



**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(национальный исследовательский университет)»**

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

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Лозован Александр Александрович

Москва, 2022 г.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. РАЗВИТИЕ КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ С ТВЕРДОЙ МАТРИЦЕЙ И МЯГКИМ НАПОЛНИТЕЛЕМ	9
1.1. Мягкие металлы	10
1.2. Твердосмазочные нитридные покрытия	13
1.3. Применение свинца в твердой смазке.....	16
1.3.1. Свинцовые тонкие пленки	17
1.3.2. Твердосмазочные покрытия со свинцом	22
1.4. Методы физического осаждения твердосмазочных покрытий из паровой фазы.....	25
1.5. Выводы по главе 1. Постановка цели и задач работы.....	30
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ФОРМИРОВАНИЯ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ TiN-Pb.....	32
2.1. Установка магнетронного напыления.....	32
2.2. Подготовка подложек для нанесения покрытий.....	39
2.3. Варианты процесса формирования покрытий TiN-Pb магнетронным распылением	40
2.4. Методики исследования состава, структуры и свойств покрытий	41
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ TiN-Pb И Ti-Pb ПОКРЫТИЙ МАГНЕТРОННЫМ СО-РАСПЫЛЕНИЕМ.....	44
3.1. Влияние параметров реактивного магнетронного напыления на структуру и состав TiN-Pb покрытий.....	44

3.2. Исследование влияния параметров процесса ионно-ассистированного напыления на состав, структуру и морфологию Ti-Pb и TiN-Pb покрытий	52
3.2.1. О влиянии термализации и ионной бомбардировки на формирование Ti-Pb покрытий.....	59
3.3. Влияние материала подложки на фазовый состав и толщину магнетронных Ti-Pb и TiN-Pb покрытий.....	60
3.4. Износ покрытий TiN-Pb, полученных реактивным со-распылением в трибологических испытаниях	68
3.4. Выводы по главе 3.....	69
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ TiN-Pb ПОКРЫТИЙ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ.....	72
4.1. Формирование многослойных TiN-Pb покрытий на сплаве ВТ6.....	72
4.2. Сравнение структуры и свойств многослойных TiN-Pb покрытий на сплаве ВТ6 и стали 12Х18Н10Т.....	79
4.3 Выводы по главе 4.....	89
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	90
Литература	92

ВВЕДЕНИЕ

Твердые смазочные материалы и противоизносные покрытия с успехом использовались в космической отрасли с самого начала работ по созданию космических аппаратов [1,2]. 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. [2,3-6]. 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) [7] и материалы с низкой прочностью на сдвиг, такие как Pb, In, Cu, Ag, графит [2,8-9,10,11], обладающие низким коэффициентом трения ($\sim 0,01-0,1$), но при этом имеющие низкий ресурс [1,2]. Поэтому для улучшения трибологических свойств ТСП, в настоящее время, используются композиционные покрытия, состоящие из твердой матрицы и смазочного материала [3].

Для получения таких композиционных ТСП применяются различные методы [2] 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 катод, расходом азота и, при использовании ионного ассистирования, параметрами ионного пучка.

2. Установлена корреляция текстуры с микротвердостью магнетронных покрытий TiN-Pb на VT6 и стали 12X18H10T, 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 VT6 обнаружена более высокая твердость по сравнению с покрытиями на 12X18H10T, 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.

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.

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.

ГЛАВА 1. РАЗВИТИЕ КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ С ТВЕРДОЙ МАТРИЦЕЙ И МЯГКИМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Твердые смазки — это материалы, обеспечивающие сопротивление трению между поверхностями при относительном движении без использования жидких сред. Эти материалы легко сдвигаются, обеспечивая низкое трение, а также снижая износ при нанесении между контактирующими поверхностями. Твердые смазочные материалы в основном используются в тяжелых условиях эксплуатации (высокий вакуум, аэрокосмическая промышленность, высокие скорости, криогенные и высокие температуры) для обеспечения контроля за трением и износом. Низкое давление паров твердых смазок предотвращает их разложение сублимацией и, следовательно, позволяет им работать в вакууме и при высоких температурах.

Твердые смазочные материалы являются эффективным решением для сведения к минимуму трибологических эффектов трения и износа. Например, пленки на основе дисульфида молибдена (MoS_2) широко используются в качестве твердых смазочных материалов в космических устройствах [14].

MoS_2 демонстрирует очень хорошие трибологические характеристики в качестве твердой смазки в вакууме и инертной атмосфере [15]. Из-за легкого сдвига между базальными слоями MoS_2 может образовывать так называемый «слой аккомодации скорости» между сопрягающимися контактами. То есть относительное движение между контактами полностью обеспечивается MoS_2 .

Дисульфид молибдена MoS_2 , графит (как материалы со слоистой решеткой), полимеры и мягкие металлы являются тремя наиболее часто используемыми твердыми смазочными материалами (ТСП) в вакууме и на земле, обладая превосходными трибологическими свойствами.

К сожалению, 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 [16]. 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 [17]. В то время как коэффициент трения M- MoS_2 такой же, как у MoS_2 , его износостойкость намного выше [18].

Неудивительно, что подобный прием создания металлических и металло-керамических композитов с использованием мягких металлов был реализован.

1.1. Мягкие металлы

Широкое применение в ТСП мягкие металлы, такие как золото, серебро, медь, свинец, индий, олово и цинк получили потому, что обладают низкой прочностью на сдвиг [12-13] и ограниченной или нулевой чувствительностью к температуре и окружающей среде [19]. Эти металлы обеспечивают смазку, уменьшая трение от комнатной температуры до повышенных температур, а также в вакууме и воздушной атмосфере [14,20]. Структуры из мягких металлов обеспечивают низкую прочность на сдвиг и легкое скольжение атомных плоскостей. В этих металлах не происходит деформационного упрочнения из-за большого числа плоскостей скольжения в кристаллической структуре. Мягкие металлы служат эффективными смазочными материалами при нанесении оптимальной толщины в виде тонкой пленки на твердые подложки. Они хорошо себя проявили в критических условиях, таких как высокий вакуум, радиоактивная и газообразная атмосфера и высокая температура в ядерной, аэрокосмической и биомедицинской промышленности [21].

Для работы в жидком водороде, в сверхвысоком вакууме [22,23] или в радиационной среде [24] мягкие металлы являются наиболее логичными кандидатами, особенно в случае радиационного применения, так как выбранный материал не должен становиться чрезмерно радиоактивным.

В работе [25] исследовали трибологические свойства свинца, индия, олова и серебра при применении в нормальной атмосфере. В начале пробега порядок коэффициента трения связан с сопротивлением сдвигу четырех металлов. Во время тиража внешний вид пленки менялся для каждого материала. Цвет индия изменился с блестящего металлического на сероватый, а свинец стал блестяще-черным. И оловянная, и серебряная пленки потускнели при испытании на трение. Рентгеновский анализ показал, что свинцовая пленка подверглась некоторому окислению при фрикционном нагреве в нормальной атмосфере и, следовательно, в конечном итоге состояла из некоторой комбинации свинца и оксида свинца PbO. Таким образом, более длительный срок службы свинцовой пленки был связан со смазочными свойствами этого оксида [26].

Однако в высоком вакууме ни в одном случае не было обнаружено оксидной пленки. Цвет пленки тускнел из-за износа стальных подложек. Был показан более длительный срок службы каждой пленки в вакууме по сравнению с результатами в нормальной атмосфере, при этом свинец показал лучшие характеристики по износу. Также было показано, что трение тонких мягких металлических пленок зависит от нагрузки. Важно, что в каждом случае испытаний в нормальной атмосфере срок службы пленки, по существу, обратно пропорционален нагрузке.

Значения начального коэффициента трения и скоростей изнашивания при различной толщине показаны в [27-28]. Коэффициенты трения Pb, In, Sn имеют четкий минимум в зависимости от толщины пленки в районе около 1 мкм.

При изучении влияния скорости скольжения на износ было замечено, что срок службы пленки больше зависит от скорости, чем от коэффициента трения. Снижение трения может быть связано с размягчением пленки фрикционным нагревом. Это термическое размягчение приводит к снижению напряжения сдвига без значительного снижения несущей способности [25].

В последнее время все большее внимание уделяется самосмазывающемуся эффекту легирования нескольких мягких металлов [29] для микромеханических и космических применений. Комбинации, возникающие в результате

постоянных изменений в процентном содержании присутствующих металлов, огромны. Низкое трение, высокая радиационная стойкость и долгий срок службы нагрузочных пленок предполагают использование сплава на основе свинца. Низкое трение индия также способствует хорошему процентному содержанию индия в таком сплаве [25].

Однако следующим кандидатом является олово из-за стабильного поведения. Поскольку серебро является относительно более твердым и устойчивым к коррозии, может быть разумным ограничить его относительный объем.

В [25] были изготовлены два сплава со следующими составами:

- (a) 60% Pb, 25% In, 10% Sn и 5% Ag;
- (b) 60% Pb, 25% Sn, 10% In и 5% Ag.

Они были нанесены путем испарения из двух отдельных лодок, первая из которых содержала свинец, а вторая содержала сплав с остальными необходимыми элементами. Массовое процентное содержание первоначально устанавливали исходя из количества испаряемых металлов. Эксперименты показали, что коэффициент трения первого сплава ниже, чем у второго. Необходима дальнейшая работа для изучения некоторых других возможных комбинаций и выявления развитых фаз.

Таким образом был сделан вывод, что ионное напыление свинцовых пленок привело к образованию оксида свинца (PbO), который впоследствии действует как смазка, вместе с его высокой радиационной стойкостью делают этот материал особенно привлекательным для применения в космосе. Индий и олово также привлекательны из-за их изначально низкого трения и склонности к образованию пленки переноса, но они не сохраняются долго в окислительных средах. Серебро демонстрирует стабильное поведение независимо от условий эксплуатации благодаря своей относительно высокой твердости и стойкости к окислению.

Таким образом именно сплав из 60 % свинца, 25 % индия, 10 % олова и 5 % серебра показал многообещающие характеристики смазки в космической среде.

1.2. Твердосмазочные нитридные покрытия

CrN, ZrN, MoN и TiN являются хорошо известными твердыми и износостойкими материалами покрытия, которые широко используются в промышленности режущего и формовочного инструмента. Третий элемент может быть добавлен в эти покрытия для создания индивидуальных структур и свойств [30-41]. Серебро и медь не смешиваются с TiN, ZrN или CrN, а их нитриды нестабильны. Таким образом, при совместном осаждении этих материалов покрытия имеют тенденцию образовывать нанокompозитную структуру с наночастицами серебра или меди, встроенными в матрицу нитрида переходного металла [37-40].

Особенно эффективны среди них покрытия Mo-N, которые не только продемонстрировали некоторые уникальные физико-механические свойства, особенно высокую твердость и низкую растворимость цветных металлов, но также показали хорошую адгезию со стальными подложками благодаря хорошей растворимости молибдена в материалах на основе железа [42-45]. Кроме того, сообщалось, что покрытия Mo-N демонстрируют низкие коэффициенты трения из-за образования смазывающего оксида MoO₃ [45-47]. Поэтому Mo-N и их композитные покрытия являются хорошими кандидатами на износостойкие покрытия в трибологических применениях.

Сочетание высокой износостойкости CrN, ZrN или TiN с присущей им антимикробной природой серебра или меди делает такие нанокompозитные покрытия многофункциональными и, следовательно, привлекательными для новых применений, например, в биомедицинской или пищевой

промышленности, где поверхности требуются износостойкие, нетоксичные, легко очищаемые и устойчивые к микробным загрязнениям.

Добавляя некоторые мягкие металлы (Cu, Ag) в нитрид ТМ (TiN, CrN, ZrN, MoN и т. д.), можно получить группу нанокompозитных покрытий с более высокой твердостью и / или более низким коэффициентом трения, таких как TiN-Cu [48], TiN-Ag [49], CrN-Cu [50-52], CrN-Ag [41,53], ZrN-Cu [54,55], Mo₂N-Ag [56,57], Mo-N / Cu [58]. Нанокompозитные покрытия предоставляют уникальную возможность для достижения лучших эксплуатационных характеристик и долговечности при подгонке и изготовлении [59]. Среди них покрытие Mo-N / Cu является многообещающим кандидатом для износостойкого использования при повышенных температурах [60,61]. Во время трибологического процесса, такого как скольжение и / или механическая обработка, на поверхностях покрытия образуются оксиды обоих металлов (Mo и Cu). MoO₃, фаза Магнели, является легко сдвигающимся оксидом благодаря слабой плоскости связи [60]. Кроме того, согласно «кристаллохимической модели», на поверхности покрытия будут образовываться сложные самосмазывающиеся оксиды из бинарной системы сплавов с более низким коэффициентом трения, чем у отдельных оксидов [62-65]. Свойства самосмазывающегося оксидного слоя связаны с химическим составом оксидов. Öztürk et al. сообщили, что нанокompозитные покрытия MoN-Cu и Mo₂N-Cu демонстрируют более низкие коэффициенты трения и меньшие скорости износа по отношению к поверхности оксида алюминия по сравнению с нанокompозитными покрытиями TiN-Cu и CrN-Cu [18].

Однако до настоящего времени сообщалось об очень ограниченных исследованиях пленок Mo-N / Cu [18, 26, 27]. Подробный статус существования Cu в покрытиях Mo-N / Cu до сих пор не известен. Соответствующая конструкция покрытия важна для смазочных покрытий на основе оксидов. Необходимы дополнительные исследования, чтобы сосредоточиться на трибологических свойствах этих покрытий. Важно исследовать сильные

трибохимические взаимодействия между покрытиями и материалами поверхности.

В работе [41] были исследованы покрытия Mo-Cu-N, нанесенные методом магнетронного совместного рассеяния от двух элементарных мишеней в газовой смеси Ar-N₂. Влияние включения меди на микроструктуру и трибологическое поведение покрытий Mo-Cu-N систематически исследовалось.

Синтезированная пленка нитрида молибдена показала гранцентрированную кубическую фазу B1-MoN по результатам рентгеноструктурного анализа. Дифракционные пики фазы Cu в покрытиях Mo-Cu-N с содержанием Cu ниже 11 ат.% отсутствуют. Когда содержание Cu в покрытиях превышало 14 ат.%, появлялась фаза FCC Cu. При увеличении содержания Cu поверхности покрытий постепенно стали шероховатыми. ТЕМ анализы показали, что кристаллиты MoN были более хорошо распределены и очищены при добавлении элемента Cu в покрытия Mo-Cu-N. Медь выделялась в аморфной межзерновой фазе в покрытиях. Включение Cu в растущее покрытие Mo-N привело к измельчению зерна. Средний коэффициент трения покрытий Mo-Cu-N составил от 0,40 до 0,21 при увеличении содержания меди до 11 ат.%, а затем восстановился до 0,3 для покрытия Mo-Cu (14 ат.%) - N. Анализ XPS показал, что MoO₃ и CuMoO₄ были получены в процессе износа скольжения. Более низкий коэффициент трения и лучшее поведение при износе можно объяснить формированием трибо-слоя CuMoO₄ в следах износа.

В работе [66] многофункциональные нанокompозитные покрытия CrN / Ag, ZrN / Ag, TiN / Ag и TiN / Cu были получены с переменным содержанием серебра или меди с помощью импульсного магнетронного распыления. Включение серебра или меди приводит к уплотнению структуры пленки по сравнению с «чистыми» покрытиями из нитридов переходных металлов. В испытаниях на несмазываемый износ средний коэффициент трения, работающий против поверхностей 100Cr6, уменьшался с увеличением содержания серебра или меди.

Характеристика нанокompозитных покрытий из нитридов металлов выявила общие тенденции снижения коэффициента трения с увеличением

содержания серебра или меди, показав, что эти относительно мягкие металлы могут выступать в качестве твердых смазок в ситуациях износа. Однако снижение трения сопровождалось снижением твердости для всех покрытий и износостойкости для некоторых покрытий (с некоторыми аномальными результатами). Таким образом, оптимальный состав будет зависеть от конкретного применения.

Приведенные примеры убедительно показывают эффективность нитридных композитных покрытий с твердой матрицей и смазывающих компонентов из мягких металлов.

1.3. Применение свинца в твердой смазке

Несмотря на значительный объем знаний о свойствах свинца пополнение этого банка данных пока продолжается. Как известно, сродство к электрону является фундаментальным параметром атомов и молекул. Однако свинец (Pb) был последним элементом группы IVA, чье сродство к электрону имело низкую точность около 10 мэВ до настоящей работы. Это было связано с обычным измерением порогового значения фотоэффекта, которое не может превышать 0,5 эВ из-за ограничения источника света. В работе [67] было определено, что сродство Pb к электрону составляет $2877,33 (13) \text{ см}^{-1}$ или $0,356 743 (16) \text{ эВ}$ для изотопа $m = 208$. Точность была повышена в 500 раз по сравнению с предыдущей лазерной фотодетекторной электронной спектроскопией.

Это указывает на необходимость тщательного подхода при использовании тех или иных данных в трактовке поверхностных процессов, например на влияние кислорода. Как известно в системе свинец-кислород имеется много промежуточных оксидов, часть из которых являются термодинамически стабильными промежуточными фазами [68] и которые оказывают существенное влияние на работу проводящих поверхностей в плазменных установках.

1.3.1. Свинцовые тонкие пленки

Мягкие отдельные металлы, такие как свинец, олово, серебро, золото и индий, были предложены в 1950-х годах в качестве возможных твердых смазок в макротрибологических условиях. Bowden и Tabor обнаружили, что, когда эти металлы осаждаются в виде пленки, можно получить низкие значения коэффициента трения в механических компонентах скольжения и качения [69]. Однако износ и срок службы таких пленок часто были проблемой. Именно в 1970-х годах новые методы плазменного осаждения, такие как ионное покрытие, позволили улучшить адгезию к металлическим подложкам [70]. Мягкие металлы, такие как Pb, были также предложены для аэрокосмических применений и до сих пор используются в качестве покрытий на слегка нагруженных шарикоподшипниках и специальных спутниковых механизмах.

Как правило, процесс твердой смазки тонких пленок из мягкого металла на макроуровне происходит путем сдвига внутри пленки с силой трения, сильно зависящей от толщины покрытий: минимальное значение имеет место для критической толщины пленки, связанной с ее шероховатостью. При возможном использовании мягких металлов в качестве твердого смазочного материала для наноразмерных или микромасштабных устройств, таких как микроэлектромеханические системы (MEMS) и нанозлектромеханические системы, удивительно, что нет доступных экспериментальных данных, касающихся трения и износа мягких металлов на микро- и наноуровне.

