{mix}}$ , энтальпией смешения  $\Delta H_{\text{mix}}$ , разницей атомных размеров  $\delta$ , электроотрицательной разницей  $\Delta\chi$ , концентрацией валентных электронов  $VEC$ .

Энтропия сплава характеризуется четырьмя составляющими: конфигурационной энтропией смешения ( $\Delta S_k$ ), энтропией колебания атомов ( $\Delta S_v$ ), энтропией движения электронов ( $\Delta S_B$ ) и энтропией магнитных моментов ( $\Delta S_m$ ) [16]. В высокоэнтропийном сплаве конфигурационная энтропия ( $\Delta S_k$ ) выше, чем у составляющих  $\Delta S_B$ ,  $\Delta S_v$ ,  $\Delta S_m$ , что не характерно для обычных металлов. Поэтому образование твердых растворов высокоэнтропийных сплавов связывают с повышенной конфигурационной энтропией. Увеличение количества входящих элементов в систему приводит к росту конфигурационной энтропии и уменьшению энергии Гиббса ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , где  $\Delta H$  – энтальпия;  $T$  – абсолютная температура;  $\Delta S$  – энтропия) [3, 17]. Уровень энтропии высокоэнтропийных сплавов определяется выражением:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n c_i \cdot \ln(c_i), \quad (1.1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $R = 8,314$  Дж/(К·моль));  $c_i$  – атомная концентрация элемента  $i$  (ат.%).

Уровень энтальпии высокоэнтропийных сплавов определяется выражением:

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum 4c_i c_j \Delta H_{\text{mix}}^{AB}, \quad (1.2)$$

где  $H_{\text{mix}}^{AB}$  – энтальпия бинарных сплавов вблизи температуры плавления, элементы  $AB$  которых входят в состав ВЭС-соединения.

При эквиатомной концентрации компонентов  $c_i = 1/n$  и  $\Delta S_{\text{mix}} = R \cdot \ln(n)$ , где  $R = 8,314$  Дж/(К·моль) – универсальная газовая постоянная, при значении  $n \geq 5$  значение конфигурационной энтропии будет составлять:  $\Delta S_{\text{mix}} \geq 13,4$  Дж/(К·моль), что позволяет считать сплав высокоэнтропийным. Следует отметить, что данный формальный критерий основывается только на числе химических элементов, входящих в сплав, и идеальной модели твердого раствора. Образование твердого раствора осуществляется при значениях энтальпии:  $-22 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 7$  кДж/моль, энтропии смешения:  $11 \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 19,5$  Дж/(К·моль) [18]. Определенные диапазоны  $\Delta H_{\text{mix}}$  и  $\Delta S_{\text{mix}}$  носят эмпирический характер, не являясь строгими границами определения высокоэнтропийности сплава. В рамках этих диапазонов могут формироваться как однофазные твердые растворы, так и многокомпонентные системы с существенной долей интерметаллидных соединений.

Для предсказания образования твердых растворов используют разницу атомных радиусов  $\delta$  (в %). Следует отметить, что в ВЭС за счет разницы атомных размеров элементов происходит искажение кристаллической решетки, что является источником прочностных свойств данных материалов [3, 19]. Искажение кристаллической решетки приводит к снижению диффузии, усиливая образование и стабилизацию твердого раствора ВЭС, а также способствует уменьшению скорости роста кристаллов и открывает возможность образования аморфной структуры, при этом происходит повышение термической и химической стабильности [20–23].

В ряде работ [24–26] обращено внимание на то, что разница в атомных размерах элементов ВЭС оказывает влияние на температуру плавления компонентов, которая оценивается теоретическим параметром  $\Omega$ . Высокое значение  $\Omega > 1,1$  и небольшое значение  $\delta < 6,6$  предсказывают формирование твердых растворов. Следовательно, параметр  $\delta$  позволяет оценить деформацию

решетки: так, для образования фазы твердого раствора требуется  $\delta \leq 6,6 \%$ , данное значение было установлено на экспериментах с объемными стеклами [26–28]. Стоит отметить, что некоторые сплавы при  $4 \% \leq \delta \leq 6,6 \%$  образуют интерметаллиды [28].

Для описания разницы атомных размеров автор в работе [29] предлагает классифицировать элементы, входящие в состав ВЭС. В таблице 1.1 приведена классификация элементов в зависимости от атомного размера  $\delta$ .

Таблица 1.1 – Классификация элементов по атомному размеру [18, 29]

| Группа по атомному размеру            | Элементы, входящие в группу                                      |
|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Наименьший радиус                     | Si – 0,117 нм                                                    |
| Малый радиус (около 0,125 нм)         | Cr, Co – 0,125 нм; Fe – 0,126 нм;<br>Cu – 0,128 нм; V – 0,132 нм |
| Средний радиус (около 0,145 нм)       | Al – 0,143 нм; Ti – 0,145 нм;<br>Nb – 0,159 нм                   |
| Большой радиус (около 0,160 нм)       | Hf – 0,159 нм; Zr – 0,160 нм                                     |
| Очень большой радиус (около 0,180 нм) | Y – 0,180 нм                                                     |

Y. Chang и другими был предложен показатель предсказания образования твердых растворов – электроотрицательность  $\Delta\chi$ , которая определялась с помощью правила Юм-Розери [15]. В данном случае электроотрицательность представляет собой среднюю энергию ионизации валентных электронов свободных атомов. Авторами [30] было определено, что при значениях в диапазоне  $3 < \Delta\chi < 6$  и  $1 \% \leq \delta \leq 6,6 \%$  происходит формирование твердых растворов, также установлено, что при большом несоответствии атомных радиусов и меньшей электроотрицательности в сравнении с ГЦК-решеткой существуют твердые растворы с ОЦК-решеткой.

На стабильность структуры твердых растворов оказывает влияние концентрация валентных электронов (VEC). При определении концентрации электронов особое внимание уделяют стабилизации раствора из-за накопления электронов на низкоэнергетических уровнях [18]. В работе [31] выполнен анализ влияния VEC на формирование решетки сплава AlCoCuFeNi. ОЦК-решетка образовывалась при низких значениях концентрации валентных электронов, а

ГЦК-решетка наблюдалась при более высоких значениях  $VEC$ . Наиболее весомо влияние  $VEC$  на образование  $\sigma$ -фазы ВЭС [18].

Не касаясь технологии получения ВЭС, можно сделать вывод, что их твердый раствор образуется при следующих параметрах: энтальпии смешения  $7 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 22$  кДж/моль, энтропии смешения:  $11 \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 19,5$  кДж/(К·моль), разницы атомных размеров:  $0 \leq \delta \leq 8,5$  %. Стоит отметить, что при  $VEC \geq 8$  происходит формирование одной фазы – ГЦК, при  $6,87 \leq VEC \leq 8$  образуется смесь ОЦК- и ГЦК-фаз, при  $VEC \leq 6,87$  в сплаве существует одна фаза – ОЦК.

## **1.2 Состав и свойства высокоэнтропийных сплавов, определяющие их трибологическое поведение**

В настоящее время по теме изучения высокоэнтропийных сплавов опубликовано большое количество работ [3, 12]. Преимущественно они посвящены исследованию элементного состава, кристаллической структуры и механических свойств (твердости, предела текучести, прочности при повышенных температурах), а также коррозионной стойкости. Значительно меньше внимания уделено в них изучению трибологических свойств ВЭС в широком диапазоне температур и нагрузочно-скоростных режимов.

С учетом разнообразия исследуемых в упомянутой выше литературе составов элементы ВЭС группируют по семействам, что упрощает сопоставление их структуры и свойств. Наиболее изучено первое – на основе 3d-переходных элементов: Fe, Co, Cr, Ni, Mn, Al, Ti, Cu, V. Это элементы с высокой твердостью, коррозионной стойкостью и устойчивостью к износу. Один из первых и хорошо изученных ВЭС – CoCrFeMnNi [1, 2]. Это так называемый кантовский сплав, предложенный в 2004 году. Второе семейство ВЭС основано на тугоплавких металлах (Hf, Ta, Mo, Nb, V, W, Ti, Cr, Zr). В третье входят легкоплавкие элементы (Al, Sn, Be, Li, Mg, Sc, Si, Zn). Четвертое включает редкоземельные элементы (Gd, Dy, Lu, Tm, Tb, Y). Пятое состоит из высокоэнтропийных бронз и латуней (Zn, Cu, Ni, Mn, Al, Sn). Шестое, самое молодое, объединяет Au, Ag, Cu, Co, Cr, Ni, Pt, Pd,

Ru, Rh [3]. Данная классификация носит условный характер, так как одни и те же элементы входят в несколько групп, а границы между ними размыты. При этом она удобна для систематизации уже известных ВЭС, хотя не позволяет однозначно судить о перспективах новых, термодинамически устойчивых сочетаний элементов.

При подборе химических элементов для получения ВЭС одной из основных задач остается соблюдение баланса между плотностью, высокотемпературной прочностью, высокими значениями твердости и коррозионной стойкостью. Данный комплекс свойств является критически важным для машиностроительной промышленности [32–35].

Важная характеристика теплозащитных сплавов и покрытий – температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР). Он влияет на адгезию между покрытием и подложкой, так как в покрытиях с низким ТКЛР при высокой температуре происходят термические превращения, которые приводят к «шелушению», расслоению и дальнейшему разрушению покрытия: диффузионные процессы между покрытием и подложкой, фазовые превращения, пластические деформации, окисления, сжимающие напряжения. В большинстве работ, посвященных ВЭС, уделяется внимание изучению их структуры и механических свойств. Значительно меньше исследована взаимосвязь ТКЛР сплавов и покрытий с материалом подложки. Отсутствие данных исследований ограничивает возможность применения ВЭС в реальных условиях, особенно в узлах трения.

Для определения механических свойств ВЭС важным фактором является кристаллическая структура ВЭС. ОЦК-решетка обычно имеет высокий предел текучести и низкую пластичность, ГЦК-решетка, наоборот, выделяется низким пределом текучести и высокой пластичностью.

Авторы работы [36] установили, что прочностные свойства высокоэнтропийных сплавов выше, чем многих металлических сплавов. Значения предела текучести и твердости по Виккерсу у высокоэнтропийных сплавов находятся на уровне металлического стекла, титановых и никелевых сплавов.

Как правило, тугоплавкие ВЭС обладают исключительной прочностью при повышенных температурах, но становятся хрупкими при комнатной температуре. Исключением является сплав  $\text{TiZrNbHfTa}$ , пластичность которого при комнатной температуре превышает 50 %. Однако его прочность при высокой температуре недостаточна. С целью повышения прочности при высоких температурах авторы [37] модифицировали состав  $\text{TiZrNbHfTa}$  и изучили механические свойства тугоплавких высокоэнтروпийных сплавов:  $\text{TiZrMoHfTa}$  и  $\text{TiZrNbMoHfTa}$ , имеющих простую ОЦК-структуру. Их эксперименты показали, что предел текучести  $\text{TiZrNbMoHfTa}$  в 6 раз превышал предел текучести  $\text{TiZrMoHfTa}$  при 1200 °С, при этом деформация разрушения, составляющая 12 %, сохранялась в сплаве при комнатной температуре. Модификация сплава  $\text{TiZrNbHfTa}$  позволяет преодолеть его хрупкость при комнатной температуре, но не решает проблему снижения прочности при высоких температурах. Проведенное в [37] исследование подтверждает, что пока не найдено универсальное решение, обеспечивающее высокую жаропрочность и пластичность данного сплава во всем диапазоне температур.

Исследование тугоплавкого сплава  $\text{VNbMoTaW}$  продемонстрировало, что он обладает высоким пределом текучести ~600 МПа даже при температуре 1400 °С [28].

Piotr Bała и другие [38] изучали влияние высокотемпературного воздействия на микроструктуру и механические свойства  $\text{Al}_5\text{Ti}_5\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Fe}_{20}$ . После горячей прокатки и закалки на воздухе сплав подвергали воздействию температурного диапазона 650–900 °С в течение 7 дней. Наивысшие механические свойства были получены после воздействия температуры 650 °С с пределом текучести 1050 МПа и пределом текучести при растяжении 1370 МПа. Повышение температуры еще больше снижало механические свойства сплава.

Методом механического легирования элементарных порошков авторами [39] был получен сплав  $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$  с низкой плотностью (2,67 г/см<sup>3</sup>) и высокой энтропией. Измельченная структура представляет собой однофазный ГЦК-раствор с нанокристаллическим размером зерен 12 нм и механической твердостью 5,9 ГПа.

Образец без примесей O, N превращается в структуру с гексагональной плотноупакованной решеткой (ГПУ) при отжиге при 500 °С. Образец, содержащий O, N, не трансформируется, а скорее демонстрирует либо небольшое разделение фаз, либо искажение элементарной ячейки при отжиге при 800 °С. Описанные нанокристаллические структуры сплава  $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$  с уникальным сочетанием низкой плотности и высокой твердости были получены при достаточно сложном технологическом процессе, включающем механическое легирование и контролируемый отжиг небольших объемов материала. В связи с этим вопрос о масштабировании данной технологии на реальные узлы, а также об оценке ресурса ВЭС в эксплуатационных условиях остается открытым.

Авторами [40] было обнаружено, что сплав  $\text{Al}_{0,5}\text{CrFeCoNiCu}$  обладает высокой усталостной долговечностью и пределом выносливости, превышающим некоторые обычные титановые и стальные сплавы, но стоит отметить, что данный сплав чувствителен к дефектам, возникающим при изготовлении данного сплава, таким как образование частиц оксида алюминия и микротрещин.

Liu и другие [41] изучили высокоэнтропийные сплавы  $\text{Al}_x\text{Cr}_{15x}\text{Co}_{15x}\text{Ni}_{70-x}$  (x в диапазоне от 0 до 35 %) на основе бинарной системы Al–Ni. Структура решетки переходила от ГЦК к ОЦК по мере увеличения содержания Al, а при содержании Al в диапазоне от 12,5 до 19,3 ат.%  $\gamma'$ -фаза образовывала и упрочняла сплав как при комнатной, так и при повышенной температуре. При содержании Al 19,3 ат.% образовывалась пластинчатая эвтектическая структура, состоящая из фаз  $\gamma'$  и B2. Из-за высокой доли фазы  $\gamma'$ , составляющей 70 об.%, сплав имел предел текучести при сжатии 925 МПа и деформацию разрушения 29 % при комнатной температуре, а также высокий предел текучести при высоких температурах со значениями 789, 546, 129 МПа при температурах 973, 1123, 1273 К.

Изученный авторами [42] эквивалентный сплав NbMoTaW, синтезированный методом дуговой наплавки, демонстрирует высокий предел текучести 4–10 ГПа. Кроме того, данный ВЭС обладает повышенной стабильностью при высоких температурах и длительном воздействии (при 1100 °С в течение 3 дней). Данный

ВЭС потенциально пригоден для применения в условиях высоких нагрузок и температур.

Если рассматривать магнитные свойства ВЭС, можно отметить, что существует несколько магнитных высокоэнтропийных сплавов ( $\text{CrFeCoNiCu}$ ,  $\text{FeMnNiCoBi}$ ,  $\text{TiZrNbHfTa}$ ), которые сочетают многообещающее мягкоманитное поведение с высокими механическими свойствами [43–46]. Важно отметить, что данные ВЭС изучены на уровне лабораторных образцов, и на деталях сложной формы их получение не отработано.

Среди исследований трибологических свойств ВЭС особое внимание привлекают работы, посвященные изучению фрикционных характеристик высокоэнтропийного сплава  $\text{CrMnFeCoNi}$ . Среди них можно выделить несколько ключевых работ, которые внесли значительный вклад в изучение трибологических свойств данного материала.

В исследованиях [47, 48] трибологических свойства высокоэнтропийного сплава  $\text{CrMnFeCoNi}$  с гранецентрированной кубической (ГЦК) решетной структурой, синтезированного методом дуговой плавки, были получены значимые результаты. Экспериментальное исследование осуществлялось по классической схеме «штифт – диск» с использованием контртела из оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в двух режимах нагружения: при нагрузках 5 и 15 Н, с постоянной скоростью скольжения 100 мм/с и общей дистанцией пробега 1000 метров. Полученные данные демонстрируют зависимость интенсивности изнашивания от величины приложенной нагрузки. При относительно низкой нагрузке (5 Н) интенсивность объемного изнашивания составил 441,48 мм<sup>3</sup>/Нм, тогда как при увеличении нагрузки до 15 Н наблюдалось существенное снижение интенсивности изнашивания до диапазона 226,36–289,83 мм<sup>3</sup>/Нм при коэффициенте трения 0,61. Авторы исследования такие результаты связывают с изменением доминирующего механизма изнашивания. При малых нагрузках превалирующим является адгезионный механизм, характеризующийся высоким коэффициентом трения и значительными потерями материала вследствие интенсивного прилипания и последующего отслоения контактирующих поверхностей. Увеличение нагрузки до

15 Н инициирует локальный нагрев в зоне контакта, что приводит к образованию смазочного оксидного слоя. Образование слоя способствует снижению адгезионного взаимодействия контртела с покрытием, что значительно увеличивает износостойкость материала. Исследование проводилось в ограниченном диапазоне нагрузок и скоростей для монокристаллических образцов, что не позволяет получить полноценную картину влияния этих параметров на трибологические свойства и затрудняет применение данного ВЭС в виде покрытий в узлах трения.

В рамках исследования [49] по улучшению трибологических характеристик ВЭС было проведено изучение влияния карбидного легирования на свойства сплава CrMnFeCoNi. Объектом исследования выступил сплав, модифицированный карбидом хрома ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) с разным массовым содержанием (10, 20, 40 масс.%). Экспериментальные трибологические испытания выполнялись по схеме «шар – диск» с использованием контртела из нитрида кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) при следующих параметрах: нагрузка 5 Н, скорость скольжения 0,28 м/с, продолжительность тестирования 30 минут при комнатной температуре. Базовое исследование чистого сплава CrMnFeCoNi выявило интенсивность изнашивания на уровне 550  $\text{мм}^3/\text{Нм}$  при коэффициенте трения 0,62. Примечательно, что даже минимальное легирование карбидом хрома (10 масс.%) привело к снижению интенсивности изнашивания до 8,78  $\text{мм}^3/\text{Нм}$  и уменьшению коэффициента трения до 0,46. Дальнейшее увеличение содержания  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  до 20 и 40 масс.% обеспечило дополнительное снижение коэффициента трения до 0,44, при этом интенсивность изнашивания уменьшилась вдвое, достигнув значения 4,47  $\text{мм}^3/\text{Нм}$ . Механизмы улучшения трибологических свойств обусловлены значительным повышением твердости материала с 0,0177 до 6,68 ГПа вследствие формирования дисперсных карбидных включений. Данные структурные изменения эффективно подавляют пластическую деформацию сплава и способствуют формированию защитного поверхностного слоя, что в совокупности обеспечивает существенное улучшение антифрикционных свойств материала.

Большинство исследований сплава CrMnFeCoNi, легированного карбидами, проведено при комнатной температуре и низких нагрузочно-скоростных условиях испытания.

Авторы статьи [50] исследуют влияние содержания углерода на трибологические свойства сплава CrMnFeCoNi, легированного углеродом в диапазоне 0–1,5 ат.%. Установлено, что увеличение содержания углерода приводит к снижению интенсивности изнашивания в 2 раза, но при этом коэффициент трения остается в диапазоне 0,67–0,77.

Также для улучшения свойств ВЭС производят изоморфную замену одного химического элемента сплава CrMnFeCoNi (в ряде представленных работ заменяемым элементом являлся Mn). Результаты трибологических исследований данных сплавов представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Трибологические свойства модифицированных ВЭС на основе сплава CrMnFeCoNi

| Материал                   | Схема исследования | Нагрузка Н | Контр-тело                     | Интенсивность изнашивания, мм <sup>3</sup> /Нм | Коэффициент трения | Ссылка |
|----------------------------|--------------------|------------|--------------------------------|------------------------------------------------|--------------------|--------|
| CrFeCoNiCu                 | штифт – диск       | 100        | не указано                     | 22,93                                          | не исследовался    | [51]   |
| CrFeCoNiCu <sub>0,2</sub>  |                    |            |                                | 18,93                                          |                    |        |
| CrFeCoNiCu <sub>0,4</sub>  |                    |            |                                | 18,93                                          |                    |        |
| CrFeCoNiCu <sub>0,6</sub>  |                    |            |                                | 25,20                                          |                    |        |
| CrFeCoNiCu <sub>0,8</sub>  |                    |            |                                | 13,53                                          |                    |        |
| CoCrFeNiCu <sub>1</sub>    |                    |            |                                | 15,07                                          |                    |        |
| CrFeCoNiNb <sub>0,5</sub>  | шар – диск         | 5          | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | 40,95                                          | 0,82               | [52]   |
| CrFeCoNiNb <sub>0,65</sub> |                    |            |                                | 18,33                                          | 0,77               |        |
| CrFeCoNiNb <sub>0,8</sub>  |                    |            |                                | 16,03                                          | 0,70               |        |

Анализ экспериментальных данных, представленных в таблице 1.2, демонстрирует существенную эффективность применения изоморфной замены как методологического подхода к оптимизации трибологических характеристик высокоэнтропийных сплавов (ВЭС). Полученные результаты свидетельствуют о том, что целенаправленное внедрение изоморфных замещений в кристаллическую

решетку сплава способствует значительному улучшению комплекса трибологических параметров.

Особого внимания заслуживает выявленная зависимость трибологических свойств от концентрации внедряемых элементов. Установлено существование оптимального диапазона концентраций замещающих элементов, при котором достигается максимальный положительный эффект. При этом как недостаточное, так и избыточное содержание замещающих компонентов может приводить к снижению эффективности модификации, что подчеркивает необходимость тщательного подбора состава сплава.

Большая часть сплавов, приведенных в таблице 1.2, относится к объемным ВЭС, тогда как вопрос о том, сохраняются ли выявленные концентрации замещающих элементов и трибологическое поведение у PVD-покрытий на стальных подложках, остается менее изученным. Этот пробел в знаниях ограничивает возможность проектирования PVD-покрытий с заданными свойствами.

Крайне важным критерием для практического применения ВЭС в условиях высоких температур является термическая стабильность. Это особенно актуально для нанокристаллических материалов, где существует дополнительная движущая сила для роста зерен. Для нанокристаллических ВЭС необходимо учитывать два аспекта: стабильность образующихся фаз и сохранение нанокристалличности [53].

Анализ литературных источников демонстрирует, что ВЭС обладают широким выбором элементного состава, часто используемыми являются ВЭС на основе 3d-переходных элементов, что позволяет варьировать их химический состав и получать материалы с высокой твердостью, термической стабильностью, коррозионной стойкостью и устойчивостью к износу. Большинство проанализированных работ, посвященных исследованиям трибологических свойств ВЭС, не учитывают реальных условий эксплуатации узлов трения, что затрудняет их практическое применение. Это подчеркивает необходимость исследования ВЭС в виде покрытий для применения в трибосистемах.

### **1.3 PVD-технологии нанесения трибологических покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов**

Первые PVD-покрытия появились в начале XX века и широко используются в различных отраслях промышленности. Как уже упоминалось выше, суть физического метода осаждения (Physical vapor deposition, PVD) заключается в испарении материала катода в высоком вакууме. Вакуум способствует переходу материала из твердого состояния в состояние плазмы в среде инертных газов (Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и др.), с помощью плазмы испаряемый материал переносится к образцу, на котором происходит формирование и рост структуры покрытия. Для реализации физического метода осаждения существует широкий перечень оборудования, способов и технологий: вакуумно-дуговое осаждение, магнетронный метод распыления, термическое испарение, молекулярно-пучковая эпитаксия, ионная имплантация и другие [54].

К основным особенностям PVD-метода относятся варьирование скорости нанесения покрытий, возможность повторять рельеф поверхности подложки, нанесение покрытий при различных давлениях в камере и температурах подложки. К достоинствам данного метода относятся хорошая адгезионная связь покрытия и подложки, возможность варьировать толщину получаемого покрытия, повторение химического состава катода (мишени), возможность получения покрытий из широкого спектра материалов [54, 55].

Исходя из перечисленных преимуществ PVD-метода можно сделать вывод о том, что вакуумно-дуговое осаждение с использованием нескольких катодов и магнетронное распыление ВЭС мишени – наиболее перспективные способы получения покрытия на основе ВЭС для трибологического применения. Ключевое значение имеет оптимизация технологического процесса нанесения, позволяющая минимизировать образование внутренних дефектов покрытия, подобрать состав покрытия и обеспечить воспроизводимость его трибологических свойств.

Однако метод физического осаждения покрытия имеет ряд недостатков, связанных с образованием капельной фазы (при вакуумно-дуговом испарении),

которая снижает качество получаемого покрытия. К недостаткам также следует отнести высокую стоимость оборудования и затратную по времени отработку режимов нанесения покрытий для каждого нового состава покрытий.

Значительный вклад в развитие технологии нанесения износостойких покрытий методом физического осаждения внесли С. Н. Григорьев, С. В. Федоров, А. К. Синельщиков, В. П. Жедь, В. И. Колесников, А. И. Григоров, Ю. Г. Кабалдин, А. В. Белый, Г. Д. Карпенко, И. П. Третьяков, Л. С. Саблев, И. И. Аксенов, А. А. Андреев, В. Г. Падалка [56].

Исследуемый процесс проходит несколько стадий: испарение материала (переход из твердого состояния в парообразное), перенос паров материала с помощью инертных газов к образцу, бомбардировка поверхности подложки частицами материала в паровой фазе с образованием адгезионной связи и, наконец, зарождение и рост покрытия. Каждая стадия нанесения покрытия сопровождается формированием структурных дефектов (пористость, неоднородность по толщине, напряженно-деформированное состояние), поэтому для получения износостойких ВЭС-покрытий требуется оптимизировать параметры нанесения для системы «подложка – ВЭС-покрытие».

### ***1.3.1 Вакуумно-дуговой метод формирования износостойких покрытий***

Вакуумно-дуговой разряд – это самостоятельный разряд, который развивается в парах материала катода и приводит к генерации катодных пятен размером  $10^{-6}$ – $10^{-3}$  м на поверхности самого катода. За счет взрывной эмиссии электронов происходит быстрое достижение температуры кипения материала, что способствует испарению материала [57–61]. На рисунке 1.1 представлена схема вакуумно-дугового метода нанесения покрытий.

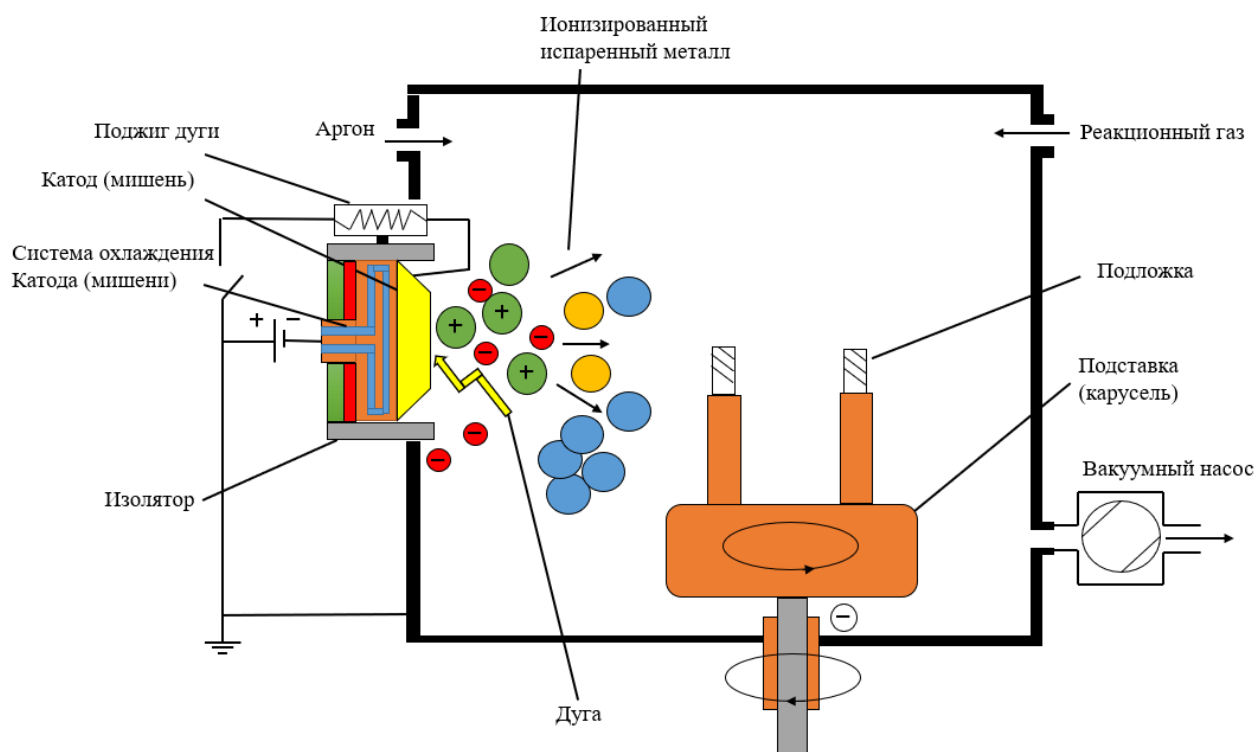


Рисунок 1.1 – Схема вакуумно-дугового метода

Сотрудничество академических институтов и вузов России заметно повлияло на развитие теории и практики нового направления. Активно развиваются вакуумно-дуговые технологии и в зарубежных исследовательских центрах: Национальной лаборатории им. Лоуренса в Беркли (США), Сиднейском технологическом университете (Австралия), Кембриджском университете (Великобритания), Институте материалов и лучевых технологий Фраунгофера (Германия), Уханьском научно-технологическом университете (Китай) и др. [56]. Это подтверждает высокий уровень международной активности и актуальность исследований в области вакуумно-дугового осаждения покрытий.

Основной узел вакуумно-дуговых установок – электродуговой испаритель. Для бесперебойной работы при нанесении покрытий необходимы надежный запуск испарителя, стабильный дуговой разряд в заданном значении тока, локализация катодных пятен. Важным требованием является простота конструкции для быстрой замены поджигов и катодов и минимизировать капельную фазу в потоке плазмы [56]. Эти факторы определяют как технологическую надежность процесса, так и качество формируемых покрытий.

Основным технологическим недостатком вакуумно-дугового метода является наличие капельной фазы в плазменном потоке размером 0,1–40 мкм. Осаждение микрокапель на поверхность подложки приводит к формированию неоднородной поверхности, повышению шероховатости, снижению адгезии покрытия с подложкой, увеличению внутренних напряжений, росту дефектов структуры. Для снижения содержания капельной фазы в плазме используют сепарацию плазменного потока с помощью магнитного поля и оптимизацию электрических параметров установки для нанесения вакуумных покрытий. Для узлов трения основной целью образования покрытий с помощью вакуумно-дугового метода является получение защитных покрытий с сочетанием высоких физико-механических характеристик и низкого коэффициента трения.

За годы развития вакуумных технологий учеными разработано множество видов покрытий для различных отраслей машиностроения, широкую известность среди этих покрытий получили нитридные покрытия ( $\text{TiN}$ ,  $\text{TiCN}$ ,  $\text{TiAlN}$ ,  $\text{TiMoN}$ ,  $\text{TiSiN}$ ), нанослойные композиционные покрытия ( $\text{TiN/NbN}$ ,  $\text{TiN/AlN}$ ,  $\text{CrN/TiN}$ ,  $\text{TiN/AlTiN}$ ). С недавнего времени актуальным направлением стала разработка покрытий на базе ВЭС. Рассмотрим основные покрытия, синтезируемые вакуумно-дуговым методом нанесения.

Широко изучены покрытия, полученные вакуумно-дуговым методом, на основе  $\text{TiN}$  с содержанием азота 37,5–52 ат.%. Их главная особенность – ячеистый микрорельеф с размером ячеек 0,5–3 мкм. Покрытие может содержать две фазы:  $\text{Ti}_2\text{N}$  с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой и  $\text{TiN}$  с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой. Другая характеристика покрытия – столбчатая структура. Диаметр столбцов – 200 нм, зерна диаметром 25–75 нм вытянуты в сторону роста [56].

В нитридных покрытиях азот оказывает влияние на величину микротвердости. При увеличении давления азота в камере микротвердость повышается до 35–53 ГПа, а при дальнейшем увеличении снижается до 20–24 ГПа. Это объясняется уменьшением активации частиц азота [56].

Покрyтия TiCN (карбонитриды титана) образуются смешиванием  $N_2$  с  $C_2H_2$  или  $CH_4$ . Полученные покрyтия обладают столбчатой структурой с шириной столбцов 260 нм. При добавлении ацетилена микротвердость покрyтия увеличивается до 50 ГПа. Карбонитриды титана почти в два раза сильнее сопротивляются эрозии (если сравнивать с покрyтием TiN) [62].

Покрyтия  $Ti_{1-x}Al_xN$  представляют собой твердые растворы замещения с кубической решеткой типа B1 TiN при  $0 \leq x \leq 0,6$ . Они обладают высокой стойкостью к окислению при высоких температурах. Микротвердость возрастает до 30 ГПа при увеличении алюминия в составе покрyтия и образования нитрида алюминия [63]. Авторы [64] установили, что при нанесении покрyтия  $Ti_{50}Al_{50}N$  с уменьшением значения опорного напряжения от 300 до 150 В концентрация алюминия в составе покрyтия снижается, и это влияет на микротвердость. При уменьшении опорного напряжения на 30 В значение микротвердости увеличилось с 29,1 до 34,5 ГПа, что свидетельствует о сложном влиянии параметров осаждения на состав и свойства покрyтий.

Интерес представляет модификация покрyтий TiN дисульфидом молибдена ( $MoS_2$ ). В работе [65] получали покрyтие TiN вакуумно-дуговым методом и вводили в него  $MoS_2$ , распыляя дисульфид молибдена магнетронным методом. Установлено, что при вводе  $MoS_x$  значительно увеличивается твердость (до 30 ГПа). Коэффициент трения снижается до 0,15, интенсивность изнашивания уменьшается в 20 раз.

Покрyтия TiSiN вызвали интерес ученых, потому что Si – легирующий элемент нитридов переходных металлов. Он химически родственен азоту и обладает малым атомным радиусом (если говорить о переходных металлах). Именно поэтому покрyтия TiSiN обладают высоким значением микротвердости (30–45 ГПа) и низким модулем упругости (200–250 ГПа). При трибологических испытаниях кремний образует соединение  $SiO_2$ , и эта твердая смазка снижает коэффициент трения [66].

При создании нанослойных композиционных покрyтий чередуются слои металлов с различными физико-механическими свойствами при условии близких

коэффициентов термического расширения, что позволяет снизить уровень внутренних напряжений и повысить эксплуатационные свойства системы. Нитридные нанослойные покрытия с переходными металлами, как правило, обладают нанотвердостью порядка  $\sim 20$  ГПа. В работе [67] показано, что формирование структуры TiN/NbN приводит к существенному повышению нанотвердости по сравнению с однослойными нитридными покрытиями. Особенно важно отметить, что высокие значения нанотвердости  $\sim 55$  ГПа достигаются для покрытия TiN/VN, что позволяет отнести данную систему к классу сверхтвердых нанослойных покрытий.

Применение вакуумно-дугового метода актуально при создании комбинированных покрытий MeC(MeN)/a-C:H с чередованием нитридных и углеродных слоев. Так, в работе [68] сравниваются покрытия TiAlN/DLC-Ti и DLC-Ti. Износостойкость комбинированных покрытий оказалась в два раза выше, чем у DLC-Ti, за счет увеличения нанотвердости до 24 ГПа и модуля Юнга до 230 ГПа.

Итак, обзор научных работ по вакуумно-дуговому методу демонстрирует, что данный способ позволяет получать покрытия из широкого спектра нитридных, карбонитридных и многослойных покрытий с заданной твердостью, стойкостью к окислению и высокими трибологическими свойствами. Достигнутые результаты позволяют создать технологическую базу для получения покрытий из широкого класса материалов, в том числе покрытий на основе ВЭС. Возможность выбора материала катодов, использование многокатодной системы делают данный метод технологически перспективным для формирования покрытий на основе ВЭС с учетом оптимизации параметров нанесения для конкретных составов.

### ***1.3.2 Магнетронный метод распыления трибологических покрытий***

Магнетронное распыление предполагает бомбардировку поверхности мишени высокоэнергетическими ионами рабочего газа (Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) в тлеющем разряде в вакууме  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  Па при температуре подложки 100–250 °С. Это один из самых распространенных методов получения тонких пленок. При распылении атомов мишени излучаются вторичные электроны, что поддерживает

существование плазмы. Высокая скорость распыления достигается увеличением плотности ионного тока за счет сильного магнитного поля [69].

Первые магнетронные распылительные системы (МРС) появились в начале 1970-х годов. В то время использовались цилиндрические коаксиальные МРС нормального и инверсного типа. Их главная проблема – неравномерное распыление материала из-за ухода электронов вдоль силовых линий магнитного поля. В последующем конструкции магнетрона модернизировались [70]: появились магнетрон с плоским катодом, магнетрон со сбалансированным магнитным полем, магнетрон с несбалансированным магнитным полем, несбалансированные магнетроны с вертикальной составляющей магнитного поля к подложке, несбалансированные магнетроны с рассеиванием магнитного поля в сторону от подложки, несбалансированные МРС с двумя магнетронами, магнетроны с устройствами для дополнительной ионизации газа, МРС с биполярным питанием.

О широком интересе к МРС со стороны ученых свидетельствует большое количество работ, посвященных исследованию и модернизации установок для магнетронного распыления [71–79].

Схема несбалансированного магнетрона представлена на рисунке 1.2.

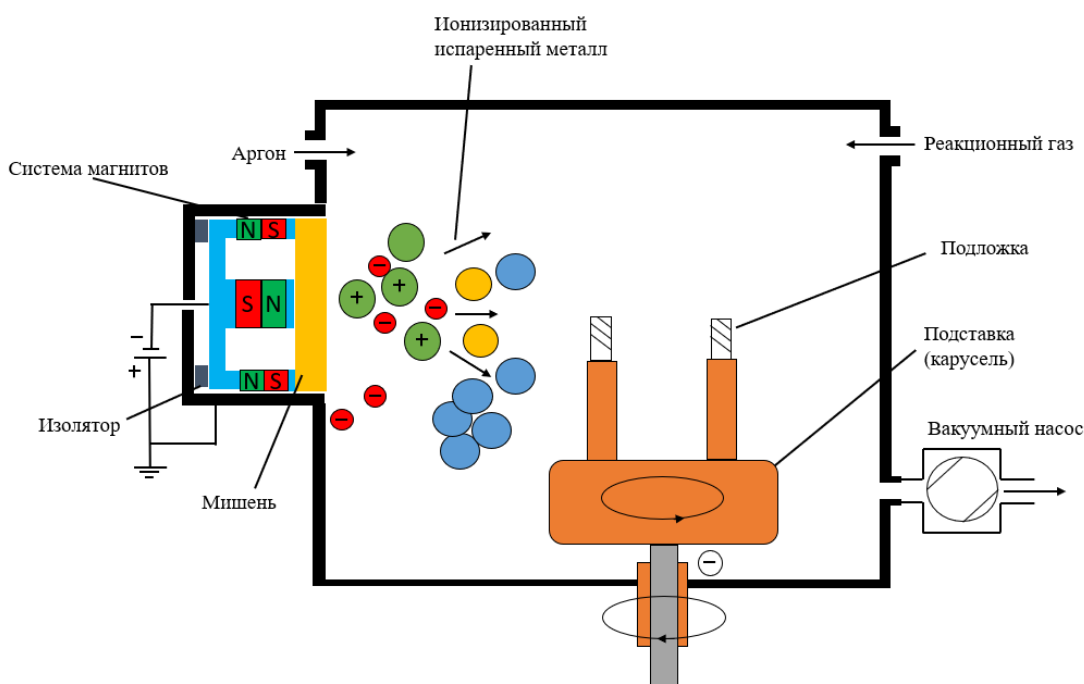


Рисунок 1.2 – Схема несбалансированного магнетрона

Основные элементы устройства: катод-мишень, анод и магнитная система. Магнетроны сделаны так, чтобы в приповерхностной области мишени параллельно наводилось магнитное поле. В результате вторичные электроны ускоряются в направлении к мишеням. Один магнитный полюс расположен по центру, а второй – по краям катода. Так обеспечивается захват электронов, которые не бомбардируют саму подложку, тем самым снижая температуру нагрева мишени, а увеличивают степень ионизации плазмы [80].

К основным преимуществам магнетронного распыления относятся повторение точного состава мишени в покрытии с высокой плотностью структуры, использование широкого спектра материалов, нанесение покрытий при низких температурах подложки, управление качеством покрытий с помощью изменения параметров процесса нанесения. В числе наиболее заметных недостатков стоит выделить невысокую скорость напыления, низкий коэффициент полезного действия, ограниченную адгезию покрытия с подложкой, нестабильность фазового состава покрытия, стоимость оборудования.

В настоящее время актуально получение с помощью магнетронного распыления металлокерамических покрытий (TiN, ZrN, CrN, TiC, TiCN, TiAlN, AlCrN, TiBN, CrAlTiYN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>), металлических (Al, Ag, Au, Cu, Zn, Ti, Zr, Hf, Cr, Ta, Ni, Co, Si), нанокompозитных (TiAlN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ZrN/Cu, TiN/CrN, TiN/AlN, CrN/AlN, TiN/CN), алмазоподобных покрытий (a-C:H). Перечисленные покрытия широко используются для повышения износостойкости инструментов, деталей машин и узлов трения, включая резцы, сверла, подшипники и формирующие элементы, что подчеркивает значимость магнетронного распыления в трибологии.

