

На правах рукописи

ПАВЛОВ Юрий Сергеевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
МАГНЕТРОННЫХ ТВЕРДОСМАЗОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ TiN-Pb**

Специальность 2.6.5. «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва, 2022 г.

Работа выполнена на кафедре «Технологии и системы автоматизированного проектирования металлургических процессов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Лозован Александр Александрович

Официальные оппоненты: **Овчинников Виктор Васильевич**,
доктор технических наук, профессор
ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет», заведующий кафедрой

Смирнова Анастасия Николаевна
кандидат технических наук
АО «Национальный институт авиационных технологий», начальник отдела

Ведущая организация: ФГБОУ ВО Костромской государственной
университет, г. Кострома

Защита диссертации состоится «22» декабря 2022 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.327.04 в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ) по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3, ауд.307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvortsovasv@mai.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте: https://mai.ru/upload/iblock/f65/wkkvbmqu9oc1bfeo81araisfrr5liglg/Dissertatsiya_Pavlov.pdf

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета



Скворцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Твердые смазочные материалы и противоизносные покрытия с успехом использовались в космической отрасли с самого начала работ по созданию космических аппаратов. Материалы на твердой основе наиболее полезны при использовании в условиях колебаний температур эксплуатации, вакуумной среды, то есть необходимости использования материалов с очень низким давлением пара, при необходимости работать как в воздухе, так и в космическом вакууме и т.д. Твердые смазочные покрытия (ТСП) широко используются для различных применений, таких как формовочные инструменты, подшипники, шестерни, детали двигателей и т.д. Они необходимы для смазки движущихся механических компонентов, работающих в агрессивных средах и в экстремальных условиях, где жидкая смазка невозможна или не способна предотвратить контакт металла с металлом.

На космических кораблях используется относительно немного типов твердых смазочных материалов. Среди них наиболее часто используемый дисульфид молибдена (MoS_2) и материалы с низкой прочностью на сдвиг, такие как Pb, In, Cu, Ag, графит, обладающие низким коэффициентом трения ($\sim 0,01-0,1$), но при этом имеющие низкий ресурс. Поэтому для улучшения трибологических свойств ТСП, в настоящее время, используются композиционные покрытия, состоящие из твердой матрицы и смазочного материала.

Для получения таких композиционных ТСП применяются различные методы нанесения покрытий, такие как различные методы вакуумного напыления, газотермическое напыление, химическое осаждение и др. Использование этих методов связано с их технологичностью, высокой адгезией покрытий к подложке, возможностью регулирования химического и фазового состава покрытий в широких пределах и т.д. В качестве твердой матрицы могут использоваться как металлы и сплавы, так и керамика.

Проведено множество отличных работ по твердой смазке. Однако об окончательном решении всех проблем, связанных с работой в экстремальных условиях, утверждать пока рано. Особенно в контексте современных требований по увеличению срока службы на орбите космических аппаратов.

Поэтому тема данной работы, посвященной исследованию и разработке композитного эффективного ТСП безусловно **актуальна**.

Объект исследования – Твердые смазочные покрытия системы TiN-Pb.

Предмет исследования – изучение структуры, химического и фазового состава и свойств твердосмазочных покрытий (ТСП) системы TiN-Pb.

Цель работы заключается в получении закономерностей влияния параметров процесса нанесения ТСП системы TiN-Pb на их структуру, морфологию, химический и фазовый состав и свойства для формирования оптимальных покрытий для различных условий эксплуатации.

Для достижения указанной цели решали следующие задачи:

1. Разработать методику усиленной очистки образцов и внутрикамерных поверхностей от адсорбированных газов и паров воды.

2. Выбрать схемы формирования ТСП TiN-Pb со-распылением мишеней Ti и Pb двух отдельных магнетронов на неподвижной подложке, а также многослойных покрытий поочередным послойным напылением Ti и Pb на вращающуюся подложку.

3. Провести модернизацию установки напыления для реализации вышеуказанных схем.

4. Определить влияние параметров разряда, давления и расходов аргона и азота при совместном нанесении Ti и Pb на различные подложки на структуру, морфологию, химический и фазовый состав и свойства ТСП.

5. Определить влияние параметров разряда, давления и расходов аргона и азота при нанесении многослойных ТСП TiN-Pb на различные подложки на структуру, морфологию, химический и фазовый состав и свойства покрытий.

6. Провести сравнение свойств покрытий на разных подложках.

Методология и методы исследований. Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых в области создания ТСП. Для решения поставленных задач в работе применялись современные экспериментальные и расчетные методы исследования и оборудования: оптическая и электронная микроскопия, локальный рентгеноспектральный анализ, рентгенофазовый анализ, бесконтактная профилометрия и механические испытания.

Научная новизна работы:

1. Впервые показано, что фазовый состав магнетронных покрытий TiN-Pb определяется в основном током на Pb катоде, расходом азота и, при использовании ионного ассистирования, параметрами ионного пучка.

2. Установлена корреляция текстуры с микротвердостью магнетронных покрытий TiN-Pb на ВТ6 и стали 12Х18Н10Т, которая проявляется в трехкратном увеличении полюсной плотности (111) и резком снижении твердости покрытий при увеличении отношения потоков Ar и N₂ от 2,08 до 4,3.

3. Для покрытий на сплаве ВТ6 обнаружена более высокая твердость по сравнению с покрытиями на 12Х18Н10Т, что связано с эффектом упрочнения титановой подложки низкотемпературным ионным азотированием, происходящим по механизму захвата N₂ подложкой, а также имплантацией азота как в виде атомов отдачи при напылении свинца, так и при ионном ассистировании.

4. Показано, что коэффициент трения монослойного покрытия TiN-Pb, полученного со-распылением отдельных магнетронов, меньше коэффициента трения многослойного покрытия TiN-Pb и составил 0,2, оставаясь практически неизменным до 30 тысяч циклов.

Практическая значимость работы

1. Разработан способ получения твердосмазочных покрытий на основе магнетронного со-распыления отдельных мишеней Ti и Pb с ионным ассистированием.

2. Получено опытное твердосмазочное покрытие TiN-Pb с

повышенной износостойкостью.

3. Разработано лабораторное оборудование для оптимизации состава и свойств твердосмазочных покрытий на основе TiN-Pb для различных условий эксплуатации.

4. Разработана схема плазменной очистки подложек и внутрикамерных поверхностей повышенной эффективности.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности влияния параметров напыления на текстуру, фазовый состав, морфологию и остаточные напряжения в монослойных TiN-Pb покрытиях, полученных со-распылением мишеней Ti и Pb двух отдельных магнетронов на неподвижной подложке.

2. Сравнительные исследования влияния параметров напыления на структуру, фазовый состав и свойства многослойных TiN-Pb покрытий, полученных на сплаве ВТ6 и стали 12Х18Н10Т распылением мишеней Ti и Pb двух отдельных магнетронов на вращающейся подложке.

3. Результаты экспериментальных исследований влияния материалов подложек на структуру и фазовый состав покрытий TiN-Pb.

4. Результаты экспериментальных исследований механических и трибологических свойств покрытий.

Достоверность полученных результатов обеспечивается необходимым объемом экспериментальных исследований, применением комплекса современных методов исследования, использованием сертифицированного оборудования, воспроизводимостью результатов измерений.

Личный вклад автора. Все вошедшие в диссертационную работу результаты получены лично автором либо при его непосредственном участии. Интерпретация основных научных результатов осуществлялась с соавторами публикаций.

Апробация результатов работы.

Основные результаты диссертации докладывались на 5-ти Международных и Всероссийских конференциях: 18-ой Международной конференции «Авиация и космонавтика (г. Москва, 2019 г.); XVII-ой международной научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (г. Москва, 2019 г., 2020 г.); Международной научно-практической конференции «Управление качеством» (г. Москва, 2021 г.), XLVII Международной молодежной научной конференции «Гагаринские чтения» (г. Москва, 2021 г.); 15-ой Международной конференции «Пленки и покрытия - 2021» (г. Санкт-Петербург, 2021 г.).