В работе [71] сравнили микроструктуру, наномеханические и микротрибологические свойства пленок Pb, нанесенных на подложки Si (111) методами термического испарения (TE) и импульсного лазерного осаждения (PLD). Из полученных результатов обсуждается возможное использование пленок Pb и других мягких металлов в качестве микромасштабных твердых смазок.

Тонкие пленки Pb выращивались при комнатной температуре в высоковакуумных системах. Для выращивания пленки с помощью TE в тигель

W загружали кусочки Pb, полученные из диска с чистотой 99,99%, в то время как подложка Si (111) удерживалась на расстоянии около 15 см над источником. Система была вакуумирована при давлении $\sim 2 \times 10^{-4}$ Па. Скорость осаждения контролировалась в реальном времени с помощью кварцевого микробаланса Махтек. Окончательная толщина была впоследствии измерена с помощью профилометра Alphastep stylus в различных положениях образца и оказалась равной примерно 430 нм. Средняя скорость осаждения составляла около 0,53 нм/с.

Для подготовки пленки методом PLD использовался лазер на иттриевом алюминиевом гранате, легированный Nd (основная гармоника, $\lambda = 1064$ нм и $\tau = 7$ нс), для абляции мишени из чистого свинца (99,99%) в системе осаждения, описанной в работе [71]. Условия эксперимента приведены в таблице I. Пленка была нанесена на подложку Si (111), расположенную параллельно и перед мишенью на расстоянии 5 см. Осаждение проводилось при комнатной температуре и в высоком вакууме ($\sim 2 \times 10^{-6}$ Па). Лазерный луч фокусировался на Pb-мишени, вращающейся с частотой 3 Гц. Луч падал на поверхность мишени под углом 45° . Чтобы очистить поверхность мишени от загрязнений, была проведена предварительная обработка 2000 лазерных импульсов с той же плотностью энергии, которая использовалась для роста пленки. Во время этого процесса лазерной очистки подложку экранировали, чтобы избежать роста пленки из исходного аблированного материала, который был относительно богат примесями. После этого общее количество 30 000 лазерных импульсов было приложено к мишени Pb для осаждения каждой отдельной пленки. Толщина нанесенной пленки, измеренная с помощью профильного анализа стилуса (Tencor Alphastep), составляла около 230 нм. Множество пленок были подготовлены для оптимизации процесса осаждения. Однако только один образец был взят для настоящего исследования.

Морфологию осажденных пленок анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM, мод. JEOL-JSM-6480LV), работающего при напряжении ускорения электрона 20 кВ.

Кристаллическая структура пленок была исследована методом θ -2 θ XRD. Как показано на рис. 2, обе пленки демонстрируют поликристаллическую структуру, которая типична для гранцентрированных кубических (ГЦК) металлов, таких как Pb. Эти поликристаллические ГЦК-металлы имеют тенденцию расти на подложках таким образом, что большинство зерен имеют (111) кристаллографическую ориентацию [72]. Размер кристаллитов был рассчитан, что привело к (137 ± 8) и (119 ± 10) нм для пленок TE и PLD, соответственно. Кроме того, пленка PLD имеет более поликристаллическую характеристику по сравнению с TE пленка, на что указывает явное присутствие пиков Pb (200), Pb (220) и Pb (311). Такое поведение можно отнести к энергии частиц плазмы, которая способствует высокой подвижности атомов и их перегруппировка в различной кристаллографической ориентации при достижении ими поверхности подложки. [74-75].

Испытания твердости пленок TE и PLD демонстрируют механическое превосходство покрытий PLD: при той же приложенной нагрузке алмазный наконечник проникает меньше, чем в образце TE.

Увеличение твердости и уменьшение модуля Юнга по сравнению с монокристаллическим объемным материалом является хорошо известным эффектом, который объясняется наличием большого количества дефектов в пленках: границ зерен и столбцов, точечные и линейные дефекты, примеси, пустоты и т. д. [71]. Аналогично, более высокая твердость, модуль упругости и упругое восстановление пленок PLD могут быть связаны с их морфологией и микроструктурой: мы обсуждали ранее, что пленки PLD имеют больше дефектов, чем пленки TE, они имеют зернистую морфологию со столбчатой и плотно упакованной структурой и являются более поликристаллическими.

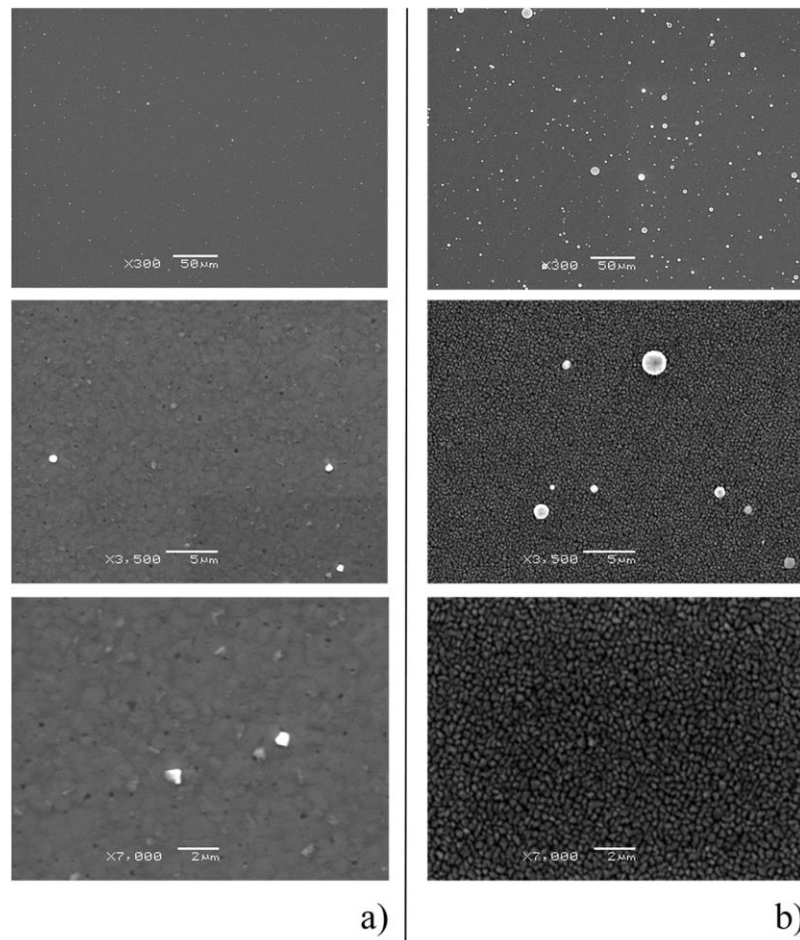


Рисунок 1. SEM-изображения пленок Pb при разных увеличениях: (a) пленка TE (левая колонка) и (b) пленка PLD (правая колонка).

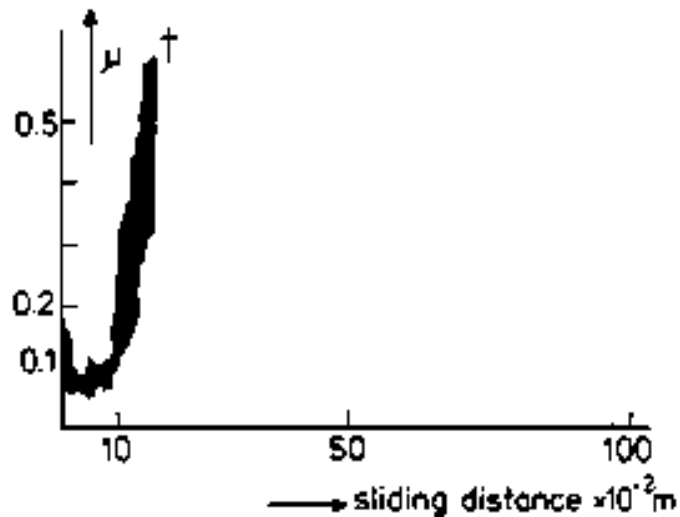


Рисунок 2. Коэффициент трения μ_s , расстояние скольжения гальванизированных свинцовых пленок, определенное на вакуумной испытательной установке типа «штифт на диске» (нагрузка 5 Н; температура 25°C)

Исследования в области тонких свинцовых смазочных покрытий проводились довольно широко и было получено много практически важных результатов. Обычно следят за изменением коэффициента трения в зависимости от толщины пленки, нагрузки, температуры и качества поверхности.

В [75] свинцовые тонкопленочные покрытия были исследованы в высоком вакууме между 20 и 300 °С с использованием стального испытательного стенда «шарик на диске», нагруженного 2,5, 5 и 10 Н. Трение тонкого свинцового покрытия на стали показано на рис. 1-2. Как видно, трение быстро падает до низкого значения (около 0,06) и остается на этом значении в течение большей части времени. Окончание эксперимента, свидетельствующее о разрушении покрытия, проявляется резким увеличением трения. Расстояние, на протяжении которого показано низкое значение трения, обозначается как расстояние скольжения свинцового покрытия. Расстояние скольжения было описано Тоддом [76], который дал значение $23,5 \times 10^2$ м для ионно-покрытых свинцовых пленок и $70,6 \times 10^2$ м для испаренных пленок. Эти эксперименты проводились на испытательном стенде из стального шарика на диске в высоком вакууме, нагруженном 0,33 Н при скольжении со скоростью $3 \text{ см} \times \text{с}^{-1}$. Однако для испаренных свинцовых покрытий максимальный коэффициент трения часто превышал единицу. Покрытия были напылены и покрыты гальваническим покрытием. Экспериментальные результаты расстояний скольжения приведены для одиночных свинцовых покрытий, двойных слоев Pb / М (М = Мо, Та, W, Ag, Cu) и свинцовых пленок, содержащих небольшое количество серебра, меди, платины или молибдена. Для покрытий из одного свинца мы нашли расстояния скольжения, сопоставимые с сообщенными расстояниями для ионно-покрытых свинцовых пленок. Введение медной прослойки и легирующих примесей металлов меди, платины и молибдена существенно увеличило расстояние скольжения.

В работе [77] для оценки коммерчески разработанных смазочных материалов с сухими твердыми пленками для аэрокосмических подшипников было проведено исследование для изучения поведения трения и износа ионно-

покрытых свинцовых пленок в скользящем контактировании с шариками из нержавеющей стали диаметром 6 мм (AISI) 440С Американского института железа и стали. Эксперименты с однонаправленным скольжением трения проводились с нагрузкой 5,9 Н (600 г), средним давлением Герца - 0,79 ГПа (максимальное контактное давление Герца 1,2 ГПа) и скоростью скольжения 0,2 м / с. Эксперименты проводились при комнатной температуре в трех средах: ультравысокий вакуум (вакуумное давление, 7×10^{-7} Па), влажный воздух (относительная влажность, -20%) и сухой азот (относительная влажность <1%). Полученные пленки характеризовались сканирующей электронной микроскопией, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией и поверхностной профилометрией.

Отмеченные различия в трении и износе ионно-покрытых свинцовых пленок, исследованных здесь, объясняются условиями окружающей среды. Основными критериями оценки характеристик ионно-покрытых свинцовых пленок были коэффициент трения и коэффициент износа, который должен быть меньше 0,3 и порядка 10^{-6} мм³/Н·м или менее соответственно. Ионно-покрытые свинцовые пленки удовлетворяли обоим критериям только в сверхвысоком вакууме, но не во влажном воздухе и в сухом азоте, где коэффициент трения был выше, чем критерий. Как коэффициент износа свинцовой пленки, так и коэффициент износа шарика удовлетворяли этому критерию во всех трех средах.

Изложенное выше убедительно показывает хорошие смазывающие свойства свинцовых пленок. Однако значительный износ (особенно при высоких нагрузках) и низкая стойкость во влажной среде привели к разработке композитных покрытий со свинцом.

1.3.2. Твердосмазочные покрытия со свинцом

Как указывалось ранее MoS₂, как наиболее распространенный из дихалькогенидов переходных металлов, широко используется в различных

областях применения на земле и в космосе, таких как подшипники основных метеорологических датчиков, механизмы расцепления, применения прецизионных подшипников и многие другие. К сожалению, когда плоскости S-Mo-S ориентированы перпендикулярно подложке, обнаженные края этих базальных плоскостей легко окисляются молекулярной водой и кислородом, что может ухудшить свойства скольжения [78,79]. Следовательно, улучшение трибологических характеристик покрытий на основе MoS₂ является растущей потребностью в экологически устойчивых твердых смазочных покрытиях. Вообще, космические компоненты часто экспонируются во влажной среде в течение некоторого времени во время движущихся механических узлов (особенно для береговой стартовой площадки) [80].

В процессе поиска эффективных методов для увеличения срока службы покрытия MoS₂ во влажных средах [81] исследователи обнаружили, что покрытие с ориентацией базисной плоскости (002), параллельной подложке, обладает лучшими трибологическими характеристиками, чем покрытие с другими ориентациями [82-84]. Кроме того, базально-ориентированные покрытия более плотные, чем случайно-ориентированные, что может повысить стойкость покрытия к окислению во влажной среде [84]. Однако такая ориентация достигается только в нескольких случаях, поскольку большинство процессов осаждения приводит к случайной ориентации. В последние два десятилетия присадки металла в MoS₂ были изучены и описаны, что может увеличить уплотнение покрытия и, следовательно, уменьшить пористость столбчатой структуры. В то же время, твердость, адгезионная прочность и трибологические характеристики композиционных покрытий были также значительно улучшены на воздухе по сравнению с чистым покрытием MoS₂. Среди многих металлов, используемых для легирования (Ti [85,86], Pb [87-89], Al [90,91], Au [91,92], Cr [93,94]), титан, как наиболее потенциальный кандидат с точки зрения коммерческого применения, при добавлении в дисульфид молибдена может увеличить твердость и износостойкость покрытия и сделать его менее чувствительным к влажным средам. Однако добавление Ti не могло

дать вклад в сверхнизкое трение в вакууме [78]. Хорошо известно, что Рb является многообещающей легирующей добавкой, причем не только потому, что он является отличным твердым смазочным материалом для космоса [95], но также и потому, что он может способствовать образованию базально ориентированных кристаллитов MoS_2 во время процесса износа для достижения длительного срока службы покрытия MoS_2 [88,96].

Этот синергетический эффект от комбинированных композитных покрытий Рb-Ti / MoS_2 подробно исследован в [97] и показана высокая перспективность его использования.

Конструкция элементов со-легирования в покрытиях на основе MoS_2 может не только сохранять характеристику низкой чувствительности к влаге, как покрытие Ti / MoS_2 , но также улучшать механические свойства и трибологические характеристики покрытий по сравнению с одно легированными. Кроме того, сверхнизкий коэффициент трения с минимальным значением 0,006 в условиях вакуума достигается для композитного покрытия Рb-Ti / MoS_2 , содержащего около 4,6 ат.% Рb, в зависимости от структуры уплотнения покрытия. Интересно, что характеристики износа композитных покрытий Рb-Ti / MoS_2 соответствуют изменению H/E (отношение твердости к модулю упругости), что покрытие с более высокой H/E демонстрирует более низкую скорость износа. Эти результаты показывают, что смазывающие свойства покрытий MoS_2 как во влажной среде, так и в условиях вакуума могут быть достигнуты за счет совместного легирования Рb и Ti, что имеет большое значение для разработки покрытий MoS_2 , поскольку это экологически адаптивные смазки [97].

Композитных нитридных пленок со свинцом в литературе почти нет. Однако пленки легированного свинцом нитрида меди (Cu_3N : Рb) были приготовлены на монокристаллическом кремнии методом реактивного магнетронного распыления с использованием высокочистых Cu и Рb в качестве мишеней. Отношение Cu к N в пленках немного выше 3:1. Показано, что кристалличность пленок несколько снижается с увеличением концентрации Рb

для легирования. Таким образом, полученные пленки $\text{Cu}_3\text{N}:\text{Pb}$ представляют собой поликристаллический композитный материал.

На поверхности чистой пленки Cu_3N видны крупные частицы. После легирования Pb размер поверхностных частиц пленок, очевидно, уменьшается, и поверхность постепенно сглаживается. С увеличением R_w поверхность пленок $\text{Cu}_3\text{N}:\text{Pb}$ начинает становиться шероховатой. Адгезия пленок к подложке высока, а общий вид очень плотный.

Легирование Pb приводит к однородной поверхности пленки, возможно потому, что атомы Pb способствуют скорости зарождения пленок на ранней стадии роста пленки. Шероховатость поверхности пленок изменяется с изменением R_w по следующим причинам: когда R_w мало, легко происходит диффузия и миграция осажденного атома, что приводит к более гладкой поверхности пленок. Когда R_w велико, скорость осаждения пленок увеличивается, и химическая теплота осажденных пленок высока. Это условие не способствует миграции и диффузии осажденных атомов, что приводит к неравномерным частицам на поверхности пленки [98]. Поверхность пленок также содержит атомы кислорода, главным образом из-за остаточного кислорода в вакуумной камере и адсорбции влаги и кислорода в атмосфере на поверхности перед испытанием.

Приведенная выше информация, учитывая, что титан, как наиболее потенциальный кандидат с точки зрения промышленного применения, показывает необходимость исследования и разработки ТСП TiN-Pb .

1.4. Методы физического осаждения твердосмазочных покрытий из паровой фазы

Современные твердосмазочные покрытия можно наносить с помощью методов физического осаждения из паровой фазы (PVD), таких как распыление постоянным и высокочастотным распылением, ионно-лучевое осаждение,

импульсная лазерная абляция, испарение или ионное осаждение. CVD, микроволновая плазма CVD и осаждение атомного слоя (ALD). Кроме того, полировка и нанесение покрытий обычно используются. Процессы PVD являются прямой видимости, что затрудняет покрытие поверхностей, затененных от цели, или равномерное покрытие боковых стенок трехмерных структур или структур с высоким аспектным отношением. Толщина PVD-покрытия может быть уменьшена до 50% в глухих отверстиях с глубиной, равной диаметру.