Рассмотрим основные результаты исследований покрытий, полученных магнетронным методом нанесения.

Авторы [81] продемонстрировали, что магнетронный способ подходит для нанесения покрытия нитрида титана толщиной от 1 нм до 1 мкм на кремниевые подложки с использованием импульсной MPC [82]. Для стабильности процесса варьировали расстояние между мишенью и подложкой в диапазоне 50–100 мм и изменяли расход азота, подаваемого в рабочую камеру. Было установлено, что при

уменьшении расстояния между мишенью и подложкой ухудшаются механические свойства покрытия, снижается его качество. Авторы связывают это с усилением теплового воздействия и эффектом термического отжига. В работе [83] авторы изучили скорость роста покрытий на полупроводниковых подложках при комнатной температуре за счет варьирования расхода азота, подаваемого в вакуумную камеру, и мощности работы блока управления магнетрона.

Магнетронным методом нанесения были получены сверхтвердые покрытия  $Ti_{1-x}Al_xN$  при  $0,5 > x > 0,6$ , с микротвердостью 40 ГПа, при этом параметр решетки для TiN уменьшается с 0,4255 до 0,417 нм [84].

В покрытии TiMo(SN) чередуются слои дисульфида молибдена  $MoS_2$  с TiN, поэтому микротвердость увеличивается с 4 до 15–35 ГПа при коэффициенте трения 0,02–0,1.  $MoS_2$  испаряли магнетроном, а TiN – вакуумно-дуговым осаждением.  $MoS_2Ti$  с нанотвердостью 10 ГПа и модулем Юнга 142–169 ГПа наносили на покрытие CrN с нанотвердостью 24–30 ГПа и модулем Юнга 352–418 ГПа. Из-за дисульфида молибдена в составе покрытия коэффициент трения снизился на 91–95 %, износ – на 50–95 % [85]. Дисульфид молибдена в чистом виде был нанесен с помощью магнетрона и исследован без извлечения из камеры. Его коэффициент трения составил 0,002 [86]. Таким образом, добавление в состав покрытий  $MoS_2$  значительно снижает коэффициент трения. Эти результаты демонстрируют эффективность магнетронного распыления для формирования твердых и самосмазывающихся покрытий с заданным сочетанием микротвердости и коэффициента трения, что важно при проектировании трибологических систем.

Наноструктурные многослойные покрытия TiN/AlN, полученные магнетронным способом нанесения покрытий, показали высокие результаты при микросверлении и точении в сравнении с покрытиями TiN. При сверлении стеклопластика стойкость сверла с покрытием TiN/AlN оказалась на 40 % выше, чем без него, и на 25 % выше, чем с покрытием TiN [87].

Обзор литературы позволяет установить, что магнетронное распыление характеризуется возможностью работать с широким спектром материалов, высокой точностью воспроизведения состава мишени (ат. %), хорошо

зарекомендовало себя для нанесения тонких слоев на полупроводники, стекло, а также получения самосмазывающихся покрытий с низким коэффициентом трения. Особенности магнетронного метода делают его перспективным для получения эквивалентных покрытий на основе ВЭС, что позволяет найти для них применение в трибосистемах.

#### **1.4 Трибологические свойства покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов**

Покрyтия на основе ВЭС представляют собой перспективный класс материалов, получаемых методами вакуумно-дугового осаждения и магнетронного напыления. В зависимости от легирующих элементов (Al, Mo, W, Si) и технологических параметров (подача азота, опорное напряжение, температура подложки) структурно-фазовое состояние ВЭС-покрытий варьируется от однофазной ГЦК-структуры до ОЦК, аморфной или смешанных фаз.

Так, авторами [88] установлено, что покрытие  $\text{CoCrFeMnNi}$  без легирования продемонстрировало единую ГЦК-структуру с твердостью  $\sim 5,71$  ГПа. Легирование небольшого количества Al = 0,7 ( $\text{CoCrFeMnNiAl}_{0,7}$ ) приводит к сохранению ГЦК-структуры с ростом твердости. При дальнейшем увеличении содержания Al твердость возрастает до 8,36 ГПа с образованием ОЦК+ГЦК-структуры. При содержании Al = 1,3 ( $\text{CoCrFeMnNiAl}_{1,3}$ ) структура становится однофазной ОЦК, при этом твердость достигает 8,74 ГПа. Переход от ГЦК к ОЦК приводит к повышению твердости за счет увеличения содержания Al в составе покрытия. Стоит отметить, что структурный переход сопровождается снижением модуля упругости с 172,84 до 167,19 ГПа.

Покрyтия на основе ВЭС могут быть синтезированы вакуумно-дуговым методом и магнетронным распылением путем включения  $\text{N}_2$  и газов Ar в вакуумную камеру. Изменяя соотношение потоков азота,  $RN = \text{N}_2/(\text{Ar} + \text{N}_2)$ , получают различное количество азота. Во многих работах увеличение коэффициента расхода азота используют для изучения взаимосвязи между фазовым превращением и механическими свойствами покрытия.

В работе [89] авторами показано, что металлы IV–V групп склонны к образованию нитридов со стабильной структурой. Микроструктура и твердость высокоэнтропийных нитридных покрытий зависят от параметров процесса осаждения, а также от количества компонентов легирующих элементов. Так, добавление элементов Mo или W снижает коэффициент трения, а добавление Al и Si повышает стойкость к окислению за счет образования защитных оксидных слоев.

P. Nagya и соавторы [90] сравнивали эффективность метода PVD для получения ВЭС-покрытий с методом кручения под высоким давлением (High pressure torsion, HPT). Ими показано, что твердость пленки CoCrFeNi толщиной около 1 мкм, полученной PVD-методом, составляет  $9,8 \pm 0,3$  ГПа, что выше твердости образца, обработанного методом HPT ( $7,3 \pm 0,3$  ГПа). Данная работа демонстрирует перспективность PVD-метода для упрочнения поверхностных слоев подложки и создания износостойких ВЭС-покрытий.

Весьма интересными являются работы по ВЭС-покрытиям, связанным с добавлением Cu, способствующим снижению коэффициента трения. В работах [91, 92] методом магнетронного распыления были получены высокоэнтропийные покрытия CuTiZrCrNi на подложке из стали AISI 201 (12X15Г9НД). По результатам трибологических испытаний установлено, что интенсивность изнашивания покрытия составляет  $3 \cdot 10^{-4}$  г/мин, а коэффициент трения по меди – 0,041, а по алюминию – 0,066. Дополнительно, по данным атомно-силовой микроскопии, показано, что покрытие CuTiZrCrNi обладает ячеистой микроструктурой, что отражает формирование многокомпонентного твердого раствора при магнетронном распылении.

Авторами [93] с помощью магнетрона были получены покрытия CrNbTiMoZr с нанотвердостью 9,7 ГПа и высокими трибологическими свойствами (низкий коэффициент трения и повышенная износостойкость по сравнению с традиционными нитридными покрытиями). Данные результаты демонстрируют потенциал ВЭС-покрытий на основе тугоплавких элементов для применения в условиях интенсивного трения.

В работе [94] исследовано ВЭС-покрытие  $\text{FeNiCoCrMo}_x$ , для которого введение молибдена позволило существенно повысить коррозионную стойкость и устойчивость к износу по сравнению с подложкой из стали AISI 304 (08X18H10). Эффективность легирования Mo подчеркивает важность целенаправленного подбора легирующих компонентов для ВЭС-покрытий для эксплуатации узлов трения в агрессивных средах.

В работе [95] описано создание покрытия  $\text{TiTaHfNbZr}$  с помощью магнетронного распыления толщиной 800 нм на подложке из сплава Ti-6Al-4V. Трибологическое исследование показало, что при увеличении нагрузки с 1 до 3 Н износ подложки без покрытия существенно возрастает, тогда как для образцов с покрытием  $\text{TiTaHfNbZr}$  износ незначительный.

Известно, что трибологические свойства функционально связаны с физико-механическими свойствами. При исследованиях покрытий на основе ВЭС было установлено, что на их физико-механические свойства влияют размер зерна, фазовое превращение, структура, уплотнение, остаточные напряжения и содержание азота [96–107]. До настоящего времени продолжается изучение зависимости между микроструктурой и механическими свойствами ВЭС-покрытий. Так, в таблице 1.3 представлены результаты исследований структурно-фазового состояния и физико-механических свойств высокоэнтروпийных покрытий.

Из анализа таблицы 1.3 видно, что твердость и модуль упругости покрытий на основе ВЭС значительно зависят от структурно-фазового состава. Переход от ГЦК- и ОЦК-структуры к аморфным и смешанным состояниям приводит к значительному изменению физико-механических свойств покрытий. Кроме того, существенное влияние на их физико-механические свойства оказывает легирование элементами (Al, W, Si, Mo, Cu), которые меняют тип кристаллической решетки и характер межатомных связей. Важно отметить, что увеличение числа химических элементов в составе покрытий и склонность к образованию аморфных и смешанных фаз затрудняет получение эквиатомного состава с однородным твердым раствором по классической «энтروпийной» модели.

Таблица 1.3 – Результаты исследований структурно-фазового состояния и физико-механических свойств покрытий на основе ВЭС

| Состав                                          | Структура | Твердость, ГПа | Модуль упругости, ГПа | Ссылка |
|-------------------------------------------------|-----------|----------------|-----------------------|--------|
| CrMnFeCoNi                                      | ГЦК       | 5,71           | 172,84                | [96]   |
| CoCrFeMnNiAl <sub>1,3</sub>                     | ОЦК       | 8,74           | 167,19                |        |
| TiVCrZrHf                                       | Аморфная  | 8,3            | 104,7                 | [97]   |
| CrCoCuFeNi                                      | ГЦК+ОЦК   | 15             | 181                   | [98]   |
| (CoCrFeMnNi) <sub>99,5</sub> Mo <sub>0,5</sub>  | ГЦК       | 4,62           | 157,76                | [99]   |
| (CoCrFeMnNi) <sub>85,4</sub> Mo <sub>14,6</sub> | Аморфная  | 8,77           | 169,17                |        |
| AlCrMnMoNiZr                                    | Аморфная  | 7,2            | 172                   | [100]  |
| CuMoTaWV                                        | ОЦК       | 19             | 259                   | [101]  |
| CoCrFeMnNiTi <sub>0,2</sub>                     | ГЦК       | 8,61           | 157,81                | [102]  |
| CoCrFeMnNiTi <sub>0,8</sub>                     | Аморфная  | 8,99           | 151,42                |        |
| FeCoNiCrCuAl <sub>0,5</sub>                     | ГЦК       | 4,4            | –                     | [103]  |
| FeCoNiCrCuAlMn                                  | ГЦК+ОЦК   | 4,2            | –                     |        |
| TiZrNbHfTa                                      | ГЦК       | 5,4            | –                     | [104]  |
| AlCrMoTaTiZr                                    | Аморфная  | 11,2           | 193                   | [105]  |
| AlFeCrNiMo                                      | ОЦК       | 4,98           | –                     | [106]  |
| FeCoNiCuVZrAl                                   | Аморфная  | 8,6            | 153                   | [107]  |

Авторы [108] производили отжиг покрытия  $(\text{Al}_{23,1}\text{Cr}_{30,8}\text{Nb}_{7,7}\text{Si}_{7,7}\text{Ti}_{30,7})_{50}\text{N}_{50}$ , полученного при потенциале смещения  $(-100)$  В, и покрытия  $(\text{Al}_{29,1}\text{Cr}_{30,8}\text{Nb}_{11,2}\text{Si}_{7,7}\text{Ti}_{21,2})_{50}\text{N}_{50}$  при потенциале смещения  $(-150)$  В. Отжиг проводили при температуре  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов. При изучении микроструктуры авторами было установлено, что на поверхности покрытия образуются частицы оксида с толщиной  $100\pm 12$  нм для покрытия  $(\text{Al}_{23,1}\text{Cr}_{30,8}\text{Nb}_{7,7}\text{Si}_{7,7}\text{Ti}_{30,7})_{50}\text{N}_{50}$  и  $80\pm 7$  нм – для  $(\text{Al}_{29,1}\text{Cr}_{30,8}\text{Nb}_{11,2}\text{Si}_{7,7}\text{Ti}_{21,2})_{50}\text{N}_{50}$ . Под оксидными пленками структура покрытия не меняется. Исследование подтвердило, что высокоэнтропийные покрытия обладают высокой стойкостью к окислению и по этому показателю превосходят большинство эксплуатируемых покрытий.

В работе [109] с использованием вакуумно-дугового и магнетронного методов нанесения было получено покрытие  $(\text{TiAlSiCrNiCuOC})\text{N}$  с решеткой типа B1, как у TiN, со сверхтвёрдостью 47 ГПа и термической стабильностью  $900\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Авторами [110] вакуумно-дуговым методом было получено нитридное покрытие (TiZrHfVNb)N. При изменении опорного напряжения в диапазоне от (–40) до (–200) В толщина покрытия составила 4,78 мкм, а результаты наноиндентирования зафиксировали рост твердости с 19,34 до 29,94 ГПа и модуля упругости с 281 до 384,1 ГПа. Важно отметить, что трибологические испытания продемонстрировали высокий коэффициент трения – 1,193 при низкой интенсивности изнашивания  $0,039 \cdot 10^{-5}$  (мм<sup>3</sup>/Н·мм). Полученные результаты свидетельствуют о том, что оптимизация режима нанесения позволяет влиять на физико-механические и трибологические свойства нитридных ВЭС-покрытий.

При магнетронном методе модификации поверхности на физико-механические характеристики и структурно-фазовое состояние ВЭС-покрытий оказывают значительное влияние технологические режимы нанесения: подача азота, температура подложки, опорное напряжение. Так, в ряде работ [18, 104, 111–120] магнетронным методом распыления были получены высокоэнтропийные и нитридные покрытия на основе ВЭС, результаты исследования которых приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Результаты исследований структурно-фазового состояния и физико-механических свойств покрытий на основе ВЭС

| Состав покрытия                                                                                                                   | Варьируемые параметры | Твер-<br>дость<br>Н, ГПа | Модуль<br>Юнга,<br>ГПа | Структура | Ссылка |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------|------------------------|-----------|--------|
| 1                                                                                                                                 | 2                     | 3                        | 4                      | 5         | 6      |
| (Al <sub>23,1</sub> Cr <sub>30,8</sub> Nb <sub>7,7</sub> Si <sub>7,7</sub> Ti <sub>30,7</sub> ) <sub>50</sub><br>N <sub>50</sub>  | $U_c = -50$ В         | 16                       | 305                    | ГЦК       | [111]  |
|                                                                                                                                   | $U_c = -100$ В        | 36,1                     | 440                    |           |        |
|                                                                                                                                   | $U_c = -150$ В        | 34,1                     | 400                    |           |        |
| (Al <sub>29,1</sub> Cr <sub>30,8</sub> Nb <sub>11,2</sub> Si <sub>7,7</sub> Ti <sub>21,2</sub> ) <sub>50</sub><br>N <sub>50</sub> | $U_c = -50$ В         | 25                       | 330                    | ГЦК       |        |
|                                                                                                                                   | $U_c = -100$ В        | 35                       | 390                    |           |        |
|                                                                                                                                   | $U_c = -150$ В        | 37                       | 395                    |           |        |
| (AlCrTaTiZr)N                                                                                                                     | $R_N = 14$            | 32                       | 368                    | ГЦК       | [112]  |
| (AlCrMoTaTiZr)N                                                                                                                   | N = 40 %              | 40,2                     | 370                    | ГЦК       | [113]  |
|                                                                                                                                   | N = 50 %              | 37                       | 420                    |           |        |
| (AlCrMnMoNiZrB <sub>0,1</sub> )N                                                                                                  | $R_N = 0$             | 7,1                      | 163                    | Аморфная  | [114]  |
|                                                                                                                                   | $R_N = 0,5$           | ~10                      | ~180                   | ГЦК       |        |
|                                                                                                                                   | $R_N = 1$             | 10,2                     | ~180                   | ГЦК       |        |
| (TiZrNbHfTa)N                                                                                                                     | $U_c = -50$ В         | 22,5                     | 170                    | ГЦК       | [104]  |

Продолжение таблицы 1.4

| 1             | 2                              | 3     | 4     | 5                                      | 6     |
|---------------|--------------------------------|-------|-------|----------------------------------------|-------|
|               | $U_c = -100$ В                 | 33    | 276   |                                        |       |
|               | $U_c = -150$ В                 | 32,9  | 268   |                                        |       |
| (TiZrNbHfTa)C | 27,5                           |       | —     | ГЦК                                    |       |
| TiZrNbHfTa    | 5,4                            |       | —     | ГЦК +<br>двойные<br>(тройные)<br>связи |       |
| (TiVCrZrHf)N  | $T_{\text{подложки}} = 250$ °С | 41    | ~300  | ГЦК                                    | [97]  |
|               | $T_{\text{подложки}} = 350$ °С | 45    | ~310  |                                        |       |
|               | $T_{\text{подложки}} = 450$ °С | 49    | ~320  |                                        |       |
|               | $T_{\text{отжига}} = 300$ °С   | 31,24 | 300   |                                        | [115] |
|               | $T_{\text{отжига}} = 500$ °С   | 11,85 | 250   |                                        |       |
|               | $T_{\text{отжига}} = 700$ °С   | 2,3   | ~60   |                                        |       |
| (TiHfZrVNb)N  | $U_c = -50$ В                  | 21    | 337   | ГЦК                                    | [18]  |
|               | $U_c = -100$ В                 | 28,7  | 361   |                                        |       |
|               | $U_c = -200$ В                 | 29,5  | 373   |                                        |       |
| (TiVCrZrY)N   | N = 0 %                        | 20,9  | —     | ГПУ                                    | [116] |
|               | N = 100 %                      | 18,9  | —     |                                        |       |
| (AlCrTaTiZr)N | $R_N = 50$                     | 36    | 360   | ГЦК                                    | [117] |
| CrTaTiVZr)N   | $R_N = 20$                     | 34,3  | ~ 268 | ГЦК                                    | [118] |
| (NbTiAlSiW)N  | $R_N = 16.67$                  | 13,6  | 154,4 | Аморфная                               | [119] |
| (NbTiAlSi)N   |                                | 20,5  | 206,8 | ГЦК                                    |       |
| (CrNbTiAlV)N  | $R_N = 67.86$                  | 35,3  | 353,7 | ГЦК                                    | [120] |

По результатам таблицы 1.4 можно сделать вывод, что для получения высокопрочных покрытий требуется легировать в состав покрытия 3d-переходные металлы для улучшения физико-механических свойств покрытий с добавлением азота. Таким образом, варьирование технологическими параметрами является эффективным инструментом регулирования структурно-фазового состояния, физико-механических и трибологических свойств ВЭС-покрытий и нитридных покрытий на основе ВЭС.

В работах [18, 104, 121–123] рассматриваются нитридные многокомпонентные покрытия, содержащие в составе значительное количество нитридообразующих элементов (Ti, Zr, Nb, V, Cr и др.). Образование нитридных связей не полностью соответствует постулатам о формировании в высокоэнтропийных системах твердого раствора, поэтому данные покрытия корректнее относить к многокомпонентным нитридным системам [9, 18, 22].

Из трибологических исследований металлических покрытий на основе ВЭС достаточно глубоко изучен сплав CrMnFeCoNi. Однако весьма актуальным остается вопрос об использовании этого сплава в качестве покрытия с заданной концентрацией компонентов, в том числе эквиатомной для трибосистем [124].

В рамках современных исследований трибологических свойств высокоэнтропийных покрытий особое внимание уделяется модификациям на основе сплава CrMnFeCoNi. Фундаментальные исследования демонстрируют значительный потенциал данного направления, где комплексный подход к модификации структуры покрытий позволяет достигать впечатляющих результатов. Существенный вклад в развитие направления внесла работа [125] по изучению влияния карбида кремния на трибологические свойства покрытий на основе CrMnFeCoNi-SiC, где было установлено существенное улучшение износостойкости материала. В работе [127] представлены исследования по легированию покрытия керамическими частицами, включая TiC, NbC и B<sub>4</sub>C, что позволяет оптимизировать прочностные характеристики материала. Инновационные подходы к модификации, описанные в работах [127, 128], включают внедрение таких элементов, как алюминий (Al) и титан (Ti), а также использование наноразмерного гексагонального нитрида бора (nano-hBN), что открывает новые перспективы в управлении фрикционными свойствами покрытий.

При этом особый интерес представляет вопрос о влиянии меди (Cu) при введении ее в эквиатомных концентрациях в состав покрытий. Несмотря на известные преимущества меди в плане улучшения антифрикционных свойств покрытий, ее внедрение сопряжено со склонностью к ликвации, что вкупе с относительно низкой твердостью медных включений может негативно отразиться на общих трибологических характеристиках покрытия. В связи с этим детальное исследование влияния Cu на свойства покрытий на основе сплава CrMnFeCoNi в рамках комплексного подхода к их модификации представляется крайне актуальным направлением современных исследований.

Особый интерес представляют работы, посвященные изучению трибологических свойств ВЭС в широком диапазоне температур. Значительная

часть исследований проводились либо для условий комнатной температуры, либо для значений от 600 до 900 °C и выше [129]. Основное внимание в них, как правило, уделено структуре, твердости, термической стабильности и трибологическим свойствам PVD-покрытий на основе ВЭС при комнатной температуре, однако систематические данные по их поведению при повышенных (~150 °C) и высоких ( $\geq 300$  °C) в литературе практически отсутствуют.

При этом реальные условия работы большинства узлов трения машиностроения не связаны с экстремально высокими температурами. Рабочий диапазон ограничивается отрицательными и повышенными температурами. Особенно актуален диапазон отрицательных температур, который соответствует реальным условиям эксплуатации узлов трения, работающих в условиях Арктики и космической технике. В этом температурном интервале традиционные материалы и смазочные материалы теряют свою эффективность. На этом фоне, при наличии работ по трению ВЭС в широком диапазоне температур, отсутствие систематических данных о трибологическом поведении PVD-покрытий на основе ВЭС при температурах  $-60$  и  $+150$  °C представляет существенный пробел.

Получение ВЭС-покрытий производится как вакуумно-дуговым методом, так и магнетронным. При этом большинство фундаментальных исследований было проведено на покрытиях, полученных магнетронным распылением. При получении покрытий на основе ВЭС используют легирование азота в структуру покрытия, в результате чего происходит формирование многокомпонентных нитридных соединений с высоким уровнем физико-механических свойств и высокой термической стабильностью. Вместе с тем число работ, посвященных исследованию трибологических свойств при режимах, близких к реальным узлам трения, остается ограниченным.

Таким образом, по итогам анализа литературных источников можно отметить, что при общем объеме публикаций по ВЭС более 10 000 работ [130], публикаций, посвященных ВЭС-покрытиям, значительно меньше – более 3000 на 2024 год [131]. При этом трибологические исследования покрытий на основе ВЭС уступают числу работ по изучению их структурно-фазового состава и физико-

механическим свойств [125, 129]. Несмотря на рост числа публикаций по покрытиям на основе ВЭС, включая систематические обзоры [129, 132] и первую монографию [133], большая часть работ ограничивается исследованиями трибологических свойств при комнатной температуре и температурах выше 600 °С. В то время как для объемных ВЭС существуют трибологические данные при отрицательных и высоких температурах, то для PVD-покрытий на основе ВЭС данные об их трибологическом поведении при температурах –60 и +150 °С, соответствующих реальным условиям эксплуатации узлов трения, крайне ограничены, что является значительным научным пробелом.

### **1.5 Термодинамическое и структурное обоснование выбора высокоэнтропийных систем CrTiZrNbHf и CuCrMnFeCoNi для формирования износостойких ионно-плазменных трибологических покрытий**

Для формирования экспериментальных ионно-плазменных покрытий на основе ВЭС были выбраны две системы компонентов – CrTiZrNbHf и CuCrMnFeCoNi. Эти две системы объединяет то, что в таком составе они встречаются нечасто, хотя их основой служат весьма популярные композиции Ti-Zr-Nb-Hf [45] и особенно Cr-Mn-Fe-Co-Ni, последняя из которых носит название «сплав Кантора» [18].

Для формирования высокоэнтропийного ионно-плазменного покрытия в качестве базовой была выбрана система Ti-Zr-Nb-Hf. Из бинарных диаграмм компонентов этой системы следует, что все составляющие системы Ti-Zr-Hf-Nb попарно обладают неограниченной растворимостью, имеют изоморфные решетки и, как следствие, образуют между собой твердые растворы [134]. Поскольку в таблице Д. И. Менделеева эти металлы находятся рядом, то вероятность образования в такой системе общей кристаллической решетки твердого раствора замещения весьма высока, то есть образование ВЭС теоретически возможно. Чтобы система соответствовала определению ВЭС по критерию  $\Delta S_{\text{mix}}$ , необходимо наличие не менее пяти компонентов. По литературным данным, в качестве пятого

элемента в этой системе наиболее часто используется ванадий, но встречаются и другие варианты, например Мо или Та [14, 135]. Однако их введение делает твердый раствор этой системы неустойчивым, так как значительно повышает вероятность формирования вторичных интерметаллидных фаз. Поэтому целесообразно введение в систему TiZrNbHf в качестве пятого элемента хрома. Это решение обусловлено не только термодинамическими соображениями повышения  $\Delta S_{\text{mix}}$  за счет введения в систему пятого элемента, но и исследовательским интересом решения поставленной в работе технологической задачи – получения покрытий эквиатомного состава ВЭС по вакуумной ионно-плазменной технологии при использовании многокатодного дугового испарения.

Выбор меди в качестве легирующего элемента в сплаве CrMnFeCoNi обоснован ее способностью повышать микроструктурную стабильность и механические свойства, что соответствует современным тенденциям в материаловедении высокоэнтروпийных сплавов [136, 137]. Добавление Cu (>0,3 ат.%) расширяет область фазового разделения, стимулируя образование наноразмерных частиц и усиливая эффект дисперсионного твердения. Это приводит к росту предела текучести, прочности и износостойкости при сохранении пластичности [138]. Термодинамическая совместимость Cu с элементами сплава (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) обеспечивается отрицательными значениями теплоты смешения ( $\Delta H_{\text{mix}}$ ), способствующими формированию стабильной однофазной ГЦК-структуры. В отличие от Al или Ti, Cu минимизирует риск образования хрупких ОЦК-фаз, что критично для износостойких покрытий. При этом сохраняется высокая энтропия смешения ( $S_{\text{mix}} \approx 19,5$  Дж/(моль·К), обеспечивающая фазовую стабильность [1, 139].

В подтверждение правильности выбора данных составов нами проведено исследование [140], в котором оценивались критические показатели Юм-Розери для двойных сплавов, энтальпия смешения в модели обратной выпуклой оболочки (InverseHubWeb) [141, 142], составлен прогноз модельных структур (эталонов) NbTiHfVZr, CrMnFeCoNi в программе USPEX с интерфейсом VASP [143, 144], получена экспериментальная дифрактограмма соединений NbTiHfVZr,

CrMnFeCoNi [145], которая позволила количественно оценить вклады эталонов в интегральную интенсивность методом Ритвельда [146, 147]. Установлено, что использована полная группа критических показателей, которая однозначно идентифицирует структурное состояние сплавов NbTiHfVZr и CrMnFeCoNi как высокоэнтропийные соединения (ВЭС), относящиеся к стабильным однофазным материалам на основе твердых растворов и аморфных фаз. Более детальное прогнозирование стабильности NbTiHfVZr и CrMnFeCoNi методом InverseHubWeb показало, что сплав эквиатомного состава NbTiHfVZr относится к стабильному ВЭС при температурах, превышающих  $T \approx 1200$  К (до  $T_{\text{melt}}$ ), на основе твердого раствора, а CrMnFeCoNi – в интервале  $T \approx 800$  К (до  $T_{\text{melt}}$ ); при этом сплав NbTiHfZr стабилен вплоть до комнатной температуры. Результаты моделирования особенно важны для покрытий ВЭС: при вакуумном ионно-плазменном напылении (температура осаждения не выше  $\sim 500$  °С, или 773 К) системы NbTiHfVZr и CrMnFeCoNi находятся в зоне термодинамической нестабильности, но удаление ванадия из NbTiHfVZr существенно повышает устойчивость NbTiHfZr до комнатных температур. Прогноз решеток эквиатомного состава эволюционным методом подтвердил возможность создания 4–5-элементных эталонов (NbTiHfZr, NbTiHfVZr, CrMnFeCoNi) с простыми кубическими решетками (пространственная группа P1), что в совокупности с первопринципными оценками энергии, анализом критических показателей и методом InverseHubWeb позволяет рекомендовать NbTiHfZr (с легированием 1–2 компонентами для соответствия категории ВЭС и подслоями Ti или Cr) и CrMnFeCoNi (с легированием Cu) для экспериментальной части работы. Таким образом, выбор сплавов NbTiHfZr и CrMnFeCoNi обоснован и верен, поскольку моделирование подтверждает их высокую термодинамическую стабильность, структурную пригодность для твердых растворов и перспективность в нанесении покрытий.

## Выводы по главе 1

Высокоэнтропийные сплавы представляют собой многокомпонентные системы на основе пяти и более элементов с близкими атомными концентрациями. Высокая энтропия таких систем способствует формированию твердых растворов. Сплав категории ВЭС должен соответствовать следующим критериям: энтальпия смешения  $-22 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 7$  кДж/моль; энтропия смешения:  $11 \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 19,5$  Дж/(К·моль); разница атомных размеров:  $0 \leq \delta \leq 8,5$  %. При этом решающее значение для фазового состава сплава имеет критерий концентрации валентных электронов –  $VEC$ , в зависимости от значений которого ВЭС может быть как однофазным, так и двухфазным.

- 1 PVD-технология вакуумного ионно-плазменного синтеза позволяет получать покрытия трибологического назначения на основе ВЭС с помощью как многокатодного дугового, так и магнетронного метода испарения. Однако методические рекомендации по определению методов модифицирования для достижения требуемых трибологических характеристик отсутствуют.
- 2 Перспектива использования ВЭС-покрытий связана с их термической стабильностью. В этой связи для узлов трения крайне актуальными и важными являются исследования по изучению физико-механических и трибологических характеристик трибосистем с покрытиями ВЭС в широком диапазоне отрицательных и положительных температур.
- 3 Из анализа работ по исследованию нитридных многокомпонентных покрытий следует, что одним из главных факторов, определяющих износостойкость покрытий при трении, является варьирование содержания азота, которое существенно влияет на структурно-фазовое состояние, физико-механические и трибологические свойства покрытий. Особенно актуальным и важным является изучение влияния азота на физико-механические и трибологические свойства тугоплавких систем типа  $\text{CrTiZrNbHf}$ , что крайне важно для узлов трения.

- 4 Из литературного обзора установлено, что число работ, рассматривающих ионно-плазменные покрытия на основе ВЭС в качестве функциональных антифрикционных покрытий, весьма ограничено, что связано со сложностью технологии их получения.
- 5 Следует отметить отсутствие систематических данных о влиянии Cu в эквивалентных концентрациях на трибологические характеристики сплава CrMnFeCoNi, где потенциал антифрикционных преимуществ Cu позволяет уменьшить коэффициент трения. В связи с этим необходимо провести комплексные исследования Cu-модифицированных покрытий ВЭС с оптимизированными физико-механическими и трибологическими свойствами.

Таким образом, на основании выполненного литературного обзора в качестве объектов исследования выбраны системы CrTiZrNbHf, (CrTiZrNbHf)N и CuCrMnFeCoNi, как наиболее перспективные для формирования покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов для использования в трибосопряжениях узлов трения.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ

### 2.1 Требования к поверхности подложки и подготовка к нанесению покрытий

Адгезионные и эксплуатационные характеристики PVD-покрытий зависят от качества подготовки поверхности подложки. Технология физического осаждения формирует покрытия, повторяющие микрорельеф поверхности, и при наличии разветвленного рельефа с высокой шероховатостью основы в процессе роста покрытия накапливаются внутренние напряжения, которые приводят к образованию дефектов в структуре покрытия. В связи с этим в настоящей работе использовались подложки с шероховатостью:  $R_a \leq 0,12$  мкм;  $R_z \leq 0,6$  мкм, что соответствует 10-му классу чистоты.

Покрытия осаждались на подложку из конструкционной низколегированной стали 40ХН2МА в виде пластины с размерами 50×30×5 мм. Данная сталь широко распространена в машиностроении для изготовления контактных поверхностей узлов трения [148–150]. Подложки из стали 40ХН2МА после закалки и высокого отпуска имели сорбитную структуру со следующими физико-механическими характеристиками:  $H = 2,5$  ГПа;  $E = 200$  ГПа;  $H/E = 0,0125$ ;  $H^3/E^2 = 0,00039$  ГПа. В сравнении с физико-механическими свойствами покрытия образцы-подложки представляют собой пластичную основу. Значительная разница в свойствах между подложкой и покрытием может негативно сказаться на адгезии системы «покрытие – подложка», поэтому для исключения данного эффекта в работе производилось нанесение подслоя Ti.

Перед стадией нанесения покрытия поверхность образцов подвергалась ионному травлению, которое проводилось с помощью встроенного ионного источника ионами  $Ar^+$  при давлении в камере  $\sim 0,7$  Па, температуре  $\sim 400$  °С и напряжении смещения 1000 В в течение 5 мин [151].

## 2.2 Оборудование и режимы нанесения покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов

Для получения покрытий ВЭС использовалась вакуумная установка BRV600 (производитель ООО «БелРосВак», г. Минск, Беларусь), в которой реализуется как трехкатодное дуговое испарение металлических материалов с магнитной сепарацией, так и магнетронное испарение мишеней различного состава [152]. Установка BRV600 представлена на рисунке 2.1.

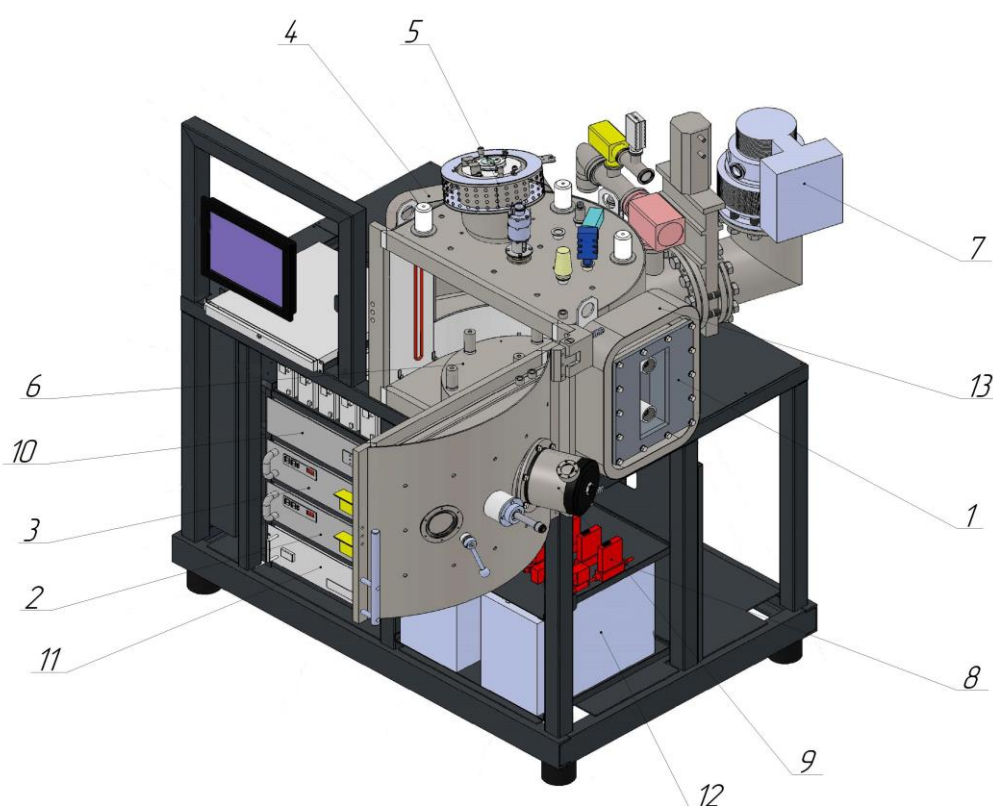


Рисунок 2.1 – Вакуумная установка BRV600:

1 – несбалансированный магнетрон; 2 – блок питания смещения; 3 – блок питания магнетрона; 4 – соленоид сепаратора фокусирующего; 5 – соленоид дугового испарителя; 6 – технологическая оснастка; 7 – турбомолекулярный насос; 8 – система газонапуска с расходомерами; 9 – ионный источник; 10 – источник бесперебойного питания; 11 – блок питания ионного источника; 12 – источник питания дугового испарителя; 13 – соленоид несбалансированного магнетрона

Из рисунка 2.1 видно, что на установке установлен несбалансированный магнетрон 1. Главное его отличие от обычного магнетрона заключается в наличии внешнего соленоида, который распределяет энергию по всей поверхности мишени, увеличивая эрозионный трек, что приводит к увеличению мощности распыления и более высокой его эффективности.

Для нанесения вакуумно-дуговых покрытий установлен дуговой испаритель с соленоидом 5. Его предназначение состоит в генерации потока плазмы. Для устранения капельной фазы в ионном потоке используется соленоид сепаратора фокусирующего 4.

Установка оснащена мощным ионным источником 9, представляющим собой торцевой холловский ускоритель. В основу энергетической стимуляции процесса очистки поверхности подложки положен принцип формирования плазмы и получения интенсивных потоков ионов в скрещенных электрическом и магнитном полях (ионная бомбардировка).

Уникальность данной установки заключается в универсальном подходе выполнения программ нанесения покрытий разными методами PVD и их чередованием без выемки образцов из рабочей камеры, что существенно повышает качество наносимых покрытий из-за отсутствия влияния внешней среды.

Нанесение покрытий системы Cr-Ti-Zr-Nb-Hf осуществлялось тремя катодами из материалов: Zr/Nb/Hf (B: 72,7/14,1/4,3; A: 49,7/4,9/2,9) – № 1; Cr 100 % – № 2; Ti 100 % – № 3. Ток дуги по катодам составлял Zr/Nb/Hf – 120 А, Cr – 110 А, Ti – 110 А. Для обеспечения требуемой толщины покрытия в процессе осаждения варьировались содержание аргона от 7–8 до 15 %, опорное напряжение на подложке в диапазоне 0–150 В и время нанесения от 2 до 8 часов. Дополнительно для увеличения скорости нанесения в камеру производился напуск азота %N = 0–15 % [153].

Использование рабочих газов Ar, N<sub>2</sub> характеризуется их парциальным давлением; для азота данный параметр обозначен  $P_N$ . Вместе с тем на установке BRV600 подача рабочих газов в вакуумную камеру регулируется степенью открытия клапана подачи газа, выраженной в процентах; для азота этот

технологический параметр обозначен  $\%N$ . Ввиду нелинейной зависимости между  $\%N$  и  $P_N$  для определения парциального давления азота использовали экспериментальную калибровочную зависимость (таблица 2.1), полученную для установки BRV600

Таблица 2.1 – Экспериментальные соотношения между значениями параметров  $\%N$  и  $P_N$  установки BRV600

| $\%N$ , %  | 0       | 1      | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     |
|------------|---------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $P_N$ , Па | 0,00034 | 0,0056 | 0,013 | 0,021 | 0,031 | 0,041 | 0,053 | 0,066 | 0,078 | 0,092 |
| 10         | 11      | 12     | 13    | 14    | 15    | 16    | 17    | 18    | 19    | 20    |
| 0,11       | 0,12    | 0,14   | 0,15  | 0,17  | 0,19  | 0,20  | 0,22  | 0,23  | 0,25  | 0,27  |

Нанесение покрытий системы Cu-Cr-Mn-Fe-Co-Ni выполнялось методом магнетронного распыления мишени заданного состава  $Fe_{18}Co_{18}Cr_{16}Mn_{17}Ni_{18}Cu_{13}$  в атмосфере аргона при давлении  $P = 0,75$  Па в течение 4–6 часов. Подложка перед нанесением покрытий очищалась ионным травлением Ag в течение 10 минут. Перед осаждением покрытий наносился подслоя Ti катодно-дуговым методом при токе дуги 90 А и давлении  $P = 0,12$  Па в течение 1 часа [154, 155].

### 2.3 Исследование строения методом растровой электронной микроскопии

Исследование морфологии поверхности и микроструктуры поперечных сечений покрытий проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием сканирующих электронных микроскопов ZEISS EVO MA 18 и двухлучевого ZEISS Crossbeam 340. Анализ осуществляли в режимах регистрации вторичных и обратно-рассеянных электронов, что позволило получить данные о топографии поверхности и фазовом контрасте.

Для детального изучения структуры использовалась двухлучевая установка ZEISS Crossbeam 340, сочетающая электронную микроскопию с высоким

разрешением (до 2 нм) и ионное травление сфокусированным ионным пучком (FIB). Данный подход обеспечивал подготовку поперечных секций (кросс-секций) в вакуумной камере микроскопа без риска образования дефектов при пробоподготовке образцов. Анализ структурных параметров (толщина покрытия, размеры структурных составляющих, пор и т. д.) выполнялся с использованием ПО AZtec.

Определение элементного состава осуществлялось с помощью энергодисперсионного рентгеновского детектора (EDAX) модели X-Max 50N (Oxford Instruments), которым оснащены данные электронные микроскопы.

## **2.4 Рентгеноструктурные исследования**

Кристаллическая структура покрытий определялась по методикам рентгеноструктурного анализа (РСА) [156–159] – по трем рефлексам с максимальной интенсивностью, выявленным на дифрактограмме. На основе полученных данных делались выводы о фазовом составе покрытий либо через систему встроенных обращений дифрактометра (предпочтительно), либо с использованием существующих баз данных свободного доступа: Рентгенометрического определителя минералов, картотеки Американского общества испытания материалов (ASTM), пополняемого справочного издания Объединенного Комитета по порошковым дифракционным стандартам (ICPDS), открытой интернет-базы данных по кристаллографии [160].