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 12 печатных изданиях, из которых 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 5 статей, индексируемых в международной системе цитирования Scopus.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 124 наименований. Работа содержит 104 страницы машинописного текста, 37 рисунков, 7 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность научных исследований, изложенных в диссертационной работе, сформулированы цель и задачи работы, определены объект и предмет исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы по современному состоянию исследований в области создания эффективных твердых смазочных покрытий. Наиболее часто используемыми материалами для создания ТСП, работающих в вакууме и на земле, в настоящее время являются дисульфид молибдена MoS_2 , графит (как материалы со слоистой решеткой), полимеры и мягкие металлы, обладающие превосходными трибологическими свойствами. Однако, способность MoS_2 образовывать эффективный слой аккомодации скорости уменьшается, когда материал подвергается воздействию влажных условий, так как адсорбированная вода между слоями препятствует сдвигу базисных плоскостей. Подобным недостатком обладает и ряд других твердых смазочных материалов, например – свинец, также успешно применяемый в космических аппаратах. Однако выход был найден – легированный металлом MoS_2 (M- MoS_2) оказался более эффективным в трибологическом отношении, чем MoS_2 , при работе как в сухих, так и во влажных средах. Подобный прием создания металлических и металло-керамических композитов был реализован с использованием мягких металлов. Мягкие металлы хорошо себя проявили в критических условиях, таких как высокий вакуум, радиоактивная и газообразная атмосфера и высокая температура. Лучшие характеристики среди пленок мягких металлов получены для Pb. Добавлением мягких металлов (Cu, Ag, In, Sn) к нитридам (TiN, CrN, ZrN, MoN и т. д.), можно получить группу нанокompозитных покрытий с более высокой твердостью и / или более низким коэффициентом трения.

Однако снижение трения сопровождается снижением твердости для всех покрытий и износостойкости для некоторых покрытий (с некоторыми аномальными результатами). Таким образом, оптимальный состав будет зависеть от конкретного применения. Поэтому перспективность исследования нитридных композитных ТСП с твердой матрицей (нитрид) и смазки из мягкого металла (свинец) типа TiN-Pb очевидна. В соответствии с изложенным были сформулированы цель и задачи работы, представленные выше.

Во второй главе выбраны материалы подложек и мишеней, представлены оборудование и методики исследования TiN-Pb и Ti-Pb покрытий, напыленных различными вариантами магнетронного напыления на плоских подложках из различных материалов, в том числе обычного и реактивного послойного и сораспыления двух отдельных мишеней в режиме постоянного тока, с использованием и без использования ионного ассистирования, на разных дистанциях мишень-подложка и т.д. Далее показаны использованные в работе методы и оборудование исследования химического и структурно-фазового состава покрытий и их свойств.

Эксперименты по напылению покрытий проводили на установке магнетронного напыления с замкнутым полем УВМ-700-4М, оснащенной 4-мя прямоугольными магнетронами и протяженным ионным источником (рис.1).



Рисунок 1. Установка УВМ-700-4М.

На установке имеется 4 источника питания магнетронов АРЕL-SВ-650-12, обеспечивающие при работе в режиме постоянного тока подачу выходного среднего тока до 18 А и напряжения до 650 В. Мишени магнетронов изготовили из ВТ1-0 и свинца чистотой 99,5%. В качестве подложек использовали образцы размером 25×15×1 мм из сталей 12Х18Н10Т и 30ХГСА, Мо и сплава Inconel X-750, а также образцы размером Ø25×3 мм из титанового сплава ВТ6. На рисунке 2 приведена схема процесса магнетронного со-распыления двух отдельных моноэлементных катодов (Ti и Pb), реализуемая в двух вариантах геометрических размеров. Протяженные планарные магнетроны с размером обеих мишеней 273×112×10 мм были вертикально размещены в камере на разных величинах дистанций мишень-подложка d (100 и 220 мм) и мишень-ионный источник d_1 (160 и 250 мм) и под разными углами друг к другу и к подложке (45° и 45°; 60° и 30°).

В центре верхней стенки камеры имеется ввод вращения, позволяющий обеспечить вращение образцов со скоростью 0,5 – 12 об/мин.

Для очистки поверхности подложки и удаления перед напылением из камеры кислорода и паров воды была разработана специальная технология подготовки, заключающаяся в обработке поверхности образцов, стенок камеры и внутрикамерной оснастки тлеющим разрядом с периодическим прерыванием разряда и откачкой камеры (период 5 мин). Далее проводили откачку камеры до давления 7×10^{-4} Па, затем в течение 20 минут проводили очистку заземленной подложки ионами Ar^+ с энергией $E \sim 1,2$ кэВ с помощью протяженного ионного источника с анодным слоем при давлении $P_{Ar} = 5 \times 10^{-2}$ Па и линейной плотности ионного тока $i = 2$ мА·см⁻². Далее приведены 3 варианта процесса формирования покрытий TiN-Pb, используемых в диссертации:

- формирование на неподвижной подложке композитных TiN-Pb покрытий со-распылением двух отдельных моноэлементных катодов магнетронов;
- ионно-ассистированное нанесение TiN-Pb и Ti-Pb покрытий со-распылением двух отдельных моноэлементных катодов магнетронов;
- формирование на вращающейся подложке многослойных композитных TiN-Pb покрытий послойным осаждением распыленных атомов двух моноэлементных катодов магнетронов.

Морфологию и состав покрытий исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 600 с оборудованием для

энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDS) TRIDENT XM4, а также на сканирующем электронном микроскопе EVO-40 Carl Zeiss с приставкой для EDS INCA Oxford Instr. Рентгенофазовый анализ, проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 в фильтрованном $\text{CuK}\alpha$ -излучении с длиной волны $\lambda_{\text{K}\alpha\text{cp}}=1,54178 \text{ \AA}$. Текстуру оценивали методом обратных полюсных фигур (ОПФ) на дифрактометре в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Толщина покрытий измерялась интерферометрическим методом по уступу, сформированном на образце свидетеле на MicroXAM-100 3D, а также на поперечном сколе образца образца-свидетеля из ситалла с помощью РЭМ. Все покрытия, сданные в ходе исследования, прошли испытание адгезии методом липкой ленты. Микротвердость HV измерялась на микротвердомере Micromet 5101 по ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007 при нагрузке 0,49 Н.

Исследование пятен повреждения при трибоиспытаниях проводили с помощью РЭМ с использованием энергодисперсионного анализа методом картирования, а измерение профилей износа с помощью лазерного измерительного микроскопа Olympus LEXT OLS 5000. Оценку значений коэффициента трения и сравнения трибологических свойств покрытий проводили на машине трения при нормальной силе в контакте $F_n = 1 \text{ Н}$ по схеме сфера/плоскость. В качестве контртела использовался шар из стали ШХ15 диаметром 12,7 мм. Перемещение тел $D = 5 \text{ мкм}$, частота $f = 20 \text{ Гц}$, количество циклов трения $n = 5 \times 10^5$, жесткость системы $k_s = 31 \text{ МН/м}$. Измерение объемного износа образцов после испытаний проводилось на интерферометрическом микроскопе-профилометре LEXT OLS 5000 (Olympus).

В 3-ей главе представлены результаты исследований формирования TiN-Pb и Ti-Pb покрытий магнетронным со-распылением двух отдельных мишеней в режиме постоянного тока, с использованием и без использования ионного ассистирования, на разных дистанциях мишень-подложка.

Вначале проводили исследования формирования композиционных TiN-Pb покрытий на различных подложках, полученных совместным нанесением Pb и Ti, в зависимости от силы тока свинцового магнетрона I_{Pb} , величины потока азота Q_{N_2} в рабочую камеру, а также наличия или отсутствия ионного ассистирования осаждению покрытий. Покрытия напыляли на образцы из полированных сталей 30ХГСА и 12Х18Н10Т. Перед установкой в вакуумную камеру образцы очищались в ультразвуковой ванне в бензине и изопропиловом спирте в течении 10 мин, а затем проводилась подготовка к напылению по методике, описанной в разделе 2.2.