Хотя методы CVD могут покрывать затененные поверхности, высокие температуры, которые необходимы для поглощения и разложения химических прекурсоров на поверхности, могут привести к размягчению подложки. PECVD может обеспечить хороший баланс между получением конформных покрытий без воздействия на подложки при температуре выше 150–200 °C; использование планетарных вращающихся ступеней при обработке PECVD может обойти большинство проблем прямой видимости. Низкая температура обработки ALD, хотя и является в настоящее время исследовательским инструментом, потенциально способна покрывать полностью собранные движущиеся механические узлы [100-103]

Однако с точки зрения промышленного производства все еще существуют некоторые серьезные трудности, например, плохая производительность (низкая скорость осаждения), высокотемпературное осаждение, неоднородности состава на больших подложках (например, пластины 4-8 дюймов), морфология шероховатой поверхности, пористость пленок, отсутствие подходящих предшественников в газовой фазе и покрытие неконформных ступеней для нескольких систем осаждения, таких как золь-гель, MOD, лазерная абляция, а также для MOCVD.

Доступные сегодня технологии физического осаждения из паровой фазы используются в самых разных промышленных приложениях (от магнитных жестких дисков до декоративных покрытий). Некоторые из них хорошо подходят для покрытия плоских заготовок, таких как магнитные жесткие диски и оконные

стекла, тогда как другие могут также покрывать сложные трехмерные (3-D) объекты, такие как металлорежущий и металлообрабатывающий инструмент, автомобильные детали.

Процессы плоского магнетронного распыления интенсивно развиваются в настоящее время и эти методы способны обеспечить напыление покрытий на детали сложной формы. Высокая эффективность ионизации и очень энергичные частицы, полученные этими методами, обеспечивают сильную адгезию пленки к подложке, морфологию плотной пленки и идеальную или почти идеальную химическую стехиометрию даже при относительно низких температурах осаждения. Энергетические ионы, образующиеся в результате этих процессов, увеличивают подвижность адатомов, поверхностную и объемную диффузионную способность, которая может положительно влиять на зарождение и рост, а также на кристаллографическую ориентацию роста или текстуру покрытий. Системы осаждения на основе ионного осаждения и магнетронного распыления доминировали в индустрии покрытий в последние годы.

Магнетронное распыление широко используется для нанесения композитных ТСП со свинцом. Распыление свинца для этих ТСП проводили либо с отдельными от него металлическими мишенями, либо используя мозаичную мишень из основного металла со вставками свинца. При этом неоднократно отмечалась особенность процесса распыления системы Ti-Pb.

Диаграмма состояния системы титан – свинец (Ti-Pb) в пределах концентраций 0-40 % (ат.) Pb приведена на рис. 3. Установлено образование соединения Ti_4Pb , которое кристаллизуется по перитектической реакции при температуре 1305 °C. При температуре 725 °C и концентрации 7,5 % (ат.) Pb происходит эвтектоидный распад (βTi) на смесь (αTi) + Ti_4Pb . Максимальная растворимость Pb в (βTi) при температуре перитектики составляет -16% (ат.), в (αTi) при температуре эвтектоидного превращения - 4,2 % (ат.). При содержании -33,3 % (ат.) Pb предполагается образование соединения Ti_2Pb , а при -28 % (ат.)

Pb предполагается эвтектическая реакция между соединениями Ti_4Pb и Ti_2Pb [104].

Видна довольно значимая величина растворимости свинца в титане, на что необходимо обратить внимание при разработке ТСП.

Несмотря на данную выше информацию о том, что Pb широко используется в композитных ТСП, конкретных данных по работам с $TiN-Pb$ в литературе нет, кроме работ группы профессора Лесневского Л.Н.

Ими был запатентован способ [105] формирования композитных твердых смазочных покрытий на рабочих поверхностях узлов трения, работающих в экстремальных условиях эксплуатации: при высоких контактных давлениях, в криогенной среде и в вакууме, при фреттинг-коррозии.

Покрытие наносят распылением мозаичной мишени в виде диска, выполненного из титана с равномерно распределенными в нем вставками из свинца, в магнетронной распылительной системе в реактивной среде газов – аргона и азота. При этом покрытие наносят из нитрида титана и свинца при следующем соотношении компонентов: нитрид титана - 90-95%, свинец - 5-10%. Технический результат - повышение износостойкости, сопротивления усталости, исключение задира рабочих поверхностей деталей.

Однако, несмотря на серию интересных результатов, полученных группой в указанном направлении исследований, белых пятен осталось на сегодняшний день достаточно и, учитывая перспективность этого ТСП, разработки по этой теме необходимо развивать более широко, используя современные технические средства нанесения покрытий.

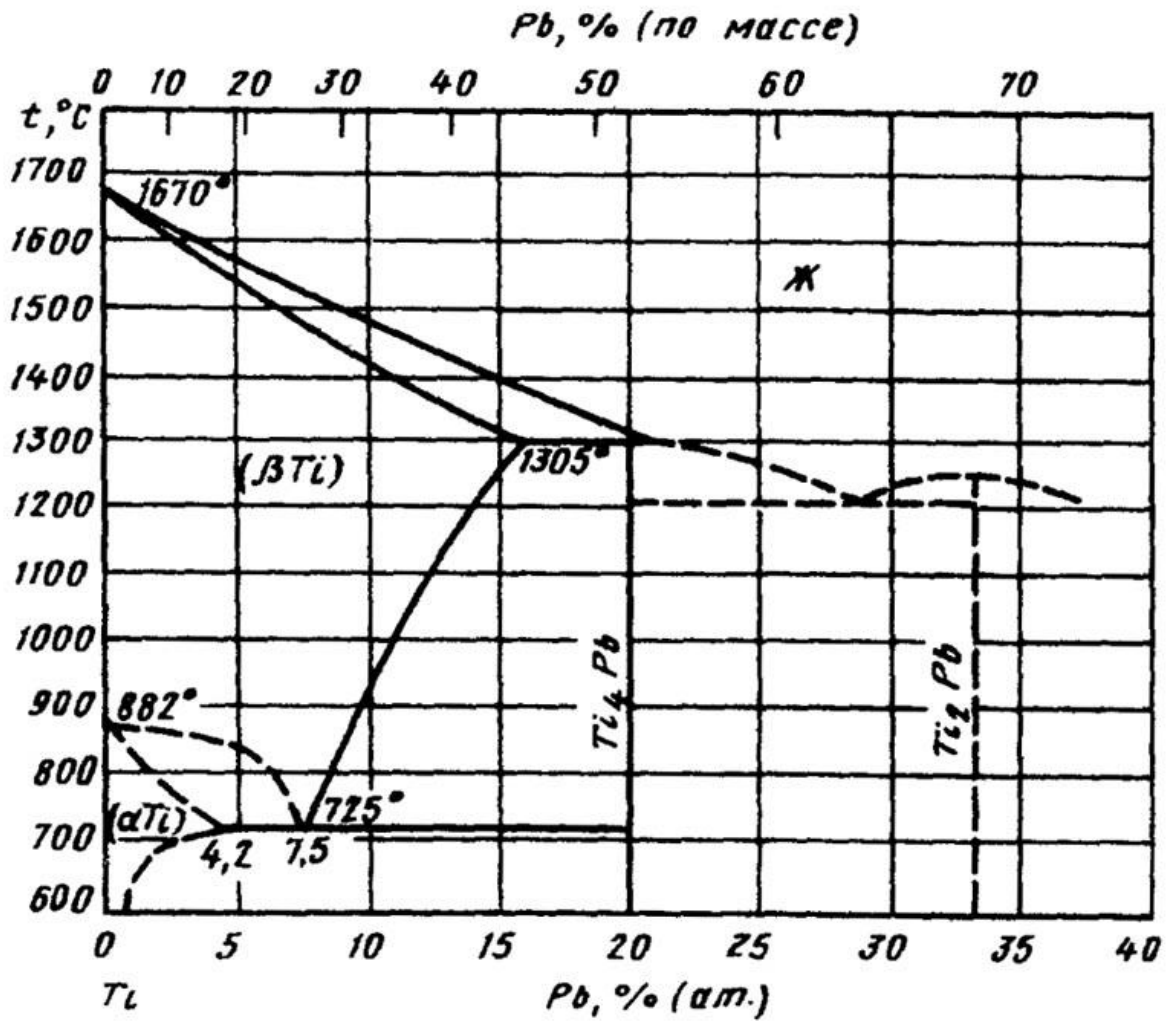


Рисунок 3. Диаграмма состояния системы титан – свинец

1.5. Выводы по главе 1. Постановка цели и задач работы

По результатам проведенного в настоящей главе анализа литературных источников можно сделать следующие основные выводы, связанные с исследованием состава, структуры и свойств ТСП TiN-Pb:

1. Современные ТСП предназначены для работы в широком спектре условий эксплуатации, которые зачастую бывают экстремальными при воздействии радиации, криогенных температур и высокого вакуума, обеспечивая надежную работу различных механизмов.

2. В то же время ряд ТСП обеспечивает бесперебойную работу агрегатов и узлов в напряженном, но не экстремальном режиме работы, подвергаясь воздействию других факторов, таких как тяжелые механические нагрузки, длительный срок эксплуатации, влажная атмосфера и т.д.

3. Исходя из вышесказанного следует применять и создавать новые ТСП для конкретных условий эксплуатации.

4. Обзор литературы показал, что одни и те же ТСП могут удовлетворять разным, часто противоречивым условиям эксплуатации, например – сухая и влажная атмосфера.

5. Из сказанного следует вывод о необходимости всесторонних исследований ТСП и условий их получения для обеспечения их высокой эффективности.

6. В экспериментах с тонкими пленками свинец показал лучшие характеристики среди мягких металлов, хорошо работает в легирующей спарке Ti-Pb в дисульфиде молибдена, однако нитридный ТСП типа TiN-Pb изучен слабо.

7. Эффективным средством формирования ТСП являются магнетронные распылительные системы.

В соответствии с вышесказанным **цель** диссертации заключается в получении информации об основных характеристиках и структуре покрытий

TiN-Pb и условий их получения для оптимального применения в конкретных условиях эксплуатации.

Для достижения указанной цели решали следующие **задачи**:

1. Исследовать влияние параметров разряда (тока и напряжения) на структурно-фазовый состав покрытий TiN-Pb, полученных магнетронным со-распылением на нержавеющей сталях.
2. Определить влияние расхода азота на толщину и морфологию покрытий TiN-Pb на подложках из нержавеющей стали при нанесении магнетронным со-распылением.
3. Оценить влияние ионного ассистирования при нанесении покрытий TiN-Pb, полученных магнетронным со-распылением.
4. Исследовать влияние параметров разряда на структурно-фазовый состав многослойных покрытий TiN-Pb на сталях и ВТ6.
5. Исследовать влияние отношения расходов аргона и азота на фазовый состав многослойных покрытий TiN-Pb на сталях и ВТ6.
6. Изучить влияние условий напыления на механические и трибологические свойства TiN-Pb.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ФОРМИРОВАНИЯ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ TiN-Pb

В данной главе 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 со-распыления 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.

2.1. Установка магнетронного напыления

Как указывалось ранее к настоящему времени нанесение покрытий магнетронным распылением получило широкое распространение благодаря постоянному совершенствованию магнетронных распылительных систем, применение которых позволяет получать широкий спектр возможностей по нанесению качественных покрытий различного типа и назначения.

Лабораторные установки напыления обычно многофункциональны, обеспечивают возможность изменение схем и режимов проведения процессов модификации поверхности и нанесения покрытий, часто в значительной степени автоматизированы.

Исследования по напылению всех покрытий в рамках темы данной диссертации проводились на созданной нами на кафедре «Технологии и системы автоматизированного проектирования металлургических процессов» Института № 11 МАИ установке магнетронного напыления с замкнутым полем УВМ-700-4М, оснащенной 4-мя прямоугольными магнетронами и протяженным ионным



Рисунок 4. Установка магнетронного напыления с замкнутым полем УВМ-700-4М.

источником с анодным слоем с линейной плотностью ионного тока $i = 2 \text{ mA/cm}$ и энергией ионов порядка $E \sim 1,2 \text{ кэВ}$. Наличие ионного источника позволяет проводить с его помощью подготовку поверхности подложек и ионное ассистирование процессу напыления.

Камера установки из нержавеющей стали дверная, размер дверного проема 700x800 мм, глубина камеры 700 мм. Подобные размеры позволяют использовать магнетроны высотой до 780 мм. В центре верхней стенки камеры имеется ввод вращения, позволяющий обеспечить вращение образцов со скоростью 0,5 – 12 об/мин.

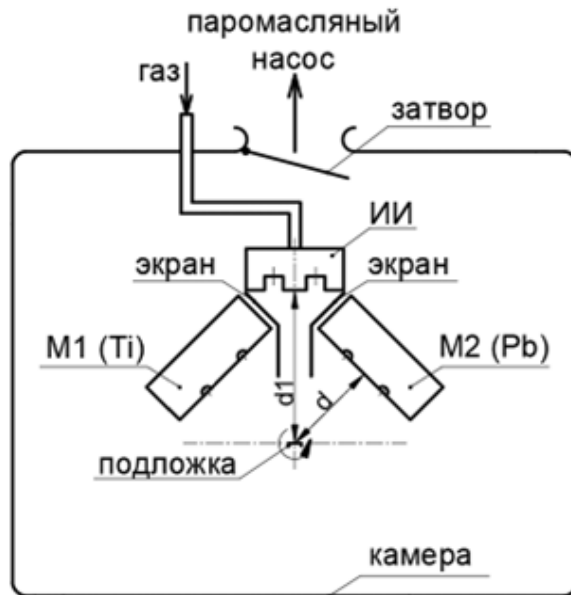
Общий вид установки представлен на рис. 4.

Установка имеет стандартную для такого типа оборудования вакуумную систему. Предварительная откачка камеры до давления $1,5 \times 10^1 \text{ Па}$ производится последовательно соединенными двухроторным вакуумным насосом ДВН-50 и форвакуумным насосом НВР16Д с номинальной скоростью откачки 16,6 л/сек. Высоковакуумная откачка камеры установки до рабочего давления 10^{-4} Па производится диффузионным насосом с охлаждением ловушки жидким азотом.

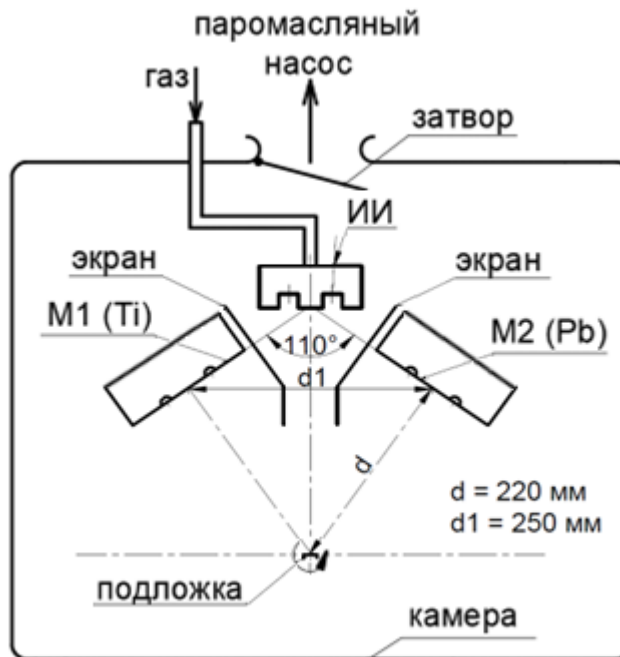
Тип охлаждения элементов установки активный, при помощи постоянной циркуляции потока воды.

Подача рабочего или реакционного газа в рабочую камеру установки осуществляется через ионный источник с помощью многоканального натекателя.

На рисунке 5 приведены используемые в работе схемы процесса магнетронного (со)распыления двух отдельных моноэлементных катодов (Ті марки ВТ1-0 и Рb чистотой 99,5 %), различающиеся геометрическими размерами. Протяженные планарные магнетроны с размером обеих мишеней 273×112×10 мм были вертикально размещены в камере на разных величинах дистанций мишень-подложка d и мишень-ионный источник d_1 и под разными углами друг к другу и к подложке в разных схемах (см. рис. 5а и рис. 5б).



а



б

Рисунок 5. Схемы напыления (вид сверху): M_1 и M_2 – магнетроны; ИИ – ионный источник; а) – $d = 100$ мм, $d_1 = 160$ мм; б) – $d = 220$ мм, $d_1 = 250$ мм

Таким образом при реализации 1-ой схемы магнетроны установлены под углом 45° относительно нормали к поверхности мишени, а при 2-ой схеме – 30° .

Для снижения возможного переноса распыленных атомов с одного магнетрона на другой рядом с ними установили экраны из стали 304. Размер части экрана для схемы рис. 5а, параллельной вертикальной оси (см. рис. 1), составляет 55 мм, т.е. экраны только частично разделяют магнетроны.

Вид внутрикамерного пространства представлен на рис. 6.

На установке имеется 4 источника питания магнетронов (рис. 7) APPEL-SB-650-12, позволяющие работать в режиме постоянного тока со стабилизацией по току, напряжению или мощности, или в средне-частотном режиме. Источник обеспечивает при работе в режиме постоянного тока подачу выходного среднего тока до 18 А и напряжения до 650 В, при работе в средне-частотном режиме диапазон регулирования частоты импульсов 1 – 50 кГц с шагом 1 кГц. Еще один аналогичный источник обеспечивает подачу на подложку импульсного напряжения смещения.

Возможен ручной или автоматический режим работы установки. Управление вакуумной системой осуществляется при помощи специализированной компьютерной программы. Общий вид панели управления установки УВМ-700-4М представлен на рис. 8.