Исследования проводились на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE, который измеряет зависимость интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных порошкообразными образцами, пленками, стеклами, ориентированными монокристаллами и т. д., от угла дифракции  $2\theta$  при температурах от 130 до 720 К. Для качественного анализа дифрактометр использует банк данных порошковых рентгенограмм PDF-2 органических и неорганических соединений. Количественное соотношение фаз определяется в программе TOPAS 4.2 в результате уточнения методом Ритвельда. Неизвестные соединения, рентгенограммы которых отсутствуют в базах данных, могут быть

проиндицированы, и параметры ячеек определены в программах ITO, WTREOR, TOPAS 4.2, DASH 3.3. Рентгенограмма однофазного соединения после успешного индицирования позволяет определить симметрию и структуру соединения (типы ионов/атомов и их взаимное расположение), а также провести ее уточнение методом Ритвельда, построить модель электронной плотности кристалла с целью выявления беспорядка в структуре (в настоящей работе не применялось). Для проведения этих измерений в указанном температурном диапазоне имеется температурная приставка TTK450 (производитель ANTON PAAR). Полуширины измеренных рефлексов используются для определения размеров кристаллитов и микронапряжений в образце, а отношение интегральной интенсивности рефлексов к полной интенсивности рентгенограммы дает степень кристалличности образца (в настоящей работе не применялось). Основным преимуществом дифрактометра Bruker D8 ADVANCE является полная автоматизация работы, включая обработку результатов измерений.

Подготовка образцов для РСА-анализа состояла в том, чтобы придать образцу оптимальные для используемого вида съемки размеры и форму, не нарушая при этом структурного состояния покрытия. Минимальный линейный размер образцов – 0,5 мм, максимальный – 30 мм. Глубина проникновения рентгеновских лучей ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) в исследуемых покрытиях на основе ВЭС составляла 5–15 мкм, что сопоставимо с глубиной покрытия  $\text{CuCrMnFeCoNi}$  (11–19 мкм) и значительно превосходит толщину покрытий  $\text{CrTiZrNbHf}$  (0,5–1,5 мкм) и  $(\text{CrTiZrNbHf})\text{N}$  (2,5–2,8 мкм). Поскольку РСА выполнялся по поверхности покрытий, то в силу малой толщины покрытий  $\text{CrTiZrNbHf}$  и  $(\text{CrTiZrNbHf})\text{N}$ , полученные рентгенограммы включали рефлексы как покрытия, так и подложки. Для определения принадлежности полученных рефлексов к покрытию выполнялись эксперименты с уменьшением угла скольжения, в результате которого происходит снижение интенсивности только рефлексов подложки.

## 2.5 Исследование физико-механических свойств

Исследование физико-механических свойств проводили на измерительной платформе Nanotest 600 в нано- и микромасштабе по методу непрерывного индентирования пирамидой Берковича, с контролем максимальной глубины внедрения индентора не более 10 % от толщины покрытия [161].

Измерения производили в соответствии с ГОСТ Р 8.748–2011 [162] в трех произвольно выбранных областях покрытия с равномерным распределением инденторов внутри зоны. Минимальное количество измерений в каждой зоне составляло 10 значений, при этом отпечатки, попавшие на поверхностные дефекты или неровности поверхности, исключались из статистической обработки. В работе представлены средние значения с учетом рекомендаций по ГОСТ Р 50779.25–2005 и ГОСТ Р ИСО 16269-4–2017 [163, 164].

На основе анализа кривых «нагрузка-разгрузка» методом Оливера – Фарра рассчитывались твердость  $H$  и модуль упругости  $E$ , а также индекс упругости  $H/E$  и индекс пластичности  $H^3/E^2$ .  $H/E$  характеризует сопротивление упругой деформации, а также часто приводится в качестве косвенного показателя уровня трибологических свойств [165, 166]. Соотношение  $H^3/E^2$  определяет сопротивление материала пластической деформации [167].

## 2.6 Трибологические испытания

Трибологические свойства ВЭС-покрытий оценивали методом вращательного трения по схеме «шар – пластина» (рисунок 2.2) на трибометре TRB (Anton Paar Tritec) в соответствии со стандартами DIN 50324 и ASTM G99 [168, 169]. Испытания проводили при вращательном движении по окружности образца с покрытием относительно неподвижного контртела диаметром 6 мм из оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ). Траектория движения представляла собой окружность диаметром 6 мм, количество циклов – 50 000, нормальная нагрузка составляла 1, 5 и 10 Н. Профиль лунки износа определяли при помощи оптического профилометра Zygo NewView 600.

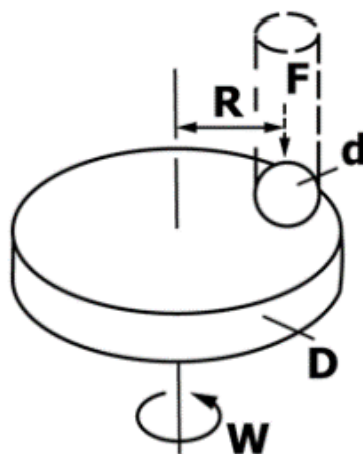


Рисунок 2.2 – Схема трибологических испытаний на трибометре TRB:

$d$  – диаметр штифта;  $D$  – диаметр диска (образца в виде «таблетки»);  $R$  – радиус износа;  $F$  – нормальное усилие на штифте;  $w$  – скорость вращения диска

Приведенное оборудование и измерительные методики позволяют определять такие трибологические параметры, как коэффициент трения  $\mu$ , интенсивность объемного изнашивания образца  $J$ .

Интенсивность изнашивания определялась по формуле:

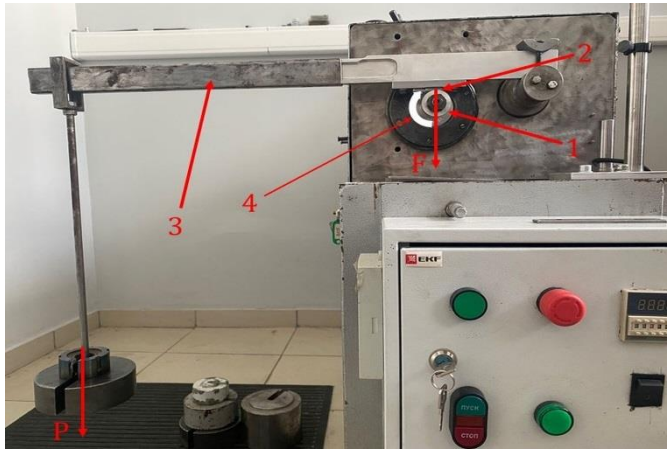
$$J = \frac{V}{P \cdot L}, \quad \text{мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м}), \quad (2.1)$$

где  $V$  – объем изношенного материала,  $\text{мм}^3$ ;

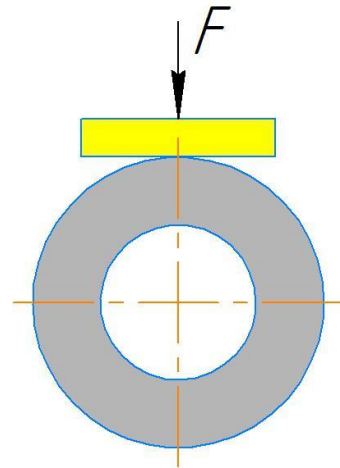
$P$  – нормальная нагрузка, Н;

$L$  – пройденный индентором путь, м.

Определение нагрузочно-скоростных режимов проводили на модернизированной машине трения СМТ-1 при контакте покрытия с роликом  $\varnothing 40$  мм из стали Ст45. Общий вид установки, узел трибоконтакта и схема «ролик – пластина» представлены на рисунке 2.3.



а



б

Рисунок 2.3 – Машина трения СМТ-1

а – общий вид установки: 1 – ролик; 2 – расположение образца с покрытием CuCrMnFeCoNi; 3 – рычаг; 4 – направление скольжения; Р – нагрузка, приложенная к концу рычага; F – нормальная нагрузка при контакте ролика с образцом; б – схема «ролик – пластина»

Геометрические размеры дорожки трения определяли при помощи цифрового микроскопа Dino-Lite в трех местах, с последующим вычислением среднего значения. Глубину износа ( $h$ ) рассчитывали по формуле:

$$h = R - \sqrt{R^2 - \frac{l^2}{4}}, \quad (2.2)$$

где  $R$  – радиус ролика.

Интенсивность изнашивания определялась по формуле:

$$I = \frac{V}{L}, \text{ мм}^3/\text{м}, \quad (2.3)$$

где,  $V$  – объем изношенного материала,  $\text{мм}^3$ ;

$L$  – путь скольжения, м.

В отличие от схемы «шар-диск», выходной параметр изнашивания имеет размерность  $\text{мм}^3/\text{м}$  и не отнесена к нормальной нагрузке. Нагрузка  $N$  включена в регрессионную модель как независимый фактор.

Нормальное усилие и скорость скольжения варьировались дискретно и составили:  $N = 50, 125, 200 \text{ Н}$ ,  $V = 0,1, 0,2, 0,3 \text{ м/с}$ .

Для оценки трибологических свойств покрытий при низких и высоких температурах использовалась схема испытания «шар – пластина» на трибометре, представленном на рисунке 2.4 [170].

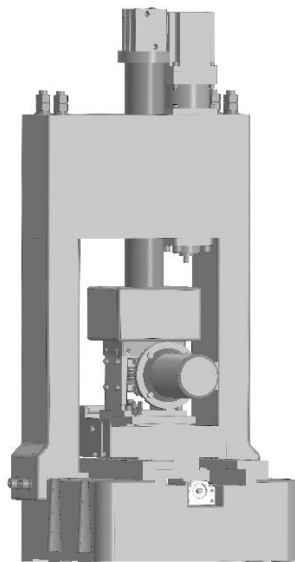


Рисунок 2.4 – Трибометр для исследования в широком диапазоне температур

Температура в зоне контакта составляла  $-60 \pm 5$  и  $150 \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Пластины из стали с покрытием были закреплены в тисках, в качестве контртела использовался шарик  $\text{Al}_2\text{O}_3$  диаметром 6 мм, нагрузка на контртело составляла 10 Н. Относительная скорость скольжения была установлена на 1 мм/с при амплитуде перемещения 5 мм, а общее расстояние скольжения составило 1,8 м. Площади поперечного сечения следов износа были измерены в трех разных точках для расчета интенсивности изнашивания (2.1).

## 2.7 Методы статистической обработки данных

Для оценки влияния нагрузочно-скоростных режимов на интенсивность объемного изнашивания покрытия  $\text{CuCrMnFeCoNi}$  применялся метод планирования эксперимента с построением полиномиальной модели второго порядка [171–176]. В качестве варьируемых факторов выбраны:  $X_1$  = нагрузка  $N$  (50

$H < X_1 < 200$  Н),  $X_2$  = линейная скорость  $V$  ( $0,1$  м/с  $< X_2 < 0,3$ ) и параметр оптимизации (отклик)  $y$  = интенсивность изнашивания  $I$ . Количество исследуемых выборок – 9, число параллельных опытов в каждой выборке – 3, число степеней свободы модели – 2. Уровни и интервалы варьирования факторов, а также ортогональный план представлены в таблицах 2.2 и 2.3.

Таблица 2.2 – Уровни и интервалы варьирования факторов

| Факторы      |             |             |         | Уровни варьирования |     |     |                        |
|--------------|-------------|-------------|---------|---------------------|-----|-----|------------------------|
| Наименование | Размерность | Обозначение |         | Кодовые             |     |     | интервалы варьирования |
|              |             | натуральное | кодовое | −1                  | 0   | +1  |                        |
|              |             |             |         | натуральные         |     |     |                        |
| Нагрузка     | Н           | $N$         | $X_1$   | 50                  | 125 | 200 | 75                     |
| Скорость     | м/с         | $V$         | $X_2$   | 0,1                 | 0,2 | 0,3 | 0,1                    |

Таблица 2.3 – Ортогональный план

| № | $X_0$ | $X_1$ | $X_2$ | $X_{12}$ | $X_1^2$ | $X_2^2$ |
|---|-------|-------|-------|----------|---------|---------|
| 1 | +1    | –1    | –1    | +1       | +0,33   | +0,33   |
| 2 | +1    | +1    | –1    | –1       | +0,33   | +0,33   |
| 3 | +1    | –1    | +1    | –1       | +0,33   | +0,33   |
| 4 | +1    | +1    | +1    | +1       | +0,33   | +0,33   |
| 5 | +1    | –1    | 0     | 0        | +0,33   | –0,67   |
| 6 | +1    | +1    | 0     | 0        | +0,33   | –0,67   |
| 7 | +1    | 0     | –1    | 0        | –0,67   | +0,33   |
| 8 | +1    | 0     | +1    | 0        | –0,67   | +0,33   |
| 9 | +1    | 0     | 0     | 0        | –0,67   | –0,67   |

В качестве математической модели был принят полином второго порядка:

$$I(h) = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{12} X_1 X_2 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2. \quad (2.2)$$

Использовался ортогональный центральный композиционный план (ОЦКП) второго порядка для двух факторов, включающий полный факторный эксперимент, 4 звездные точки на осях координат, не менее трех опытов в центре плана для оценки воспроизводимости.

Проверка гипотезы об однородности дисперсий параллельных опытов по критерию Кохрена ( $G$ ):

$$G_p = \frac{s_{u \max}^2}{\sum_{u=1}^N s_u^2},$$

где  $s_{u \max}^2$  – наибольшее значение дисперсии параллельных опытов;

$\sum_{u=1}^N s_u^2$  – сумма дисперсий параллельных опытов.

Проверка гипотезы о незначимости коэффициентов регрессии *распределения Стьюдента* ( $1-\alpha = 0,95$  или  $1-\alpha = 0,99$ );

Оценка адекватности модели по критерию Фишера:

$$F_{кр} = \frac{s_{u \max}^2}{s_{u \min}^2},$$

где  $s_{u \max}^2$  – наибольшее значение дисперсии параллельных опытов;

$s_{u \min}^2$  – наименьшее значение дисперсии параллельных опытов.

Помимо описания метода планирования эксперимента, для обработки однофакторной зависимости между технологическими параметрами многокатодного нанесения покрытия CrTiZrNbHf (опорное напряжение  $U_s$ , подача азота в камеру %N) и физико-механическими свойствами применялся метод наименьших квадратов, состоящий в вычислении функции (или гиперплоскости), сумма квадратов между которой и данными минимальна. Обработка производилась с помощью ПО «МНК+», на рисунке 2.5 представлено рабочее окно программы.

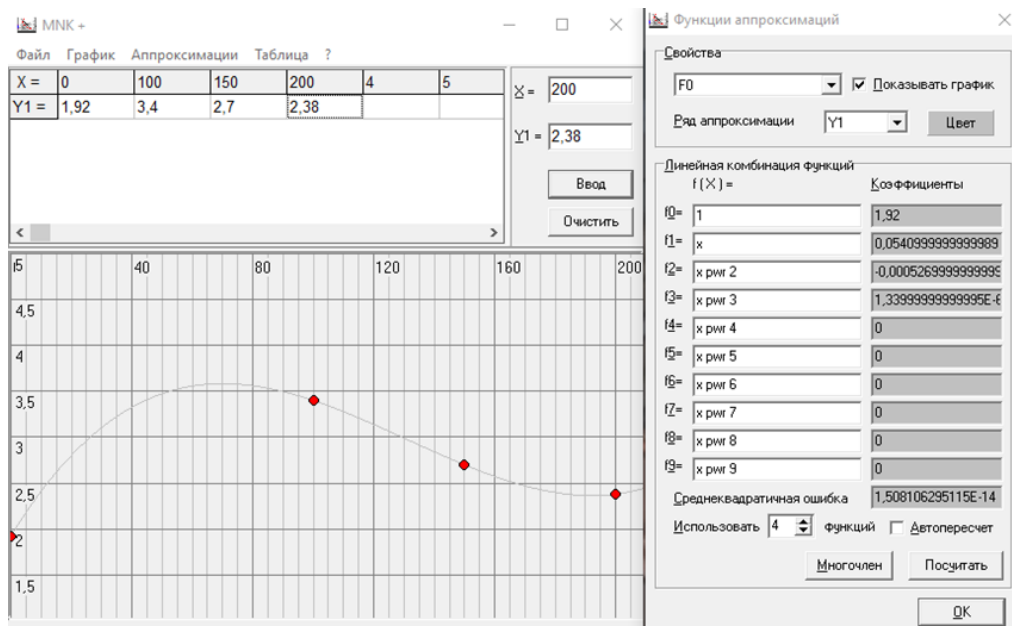


Рисунок 2.5 – Рабочее окно ПО «МНК+»

В левой части окна программы МНК+ (см. рисунок 2.5) приведены дискретные экспериментальные значения независимой переменной  $X$  (опорное напряжение  $U_s$ , подача азота в камеру  $\%N$ ) и соответствующие им значения функций  $Y1$  (физико-механические свойства покрытий) в табличном и графическом виде. В правой части окна программы МНК+ показаны вычисленные программой коэффициенты корреляции в полиномах  $Y1 = f(X)$ , полученных линейной комбинацией функций  $f_0, f_1, \dots, f_n$ , то есть  $Y1 = b_0 \cdot f_0 + b_1 \cdot f_1 + \dots + b_n \cdot f_n$ , где  $b_i$  – коэффициенты корреляции ( $i = 1 \dots n$ ). В правом нижнем углу при вычислении полинома программа рассчитывает среднеквадратичную ошибку (СКО). В левом нижнем углу программа представляет график аппроксимационной зависимости в виде тонкой линии с установлением экспериментальных точек.

Результаты аппроксимации экспериментальных данных физико-механических свойств покрытия ВЭС систем CrTiZrNbHf и (CrTiZrNbHf)N приведены в приложении А.

## Выводы по главе 2

- 1 В качестве подложки для нанесения ВЭС-покрытий выбрана сталь 40ХН2МА с параметрами шероховатости  $R_a \leq 0,12$  мкм;  $R_z \leq 0,6$  мкм и твердостью  $H = 2,5$  ГПа.
- 2 Определены режимы магнетронного распыления и многокатодного осаждения ВЭС-покрытий. Для вакуумно-дугового метода выбраны варьируемые технологические параметры: опорное напряжение, величина подачи азота в вакуумную камеру.
- 3 Сформирован комплекс методов исследования структуры, физико-механических и трибологических свойств покрытий, включающий рентгеноструктурный анализ, наноиндентирование, трибологические испытания при температурах  $-60$ ,  $+25$  и  $150$  °С.
- 4 Для выполнения статистической обработки экспериментальных данных рекомендованы методы планирования эксперимента и метод наименьших квадратов с визуализацией в программах Origin Pro и МНК+.

### **ГЛАВА 3. СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ**

Для достижения указанной в работе цели и решения поставленных задач по повышению износостойкости трибосистем нами выбраны системы CrTiZrNbHf, (CrTiZrNbHf)N с тугоплавкими элементами Nb, Hf и Zr, а также система CuCrMnFeCoNi.

Для проведения исследований по изучению физико-механических и трибологических характеристик этих составов, а также выбора технологических режимов их нанесения и определения параметров физического осаждения, которые позволили бы управлять структурно-фазовым состоянием и физико-механическими свойствами покрытий CrTiZrNbHf, (CrTiZrNbHf)N и CuCrMnFeCoNi, необходимо убедиться, что они обладают единой кристаллической решеткой с твердым раствором, то есть относятся к классу высокоэнтропийных материалов. Для этого необходимо провести исследования по определению химического состава, строения, структурно-фазового состояния выбранных покрытий.

#### **3.1 Определение состава, строения и структуры покрытий CrTiZrNbHf**

Покрyтия системы CrTiZrNbHf, полученные методом трехкатодного дугового осаждения, в данной работе рассматриваются как типичный пример тугоплавкого высокоэнтропийного состава для дуговой технологии. Анализ их состава, строения и микроструктуры позволяет оценить, какие структурные состояния формируются при осаждении многокомпонентных ВЭС, и задать исходный уровень требований к физико-механическим и трибологическим характеристикам покрытий, ориентированных на работу в узлах трения.

Получение высокоэнтропийных систем в виде покрытий потребовало отработку технологических параметров, поскольку физико-химические процессы

при нанесении этого класса покрытий отличаются от широко известных нитридных и углеродных покрытий. При нанесении покрытия CrTiZrNbHf (рисунок 3.1) без подачи опорного напряжения ( $U_s = 0$  В) и с введением в камеру аргона 7–8 % было установлено, что толщина покрытий не позволяет определить химический состав микрорентгеноспектральным методом (EDAX).

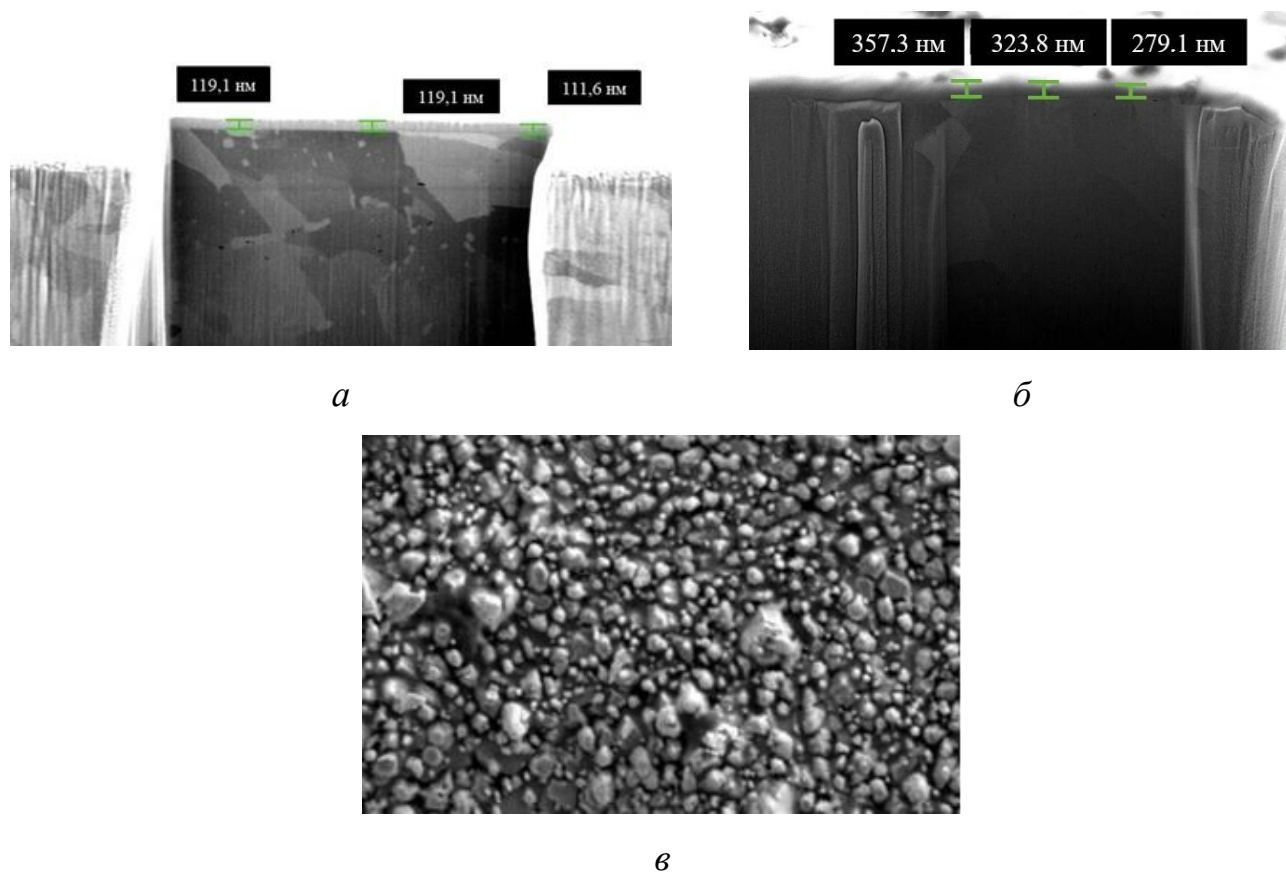


Рисунок 3.1 – Структура покрытия CrTiZrNbHf:  
*а, б* – кросс-секция покрытия с маркерами толщины;  
*в* – зародыши кристаллитов покрытия

Для решения возникшей технологической проблемы по увеличению толщины при нанесении покрытий данного класса можно выделить несколько путей повышения скорости формирования покрытий: 1) увеличение подачи аргона (%Ar); 2) введение в камеру азота (%N); 3) варьирование технологических параметров (магнитная сепарация, ток дугового испарителя, опорное напряжение) [14, 36, 177].

Для формирования твердого раствора замещения нами был выбран метод увеличения подачи аргона с 7–8 до 15 % и варьирование технологическими параметрами. Нами установлено, что варьирование магнитной сепарацией и током дуговых испарителей не позволяет увеличить скорость нанесения и добиться значительного прироста в толщине покрытия. При дальнейших исследованиях показано, что, варьируя параметрами опорного напряжения  $U_s = 0 \dots 150$  В и подачи аргона во время нанесения с 7–8 до 15 %, удалось ускорить процесс формирования покрытий. При таком режиме нанесения возрастает давление с  $\sim 0,2$  до  $\sim 0,45$  Па, что замедляет подвижность адсорбированных на подложку ионов и атомов, то есть тормозит поверхностную диффузию и таким образом способствует увеличению продолжительности стадии зарождения кристаллитов покрытия и образованию мелкозернистой структуры с характерным «куполообразным» рельефом поверхности (рисунок 3.2, *а*).

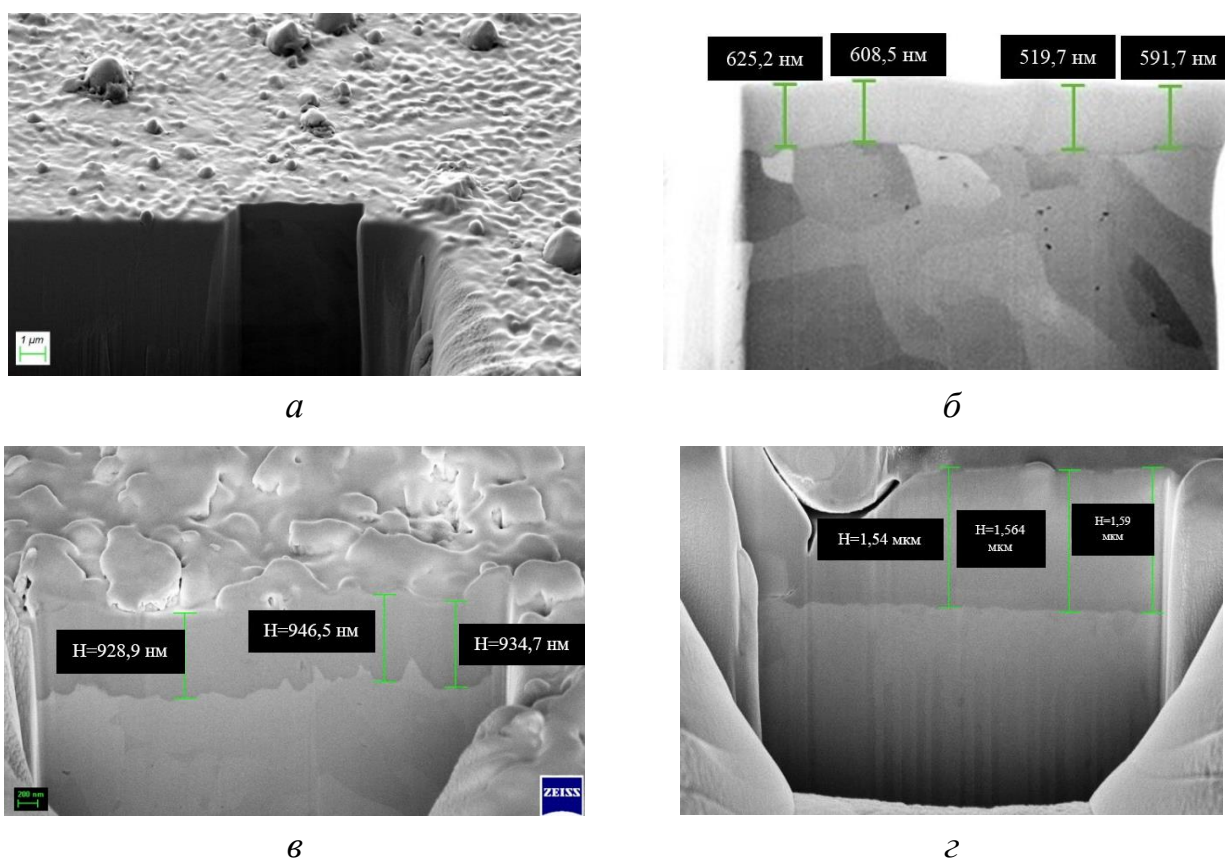


Рисунок 3.2 – Структура покрытий CrTiZrNbHf на поперечных кросс-секциях: *а* – поверхность покрытия; *б–г* – кросс-секция покрытия с маркерами толщины при разном времени напыления (от 2 до 8 ч)

Толщина полученных покрытий CrTiZrNbHf при %Ar = 15 и при значении опорного напряжения  $U_s = 100$  В составила от 0,5 до 1,5 мкм (время нанесения от 2 до 8 ч), данное значение позволило детектировать их элементный состав микрорентгеноспектральным методом (EDAX). На рисунке 3.2 показаны микрофотографии образцов с покрытием CrTiZrNbHf и результаты определения элементного состава методом энергодисперсионного анализа (EDAX).

Как следует из рисунка 3.2, полученные ВЭС-покрытия характеризуются однородностью структуры и плотным прилеганием к подложке. Наличие интерметаллидных фаз при использованных методах исследования структуры в покрытиях не обнаруживается, и качество поверхности в целом обеспечивается высокое. Тем не менее, как видно из рисунка 3.2, *a*, наблюдается относительно небольшое количество капельных артефактов (поверхностных дефектов), формирующихся при форсированном осаждении покрытия или при отключенной системе магнитной сепарации. Таким образом, с точки зрения формирования структуры ионно-плазменных покрытий системы CrTiZrNbHf заданные целевые показатели: толщина, однородность, бездефектность, качество поверхности – были достигнуты. Однако в отношении химического состава покрытий результаты отличаются нестабильностью, что видно из рисунка 3.3, где представлен элементный состав покрытия CrTiZrNbHf, установленный микрорентгеноспектральным методом (EDAX).

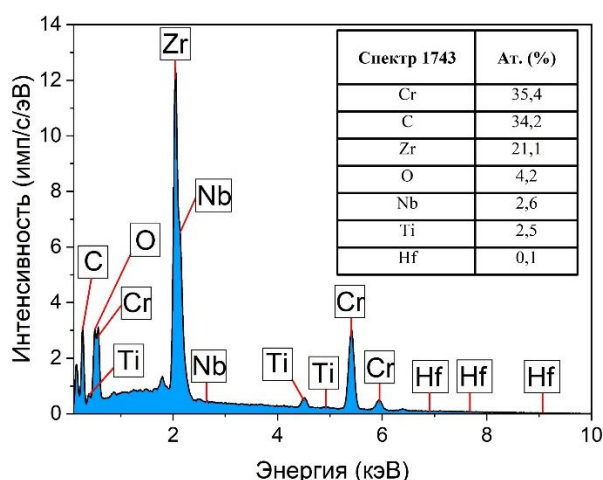


Рисунок 3.3 – Элементный состав (ат.%) ионно-плазменного покрытия CrTiZrNbHf толщиной  $h = 2,8$  мкм при многокатодном дуговом напылении

Рисунок 3.3 демонстрирует, насколько значительным может быть разброс элементного состава в покрытиях при многокатодном дуговом напылении. Эквиатомная концентрация компонентов в покрытиях не была достигнута ни при варьировании основными технологическими параметрами, ни при использовании различных комбинаций элементного состава катодов. Это обусловлено тем, что формирование состава покрытий, в том числе и эквиатомного, связано, главным образом, с наличием многокомпонентного катода в системе дугового испарения вакуумной установки. При этом различие значений фундаментальных физических констант элементов катода, в частности энергий ионизации, существенно затрудняет подбор технологических параметров процесса испарения многокомпонентных катодов, поскольку каждый компонент требует индивидуального режима для разряда дуги, формирования устойчивого катодного пятна, скорости его блуждания по поверхности катода. Известно, что наиболее трудно испаряемы тяжелые химические элементы катодов. Так, Hf (178,5 у.е.) почти вдвое тяжелее всех остальных элементов системы CrTiZrNbHf, и в исследованных покрытиях невозможно было получить содержание Hf более чем 2–3 ат.%, даже при его содержании в многокомпонентном катоде 35–50 ат%, а при некоторых режимах напыления Hf вообще отсутствовал в составе покрытия [177].

Таким образом, по результатам выполненных микрорентгеноспектральных исследований (EDAX) средневзвешенная атомная концентрация элементов  $c_i$  в покрытии (в совокупности по всей базе экспериментальных данных, полученных в работе) составила 35,4, 2,5, 21,1, 2,6 и 0,1 ат.% для Cr, Ti, Zr, Nb и Hf соответственно. Среднестатистическое ориентировочное содержание элементов в изучаемых высокоэнтروпийных покрытиях составило систему  $\text{Cr}_{35,4}\text{Ti}_{2,5}\text{Zr}_{21,1}\text{Nb}_{2,6}\text{Hf}$ , что не соответствует эквиаtomному составу.

Расчет конфигурационной энтропии смешения по выражению (1.1) для указанного состава позволяет установить, что  $\Delta S_{\text{mix}} = 7,38$  Дж/(К·моль), данное значение не соответствует критериальному диапазону  $11 \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 19,5$  Дж/(К·моль) [9, 15, 20]. Дополнительные расчеты критериев ВЭС продемонстрировали, что энтальпия смешения составляет  $\Delta H_{\text{mix}} \approx -10,5$  кДж/моль, разность атомных

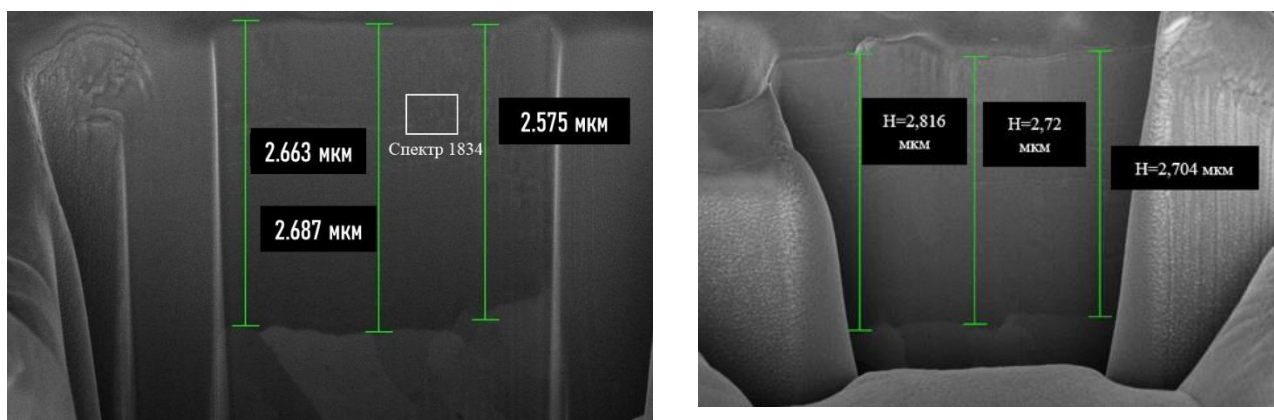
размеров достигает  $\delta \approx 10,6 \%$ , электроотрицательность  $\Delta\chi \approx 0,154$ , а расчетная концентрация валентных электронов составила  $VEC \approx 5,2$ . Совокупность этих значений указывает на ограниченную энтропийную стабилизацию твердого раствора и предрасположенность системы  $\text{CrTiZrNbHf}$  к образованию преимущественно ОЦК-твердого раствора.

Полученные результаты нестабильности химического состава покрытия  $\text{CrTiZrNbHf}$  обусловлены технологическими особенностями нанесения трехкатодным дуговым испарением, что также отмечалось зарубежными исследованиями [178–181]. Это связано с различием в энергиях ионизации и скоростях осаждения тугоплавких элементов, что приводит к отклонениям  $>30 \%$  от эквивалентности. Данные обстоятельства стали причиной выбора магнетронного способа распыления, так как данный метод позволяет формировать покрытие с большой скоростью осаждения и низкой чувствительностью к поверхностным дефектам подложки.

Попытки повысить скорость формирования ВЭС-покрытий предпринимались, в частности, за счет введения азота в рабочую камеру [9, 14, 182]. Также известно, что использование азота в качестве рабочего газа наряду с аргоном приводит к интенсификации процесса ионизации, стабилизации плазменного разряда и существенному росту физико-механических характеристик покрытия. На рисунке 3.4 приведены структура и элементный состав покрытия  $(\text{CrTiZrNbHf})\text{N}$ .

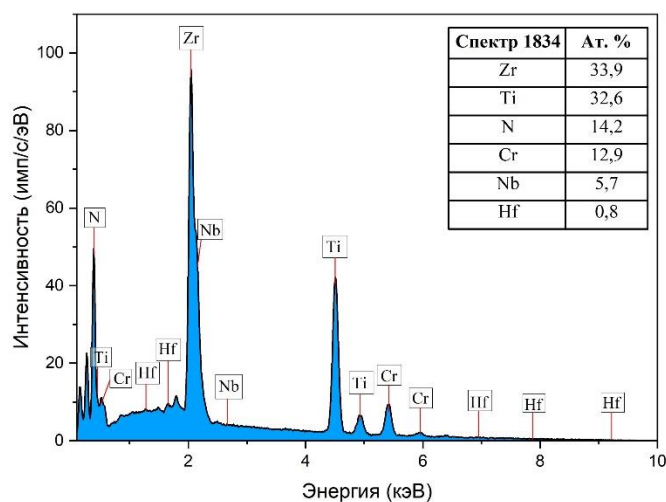
Введение в рабочую камеру азота в качестве реакционного газа способствует более полноценному формированию состава покрытия. Как видно из рисунка 3.4, в нитридной модификации покрытия  $\text{CrTiZrNbHf}$  значительно повысилась концентрация Zr, Ti, Nb, и в составе покрытия обнаруживается Hf, чего не наблюдалось в чисто металлических многокомпонентных покрытиях (см. рисунок 3.3). Однако применение азота также не позволяет сформировать покрытие эквивалентного состава при использовании различных трехкатодных систем дугового напыления, что является дополнительным аргументом в пользу

магнетронного метода для получения высокоэнтропийных ионно-плазменных покрытий эквиатомного состава.



а

б



в

Рисунок 3.4 – Структура покрытия (CrTiZrNbHf)N:

а, б – кросс-секция покрытия; в – элементный состав покрытия (ат. %).

При этом остается открытым вопрос об образовании нитридных фаз в покрытии ВЭС системы CrTiZrNbHf. Вопрос важен в том отношении, что формирование нитридных фаз противоречит классическим представлениям о высокоэнтропийных системах, которые должны представлять собой твердые растворы [18]. К тому же присутствие атомов азота в системе CrTiZrNbHf заведомо нарушает критерий дисторсии  $\delta$ . Учитывая, что почти все компоненты покрытия обладают высоким химическим сродством к азоту, повышение его концентрации в

вакуумной камере при напылении вызовет декомпозиционный эффект в покрытии – диссоциацию многокомпонентного твердого раствора  $\text{CrTiZrNbHf}$  на ряд вторичных фаз, нитридов и интерметаллидов, например, по реакции:  $(\text{CrTiZrNbHf})\text{N} \rightarrow \text{HfCr}_2 + \text{HfTi}_2\text{N} + \text{Zr}_2\text{N} + \text{Nb}$  [18].

По результатам выполненных микрорентгеноспектральных исследований (EDAX) средневзвешенная атомная концентрация элементов  $c_i$  в покрытии составила 12,9, 32,6, 33,9, 5,7, 0,8 и 14,2 ат. % для Cr, Ti, Zr, Nb, Hf и N соответственно. Повышение средневзвешенной атомной концентрации благодаря внедрению в состав покрытия позволило существенно увеличить значение энтропии смешения. Для покрытия  $(\text{CrTiZrNbHf})\text{N}$  установлено значение  $\Delta S_{\text{mix}} = 12,37$  Дж/(К·моль), что соответствует критериальным требованиям [9, 12]. Дополнительные расчеты критериев ВЭС продемонстрировали, что энтальпия смешения составляет  $\Delta H_{\text{mix}} \approx -3,05$  кДж/моль, разность атомных размеров достигает  $\delta \approx 21,1$  %, электроотрицательность  $\Delta \chi \approx 0,558$ , а расчетная концентрация валентных электронов составила  $VEC \approx 4,46$ . Совокупность этих значений создает предпосылки к образованию в покрытии  $(\text{CrTiZrNbHf})\text{N}$  сильно искаженного твердого раствора с формированием нитридных фаз.

Для подтверждения сделанных на основе расчетных критериев выводов о типе кристаллической решетки и фазовом составе покрытий  $\text{CrTiZrNbHf}$  и  $(\text{CrTiZrNbHf})\text{N}$ , доказывающих высокоэнтропийность данных покрытий, необходимо провести рентгеноструктурный анализ (РСА), позволяющий напрямую фактически идентифицировать структурно-фазовое состояние покрытий  $\text{CrTiZrNbHf}$  и  $(\text{CrTiZrNbHf})\text{N}$ .