В дальнейшем процесс напыления проводили в 2-х вариантах – с применением ионного ассистирования и без него. В первом варианте начинали процесс напыления сразу после очистки, не выключая ионный источник, а во втором – ионный источник выключали и проводили напыление. Далее в обоих вариантах напыляли подслои Ti при $P_{\text{Ar}} = 1,2 \times 10^{-1} \text{ Па}$ в течение 5 минут. Затем, поддерживая примерно постоянным поток Ar в камеру на уровне 6,6 sccm, и меняя от опыта к опыту расход подаваемого в камеру азота, напыляли подслои TiN в течение 5 минут и покрытие TiN-Pb в течение 50 минут при параметрах

процессов, указанных в таблице 1. Оба магнетрона работали в режиме стабилизации тока при токах разряда $I_{Ti} = 3,5A$ и $I_{Pb} = 0,1A$ или $0,2 A$.

Таблица 1. Параметры напыления и фазовый состав TiN-Pb покрытий

№№	I_{Pb} , А	P_{Ar+N_2} , Па	Q_{Ar} , сccm	Q_{N_2} , сccm	Ti, ат.%	N, ат.%	Pb, ат.%	Фазовый состав	Под- ложка
1(81)	0,1	3×10^{-1}	6,65	5,55	39,72	55,37	4,91	TiN-PbO	γ -Fe
2(91)и*	0,1	2×10^{-1}	6,11	2,0	49,58	46,30	4,12	TiN-PbO	α -Fe
3(93)и*	0,2	2×10^{-1}	6,2	2,0	47,32	44,72	7,96	TiN-Pb-PbO	α -Fe
4(85)	0,2	$6,1 \times 10^{-1}$	6,52	8,55	27,63	59,81	12,57	Pb-PbO	α -Fe
5(86)	0,2	$2,5 \times 10^{-1}$	6,6	2,0	30,75	58,55	10,7	Pb-PbO	α -Fe
6(97)и*	0,2	$4,3 \times 10^{-1}$	6,12	8,55	42,61	41,47	15,92	Pb-PbO	γ -Fe
7(99)и*	0,2	$7,3 \times 10^{-1}$	6,12	10,3	46,11	44,55	9,34	Pb-PbO	γ -Fe

и* – применено ионное ассистирование

Далее проводили рентгеноструктурный и энерго-дисперсионный анализ полученных покрытий. Результаты этих анализов покрытий, нанесенных при различных параметрах магнетронного напыления (табл. 1) показывают, что наиболее значимые изменения в их химическом и фазовом составе происходят при изменении тока на Pb катоде.

Два покрытия, напыленные при $I_{Pb} = 0,1 A$ характеризуются наличием интенсивных линий (111) TiN, единственной линии PbO низкой интенсивности и низким содержанием Pb. Известно, что текстура (111) является характерной для большинства покрытий TiN. Покрытия, нанесенные по режимам 4-7 при $I_{Pb} = 0,2 A$ характеризуются повышенным содержанием Pb и отсутствием линий, принадлежащих TiN. Однако химический состав этих покрытий содержит Ti и N в количестве не меньшим, чем в покрытиях, нанесенных при $I_{Pb} = 0,1 A$. Возможно при повышенных значениях I_{Pb} происходит аморфизация TiN за счет изменения механизма формирования нитрида так, как это происходит при добавлении атомов Si в состав нитрида титана. Возможно, что увеличение тока на Pb катоде до $0,2 A$ увеличивает количество свинца в покрытии и одновременно способствует аморфизации TiN.

Покрытие, нанесенное по режиму 3 при $I_{Pb} = 0,2 A$ по своему химическому и фазовому составу характеризуется промежуточным положением. При этом это покрытие характеризуется наличием кристаллической TiN с интенсивной (111) текстурой, аналогично покрытиям, нанесенным при $I_{Pb} = 0,1 A$, но при этом в покрытии присутствует Pb, как это имеет место для покрытий, нанесенным при $I_{Pb} = 0,2 A$. Вероятно, что промежуточный характер покрытия, нанесенного по режиму 3, обусловлен тем, что этот режим отличается от остальных сочетанием наименьшего показателя потока азота Q_{N_2} и наличия ионного облучения. Возможно, что этот показатель является определяющим для соотношения TiN и Pb(PbO) фаз. Покрытие нанесли по режиму 5 при таком же низком значении Q_{N_2} , но при его нанесении отсутствовало ионное ассистирование. При нанесении покрытия по режимам 6 и 7 использовали ионное ассистирование, но при высоком Q_{N_2} .

Из таблицы 1 видна также неоднозначная зависимость содержания Pb в покрытиях от расхода азота Q_{N_2} , что видно из анализа покрытий, напыленных при одинаковом токе $I_{Pb} = 0,2$ А:

- в покрытиях, напыленных без ионного сопровождения, при относительно больших расходах азота Q_{N_2} (8,55 sccm) содержание Pb (10,7 ат.%) выше, чем при малых Q_{N_2} (2 sccm);

- при малых Q_{N_2} (2 sccm) содержание Pb (10,7 ат.%) в покрытии, напыленном без ионного сопровождения, выше, чем с ним (7,96 ат.%)

- при больших Q_{N_2} (8,55 sccm) содержание Pb (15,92 ат.%) в покрытии, напыленном с ионным сопровождением, выше, чем без него (12,57 ат.%)

- дальнейшее увеличение Q_{N_2} до 10,3 sccm приводит к снижению содержания Pb от 15,92 ат.% до 9,34 ат.% и при ионном сопровождении.

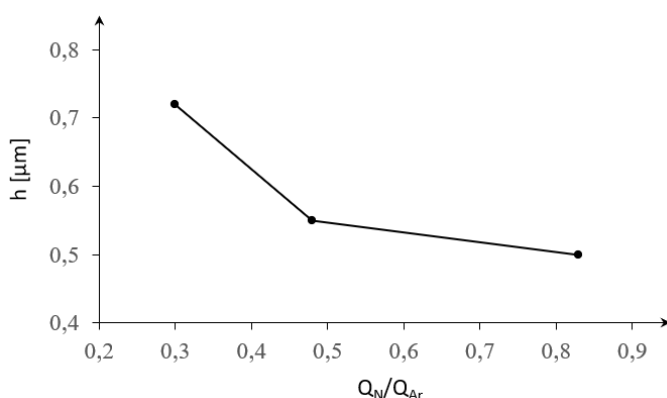


Рисунок 2. Зависимость толщины покрытий от Q_{N_2} / Q_{Ar} при постоянном Q_{Ar} и токе свинцового катода I_{Pb} .

На рис. 2 показана зависимость толщины покрытий от отношения Q_{N_2} / Q_{Ar} при постоянном Q_{Ar} . Видно, что увеличение Q_{N_2} приводило к уменьшению толщины покрытий. Кроме того, получены несколько меньшие ожидаемых (по результатам отдельного напыления TiN и Pb) значения толщин покрытий.

Анализ этих результатов, а также ряда других процессов при формировании TiN-Pb покрытий, требует учета весьма

существенной специфики процесса напыления заключающейся в одновременном влиянии нескольких факторов, таких как: наличие двух отдельных металлических мишеней, существенное различие атомных масс и коэффициента распыления Ti и Pb, низкие давления при напылении и наличие реакционного газа, одновременная бомбардировка подложки баллистическими и диффузными потоками распыленных атомов, ионное ассистирование, перенос распыленных атомов на противоположную мишень и др.

Влияние ионного ассистирования при напылении Ti-Pb рассмотрели отдельно, осуществляемого по той же методике, что и выше, но без подачи азота в камеру, т.е. убрав реактивный процесс. Это позволило оценить фактор давления газа в камере, токов обоих катодов и др. Покрытия формировали на образцах из сплава NCX750 с предварительно шлифованной поверхностью до шероховатости $Ra \leq 1,2$ мкм. Перед установкой образцов в вакуумную камеру проводилась их мойка в ультразвуковой ванне с бензином и протирка изопропиловым спиртом. Откачку камеры проводили до давления 5×10^{-4} Па. Затем проводили очистку образцов ионами Ar с помощью ионного источника при параметрах процесса, указанных в разделе 3.1. Ионный источник после очистки не выключался при нанесении покрытий, обеспечивая таким образом

ионно-ассистированное напыление. Со-осаждение Pb и Ti проводилось магнетронами на постоянном токе, расположенными под углом 90° друг к другу. Дистанция мишень-подложка составляла 100 мм. Давление аргона в камере при напылении 1×10^{-2} Па. Напыление проводили при разных токах магнетронов, ограничив максимальный $I_{Pb} = 0.4$ А из-за низкой температуры плавления Pb. Режимы нанесения покрытий представлены в таблице 2.