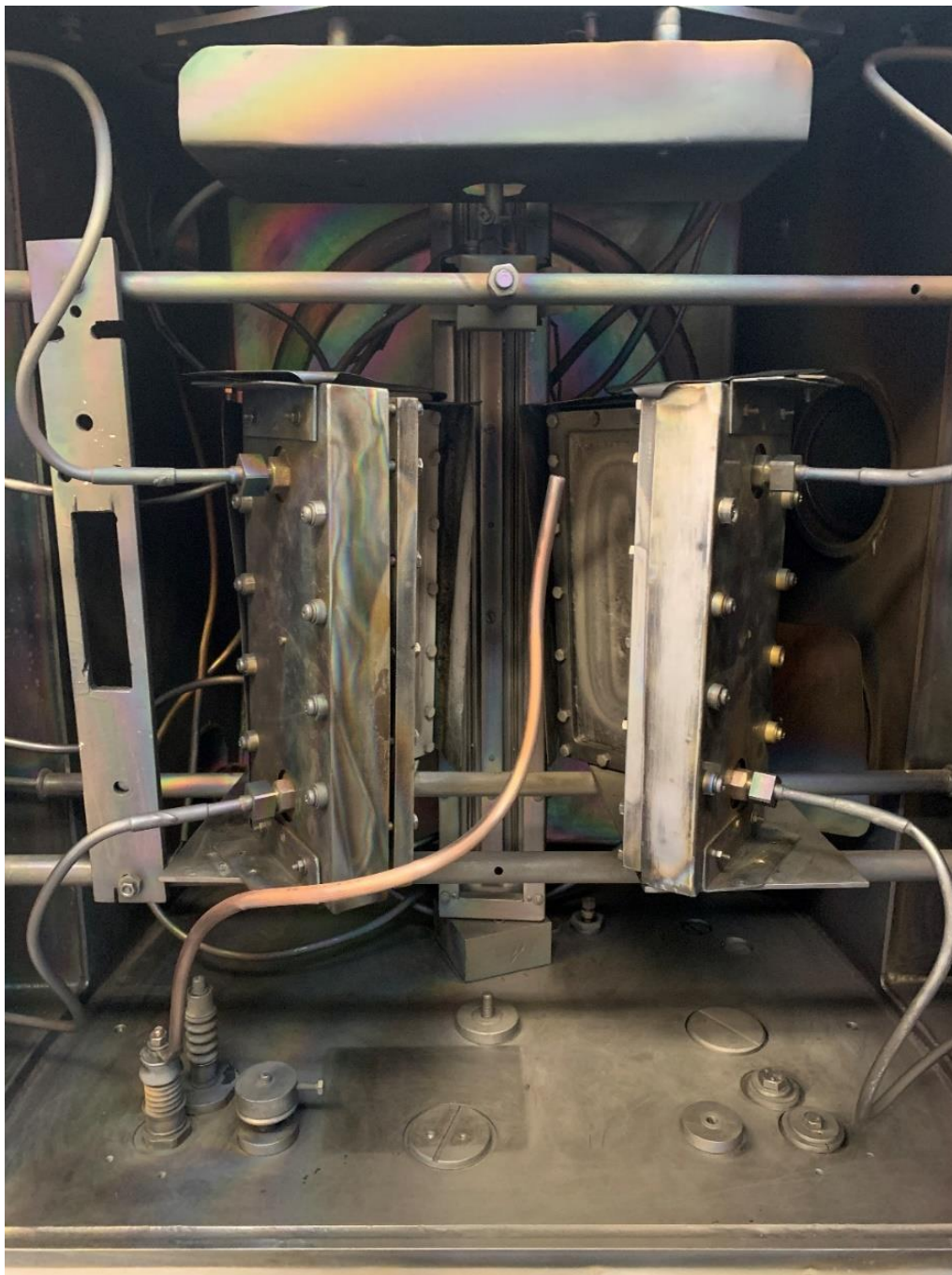


Рисунок 6. Вид внутрикамерного пространства



Рисунок 7. Общий вид источника питания магнетрона APEL-SB-650-12 установки УВМ-700-4М.

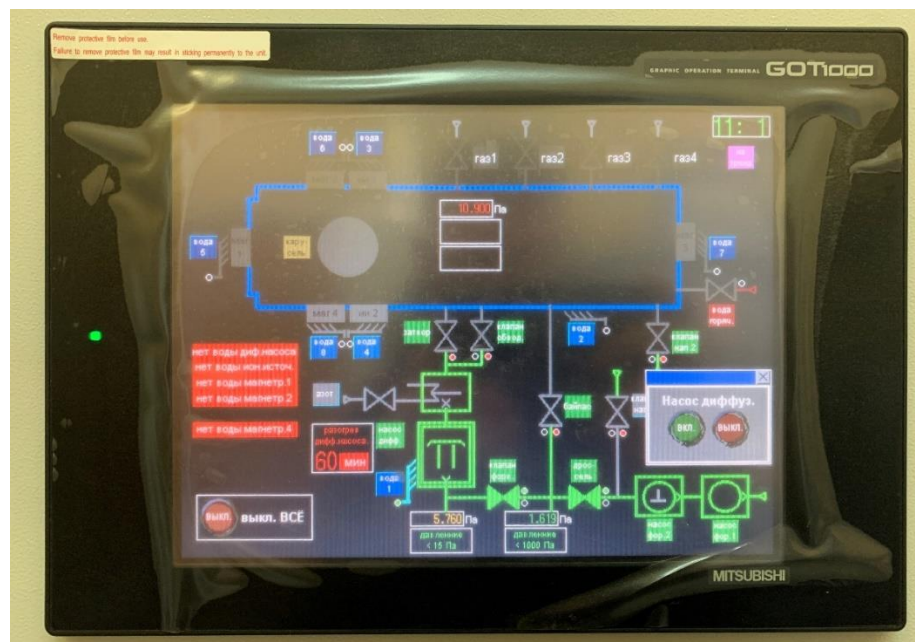


Рисунок 8. Общий вид панели управления установки УВМ-700-4М

2.2. Подготовка подложек для нанесения покрытий

Для проведения исследований были использованы образцы с предварительно отполированной поверхностью до шероховатости $Ra \leq 1,2$ мкм размером $25 \times 15 \times 1$ мм из сталей 12Х18Н10Т и 30ХГСА и сплава Inconel X-750, а также образцы размером $\varnothing 25 \times 3$ мм из титанового сплава ВТ6.

Перед нанесением покрытий образцы очищались в ультразвуковой ванне в бензине и изопропиловом спирте в течение 10 мин и сушились. Затем образцы стали и сплава, а также образец-свидетель из ситалла устанавливали в камеру на держатель образцов и проводили откачку камеры диффузионным и роторным насосами до давления 9×10^{-4} Па с охлаждением ловушки жидким азотом. После этого напускали Ar до давления $P_{Ar} = 5$ Па и проводили очистку поверхности стенок камеры и внутрикамерной оснастки тлеющим разрядом, в течение 15 минут, откачивая каждые 5 минут камеру через клапан обводной линии откачки малого диаметра. Эта операция была необходима для удаления из камеры кислорода и паров воды.

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 \times см $^{-2}$.

Указанную выше химическую очистку и сушку образцов проводили непосредственно перед загрузкой их в камеру, минимизируя время между двумя этими операциями.

Образцы в камере устанавливались с контролем хорошего электрического контакта с держателем образцов на который подавалось напряжение смещения либо заземление.

2.3. Варианты процесса формирования покрытий TiN-Pb магнетронным распылением

Формирование покрытий TiN-Pb проводили в диссертации в трех вариантах:

- формирование сплавных композитных TiN-Pb покрытий со-распылением двух отдельных моноэлементных катодов планарных магнетронов;
- ионно-ассистированное нанесение TiN-Pb и TiPb покрытий со-распылением двух отдельных моноэлементных катодов планарных магнетронов;
- формирование многослойных композитных TiN-Pb покрытий послойным осаждением распыленных атомов двух моноэлементных катодов планарных магнетронов.

Формирование сплавных композитных TiN-Pb покрытий со-распылением и ионно-ассистированное нанесение TiN-Pb и Ti-Pb покрытий проводилось на неподвижной подложке по обоим схемам, представленным на рис. 5.

Нанесение многослойных композитных TiN-Pb покрытий проводилось перемещением подложек поочередно перед магнетронами путем вращения держателя подложек.

Управляющими параметрами процесса напыления являлись напряжение и ток на обоих магнетронах (U_{Ti} , I_{Ti} , U_{Pb} , I_{Pb}), давление и расход рабочего (Ar) и реактивного газа (N_2), напряжение смещения на подложке U_{II} и отношение потоков газов в камеру Q_{Ar}/Q_{N_2} .

Исследовали влияние изменения этих параметров на текстуру, структуру, морфологию, толщину, химический и фазовый состав и механические и трибологические свойства покрытий, напыленных на разные подложки.

2.4. Методики исследования состава, структуры и свойств покрытий

Морфологию и состав покрытий исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Quanta 600 с оборудованием для энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDS) TRIDENT XM4.

Кроме того, для исследования элементного состава покрытий проводили 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. Нормированные полюсные плотности (P_{hkl}) для каждого из m -полюсов (hkl) на ОПФ оценивали отношением интегральных интенсивностей рефлексов текстурированного ($I_{hkl}^{\text{мек}}$) и бестекстурного эталона ($I_{hkl}^{\text{эм}}$):

$$P_{hkl} = \frac{I_{hkl}^{\text{мек}} / I_{hkl}^{\text{эм}}}{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left(\frac{I_{hkl}^{\text{мек}}}{I_{hkl}^{\text{эм}}} \right)_i}$$

Интегральные интенсивности рефлексов TiN и Pb+PbO использовали для оценки объемной доли TiN:

$$V_{\text{TiN}} = 100\% \frac{\sum I_{hkl}^{\text{TiN}}}{\sum I_{hkl}^{\text{TiN}} + \sum I_{hkl}^{\text{Pb+PbO}}}$$

Это качественная оценка, не учитывающая факторов интенсивности рефлексов фаз, однако для сравнительной оценки такое допущение представляется корректным.

Толщина покрытий измерялась интерферометрическим методом по уступу, сформированном на образце свидетеле на MicroHAM-100 3D.

Толщину покрытий определяли также на поперечном сколе образца образца-свидетеля 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 проводили с помощью РЭМ с использованием энергодисперсионного анализа методом картирования, а измерение профилей износа с помощью лазерного измерительного микроскопа Olympus LEXT OLS 5000.

Для оценки значений коэффициента трения и сравнения трибологических свойств покрытий использовалась машина трения, представленная на рисунке 9. Испытания проводились при нормальной силе в контакте $F_n = 1$ Н по схеме сфера/плоскость. В качестве контртела использовался шар из стали ШХ15 диаметром 12,7 мм. Перемещение тел $D = 5$ мкм, частота $f = 20$ Гц, количество циклов трения $n = 5 \times 10^5$, жесткость системы $k_c = 31$ МН/м. Измерение объемного износа образцов после испытаний проводилось на интерферометрическом микроскопе-профилометре LEXT OLS 5000 (Olympus).

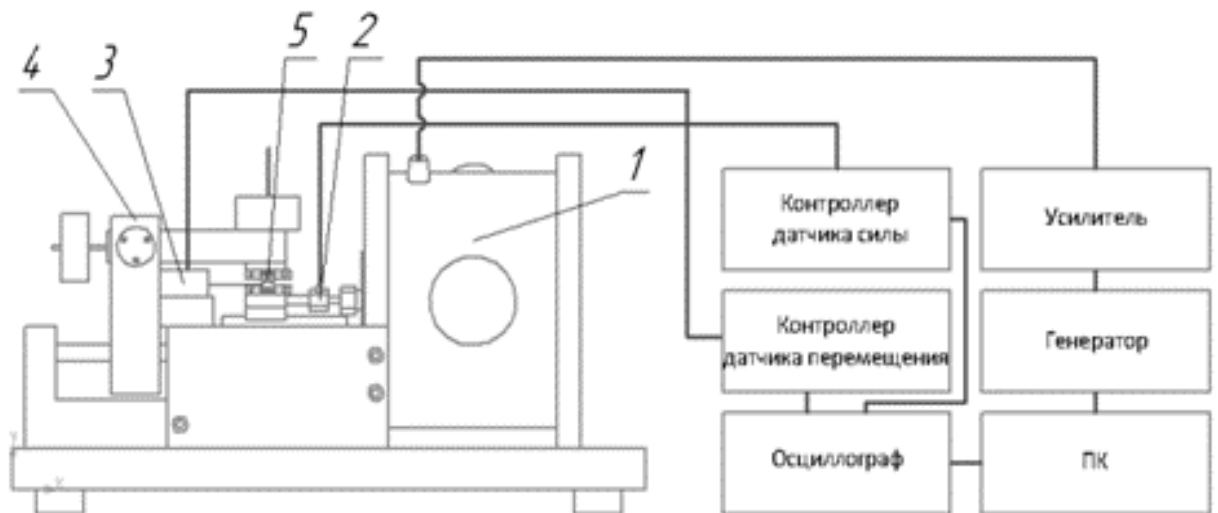


Рисунок 9. Схема машины трения: 1 – электромагнитный вибратор; 2 – датчик силы; 3 – датчик перемещения; 4 – система нагружения; 5 – место контакта образцов.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ TiN-Pb И Ti-Pb ПОКРЫТИЙ МАГНЕТРОННЫМ СО-РАСПЫЛЕНИЕМ

В данной главе представлены результаты исследований формирования TiN-Pb покрытий различными вариантами магнетронного напыления на неподвижных плоских подложках, в том числе обычного и реактивного со-распыления двух отдельных мишеней в режиме постоянного тока, с использованием и без использования ионного ассистирования, на разных дистанциях мишень-подложка и т.д.

3.1. Влияние параметров реактивного магнетронного напыления на структуру и состав TiN-Pb покрытий

В данном разделе представлены результаты исследований формирования композиционных TiN-Pb покрытий на различных подложках, полученных совместным нанесением Pb и Ti, в зависимости от силы тока свинцового магнетрона, величины потока азота в рабочую камеру, а также наличия или отсутствия ионного ассистирования осаждению покрытий.

В данной серии экспериментов была использована схема процесса реакционного магнетронного со-распыления двух отдельных моноэлементных катодов (Ti марки ВТ-6 и Pb с чистотой 99,5%, соответственно), представленная на рис. 5б (глава 2). Газы Ar и N₂ в вакуумную камеру подавались через ионный источник.

Покрытия напыляли на образцы размером 20×15×1 мм из полированных сталей 30ХГСА и 12Х18Н10Т. Перед нанесением покрытия и установкой в вакуумную камеру образцы очищались в ультразвуковой ванне в бензине и изопропиловом спирте в течении 10 мин.

Затем устанавливали образец в камеру и проводили откачку камеры диффузионным (с охлаждением ловушки жидким азотом) и роторным насосами

до давления $7,7 \times 10^{-4}$ Па, после чего проводили очистку поверхности стенок камеры, внутрикамерной оснастки и подложек тлеющим разрядом и ионным источником по методике подготовки подложек, описанной в разделе 2.2.

В дальнейшем процесс напыления проводили в 2-х вариантах – с применением ионного ассистирования и без него [106]. 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 подслоем Ti при $P_{Ar} = 1,2 \times 10^{-1}$ Па в течение 5 минут. Затем, поддерживая примерно постоянным поток Ar в камеру на уровне 6,6 сссм, и меняя от опыта к опыту расход подаваемого в камеру азота, напыляли подслоем 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 $I_{Ti} = 3,5$ А и $I_{Pb} = 0,1$ А или 0,2 А.

На рис. 10 – 12 приведены дифрактограммы покрытий, нанесенных при различных параметрах процесса магнетронного напыления. Анализ дифрактограмм и результатов количественного анализа химического состава (табл. 1) показывает, что наиболее значимые изменения в имическом и фазовом составе покрытий происходят при изменении тока на Pb катод.

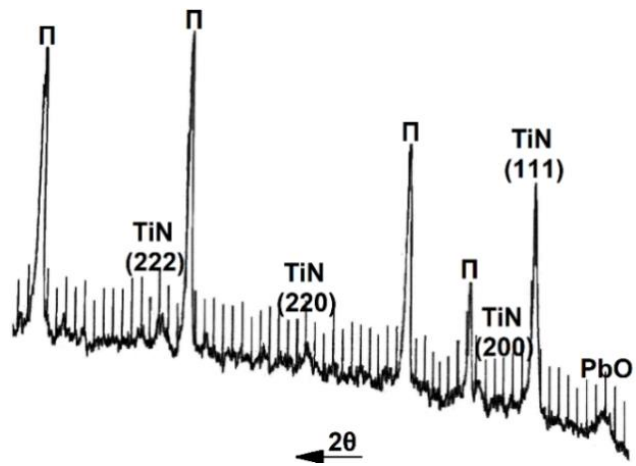
Таблица 1.