### 3.2 Рентгеноструктурный анализ покрытий $\text{CrTiZrNbHf}$ и $(\text{CrTiZrNbHf})\text{N}$

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводился на образцах с покрытиями системы  $\text{CrTiZrNbHf}$  и  $(\text{CrTiZrNbHf})\text{N}$ , имеющих максимальную толщину покрытий ВЭС. В качестве базовых использовались дифрактограммы, полученные с образцов-подложек из стали 40ХН2МА без покрытий.

На полученных дифрактограммах образцов на подложках из стали 40ХН2МА как у покрытия, так и у подложки наблюдается картина, характерная для ОЦК-ячейки твердого раствора на основе  $\alpha$ -железа (рисунок 3.5). Причем у образцов с покрытиями рефлексы лучше разрешены (имеется дублетность) и более узкие, что свидетельствует о более равновесной структуре (рисунок 3.6).

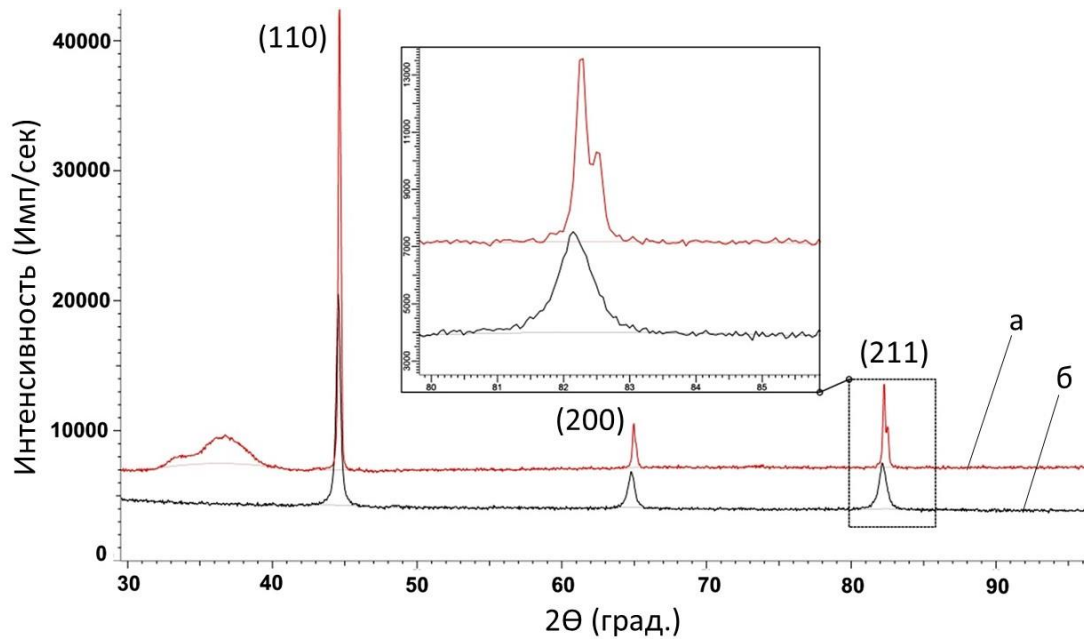


Рисунок 3.5 – Дифрактограммы, полученные с поверхности образцов:

*a* – покрытие CrTiZrNbHf; *б* – подложка 40ХН2МА

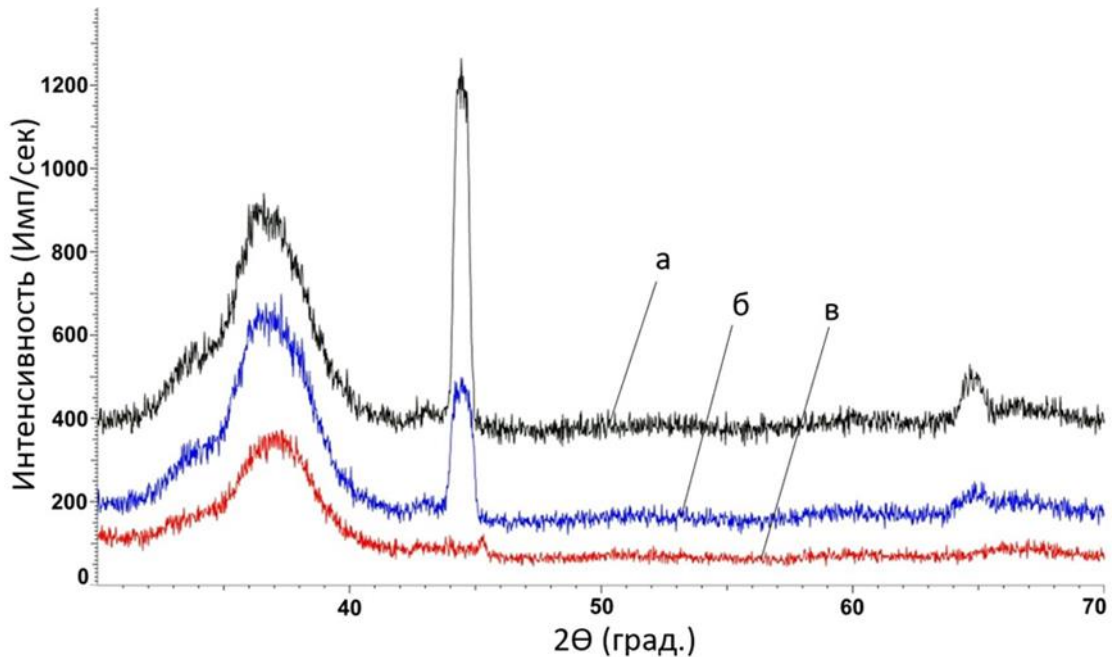


Рисунок 3.6 – Дифрактограммы, полученные с поверхности покрытия образца

с подложкой из стали 40ХН2МА в режиме скольжения:

*a* – 5°; *б* – 3°; *в* – 1°

На дифрактограммах образцов с покрытием имеются широкие диффузные рефлексы в районе брэгговских углов  $2\Theta = 38...41^\circ$  (см. рисунок 3.5). Их центры тяжести приходятся соответственно на  $33,7^\circ$  и  $36,7^\circ$ . Отнести эти рефлексы к конкретным фазам не представляется возможным в силу размытости. Провести их индицирование с использованием автоматических запросов прибора невозможно, в базе данных дифрактометра удовлетворительных аналогов для подобных веществ нет. Наличие таких рефлексов может быть связано с формированием псевдоаморфной структуры по типу быстрозакаленных сплавов или с наноструктурным состоянием изучаемого объекта.

Для полноценного анализа данных на приведенной на рисунке 3.5 дифрактограмме необходимо выделить рефлексы, принадлежащие покрытию и подложке, это возможно сделать инструментальным способом.

Инструментальный способ разделения рефлексов покрытия и подложки заключается в использовании метода скользящих рентгеновских лучей. Он применяется при исследованиях слоев с толщиной меньшей информативной глубины рентгеновской дифракции в схеме фокусировки по Брэггу – Brentano. Метод основан на уменьшении глубины зондирования приповерхностного слоя образца при уменьшении угла скольжения рентгеновского луча. При этом информативный объем образца остается большим, что позволяет исследовать покрытия и тонкие пленки, в том числе и послойно. Результаты использования скользящего режима дифракции приведены на рисунке 3.6.

Дифрактограмма, полученная при последовательном уменьшении угла скольжения рентгеновского луча с 5 до 1 град (см. рисунок 3.6), показывает, что при уменьшении угла скольжения рефлексы, расположенные на углах отражения  $2\Theta \geq \sim 40$  град, постепенно снижают интенсивность своих пиков и при  $2\Theta < 1$  град совсем исчезают из дифрактограмм. Согласно методике режима скольжения [166, 167], эти «исчезающие» рефлексы относятся к глубинным слоям исследуемых образцов, то есть к основному металлу подложки. При этом рефлексы на углах отражения  $2\Theta = 33,7$  град и  $2\Theta = 36,7$  град лишь незначительно снижают свою интенсивность. Их устойчивость при скольжении рентгеновского пучка на малых

углах показывает, что эти рефлексы относятся к поверхностному слою образца, отличному по структуре от основного металла, то есть характеризуют покрытие. Эксперименты в режиме скольжения демонстрируют уменьшение интенсивности ОЦК-рефлексов с уменьшением угла скольжения (см. рисунок 3.6). Это с большей долей вероятности позволяет говорить о том, что рефлексы от ОЦК-структуры, наблюдаемые на дифрактограммах образцов с покрытиями, являются рефлексами от стальной основы.

Таким образом, результаты применения инструментального метода качественно подтверждают результаты расчетного метода в том, что исследуемое покрытие характеризуется рефлексами на углах отражения  $2\Theta = 33,7$  град и  $2\Theta = 36,7$  град.

Однако с индицированием плоскостей отражения покрытия, с анализом его структурного и фазового состояния дело обстоит непросто, поскольку нам неизвестна кристаллическая решетка покрытия ВЭС. Как уже отмечалось, определить фазовый состав покрытия по сильно уширенным рефлексам на углах отражения  $2\Theta = 33,7$  град и  $2\Theta = 36,7$  град (см. рисунки 3.5 и 3.6), которые наблюдаются только у покрытия, не представляется возможным, поэтому какие-то заключения о структуре и фазах покрытия можно делать только на основе косвенных данных, к которым относятся, в частности, результаты моделирования и литературных источников.

Результаты компьютерного моделирования, представленные в работе [141], характеризуют ВЭС систем  $\text{TiZrNbHf}$  и  $\text{TiZrNbVHf}$  как твердые растворы с триклинной кристаллической решеткой и прогнозируют центр тяжести ее основного рефлекса на угле отражения  $2\Theta \approx 37$  град, что практически совпадает с результатами экспериментальных дифрактограмм на рисунках 3.5, 3.6. Однако моделирование проводилось при условии упорядоченного расположения атомов в решетке многокомпонентного твердого раствора, что дает на модельной дифрактограмме узкий рефлекс высокой интенсивности. На экспериментальных же дифрактограммах покрытий этот основной рефлекс имеет сильное уширение и неразрешенный дублет. Это свидетельствует о слабой упорядоченности твердого

раствора, имеющего хаотическое распределение атомов компонентов, о высоких напряжениях решетки (по-видимому, связанных с атомноразмерным фактором), а также не исключает возможность наноструктурирования покрытия и наличия определенной степени его аморфизации.

В качестве резюмирующего заключения следует отметить, что с точки зрения РСА высокоэнтропийное состояние многокомпонентных ионно-плазменных покрытий проявляется в виде рефлексов отражения, которые, как правило, не могут быть индцированы ПО дифрактометра стандартными процедурами поиска в существующих базах данных. В покрытии ВЭС системы CrTiZrNbHf такие рефлексы были обнаружены на углах отражения  $2\Theta = 33,7, 36,7$  и  $41,85$  град. С точки зрения теории сплавов они должны быть рефлексами кристаллографических плоскостей многокомпонентного твердого раствора преимущественно с решеткой ОЦК, «модифицированной» внутренними напряжениями (влияние атомноразмерного фактора), наличием нанокристалличности в покрытии или существованием в нем микрообъемов ближнего порядка. С увеличением толщины покрытия и ростом в нем внутренних напряжений происходит уширение этих рефлексов вплоть до полного подавления.

Для наглядности сравнения на рисунке 3.7 приведены две дифрактограммы покрытий толщиной  $\sim 2,5$  мкм: образца с нитридным покрытием системы (CrTiZrNbHf)N и образца с покрытием системы CrTiZrNbHf (без азота).

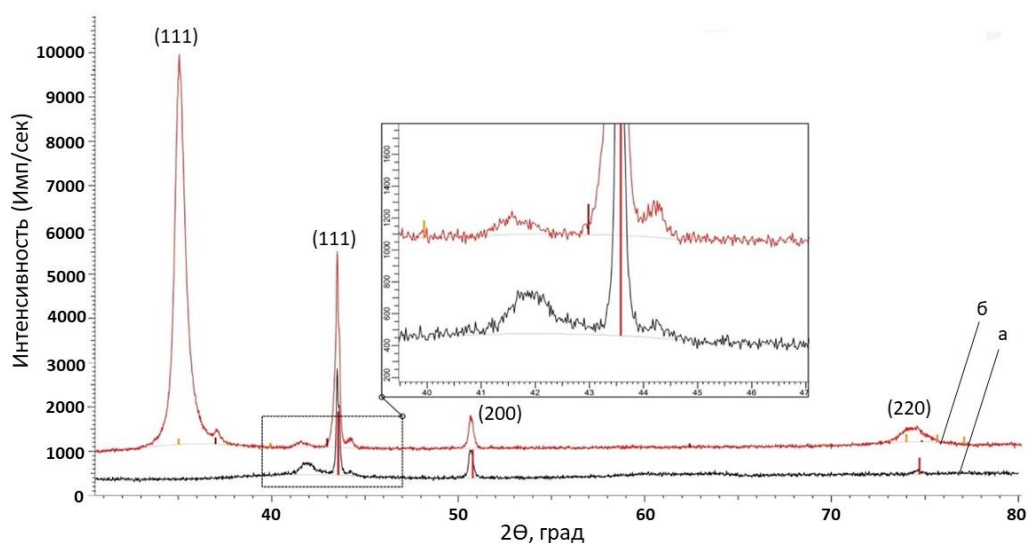


Рисунок 3.7 – Дифрактограммы, полученные с поверхности покрытий:

*a* – CrTiZrNbHf; *б* – (CrTiZrNbHf)N

Среди особенностей приведенных дифрактограмм следует отметить идентификацию полного набора рефлексов аустенитной стали на углах отражения  $2\Theta = 43,57, 50,80$  и  $74,65$  град; наличие в покрытии  $(\text{CrTiZrNbHf})\text{N}$  рефлексов нитридных фаз  $\text{TiN}_{0,26}$  на углах  $2\Theta = 35$  и  $74$  град и  $(\text{Cr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{N}$  на углах  $2\Theta = 37$  и  $43$  (очень слабый) град; присутствие в покрытии  $\text{CrTiZrNbHf}$  неопознанных рефлексов на углах  $2\Theta = 41,85$  и  $44,25$  (очень слабый) град.

Неопознанные рефлексы идентифицировать и атрибутировать не удастся. Поэтому можно только высказать предположение, что эти рефлексы имеют отношение к многокомпонентному твердому раствору, которым характеризуется обычно ВЭС. Эти рефлексы присутствуют и в нитридном покрытии на рисунке 3.7, но выражены значительно слабее и смещены в сторону меньших углов  $2\Theta$ , что может быть объяснено, как обеднение твердого раствора металлическими компонентами, в частности Cr и Ti, за счет образования в покрытии нитридов этих металлов.

Проведенный рентгеноструктурный анализ покрытия  $(\text{CrTiZrNbHf})\text{N}$  позволил установить, что в нитридном покрытии идентифицированы характерные рефлексы нитридных фаз  $\text{TiN}_{0,26}$  и  $(\text{Cr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{N}$ , что подтверждает формирование нитридной составляющей структуры, ожидаемой при низком  $VEC$  и повышенной  $\Delta\chi$ . Также обнаружены неопознанные рефлексы, которые предположительно связаны с формированием сложного многокомпонентного твердого раствора, характерного для ВЭС, с предсказываемым высоким значением  $\Delta S_{\text{mix}}$ . Поэтому данное покрытие можно отнести к классу нитридных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов. Важным результатом является смещение и ослабление неопознанных рефлексов в нитридной модификации покрытия, что свидетельствует об обеднении твердого раствора металлическими компонентами Cr и Ti вследствие их участия в формировании нитридных соединений.

Введение азота в систему  $\text{CrTiZrNbHf}$  приводит к формированию нитридных фаз и упрочнению поверхностного слоя покрытия, что сопровождается ростом твердости и потенциальной износостойкости по сравнению с металлическим покрытием. Одновременно структурно-фазовое состояние азотсодержащего

покрытия становится более сложным, увеличивается количество фазовых границ и внутренних напряжений, что определяет его повышенную чувствительность к условиям трения и служит основанием для последующего анализа ограничений дуговой технологии при формировании нитридных высокоэнтропийных покрытий.

Опираясь на установленную связь между химическим составом, расчетными критериями ВЭС и фазовым состоянием покрытий  $\text{CrTiZrNbHf}$  и  $(\text{CrTiZrNbHf})\text{N}$ , в последующих разделах работы рассмотрим влияние опорного напряжения ( $U_s$ ) и подачи азота ( $\%N$ ) в камеру на их физико-механические и трибологические свойства.

### **3.3 Определение состава, строения и структуры покрытий $\text{CuCrMnFeCoNi}$**

Нанесение покрытий системы  $\text{CuCrMnFeCoNi}$  осуществлялось магнетронным методом распыления. Как говорилось в разделе 3.1, при нанесении покрытий системы  $\text{CrTiZrNbHf}$  трехкатодным дуговым методом не удалось добиться высокой скорости нанесения и получить эквиатомный состав покрытий. Данные факторы стали причиной выбора магнетронного способа распыления, так как данный метод позволяет формировать покрытие с большой скоростью осаждения и низкой чувствительностью к поверхностным дефектам подложки. Структура полученных покрытий приведена на рисунке 3.8.

Качество подготовки поверхности образцов сможет гарантировать хорошую адгезию покрытия с подложкой, что наглядно видно на рисунка 3.8, *a–г*. В случае некачественной подготовки поверхности образцов на границе «покрытие – подложка» не будет идеального прилегания, что приведет к слабой адгезии и отслаиванию покрытия, однако это не нарушает его геометрии и не провоцирует формирование дефектов в покрытии в виде трещин, сколов или макродеформаций.

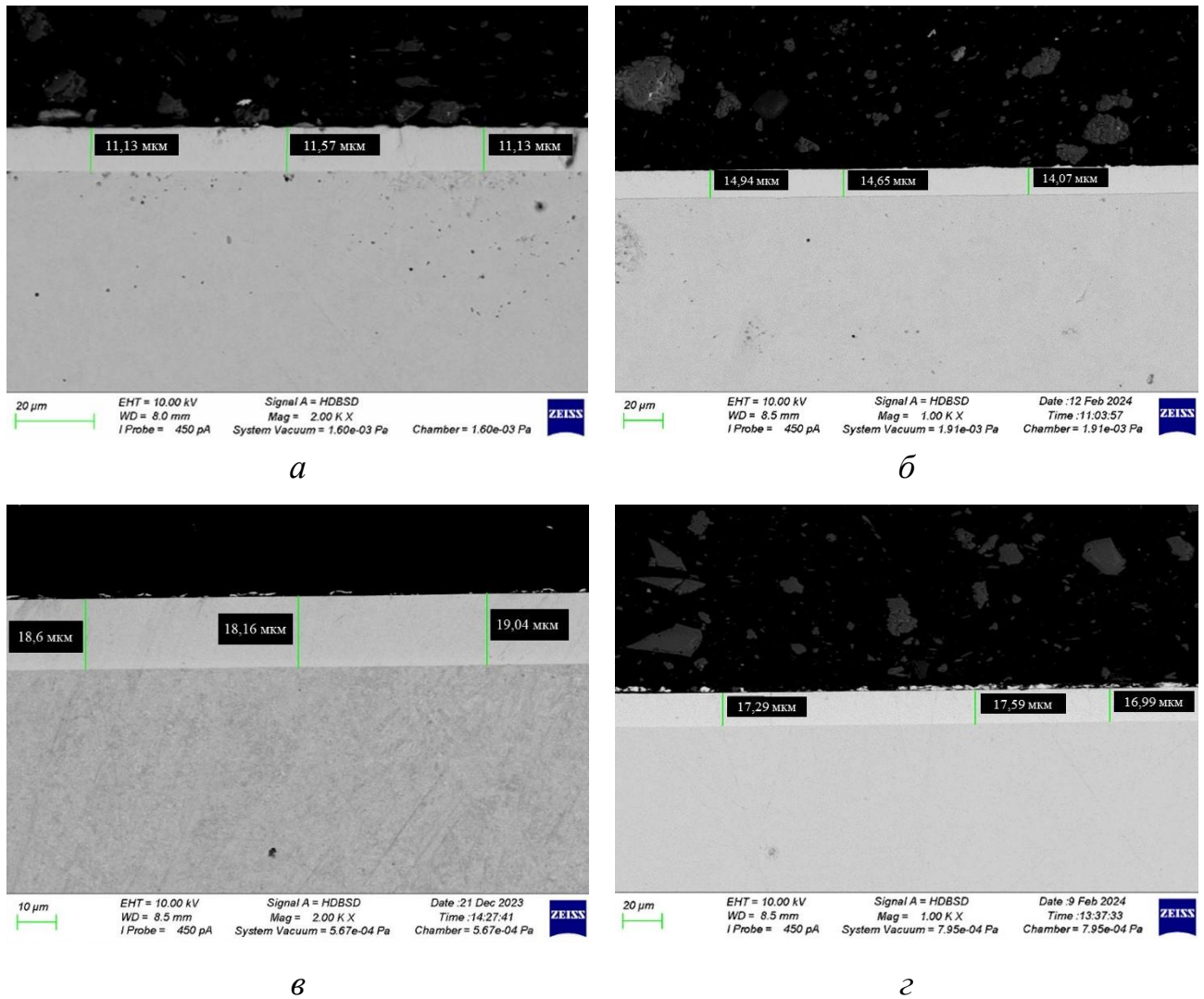


Рисунок 3.8 – Структура покрытий CuCrMnFeCoNi в поперечном сечении (а–г)

При магнетронном способе напыления можно регулировать толщину покрытий в широких пределах. Так, на рисунке 3.8 представлены покрытия с толщиной 11–19 мкм, соответствующей времени напыления 4–6 ч. Скорость формирования покрытия при использовании магнетронного метода составила  $a_D = 0,045\text{--}0,053$  мкм/мин. Данное значение превышает скорость нанесения катодно-дуговым испарением системы CrTiZrNbHf:  $a_D = 0,004\text{--}0,006$  мкм/мин, а также ее нитридной модификации.

Результаты рентгеновского энергодисперсионного анализа (EDAX) химического состава покрытий CuCrMnFeCoNi приведены на рисунке 3.9.

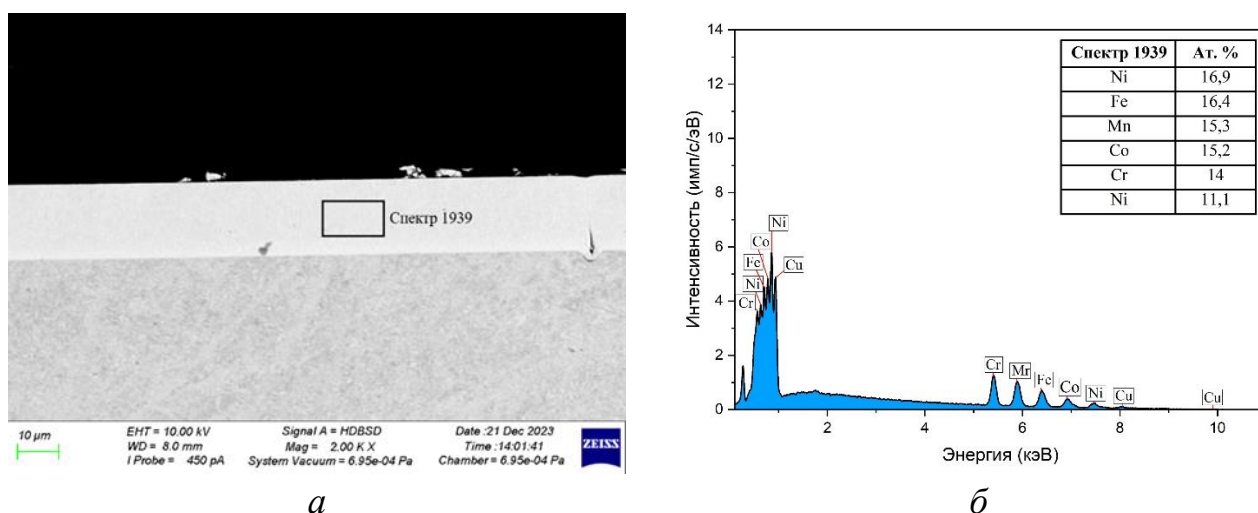


Рисунок 3.9 – Структура и элементный состав покрытия CuCrMnFeCoNi:

*а* – поверхность покрытия; *б* – элементный состав покрытия (ат%)

В покрытиях отмечается практически тот же элементный состав, близкий к эквиатомному, что и в магнетронных мишенях. Таким образом, подводя итог, можно сказать, что переход от катодно-дугового напыления системы CrTiZrNbHf к магнетронному напылению системы CuCrMnFeCoNi оправдывает себя с точки зрения скорости напыления и получения гарантированного эквиатомного состава покрытий. Толщина покрытий системы CuCrMnFeCoNi составила 11–19 мкм, что значительно превышает толщину систем CrTiZrNbHf (0,5–1,5 мкм) и (CrTiZrNbHf)N (2,5–2,8 мкм).

Исходя из этого можно предположить, что при использовании таких покрытий, например, в нагруженных трибосопряжениях подобное строение покрытия не будет оказывать критического влияния на его работоспособность в силу того, что:

а) при нагрузках в области упругих деформаций сопротивление деформации оказывает матрица (основной объем) покрытия, а не дефектные области;

б) при нагрузках в области пластических деформаций благодаря высокой пластичности и низкой свободной энергии покрытия ВЭС имеют повышенный ресурс для диссипации энергии деформации по механизму наноструктурирования, когда избыточная энергия перераспределяется во вновь образованных границах зерен (поскольку в покрытии нет межфазных границ, они не становятся

аккумуляторами избыточной локальной энергии деформации в виде плоских скоплений дислокаций критического размера или в виде зародышей трещин).

По результатам выполненных микрорентгеноспектральных исследований (EDAX) средневзвешенная атомная концентрация элементов  $c_i$  в покрытии составила 11,1, 14, 15,3, 16,4, 15,3 и 16,9 ат. % для Cu, Cr, Mn, Fe, Co, Ni соответственно. Баланс 11,1 ат.% составляют кислород (6–9 ат.%) и углерод (2–5 ат.%), типичные примеси для магнетронного напыления [74, 183]. Содержание Fe и Ni незначительно снизилось (1–1,5 ат.%) относительно их содержания в мишени (18 ат.% каждый). Это связано с низкими коэффициентами распыления и стабильности в плазменном потоке. Данное элементное содержание компонентов принято в качестве ориентировочного **эквивалентного состава** изучаемых высокоэнтропийных покрытий, то есть далее по умолчанию рассматривается покрытие состава  $\text{Cu}_{11,1}\text{Cr}_{14}\text{Mn}_{15,3}\text{Fe}_{16,4}\text{Co}_{15,2}\text{Ni}_{16,9}$ .

Для покрытия  $\text{CuCrMnFeCoNi}$  установлено значение  $\Delta S_{\text{mix}} = 13,83$  Дж/(К·моль), что соответствует критериальным требованиям [9, 12]. Дополнительные расчеты критериев ВЭС продемонстрировали, что энтальпия смешения составляет  $\Delta H_{\text{mix}} \approx +0,16$  кДж/моль, разность атомных размеров достигает  $\delta \approx 1,14$  %, электроотрицательность  $\Delta \chi \approx 0,136$ , а расчетная концентрация валентных электронов составила  $VEC \approx 8,44$ . Совокупность этих значений создает предпосылки к образованию в покрытии  $\text{CuCrMnFeCoNi}$  однофазного твердого раствора с ГЦК-решеткой, характерного для кантор-подобных ВЭС.

Для подтверждения сделанных на основе расчетных критериев выводов о типе кристаллической решетки и фазовом составе покрытия  $\text{CuCrMnFeCoNi}$  необходимо провести рентгеноструктурный анализ (РСА), позволяющий напрямую фактически идентифицировать структурно-фазовое состояние покрытия  $\text{CuCrMnFeCoNi}$ .

### 3.4 Рентгеноструктурный анализ покрытий CuCrMnFeCoNi

Полученная толщина покрытия CuCrMnFeCoNi 11–19 мкм позволяет провести РСА без влияния спектров подложки из стали 40ХН2МА. Дифрактограмма покрытия CuCrMnFeCoNi представлена на рисунке 3.10.

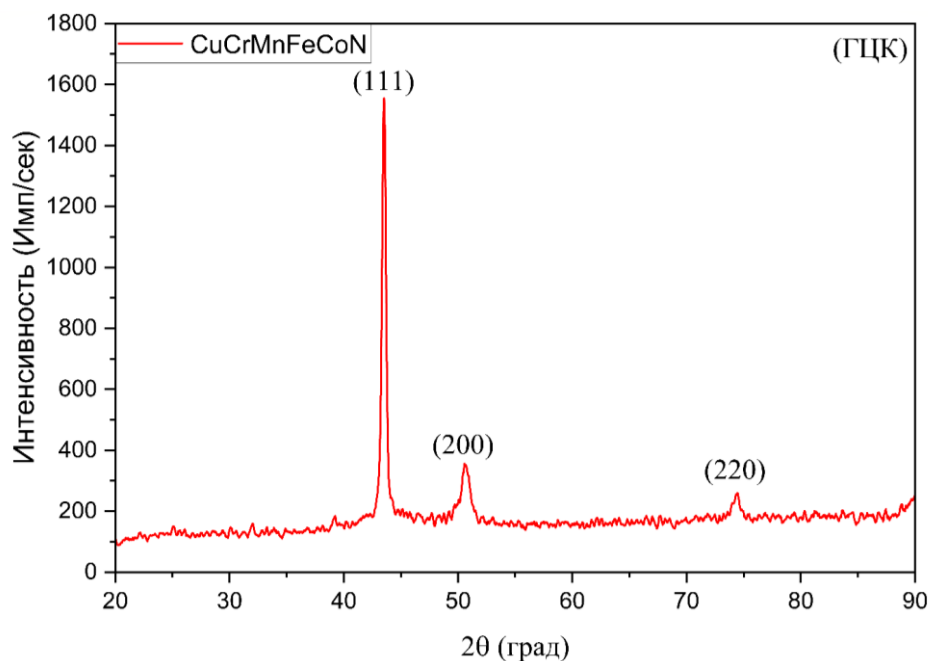


Рисунок 3.10 – Дифрактограмма, полученная с поверхности покрытия CuCrMnFeCoNi

Расшифровка данной диаграммы позволила определить, что высокий пик на угле  $2\Theta = 43,48^\circ$  соответствует плоскости (111) с  $d = 2,080 \text{ \AA}$ , данный пик характеризует ГЦК-структуру. Все три рефлекса на углах  $43,48^\circ$ ,  $50,65^\circ$  (плоскость (200) с  $d = 1,801 \text{ \AA}$ ),  $74,29^\circ$  (плоскость (220) с  $d = 1,276 \text{ \AA}$ ) являются свидетельством ГЦК-структуры.

Сравнение с эталонными дифрактограммами чистой меди или аустенитной стали показало существенные отклонения в относительных интенсивностях и угловых положениях рефлексов. По сравнению с медью задавлены и смещены в сторону больших углов  $2\Theta$  рефлексы на углах  $50,65^\circ$  и  $74,29^\circ$ , а также задавлен и сдвинут на  $2\Theta \approx 90^\circ$  рефлекс чистой меди  $88,535^\circ$ ; по сравнению с  $\gamma$ -Fe рефлексы сдвинуты значительно меньше, но снижение интенсивностей – большое,

аналогичное меди, что свидетельствует о формировании твердого раствора элементов ВЭС в виде искаженной решетки ГЦК. Результаты, полученные с помощью РСА, позволяют установить, что кристаллическая структура покрытия CuCrMnFeCoNi представляет собой твердый раствор в виде незначительно искаженной ГЦК-решетки.

Формирование однофазной ГЦК-структуры важно для трибологических свойств CuCrMnFeCoNi. Данная структура позволяет распределять деформацию при контактном нагружении и предотвращать локализацию трещин. В отличие от ОЦК-структур, склонных к катастрофическому разрушению при ударных и высокоскоростных нагрузках, ГЦК-структура сохраняет пластичность и способность к энергоемкому поглощению деформации даже при высоких скоростях перемещения трибосистемы [184, 185].

### **3.5 Физико-механические свойства покрытий CrTiZrNbHf, (CrTiZrNbHf)N и CuCrMnFeCoNi**

В рамках выполнения диссертационного исследования изучались физико-механические характеристики не только покрытий ВЭС систем CuCrMnFeCoNi, CrTiZrNbHf, но и (CrTiZrNbHf)N. На основе результатов рентгеноструктурного анализа, приведенных ранее в настоящей главе, установлено, что при введении азота в вакуумную камеру в покрытия (CrTiZrNbHf)N формируются нитриды  $TiN_{0,26}$  и  $(Cr_{0,5}Ti_{0,5})N$ , в результате чего покрытие приобретает многофазную структуру. Именно поэтому особо интересным и важным представляется установление влияния технологических параметров нанесения покрытий опорного напряжения ( $U_s$ ) и подачи азота в камеру ( $\%N$ ) на физико-механические характеристики.

В таблице 3.1 приведены физико-механические свойства покрытия CrTiZrNbHf.

Таблица 3.1 – Экспериментальные данные\* физико-механических свойств CrTiZrNbHf покрытий

| Материал                                     | Параметр $U_s$ , В | $H$ , ГПа | $E$ , ГПа    | $H/E$   | $H^3/E^2$ , ГПа |
|----------------------------------------------|--------------------|-----------|--------------|---------|-----------------|
| 40ХН2МА<br>сорбитная структура               | —                  | 2,5       | 200          | 0,0125  | 0,00039         |
| Покрывтие системы<br>CrTiZrNbHf<br>(% N = 0) | 0                  | 3,4±1,48  | 273±22,43    | 0,012   | 0,0005          |
|                                              | 50                 | 5,08±0,72 | 159±21,85    | 0,03125 | 0,014           |
|                                              | 100                | 7,56±0,97 | 134,8±25,26  | 0,056   | 0,0292          |
|                                              | 150                | 6,11±1,25 | 122,07±12,85 | 0,05    | 0,0153          |

\* – индексы упругости ( $H/E$ ) и пластичности ( $H^3/E^2$ ) получены расчетным путем с использованием усредненных экспериментальных значений величин  $H$  и  $E$ , приведенных в таблице.

Представленные в таблице 3.1 данные для покрытий системы CrTiZrNbHf статистически обработаны с помощью метода наименьших квадратов (МНК) в программном обеспечении «МНК+». Полученные зависимости изменения всех физико-механических характеристик покрытий от значения опорного напряжения с большой точностью аппроксимируются с низким значением среднеквадратического отклонения в виде полиномов 3-й степени:

$$H(U_s) = 3,4 - 0,0713 \cdot U_s + 0,00113 \cdot U_s^2 - 6,387 \cdot 10^{-6} \cdot U_s^3,$$

$$E(U_s) = 273 - 3,7 \cdot U_s + 0,0336 \cdot U_s^2 - 1,044 \cdot 10^{-4} \cdot U_s^3,$$

$$H/E(U_s) = 0,012 + 8,83 \cdot 10^{-5} \cdot U_s + 8,35 \cdot 10^{-6} \cdot U_s^2 - 4,83 \cdot 10^{-8} \cdot U_s^3,$$

$$H^3/E^2(U_s) = 5 \cdot 10^{-4} + 4,76 \cdot 10^{-5} \cdot U_s + 6,5 \cdot 10^{-6} \cdot U_s^2 - 4,1 \cdot 10^{-8} \cdot U_s^3.$$

Для наглядности аппроксимированные зависимости представлены на рисунке 3.11.

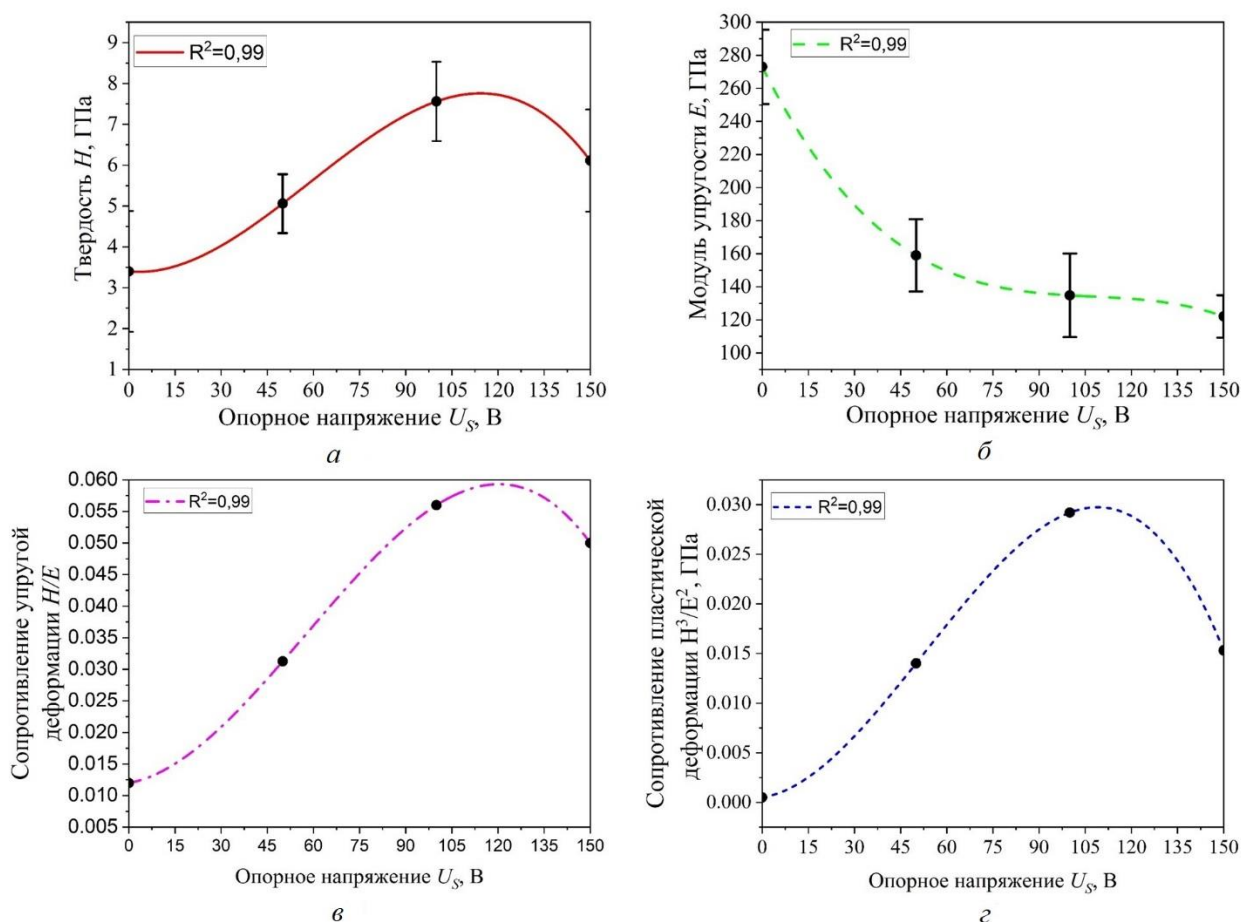


Рисунок 3.11 – Зависимости физико-механических свойств покрытия системы CrTiZrNbHf от напряжения смещения  $U_s$ :

$$а - H = f(U_s); б - E = f(U_s); в - H/E = f(U_s); г - H^3/E^2 = f(U_s)$$

Полученные результаты исследования физико-механических свойств покрытий системы CrTiZrNbHf свидетельствуют о том, что покрытия обладают невысокими значениями твердости  $H$  и модуля упругости  $E$ , что неудивительно для твердого раствора с металлической химической связью. Из анализа аппроксимированных зависимостей (см. рисунок 3.11) можно сделать вывод, что увеличением опорного напряжения на образце  $U_s$  от 0 до 150 В можно повысить уровень физико-механических свойств покрытий, кроме модуля упругости, но максимальное значение упругой  $H/E$  и пластической  $H^3/E^2$  деформации наблюдается в диапазоне  $U_s = 105\text{--}115$  В, при этом значение модуля упругости является минимальным при данном значении напряжении, эта тенденция приводящая к снижению  $E$ , пока не находит своего объяснения.

На основе полученных однопараметрических зависимостей несложно выделить область значений опорного напряжения:

$$U_s = 105\text{--}115 \text{ В},$$

позволяющую получить максимальные физико-механические свойства покрытия CrTiZrNbHf:

$$H \geq 7,5 \text{ ГПа}; E \geq 130 \text{ ГПа}; H/E \geq 0,057; H^3/E^2 \geq 0,028 \text{ ГПа}.$$

Варьируя значением опорного напряжения, можно повысить физико-механические свойства, за исключением  $E$ . Определенная область оптимальных значений опорного напряжения  $U_s$  при нанесении системы CrTiZrNbHf:  $U_s = 105\text{--}115 \text{ В}$  позволяет повысить значения  $H$  в 2 раза,  $H/E$  в  $\sim 5$  раз и  $H^3/E^2$  в  $\sim 56$  раз, по сравнению с образцом без подачи опорного напряжения. Значительное повышение значений упругой и пластической деформации должно повысить износостойкость полученных покрытий.

При определении физико-механических характеристик системы (CrTiZrNbHf)N вариативный параметр – поток азота, подаваемого в рабочую камеру в процессе напыления покрытия (%N). Физико-механические свойства покрытий (CrTiZrNbHf)N приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Экспериментальные данные\* физико-механических свойств покрытий (CrTiZrNbHf)N

| Материал                                                             | Параметр<br>%N | $H$ , ГПа        | $E$ , ГПа          | $H/E$  | $H^3/E^2$ ,<br>ГПа |
|----------------------------------------------------------------------|----------------|------------------|--------------------|--------|--------------------|
| 40ХН2МА сорбитная структура                                          | —              | 2,5              | 200                | 0,0125 | 0,00039            |
| Покрытие системы<br>(CrTiZrNbHf)N<br>( $U_s \approx 100 \text{ В}$ ) | 0              | $7,5 \pm 1,56$   | $130 \pm 22,3$     | 0,057  | 0,028              |
|                                                                      | 5              | $13,72 \pm 2,51$ | $233 \pm 39,2$     | 0,0589 | 0,0476             |
|                                                                      | 11             | $18,11 \pm 2,51$ | $273 \pm 17,9$     | 0,0663 | 0,0797             |
|                                                                      | 15             | $21,63 \pm 3,01$ | $272,47 \pm 40,48$ | 0,079  | 0,1363             |

\* – индексы упругости ( $H/E$ ) и пластичности ( $H^3/E^2$ ) получены расчетным путем с использованием усредненных экспериментальных значений величин  $H$  и  $E$ , приведенных в таблице.