Таблица 2. Режимы нанесения покрытий

Образец	I_{Pb} , А	U_{Pb} , В	I_{Ti} , А	U_{Ti} , В	Время напыления, мин
1	0.1	440	1.0	440	10
2	0.2	512	1.0	440	10
3	0.3	567	1.0	440	10
4	0.4	614	1.0	440	10
5	0.1	480	2.0	460	10
6	0.1	400	3.0	483	10
7	0.1	400	3.0	483	40
8	0.2	395	3.0	483	10

Рентгеноструктурные исследования Ti-Pb покрытий позволили рассчитать их толщину, используя эффект ослабления в материале покрытия первичного и дифрагированного пучка, с учетом того, что расстояние, пройденное первичным и дифрагированным лучами в материале с покрытием и без него отличается на величину $2T/\sin\theta$:

$$T = \ln(I_0/I_T) \sin\theta / 2\mu$$

где: I_0 и I_T – регистрируемые счетчиком интенсивности рентгеновского излучения материала без покрытия и с покрытием соответственно; θ - угол дифракции; μ - коэффициент поглощения материала покрытия в $K\alpha$ излучении. В расчетах использовали коэффициенты поглощения, рассчитанные в соответствии с соотношением Pb и Ti, приведенными на рис. 3а. На рис. 3б показаны толщины покрытий для разных режимов напыления (табл. 1). Результаты толщин покрытий, измеренные профилометром, хорошо согласуются с расчетами толщин.

На рис. 4 дано СЭМ изображение покрытия Pb-Ti на образце 7. Видна гранулированная структура и наличие пустот. Возможно, это связано с тем, что процесс роста покрытия сильно связан с физическими свойствами выращиваемого материала.

Анализ образца 8 показал, что при большом токе титанового магнетрона увеличение тока свинцового магнетрона не привело к увеличению интенсивности свинца. Это объясняется тем, коэффициент распыления свинца ионами аргона во много раз больше, чем у титана, что приводит к преимущественному распылению осаждаемого на подложку свинца, с одной стороны и ростом скорости осаждения титана при увеличении тока титанового катода, с другой стороны. Таким образом ионная бомбардировка вносит существенный вклад в процесс формирования Pb-Ti покрытий.

Существенное значение для формирования покрытий имеет большая разница атомных масс Ti и Pb , которая приводит к разным условиям транспорта распыленных атомов: близкие к Ag по массе атомы Ti будут эффективно рассеиваться и существенно термализоваться, а для атомов Pb в данных условиях будет превалировать баллистический перенос к подложке; однако оцененная нами длина свободного пробега термализации значительно превышает в наших условиях дистанцию мишень-подложка для атомов обоих металлов даже для $d = 220$ мм.

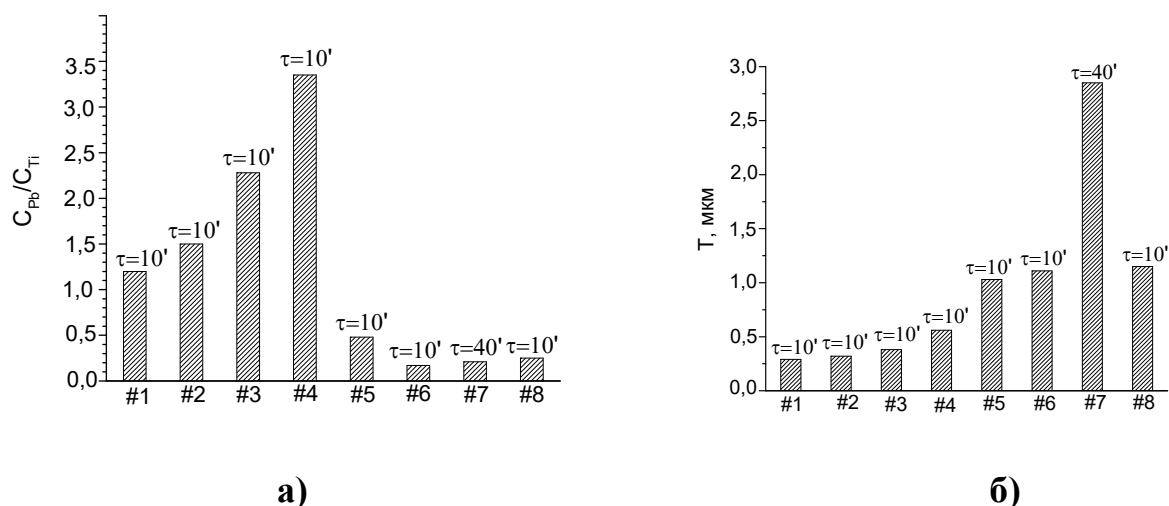


Рисунок 3. Соотношение концентраций Pb и Ti (C_{Pb}/C_{Ti}) - а) и толщины покрытий $Pb+Ti$ на подложке из $NCX750$ - б) для различных вариантов процесса напыления.

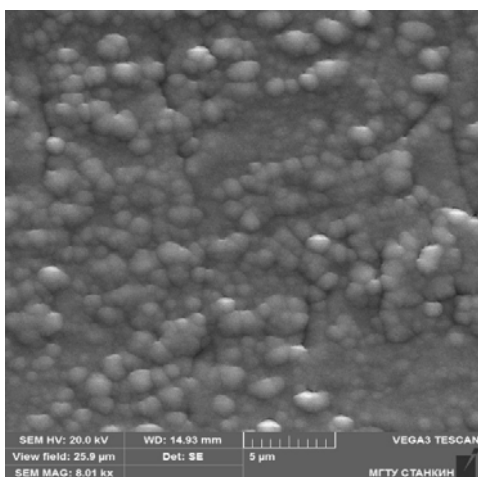


Рисунок 4. СЭМ изображение покрытия $Pb-Ti$ на образце 7 при увеличении $\times 8000$.

Таким образом содержание Pb будет зависеть от доли нетермализованных частиц Ti и Pb , ударяющихся о поверхность подложки и десорбирующих свинец. Доля термализованных атомов Ti и Pb может контролироваться изменением давления рабочего газа, таким образом уменьшая или увеличивая количество столкновений в пространстве между мишенью и подложкой.

При напылении с ионным ассистированием бомбардировка подложки ионами кэВ-ных энергий приводит к значительному распылению и атомному перемешиванию в поверхностном слое подложки, сильно влияя на конечный состав и

структуру покрытия. Далее исследовали влияние материала подложек на состав, структуру и толщину $Ti-Pb$ и $TiN-Pb$ покрытий. Покрытие $Ti-Pb$ наносили на Mo подложки при давлении аргона 0,12 и 024 Па, а покрытие $TiN-Pb$ на подложки из Mo , 12X18H10T и 30XГСА при давлении P_{Ar+N} 0,16 и 0,3 Па при одинаковых токах обоих катодов во всех экспериментах.

Все дифрактограммы обоих покрытий на Мо практически не отличаются, на них присутствуют интенсивные линии сильно текстурированной Мо подложки с типичной текстурой прокатки ОЦК металлов $\{100\}+\{211\}$ параллельно плоскости прокатки. Наличие интенсивных линий подложки свидетельствует о том, что покрытие тонкое, в особенности с учетом сверхвысокого коэффициента поглощения свинца, который используется в качестве защиты от рентгеновского излучения. На всех дифрактограммах присутствует гало в интервале углов $2\theta \sim 22-35^\circ$. По интенсивностям отражений от подложек наиболее толстое покрытие на стали 12Х18Н10Т, затем следует более тонкое покрытие 30ХГСА. Таким образом, самые тонкие покрытия формируются на Мо подложке.