Параметры напыления и фазовый состав TiN-Pb покрытий

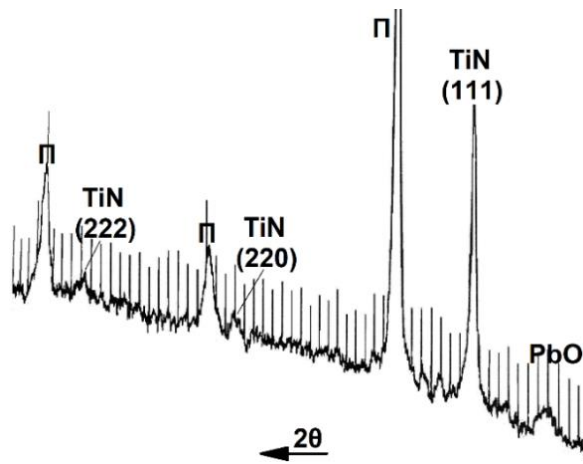
№№	I_{Pb} , А	P_{Ar+N_2} , Па	Q_{Ar} , сссм	Q_{N_2} , сссм	Ti, ат.%	N, ат.%	Pb, ат.%	Фазовый состав	Под- ложка
1(81)	0,1	3×10^{-1}	6,65	5,55	39,72	55,37	4,91	TiN-PbO	γ -Fe
2(91) _{и*}	0,1	2×10^{-1}	6,11	2,0	49,58	46,30	4,12	TiN-PbO	α -Fe
3(93) _{и*}	0,2	2×10^{-1}	6,2	2,0	47,32	44,72	7,96	TiN-Pb-PbO	α -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

(a)



(б)



(в)

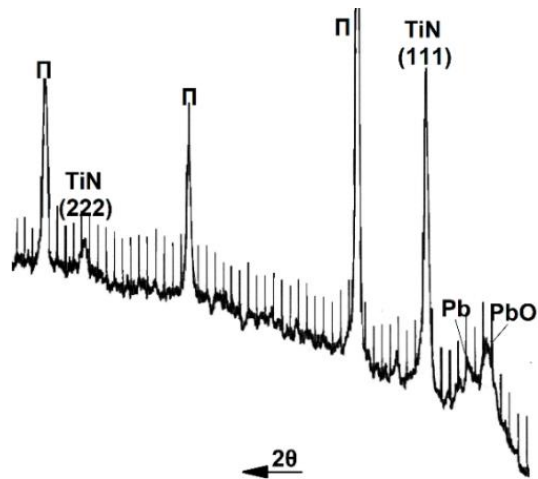
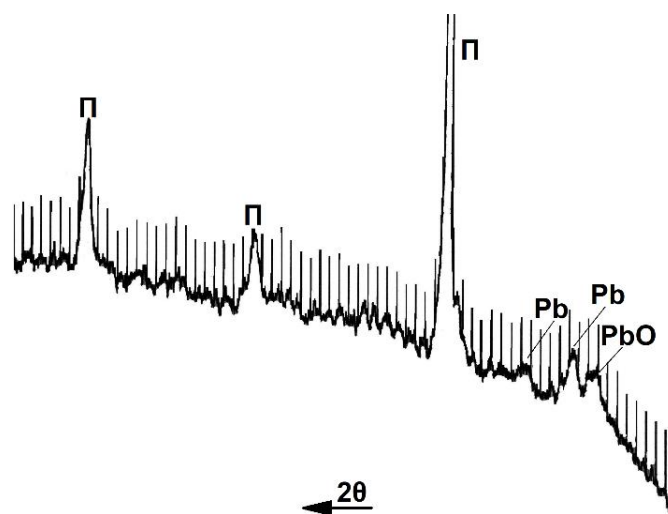


Рисунок 10. Дифрактограмма TiN-Pb покрытий, напыленных по режимам 1(а), 2(б) и 3 (в)

(a)



(б)

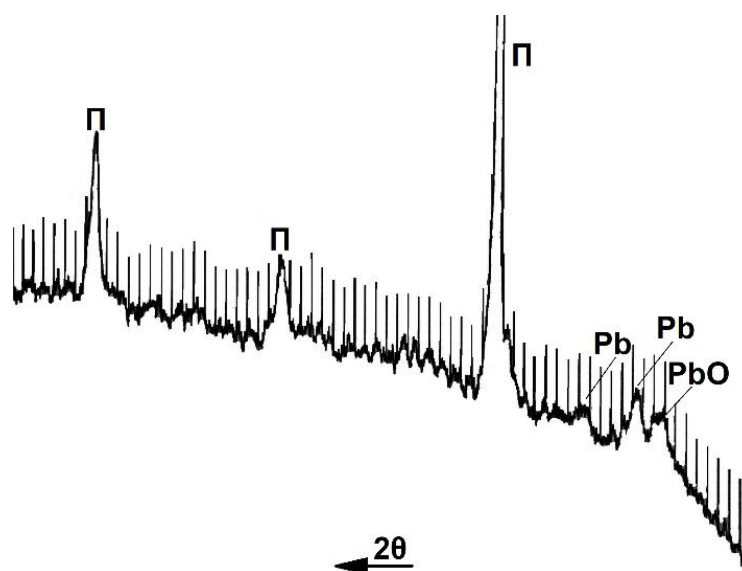
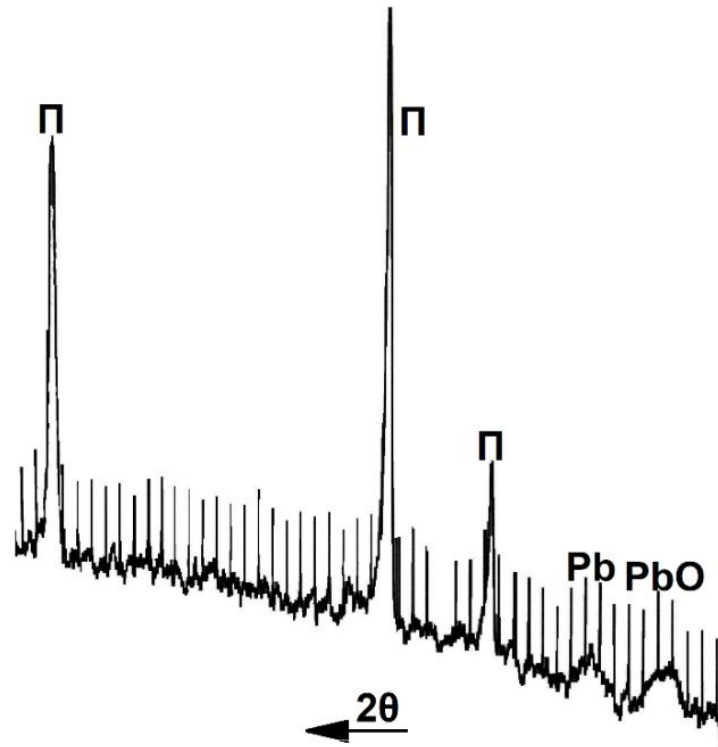


Рисунок 11. Дифрактограмма TiN-Pb покрытий, напыленных по режимам 4(а) и 5(б)

(a)



(б)

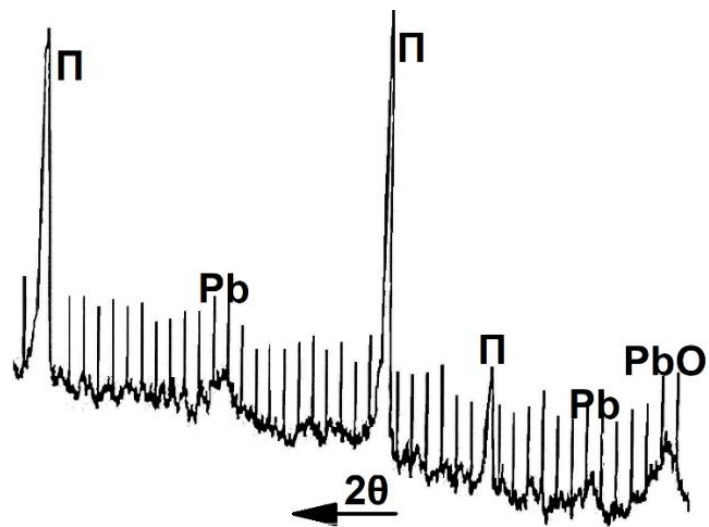


Рисунок 12. Дифрактограмма TiN-Pb покрытий, напыленных по режимам 6(a) и 7(б)

Два покрытия (№№1 и 2 в табл.1 и рис. 10), которые наносили при токе на Pb катоде 0,1 А характеризуются наличием интенсивных линий (111) TiN и единственной линии PbO низкой интенсивности. Этим покрытиям соответствует низкая величина содержания Pb (4,12 и 4,91 ат.%). Текстура (111) является характерной для большинства покрытий TiN [107].

Покрытия, нанесенные по режимам 4-7 при токе на Pb катоде 0,2 А характеризуются повышенным содержанием Pb (9,34-15,92 ат. %) и отсутствием линий, принадлежащих TiN (рис. 13). Однако химический состав этих покрытий характеризуется наличием Ti и N (табл.1) в количестве не меньшим, чем в покрытиях, нанесенных при токе на Pb катоде 0,1 А, на рентгенограммах которых присутствуют линии TiN (рис. 10). Можно предположить, что при повышенных значениях тока на Pb катоде происходит аморфизация TiN за счет изменения механизма формирования нитрида. Известно, что при добавлении атомов Si в состав нитрида титана [108] происходит его аморфизация. Возможно, что увеличение тока на Pb катоде до 0,2 А увеличивает количество свинца в покрытии и одновременно способствует аморфизации TiN.

Покрытие, нанесенное по режиму 3 при величине тока на Pb катоде 0,2 А по своему химическому и фазовому составу (табл. 1, рис. 10в) характеризуется промежуточным положением. Содержание Pb в нем 7,96 %, что выше максимального количества для покрытий, нанесенных при токе на Pb катоде 0,1 А (4,91 ат.%), но ниже, чем минимальное его содержание при токе на Pb катоде 0,2 А (9,34 ат.%). При этом это покрытие характеризуется наличием кристаллической TiN с интенсивной (111) текстурой, аналогично покрытиям, нанесенным при токе на Pb катоде 0,1 А (рис. 10), но при этом в покрытии присутствует Pb, как это имеет место для покрытий, нанесенным при токе на Pb катоде 0,2 А (рис. 11, 12). Возможно, что промежуточный характер покрытия, нанесенного по режиму 3, обусловлен тем, что этот режим отличается от всех остальных сочетанием наименьшего показателя потока азота и наличия ионной активации. Возможно, что этот показатель является определяющим для

соотношения TiN и Pb(PbO) фаз. Покрытие, нанесенное по режиму 5, характеризуется таким же низким значением потока азота, но при его нанесении отсутствует ионная активация. При нанесении покрытия по режимам 6 и 7 также, как и в покрытии 3 использовали ионную активацию, но при этом они характеризуются высокими показателями потока азота (табл.1).

Типичный для указанных режимов нанесения спектр покрытий представлен на рис. 13. Содержание Ti и N у большинства покрытий примерно одинаково, в то время как содержание Pb в покрытиях хаотично меняется с кратностью до 3-х.

Из таблицы 1 видна также неоднозначная зависимость содержания Pb в покрытиях от расхода азота, 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 расходах азота 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 расходах азота 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.

На рис. 14 показана зависимость толщины покрытий от отношения расходов азота и аргона Q_{N_2} / Q_{Ar} при постоянном расходе аргона Q_{Ar} . Таким образом видно, что увеличение расхода азота приводило к уменьшению толщины покрытий. Кроме того, получены несколько меньшие ожидаемых (по результатам отдельного напыления TiN и Pb) значения толщин покрытий.

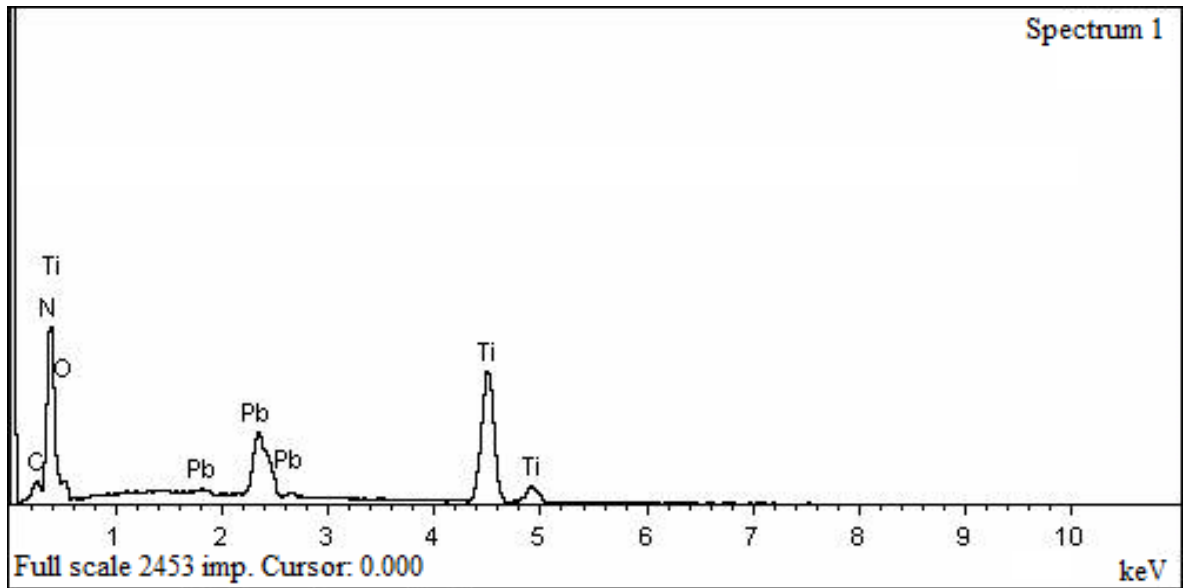


Рисунок 13. Спектр покрытия TiN-Pb, напыленного при 0,252 Па.

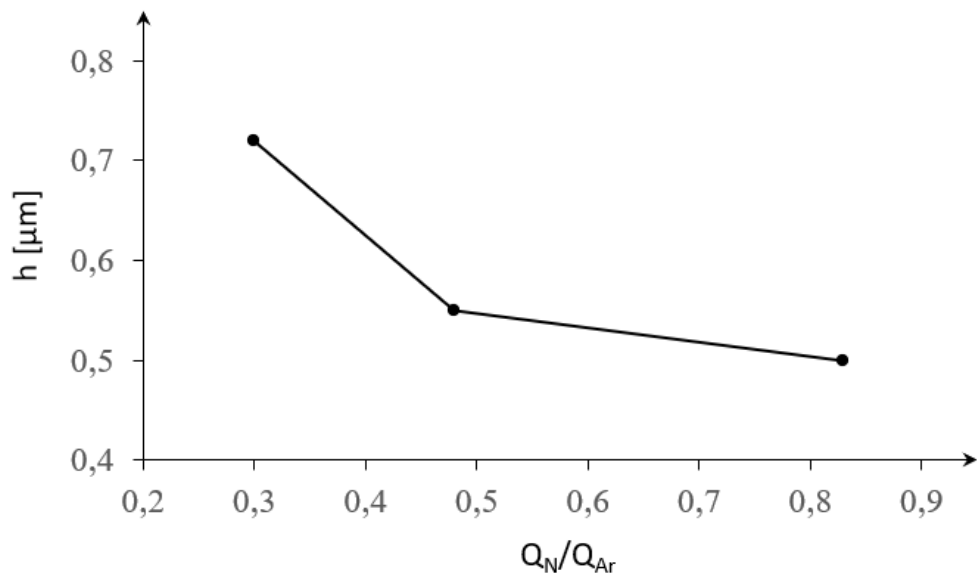


Рисунок 14. Зависимость толщины покрытий от отношения расходов азота и аргона Q_{N_2}/Q_{Ar} при постоянном расходе аргона Q_{Ar} и токе свинцового катода

I_{Pb} .

Анализ этих результатов, а также ряда других процессов при формировании TiN-Pb покрытий, требует учета весьма существенной специфики процесса напыления. Эта специфика заключается в одновременном влиянии следующих факторов:

- наличие двух отдельных металлических мишеней;
- существенное различие коэффициента распыления Ti и Pb;
- очень большая разница атомных масс Ti и Pb;
- довольно низкие давления в камере при напылении;
- реакционный газ в камере;
- возможный перенос распыленных атомов на противоположную мишень;
- наличие экранов, захватывающих часть распыленных атомов;
- существенное ограничение плотности тока Pb мишени из-за низкой температуры плавления;
- одновременная бомбардировка подложки баллистическими и диффузными потоками распыленных атомов;
- наклонное расположение мишеней относительно подложки ($\alpha = 45^\circ$).

Поэтому полезно более детально рассмотреть роль ионного ассистирования при напылении TiPb, осуществляемого по той же методике, что и выше, но без подачи азота в камеру, т.е. убрав реактивный процесс, что и представлено в следующем разделе. Это позволит оценить фактор давления газа в камере, токов обоих катодов и др.

3.2. Исследование влияния параметров процесса ионно-ассистированного напыления на состав, структуру и морфологию Ti-Pb и TiN-Pb покрытий

Далее в работе проводили исследование состава, структуры и морфологии покрытия PbTi, полученного путем совместного напыления Pb и Ti с ионным ассистированием при различных параметрах процесса [109].

Покрyтия формировались на образцах размером $50 \times 15 \times 0.15$ мм, изготовленных из сплава NCX750 с предварительно шлифованной поверхностью до шероховатости $Ra \leq 1,2$ мкм. 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 формировании всех типов покрытий, обеспечивая таким образом ионно-ассистированное напыление в течение всего процесса.

Со-осаждение Pb и Ti проводилось двумя магнетронами на постоянном токе, расположенными под углом 90° друг к другу. Дистанция мишень магнетрона-подложка также составляла 100 мм. Давление аргона в камере при напылении покрытий установили равным 1×10^{-2} Па. Напыление проводили при разных токах магнетронов, ограничив максимальный ток на свинцовую мишень величиной 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

I_{Pb} , I_{Ti} и U_{Pb} , U_{Ti} – токи и напряжения разряда соответствующих магнетронов

Толщина покрытий измерялась интерферометрическим методом по уступу, сформированном на образце свидетеле на MicroXAM-100 3D. Исследование морфологии и элементного состава покрытий проводилось на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 с приставкой Oxford instruments x-act-edx для EDS анализа. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-4М в фильтрованном $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

На рис. 15а-г приведены рентгенограммы, полученные от образцов сплава NCX750, на которых напыляли Pb и Ti при различных режимах напыления. На рис. 16а приведены отношения концентраций Pb и Ti, полученные спектральным методом. На рентгенограммах (рис. 15) помимо отражений от покрытий наблюдали отражения (111), (200) и (220) ГЦК решетки подложки, интенсивность которых изменяется в зависимости от толщины покрытий. Этот эффект ослабления в материале покрытия первичного и дифрагированного пучка использовали для измерения толщины покрытий 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 $\text{K}\alpha$ излучении.

В расчетах использовали коэффициенты поглощения, рассчитанные в соответствии с соотношением Pb и Ti, приведенными на рис. 16а. Для образцов, для которых ток магнетрона с мишенью из Ti был равен 1А, а ток магнетрона с мишенью из Pb 0,1-0,4А, толщина покрытий составляет 0,4-0,6 мкм. Для образцов, для которых ток магнетрона с мишенью из Pb был равен 0,1А, а для магнетрона с мишенью из Ti 2-3А, и время напыления $\tau = 10$ мин толщина покрытий составляет 0,6-0,9 мкм, а при $\tau = 40$ мин толщина покрытия составляет 2,1 мкм (рис. 16б).