Представленные в таблице 3.2 данные для покрытий системы (CrTiZrNbHf)N статистически обработаны с помощью ПО «МНК+». По результатам аппроксимации в программе МНК+ были получены полиномы 3-й степени:

$$H(\%N) = 7,5 + 1,702 \cdot \%N - 0,112 \cdot \%N^2 + 0,00409 \cdot \%N^3,$$

$$E(\%N) = 130 + 29,084 \cdot \%N - 1,892 \cdot \%N^2 + 0,039 \cdot \%N^3,$$

$$H/E(\%N) = 0,057 + 4,196 \cdot 10^{-4} \cdot \%N - 4,678 \cdot 10^{-5} \cdot \%N^2 + 7,772 \cdot 10^{-6} \cdot \%N^3,$$

$$H^3/E^2(\%N) = 0,028 + 0,00602 \cdot \%N - 6,7 \cdot 10^{-4} \cdot \%N^2 + 5 \cdot 10^{-5} \cdot \%N^3.$$

Для наглядности аппроксимированные зависимости представлены на рисунке 3.12.

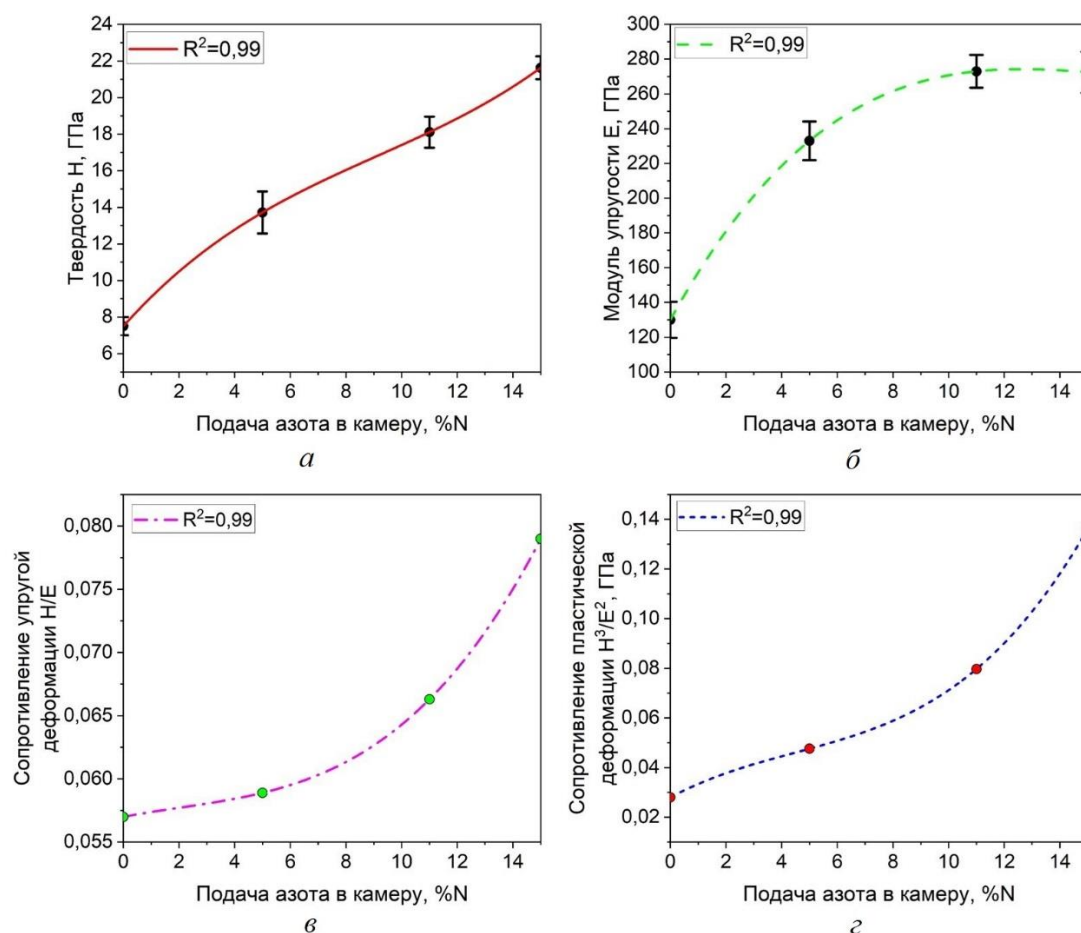


Рисунок 3.12 – Зависимости физико-механических свойств нитридного покрытия (CrTiZrNbHf)N от параметра %N:

$$а - H = f(\%N); \text{ б} - E = f(\%N); \text{ в} - H/E = f(\%N); \text{ г} - H^3/E^2 = f(\%N)$$

Полученные физико-механические свойства покрытия (CrTiZrNbHf)N позволяют сделать важные выводы о влиянии азота на свойства покрытий на основе ВЭС. Установлено, что внедрение азота в состав покрытия приводит к значительному росту всех физико-механических характеристик, что обусловлено формированием прочных нитридных связей в структуре покрытия, так как химические элементы покрытия Ti, Zr, Nb, Hf являются нитридообразующими [186].

Очень важным является то, что внедрение азота позволяет оптимизировать свойства покрытия в широком диапазоне. Это дает возможность подобрать оптимальные параметры для конкретных условий эксплуатации. Выполненная аппроксимация полученных результатов позволила разработать прогнозную модель физико-механических свойств системы (CrTiZrNbHf)N при концентрации азота в диапазоне 0–15 %. На основе полученных однопараметрических зависимостей на рисунке 3.12 можно выделить область значений подачи азота в камеру

$$\%N = 13\text{--}15,$$

позволяющую получить максимальные физико-механические свойства покрытия (CrTiZrNbHf)N:

$$H \geq 20\text{--}21 \text{ ГПа}; E \geq 272 \text{ ГПа}; H/E \geq 0,07; H^3/E^2 \geq 0,1 \text{ ГПа}.$$

Данная область значений позволяет повысить  $H$  в  $\sim 3$  раза,  $E$  в  $\sim 2$  раза,  $H^3/E^2$  в  $\sim 3,5$  раза. Внедрение азота в покрытие незначительно повысило значение сопротивления упругой деформации  $H/E$ , в сравнении с образцом без подачи азота. Физико-механические свойства покрытий CuCrMnFeCoNi приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Экспериментальные данные\* физико-механических свойств исследованных покрытий, полученные методом непрерывного индентирования

| Покрытие                      | Подложка | $H$ , ГПа | $E$ , ГПа   | $H/E$  | $H^3/E^2$ , ГПа |
|-------------------------------|----------|-----------|-------------|--------|-----------------|
| 40ХН2МА сорбитная структура   | —        | 2,5       | 200         | 0,0125 | 0,00039         |
| Покрытие системы CuCrMnFeCoNi | 40ХН2МА  | 8,28±2,99 | 144,1±41,63 | 0,059  | 0,034           |

\* – индексы упругости ( $H/E$ ) и пластичности ( $H^3/E^2$ ) получены расчетным путем с использованием усредненных экспериментальных значений величин  $H$  и  $E$ , приведенных в таблице.

Полученное покрытие CuCrMnFeCoNi по своей физической природе является металлическим без образования нитридных или карбидных фаз, поэтому оно и не может обладать высокой твердостью. Внутренние напряжения, создаваемые дисторсией решетки, вносят свой вклад в его твердость, и она оказывается на уровне твердости закаленной стали. Вследствие отсутствия жесткой керамической компоненты его твердость (8,28 ГПа) закономерно ниже, чем у высокоэнтропийных нитридных или боридных покрытий (20–45 ГПа) [187, 188], но сопоставима или превосходит значения для объемных ВЭС аналогичного состава и других металлических покрытий ВЭС.

Полученные значения параметров  $H/E$  и  $H^3/E^2$  для покрытия CuCrMnFeCoNi (0,059 и 0,034 соответственно) соответствуют диапазону, характерному для металлических покрытий на основе ВЭС и PVD-покрытий, и превосходят значения подложки (0,0125 и 0,00039 соответственно) в 4,7 и 87 раз, что свидетельствует о существенном повышении упругой деформации и сопротивления пластической деформации [189, 190].

При проведении экспериментов с исследовательскими целями были получены единичные пробы напыления покрытий CuCrMnFeCoNi с введением азота в вакуумную камеру (%N = 12). Однако существенных изменений физико-механических характеристик покрытий это не дало. В отличие от покрытия CrTiZrNbHf большинство компонентов покрытия CuCrMnFeCoNi не являются нитридообразующими элементами, поэтому трудно было ожидать существенного

роста его прочностных свойств. Варьирование технологическими параметрами блока магнетрона (напряжение, В; ток, А; мощность, Вт) не способствовало увеличению физико-механических свойств данной системы, данные параметры влияли только на скорость нанесения покрытия.

Проведенное исследование позволило выявить существенные различия в физико-механических свойствах покрытий, полученных различными методами нанесения. Катодно-дуговой метод демонстрирует более высокие показатели физико-механических характеристик благодаря повышенной температуре процесса (450 °С), использованию тугоплавких компонентов (Nb, Zr, Hf) и введению азота в вакуумную камеру. При оптимальном опорном напряжении ( $U_s = 105\text{--}115$  В) наблюдается двукратное увеличение твердости и значительное улучшение индексов упругости и пластичности.

Значительный интерес представляет влияние азотирования на свойства покрытий. Внедрение азота в структуру CrTiZrNbHf приводит к существенному улучшению всех физико-механических характеристик. При содержании азота (13–15 %) достигается твердость порядка 20–21 ГПа, что обусловлено формированием прочных нитридных связей.

Магнетронный метод характеризуется более низкими показателями твердости и модуля упругости, однако обладает важным преимуществом – возможностью точного контроля структуры покрытия при относительно низкой температуре нанесения. Особенно это проявляется при нанесении покрытий на основе ВЭС системы CuCrMnFeCoNi, которые, несмотря на невысокую твердость (8,28 ГПа), обладают стабильностью физико-механических свойств при варьировании технологическими параметрами.

### Выводы по главе 3

- 1 Полученные ионно-плазменные покрытия  $\text{CrTiZrNbHf}$  в диапазоне толщины  $h = 0,5 \dots 1,5$  мкм обладают плотным прилеганием к подложке и однородной структурой без признаков образования интерметаллидных фаз. Введение азота в процесс катодно-дугового нанесения позволило увеличить скорость формирования покрытий, а также повысить содержание тугоплавких элементов Zr, Ti, Nb и Hf в слое, что дополнительно расширяет возможности управления структурой и физико-механическими свойствами.
- 2 Исследование физико-механических свойств покрытий системы  $\text{CrTiZrNbHf}$  показало, что исходное металлическое покрытие обладает невысокой твердостью и модулем упругости, характерным для металлических слоев. Использование опорного напряжения ( $U_s = 105\text{--}115$  В) при нанесении катодно-дуговым испарением приводит к существенному росту параметров  $H$  в 2 раза,  $H/E \sim 5$  раз,  $H^3/E^2$  в  $\sim 56$  раз.
- 3 Установлено, что формирование нитридного покрытия  $(\text{CrTiZrNbHf})\text{N}$  приводит к измельчению его структуры, увеличению доли твердых нитридных фаз при парциальном давлении азота в вакуумной камере в пределах  $P_N = 0,15\text{--}0,19$  Па ( $\%N = 13\text{--}15$ ) обеспечивают увеличение  $H$  в  $\sim 3$  раза,  $E$  в  $\sim 2$  раза,  $H^3/E^2$  в  $\sim 3,5$  раза в сравнении с неазотированной матрицей.
- 4 Вместе с тем выявленная нестабильность химического состава покрытий  $\text{CrTiZrNbHf}$ , обусловленная особенностями трехкатодного дугового испарения (различием энергий ионизации и скоростей осаждения тугоплавких элементов), показала ограниченность данного способа при формировании многокомпонентных систем и явилась основанием для выбора в дальнейших исследованиях покрытий на основе высокоэнтропийного сплава типа Cantor – Cu, получаемых методом магнетронного распыления.
- 5 Использование магнетронного несбалансированного способа напыления покрытия  $\text{CuCrMnFeCoNi}$  позволило на порядок увеличить скорость

осаждения покрытий  $a_D = 0,045\text{--}0,053$  мкм/мин, получить качественные покрытия с плотным прилеганием к стальной подложке без явно выраженных дефектов большой толщины ( $h = 11\text{--}19$  мкм) при разумных затратах времени на нанесение, а также формировать покрытия заданного состава.

- 6 Данные рентгеноструктурного анализа покрытия  $\text{CuCrMnFeCoNi}$  показывают формирование твердого раствора в виде искаженной ГЦК-структуры. Образование искаженной ГЦК-структуры обеспечивает благоприятное сочетание прочностных и пластических характеристик.
- 7 Покрытия  $\text{CuCrMnFeCoNi}$ , полученные магнетронным методом, демонстрируют твердость  $\sim 8,28$  ГПа, что лишь незначительно превышает значения твердости покрытий  $\text{CrTiZrNbHf}$ , но отличаются высокой структурной стабильностью и воспроизводимостью свойств при варьировании технологическими параметрами.

Таким образом, покрытия  $\text{CrTiZrNbHf}$  и  $(\text{CrTiZrNbHf})\text{N}$  демонстрируют повышение физико-механических свойств за счет оптимизации параметров нанесения  $U_s$  и подачи азота в камеру  $\%N$ , что способствует образованию нитридных связей и фактически переводит покрытие  $\text{CrTiZrNbHf}$  в класс многофазных нитридных покрытий  $(\text{CrTiZrNbHf})\text{N}$ . Тем не менее, исследование трибологических свойств покрытия  $\text{CrTiZrNbHf}$ , содержащего тугоплавкие компоненты, является важным с точки зрения поставленных задач диссертации. При этом основной задачей дальнейших исследований является изучение поведения магнетронного покрытия  $\text{CuCrMnFeCoNi}$ , которое отличается стабильностью однофазной ГЦК-структуры и выраженной высокоэнтропийной природой, в условиях трибологических испытаний в широком диапазоне нагрузок, скоростей и температур.

## ГЛАВА 4. ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ

Исследование трибологических свойств покрытий CrTiZrNbHf и (CrTiZrNbHf)N направлено на оценку влияния технологических параметров нанесения (опорного напряжения  $U_s$  и подачи азота в камеру %N) на коэффициент трения и интенсивность изнашивания при комнатной температуре. Для этих покрытий базовые трибологические испытания позволяют установить влияние режимов нанесения на формирование структуры и изменение трибологических свойств.

В отношении покрытия CuCrMnFeCoNi, формирующегося в виде близкого к эквиатомному однофазного твердого раствора с ГЦК-структурой, выполнено комплексное исследование трибологического поведения при изменении нагрузки, скорости скольжения и температуры. Такой подход обусловлен необходимостью установления эксплуатационных закономерностей ВЭС-покрытия, предназначенного для работы в условиях изменяющихся нагрузочно-скоростных и температурных факторов. Исследование включает анализ температурных зависимостей коэффициента трения и интенсивности изнашивания, оценку преобладающих механизмов изнашивания и определение рациональных нагрузочно-скоростных режимов работы покрытия.

Такой дифференцированный подход позволит установить влияние  $U_s$  и %N на трибологические свойства покрытий CrTiZrNbHf и (CrTiZrNbHf)N, а также выявить особенности трибологического поведения в более сложной системе CuCrMnFeCoNi.

### 4.1 Трибологические свойства покрытий CrTiZrNbHf и (CrTiZrNbHf)N

Трибологические исследования покрытий CrTiZrNbHf и (CrTiZrNbHf)N на образцах, полученных при следующих технологических режимах нанесения: при опорном напряжении  $U_s = 0–150$  В с шагом 50 В, подаче азота в камеру 0, 5, 11 и 15 % при опорном напряжении  $U_s = -100$  В. Испытания проводились по схеме «шар

– пластина» при нагрузке 5 Н. Выбор нагрузки обусловлен разрушением покрытия CrTiZrNbHf при предварительных испытаниях более 5 Н. Поэтому использование нагрузки 5 Н обеспечило сохранение работоспособности обоих покрытий и корректность их сравнительной оценки.

Полученные результаты исследования зависимости коэффициента трения от пути трения представлены на рисунке 4.1.

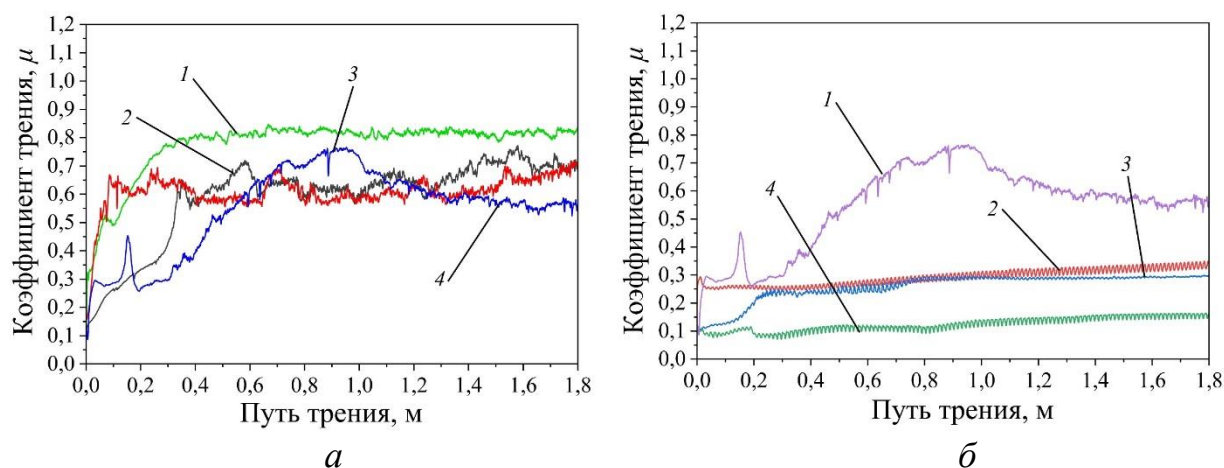


Рисунок 4.1 – Зависимости коэффициента трения от пути трения:

*а* – CrTiZrNbHf: 1 –  $U_s = 0$  В; 2 –  $U_s = 50$  В; 3 –  $U_s = 100$  В; 4 –  $U_s = 150$  В;

*б* – (CrTiZrNbHf)N: 1 –  $N = 0$  %; 2 –  $N = 5$  %; 3 –  $N = 11$  %; 4 –  $N = 15$  %

Из анализа результатов исследования (рисунок 4.1, *а*) видно, что покрытия CrTiZrNbHf, сформированные при различных значениях опорного напряжения, имеют высокий коэффициент трения. В начале исследования происходит приработка покрытия и контртела, что проявилось в нестабильности значений коэффициента трения. Особенно ярко эта тенденция выражена у образцов при  $U_s = 50$  В и  $U_s = 100$  В. Образец, сформированный без подачи опорного напряжения, продемонстрировал наибольший коэффициент трения среди всех исследуемых образцов покрытия CrTiZrNbHf, его значение в течение всего эксперимента составило  $\mu \approx 0,8$ . Минимальный коэффициент трения среди исследуемых образцов данного покрытия  $\mu \approx 0,55$  наблюдался у образца при  $U_s = 100$  В.

Результаты трибологических исследований покрытий (CrTiZrNbHf)N (рисунок 4.1, б) демонстрируют зависимость коэффициента трения от подачи азота в камеру при нанесении. В первую очередь следует подчеркнуть, что все покрытия, полученные с добавлением азота, обладают низким и стабильным коэффициентом трения в сравнении с системой CrTiZrNbHf. Обращает на себя внимания результат образца при %N = 15, у которого коэффициент трения в течение всего эксперимента составлял  $\mu \approx 0,12$ , что является низким показателем для данного класса материалов. Трибологические свойства полученных покрытий представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Трибологические свойства покрытий CrTiZrNbHf и (CrTiZrNbHf)N

| Тип покрытия                                                             | Трибологические свойства* |                            |                                                                                  |
|--------------------------------------------------------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                          | Параметр $U_s$ , В        | Коэффициент трения $\mu^*$ | Интенсивность изнашивания $J$ , $10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ |
| Покрытие системы CrTiZrNbHf                                              | 0                         | 0,8                        | 91,68                                                                            |
|                                                                          | 50                        | 0,59                       | 35,35                                                                            |
|                                                                          | 100                       | 0,55                       | 20,1                                                                             |
|                                                                          | 150                       | 0,61                       | 25,41                                                                            |
| Нитридное покрытие системы (CrTiZrNbHf)N ( $U_s \approx 100 \text{ В}$ ) | %N                        |                            |                                                                                  |
|                                                                          | 0                         | 0,55                       | 20,1                                                                             |
|                                                                          | 5                         | 0,29                       | 8,49                                                                             |
|                                                                          | 11                        | 0,26                       | 5,34                                                                             |
|                                                                          | 15                        | 0,12                       | 4,16                                                                             |

\* – представлены значения при 5 Н.

Результаты, представленные в таблице 4.1, позволяют установить, что среди покрытий CrTiZrNbHf наилучшим показателем износостойкости обладал образец, полученный при опорном напряжении  $U_s = 100 \text{ В}$ . При этом значении опорного напряжения образец имеет максимальные значения  $H/E$  и  $H^3/E^2$  (см. таблицу 3.1) среди всех покрытий данной системы, аналогичная закономерность наблюдается и у нитридной модификации (CrTiZrNbHf)N (см. таблицу 3.2). Проведенные трибологические исследования позволяют сделать вывод о том, что насыщение покрытия азотом целесообразно в том случае, когда в его составе имеются сильные нитридообразующие элементы – Cr, Ti, Zr, Nb, как в покрытии CrTiZrNbHf. Тогда

покрытие приобретает многофазное строение, что и ведет к повышению его стойкости при трении за счет формирования упрочняющих нитридных фаз, что показано в разделе 3.2. Введение азота в покрытие CrTiZrNbHf снижает его коэффициент трения до диапазона  $\mu \approx 0,12-0,3$  и интенсивность изнашивания в  $\sim 4,5$  раза в сравнении с покрытием CrTiZrNbHf.

#### **4.2 Трибологические свойства покрытий CuCrMnFeCoNi**

После установления структурных и физико-механических особенностей покрытий CuCrMnFeCoNi важным этапом является анализ их поведения в условиях трения. В данном подразделе рассматриваются трибологические свойства покрытий при различных нагрузках, включая эволюцию коэффициента трения и характер изнашивания.

На рисунке 4.2 представлены профили поверхности образцов после трибологических испытаний и графики зависимости коэффициента трения от расстояния. Соответствующие поверхности дорожки трения после процесса взаимодействия индентора с покрытием, полученные сканирующей микроскопией, представлены на рисунке 4.3.

Из анализа результатов испытаний (рисунок 4.2, а) коэффициент трения имеет значения  $\mu \approx 0,1-0,12$ , что обеспечивает минимальную интенсивность изнашивания в связи с тем, что медь обогащает приповерхностную зону с возможным эффектом с самосмазывающийся контакта. Кроме того, формирование тонких оксидных пленок в сочетании с балансом твердости и пластичности создает условия для стабильного скольжения, что согласуется с результатами авторов [1, 27]. Анализ профиля поверхности (рисунок 4.3, а) показывает образование неглубокого следа взаимодействия контртела с покрытием без признаков катастрофического разрушения.

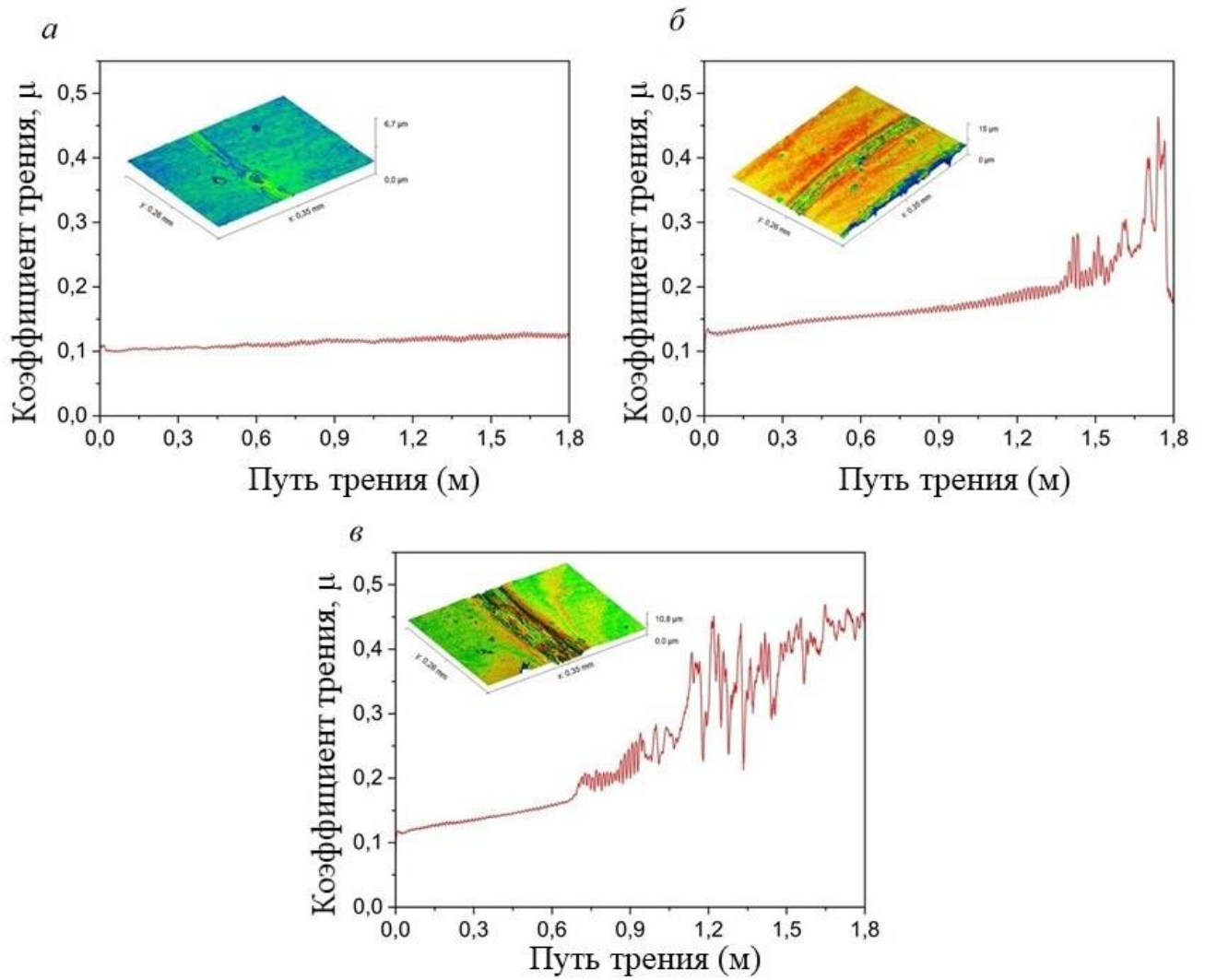


Рисунок 4.2 – Зависимость коэффициента трения от пути трения и профиль поверхности образцов после трибологических испытаний:

*a* – 1 Н; *б* – 5 Н; *в* – 10 Н

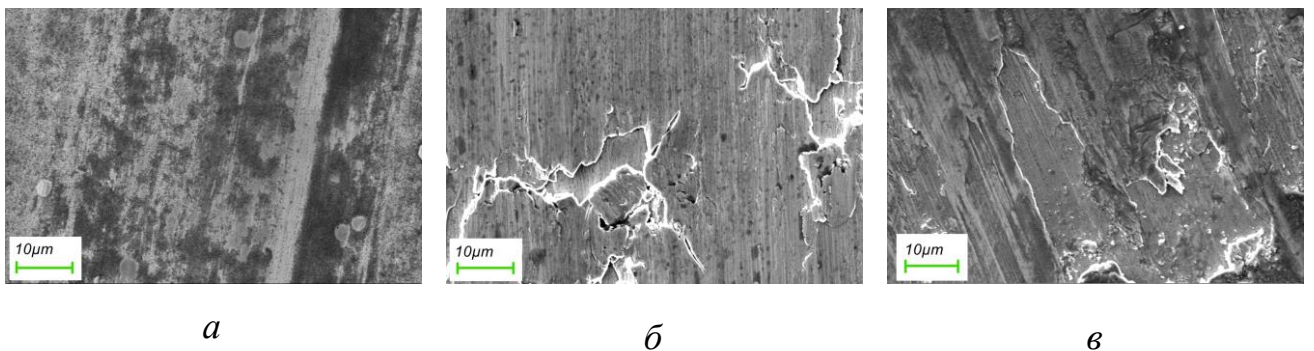


Рисунок 4.3 – Морфология поверхности дорожек трения:

*a* – образование следа взаимодействия «индентор – покрытие» (1 Н);

*б* – образование несплошностей в зоне дорожки трения (5 Н);

*в* – отслаивание фрагментов покрытия (10 Н)

Исходя из рисунка 4.2, *б* можно заметить, что коэффициент трения покрытия CuCrMnFeCoNi на начальном этапе приработки контртела и поверхности постепенно возрастал. Нестабильность коэффициента трения связана с неравномерным износом покрытия, наблюдается образование трещин и несплошностей (рисунок 4.3, *б*), но, в свою очередь, коэффициент трения не превысил максимальное значение  $\mu \approx 0,5-0,6$ . Как известно из литературных данных [191], при таких нагрузках механизм изнашивания носит усталостный характер с формированием защитных трибослоев. Контактные напряжения ( $\sigma < 500$  МПа) вызывают разрушение пассивационной пленки, после чего касательные напряжения инициируют пластическую деформацию с зарождением оксидов.

Рисунок 4.2, *в* демонстрирует резкое увеличение коэффициента трения, где за счет высокой нагрузки процесс приработки идет быстрее и нестабильность появляется раньше. Контактное давление в  $\sim 1,4$  ГПа вызывает накопление в подповерхностных слоях подложки напряжения, которое приводит к зарождению в покрытии хрупких трещин. С течением времени испытаний процесс образования трещин эволюционирует, микротрещины коалесцируют и прорастают вдоль границы раздела с подложкой, происходит отслоение покрытия (рисунок 4.3, *в*). Дальнейшее разрушение связано с образованием частиц изнашивания, которые ведут себя как абразивный материал, способствующий ускорению процесса изнашивания, о чем свидетельствуют осцилляция графика коэффициента трения, а также образование навалов вдоль границ дорожки трения. С увеличением нагрузки происходит смена доминирующего механизма изнашивания с усталостного на абразивно-деформационный с элементами усталостного разрушения [192, 193].

Интенсивность изнашивания покрытия при различных нагрузках приведена в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты трибологических испытаний покрытия CuCrMnFeCoNi

| Объект исследования | Нагрузка, Н | Коэффициент трения | $S_{\text{ср}}, \text{мм}^2$ | $L, \text{м}$ | $J \cdot 10^{-6} \text{мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ |
|---------------------|-------------|--------------------|------------------------------|---------------|---------------------------------------------------------|
| CuCrMnFeCoNi        | 1           | 0,1–0,12           | $9,16 \cdot 10^{-7}$         | 1,8           | 7,03                                                    |
|                     | 5           | 0,12–0,45          | $1,4 \cdot 10^{-5}$          |               | 21,51                                                   |
|                     | 10          | 0,12–0,45          | $9,48 \cdot 10^{-5}$         |               | 72,8                                                    |

Проведенное исследование трибологических свойств покрытия CuCrMnFeCoNi позволило установить закономерное изменение его поведения в зависимости от нагрузки. При минимальной нагрузке 1 Н материал демонстрирует оптимальный режим работы с коэффициентом трения 0,1–0,12 и минимальной интенсивностью изнашивания, характеризующимся образованием неглубокого следа взаимодействия без признаков разрушения [194]. При увеличении нагрузки до 5 Н наблюдается рост коэффициента трения до 0,5–0,6 с сохранением усталостного механизма изнашивания, сопровождающегося образованием несплошностей в структуре покрытия. Существенное ухудшение трибологических характеристик происходит при нагрузке 10 Н, когда доминирующим становится абразивно-деформационный механизм с элементами усталостного разрушения, приводящий к интенсивному отслоению материала и резкому увеличению интенсивности изнашивания до  $72,8 \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ .

#### **4.3 Трибологические свойства покрытий CuCrMnFeCoNi в широком диапазоне температур**

Анализ трибологических результатов (см. раздел 4.2) позволяет сделать вывод о том, что значение толщины для покрытия CuCrMnFeCoNi не влияет на коэффициент трения и интенсивность изнашивания. Значение коэффициента трения покрытия CuCrMnFeCoNi составляет  $\mu = 0,1–0,35$ , что значительно ниже значения для стали 40ХН2МА  $\mu = 0,6–0,7$ . Для установления влияния температуры окружающей среды проведены исследования при температуре  $-60 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $150 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Изменение коэффициента трения в зависимости от пройденного пути позволяет оценить работу покрытия при температурных режимах. Результаты

трибологических испытаний покрытий CuCrMnFeCoNi при температуре  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$  представлены на рисунке 4.4 и в таблице 4.3.

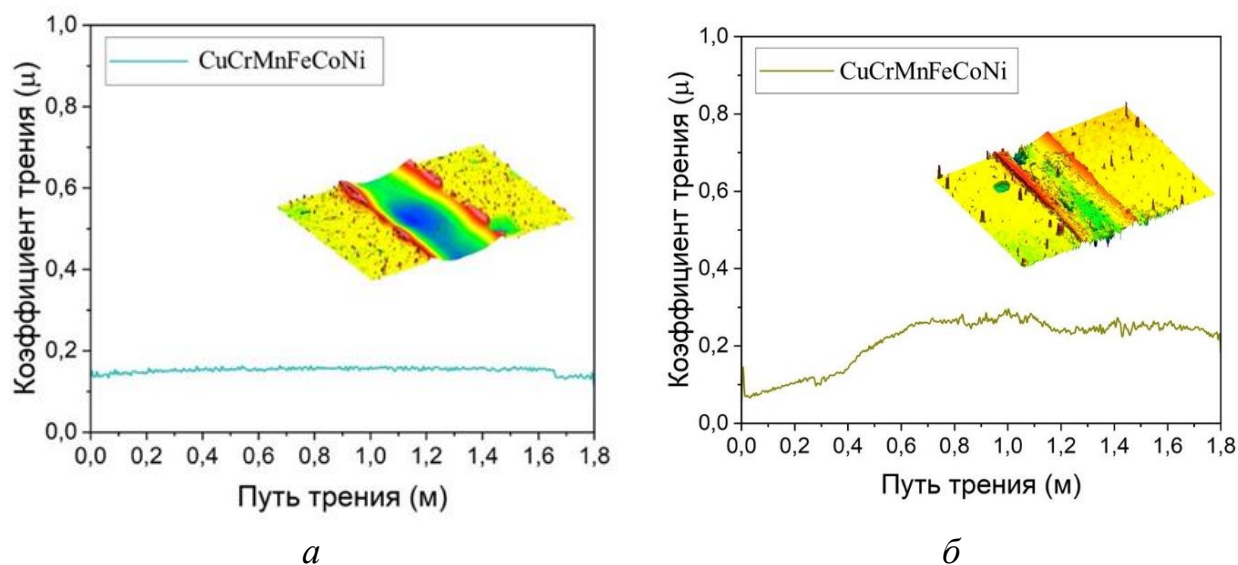


Рисунок 4.4 – Зависимость коэффициента трения покрытий CuCrMnFeCoNi от пути трения: *a* – при температуре  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; *б* – при температуре  $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$

Таблица 4.3 – Величина коэффициента трения и интенсивности изнашивания покрытия CuCrMnFeCoNi при температурах  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$

| Образец      | Температура, $^{\circ}\text{C}$ | Коэффициент трения ( $\mu$ ) | Интенсивность изнашивания $J \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ |
|--------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| CuCrMnFeCoNi | $-60 \pm 5$                     | 0,16                         | 4,20                                                                               |
|              | $+150 \pm 5$                    | 0,26                         | 61,09                                                                              |

Исследование трибологических свойств покрытий на основе ВЭС CuCrMnFeCoNi выявило четкую зависимость коэффициента трения ( $\mu$ ) и интенсивности изнашивания ( $I$ ) от температуры.

Покрытие CuCrMnFeCoNi при  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  характеризуется стабильным и низким коэффициентом трения  $\mu = 0,16$  в сочетании с низкой интенсивностью изнашивания  $J = 4,20 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$ . Поверхность покрытия после испытания представляет собой полированную центральную часть с незначительным пластическим выдавливанием материала по краям контакта (см. рисунок 4.4, *a*). Формирование морфологии поверхности данного характера обусловлено

комплексом физико-химических процессов на трибоконтакте, что подтверждается в работах [195, 196]. При этом нагрузка трения распределяется более равномерно, предотвращаются процессы микросхватывания и улучшаются антифрикционные свойства.

Таким образом, при температуре  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  покрытие  $\text{CuCrMnFeCoNi}$  демонстрирует улучшенные трибологические характеристики благодаря комплексной стабилизации структуры материала и снижению дестабилизирующих процессов (разрушение покрытия) в зоне трения. Это делает покрытие  $\text{CuCrMnFeCoNi}$  особенно перспективными для применения в условиях низких температур.

При температуре  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  рост коэффициента трения и интенсивности изнашивания связан с деградированием покрытия вследствие окисления и снижения структурной стабильности. Профиль поверхности  $\text{CuCrMnFeCoNi}$  (см. рисунок 4.4, б) отражает наличие значительной пластической деформации, что способствует срезанию микрообъемов, образованию борозд и микротрещин, приводящие к локальному выкрашиванию. Совокупность выявленных морфологических признаков свидетельствует о преимущественно абразивно-усталостном характере изнашивания покрытия при повышенной температуре. Такое падение трибологических свойств связано со снижением структурной стабильности и окислением при нагреве [197, 198].

#### **4.4 Оценка нагрузочно-скоростных режимов покрытия $\text{CuCrMnFeCoNi}$ регрессионным анализом**

Для покрытия  $\text{CuCrMnFeCoNi}$ , рассматриваемого как перспективный материал для практического применения в узле трения, проведенные трибологические испытания позволяют перейти от качественного описания поведения покрытия к количественной оценке методами регрессионного моделирования нагрузочно-скоростных режимов и выбору оптимальных режимов эксплуатации узла с учетом ограничений по износу.

Для количественной оценки влияния нагрузочно-скоростных условий на интенсивность изнашивания покрытия CuCrMnFeCoNi и определения диапазонов его устойчивой работы была разработана матрица плана эксперимента и построена регрессионная модель. В соответствии с этим планом было проведено девять режимных подходов с варьированием нагрузки и скорости скольжения, причем каждый подход проводился в случайном порядке и повторялся трижды, что обеспечило надежность статистической обработки результатов (таблица 4.4). Полученные данные позволили перейти от качественного анализа профилей дорожек трения и зависимости коэффициента трения от пути (рисунки 4.2–4.5) к количественному описанию интенсивности изнашивания в виде математической модели.

Таблица 4.4 – Матрица плана и результаты эксперимента для уточнения диапазонов устойчивой работы покрытия CuCrMnFeCoNi

| № | Матрица планирования эксперимента |       |       | Выходные параметры оптимизации                   |                                       |                                                  |
|---|-----------------------------------|-------|-------|--------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------------|
|   | $X_0$                             | $X_1$ | $X_2$ | $\bar{Y}_u \cdot 10^{-5}, \text{ мм}^3/\text{м}$ | $s_{Y_u}^2, (\text{мм}^3/\text{м})^2$ | $\hat{Y}_u \cdot 10^{-5}, \text{ мм}^3/\text{м}$ |
| 1 | +1                                | –1    | –1    | 86,867                                           | $4,36E - 7$                           | 88,221                                           |
| 2 | +1                                | +1    | –1    | 477,000                                          | $9,80E - 7$                           | 469,116                                          |
| 3 | +1                                | –1    | +1    | 89,167                                           | $5,74E - 7$                           | 94,338                                           |
| 4 | +1                                | +1    | +1    | 667,800                                          | $2,02E - 8$                           | 663,732                                          |
| 5 | +1                                | –1    | 0     | 320,133                                          | $1,95E - 8$                           | 313,607                                          |
| 6 | +1                                | +1    | 0     | 776,800                                          | $7,34E - 8$                           | 788,752                                          |
| 7 | +1                                | 0     | –1    | 58,800                                           | $5,78E - 9$                           | 65,330                                           |
| 8 | +1                                | 0     | +1    | 166,800                                          | $1,99E - 8$                           | 165,696                                          |
| 9 | +1                                | 0     | 0     | 343,267                                          | $1,01E - 8$                           | 337,841                                          |

Полученное значение  $G_p$  сравнивали с табулированным для числа степеней свободы  $f_1 = 2$  и  $f_2 = 9$  при уровне значимости  $A = 0,05$ . Расчетное значение  $G_p$  меньше табличного  $G_{\text{табл}}$  ( $0,4582 < 0,4775$ ), данное неравенство позволяет сделать вывод о том, что дисперсии параллельных опытов однородные.