Обе используемые в качестве подложек стали также характеризуются наличием текстур прокатки, характерных для ГЦК и ОЦК металлов, соответственно $\{110\}+\{311\}$ для стали 12Х18Н10Т и $\{100\}+\{211\}$ для стали 30ХГСА, однако в отличие от Мо подложки текстуры обеих сталей слабо выражены.

Покрытия, напыленные на стальные подложки характеризуются различным фазовым составом. На дифрактограмме образца 12Х18Н10Т присутствуют отражения, соответствующие тетрагональной модификации PbO (PbO_t), а образца 30ХГСА из смеси Pb и орторомбической модификации PbO_o .

Следует обратить внимание на тот факт, что нанесение покрытий на все три образца из сталей осуществлялось в смеси аргона и азота, однако при этом на рентгенограммах присутствовали рефлексии оксидов. EDS показал наличие в поверхностных слоях кислорода и азота, что дает основания предположить, что образуются оксинитриды свинца изоструктурные с соответствующими оксидами свинца.

Можно предположить, что гало на дифрактограммах от покрытий на Мо подложке соответствуют расположению аморфного гало от орторомбической или тетрагональной модификации PbO, которые обычно располагается в области отражений от плоскостей с максимальными межплоскостными расстояниями, т.е. в интервале углов $2\theta \sim 28-30^\circ$. Нанесение покрытий на Мо подложку осуществлялось и в смеси аргона и азота. В этом случае по аналогии с покрытиями на сталях гало на соответствующих рентгенограммах предположительно образованы от аморфных оксинитридов. Положение этих гало не отличается от аналогичных гало на соответствующих рентгенограммах от покрытий, нанесенных в среде аргона, в отсутствие азота. Тем не менее, можно отметить, что интенсивность гало для покрытий, полученных в смеси аргона и азота заметно выше, чем те, которые соответствуют покрытиям, нанесенным в отсутствие азота.

Испытания на износ проводили с покрытиями, напыленных на образцах № 4 и № 5 (табл. 1) Элементный анализ этих образцов показал, что атомное % соотношение Ti:Pb:N для образца № 4 составляет примерно 28:12:60, а для образца № 5 – 31:11:58. Для оценки значений коэффициента трения и сравнения трибологических свойств покрытий использовалась машина трения, представленной в главе 2.

Коэффициент трения чистого TiN с ШХ-15 составляет примерно 0,7. Коэффициент трения показало монослойного покрытия TiPb-N – 0,2. Такое значение коэффициента трения было практически неизменным до 30 тысяч циклов, после чего последовало разрушение трибологического слоя и коэффициент трения увеличился до 0,7.

Полученные результаты измерения объемного износа образцов и контртел подтверждали картину повышения трибологических свойств покрытий с уменьшением содержания количества свинца в покрытии. Морфологический и элементный анализ продуктов и пятен износа методом энергодисперсионного анализа показал, что в процессе изнашивания образцов с покрытием №4 и №5 разрушение не наблюдается, но происходит перенос продуктов износа на поверхность с контртела в виде оксида железа рисунок 27 а,в).

В целом в главе 3 показано, что при нанесении со-распылением на долю Pb в составе покрытия TiN-Pb основное влияние оказывает ток свинцового катода, давление рабочего и реакционного газов и параметры работы ионного источника.

В главе 4 представлены результаты исследований структуры и свойств композитных покрытий TiN-Pb, послойно осажденных на титановый сплав ВТ6 и сталь 12Х18Н10Т распылением моноэлементных (Ti и Pb) катодов двух отдельных магнетронов, изучено влияние отношения расходов аргона и азота на структуру, химический и фазовый составы, толщину, микротвердость и износостойкость покрытий.

Таблица 3. Параметры процесса напыления и характеристики TiN-Pb покрытий

№ обр.	I _{Pb} , А	P _{Ar+N₂} , Па	Q _{Ar} см ³ /мин	Q _{Ar} /Q _{N₂}	h, мкм	Ti, %	Pb, %	HV _{0.05}	Фазовый состав	V _{TiN} /V _{Pb+PbO}	P _{hkl} (111)
1	0,2	0,73	6,1	0,6	3,0	25,9	16	246	Pb-PbO	0	–
2	0,1	0,73	6,07	0,61	2,5	36,0	4,8	464	Pb-PbO-TiN	0,56	2
3	0,1	0,54	6,01	0,82	1,9	34,1	5,1	557	Pb-PbO-TiN	0,7	2,6
4	0,1	0,63	8,48	1,17	2,7	29,6	7,1	446	Pb-PbO-TiN	0,3	2,9
5	0,1	0,31	8,56	1,36	1,9	37,8	6,2	597	Pb-PbO-TiN	0,52	1,5
6	0,1	0,26	8,65	2,08	3,3	40,4	5	590	Pb-PbO-TiN	0,55	1,5
7	0,1	0,22	8,65	3,53	4,4	38,5	1,6	594	TiN-Pb-PbO	3,6	6,1
8	0,1	0,19	8,65	4,3	5,2	27,2	0,5	489	TiN	>10	5,7

Напыление многослойных покрытий TiN-Pb проводили при дистанции мишень-подложка d = 100 мм на образцы размером Ø25×3 мм из титанового сплава ВТ6. Очистку камеры и образца провели по методике, представленной в главе 2. После очистки подложки ионный источник отключали, запускали вращение держателя с образцом со скоростью 2 об/мин и проводили напыление Ti-подслоя при P_{Ar} = 1,2×10⁻¹ Па в течение 20 мин. Затем, поддерживая примерно постоянным поток Ar в камеру на уровне 6,0 либо 8,5 см³/мин и меняя от опыта к опыту расход подаваемого в камеру азота, напыляли подслоя TiN в течение 10 мин и покрытие TiN-Pb в течение 720 мин при параметрах процесса, указанных в таблице 3. На образец 8 покрытие наносили с ионным ассистированием при

давлении $P_{Ar+N_2} = 0,19$ Па. Оба магнетрона работали в режиме стабилизации тока при токах разряда $I_{Ti} = 3,5$ А и $I_{Pb} = 0,1$ или $0,2$ А.

Исследование структуры, фазового состава и свойств магнетронных TiN–Pb покрытий проводили в зависимости от отношения расходов аргона и азота Q_{Ar}/Q_{N_2} . Данные рентгеноструктурных исследований TiN–Pb покрытий свидетельствуют о том, что фазовый состав многослойных покрытий также определяется током на Pb-катоде (ток на Ti-катоде равен 3,5 А для всех образцов) и величинами потоков аргона и азота. При токе разряда на Pb-катоде 0,2 А покрытие характеризуется отсутствием TiN и наличием отражений от Pb и PbO. С увеличением отношения потоков аргона и азота происходит рост содержания TiN в покрытии, о чем свидетельствует повышение его объемной доли по отношению к Pb + PbO (см. таблицу 3). При $Q_{Ar}/Q_{N_2} = 4,3$ на рентгенограмме вообще отсутствуют рефлексы Pb и PbO. С учетом чувствительности дифракционной картины мы оценили отношение долей $V_{TiN}/V_{Pb + PbO} > 10$.

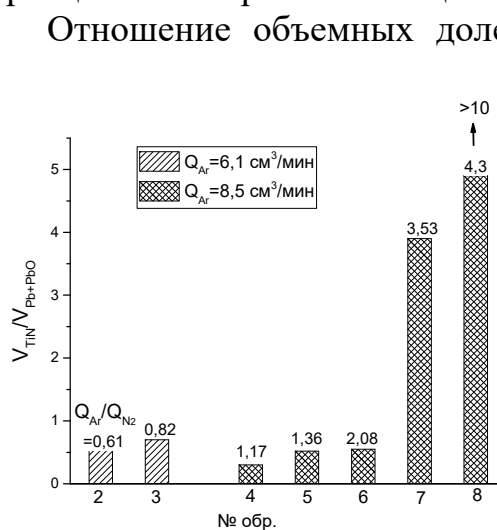


Рисунок 5. Зависимость отношения объемных долей TiN и Pb + PbO в TiN–Pb-покрытиях от параметров процесса напыления

параметром количественного фазового состава покрытия, с ним коррелирует и микротвердость (рис. 6), которая растет со снижением потока азота, а также износостойкость, которая при этом падает (рис. 7).