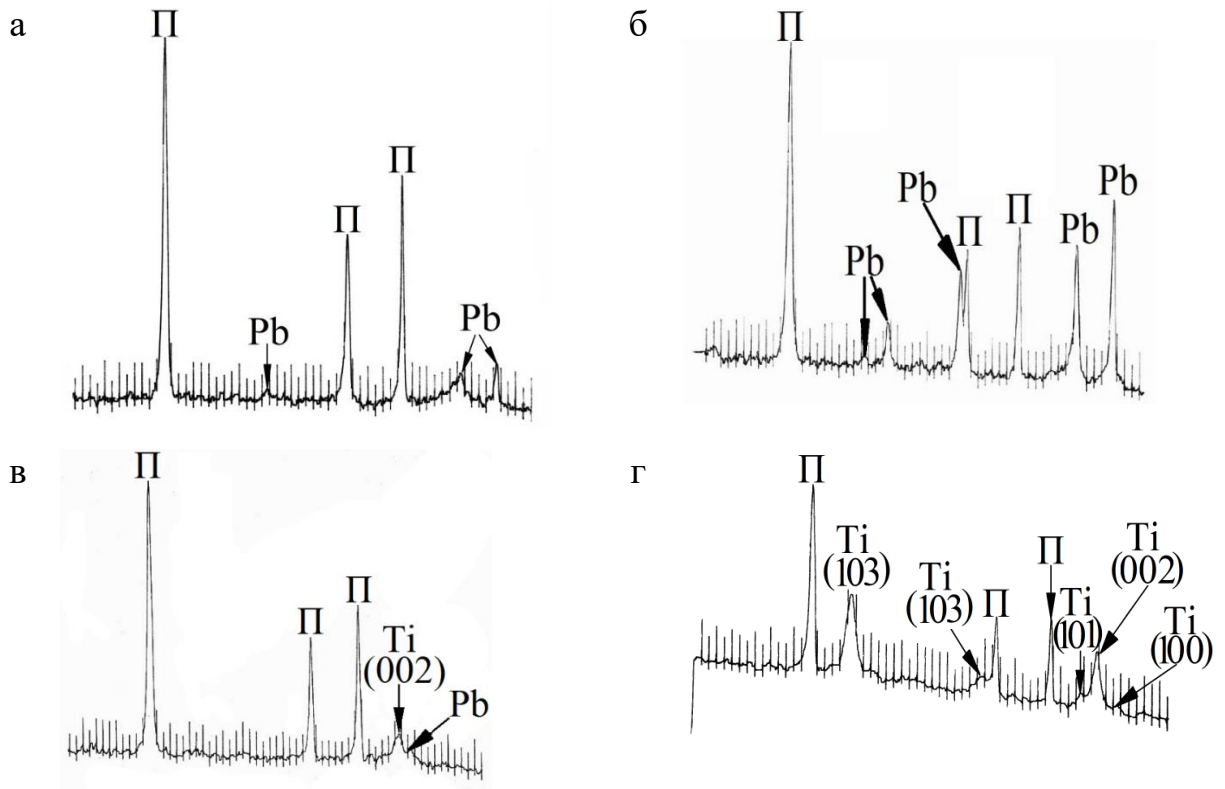


Рисунок 15. Дифрактограммы покрытий PbTi на подложке из NCX750 для различных режимов напыления (см. табл. 2): а – образец 2, б – образец 4, в – образец 5, г – образец 7

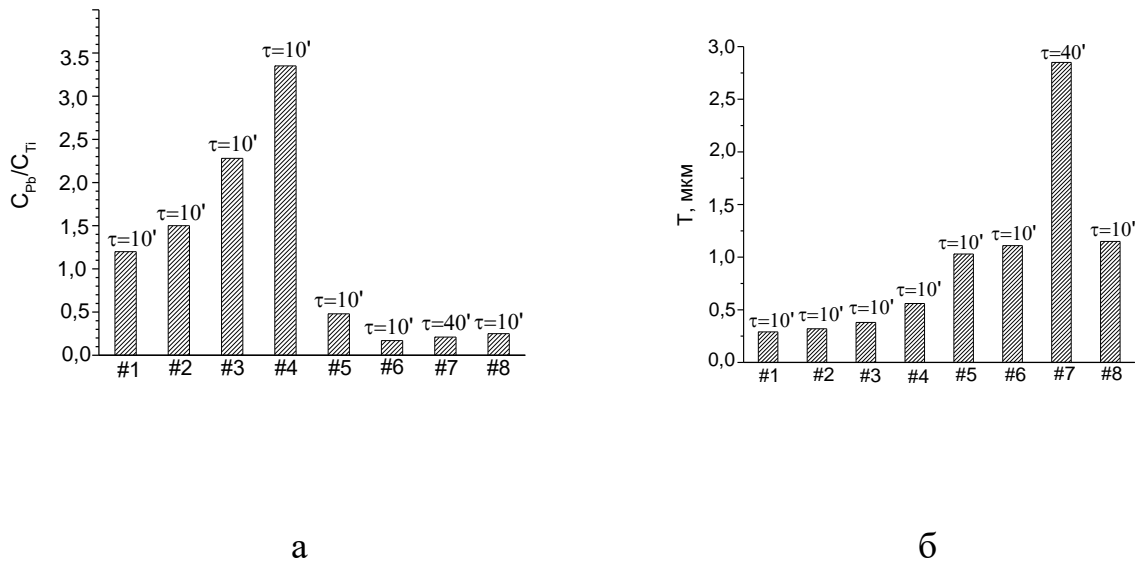


Рисунок 16. Соотношение концентраций Pb и Ti (C_{Pb}/C_{Ti}) - а) и толщины покрытий Pb+Ti на подложке из NCX750 - б) для различных вариантов процесса напыления

На рентгенограммах для образцов с покрытиями, напыленными при токах 0,1 и 0,2А (рис. 15а) дифракции от Рb имеют псевдоаморфный характер, что свидетельствует о невысокой температуре процесса напыления. На рентгенограммах заметны только следы титановых дифракционных линий с углами дифракции $2\theta \sim 38^\circ$, что соответствует отражению от плоскостей базиса (002), при том, что количество титана в этих покрытиях составляет 40-45%.

Слабые дифракционные линии от Тi по сравнению с Рb объясняются тем, что интенсивность дифракции от Рb с $Z = 82$ более чем на порядок выше, чем от Тi с $Z = 22$. Структура Рb в покрытиях, напыленных при более высоких токах (0,3 и 0,4А – рис. 15б), имеет кристаллический характер и ширина линий аналогична ширине линий подложки, при этом относительные интенсивности рефлексов мало отличаются от относительных интенсивностей бестекстурного эталона, что свидетельствует об отсутствии заметной текстуры Рb в покрытиях. На этих рентгенограммах отсутствуют даже следы отражений от титана, хотя его количество в этих покрытиях составляет 30 и 23%. Это объясняется конкуренцией между частицами Рb и Тi, которая определяется соотношением между токами соответствующих магнетронов. При токе титанового магнетрона $I = 1$ А (рис. 15а, б) в формировании покрытий доминируют ионы свинца и этот эффект усиливается при увеличении тока свинцового магнетрона от 0,1 до 0,4А.

Все 4 покрытия, напыленные при токах Тi магнетрона $I = 2-3$ А (рис. 15 в) имеют выраженную текстуру, при этом при напылении покрытий в течение 10 мин образуется базисная текстура (рис. 15в), а при увеличении времени напыления до 40 мин происходит некоторое размытие базисной текстуры с формированием удаленных от базиса на углы $30-40^\circ$ рефлексов (103) и (102), при этом ориентации удаленные от базиса на углы $60-90^\circ$, рефлекссы (101) и (100) практически отсутствуют, о чем свидетельствуют низкие интенсивности соответствующих рефлекссов.

Результаты толщин покрытий, измеренные профилометром хорошо согласуются с расчетами толщин по рентгенограммам.

На рис. 17 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 [110].

Анализ образца 8 показывает, 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.

Далее исследовали ионно-ассистированное осаждение TiN-Pb покрытий на подложки из стали AISI-304 размером 15×15×2 мм. Параметры процесса приведены в табл. 3.

Таблица 3.

Параметры нанесения покрытий

№№	I_{Ti} , А	U_{Ti} , В	I_{Pb} , А	U_{Pb} , В	P_{Ar+N_2} , Па	Q_{N_2} , сccm	h , мкм	Pb, ат. %
9-3 и*	3,5	353	0,2	372	0,2	2,0	1,099	6,50
9-5 и*	3,5	356	0,2	369	0,25	3,30	0,365	7,78
9-6 и*	3,5	356	0,2	357	0,3	3,54	0,31	8,75
9-7 и*	3,5	353	0,2	342	0,43	8,55	0,304	10,60
9-8 и*	3,5	341	0,2	321	0,61	9,88	0,442	14,4
9-9 и*	3,5	337	0,2	315	0,97	10,3	0,32	13,4
100	3,5	348	0,1	305	0,45	8,25	0,30	3,1

и* – применено ионное ассистирование

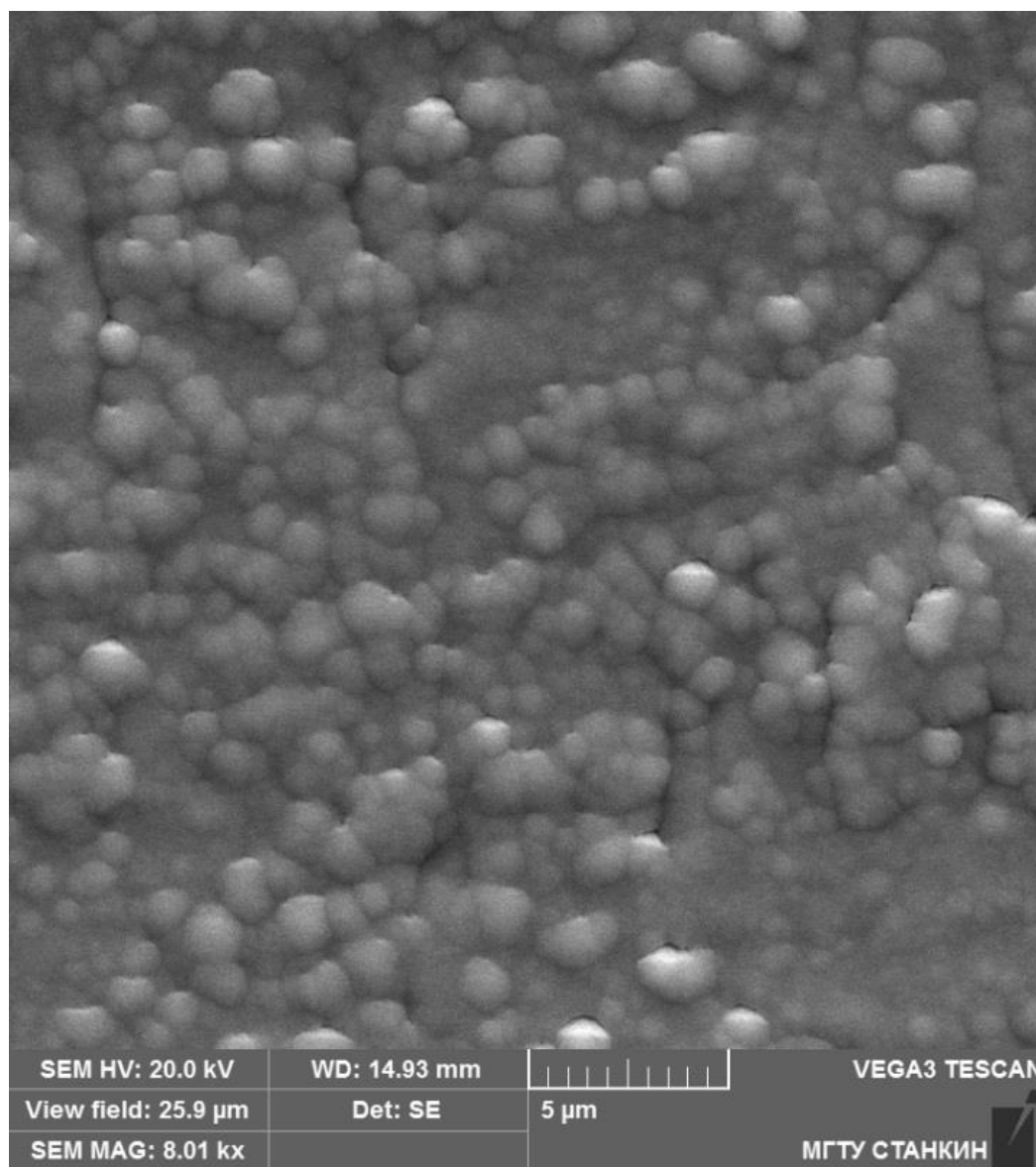


Рисунок 17. СЭМ изображение покрытия Pb-Ti на образце 7 при увеличении $\times 8000$

С увеличением потока азота растет содержание Pb в покрытии, а также давление, что приводит к уменьшению напряжения на мишени из-за уменьшения импеданса плазмы.

Из табл. 3 видно, что при одном для всех образцов тока свинцового катода $I_{Pb} = 0,2$ А, расходе аргона и ионном ассистировании толщина покрытий падает, однако содержание Pb в ат. % в покрытие растет, что, как показано ранее, имело место для напыления без ионного сопровождения. Это явно указывает на сложность процессов на подложке.

3.2.1. О влиянии термализации и ионной бомбардировки на формирование Ti-Pb покрытий

Рассмотрим на качественном уровне влияние рассеяния распыленных атомов, давления и ионного ассистирования. При этом учитываем, что если в первой серии опытов применяли расстояние катод-подложка $d = 220$ мм, то последние эксперименты проводили при $d = 100$ мм. Это существенно образом снижает степень термализации распыленных атомов и вторичных частиц.

Термализация атомных частиц – это процесс потери ими энергии при столкновениях с частицами рассеивающей среды до состояния термодинамического равновесия с ней. Количественные оценки протяженности зоны термализации атомных частиц позволяют определить границу между их направленным движением и переходом в диффузионный режим распространения в газовой среде. Во время распыления постоянного тока нейтральные частицы выбрасываются с металлической поверхности со средней начальной энергии распыленных атомов 10-30 эВ в результате столкновений с энергичными ионами [111].

Распыленные нейтралы замедляются из-за столкновений с атомами рабочего газа на пути к поверхности подложки [112-114]. В конечном итоге они будут находиться в тепловом равновесии с рабочим газом, что означает энергию

частиц около 10^{-2} эВ. Если распыленный нейтральный элемент достигает этой стадии, его называют термализованным.

Наиболее эффективно передача энергии в атомных столкновениях происходит при равенстве масс сталкивающихся частиц. Таким образом для титана аргон является самой эффективной рассеивающей средой. На рассеяние свинца столкновения окажут слабое влияние, и их траектория будет близка к прямолинейной.

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; однако оцененная нами по методике [114] длина свободного пробега термализации значительно превышает в наших условиях дистанцию мишень-подложка для атомов обоих металлов даже для $d = 220$ мм.

Таким образом, можно ожидать, что: 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.

3.3. Влияние материала подложки на фазовый состав и толщину магнетронных Ti-Pb и TiN-Pb покрытий

Данный раздел посвящен изучению состава, структуры и толщины Ti-Pb и TiN-Pb покрытий, полученных одновременным нанесением Pb и Ti на различные подложки.

В данной серии экспериментов использовалась схема процесса реакционного магнетронного со-распыления двух отдельных моноэлементных катодов (Ti и Pb, соответственно), приведенная на рис. 5б. С учетом большого атомного веса Pb подложка установлена на большом расстоянии от магнетронов (220 мм) с целью повышения эффективности его термализации при переносе от катода к подложке.

Подготовка образцов представлена в главе 2. Далее напыляли подслоем Ti ($I = 2,5\text{A}$, $U = 342\text{В}$, $P_{\text{Ar}} = 4,0 \times 10^{-3}$ мм рт.ст., $\tau = 5'$), после чего проводили напыление двумя магнетронами Ti + Pb (образцы №№62, 64): $P_{\text{Ar}} = 9,0 \times 10^{-4}$ мм рт.ст. и (№66): $P_{\text{Ar}} = 1,8 \times 10^{-3}$ мм рт.ст., или в смеси аргона и азота при $P_{\text{Ar+N}} = 1,2 \times 10^{-3}$ мм рт.ст. (№№63, 67-68), $P_{\text{Ar+N}} = 1,7 \times 10^{-3}$ мм рт.ст. (№69), $P_{\text{Ar+N}} = 2,2 \times 10^{-3}$ мм рт.ст. (№70). Материалы подложек, значения тока и напряжения на Ti и Pb катодах приведены в табл. 4. Общее время напыления составляло 60 мин.

Нестабильность напряжения (см. табл. 4) в течение процесса горения разряда связан с реакционным характером процесса напыления покрытий – подачей азота в камеру и наличием остаточного кислорода в ней.

Таблица 4.

Параметры нанесения покрытий

№№	Материал подложки	Ti		Pb	
		I, А	U, В	I, А	U, В
62	Mo	3,5	381	0,1	385-437
63	Mo	3,5	388	0,1	365-381
64	Mo	3,5	380	0,1	395-453
66	Mo	3,5	332	0,1	364-422
67	Mo	3,5	387	0,1	396-422
68	12X18H10T	3,5	383	0,1	369-401
69	30ХГСА	3,5	382	0,1	347-358
70	12X18H10T	3,5	378	0,1	332-363

На рис. 18 – 22 приведены дифрактограммы покрытий, нанесенных на Мо подложку. Все 5 дифрактограмм 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 $2\theta \sim 22-35^\circ$.

На рис. 23-26 приведены дифрактограммы от покрытий, нанесенных на подложки из стали 30ХГСА с ОЦК структурой (рис. 24) и аустенитной стали 12Х18Н10Т с ГЦК решеткой (рис. 23 и 25).

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 (рис. 23-25). Кроме того, абсолютные интенсивности отражений от подложек из сталей (рис. 23-26) значительно уступают интенсивностям отражений от Мо подложки (рис. 18-22) и на дифрактограммах присутствуют отчетливые отражения от покрытий, что свидетельствует о наличии достаточно толстых покрытий, экранирующих отражения от подложки.