Далее были определены дисперсия воспроизводимости  $s^2(I) = 2,38E - 7$  и среднеквадратическая ошибка эксперимента  $s(I) = 4,88E - 4$ .

После расчета коэффициентов уравнения ( $b_0, b_1, b_2, b_{12}, b_{11}, b_{22}$ ) и учета статистических значимых коэффициентов было получено уравнение регрессии в кодовых значениях:

$$Y = 337,84 + 237,57 \cdot X_1 + 50,18 \cdot X_2 + 47,12 \cdot X_1 \cdot X_2 + 213,34 \cdot X_1^2 - 222,33 \cdot X_2^2. \quad (4.1)$$

Полученное уравнение регрессии было проверено на адекватность по критерию Фишера (F). При уровне значимости 0,95 уравнение адекватное.

Анализ полученного уравнения (4.1) позволяет сделать выводы о влиянии факторов  $X_1$  и  $X_2$  на  $Y$ :

1 Фактор  $X_1$  оказывает прямое положительное влияние на результат  $Y$  с коэффициентом  $b_1 = 237,57$ , что обусловлено пропорциональным увеличением контактного давления и глубиной пластической деформации [192, 199, 200]. Фактор  $X_2$  также имеет положительное влияние с коэффициентом  $b_2 = 50,18$ , что в свою очередь связано с ростом температуры в зоне контакта и ускорением окислительных процессов [201], однако его воздействие значительно слабее по сравнению с  $X_1$ , что подтверждается разницей коэффициентов более чем в 4 раза. Это свидетельствует о существенном вкладе обоих факторов, но доминирующую роль в формировании итогового значения  $Y$  играет  $X_1$ .

2 Совместное влияние факторов  $X_1$  и  $X_2$  характеризуется коэффициентом  $b_{12} = 47,12$  и наряду с линейными факторами является значимым, так как коэффициент  $b_{12}$  положительный. Это означает, что при высоких нагрузках и скоростях происходит интенсивное термомеханическое воздействие.

3 Коэффициенты  $b_{11} = 213,34$  и  $b_{22} = -222,33$  демонстрируют нелинейное влияние каждого квадратичного фактора на  $Y$ . Из-за положительного квадратичного члена  $X_1^2$  влияние на  $Y$  возрастает ускоренно, а отрицательный коэффициент  $X_2^2$  указывает на снижение влияния на  $Y$  при увеличении  $X_2$  в квадратичной форме. Поэтому влияние квадратичного члена  $X_1$  сильнее, чем  $X_2$ , так как  $b_{11} > b_{22}$ . Увеличение нагрузки ведет к ускоренному увеличению объемной интенсивности изнашивания, что соответствует переходу от усталостного изнашивания к абразивно-деформационному и далее к катастрофическому абразивному. Увеличение скорости ведет к нелинейному влиянию на снижение

объемной интенсивности изнашивания, что может быть связано с формированием более плотных оксидных трибослоев при высоких скоростях.

4 Наибольший вклад в формирование значения  $Y$  оказывает фактор  $X_1$ , включая его линейное и квадратичное влияние. Влияние фактора  $X_2$  сначала растет, но затем начинает снижаться из-за отрицательного квадратичного члена. Наибольшая интенсивность изнашивания будет достигаться, если факторы  $X_1$  и  $X_2$  примут одновременно наибольшие значения ( $X_1 = +1$  и  $X_2 = 0$ ), а наименьшая объемная интенсивность изнашивания достигается при  $X_1 = -1$  и  $X_2 = -1$ .

Для выполнения геометрической интерпретации математической модели получено уравнение в натуральных значениях факторов:

$$I = -298,1 - 7,57 \cdot N + 8609,53 \cdot V + 6,28 \cdot N \cdot V + 0,0379 \cdot N^2 - 22232,78 \cdot V^2 \quad (4.2)$$

На рисунке 4.5 выполнена геометрическая интерпретация полученной математической модели (4.2) влияния нагрузочно-скоростных условий эксплуатации покрытия CuCrMnFeCoNi с дорожками трения и зависимостью коэффициента трения от пути.

Полученная геометрическая интерпретация математической модели покрытия CuCrMnFeCoNi позволяет определить закономерности его трибологического поведения. При низкой нагрузке (50 Н) реализуется наиболее благоприятный режим работы покрытия: коэффициент трения плавно возрастает от 0,3 до 0,7, при этом ширина дорожки трения остается относительно небольшой (0,6–1,4 мм), а ее глубина, исходя из геометрических соображений, составляет 2 мкм, что свидетельствует о локализации деформаций только в покрытии. Это соответствует низкой скорости объемной интенсивности изнашивания (25,33 мм<sup>3</sup>/м) и указывает на высокую способность покрытия CuCrMnFeCoNi сопротивляться изнашиванию при слабо нагруженных условиях контакта.

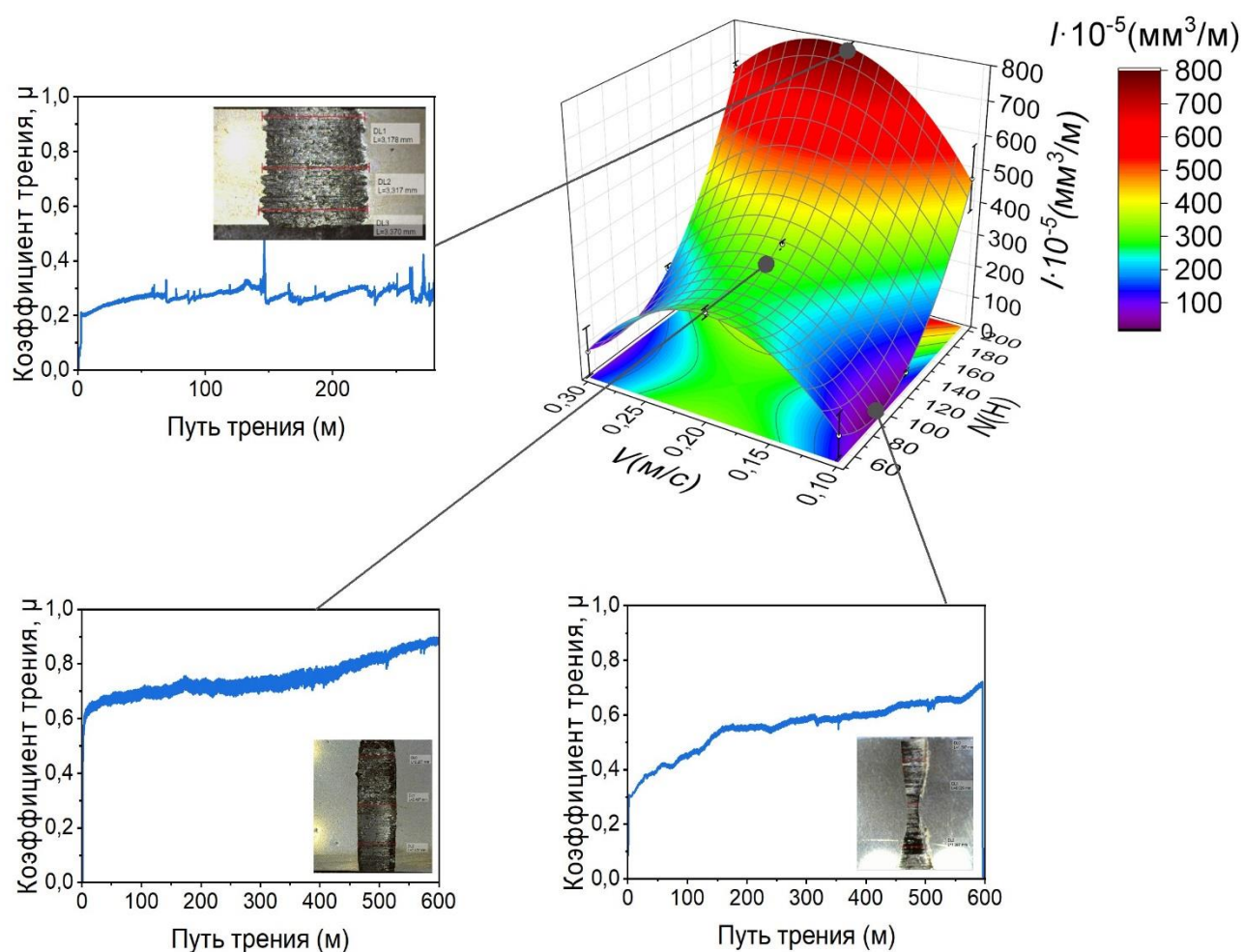


Рисунок 4.5 – Изменение интенсивности изнашивания покрытия CuCrMnFeCoNi от нагрузки и скорости, с дорожками трения и зависимостью коэффициента трения от пути трения

При средней нагрузке (125 Н) происходит переход к более жесткому режиму трения, наблюдается фрагментарное разрушение покрытия. Коэффициент трения монотонно возрастает от 0,6 до 0,9, ширина дорожки износа увеличивается до 2,3–2,5 мм, глубина – до 36 мкм, что в два раза больше толщины покрытия. Увеличение интенсивности объемного изнашивания до 337,43 мм<sup>3</sup>/м свидетельствует о прогрессирующем накоплении повреждений и работе стальной подложки.

При максимальной нагрузке (200 Н) образец не достигает заданной длины пути скольжения 500 м (фактическая длина составляет примерно 280 м). Коэффициент трения ведет себя нестабильно, оставаясь в относительно низком диапазоне 0,2–0,35, несмотря на резкое увеличение интенсивности объемного

изнашивания до  $787 \text{ мм}^3/\text{м}$ , ширина и глубина дорожки трения равны 3,29 мм и 68 мкм соответственно. Данный результат демонстрирует именно разрушение покрытия, а не продолжение режима изнашивания. Снижение коэффициента трения в этом случае можно объяснить наличием в области контакта продуктов износа покрытия. Катастрофический износ, наблюдаемый при 200 Н, можно связать с потерей несущей способности покрытия вследствие износа. По мере прогрессирующего разрушения покрытия и оголения подложки эффективная жесткость контакта снижается, он становится более неоднородным, что способствует локализации напряжений и быстрому росту повреждений.

Дополнительно развитие катастрофического износа можно объяснить с учетом термических эффектов в зоне контакта. Как показали Е. Н. Smith и соавторы [202], совокупность параметров: коэффициента трения и твердости, скорости скольжения, а также теплопроводности материала и геометрических параметров шероховатости – оказывает существенное влияние на температуру вспышки в области контакта при скольжении. Изнашивание покрытия с циклическим изменением морфологии области контакта приводит к многократному термоциклированию уже фрагментированного и потерявшего сплошность покрытия. Тем самым реализуются этапы при трении – механическое повреждение, локальный нагрев, термическое ослабление и новое повреждение, что в совокупности с абразивным действием продуктов износа и определяет катастрофический характер изнашивания покрытия при максимальной нагрузке.

По результатам трибологических испытаний и геометрической интерпретации влияния нагрузочно-скоростного режима (см. рисунок 4.5) установлено, что наиболее благоприятный режим функционирования покрытия CuCrMnFeCoNi реализуется при нагрузке 50 Н и скоростях скольжения 0,1–0,3 м/с. В указанных условиях глубина дорожки трения не превышает толщину покрытия, что свидетельствует о локализации изнашивания преимущественно в его объеме и сохранении защитной функции покрытия. Увеличение нагрузки до 125 Н сопровождается существенным возрастанием интенсивности изнашивания. При этом расчетная глубина дорожки трения достигает 36 мкм, что превышает толщину

реального покрытия, поэтому режим 125 Н следует рассматривать как предельный для покрытия CuCrMnFeCoNi.

#### Выводы по главе 4

- 1 Трибологические испытания покрытий CrTiZrNbHf подтвердили взаимосвязь физико-механических и трибологических характеристик: при  $U_s = 100\text{В}$ , соответствующем максимальным значениям  $H/E$  и  $H^3/E^2$ , коэффициент трения снижается до  $\mu \approx 0,55$ , а интенсивность изнашивания до  $20,1 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ . Азотирование приводит к формированию покрытия (CrTiZrNbHf)N с нитридными фазами и обеспечивает снижение коэффициента трения до  $\mu = 0,12\text{--}0,30$  при уменьшении интенсивности изнашивания в  $\sim 4,5$  раза, в сравнении с покрытием без азота.
- 2 При исследовании трибологических свойств покрытия CuCrMnFeCoNi установлена нелинейная зависимость трибологического поведения от приложенной нагрузки. При малой нагрузке (1 Н) реализуется режим незначительного изнашивания с минимальным коэффициентом трения ( $\mu = 0,10\text{--}0,12$ ) и низкой интенсивностью изнашивания ( $7,03 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ ). При увеличении нагрузки до 10 Н наблюдается переход от преимущественно усталостного механизма изнашивания к интенсивному абразивно-деформационному. Интенсивность изнашивания возрастает на порядок (до  $72,8 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ ), наблюдается рост коэффициента трения до 0,45, что связано с пластической деформацией мягкой металлической фазы покрытия контртелом  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- 3 Трибологические исследования в широком диапазоне температур показали, что покрытие CuCrMnFeCoNi имеет наилучшие трибологические характеристики при температуре  $-60^\circ\text{C}$ , что связано с формированием устойчивого медьсодержащего трибослоя. При температуре  $+150^\circ\text{C}$  наблюдается ухудшение трибологических свойств: коэффициент трения возрастает в 1,6 раза, а интенсивность изнашивания в 14,5 раза, что

обусловлено усилением окисления и снижением структурной стабильности покрытия с переходом к абразивно-усталостному механизму изнашивания. При этом покрытие  $\text{CuCrMnFeCoNi}$  сохраняет приемлемый уровень трибологических свойств как при отрицательных, так и при положительных температурах, что позволяет рекомендовать его для работы в криогенно-умеренных трибосистемах.

- 4 Разработана математическая модель (полином второго порядка), адекватно описывающая влияние нагрузки и скорости скольжения на интенсивность объемного изнашивания покрытия. Устойчивый режим трения, при котором износ локализуется в пределах покрытия без выхода на стальную подложку, реализуется при нагрузке 50 Н и скоростях скольжения 0,1–0,3 м/с. Повышение нагрузки до 125 Н является предельным режимом, превышение которого сопровождается разрушением покрытия.
- 5 В результате исследования установлено, что переход от катодно-дугового нанесения покрытий  $\text{CrTiZrNbHf}$  и  $(\text{CrTiZrNbHf})\text{N}$  к магнетронному формированию высокоэнтропийных покрытий  $\text{CuCrMnFeCoNi}$ , в сочетании с оптимизацией режимов осаждения и легирования, позволяет перейти от структурно ограниченных систем с узким диапазоном допустимых нагрузок к структурно стабильным покрытиям с предсказуемым трибологическим поведением в широком диапазоне нагрузок, скоростей и температур, что подтверждено как экспериментальными данными, так и разработанной регрессионной моделью изнашивания.

## **ГЛАВА 5. ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПОВЫШЕНИЮ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ УЗЛА ТРЕНИЯ «РЕДУКТОРНО-МУФТОВЫЙ УЗЕЛ ПРИВОДА НАСОСНОЙ СТАНЦИИ ПРОДОЛЬНО-ФРЕЗЕРНОГО СТАНКА 6Г610»**

В предыдущих главах диссертации были представлены результаты лабораторных исследований свойств покрытия на основе ВЭС – CuCrMnFeCoNi, полученного магнетронным распылением, демонстрирующие его высокую износостойкость и механическую прочность в контролируемых условиях.

Основной целью настоящего раздела является верификация лабораторных данных путем оценки эксплуатационных свойств покрытия CuCrMnFeCoNi в условиях промышленной эксплуатации. В частности, представлены результаты испытаний, выполненных на Ростовском электровозоремонтном заводе (РЭРЗ) – филиале АО «Желдорреммаш» на редукторно-муфтовом узле привода насосной станции продольно-фрезерного станка 6Г610.

### **5.1 Характеристика объекта испытаний и условий эксплуатации**

Продольно-фрезерный станок 6Г610 (рисунок 5.1) – это двухстоечный четырехшпиндельный тяжелый металлорежущий станок класса точности Н, предназначенный для фрезерования, сверления и растачивания крупных деталей из черных и цветных металлов в серийном/единичном производстве.

РЭРЗ ежегодно ремонтирует 500 секций грузовых электровозов, включая ВЛ80 и 2ЭС5К. Использование продольно-фрезерного станка 6Г610 позволяет производить высокоточную обработку осей колесных пар этих электровозов – ключевых элементов ходовой части, передающих осевые нагрузки до 25–30 т и крутящий момент от тягового редуктора.



Рисунок 5.1 – Общий вид продольно-фрезерного станка 6Г610 на базе РЭРЗ

Основные технологические операции, проводимые на станке 6Г610:

- шлицевое фрезерование торцевых шлицев для муфтового соединения с колесными центрами и редуктором;
- торцевое и контурное фрезерование уступов, канавок под стопорные кольца и плоскостей под манжеты;
- расточка/развертка посадочных диаметров под подшипники качения;
- фрезерование масляных каналов и пазов для смазки.

Одним из важных узлов станка 6Г610 является насосная станция (рисунок 5.2), реализующая непрерывную подачу смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ) (200–400 л/мин, 4–6 бар) к режущим зонам четырех шпинделей. Это обеспечивает бесперебойную работу станка при интенсивной фрезерной обработке осей локомотивов.

Без стабильной подачи СОЖ происходит заклинивание фрез в шлицах, перегрев шпинделей, что вызывает простои станка (2–3 часа на смену) для чистки/замены инструмента.



Рисунок 5.2 – Насосная станция продольно-фрезерного станка 6Г610

Насосная станция подает эмульсию (5–10 % масла в воде) через систему форсунок к шлицевым фрезам, торцовым дискам и разверткам, выполняя три ключевые задачи:

- 1) охлаждение инструмента/заготовки;
- 2) смыв стружки из канавок осей;
- 3) смазка направляющих стола и шпинделей.

Эффективность этих процессов определяется надежностью редукторно-муфтового узла привода насосной станции, который передает крутящий момент от электродвигателя к насосу, работая в абразивной среде стружки + СОЖ при 1500 об/мин и расчетном крутящем моменте на валу редуктора 500 Н·м. Редукторно-муфтовый узел представлен на рисунке 5.3.

Редукторно-муфтовый узел насосной станции станка 6Г610 представляет собой приводной вал диаметром 30 мм, изготовленный из стали 40, включенный в трибосистему «вал – муфта».



Рисунок 5.3 – Редукторно-муфтовый узел:

1 – асинхронный электродвигатель; 2 – приводной вал; 3 – муфта; 4 – насос

Работа вала в условиях сухого трения и абразивного воздействия металлической стружки, присутствующей в СОЖ, приводит к интенсивному адгезионно-абразивному изнашиванию соединения с муфтой (рисунок 5.4). Средний ресурс вала составляет 3 месяца (1100 ч) при режиме эксплуатации 7 дней в неделю по 12 часов в сутки [203].

Критический износ поверхности вала проявляется в виде уменьшения диаметра вала, выработки в местах посадки муфты в виде канавок, углублений, нарушений геометрии посадочного места, локальных участков коррозии, деформации поверхности.



Рисунок 5.4 – Приводной вал:

1 – вал после трех месяцев эксплуатации; 2 – новый вал

Таким образом, выявленные условия работы редукторно-муфтового узла насосной станции станка 6Г610 (абразивная среда стружки в СОЖ, режимы вращения и нагрузки, а также характер повреждений поверхности приводного вала) обуславливают ускоренное адгезионно-абразивное изнашивание и ограниченный ресурс штатной конструкции узла.

В этой связи представляется целесообразным применение износостойкого покрытия на основе высокоэнтропийного сплава  $\text{CuCrMnFeCoNi}$  на поверхностях сопряжения «вал – муфта» с целью повышения ресурса узла в условиях реальной эксплуатации.

## 5.2 Нанесение покрытия CuCrMnFeCoNi и заводские испытания модернизированного узла трения

Целью данного раздела является оценка влияния высокоэнтропийного покрытия CuCrMnFeCoNi, сформированного на поверхности приводного вала насосной станции продольно-фрезерного станка 6Г610 на основании технологической инструкции и процесса нанесения покрытия, разработанных в результате выполнения работы и представленных в приложениях Б, В, Г на работоспособность и ресурс редукторно-муфтового узла насосной станции в условиях реальной эксплуатации.

Подготовка поверхности включала механическую обработку до заданной шероховатости ( $R_a \leq 0,12$  мкм;  $R_z \leq 0,6$  мкм) и ультразвуковую очистку в соответствии с технологическим регламентом. Позиционирования вала в вакуумной камере и вал после нанесения покрытия представлен на рисунке 5.5.

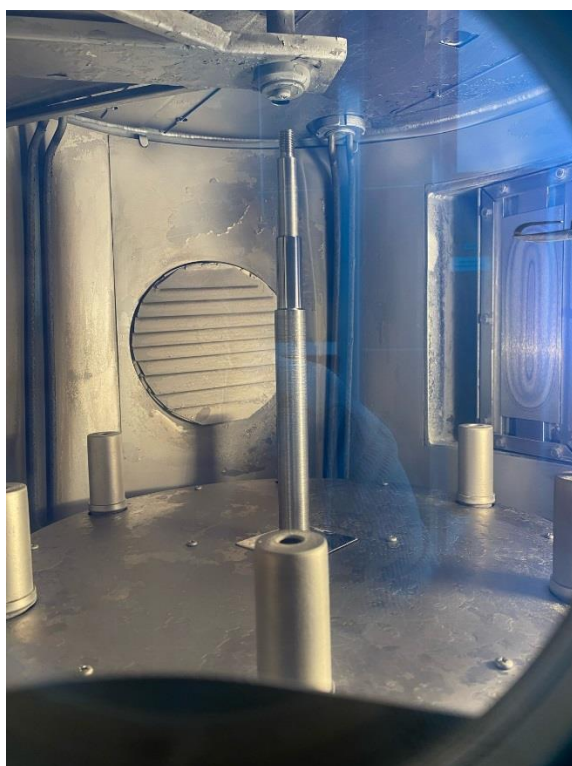
*a**б*

Рисунок 5.5 – Приводной вал:

*a* – в вакуумной камере BRV 600; *б* – вал с покрытием CuCrMnFeCoNi

Полученное покрытие  $\text{CuCrMnFeCoNi}$  визуально отличается равномерностью и отсутствием макродефектов (отслаивания, трещины) по длине посадочного участка приводного вала. В настоящих заводских испытаниях толщина покрытия непосредственно не измерялась; при этом согласно результатам лабораторных исследований, проведенных при идентичных режимах магнетронного распыления в течение 6 ч, отмечено формирование стабильного слоя толщиной 17–19 мкм, что позволяет считать данный параметр воспроизводимым для рассматриваемого технологического процесса. Величины параметров шероховатости поверхности после нанесения покрытия находятся в пределах заданных значений ( $R_a \leq 0,12$  мкм;  $R_z \leq 0,6$  мкм), обеспечивая необходимые условия для работы сопряжения «вал – муфта» в составе редукторно-муфтового узла.

Для оценки влияния нанесенного покрытия на эксплуатационные характеристики редукторно-муфтового узла были проведены заводские испытания модернизированного привода насосной станции в условиях реальной эксплуатации продольно-фрезерного станка 6Г610.

Испытания проводились по программе, имитирующей типичные условия серийной работы станка: непрерывная эксплуатация насосной станции при частоте вращения приводного вала 1500 об/мин и передаваемом крутящем моменте около 500 Н·м в абразивной среде стружки и смазочно-охлаждающей жидкости. При этом режим эксплуатации модернизированного редукторно-муфтового узла полностью соответствовал режиму работы узла без покрытия: функционирование насосной станции 7 дней в неделю по 12 часов в сутки в составе продольно-фрезерного станка 6Г610. На момент завершения наблюдений суммарная наработка узла с покрытием  $\text{CuCrMnFeCoNi}$  составила 1 год непрерывной эксплуатации без отказов и необходимости демонтажа приводного вала, тогда как средний ресурс узла без покрытия, по данным эксплуатационных наблюдений, ограничивался тремя месяцами работы в аналогичных условиях. В процессе испытаний модернизированного узла не отмечено возникновения критических дефектов

поверхности посадочного участка приводного вала (задиры, глубокие канавки, локальные очаги коррозии), а также простоев станка, обусловленных отказом редукторно-муфтового узла.

Результаты оценки геометрического износа поверхности приводного вала без покрытия и с покрытием представлены на рисунке 5.6.

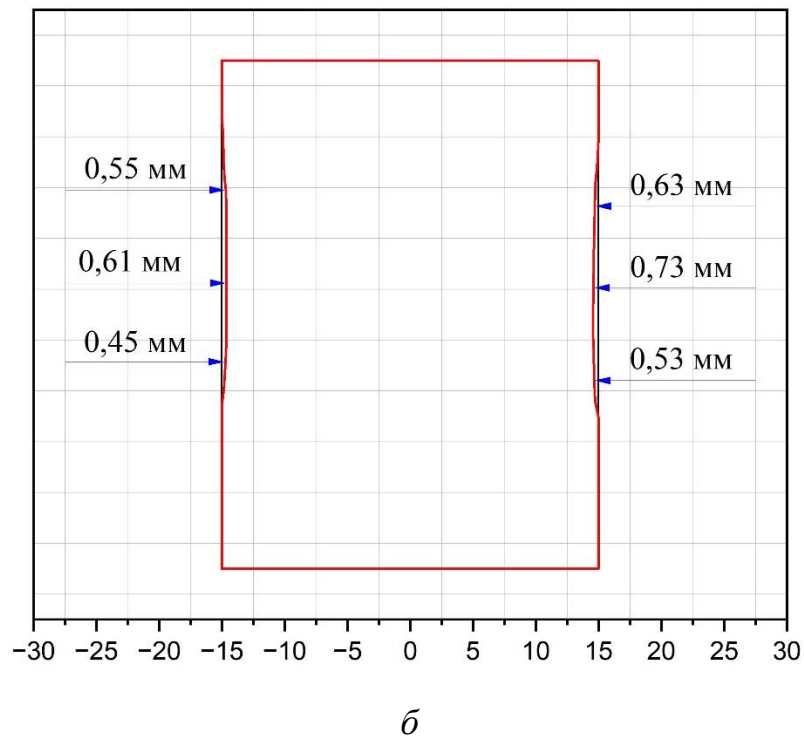
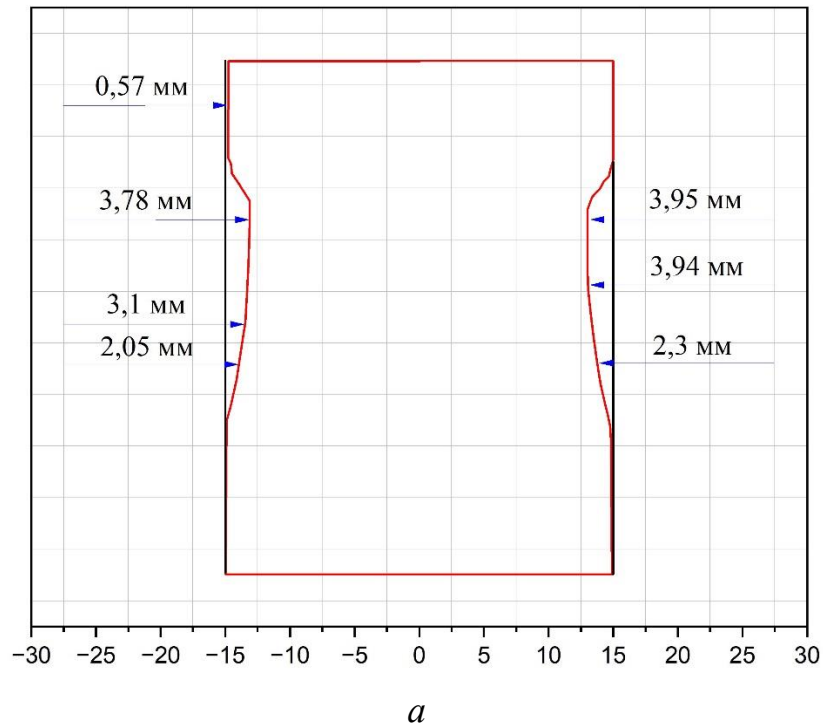


Рисунок 5.6 – Геометрический износ поверхности приводного вала, полученного методом фотограмметрии: *а* – вал без покрытия; *б* – вал с покрытием CuCrMnFeCoNi

По результатам фотограмметрии, представленной на рисунке 5.6, *а*, рассчитывалась площадь износа. С учетом неравномерного характера износа по окружности средняя величина уменьшения диаметра шейки составляет около 2,8 мм, что соответствует снижению площади поперечного сечения примерно на 126 мм<sup>2</sup> по сравнению с номинальным значением исходного вала 706,9 мм<sup>2</sup>. Для оценки эффективности нанесенного покрытия аналогичным образом была определена средняя величина уменьшения диаметра шейки приводного вала после 1 года 2 месяцев эксплуатации узла с покрытием CuCrMnFeCoNi (рисунок 5.6, *б*). Получено, что  $\Delta d_{\text{ср}}$  в этом случае не превышает 0,58 мм, что соответствует снижению площади поперечного сечения не более чем на 27 мм<sup>2</sup>. Таким образом, применение покрытия позволяет уменьшить потерю площади поперечного сечения с 126 мм<sup>2</sup> (вал без покрытия) до 27 мм<sup>2</sup> (вал с покрытием), то есть не менее чем в ~4,7 раза. Результаты эксплуатационных испытаний представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Удельный износ приводного вала

| Наименование образца     | Время работы, ч | Площадь износа $w$ , мм <sup>2</sup> | Удельный износ $\beta$ , мм <sup>2</sup> /ч |
|--------------------------|-----------------|--------------------------------------|---------------------------------------------|
| Без покрытия             | 1100            | 126                                  | 0,115                                       |
| С покрытием CuCrMnFeCoNi | 4320            | 27                                   | 0,0063                                      |

Как следует из данных таблицы 5.1, несмотря на несколько большую суммарную площадь износа при большей наработке узла с покрытием CuCrMnFeCoNi, удельный износ, приведенный к единице времени, остается сопоставимым с исходным вариантом и не превышает 0,0005 мм<sup>2</sup>/ч. При этом ресурс модернизированного узла по времени работы возрастает в 3,93 раза с 1100 до 4320 ч по сравнению с узлом без покрытия. Учитывая отсутствие критических

дефектов поверхности вала с покрытием и сохранение работоспособности соединения «вал – муфта», применение покрытия CuCrMnFeCoNi можно считать эффективной мерой повышения износостойкости и долговечности редукторно-муфтового узла насосной станции станка 6Г610. Акт об использовании результатов кандидатской диссертации представлен в приложении Д.

### **Выводы по главе 5**

- 1 Предложено техническое решение по повышению износостойкости узла трения, основанное на нанесении износостойкого покрытия на основе высокоэнтропийного сплава CuCrMnFeCoNi на поверхность приводного вала сопряжения «вал – муфта», реализуемом методом магнетронного распыления при обеспечении требуемой шероховатости и качества подготовленной поверхности.
- 2 Заводские испытания модернизированного редукторно-муфтового узла в условиях реальной эксплуатации станка 6Г610 показали, что применение покрытия CuCrMnFeCoNi обеспечивает увеличение суммарной наработки узла с 1100 до 4320 ч (в 3,93 раза) без отказов и необходимости демонтажа приводного вала при сохранении сопоставимого уровня удельного износа.
- 3 Полученные результаты экспериментальной эксплуатации позволяют рекомендовать применение покрытия CuCrMnFeCoNi для внедрения в ремонтную практику АО «Желдорремаш» (РЭРЗ) с целью повышения ресурса редукторно-муфтового узла привода насосной станции продольно-фрезерного станка 6Г610 и снижения простоев оборудования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

По результатам выполненных теоретических и экспериментальных исследований установлено, что высокоэнтропийные покрытия  $\text{CrTiZrNbHf}/(\text{CrTiZrNbHf})\text{N}$  и  $\text{CuCrMnFeCoNi}$  могут быть использованы в качестве покрытий антифрикционного назначения для применения в нагруженных узлах трения при определенных температурных интервалах, нагрузках и скоростях трения. Вывод основан на выполненном комплексе исследований, представленных в работе, начиная с отработки технологических режимов нанесения покрытий и заканчивая установлением закономерностей формирования износа покрытий при трибоиспытаниях. По каждому из этапов комплекса выполненных работ сформулированы следующие основные выводы:

- 1 Разработан и реализован комплекс вакуумных технологий, включающий вакуумно-дуговое осаждение с использованием трехкатодной системы и магнетронное распыление с мишени заданного состава, обеспечивающий получение однородных по толщине, без выраженных дефектов, с плотным прилеганием к подложке покрытий  $\text{CrTiZrNbHf}/(\text{CrTiZrNbHf})\text{N}$  и  $\text{CuCrMnFeCoNi}$ .
- 2 Показано, что трехкатодное дуговое осаждение не обеспечивает формирования эквивалентного покрытия  $\text{CrTiZrNbHf}$ , за счет существенного дефицита Ti, Nb и Hf, что ограничивает воспроизводимость его структурно-фазового состояния и свойств.
- 3 Введение азота в рабочую камеру в пределах 13–15% повышает скорость нанесения покрытия  $\text{CrTiZrNbHf}$ , способствует перераспределению элементов с увеличением их содержания. Формирование нитридных фаз  $\text{TiN}_{0,26}$  и  $(\text{Cr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{N}$  приводит к повышению твердости до 20–21 ГПа и индексов упругости  $H/E$  и пластичности  $H^3/E^2$ , а также к снижению коэффициента трения до  $\mu = 0,12\text{--}0,3$  и уменьшению интенсивности изнашивания в 4,5 раза по сравнению с покрытием  $\text{CrTiZrNbHf}$  без азота. Вместе с тем, введение азота в покрытие  $\text{CrTiZrNbHf}$  переводит его в класс

многофазных нитридных покрытий, поскольку критерии энтропийных сплавов при этом не удовлетворяются.

- 4 Применение магнетронного распыления увеличивает скорость осаждения покрытия  $\text{CuCrMnFeCoNi}$  с толщиной 11–19 мкм и близким к эквиаtomному составу с ГЦК-структурой твердого раствора, обладающего твердостью  $H = 8,28$  ГПа, модулем упругости  $E = 144,1$  ГПа, отношениями  $H/E = 0,059$  и  $H^3/E^2 = 0,034$  ГПа.
- 5 Установлена зависимость трибологических свойств покрытия  $\text{CuCrMnFeCoNi}$  от нагрузки. При нагрузках до 5Н реализуется преимущественно усталостный механизм изнашивания с коэффициентом трения  $\mu = 0,10\text{--}0,12$  и минимальной интенсивностью изнашивания  $J = 7,03 \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/(Н·м). При повышении нагрузки в интервале от 5 до 10 Н происходит переход к абразивно-деформационному механизму с элементами усталостного разрушения и значительным ростом износа.
- 6 Трибологические свойства покрытия  $\text{CuCrMnFeCoNi}$  зависят от температурного диапазона эксплуатации. При температуре  $-60^\circ\text{C}$ : коэффициент трения покрытия составляет  $\mu = 0,16$ , а интенсивность изнашивания  $J = 4,20 \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/(Н·м). При повышении температуры до  $+150^\circ\text{C}$  коэффициент трения возрастает до  $\mu = 0,26$ , что приводит к увеличению интенсивности изнашивания.
- 7 На основе ортогонального плана второго порядка разработана регрессионная модель, описывающая влияние нагрузки и скорости скольжения на интенсивность изнашивания покрытия  $\text{CuCrMnFeCoNi}$ . При диапазоне нагрузок от 50 до 125 Н скорости скольжения от 0,1 до 0,3 м/с наблюдается минимальная интенсивность изнашивания покрытия в процессе трения, с повышением нагрузки более 125 Н наблюдается разрушения покрытия.
- 8 Практическая значимость результатов исследования подтверждена модернизацией редукторно-муфтового узла насосной станции продольно-фрезерного станка 6Г610 на Ростовском-на-Дону электровозоремонтном заводе (РЭРЗ) – филиале АО «Желдорреммаш».

Заводские испытания позволили установить, что использование покрытия CuCrMnFeCoNi в трибосистеме «вал – муфта» обеспечило снижение площади износа вала в 4,7 раза, увеличив ресурс работы узла в 3,93 раза.

### **Перспективы дальнейших исследований по теме диссертации**

1 Представляет интерес исследование поведения покрытий CuCrMnFeCoNi в более широком диапазоне температур (выше 150 °С и ниже –60 °С), а также в условиях смазанного и граничного трения, что позволит уточнить границы работоспособности системы и механизмы термоокислительной деградации.

2 Перспективным направлением является варьирование содержания Cu в системе CrMnFeCoNi, легирование дополнительными элементами (Al, V и др.), а также формирование многослойных и градиентных структур (например, металл/нитрид на основе CrTiZrNbHf), что позволит целенаправленно управлять физико-механическими и трибологическими характеристиками покрытий.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes / J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin [et al.] // *Advanced Engineering Materials*. – 2004. – Vol. 6. – P. 299–303. – DOI 10.1002/adem.200300567.

2 Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys / B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, A. J. B. Vincent // *Materials Science and Engineering A*. – 2004. – Vol. 375–377. – P. 213–218. – DOI 10.1016/j.msea.2003.10.257.

3 Обзор исследований сплавов, разработанных на основе энтропийного подхода / З. Б. Батаева, А. А. Руктуев, И. В. Иванов [и др.] // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2021. – Т. 23, № 2. – С. 116–146. – DOI 10.17212/1994-6309-2021-23.2-116-146.

4 Рогачев, А. С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов / А. С. Рогачев // *Физика металлов и металловедение*. – 2020. – Т. 121, № 8. – С. 807–841. – DOI 10.31857/S0015323020080094.

5 Fatigue behavior of additive manufactured CrFeCoNi medium-entropy alloy / Y. O. Kuzminova, D. G. Firsov, S. A. Dagesyan [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 863. – Art. no. 158609. – DOI 10.1016/j.jallcom.2020.158609.

6 Башев, В. Ф. Структура и свойства высокоэнтропийного сплава CoCrCuFeNiSn<sub>x</sub> / В. Ф. Башев, А. И. Кушнерев // *Физика металлов и металловедение*. – 2014. – Т. 115, № 7. – С. 737–741. – DOI 10.7868/S0015323014040020.

7 Влияние микроструктуры на механические свойства при растяжении высокоэнтропийного сплава AlCoCrCuFeNi / А. В. Кузнецов, Г. А. Салищев, О. Н. Сеньков [и др.] // *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Математика. Физика*. – 2012. – № 11 (134). – С. 191–205.

8 Влияние содержания никеля на износостойкость литого высокоэнтропийного сплава VCrMnFeCoNi<sub>x</sub> / М. В. Карпец, В. Ф. Горбань, О. М.

Мысливченко [и др.]// Современная электрометаллургия. – 2015. – № 1. – С. 56–60. – DOI 10.15407/sem2015.01.09.

9 Yeh, J.-W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys / J.-W. Yeh // JOM. – 2013. – Vol. 65, No. 12. – P. 1759–1771. – DOI 10.1007/s11837-013-0761-6.

10 Юров, В. М. Структурные свойства высокоэнтروпийного покрытия TiNiZrCuCr / В. М. Юров, С. А. Гученко, К. М. Маханов // Современные наукоемкие технологии. – 2020. – № 4-1. – С. 78–83.

11 Исследование структуры и фазового состава энтروпийного сплава на базе системы легирования Ni–Cr–Co после вакуумной индукционной выплавки / И. И. Власов, Г. С. Севальнев, В. С. Климов, А. М. Рогалев // Труды ВИАМ. – 2024. – № 9 (139). – С. 3–14. – DOI 10.18577/2307-6046-2024-0-9-3-14.

12 Cantor, B. Multicomponent and high entropy alloys / B. Cantor // Entropy. – 2014. – Vol. 16, No. 9. – P. 4749–4768. – DOI 10.3390/e16094749.

13 Ремпель, А. А. Высокоэнтропийные сплавы: получение, свойства, практическое применение / А. А. Ремпель, Б. Р. Гельчинский // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2020. – Т. 63, № 3–4. – С. 248–253. – DOI 10.17073/0368-0797-2020-3-4-248-253.

14 Thermally stable TiVCrZrHf nitride films as diffusion barriers in copper metallization / C. Liang, C.-C. Yeh, C.-Y. Lin [et al.] // Electrochemical and Solid-State Letters. – 2012. – Vol. 15, No. 1. – P. H5–H8.

15 5-nm-thick (AlCrTaTiZrRu)N<sub>0.5</sub> multi-component barrier layer with high diffusion resistance for Cu interconnects / Y. Chang, C.-M. Kwei, C.-C. Chiang [et al.] // Nanoscale and Nanotechnology Letters. – 2011. – P. 289–293.

16 Miracle, D. B. A critical review of high entropy alloys and related concepts / D. B. Miracle, O. N. Senkov // Acta Materialia. – 2017. – Vol. 122. – P. 448–511. – DOI 10.1016/j.actamat.2016.08.081.

17 Трофименко, Н. Н. Проблемы создания и перспективы использования жаропрочных высокоэнтропийных сплавов / Н. Н. Трофименко, И. Ю. Ефимочкин,

А. Н. Большакова // Авиационные материалы и технологии. – 2018. – № 2 (51). – С. 3–7. – DOI 10.18577/2071-9140-2018-0-2-3-8.

18 Многокомпонентные и высокоэнтروпийные сплавы и нитридные покрытия на их основе / А. Д. Погребняк, Ф. Ф. Комаров, В. М. Береснев [и др.]. – Москва : ЛЕНАНД, 2021. – 336 с. – ISBN 978-5-9710-8872-1.

19 High-Entropy Alloys / B. S. Murty, J.-W. Yeh, S. Ranganathan, P. P. Bhattacharjee. – Amsterdam : Elsevier, 2019. – 364 p. – ISBN 978-0-12-816068-8.