Следует отметить, что толщина (h) покрытий варьируется в широких пределах от 2 до 5 мкм (см. таблицу) и влияет на измеренные значения микротвердости. Кроме того, для некоторых режимов напыления обнаружено существенное повышение периода решетки «с» подложки из титанового сплава ВТ6. Как правило, его увеличение происходит при образовании твердого раствора внедрения на основе гексагональной решетки α -Ti и свидетельствует о том, что наряду с формированием многофазного покрытия происходит процесс азотирования, который может приводить к существенному росту микротвердости тонкого покрытия и подповерхностного слоя подложки.

Известно, что азотирование титана с помощью ионно-плазменных процессов протекает при существенно более низких температурах по сравнению

интегральных интенсивностей соответствующих рефлексов. При этом необходимо учитывать, что это качественная оценка, не учитывающая факторы интенсивности рефлексов фаз, однако для сравнительного анализа нам кажется это допущение корректным. Из рис. 5 видно, что тенденция увеличения доли нитридной фазы при снижении потока азота работает только для определенной величины потока аргона. Тем не менее эта тенденция оказалась достаточно продуктивной. Помимо наличия корреляции с этим

с термодиффузионным процессом, однако эти температуры (500–600 °С) намного превышают температуры магнетронного напыления.

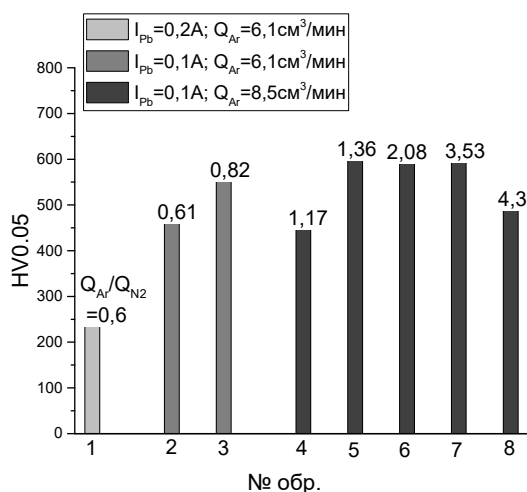


Рисунок 6. Зависимость микротвердости TiN-Pb покрытий от параметров процесса напыления

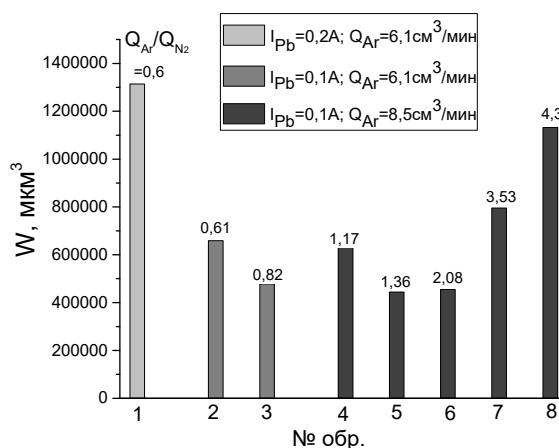


Рисунок 7. Зависимость объемного износа TiN-Pb покрытий от параметров процесса напыления

Азотирование для обр. 1–7 может происходить путем захвата газа подложкой, а также имплантацией атомов отдачи азота при их бомбардировке на подложке распыленными тяжелыми атомами свинца, имеющими среднюю энергию около 30 эВ, а для образца 8 – прямой имплантацией азота с $E \leq 1$ кэВ.

Изучению формирования текстуры в PVD-покрытиях уделяется большое внимание. Это связано прежде всего с тем, что текстура чувствительна к механизму формирования покрытия, и ее изменение свидетельствует о существенном изменении этого механизма. В нашем случае это проявляется в полной мере, поскольку за исключением образца 1, в котором TiN полностью отсутствует, для остальных покрытий прослеживается четкая корреляция износостойкости с текстурой TiN. Снижение износостойкости при высоких значениях отношения потоков аргона и азота (3,5 и 4,3) (рис. 7) сопровождается резким усилением текстурного компонента (111).

Далее провели сравнительные исследования изменения физико-механических свойств и структуры полученного магнетронным распылением многослойного покрытия TiN-Pb на сплаве ВТ6 и стали 12Х18Н10Т в зависимости от соотношения расходов активного и инертного газов. Покрытия напыляли на образцы размером $\varnothing 25 \times 3$ мм из титанового сплава ВТ6 и $20 \times 15 \times 1$ мм из стали 12Х18Н10Т по той же схеме и при той же подготовке поверхности подложек и камеры, что и ранее.

В табл. 4 представлены параметры процесса напыления и структурные характеристики полученных TiN-Pb покрытий. Порядок расположения покрытий в таблице соответствует увеличению отношения потоков аргона и азота (Q_{Ar}/Q_{N_2}). Фазовый состав покрытий, нанесенных по режимам, указанным в табл.4, зависит от I_{Pb} (ток на титановом катоде равен 3,5А для всех покрытий) и отношения потоков аргона и азота (Q_{Ar}/Q_{N_2}), но не зависит от материала

подложки. Дифрактограммы всех покрытий, нанесенных на сталь 12X18H10T при одинаковых режимах напыления отличаются от дифрактограмм покрытий, нанесенных на титановый сплав ВТ6 только рефлексами от подложек, при этом дифракционные картины от самих покрытий аналогичны. В то же время показатели твердости покрытий на ВТ6 значительно выше, чем для покрытий на 12X18H10T (табл.4).

Таблица 4. Параметры процесса напыления и характеристики TiN-Pb покрытий

№	Подл.	I_{Pb} , А	Q_{Ar} см ³ / мин	$Q_{Ar}/$ Q_{N_2}	HV 0.05	V_{TiN} , %	$P_{(111)}$	c мм
1	γ -Fe (105)	0,2	6,1	0,6	246	0	-	-
2	Ti(105)	0,2	6,1	0,6	252	0	-	-
3	γ -Fe (106)	0,1	6,07	0,61	350	32	2.8	-
4	Ti(106)	0,1	6,07	0,61	464	34	2.0	466,7
5	γ -Fe (107)	0,1	6,01	0,82	334	44	2.9	-
6	Ti(107)	0,1	6,01	0,82	558	35	3.9	467,4
7	γ -Fe (110)	0,1	8,48	1,17	331	19	2.7	-
8	Ti(110)	0,1	8,48	1,17	447	21	4.7	466,7
9	γ -Fe (108)	0,1	8,56	1.36	388	26	2.7	-
10	Ti(108)	0,1	8,56	1.36	597	24	1.6	467,7
11	γ -Fe (111)	0,1	8,65	2,08	601	36	2.2	-
12	Ti(111)	0,1	8,65	2,08	591	36	1.9	466,7
13	γ -Fe (112)	0,1	8,65	4,3	377	100	6.3	-
14	Ti(112)	0,1	8,65	4,3	501	100	6.4	466,7

При токе $I_{Pb} = 0,2A$ покрытия содержат только Pb и PbO. При этом дифракция от Pb содержит как аморфную, так и кристаллическую составляющие, а для PbO присутствует только «галло» от аморфной структуры. При $I_{Pb} = 0,1A$ покрытия содержат кроме Pb и PbO также и рефлексы от δ -TiN нитрида. На рис. 8 приведена зависимость количества нитридной фазы от отношения потоков аргона и азота, которая показывает, что в диапазоне $Q_{Ar}/Q_{N_2} = 0,6 - 1,17$ зависимость немонотонная, но при $Q_{Ar}/Q_{N_2} > 1,17$ количество нитридной фазы увеличивается и достигает 100% при $Q_{Ar}/Q_{N_2} = 4,3$.