Судя по интенсивностям подложки наиболее толстое покрытие соответствует №68, затем следует №70 и самое тонкое покрытие из трех №69. Таким образом, самые тонкие покрытия формируются на Мо подложке (рис. 22), поскольку интенсивность подложки на дифрактограммах максимальная, затем следует покрытие на подложке из 30ХГСА (рис. 24), затем два покрытия на стали 12Х18Н10Т (рис. 23, 25). Интересно такую последовательность толщин покрытий связать с разницей КТР свинца, молибдена и сталей. В табл. 5 приведены значения КТР для этих материалов и их разности, которые

63

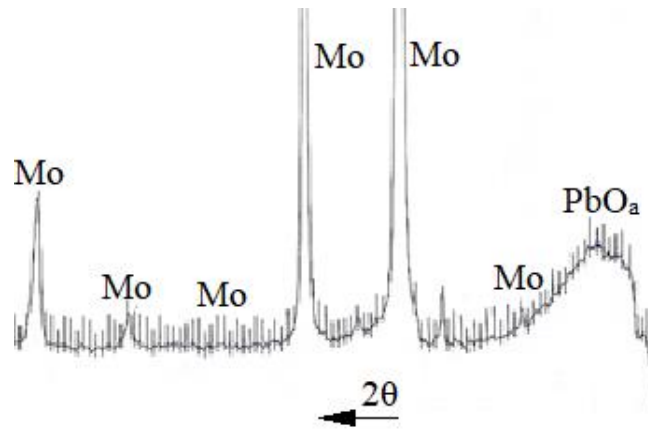


Рисунок 18. Дифрактограмма покрытия №62 (Ti+Pb), нанесенного на Mo подложку

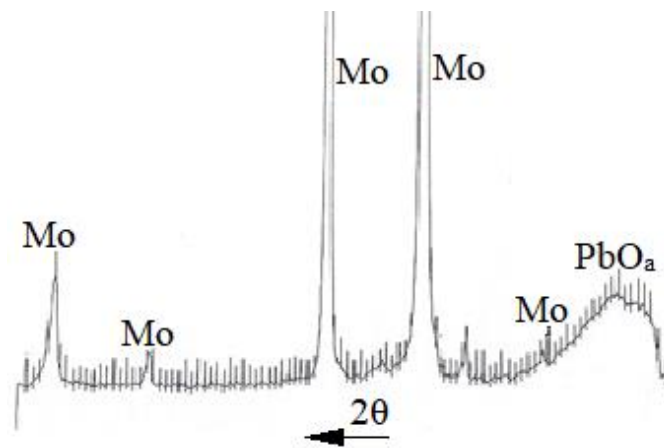


Рисунок 19. Дифрактограмма покрытия №63 (Ti+Pb+N₂), нанесенного на Mo подложку

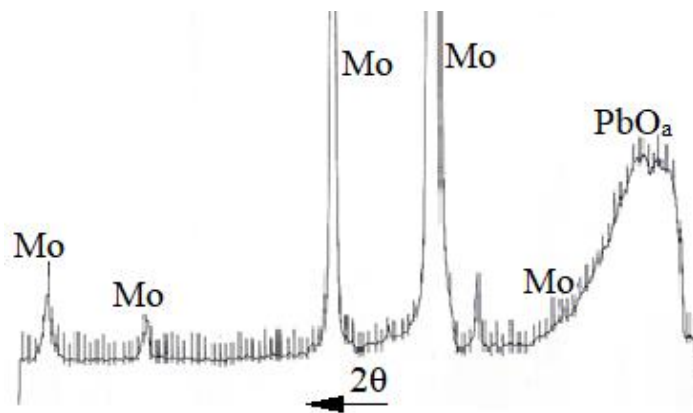


Рисунок 20. Дифрактограмма покрытия №64 (Ti+Pb), нанесенного на Mo подложку

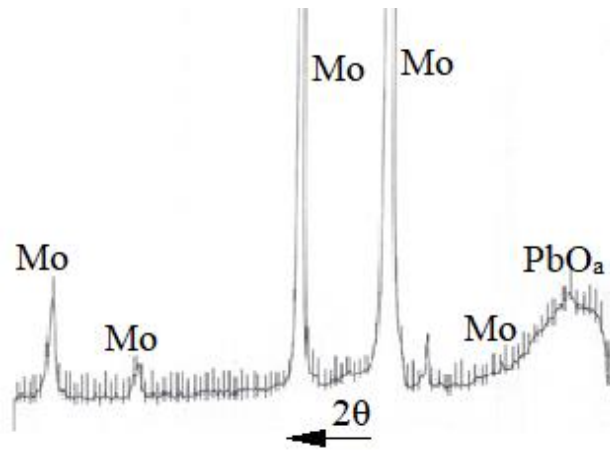


Рисунок 21. Дифрактограмма покрытия №66(Ti+Pb), нанесенного на Мо подложку

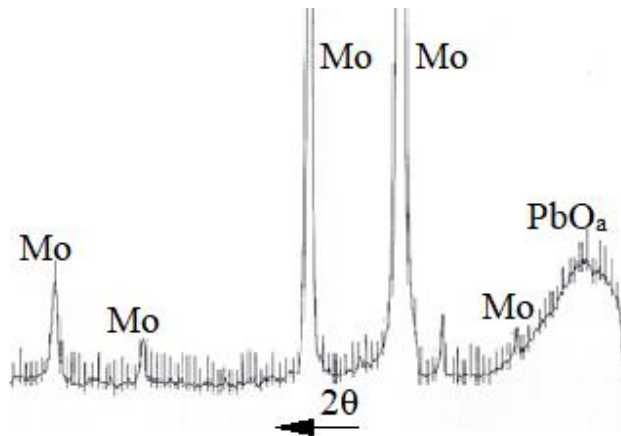


Рисунок 22. Дифрактограмма покрытия №67(Ti+Pb+N₂), нанесенного на Мо подложку

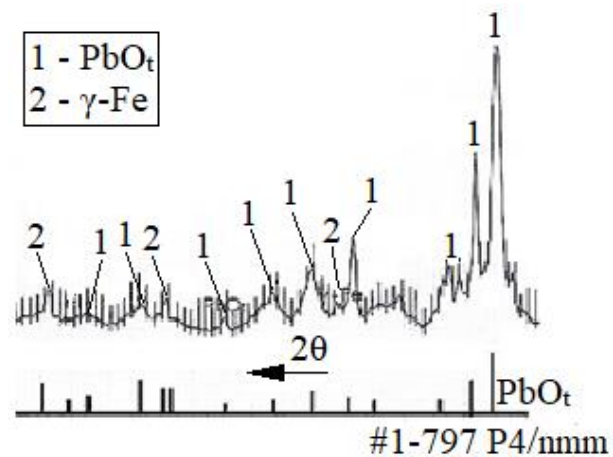


Рисунок 23. Дифрактограмма покрытия №68(Ti+Pb+N₂), нанесенного на 12X18H10T подложку

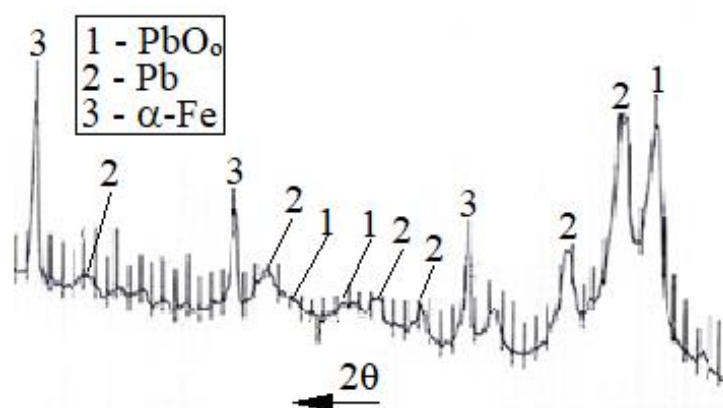


Рисунок 24. Дифрактограмма покрытия №69(Ti+Pb+N₂), нанесенного на 30ХГСА подложку

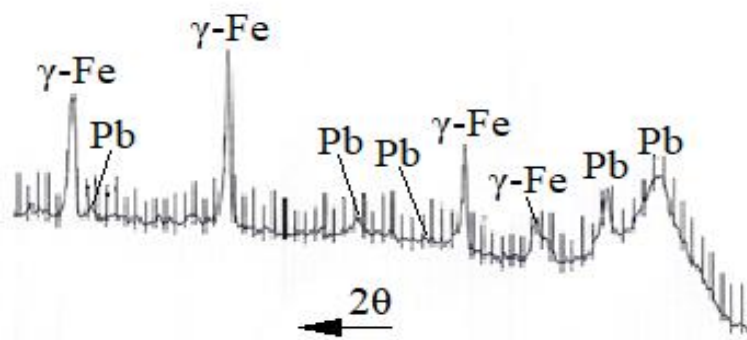


Рисунок 25. Дифрактограмма покрытия №70(Ti+Pb+N₂), нанесенного на 12Х18Н10Т подложку

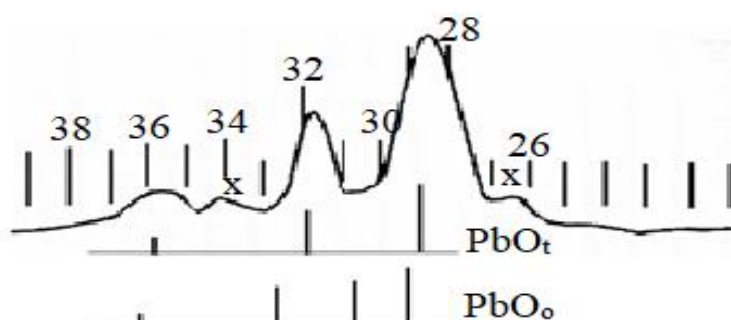


Рисунок 26. Фрагмент дифрактограммы покрытия №68, нанесенного на 12Х18Н10Т подложку и штрих-рентгенограммы двух модификаций PbO, орторомбической (PbO_o) и тетрагональной (PbO_t)

определяют величину термических напряжений при охлаждении покрытий после процедуры конденсации покрытия. Необходимо подчеркнуть, что все три материала подложки характеризуются величиной КТР ниже, чем покрытие из свинца, поэтому термические напряжения в покрытии должны быть растягивающими и должны оказывать существенное воздействие на адгезионную связь покрытия с подложкой.

Таким образом, при использованных режимах напыления наиболее толстые покрытия сформировались на подложках с минимальной разницей КТР с покрытием (12Х18Н10Т), а наименее толстые покрытия – на подложках с максимальной разницей КТР с покрытием (Мо). Это благотворно скажется на адгезии толстых покрытий поскольку величина термических напряжений пропорциональна этой разнице:

$$\sigma_T = E \Delta T (\alpha_{\text{покр.}} - \alpha_{\text{подл.}})$$

Таблица 5.

Данные о КТР покрытия и подложек

Материал	$\alpha \times 10^6$, град ⁻¹	$\Delta\alpha_{\text{Pb-X}}$ (X=Mo, 30ХГСА, 12Х18Н10Т)	$\Delta\alpha_{\text{Pb-X}}/\Delta\alpha_{\text{Pb-Mo}}$
Pb	29,2	0	-
Mo	5,2	24,0	1
30ХГСА	12,3	16,9	0,70
12Х18Н10Т	17,6	11,6	0,48

Покрытия, напыленные на стальные подложки характеризуются различным фазовым составом. На дифрактограмме образца №68 (рис.23) присутствуют отражения, соответствующие тетрагональной модификации PbO (PbO_t). В работе [114] методом термического испарения и последующего окисления получали смесь оксидов из тетрагональной и орторомбической модификаций, PbO_t и PbO_o. В нашем случае на рентгенограмме отсутствуют

рефлексы от орторомбической модификации (рис. 26), однако присутствуют несколько дополнительных к PbO_t рефлексов, вероятно принадлежащих другим оксидам Pb, которых существуют несколько типов с различной стехиометрией (Pb_3O_4 , Pb_2O_3 , PbO_2 , $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$). Покрытие №70 состоит из Pb (рис. 25), а №69 и из смеси Pb и орторомбической модификации PbO_o (рис.8). 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 рефлексы 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 Mo подложке (рис. 18-22) соответствуют расположению аморфного гало от орторомбической или тетрагональной модификации PbO , которые обычно располагается в области отражений от плоскостей с максимальными межплоскостными расстояниями [114], т.е. в интервале углов $2\theta \sim 28-30^\circ$ (рис. 18-22). Нанесение покрытий на Mo подложку для образцов №63 и №67 осуществлялось в смеси аргона и азота. В этом случае по аналогии с покрытиями на сталях гало на соответствующих рентгенограммах (рис.19 и 22) предположительно образованы от аморфных оксинитридов. Положение этих гало не отличается от аналогичных гало на рис. 18, 20, 21, соответствующим рентгенограммам от покрытий, нанесенных в среде аргона, в отсутствии азота. Тем не менее, можно отметить, что интенсивность гало для покрытий, полученных в смеси аргона и азота заметно выше (рис.19 и 22), чем на рис. 18, 20 и 21, которые соответствуют покрытиям, нанесенным в отсутствии азота.

В работе [114] исследовали кристаллическую структуру оксидов свинца применительно к их перспективам замены диселенида галлия, меди, индия и теллурида кадмия более дешевыми фотоэлектрическими материалами. В этом плане перспективными представляются оксиды свинца, однако их эффективность определяется отношением атомов свинца и кислорода, от

которого зависит ширина запрещенной зоны. Максимальную теоретическую эффективность преобразования энергии оценивают в ~20% для оксида Pb_2O_3 , который имеет запрещенную зону в 1,4 эВ. При изготовлении пленок путем термического испарения и последующего окисления в [114] образуется смесь оксидов из тетрагональной и орторомбической модификаций PbO , которая характеризуется значениями запрещенной зоны 2,2-2,4 эВ, что находится между значениями 1,9 и 2,8 эВ соответственно для PbO_t и PbO_o . Авторы полагают, что магнетронное распыление с получением многослойных пленок является одним из возможных альтернативных методов осаждения оксидных пленок свинца, позволяющих расширить диапазон доступных материалов с благоприятными свойствами и сделать возможным изготовление многопереходных устройств.

Наше покрытие №68 показало практически однофазную PbO_t структуру, которая должна быть ближе (1,9 эВ) к оптимальной величине (1,4 эВ) по сравнению с [114], что позволяет рассчитывать на возможность получить оптимальный результат при реализации целенаправленных поисковых работ.

3.4. Износ покрытий TiN-Pb, полученных реактивным со-распылением в трибологических испытаниях

Элементный анализ поверхностей образцов 12X18H10T с покрытием показал, что для TiN атомное % соотношение элементов покрытия составило примерно 45:55, соответственно. Такое соотношение является оптимальным для формирования износостойкого покрытия из нитрида титана.

Элементный анализ образцов № 4 и № 5 (табл. 1) показал, что покрытия состоят из титана, азота и свинца, но с различными соотношениями. Так для образца № 4 атомное % соотношение Ti:Pb:N 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 в лаборатории профессора Лесневского Л.Н., представленная на рисунке 9, а испытания проводили по методике, представленной в главе 2.

Коэффициент трения чистого TiN с ШХ-15 составляет примерно 0,7. Коэффициент трения показало монослойного покрытия TiN-Pb – 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 (область А, рисунок 27а, в).

3.4. Выводы по главе 3

1. Методами со-распыления Pb и Ti мишеней планарных магнетронов напылили композитные покрытия TiN-Pb и TiPb на подложки из полированных сталей 30ХГСА и 12Х18Н10Т, Мо и сплава NCX750.
2. Значительное (в 6-7 раз) превышение коэффициента распыления Pb над Ti ($Y_{Ti} \sim 0,3$ в условиях экспериментов) дает возможность получать необходимые потоки распыленных атомов свинца, распыляя мишень при малых токах и не перегревая ее.
3. Большая разница атомных масс Ti и Pb 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.

4. Оценено влияние ионного ассистирования на процесс напыления покрытий TiN-Pb и Ti-Pb. Бомбардировка ускоренными газовыми ионами осаждаемого покрытия приводит к конкурирующим процессам: распылению осаждаемых атомов металлов и имплантации в покрытие атомов отдачи металлов и газовых ионов.

5. Наличие реакционного газа приводит к хорошо известным процессам «отравления» мишеней.

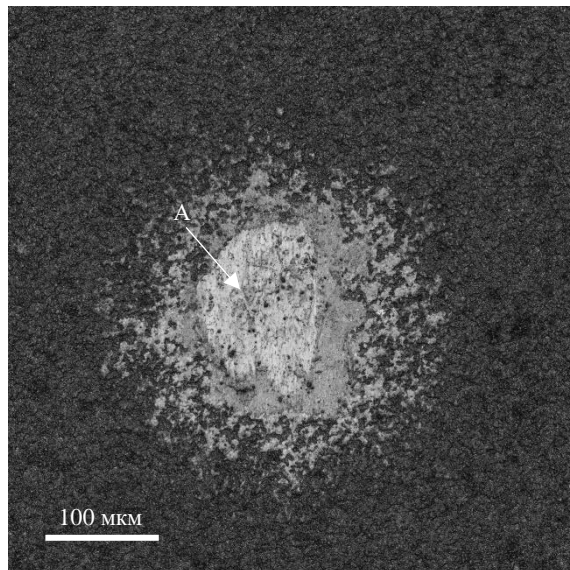
6. Попытка возможного переноса распыленных атомов на противоположную мишень путем установления экранов дала лишь частичный эффект – проведенный нами эксперимент по определению эффективности экранов при распылении только Ti мишени показал, что закрепленная по центру и поперек мишени Pb полоска из Mo целиком покрылась титаном.

7. Следует учитывать, что как только распыленная частица Ti достигает поверхности экрана, она удаляется из разряда практически окончательно.

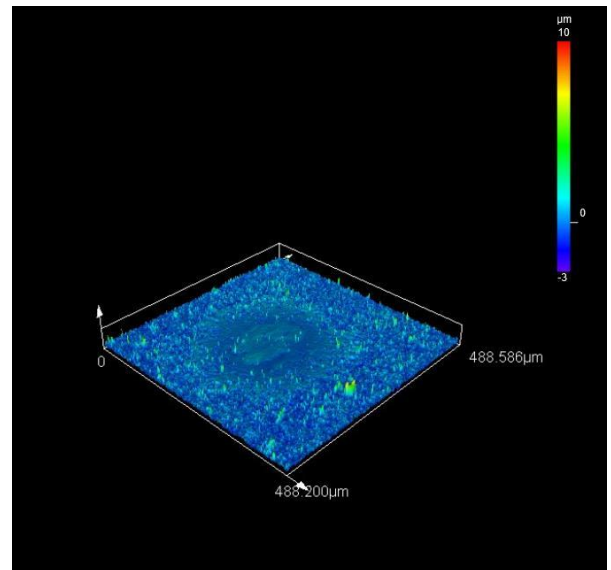
8. Показано, что на долю Pb в составе покрытия TiN-Pb основное влияние оказывает ток свинцового катода, давление рабочего и реакционного газов и параметры работы ионного источника.