20 On the superior hot hardness and softening resistance of AlCoCr<sub>x</sub>FeMo<sub>0.5</sub>Ni high-entropy alloys / C.-Y. Hsu, C.-C. Juan, W.-R. Wang [et al.] // Materials Science and Engineering A. – 2011. – Vol. 528. – P. 3581–3588. – DOI 10.1016/j.msea.2011.01.072.

21 Shun, T.-T. Formation of ordered/disordered nanoparticles in FCC high entropy alloys / T.-T. Shun, C.-H. Hung, C.-F. Lee // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 493. – P. 105–109. – DOI 10.1016/j.jallcom.2009.12.071.

22 Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys / Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin [et al.] // Advanced Engineering Materials. – 2008. – Vol. 10, No. 6. – P. 534–538. – DOI 10.1002/adem.200700240.

23 Высокоэнтропийные сплавы FeCoNiP–Me (Me = Zn, Zr, W), изготовленные методом химического осаждения / Е. А. Денисова, Л. А. Чеканова, С. В. Комогорцев [и др.] // Физика твердого тела. – 2024. – Т. 66, № 7. – С. 1026–1031. – DOI 10.61011/FTT.2024.07.58367.43НН.

24 Microstructures and properties of high-entropy alloys / Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang [et al.] // Progress in Materials Science. – 2014. – Vol. 61. – P. 1–93. – DOI 10.1016/j.pmatsci.2013.10.001.

25 Yang, X. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys / X. Yang, Y. Zhang // Materials Chemistry and Physics. – 2012. – Vol. 132, No. 2–3. – P. 133–138. – DOI 10.1016/j.matchemphys.2011.11.021.

26 Waite J. C. Refractory body-centred cubic high-entropy alloys for nuclear fusion : PhD thesis / J. C. Waite. – Oxford : University of Oxford, 2019.

27 Tsai, M. H. High-entropy alloys: a critical review / M. H. Tsai, J. W. Yeh // *Materials Research Letters*. – 2014. – Vol. 2, No. 3. – P. 107–123. – DOI 10.1080/21663831.2014.912690.

28 George, E. P. High-entropy alloys / E. P. George, D. Raabe, R. O. Ritchie // *Nature Reviews Materials*. – 2019. – Vol. 4. – P. 515–534. – DOI 10.1038/s41578-019-0121-4.

29 High-entropy alloy nitride nanofilms via a co-sputtering method enable superior optical performance and thermal robustness / C.-Y. He, P. Zhao, X.-H. Gao [et al.] // *Materials Letters*. – 2022. – Vol. 329. – Art. 133198. – DOI: 10.1016/j.matlet.2022.133198.

30 Mann, J. B. Configuration energies of the main group elements / J. B. Mann, T. L. Meek, L. C. Allen // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – Vol. 122. – P. 2780–2783. – DOI 10.1021/ja992866e.

31 Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys / S. Guo, C. Ng, J. Lu, C. T. Liu // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol. 109. – Art. no. 103505. – DOI 10.1063/1.3587228.

32 Mechanical properties of Nb<sub>25</sub>Mo<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>W<sub>25</sub> and V<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Mo<sub>20</sub>Ta<sub>20</sub>W<sub>20</sub> refractory high entropy alloys / O. N. Senkov, G. B. Wilks, J. M. Scott, D. B. Miracle // *Intermetallics*. – 2011. – Vol. 19. – P. 698–706. – DOI 10.1016/j.intermet.2011.01.004.

33 Senkov, O. N. Microstructure of aluminum-containing refractory high-entropy alloys / O. N. Senkov, C. Woodward, D. B. Miracle // *JOM*. – 2014. – Vol. 66, No. 10. – P. 2030–2042. – DOI 10.1007/s11837-014-1029-5.

34 Иванников, А. Ю. Новые достижения в области порошковой металлургии высокоэнтروпийных сплавов для высокотемпературных приложений. Краткий обзор / А. Ю. Иванников, В. С. Юсупов // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. – 2024. – Т. 67, № 5. – С. 509–519. – DOI 10.17073/0368-0797-2024-5-509-519

35 Синтез высокоэнтропийных сплавов на основе тугоплавких металлов Mo–Nb–Ta–(Cr, V, Zr, Hf) методами центробежной СВС-металлургии и исследование их окислительной стойкости / В. Н. Санин, Икорников Д. М., А. О.

Сивакова [и др.] // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2025. – Т. 19, № 5. – С. 17–35. – DOI 10.17073/1997-308X-2025-5-17-35.

36 The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them / A. D. Pogrebnjak, A. A. Bagdasaryan, I. V. Yakushchenko, V. M. Beresnev // Russian Chemical Reviews. – 2014. – Vol. 83, No. 11. – P. 1027–1061. – DOI 10.1070/RCR4407.

37 Enhanced mechanical properties of HfMoTaTiZr and HfMoNbTaTiZr refractory high-entropy alloys / C.-C. Juan, M.-H. Tsai, C.-W. Tsai [et al.] // Intermetallics. – 2015. – Vol. 62. – P. 76–83. – DOI 10.1016/j.intermet.2015.03.013.

38 Effect of high-temperature exposure on the microstructure and mechanical properties of the Al<sub>5</sub>Ti<sub>5</sub>Co<sub>35</sub>Ni<sub>35</sub>Fe<sub>20</sub> high-entropy alloy / P. Bała, K. Górecki, W. Bednarczyk [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2020. – Vol. 9, No. 1. – P. 551–559. – DOI 10.1016/j.jmrt.2019.10.084.

39 A novel low-density, high-hardness, high-entropy alloy with close-packed single-phase nanocrystalline structures / K. M. Youssef, A. J. Zaddach, C. Niu [et al.] // Materials Research Letters. – 2015. – Vol. 3, No. 2. – P. 95–99. – DOI 10.1080/21663831.2014.985855.

40 Zaddach, A. J. Tensile properties of low-stacking fault energy high-entropy alloys / A. J. Zaddach, R. O. Scattergood, C. C. Koch // Materials Science and Engineering A. – 2015. – Vol. 636. – P. 373–378. – DOI 10.1016/j.msea.2015.03.109.

41 High-temperature high-entropy alloys Al<sub>x</sub>Co<sub>15</sub>Cr<sub>15</sub>Ni<sub>70–x</sub> based on the Al–Ni binary system / D. Liu, P. Yu, G. Li [et al.] // Materials Science and Engineering A. – 2018. – Vol. 724. – P. 283–288. – DOI 10.1016/j.msea.2018.03.058.

42 Size-dependent plasticity in an Nb<sub>25</sub>Mo<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>W<sub>25</sub> refractory high-entropy alloy / Y. Zou, S. Maiti, W. Steurer, R. Spolenak // Acta Materialia. – 2014. – Vol. 65. – P. 85–97. – DOI 10.1016/j.actamat.2013.11.049.

43 Accelerated and conventional development of magnetic high-entropy alloys / V. Chaudhary, R. Chaudhary, R. Banerjee, R. V. Ramanujan // Materials Today. – 2021. – Vol. 49. – P. 231–252. – DOI 10.1016/j.mattod.2021.03.018.

44 Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi<sub>x</sub> alloys / X. F. Wang, Y. Zhang, Y. Qiao, G. L. Chen // *Intermetallics*. – 2007. – Vol. 15, No. 3. – P. 357–362. – DOI 10.1016/j.intermet.2006.08.005.

45 Electrochemical preparation and magnetic study of Bi–Fe–Co–Ni–Mn high-entropy alloy / C.-Z. Yao, P. Zhang, M. Liu [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2008. – Vol. 53, No. 28. – P. 8359–8365. – DOI 10.1016/j.electacta.2008.06.036.

46 Vaidya, M. High-entropy alloys by mechanical alloying: a review / M. Vaidya, G. M. Muralikrishna, B. S. Murty // *Journal of Materials Research*. – 2019. – Vol. 34, No. 5. – P. 664–686. – DOI 10.1557/jmr.2019.37.

47 The sliding wear behaviour of CoCrFeMnNi and Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high entropy alloys at elevated temperatures / J. Joseph, N. Haghdadi, K. Shamlaye [et al.] // *Wear*. – 2019. – Vol. 428–429. – P. 32–44. – DOI 10.1016/j.wear.2019.03.002.

48 On the enhanced wear resistance of CoCrFeMnNi high entropy alloy at intermediate temperature / J. Joseph, N. Haghdadi, M. Annasamy [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2020. – Vol. 186. – P. 230–235. – DOI 10.1016/j.scriptamat.2020.05.053.

49 Microstructure, mechanical and tribological properties of CoCrFeNiMn high entropy alloy matrix composites with addition of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> / Z. Guo, A. Zhang, J. Han, J. Meng // *Tribology International*. – 2020. – Vol. 151. – Art. no. 106436. – DOI 10.1016/j.triboint.2020.106436.

50 Effect of carbon content on microstructure, hardness and wear resistance of CoCrFeMnNiC<sub>x</sub> high-entropy alloys / J.-K. Xiao, H. Tan, J. Chen [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 847. – Art. no. 156533. – DOI 10.1016/j.jallcom.2020.156533.

51 Effects of temperature and microstructure on the tribological properties of CoCrFeNiNb<sub>x</sub> eutectic high entropy alloys / Y. Yu, F. He, Z. Qiao [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 775. – P. 1376–1385. – DOI 10.1016/j.jallcom.2018.10.138.49.

52 High temperature wear in CoCrFeNiCu<sub>x</sub> high entropy alloys: the role of Cu / A. Verma, P. Tarate, A. C. Abhyankar [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2019. – Vol. 161. – P. 28–31. – DOI 10.1016/j.scriptamat.2018.10.007.

53 Magnetron sputtering high-entropy alloy coatings: a mini-review / S. K. Padamata, A. Yasinskiy, V. Yanov, G. Saevarsdottir // *Metals*. – 2022. – Vol. 12, No. 3. – Art. no. 319. – DOI 10.3390/met12020319.

54 Хокинг, М. Металлические и керамические покрытия / М. Хокинг, В. Васантасри, П. Сидки. – Москва : Мир, 2000. – 516 с. – ISBN 5-03-002570-7.

55 Bunshah, R. F. Evaporation processes / R. F. Bunshah, C.V. Deshpandey // *MRS Bulletin*. – 1988. – Vol. 13, Iss. 12. – P. 33–39. – DOI 10.1557/S0883769400063673.

56 Андреев, А. А. Вакуумно-дуговые покрытия / А. А. Андреев, Л. П. Саблев, С. Н. Григорьев. – Харьков : ННЦ ХФТИ, 2010. – 318 с.

57 Anders, A. Cathodic arcs / A. Anders. – New York : Springer Science+Business Media, 2008. – 540 p.

58 Boxman, R. L. Early history of vacuum-arc deposition / R. L. Boxman // *IEEE Transactions on Plasma Science*. – 2001. – Vol. 29, Iss. 5, Part 1. – P. 759–761.

59 Mattox, D. M. The history of vacuum coating technology / D. M. Mattox. – Albuquerque, NM, USA, 2002. – 48 p.

60 Аксенов, И. И. Вакуумно-дуговые ионно-плазменные технологии покрытий в ХФТИ / И. И. Аксенов, А. А. Андреев // *Вопросы атомной науки и техники. Серия : Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*. – 1998. – Вып. 2 (3), 3 (4). – С. 3–10.

61 Зимин, А. М. Динамика катодных пятен на поверхности бериллия в дуговом вакуумном разряде / А. М. Зимин, В. А. Иванов, Б. Ютнер // *Вопросы атомной науки и техники. Серия : Термоядерный синтез*. – 2001. – Вып. 2. – С. 44–50.

62 Кунченко, В. В. Карбонитриды титана, полученные вакуумно-дуговым осаждением / В. В. Кунченко, А. А. Андреев // *Вопросы атомной науки и техники. Серия : Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. – 2001. – Вып. 2. – С. 116–120.

63 Interrelationship between processing coating properties and functional properties of steered arc physically vapour deposited (TiAl)N and (TiNb)N coatings /

J. R. Roos, J. P. Selis, E. Vancoille [et al.] // *Thin Solid Films*. – 1990. – Vol. 193–194. – P. 547–556. – DOI 10.1016/S0040-6090(05)80064-1.

64 Deposition of high (Ti,Al)N hard coatings by vacuum arc evaporation process / D.-Y. Wang, Y.-W. Li, C.-L. Chang, W.-Y. Ho // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – Vol. 114, No. 2–3. – P. 109–113. – DOI 10.1016/S0257-8972(99)00020-1.

65 Goller R., Torri P., Baker M. A., Gilmore R., Gissler W. The deposition of low-friction TiN–MoS<sub>x</sub> hard coatings by a combined arc evaporation and magnetron sputter process // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – Vol. 120–121. – P. 453–457. – DOI 10.1016/S0257-8972(99)00466-1.

66 Структура и свойства Ti–Si–N покрытий, полученных магнетронным распылением СВС-мишеней / Ф. В. Кирюханцев-Корнеев, Д. В. Штанский, А. Н. Шевейко [и др.] // *Физика металлов и металловедение*. – 2004. – Т. 97, № 3. – С. 96–103.

67 PalDey, S. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review / S. PalDey, S. C. Deevi // *Materials Science and Engineering A*. – 2003. – Vol. 342. – P. 58–79. – DOI 10.1016/S0921-5093(02)00259-9.

68 AlTiN layer effect on mechanical properties of Ti-doped diamond-like carbon composite coatings / X. Pang, H. Yang, K. Gao [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2011. – Vol. 519. – P. 5353–5357. – DOI 10.1016/j.tsf.2011.02.040.

69 Филатов, М. С. Получение композитов Ni–ZrO<sub>2</sub> с разной концентрацией металлической фазы методом магнетронного ВЧ реактивного напыления / М. С. Филатов, О. В. Стогней // *Пленки и покрытия – 2017: материалы 13-й Международной конференции*. – Санкт-Петербург, 2017. – С. 106–109.

70 Yeom, G. Y. Magnetic field designs for cylindrical-post magnetron discharge sources / G. Y. Yeom, J. A. Thornton, A. S. Penfold // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. – 1988. – Vol. 6, No. 6. – P. 3156–3158. – DOI 10.1116/1.575048

71 Magnetron sputtering – milestones of 30 years / G. Brauer, B. Szyszka, M. Vergöhl, R. Bandorf // *Vacuum*. – 2010. – Vol. 84, No. 12. – P. 1354–1359. – DOI 10.1016/j.vacuum.2009.12.014.

72 Musil, J. Discharge in dual magnetron sputtering system / J. Musil, P. Baroch // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2005. – Vol. 33, No. 2. – P. 338–339. – DOI 10.1109/TPS.2005.844996.

73 Plasma dynamics in a highly ionized pulsed magnetron discharge / J. Alami, J. T. Gudmundsson, J. Bohlmark, J. Birch // Plasma Sources Science and Technology. – 2005. – Vol. 14, No. 3. – P. 525–531. – DOI 10.1088/0963-0252/14/3/015.

74 Kelly, P. J. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications / P. J. Kelly, R. D. Arnell // Vacuum. – 2000. – Vol. 56, No. 3. – P. 159–172. – DOI 10.1016/S0042-207X(99)00189-X.

75 Musil, J. Recent advances in magnetron sputtering technology / J. Musil // Surface and Coatings Technology. – 1998. – Vol. 100–101. – P. 280–286. – DOI 10.1016/S0257-8972(97)00633-6.

76 Arnell, R. D. Recent advances in magnetron sputtering / R. D. Arnell, P. J. Kelly // Surface and Coatings Technology. – 1999. – Vol. 112, No. 1–3. – P. 170–176. – DOI 10.1016/S0257-8972(98)00749-X.

77 Musil, J. Unbalanced magnetrons and new sputtering system with enhanced plasma ionization / J. Musil, S. Kadlec, W. D. Münz // Journal of Vacuum Science and Technology A. – 1991. – Vol. 9, No. 3. – P. 1171–1177. – DOI 10.1116/1.577597.

78 Pulsed DC magnetron discharge for high-rate sputtering of thin films / J. Musil, J. Lestina, J. Vlcek, T. Tolg // Journal of Vacuum Science and Technology A. – 2001. – Vol. 19, No. 2. – P. 420–424. – DOI 10.1116/1.1339018.

79 Belkind, A. Dual-anode magnetron sputtering / A. Belkind, Z. Zhao, D. Carter // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 163. – P. 695–702. – DOI 10.1016/S0257-8972(02)00659-X.

80 Larhlimi, H. Magnetron sputtered titanium carbide-based coatings: a review of science and technology / H. Larhlimi, A. Ghailane, M. Makha // Vacuum. – 2022. – Vol. 197. – Art. no. 110853. – DOI 10.1016/j.vacuum.2021.110853.

81 Локтев, Д. Методы и оборудование для нанесения износостойких покрытий / Д. Локтев, Е. Ямашин // Наноиндустрия. – 2007. – № 4. – С. 18–24.

82 Yurjev, Y. N. Technological peculiarities of deposition anti-reflective layers in Low-E coatings / Y. N. Yurjev, D. V. Sidelev // Journal of Physics: Conference Series. – 2013. – Vol. 479, No. 1. – Art. no. 012018. – DOI 10.1088/1742-6596/479/1/012018.

83 Ерофеев, Е. В. Исследование электрофизических параметров тонких пленок нитрида титана, полученных методом магнетронного распыления / Е. В. Ерофеев, И. В. Федин, А. И. Казимиров // Вестник СИБГУТИ. – 2015. – № 3 (31). – С. 29–34.

84 Properties of  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$  coatings for cutting tools prepared by the cathodic arc ion plating method / Y. Tanaka, T. M. Gur, M. Kelly [et al.] // Journal of Vacuum Science and Technology A. – 1992. – Vol. 10, No. 4. – P. 1749–1756. – DOI 10.1116/1.577742.

85 Performance of  $\text{CrN}/\text{MoS}_2(\text{Ti})$  coatings for high wear low friction applications / S. Carrera, O. Salas, J. J. Moore [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 167, No. 1. – P. 25–32. – DOI 10.1016/S0257-8972(02)00885-X.

86 Donnet, C. Superlow friction of oxygen-free  $\text{MoS}_2$  coatings in ultrahigh vacuum / C. Donnet, Th. Le Mogne, J. M. Martin // Surface and Coatings Technology. – 1993. – Vol. 62, No. 1–3. – P. 406–411. – DOI 10.1016/0257-8972(93)90275-S.

87 Comparison of tribological behaviour of  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiCN}$  and  $\text{CrN}$  at elevated temperatures / T. Polcar, T. Kubart, R. Novak [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 193, No. 1–3. – P. 192–199. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2004.07.098.

88 Tailoring strength and ductility of high-entropy  $\text{CrMnFeCoNi}$  alloy by adding  $\text{Al}$  / X. Xian, Z.-H. Zhong, L.-J. Lin [et al.] // Rare Metals. – 2018. – Vol. 41, No. 3. – P. 1015–1021. – DOI 10.1007/s12598-018-1161-4.

89 Structure and properties of high-entropy nitride coatings / V. Novikov, N. Stepanov, S. Zhherebtsov, G. Salishchev // Metals. – 2022. – Vol. 12. – Art. no. 847. – DOI 10.3390/met12050847.

90 Processing and characterization of a multibeam sputtered nanocrystalline  $\text{CoCrFeNi}$  high-entropy alloy film / P. Nagya, N. Rohbeck, G. Roussely [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2020. – Vol. 386. – Art. no. 125465. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2020.125465.

91 Yurov, V. M. High entropy coatings CuTiZrCrNi / V. M. Yurov, E. S. Platonova, A. Baltabekov // Norwegian Journal of Development of the International Science. – 2019. – No. 36. – P. 25–29.

92 Юров, В. М. Атомно-силовая микроскопия высокоэнтропийных покрытий / В. М. Юров, С. А. Гученко, К. М. Маханов // International Journal of Applied and Fundamental Research. – 2020. – № 4. – С. 62–67.

93 Tribo-mechanical properties of CrNbTiMoZv high-entropy alloy films synthesized by direct magnetron sputtering / Y. Wang, S. Kuang, X. Yu [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2020. – Vol. 403. – Art. no. 126374. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2020.126374.

94 New studies on wear and corrosion behavior of laser cladding FeNiCoCrMox high-entropy alloy coating: the role of Mo / H. Wu, S. Zhang, Z. Y. Wang [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2022. – Vol. 102, No. 5. – Art. no. 105721. – DOI 10.1016/j.ijrmhm.2021.105721.

95 Microstructure and tribological properties of TiTaHfNbZr high entropy alloy coatings deposited on Ti-6Al-4V substrates / N. Tüten, D. Canadinc, A. Motallebzadeh, B. Bal // Intermetallics. – 2019. – Vol. 105. – P. 99–106. – DOI 10.1016/j.intermet.2018.11.015.

96 Hsu, Y.-Ch. Effects of Al addition on microstructures and mechanical properties of CoCrFeMnNiAl<sub>x</sub> high entropy alloy films / Y.-Ch. Hsu, C.-L. Li, C.-H. Hsueh // Entropy. – 2020. – Vol. 22, No. 1. – Art. no. 2. – DOI 10.3390/e22010002.

97 Structural and mechanical properties of multi-element (TiVCrZrHf)N coatings by reactive magnetron sputtering / S.-Ch. Liang, D.-Ch. Tsai, Z.-Ch. Chang [et al.] // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 258, No. 1. – P. 399–403.

98 The properties of Cr–Co–Cu–Fe–Ni alloy films deposited by magnetron sputtering / L. R. Shaginyan, V. F. Britun, N. A. Krapivka [et al.] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2018. – Vol. 57, No. 5. – P. 293–300. – DOI 10.1007/s11106-018-9982-0.

99 Huang, T.-H. Microstructures and mechanical properties of (CoCrFeMnNi)<sub>100-x</sub>Mox high entropy alloy films / T.-H. Huang, C.-H. Hsueh // *Intermetallics*. – 2021. – Vol. 135. – Art. 107236. – DOI 10.1016/j.intermet.2021.107236.

100 Ren, B. Structure and mechanical properties of multi-element (AlCrMnMoNiZr)<sub>Nx</sub> coatings by reactive magnetron sputtering / B. Ren, Z. Shen, Z. Liu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 560. – P. 171–176. – DOI 10.1016/j.jallcom.2013.01.148.

101 Synthesis and mechanical characterization of a CuMoTaWV high-entropy film by magnetron sputtering / S. Alvi, D. M. Jarzabek, M. G. Kohan [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2020. – Vol. 12, No. 18. – P. 21070–21079. – DOI 10.1021/acsami.0c02156.

102 Hsu, Y.-Ch. Modifications of microstructures and mechanical properties of CoCrFeMnNi high entropy alloy films by adding Ti element / Y.-Ch. Hsu, C.-L. Li, C.-H. Hsueh // *Surface and Coatings Technology*. – 2020. – Vol. 399. – Art. no. 126149. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2020.126149.

103 Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering / T. K. Chen, T. T. Shun, J. W. Yeh, M. S. Wong // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – Vol. 188–189. – P. 193–200. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2004.08.023.

104 Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)<sub>N</sub> and (TiZrNbHfTa)<sub>C</sub> hard coatings / V. Braic, A. Vladescu, M. Balaceanu [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 211. – P. 117–121. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2011.09.033.

105 Structural and mechanical properties of multi-element (AlCrMoTaTiZr)<sub>Nx</sub> coatings by reactive magnetron sputtering / K.-H. Cheng, Ch.-H. Lai, S.-J. Lin, J.-W. Yeh // *Thin Solid Films*. – 2011. – Vol. 519, No. 10. – P. 3185–3190.

106 Zeng, Q. A comparative study on the tribocorrosion behaviors of AlFeCrNiMo high entropy alloy coatings and 304 stainless steel / Q. Zeng, Y. Xu // *Materials Today Communications*. – 2020. – Vol. 24. – Art. no. 101261. – DOI 10.1016/j.mtcomm.2020.101261.

107 Dense and smooth amorphous films of multicomponent FeCoNiCuVZrAl high-entropy alloy deposited by direct current magnetron sputtering / L. Liu, J. B. Zhu, C. Hou [et al.] // *Materials & Design*. – 2013. – Vol. 46. – P. 675–679. – DOI 10.1016/j.matdes.2012.11.001.

108 Milosev, I. Comparison of TiN, ZrN and CrN hard nitride coatings: electrochemical and thermal oxidation / I. Milosev, H. H. Strehblow, B. Navinsek // *Thin Solid Films*. – 1997. – Vol. 303, No. 1–2. – P. 246–254. – DOI 10.1016/S0040-6090(97)00069-2.

109 Особенности структурно-фазового и упругонапряженного состояния нанокompозитных сверхтвердых покрытий на основе TiN / А. Д. Коротаев, Д. П. Борисов, В. Ю. Мошков [и др.] // *Физическая мезомеханика*. – 2011. – Т. 14, № 5. – С. 87–97.

110 Влияние параметров осаждения нитридов высокоэнтروпийных сплавов (Ti–Zr–Hf–V–Nb)N на их структуру, состав, механические и трибологические свойства / А. Д. Погребняк, И. В. Якущенко, О. В. Бондар [и др.] // *Сверхтвердые материалы*. – 2013. – № 6. – С. 4–19.

111 High entropy alloy thin films deposited by magnetron sputtering of powder targets / B. R. Braeckman, F. Boydens, H. Hidalgo [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2015. – Vol. 580. – P. 71–76. – DOI 10.1016/j.tsf.2015.02.070.

112 Veprek, S. The search for novel, superhard materials / S. Veprek // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. – 1999. – Vol. 17, No. 5. – P. 2401–2420. – DOI 10.1116/1.581977.

113 Yeh, J.-W. Recent progress in high-entropy alloys / J.-W. Yeh // *Annales de Chimie – Science des Matériaux*. – 2006. – Vol. 31, No. 6. – P. 633–648. – DOI 10.3166/acsm.31.633-648.

114 Song, J. H. Characterization of reactively sputtered c-axis orientation (Al, B)N films on diamond / J. H. Song // *Thin Solid Films*. – 2009. – Vol. 517, No. 17. – P. 4753–4757. – DOI 10.1016/j.tsf.2009.03.125.

115 Tsai, D.-Ch. Solid solution coating of (TiVCrZrHf)N with unusual structural evolution / D.-Ch. Tsai // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol. 217. – P. 84–87. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2012.11.077.

116 Structures and characterizations of TiVCr and TiVCrZrY films deposited by magnetron sputtering under different bias powers / D. Tsai, F. Shieu S. Chang [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2010. – Vol. 157. – P. 52–58. – DOI 10.1149/1.3285047.

117 Effect of substrate bias on the structure and properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings / Ch.-H. Lai, S.-J. Lin, J.-W. Yeh, A. Davison // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2006. – Vol. 39, No. 21. – P. 4628–4633. – DOI 10.1088/0022-3727/39/21/019.

118 Chang, Z.-Ch. Oxidation behavior and structural transformation of (CrTaTiVZr)N coatings / Z.-Ch. Chang, J.-Y. Liang // Coatings. – 2020. – Vol. 10, No. 4. – Art. no. 415. – DOI 10.3390/coatings10040415.

119 Nano-crystallization of high-entropy amorphous NbTiAlSiW<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films prepared by magnetron sputtering / W. Sheng, X. Yang, C. Wang, Y. Zhang // Entropy. – 2016. – Vol. 18, No. 6. – Art. no. 226. – DOI 10.3390/e18060226.

120 Tailoring the microstructure, mechanical and tribocorrosion performance of (CrNbTiAlV)N<sub>x</sub> high-entropy nitride films by controlling nitrogen flow / C. Zhang, X. Lu, C. Wang [et al.] // Journal of Materials Science & Technology. – 2022. – Vol. 107. – P. 172–182. – DOI 10.1016/j.jmst.2021.08.032.

121 Ma, C.-H. Nanohardness of nanocrystalline TiN thin films / C.-H. Ma, J.-H. Huang, H. Chen // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 200, No. 12. – P. 3868–3875. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2004.10.098.

122 Influence of radio frequency bias on the characteristics of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by DC sputtering / H. C. Yao, M. C. Chiu, W. T. Wu, F.-S. Shieu // Journal of The Electrochemical Society. – 2006. – Vol. 153, No. 10. – P. F237–F243. – DOI 10.1149/1.2221866.

123 Tribological characteristics of (TiZrHfVNbTa)N coatings applied using the vacuum arc deposition method / S. N. Grigoriev, O. V. Sobol, V. M. Beresnev [et al.] //

Journal of Friction and Wear. – 2014. – Vol. 35, No. 5. – P. 359–364. – DOI 10.3103/S1068366614050067.

124 Политыко, К. Н. Анализ технологий нанесения высокоэнтропийных покрытий методом физического осаждения / К. Н. Политыко, И. В. Колесников, Д. С. Мантуров // Advanced Engineering Research (Rostov-on-Don). – 2024. – Т. 24, № 4. – С. 369–391. – DOI 10.23947/2687-1653-2024-24-4-369-391.

125 Wear performance of CoCrFeMnNi and CoCrFeMnNi-SiC coatings on 0Cr18Ni9Ti stainless steel fabricated by plasma transfer arc cladding / B. Duan, F. Han, N. Lin [et al.] // Tribology International. – 2024. – Vol. 200. – Art. no. 110163. – DOI 10.1016/j.triboint.2024.110163.

126 Enhanced microstructure, mechanical, and tribological properties of Al, Ti, and nano-hBN-modified CoCrFeMnNi high-entropy alloy composites at elevated temperatures / W. Ma, Y. Zhao, M. Łępicka, O. Tisov // Wear. – 2025. – Vol. 572–573. – Art. no. 206055. – DOI 10.1016/j.wear.2025.206055.

127 Addition Al and/or Ti induced modifications of microstructures, mechanical properties, and corrosion properties in CoCrFeNi high-entropy alloy coatings / G. Ma, Y. Zhao, H. Cui [et al.] // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). – 2021. – Vol. 34, No. 8. – P. 1087–1102. – DOI 10.1007/s40195-021-01219-z.

128 Study of high temperature friction and wear performance of (CoCrFeMnNi)<sub>85</sub>Ti<sub>15</sub> high-entropy alloy coating prepared by plasma cladding / J. Wang, B. Zhang, Y. Yu [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2020. – Vol. 384. – Art. no. 125337. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2020.125337.

129 Kasar, A. K. Tribological properties of high-entropy alloys under dry conditions for a wide temperature range: a review / A. K. Kasar, K. Scalero, P. L. Menezes // Materials. – 2021. – Vol. 14. – Art. no. 5814. – DOI 10.3390/ma14195814.

130 Шуберт, А. В. Обзор исследований по высокоэнтропийным сплавам, их свойствам, методам создания и применению / А. В. Шуберт, С. В. Коновалов, И. А. Панченко // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2024. – Т. 26, № 4. – С. 156–173.

131 Шаповалов, В. И. Пленки высокоэнтروпийных сплавов. Обзор / В. И. Шаповалов // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2024. – Т. 17, № 8. – С. 13–30. – DOI 10.32603/2071-8985-2024-17-8-13-30.

132 High-entropy alloy coatings: a systematic review on composition design, microstructural mechanisms, and tribological performance / J. Wang, D. Jia, Q. Gao [et al.] // Materials & Design. – 2025. – Vol. 258. – Art. no. 114715.

133 High-Entropy Alloy Coatings: Fundamentals and Applications / V. S. Saji, J. M. Brechtel [eds.]. – 1<sup>st</sup> ed. – Boca Raton : CRC Press, Taylor & Francis Group, 2025. – 476 p. – ISBN 978-1-032-90750-5 (Print) ; ISBN 978-1-040-44741-3 (eBook). – DOI 10.1201/9781003559627.

134 Фазовые диаграммы сплавов : онлайн-база данных // Himikatus.ru. – URL: <https://himikatus.ru/art/phase-diagr1/diagrams.php> (дата обращения: 05.02.2026).

135 Development and property tuning of refractory high-entropy alloys: a review / X. J. Hua, P. Hu, H. R. Xing [et al.] // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). – 2022. – Vol. 35. – P. 1231–1265. – DOI 10.1007/s40195-022-01382-x.

136 A comprehensive review on advances in high entropy alloys: Fabrication and surface modification methods, properties, applications, and future prospects / S. A. Krishna, N. Noble, N. Radhika, B. Saleh // Journal of Manufacturing Processes. – 2024. – Vol. 109. – P. 583–606. – DOI 10.1016/j.jmapro.2023.12.039.

137 Exploring high entropy alloys: A review on thermodynamic design and computational modeling strategies for advanced materials applications / P. I. Odetola, B. J. Babalola, A. E. Afolabi [et al.] // Heliyon. – 2024. – Vol. 10, No. 22. – Art. no. e39660. – DOI 10.1016/j.heliyon.2024.e39660.

138 Mechanical and magnetic properties of the high-entropy alloys for combinatorial approaches / E.-W. Huang, G.-Y. Hung, S. Y. Lee [et al.] // Crystals. – 2020. – Vol. 10, No. 3. – Art. no. 200. – DOI 10.3390/cryst10030200.

139 Steurer, W. Single-phase high-entropy alloys – A critical update / W. Steurer // Materials Characterization. – 2020. – Vol. 162. – Art. no. 110179. – DOI 10.1016/j.matchar.2020.110179.

140 Tribological and thermodynamic properties of the high entropy alloys CrMnFeCoNi and CuCrMnFeCoNi, their stability, and structure prediction / V. I. Kolesnikov, A. A. Guda, I. V. Kolesnikov, S. A. Guda, K. N. Polityko, Yu. A. Abzaev // *Journal of Machinery Manufacture and Reliability*. – 2024. – Vol. 53, No. 5. – P. 432–442. – DOI 10.1134/S1052618824700985.

141 Visualizing temperature-dependent phase stability in high entropy alloys / D. Evans, J. Chen, G. Bokas [et al.] // *npj Computational Materials*. – 2021. – Vol. 7. – Art. no. 151. – DOI 10.1038/s41524-021-00626-1.

142 Unveiling the thermodynamic driving forces for high entropy alloys formation through big data ab initio analysis / G. B. Bokas, W. Chen, A. Hilhorst [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2021. – Vol. 202. – Art. no. 114000. – DOI 10.1016/j.scriptamat.2021.114000.

143 Oganov, A. R. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications / A. R. Oganov, C. W. Glass // *The Journal of Chemical Physics*. – 2006. – Vol. 124, No. 24. – Art. no. 244704. – DOI 10.1063/1.2210932.

144 Oganov, A. R. How evolutionary crystal structure prediction works and why / A. R. Oganov, A. O. Lyakhov, M. Valle // *Accounts of Chemical Research*. – 2011. – Vol. 44, No. 3. – P. 227–237. – DOI 10.1021/ar1001318.

145 Experimental and theoretical study of  $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Nb}_{20}\text{X}_{20}$  ( $\text{X} = \text{V}$  or  $\text{Cr}$ ) refractory high-entropy alloys / É. Fazakas, V. Zadorozhnyy, L. K. Varga [et al.] // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2014. – Vol. 47. – P. 131–138. – DOI 10.1016/j.ijrmhm.2014.07.009.

146 Kosmachev, P. V. Quantitative phase analysis of plasma-treated high-silica materials / P. V. Kosmachev, Yu. A. Abzaev, V. A. Vlasov // *Russian Physics Journal*. – 2018. – Vol. 61, No. 2. – P. 264–269. – DOI 10.1007/s11182-018-1396-4.

147 Phase analysis and structural state of AlCoFeCrNi high-entropy alloy of nonequiatomic composition / Yu. F. Ivanov, Y. A. Abzaev, V. E. Gromov [et al.] // *AIP Conference Proceedings*. – 2022. – Vol. 2509. – Art. no. 020087. – DOI 10.1063/5.0085244.

148 Нанесение износостойких PVD-покрытий на фрикционные поверхности шестерен и муфт шестерен перспективной автоматической коробки передач / И. В. Колесников, В. В. Шаповалов, О. И. Коваленко, К. Н. Политыко, И. А. Колодяжный // Вестник Ростовского государственного университета путей сообщения. – 2024. – № 4 (96). – С. 49–59. – DOI 10.46973/0201-727X\_2024\_4\_49.

149 Модернизация фрикционного низкоамплитудного демпфера с вакуумным ионно-плазменным покрытием рабочих поверхностей трения / В. И. Колесников, С. Л. Чернышев, И. В. Колесников, П. А. Коропец, В. Д. Вермель, А. Н. Корякин, К. Н. Политыко // Авиационные материалы и технологии. – 2024. – № 3 (76). – С. 106–118. – DOI 10.18577/2713-0193-2024-0-3-106-118.

150 Механический фрикционный демпфер авиационных конструкций на основе вращательных пар трения / В. И. Колесников, К. И. Сыпало, А. Л. Медведский, М. Ч. Зинченко, А. Н. Корякин, К. Н. Политыко // Вестник Московского авиационного института. – 2024. – Т. 31, № 3. – С. 72–82.

151 Политыко, К. Н. Анализ влияния ионной бомбардировки на химический состав и топографию поверхности стальных подложек / К. Н. Политыко, А. И. Азоян, Н. А. Черпаков // Транспорт: наука, образование, производство : Сборник научных трудов Международной научно-практической конференции, Ростов-на-Дону, 20–21 апреля 2026 года. – Ростов-на-Дону: Ростовский государственный университет путей сообщения, 2026. – С. 244-248.

152 Политыко, К. Н. Вакуумная установка для получения ионно-плазменных покрытий трибологического назначения / К. Н. Политыко, А. И. Воропаев, Д. С. Мантуров // Вакуумная техника и технологии - 2024 : Труды 31-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, Санкт-Петербург, 25–27 июня 2024 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина), 2024. – С. 141-144.

153 Influence of Technological Parameters on the Properties of Coatings Based on HEA Cr–Ti–Zr–Nb–Hf and (Cr–Ti–Zr–Nb–Hf)N: From Structure to Wear Resistance / K. N. Polityko, V. I. Kolesnikov, I. V. Kolesnikov, O. A. Belyak, D. S. Manturov, A. I.

Azoyan, E. D. Anikina // Journal of Machinery Manufacture and Reliability. – 2026. – Vol. 55, No. 3. – P. 241–254. – DOI 10.1134/S1052618826700020.

154 Инновационный метод напыления покрытий Cu–Cr–Mn–Fe–Co–Ni высокой износостойкости / К. Н. Политыко, И. В. Колесников, О. А. Беляк, [и др.] // Сборка в машиностроении, приборостроении. – 2026. – Т. 27, № 7. – С. 311–319. – DOI 10.36652/0202-3350-2026-27-7-311-319.).

155 Патент № 2856522 С1 Российская Федерация, МПК С23С 14/16, С23С 14/24, С23С 14/35. Способ получения износостойкого антифрикционного покрытия из высокоэнтропийного сплава / А. И. Воропаев, И. В. Колесников, В. И. Колесников, П. Д. Мотренко, Е. С. Новиков, К. Н. Политыко, А. П. Сычев ; заявитель Ростовский вертолетный производственный комплекс Акционерное общество «Роствертол» имени Б.Н. Слюсаря. – № RU2025119082А ; заявл. 10.07.2025 : опубл. 24.02.2026.

156 Ворошилов, Ю. В. Основы кристаллографии и кристаллохимии. Рентгенография кристаллов / Ю. В. Ворошилов, В. И. Павлишин. – Киев : КНТ, 2011. – 568 с. – ISBN 978-966-373-656-3.

157 Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. – 4-е изд., перераб. и доп. – Москва : Изд-во МИСиС, 2002. – 358 с. – ISBN 5-87623-096-0.

158 Рентгенотехника: справочник : в 2 кн. / под редакцией В. В. Ключева. – Москва : Машиностроение, 1980. – Кн. 1. – 431 с.; Кн. 2. – 383 с.

159 Миркин, Л. И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов: справочник / Л. И. Миркин. – Москва : Машиностроение, 1979. – 134 с.

160 Crystallography Open Database (COD). – URL: <http://www.crystallography.net/cod/index.php> (дата обращения: 07.06.2026).

161 Головин, Ю. И. Наноиндентирование и его возможности / Ю. И. Головин. – Москва : Машиностроение, 2009. – 312 с. – ISBN 978-5-94275-476-1.

162 ГОСТ Р 8.748–2011 (ИСО 14577-1:2002). Государственная система обеспечения единства измерений. Металлы и сплавы. Измерение твердости и

других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Часть 1 : Метод испытаний. – Введ. 2013-05-01. – Москва : Стандартиформ, 2013. – 24 с.

163 ГОСТ Р 50779.25–2005 (ИСО 3494:1976). Статистические методы. Статистическое представление данных. Мощность тестов для средних и дисперсий. – Введ. 2006-07-01. – Москва : Стандартиформ, 2006. – 48 с.

164 ГОСТ Р ИСО 16269-4–2017. Статистические методы. Статистическое представление данных. Часть 4 : Выявление и обработка выбросов. – Введ. 2018-07-01. – Москва : Стандартиформ, 2018. – 47 с.

165 Наноструктурные покрытия / под редакцией А. Кавалейро, Д. де Хоссона. – Москва : Техносфера, 2011. – 752 с. – ISBN 978-5-94-836182-6.

166 Structure, mechanical and tribological properties of nitrogen-containing chromium coatings prepared by reactive magnetron sputtering / C. Rebholz, H. Ziegele, A. Leyland, A. Matthews // Surface and Coatings Technology. – 1999. – Vol. 115. – P. 222–229. – DOI 10.1016/S0257-8972(99)00347-5.

167 Структура и свойства нанокompозитных, гибридных и полимерных покрытий / А. Д. Погребняк, А. А. Лозован, Г. В. Кирик [и др.]. – Москва : Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2011. – 344 с.

168 DIN 50324–1992. Tribology; testing of friction and wear. Model test for sliding friction of solids (ball-on-disc system). – Berlin : Deutsches Institut für Normung, 1992. – 15 p.