Наиболее неожиданным результатом является обнаруженное сильное различие твердости покрытий, нанесенных на ВТ6 и 12X18H10T при одинаковых режимах. При том, что фазовый состав покрытий аналогичен, следовательно, механические свойства покрытий также не должны отличаться. Этот эффект объясняется влиянием на показатели микротвердости тонкого покрытия упрочнения титановой подложки в результате процесса азотирования, о чем свидетельствуют обнаруженные изменения периодов решетки подложки. В последнем столбце табл.1 приведены значения периодов «с» ГПУ решетки материала подложки (α -фаза, составляющая 85-90% сплава ВТ6). Эти периоды увеличены наиболее сильно именно для тех покрытий, которые характеризуются максимальным отличием от микротвердости покрытий, нанесенных при том же режиме, но на сталь 12X18H10T (№6 и 8).

Известно, что при образовании твердого раствора внедрения, в том числе азота увеличивается в основном период «с» ГПУ решетки титана. Таким образом в работе получено достаточно аргументов, чтобы констатировать, что повышенная микротвердость покрытий, напыленных на титановый сплав, обусловлена эффектом азотирования подложки и соответствующим повышением твердости композита «тонкое покрытие-подложка».

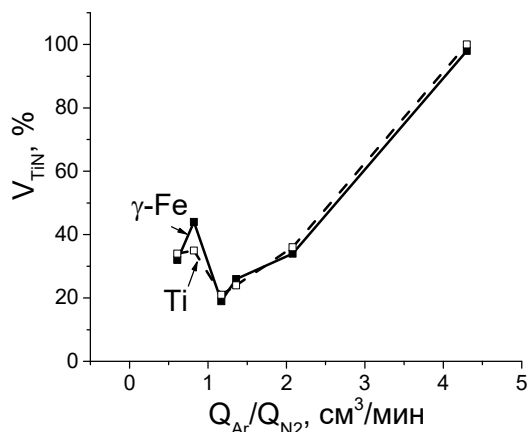


Рисунок 8. Зависимость количества фазы TiN в магнетронных покрытиях TiN-Pb на ВТ6 (Ti) и сталь 12Х18Н10Т (γ -Fe) от (Q_{Ar}/Q_{N_2}).

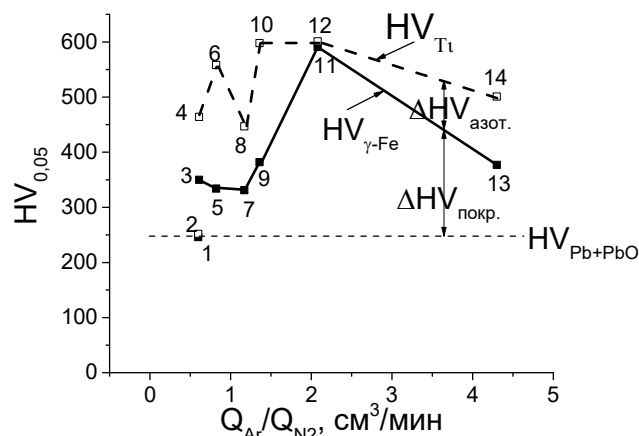


Рисунок 9. Зависимость микротвердости образцов после нанесения TiN-Pb магнетронных покрытий на ВТ6 (HV_{Ti}) и сталь 12Х18Н10Т ($HV_{\gamma-Fe}$) от (Q_{Ar}/Q_{N_2}).

Обнаруженный эффект представляет самостоятельный интерес, поскольку азотирование титана является перспективной технологией, однако ее реализация сопряжена с существенными проблемами по сравнению, например, со сталями, для которых процесс азотирования реализуется при существенно более низких температурах по сравнению с титаном. В нашем случае наблюдается противоположная закономерность, когда азотирование реализуется преимущественно в титановой, а не в стальной подложке. Вероятно, что это связано с влиянием атомов свинца, когда традиционные условия азотирования, при которых азот в камере поглощается подложкой, дополняются возможной имплантацией атомов отдачи азота при бомбардировке покрытия тяжелыми атомами свинца с энергией ~ 30 эВ.

На рис. 9 приведена зависимость микротвердости покрытий от отношения потоков Ar и N_2 (Q_{Ar}/Q_{N_2}). Микротвердость тонких покрытий всегда является результатом усреднения свойств покрытия и подложки, вклад которых определяется соотношением их твердости, толщиной покрытия и величиной нагрузки. Микротвердость покрытий №1 и 2 (табл. 4), можно отнести к свойствам Pb+PbO покрытия, в котором отсутствует TiN и поэтому твердость минимальна. Микротвердость подложки выше, чем у покрытия Pb+PbO, поэтому результирующая твердость несколько превышает реальную твердость покрытия.

Измеренная микротвердость покрытий, напыленных на 12Х18Н10Т, характеризует свойства TiN+Pb+PbO покрытий и подложки. В данном случае

твердость подложки ниже, чем покрытия и измеренная твердость ниже, чем реальная твердость покрытия. Таким образом, реальная твердость подложки выше, чем твердость покрытий № 1 и 2, а реальная твердость покрытий, напыленных на 12Х18Н10Т, также выше, чем их измеренная твердость (подложка менее твердая). В результате разница между твердостью покрытий, напыленных на 12Х18Н10Т и покрытиями №1 и 2 ($\Delta HV_{\text{покр.}}$) отражает реальную твердость самого покрытия, которая претерпевает существенные изменения при увеличении отношения потоков аргона и азота, достигая максимума при $Q_{\text{Ar}}/Q_{\text{N}_2} = 2,08$ (№11)

Измеренная микротвердость покрытий, напыленных на ВТ6 (HV_{Ti}), отражает твердость покрытия и упрочненной азотированием подложки. Поскольку твердость покрытий, напыленных на 12Х18Н10Т и ВТ6 одинакова, то разница микротвердости этих покрытий отражает эффект упрочнения подложки в результате процесса азотирования ($\Delta HV_{\text{азот.}}$). Разумеется, это полуколичественная оценка, но она объясняет полученные результаты.

В табл. 4 приведены значения полюсной плотности для атомной плоскости (111) δ -TiN нитрида для тех покрытий, которые содержали этот нитрид. Компонент текстуры (111) является наиболее характерным компонентом практически всех ионно-плазменных покрытий. Полюсная плотность (111) в зависимости от отношения потоков Ar и N₂ ($Q_{\text{Ar}}/Q_{\text{N}_2}$) изменяется немонотонно, при этом обнаруживается корреляция ее зависимости от отношения потоков с зависимостями микротвердости (рис. 9) и количества нитридной фазы (рис. 8). При этом корреляция с количеством нитрида прямая, а с микротвердостью обратная – максимальная микротвердость покрытий соответствует минимальной величине полюсной плотности (111). Наличие таких корреляций подтверждает известный факт, что текстура покрытий является одной из наиболее чувствительных к механизму формирования покрытия структурных характеристик. Наиболее отчетливо это проявляется при увеличении отношения потоков Ar и N₂ от 2,08 до 4,3, когда происходит резкое снижение твердости (рис. 9) и при этом полюсная плотность (111) увеличивается почти в три раза для покрытий на ВТ6 и 12Х18Н10Т.

Изменению механизма формирования покрытий при высоком значении отношения потоков Ar и N₂ соответствует однофазное состояние покрытия, которое состоит только из TiN с близкой к монокристалльной преимущественной ориентировкой. Таким образом, существует оптимальное соотношение нитридной и свинцовистых фаз, обеспечивающих максимальную твердость покрытия и это соотношение достигается при определенных значениях отношения потоков Ar и N₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам выполнения диссертационной работы получены следующие научные и практические результаты:

1. Методами послойного и со-распыления Рb и Ti мишеней планарных магнетронов напылили много- и монослойные композитные покрытия TiN-Rb и

Ti-Pb на подложки из полированных сталей 30ХГСА и 12Х18Н10Т, Мо и сплавов ВТ6 и NCX750.

2. Магнетронные распылительные системы показали себя эффективным средством формирования ТСП. Значительное (в 6-7 раз) превышение коэффициента распыления Pb над Ti ($Y_{Ti} = 0,3$ в условиях экспериментов) дает возможность получать необходимые потоки распыленных атомов свинца, распыляя мишень при малых токах и не перегревая ее.

3. Исследовано влияние условий магнетронного осаждения на формирование фазового состава, текстуры и морфологии, а также на микротвердость и износостойкость композитных TiN-Pb покрытий. Показано, что фазовый состав покрытий определяется током на Pb-катоде, а также отношением потоков аргона и азота.

4. Большая разница атомных масс Ti и Pb приводит к разным условиям транспорта распыленных атомов: близкие к Ar по массе атомы Ti будут эффективно рассеиваться и существенно термализоваться, а для атомов Pb в данных условиях будет превалировать баллистический перенос к подложке.

5. Показано, что на долю Pb в составе покрытия TiN-Pb основное влияние оказывает ток свинцового катода, давление рабочего и реакционного газов и параметры работы ионного источника.

6. Обнаружена корреляция текстуры с микротвердостью, так при увеличении отношения потоков Ar и N₂ от 2,08 до 4,3 происходит резкое снижение твердости и при этом полюсная плотность (111) увеличивается почти в три раза для покрытий на обеих подложках.

7. Снижение износостойкости при высоких значениях $Q_{Ar} / Q_{N_2} = 3,5 \div 4,3$ сопровождается резким усилением текстурного компонента (111) фазы TiN, что свидетельствует о наличии корреляция износостойкости с текстурой покрытия.

8. При токе $I_{Pb} = 0,2$ А покрытие характеризуется наличием Pb и PbO в смешанной аморфно-кристаллической форме, а при $I_{Pb} = 0,1$ А в состав покрытия входит TiN, доля которого практически не меняется при отношении 1 ÷ 2 и резко увеличивается при его повышении до 3,6, а при $Q_{Ar} / Q_{N_2} = 4,3$ содержащие свинец фазы полностью отсутствуют.

9. Значениям отношения потоков аргона и азота в интервале от 1 до 2 соответствуют максимальные величины микротвердости и износостойкости покрытий.

10. Тенденция увеличения доли нитридной фазы при снижении потока азота работает только для определенной величины потока аргона.

11. Азотирование ВТ6 может происходить путем захвата газа подложкой, а также имплантацией атомов отдачи азота при их бомбардировке на подложке распыленными тяжелыми атомами свинца, имеющими среднюю энергию около 30 эВ, а также прямой имплантацией ионов азота с энергией $E \leq 1$ кэВ.

12. Установлено, что ТСП TiN-Pb снижает износ стальных поверхностей при трении с ШХ-15.

13. Коэффициент трения монослойного покрытия TiN-Pb составил 0,2 при числе циклов до 30 тысяч.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ:

Список публикаций в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК

1. Лозован, А. А. Структура и свойства композитных TiN-Pb покрытий, напыленных на сплав ВТ6 магнетронным распылением постоянного тока / А. А. Лозован, С.Я. Бецофен, М.А. Ляховецкий, Ю. С. Павлов, И. А. Грушин, Е. П. Кубатина, И. А. Николаев // Известия Вузов. Цветная металлургия. – 2021. – Т. 27. - № 4. - С. 70-77. (Перевод) Lozovan, A.A. Structure and properties of TiN–Pb composite coatings deposited on VT6 alloy by DC magnetron sputtering / A. A. Lozovan, S. Ya. Betsofen, M. A. Lyakhovetskiy, Yu. S. Pavlov, I. A. Grushin, E. P. Kubatina, I. A. Nikolaev // Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya. – 2021. - Vol. 27. - No 4. – pp. 70-77.
2. Лозован, А. А. Структура и свойства магнетронных TiN-Pb- покрытий на сплавах ВТ6 и 12Х18Н10Т/ А.А. Лозован, С.Я. Бецофен, Ю. С. Павлов, И.А.Грушин, Е.П. Кубатина // Металлы. – 2021. -№5. – С. 94-101. (Перевод) Lozovan, A.A. Structure and properties of TiN-Pb magnetron coatings on VT6 and 12KH18N10T alloys / A.A. Lozovan, S.Ya. Betsofen, Yu. S. Pavlov, I. A. Grushin, E. P. Kubatina // Russian Metallurgy (Metally). – 2021. – No. 5. – pp. 94-101.

Публикации в научных изданиях, индексируемых в международных системах цитирования Scopus

1. Lozovan, A. A. Study of the ion assisted sputtering process parameters influence on the structure and morphology of TiPb coatings // A. A. Lozovan, S. Y. Betsofen, M. A. Lyakhovetskiy, L. N. Lesnevskiy, A. V. Bepalov, I. A. Nikolaev, Yu.S. Pavlov, S. S. Aleksandrova // RSMC 2019 IOP Publishing Journal of Physics: Conference Series 1396 (2019) 012029.
2. Lozovan, A. A. Study of the influence of the substrate material on the phase composition and thickness of Ti-Pb coatings deposited by a magnetron / A. A. Lozovan, S. Y. Betsofen, M. A. Lyakhovetskiy, Yu.S. Pavlov, I. A. Grushin, M. A. Lebedev, T. S. Sukhova, E. P. Kubatina // RSMC 2020 IOP Publishing Journal of Physics: Conference Series 1713 (2020) 012027.
3. Lyakhovetskiy, M. A. Tribological properties of solid lubricating coatings of the TiN-Pb system at various Pb content / M. A. Lyakhovetskiy, A. A. Lozovan, L. N. Lesnevskiy, I. A. Nikolaev, Yu. S. Pavlov// RSMC 2020 IOP Publishing Journal of Physics: Conference Series 1713 (2020) 012029.
4. Lozovan, A. A. Reactive magnetron sputtering of TiN-Pb coatings using two metal targets / A. A. Lozovan, M. A. Lyakhovetskiy, Yu. S. Pavlov, D. K. Kostrin // 27th International Conference on Vacuum Technique and Technology IOP Publishing Journal of Physics: Conference Series 1799 (2021) 012019.
5. Lozovan, A. A. Influence of magnetron spraying parameters on the structure of TiN-Pb coatings / A. A. Lozovan, S. Y. Betsofen, M. A. Lyakhovetskiy, Yu. S. Pavlov, I. A. Grushin, I. A. Nikolaev // 15th International Conference on Films and Coatings (ICFC 2021) IOP Publishing Journal of Physics: Conference Series 1954 (2021) 012029.

Список публикаций в сборниках трудов

1. Павлов, Ю. С. Перспективы совершенствования твердосмазочных Рb-содержащих покрытий // Ю. С. Павлов, А. А. Лозован, С. С. Александрова // 18-я Международная конференция «Авиация и космонавтика». Тезисы. – Типография «Логотип». Москва. - 2019. – С. 238.
2. Ляховецкий, М. А. Исследование влияния трибологических свойств твердых смазочных покрытий системы TiN-Rb при варьировании содержания свинца / М. А. Ляховецкий, А. А. Лозован, Л. Н. Лесневский, И. А. Николаев, Ю. С. Павлов // Материалы XVII-й Международной научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия». МАИ. - М: Пробел-2000. – 2020. - С.155-161.
3. Лозован, А.А. Контроль влияния давления азота на параметры процесса формирования TiN-Rb покрытий, полученных распылением катодов двух отдельных магнетронов / А. А. Лозован, Ю. С. Павлов // Избранные научные труды двадцатой Международной научно- практической конференции «Управление качеством». МАИ. – М.: Пробел-2000. – 2021. - С. 242-245.
4. Павлов, Ю. С. Варьирование содержания Рb от потока азота в системе покрытий TiN-Rb, нанесенных магнетронным напылением / Ю. С. Павлов // Сборник тезисов работ международной молодежной научной конференции XLVII Гагаринские чтения 2021. – М.: Издательство «Перо», 2021. – Мб. [Электронное издание].
5. Лозован, А. А. Влияние параметров магнетронного напыления на структуру TiN-Rb покрытий / А. А. Лозован, С. Я. Бецофен, М. А. Ляховецкий, Ю. С. Павлов, И. А. Грушин, И. А. Николаев // Труды 15-ой Международной конференции «Пленки и покрытия -2021». Под редакцией д-ра техн. наук В. Г. Кузнецова. – СПб: Изд-во ООО «РПК» АМИГО-ПРИНТ». – 2021. - С.53-58.