169 ASTM G99–17. Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus. – West Conshohocken, PA : ASTM International, 2017. – 9 p.

170 Патент 2825725 С1 Российская Федерация, МПК G01N 3/56. Устройство для испытаний материалов на износ и трение / П. Д. Мотренко, В. И. Колесников, И. Б. Сычев [и др.] ; заявитель : Ростовский вертолетный производственный комплекс ПАО «Роствертол» имени Б. Н. Слюсаря. – № 2024106023 ; заявл. 16.04.2024 ; опубл. 28.08.2024.

171 ГОСТ Р ИСО 3534-1-2019. Статистические методы. Словарь и условные обозначения. Часть 1. Общие статистические термины и термины, используемые в

теории вероятностей. — Введ. 2020-01-01. — М.: ФГБУ «Институт стандартизации», 2019. — 64 с.

172 ГОСТ Р 50779.21–2004. Статистические методы. Правила определения и методы расчета статистических характеристик по выборочным данным. Часть 1 : Нормальное распределение. – Введ. 2004-06-01. – Москва : Стандартинформ, 2004. – 43 с.

173 Лемешко, Б. Ю. Критерии проверки гипотез об однородности: руководство по применению / Б. Ю. Лемешко. – Москва : ИНФРА-М, 2017. – 208 с. – DOI 10.12737/22368.

174 Дрейпер, Н. Прикладной регрессионный анализ. Множественная регрессия Н. Дрейпер, Г. Смит. – 3-е изд. – Москва : Диалектика, 2007. – 912 с. – ISBN 978-5-8459-0963-3.

175 Берикашвили, В. Ш. Статистическая обработка данных, планирование эксперимента и случайные процессы / В. Ш. Берикашвили, С. П. Оськин. – Москва : Юрайт, 2023. – 164 с. – ISBN 978-5-534-09216-5.

176 Евдокимов, Ю. А. Программное сопровождение научно-исследовательских работ по триботехнике. Ч. 1 : Обработка экспериментальных данных методом планирования эксперимента / Ю. А. Евдокимов, В. В. Шаповалов, А. Л. Озябкин. – Ростов-на-Дону : РГУПС, 2003. – 122 с.

177 Structural Features of CrTiZrNbHf Ion-Plasma High-Entropy Coatings Produced by Multi-Cathode Arc Sputtering / V. I. Kolesnikov, O. V. Kudryakov, A. I. Bogdanov, V. N. Varavka, K. N. Polityko // Physics of Metals and Metallography. – 2025. – Vol. 126, No. 4. – P. 375–386. – DOI 10.1134/S0031918X24601562.

178 Preparation and regulation of AlCrNiTiSi high entropy alloy coating by a multi-arc magnetic filter cathode vacuum arc system / S. N. Chen, Y. F. Zhang, Y. M. Zhao [et al.] // Surfaces and Interfaces. – 2021. – Vol. 22. – Art. no. 101400. – DOI 10.1016/j.surfin.2021.101400.

179 Bio-high entropy alloys: Progress, challenges, and opportunities / J. Feng, Y. Tang, J. Liu [et al.] // Frontiers in Bioengineering and Biotechnology. – 2022. – Vol. 10. – Art. no. 977282. – DOI 10.3389/fbioe.2022.977282.

180 Olorundaisi, E. The prospect and limitation of high entropy alloy as 4th industrial material / E. Olorundaisi, P. A. Olubambi // *Materials Today Sustainability*. – 2025. – Vol. 31. – Art. no. 101163. – DOI 10.1016/j.mtsust.2025.101163.

181 Политыко, К. Н. Исследование влияния технологических параметров на структуру высокоэнтропийного покрытия / К. Н. Политыко // *Транспорт: наука, образование, производство : материалы Международной научно-практической конференции, Ростов-на-Дону, 24–26 апреля 2024 года* / ФГБОУ ВО «Ростовский государственный университет путей сообщения». – Ростов-на-Дону : РГУПС, 2024. – С. 181–184.

182 Политыко, К. Н. Исследование физико-механических и трибологических свойств покрытий CrTiZrNbHf и (CrTiZrNbHf)N / К. Н. Политыко // *Транспорт: наука, образование, производство : сборник научных трудов Международной научно-практической конференции, Ростов-на-Дону, 23–25 апреля 2025 года* / ФГБОУ ВО «Ростовский государственный университет путей сообщения». – Ростов-на-Дону : РГУПС, 2025. – С. 308–312.

183 Polityko, K. N. Structural-Phase Features and Tribological Properties of Ion-Plasma Coatings CrTiZrNbHf and CuCrMnFeCoNi / K. N. Polityko // *Journal of Machinery Manufacture and Reliability*. – 2026. – Т. 55, № 5. – С. 524–534.

184 Size effect, critical resolved shear stress, stacking fault energy, and solid solution strengthening in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy / N. L. Okamoto, S. Fujimoto, Y. Kambara [et al.] // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – Art. no. 35863. – DOI 10.1038/srep35863.

185 Microstructure and mechanical properties of new AlCoxCrFeMo0.5Ni high-entropy alloys / C.-Y. Hsu, W.-R. Wang, W.-Y. Tang [et al.] // *Advanced Engineering Materials*. – 2011. – Vol. 13, No. 4. – P. 44–49. – DOI 10.1002/adem.200900171.

186 Политыко, К. Н. Исследование физико-механических и трибологических свойств покрытий CrTiZrNbHf и (CrTiZrNbHf)N / К. Н. Политыко // *Транспорт: наука, образование, производство : сборник научных трудов Международной научно-практической конференции, Ростов-на-Дону, 23–25 апреля 2025 года* /

ФГБОУ ВО «Ростовский государственный университет путей сообщения». – Ростов-на-Дону : РГУПС, 2025. – С. 308–312.

187 Tribological performance of high-entropy coatings (HECs): a review / P. Patel, A. Roy, N. Sharifi [et al.] // *Materials*. – 2022. – Vol. 15, No. 10. – Art. no. 3699. – DOI 10.3390/ma15103699.

188 Tribological behavior of high entropy alloy coatings: a review / D. Luo, Q. Zhou, Z. Huang [et al.] // *Coatings*. – 2022. – Vol. 12, No. 10. – Art. no. 1428. – DOI 10.3390/coatings12101428.

189 Beake, B. D. Influence of H/E ratio on wear resistance of PVD coatings: a critical analysis / B. D. Beake, A. J. Harris, T. W. Liskiewicz // *Surface and Coatings Technology*. – 2022. – Vol. 442. – Art. no. 128272. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2022.128272.

190 Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon / J. Robertson // *Materials Science and Engineering R: Reports*. – 2002. – Vol. 37, No. 4–6. – P. 129–281. – DOI 10.1016/S0927-796X(02)00005-0.

191 Thermodynamic insights into the oxidation mechanisms of CrMnFeCoNi high-entropy alloy using in situ X-ray diffraction / M. Arshad, S. Bano, M. Amer [et al.] // *Materials*. – 2023. – Vol. 16, No. 14. – Art. no. 5042. – DOI 10.3390/ma16145042.

192 Microstructure and wear behavior of Al<sub>x</sub>Co<sub>1.5</sub>CrFeNi<sub>1.5</sub>Ti<sub>y</sub> high-entropy alloys / M.-H. Chuang, M.-H. Tsai, W.-R. Wang [et al.] // *Acta Materialia*. – 2011. – Vol. 59. – P. 6308–6317. – DOI 10.1016/j.actamat.2011.06.041.

193 Microstructure and corrosive wear properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy coatings / H. Wang, J. Kang, W. Yue [et al.] // *Materials*. – 2023. – Vol. 16, No. 1. – Art. no. 55. – DOI 10.3390/ma16010055.

194 Политыко, К. Н. Исследование трибологических свойств покрытия на основе высокоэнтропийного сплава CrMnFeCoNi, легированного медью / К. Н. Политыко, Д. С. Мантуров, А. И. Азоян // *Новые материалы и технологии в машиностроении*. – 2025. – № 41. – С. 36–41.

195 Tribological behavior of CoCrFeNiMn high-entropy alloy against 304, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> counterparts / M. Zhang, Z. Jiang, M. Niu [et al.] // *Wear*. – 2022. – Vol. 508–509. – Art. no. 204471. – DOI 10.1016/j.wear.2022.204471.

196 Трибологические характеристики высокоэнтропийных покрытий CrTiZrNbHf и CuCrMnFeCoNi в широком диапазоне температур / К. Н. Политыко, И. В. Колесников, О. А. Беляк [и др.] // *Frontier Materials & Technologies*. – 2026. – № 2. – С. 65–78. – DOI 10.18323/2782-4039-2026-2-76-6.

197 Tribological behavior of high-entropy alloy FeNiCrMn: a molecular dynamics simulation study / N. Yang, H. Liu, F. Xu [et al.] // *RSC Advances*. – 2025. – Vol. 15, No. 41. – P. 34600–34608. – DOI 10.1039/D5RA04932F.

198 High-entropy coating resources for use in space technology / V. I. Kolesnikov, O. V. Kudryakov, O. A. Belyak, D. S. Manturov, I. V. Kolesnikov, K. N. Polityko // *Acta Astronautica*. – 2026. – Vol. 238. Part A. – P. 1447–1456. – DOI 10.1016/j.actaastro.2025.09.095.

199 A review on fundamentals of high entropy alloys with promising high-temperature properties / J. Chen, X. Zhou, W. Wang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 760. – P. 15–30. – DOI 10.1016/j.jallcom.2018.05.067.

200 Политыко, К. Н. Оценка нагрузочно-скоростных характеристик покрытия CuCrMnFeCoNi при трении / К. Н. Политыко // Школа молодых ученых «Актуальные проблемы трибологии, инженерии поверхности и искусственного интеллекта 2024» : сборник трудов конференции, Ростов-на-Дону, 12–13 ноября 2024 года. – Ростов-на-Дону : РГУПС, 2025. – С. 66–71.

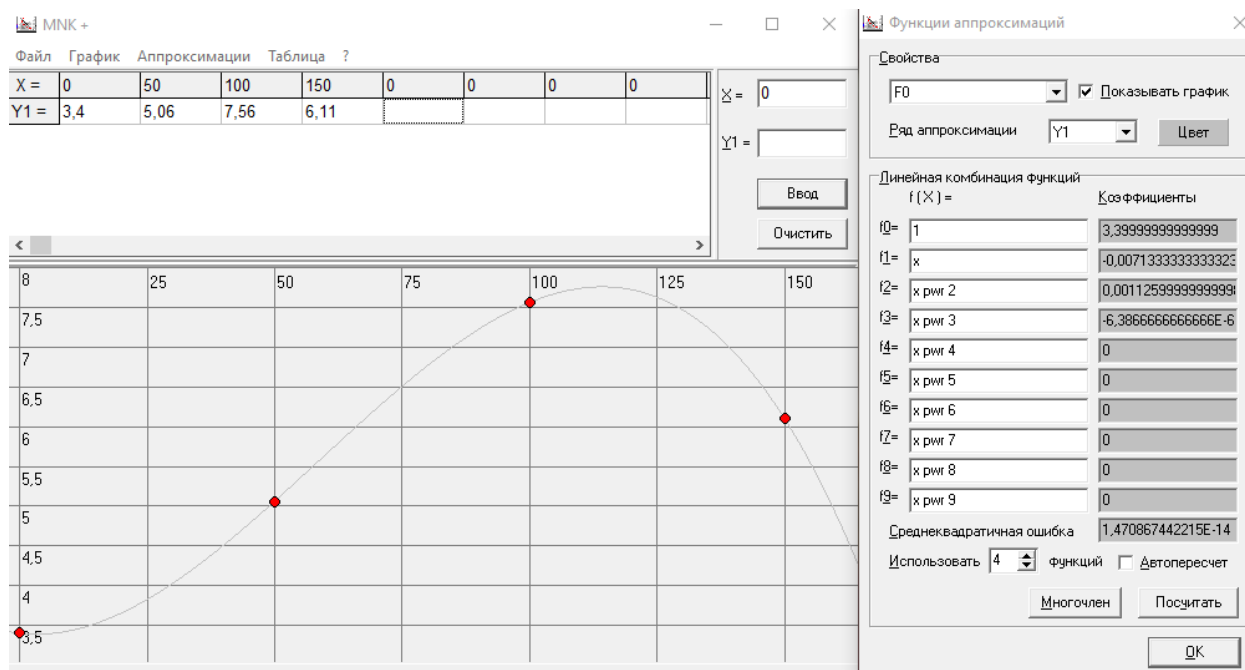
201 Cheng, J. B. Effect of Nb addition on the structure and mechanical behaviors of CoCrCuFeNi high-entropy alloy coatings / J. B. Cheng, X. B. Liang, B. S. Xu // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 240. – P. 184–190. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2013.12.053.

202 Smith, E. H. A new approach to the calculation of flash temperatures in dry, sliding contacts / E. H. Smith, R. D. Arnell // *Tribology Letters*. – 2013. – Vol. 52, No. 3. – P. 407–414. – DOI 10.1007/s11249-013-0224-9.

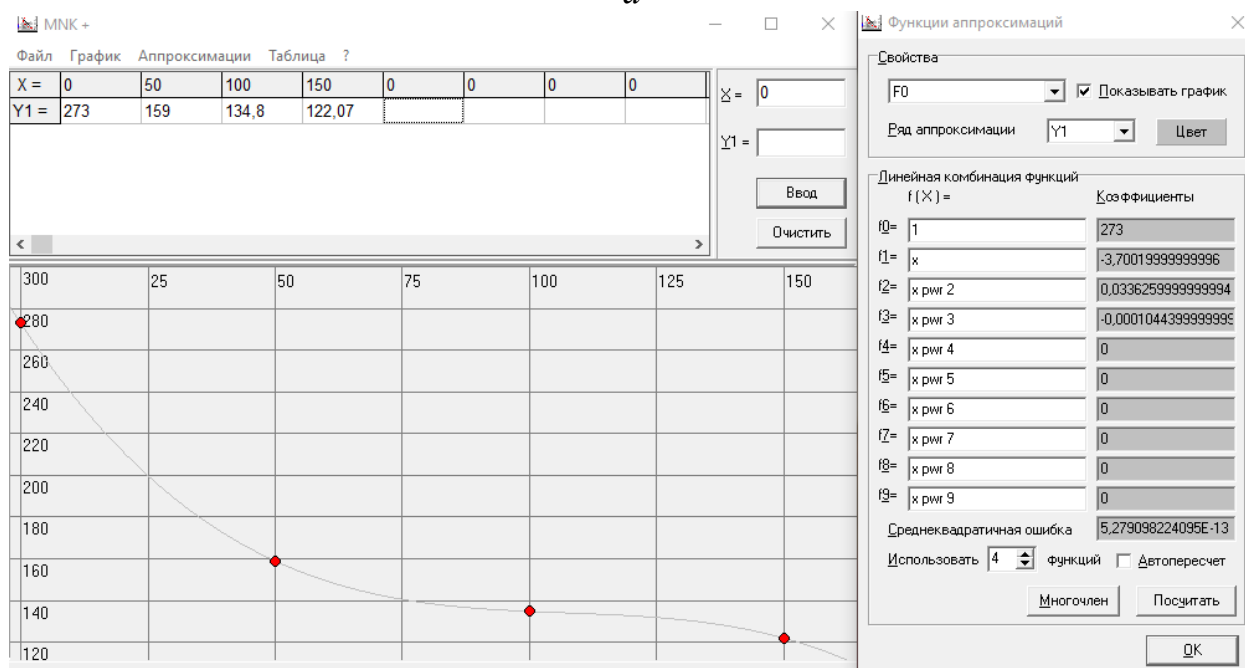
203 Повышение ресурса редукторно-муфтового узла станка 6Г610 путем нанесения покрытия на основе высокоэнтропийного сплава CuCrMnFeCoNi / К. Н. Политыко, В. И. Колесников, И. В. Колесников [и др.] // Проблемы машиностроения и автоматизации. – 2026. – № 2. – С. 148–158. – DOI 10.52261/02346206\_2026\_2\_148

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Результаты аппроксимации экспериментальных данных физико-механических свойств покрытия ВЭС систем CrTiZrNbHf и (CrTiZrNbHf)N



*a*

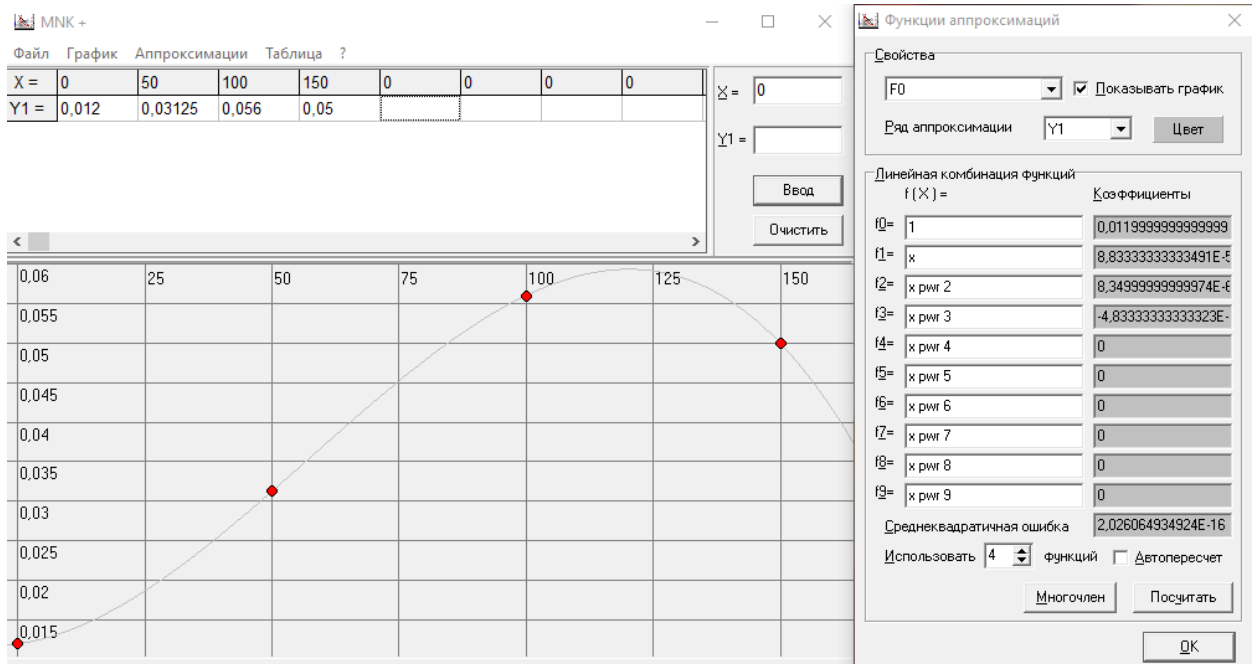


*б*

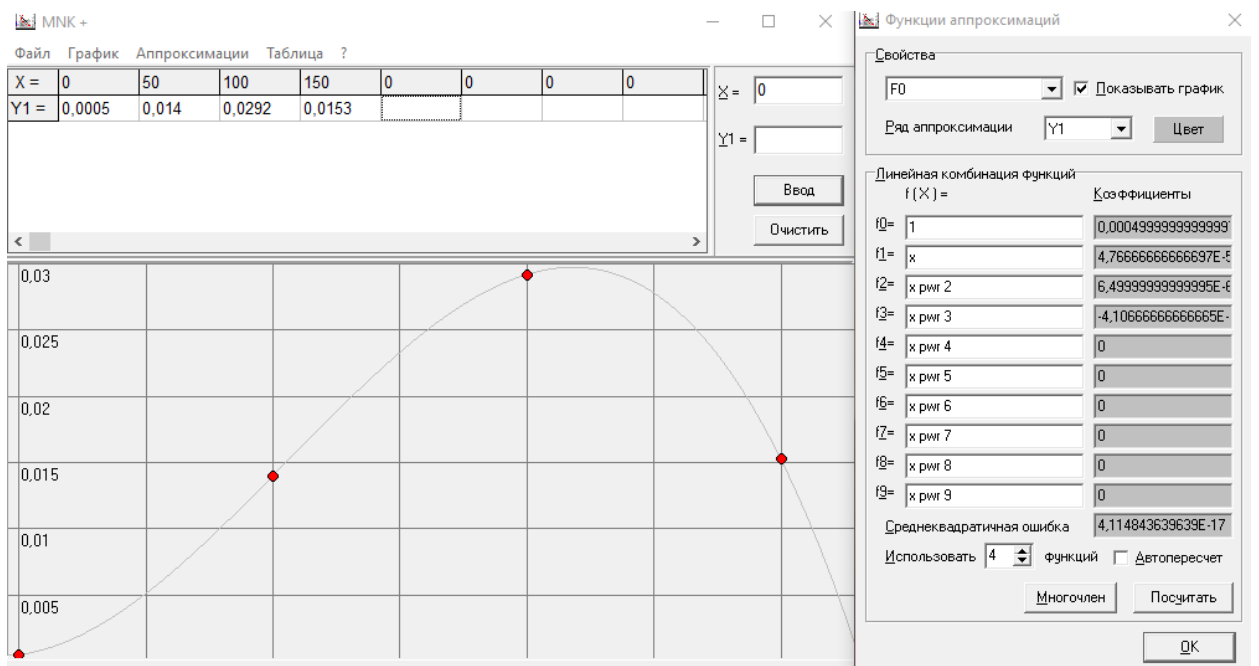
Рисунок А.1 – Окна программы «МНК+» с результатами аппроксимации экспериментальных данных физико-механических свойств покрытия ВЭС системы CrTiZrNbHf (начало):

*a* – зависимость  $H = f(U_s)$  твердости  $H$  от величины опорного напряжения  $U_s$ ;

*б* – зависимость  $E = f(U_s)$  модуля упругости  $E$  от величины опорного напряжения  $U_s$



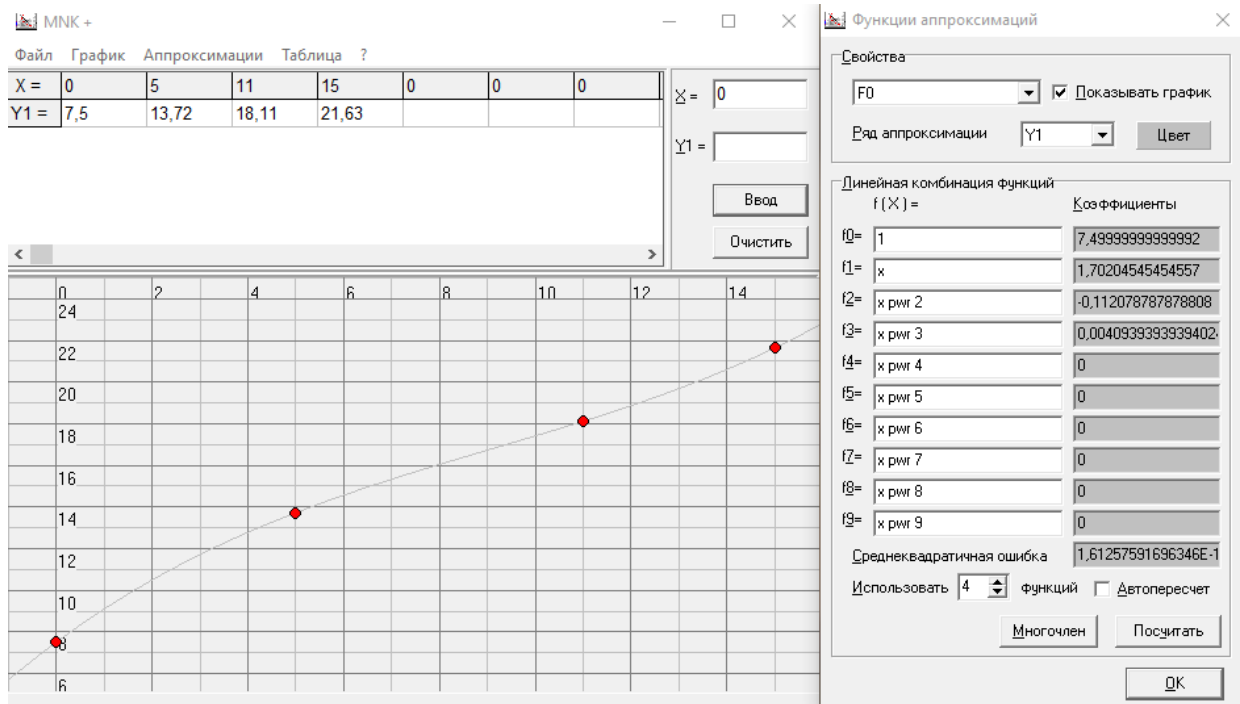
в



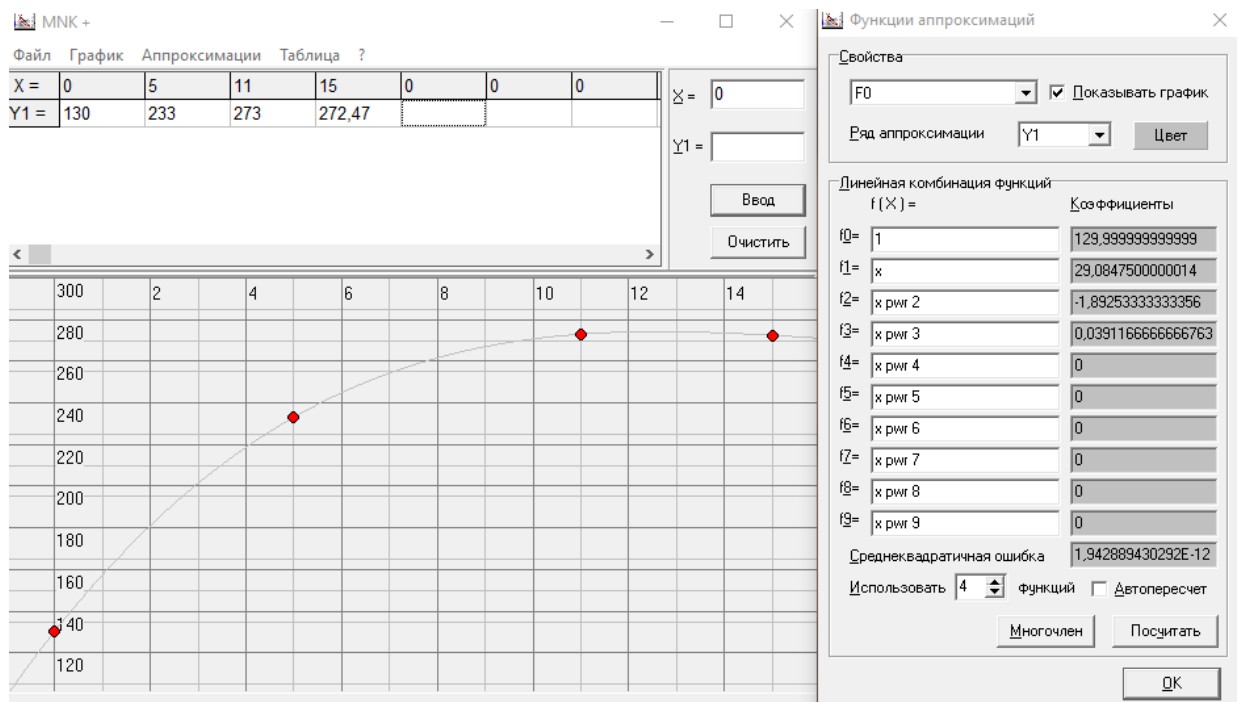
г

Рисунок А.1 – Окна программы «МНК+» с результатами аппроксимации экспериментальных данных физико-механических свойств покрытия ВЭС системы CrTiZrNbHf (продолжение):

в – зависимость  $H/E = f(U_s)$  сопротивления упругой деформации  $H/E$  от величины опорного напряжения  $U_s$ ; г – зависимость  $H^3/E^2 = f(U_s)$  сопротивление пластической деформации  $H^3/E^2$  от величины опорного напряжения  $U_s$



a

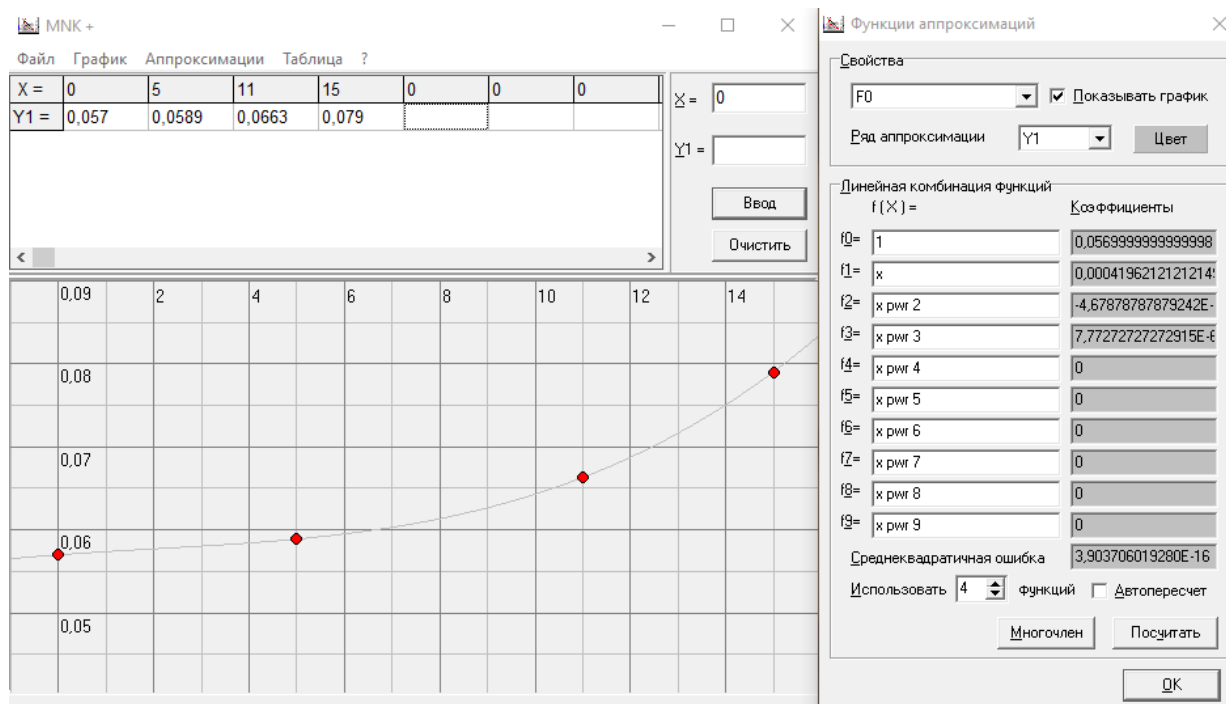


б

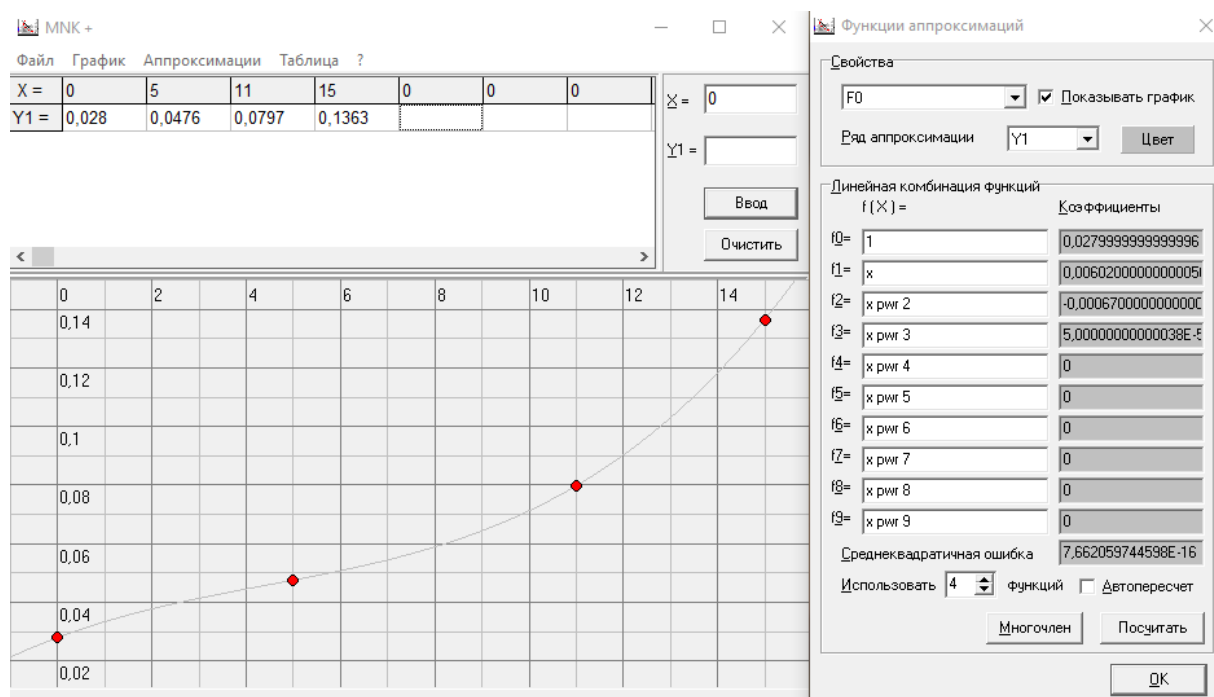
Рисунок А.2 – Окна программы «МНК+» с результатами аппроксимации экспериментальных данных физико-механических свойств покрытия ВЭС системы (CrTiZrNbHf)N (начало):

a – зависимость  $H = f(\%N)$  твердости H от величины подачи азота в камеру %N;

б – зависимость  $E = f(\%N)$  модуля упругости E от величины подачи азота в камеру %N



в



г

Рисунок А.2 – Окна программы «МНК+» с результатами аппроксимации экспериментальных данных физико-механических свойств покрытия ВЭС системы (CrTiZrNbHf)N (продолжение):

в – зависимость  $H/E = f(\%N)$  сопротивления упругой деформации  $H/E$  от величины подачи азота в камеру  $\%N$ ; г – зависимость  $H^3/E^2 = f(\%N)$  сопротивление пластической деформации  $H^3/E^2$  от величины подачи азота в камеру  $\%N$

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

## Технологическая инструкция и процесс нанесения покрытий на основе ВЭС

## CuCrMnFeCoNi

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |  |                  |  |                  |  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|------------------|--|------------------|--|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |  | ГОСТ 3.1105-84   |  | форма 1          |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |  | МНША.05171.00101 |  | 11 1             |  |
| ФГБОУ ВО РГУПС                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |  |                  |  | МНША.25171.00101 |  |
| Процесс нанесения покрытия на основе ВЭС на поверхности трибоконтакта                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |  |                  |  | П                |  |
| <p style="text-align: center;"> <b>РОСЖЕЛДОР</b><br/>         Федеральное государственное бюджетное<br/>         образовательное учреждение высшего образования<br/>         «Ростовский государственный университет путей сообщения»<br/>         (ФГБОУ ВО РГУПС)       </p> <p style="text-align: right;">         Утверждено<br/>         Проректор по научной работе<br/>         ФГБОУ ВО РГУПС<br/>         _____ А.Н. Гуда<br/>         « 15 » 04 2025 г.       </p> <p style="text-align: center;">Технологическая инструкция</p> <p style="text-align: right;">         Научный руководитель:<br/>         чл.-корр. РАН, д.т.н., доцент<br/>         _____ И.В. Колесников       </p> |  |                  |  |                  |  |
| ТЛ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |  |                  |  |                  |  |

# **ПРИЛОЖЕНИЕ В** **Технологический процесс нанесения покрытий на основе ВЭС CuCrMnFeCoNi**

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |  |  |  |                |  |  |  |                  |  |   |   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|--|----------------|--|--|--|------------------|--|---|---|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |  |  |  | ГОСТ 3.1105-84 |  |  |  | Форма 2          |  |   |   |
| Дубл.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |  |  |  |                |  |  |  |                  |  |   |   |
| Взам.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |  |  |  |                |  |  |  |                  |  |   |   |
| Подл.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |  |  |  |                |  |  |  |                  |  |   |   |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |  |  |  |                |  |  |  | МНША.05171.00102 |  | 7 | 1 |
| ФГБОУ ВО РГУПС                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |  |  |  |                |  |  |  | МНША.10171.00102 |  |   |   |
| <p align="center">Процесс нанесения покрытия CuCrMnFeCoNi на поверхности трибоконтакта</p>                                                                                                                                                                                                                                                     |  |  |  |                |  |  |  |                  |  |   |   |
| <p align="center"> <b>РОСЖЕЛДОР</b><br/>         Федеральное государственное бюджетное<br/>         образовательное учреждение высшего образования<br/>         «Ростовский государственный университет путей сообщения»<br/>         (ФГБОУ ВО РГУПС)       </p>                                                                              |  |  |  |                |  |  |  |                  |  |   |   |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: flex-end;"> <div> <p align="center">Утверждено:</p> <p align="center">Проректор по научной работе</p> <p align="center">ФГБОУ ВО РГУПС</p> <p align="center">« 15 » 2025 г.</p> </div> <div> <p align="right">А.Н. Гуда</p> <p align="right">2025 г.</p> </div> </div> |  |  |  |                |  |  |  |                  |  |   |   |
| <p align="center">ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |  |  |  |                |  |  |  |                  |  |   |   |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: flex-end;"> <div> <p>Научный руководитель:</p> <p>чл.-корр. РАН, д.т.н., доцент</p> </div> <div> <p align="right">И.В. Колесников</p> </div> </div>                                                                                                                    |  |  |  |                |  |  |  |                  |  |   |   |
| Т/Л                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |  |  |  |                |  |  |  |                  |  |   |   |

Технологическая инструкция и карта процесса нанесения, содержит элементы интеллектуальной собственности (патент №2856522 приложение Г) и находятся в архиве кафедры «Теоретической механической» ФГБОУ ВО РГУПС.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Патент РФ № 2856522 «Способ получения износостойкого антифрикционного покрытия из высокоэнтروпийного сплава»



## ПРИЛОЖЕНИЕ Д

### Акты об использовании результатов кандидатской диссертации

УТВЕРЖДАЮ:

Главный механик  
Ростовского-на-Дону  
электровозоремонтного  
завода филиал  
АО «Желдорремаш»

Саркисов А. Э.



#### ТЕХНИЧЕСКИЙ АКТ ИСПЫТАНИЙ

Комиссия в составе:

- главного механика РЭРЗ – филиала АО «Желдорремаш» А. Э. Саркисова;
- заведующего НИЛ НиНМ НИЧ ФГБОУ ВО РГУПС член корр., д.т.н. И.В. Колесников;
- заведующего лабораторией кафедры «Теоретическая механика» ФГБОУ ВО РГУПС, к.т.н. Д.С. Мантурова;
- м.н.с. НИЧ кафедры «Теоретическая механика» ФГБОУ ВО РГУПС К.Н. Политыко,

составила настоящий технический акт по результатам промышленных испытаний модифицированного редукторно-муфтового узла привода насосной станции продольно-фрезерного станка модели 6Г610. Испытания выполнены в рамках совместных научно-исследовательских работ с целью оценки работоспособности и ресурса сопряжения «вал-муфта» при нанесении на рабочую поверхность вала высокоэнтропийного покрытия системы CuCrMnFeCoNi.

Опытный вал был подготовлен согласно технологическому процессу, разработанного К.Н. Политыко под научным руководством член-корр., д.т.н. И.В. Колесникова, нанесение покрытия CuCrMnFeCoNi осуществлялось методом магнетронного распыления в вакуумной камере. Шероховатость рабочей поверхности после нанесения составила  $R_a \leq 0,12$  мкм;  $R_z \leq 0,6$  мкм. Контрольным объектом служил редукторно-муфтовой узел аналогичной

конструкции с валом без. Эксплуатационные испытания проводились в условиях имитирующей типичные условия серийной работы станка.

По результатам испытаний наработка контрольного узла без покрытия до достижения предельного состояния составила 1100 ч, тогда как редукторно-муфтовой узел с покрытием CuCrMnFeCoNi отработал 4320 ч. Таким образом, применение покрытия обеспечило увеличение ресурса сопряжения в 3,93 раза, или на 3220 ч, что соответствует увеличению на 292,7% относительно ресурса контрольного узла. В течение всего периода испытаний опытный узел сохранял работоспособность, обеспечивал передачу крутящего момента и не требовал внеплановой остановки по причине отказа сопряжения.

По данным контрольных осмотров рабочей поверхности вала с покрытием не выявлено признаков отслаивания, сквозного истирания покрытия, сетки трещин, выкрашивания и локальных повреждений.

На основании результатов промышленных испытаний комиссия считает, что применение покрытия системы CuCrMnFeCoNi на рабочей поверхности вала редукторно-муфтового узла привода насосной станции станка 6Г610 является технически обоснованным решением для повышения ресурса сопряжения. Покрытие рекомендуется к применению при ремонте и модернизации аналогичных узлов при условии соблюдения установленной технологии подготовки поверхности и нанесения покрытия, а также при режимах эксплуатации, не превышающих режимы проведённых испытаний.

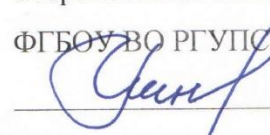
Заведующий НИЛ НиНМ НИЧ  
ФГБОУ ВО РГУПС

член корр. д.т.н.

 И.В. Колесников

заведующий лабораторией кафедры  
Теоретическая механика

ФГБОУ ВО РГУПС, к.т.н.

 Д.С. Мантуров

Главный механик РЭРЗ – филиала  
АО «Желдорремаш»

 А.Э. Саркисов

м.н.с. НИЧ кафедры «Теоретическая  
механика» ФГБОУ ВО РГУПС

 К.Н. Политыко