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

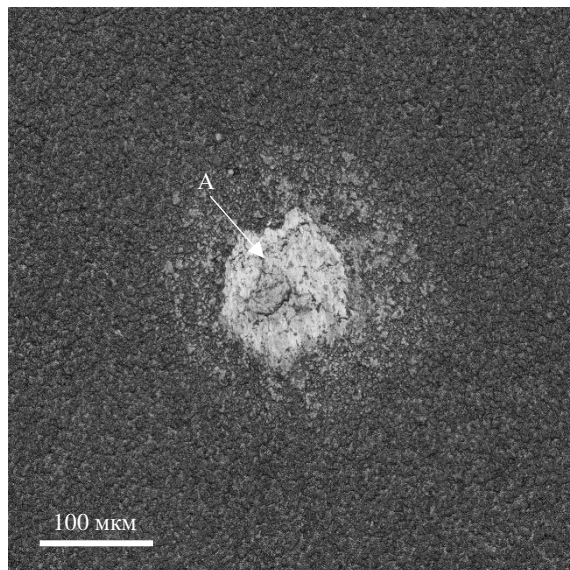
10. Коэффициент трения монослойного покрытия TiPb-N составил 0,2 при числе циклов до 30 тысяч.



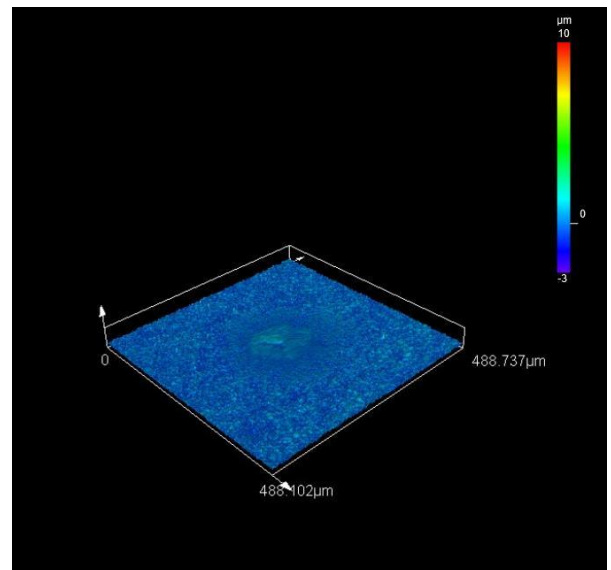
а



б



в



г

Рисунок 27. Изображение поверхности образцов с пятнами износа, полученные в оптическом микроскопе, и измеренный рельеф: а), б) Образец №4, в), г) Образец №5

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ TiN-Pb ПОКРЫТИЙ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

В данной главе 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.

4.1. Формирование многослойных TiN-Pb покрытий на сплаве ВТ6

В данном разделе представлены результаты исследований структуры и свойств композитных покрытий TiN–Pb, послойно осажденных на титановый сплав ВТ6 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 [115].

Напыление проводили по варианту схемы установки, представленному на рис. 2-2а, т.е. при дистанции мишень-подложка $d = 100$ мм и мишень-ионный источник $d_1 = 160$ мм и под углом 90° друг к другу и 45° к подложке. Покрытия напыляли на образцы размером $\varnothing 25 \times 3$ мм из титанового сплава ВТ6. Перед этим их очищали в ультразвуковой ванне в бензине и изопропиловом спирте в течение 10 мин. Затем образец устанавливали в камеру на вращающийся держатель, проводили ее откачку и очистку камеры и образца 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 $P_{Ar} = 1,2 \times 10^{-1}$ 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 подслоем TiN в течение 10 мин и покрытие TiN–Pb в течение 720 мин при параметрах процесса, указанных в таблице 6.

На обр. 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.

Таблица 6.

Параметры процесса напыления и характеристики TiN–Pb покрытий

№ обр.	I_{Pb} , А	P_{Ar+N_2} , Па	Q_{Ar} , см ³ /мин	Q_{Ar}/Q_{N_2}	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

Исследование структуры, фазового состава и свойств магнетронных TiN–Pb – покрытий проводили в зависимости от отношения расходов аргона и азота Q_{Ar}/Q_{N_2} . На рис. 28 приведены дифрактограммы покрытий, нанесенных по режимам, указанным в таблице, эти данные свидетельствуют о том, что фазовый состав покрытий определяется током на Pb-катоде (ток на Ti-катоде равен 3,5 А для всех образцов), а также величинами потоков аргона и азота. При токе разряда на Pb-катоде 0,2 А (рис. 28а) покрытие характеризуется отсутствием TiN и наличием отражений от Pb и PbO, при этом дифракция от Pb свидетельствует о том, что он присутствует в виде кристаллической и аморфной составляющих, а дифракция от PbO присутствует совместно с Pb в (интервале углов $2\theta \sim 25 \div 33^\circ$) виде специфического для аморфной структуры «галло» (рис. 28б).

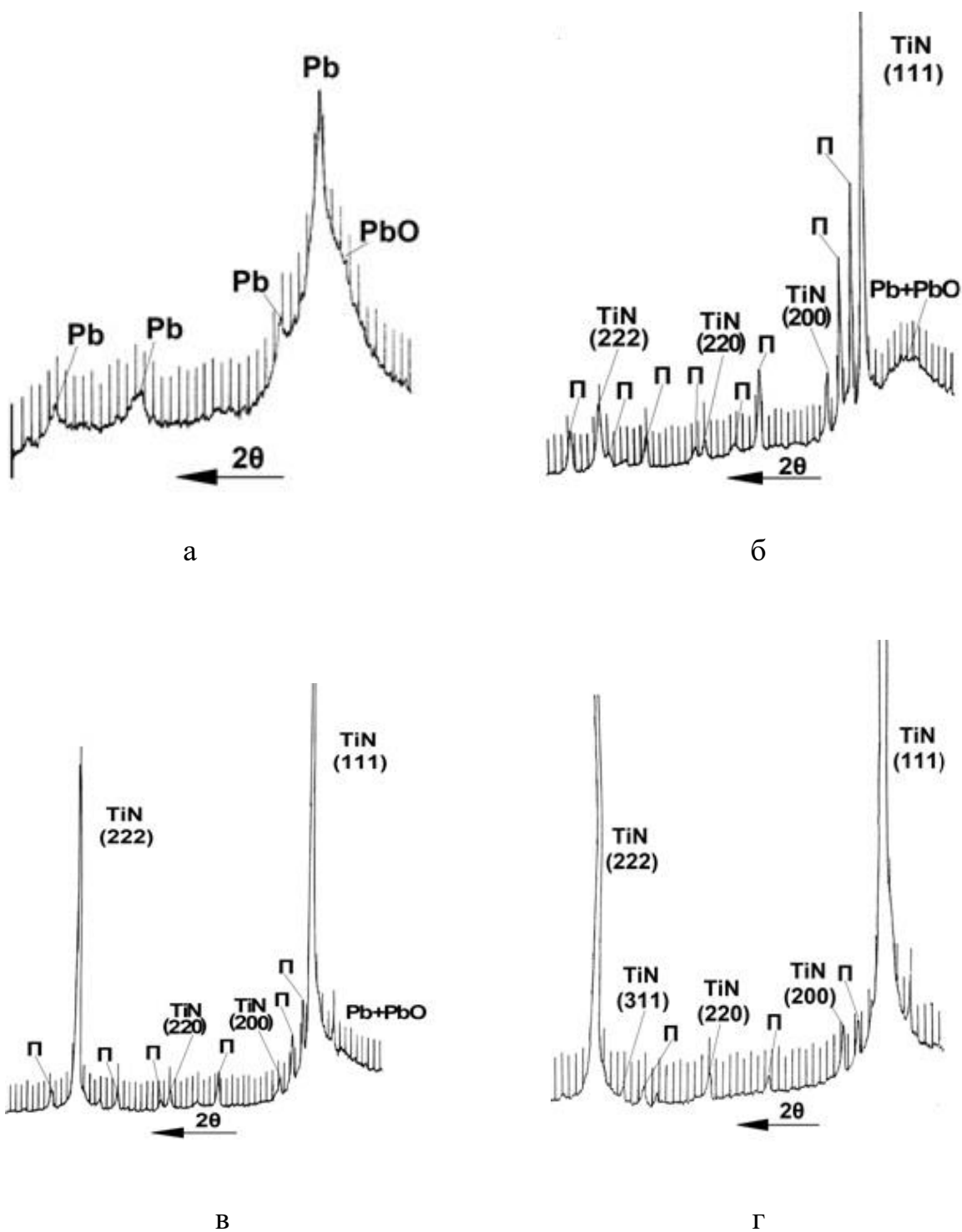


Рисунок 28. Дифрактограммы магнетронных TiN–Pb-покрытий на титане:
 а – обр. 1 ($V_{\text{TiN}}/V_{\text{Pb} + \text{PbO}} = 0$); б – обр. 3 (0,7); в – обр. 6 (0,55); г – обр. 8 (>10);

П – подложка

С увеличением отношения потоков аргона и азота (см. рис. 28 б и в) происходит рост содержания TiN в покрытии, о чем свидетельствует повышение его объемной доли по отношению к Pb + PbO (см. таблицу 6 и рис. 29). При $Q_{Ar}/Q_{N_2} = 4,3$ (см. рис. 28 г) на рентгенограмме вообще отсутствуют рефлексы Pb и PbO. С учетом чувствительности дифракционной картины мы оценили отношение долей $V_{TiN}/V_{Pb + PbO} > 10$.

Отношение объемных долей TiN и Pb + PbO определяли отношением 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. 29 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 параметром количественного фазового состава покрытия, с ним коррелирует и микротвердость (рис. 30а), которая растет со снижением потока азота, а также износостойкость, которая при этом падает (рис. 30б).

Следует отметить, что толщина (h) покрытий варьируется в широких пределах от 2 до 5 мкм (см. таблицу 6) 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 с термодиффузионным процессом [29], однако, эти температуры (500-600 °С) намного превышают температуры магнетронного напыления.

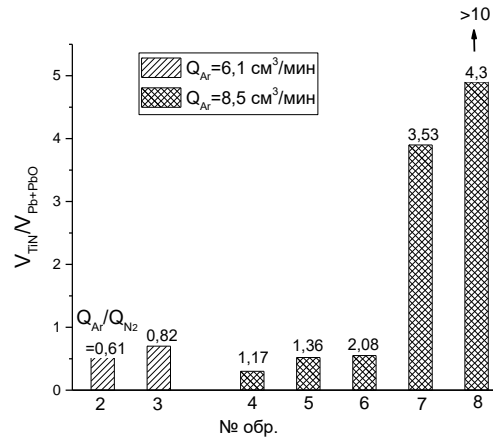


Рисунок 29. Зависимость отношения объемных долей TiN и Pb + PbO в TiN-Pb – покрытиях от параметров процесса напыления (см. таблицу б)

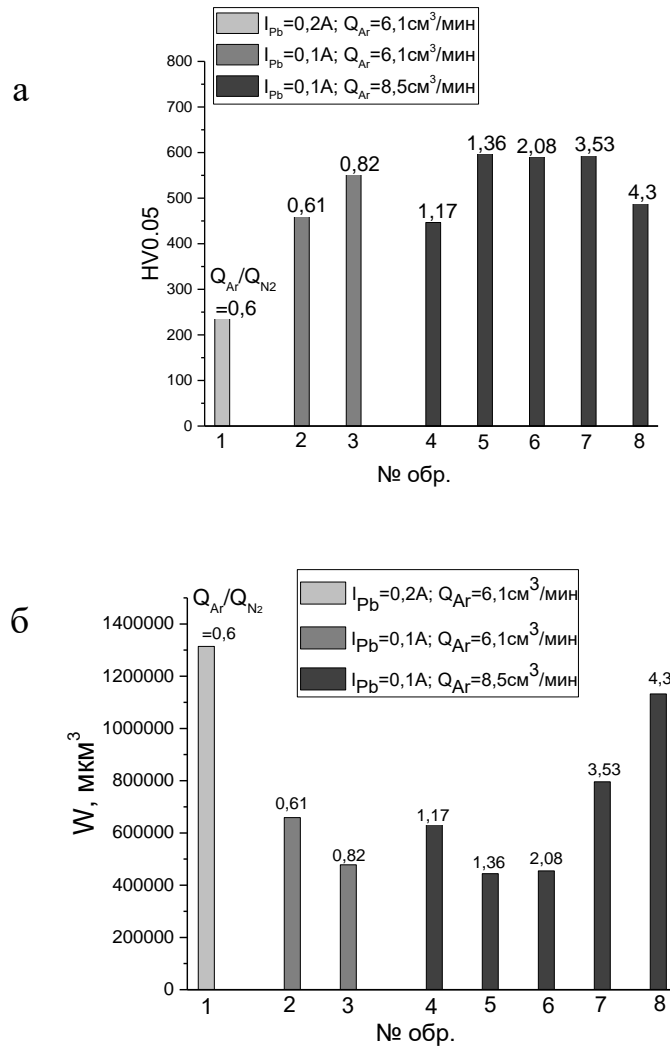


Рисунок 30. Зависимость микротвердости (а) и объемного износа (б) TiN-Pb – покрытий от параметров процесса напыления (см. таблицу б)

Азотирование для обр. 1–7 может происходить путем захвата газа подложкой [117], а также имплантацией атомов отдачи азота при их бомбардировке на подложке распыленными тяжелыми атомами свинца, имеющими среднюю энергию около 30 эВ [111], а для обр. 8 – прямой имплантацией азота с $E \leq 1$ кэВ. Однако на указанную выше тенденцию увеличения доли нитридной фазы при снижении потока азота для обр. 8 имплантация не повлияла, что может быть вызвано спецификой работы ионного источника с анодным слоем при повышенном давлении.

Данный эффект азотирования представляет самостоятельный интерес и требует специального исследования, поскольку для титана развитие технологии ионного азотирования является весьма актуальным, в особенности если оно совмещается с процессом нанесения покрытия.

На рис. 31 приведены значения полюсной плотности рефлекса (111) для различных условий нанесения покрытий. Выбор именно этого рефлекса обусловлен тем, что подавляющее большинство ионно-плазменных покрытий характеризуются именно этой текстурой, и обычно с ней связаны столбчатая структура этих покрытий и неоптимальные свойства. Для объяснения ее доминирования в работе [107] предложен критерий отбора текстурных компонентов при неравновесном формировании покрытия, основанный на предпочтительности в данных условиях кристаллитов с ориентацией (111), которая характеризуется изотропией модуля Юнга в плоскости этого текстурного компонента.

Изучению формирования текстуры в PVD-покрытиях уделяется большое внимание [32]. 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 обр. 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. 30, б)

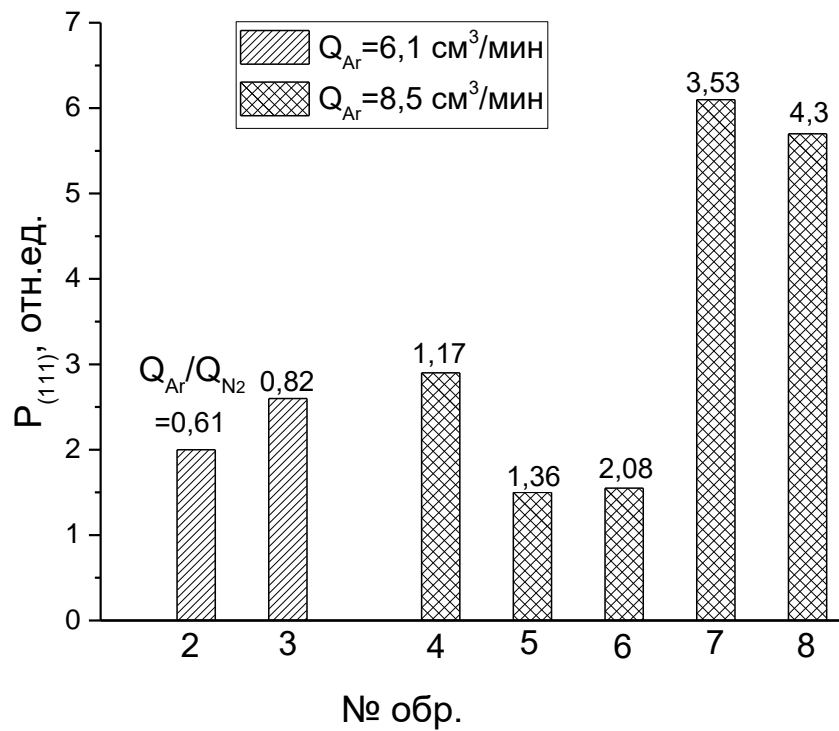


Рисунок 31. Полюсные плотности текстурного рефлекса (111) нитрида титана для различных условий напыления композитных TiN–Pb-покрытий

сопровождается резким усилением текстурного компонента (111) (рис. 31). Следует также отметить, что TiN характеризуется «отрицательной» упругой анизотропией, при которой в нормальном плоскости (111) направлении $\langle 111 \rangle$ модуль Юнга наименьший (418 ГПа), в то время как максимальная величина модуля Юнга в направлении $\langle 001 \rangle$ составляет 558 ГПа [120]. Следовательно, в направлении $\langle 111 \rangle$ силы межатомной связи минимальны, что может непосредственно влиять на сопротивление износу.

4.2. Сравнение структуры и свойств многослойных TiN-Pb покрытий на сплаве ВТ6 и стали 12Х18Н10Т

Представленные в разделе 4.1 результаты относительно низкотемпературного азотирования сплава ВТ6, полученные при нанесении многослойных TiN-Pb покрытий, стимулировали проведение дополнительных исследований по определению роли подложки в обнаруженном эффекте.

Поэтому далее в данной работе мы провели сравнительные исследования изменения физико-механических свойств и структуры полученного магнетронным распылением покрытия из легированного свинцом нитрида титана TiN-Pb на двух подложках: сплаве ВТ6 и стали 12Х18Н10Т в зависимости от соотношения расходов активного и инертного газов [112].

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 в разделе 4.1.

В табл. 7 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}). На рис. 32 приведены дифрактограммы покрытий, нанесенных по режимам, указанным в табл.7. Фазовый состав покрытий зависит от тока дуги на Pb катоде (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 12X18P10T (рис. 32 а, в, д, ж) при одинаковых режимах напыления отличаются от дифрактограмм покрытий, нанесенных на титановый сплав ВТ6 (рис. 32 б, г, е, з) 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 12X18Н10Т (табл.7).

Таблица 7.

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 пм
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 на Pb катоде 0,2А покрытия содержат только Pb и PbO (Рис. 32 а,б). При этом дифракция от Pb содержит как аморфную, так и кристаллическую составляющие, а для PbO присутствует только «галло» от аморфной структуры. При токе дуги на Pb катоде 0,1А покрытия содержат кроме Pb и PbO также и рефлексы от δ -TiN нитрида. На рис. 33 приведена зависимость количества

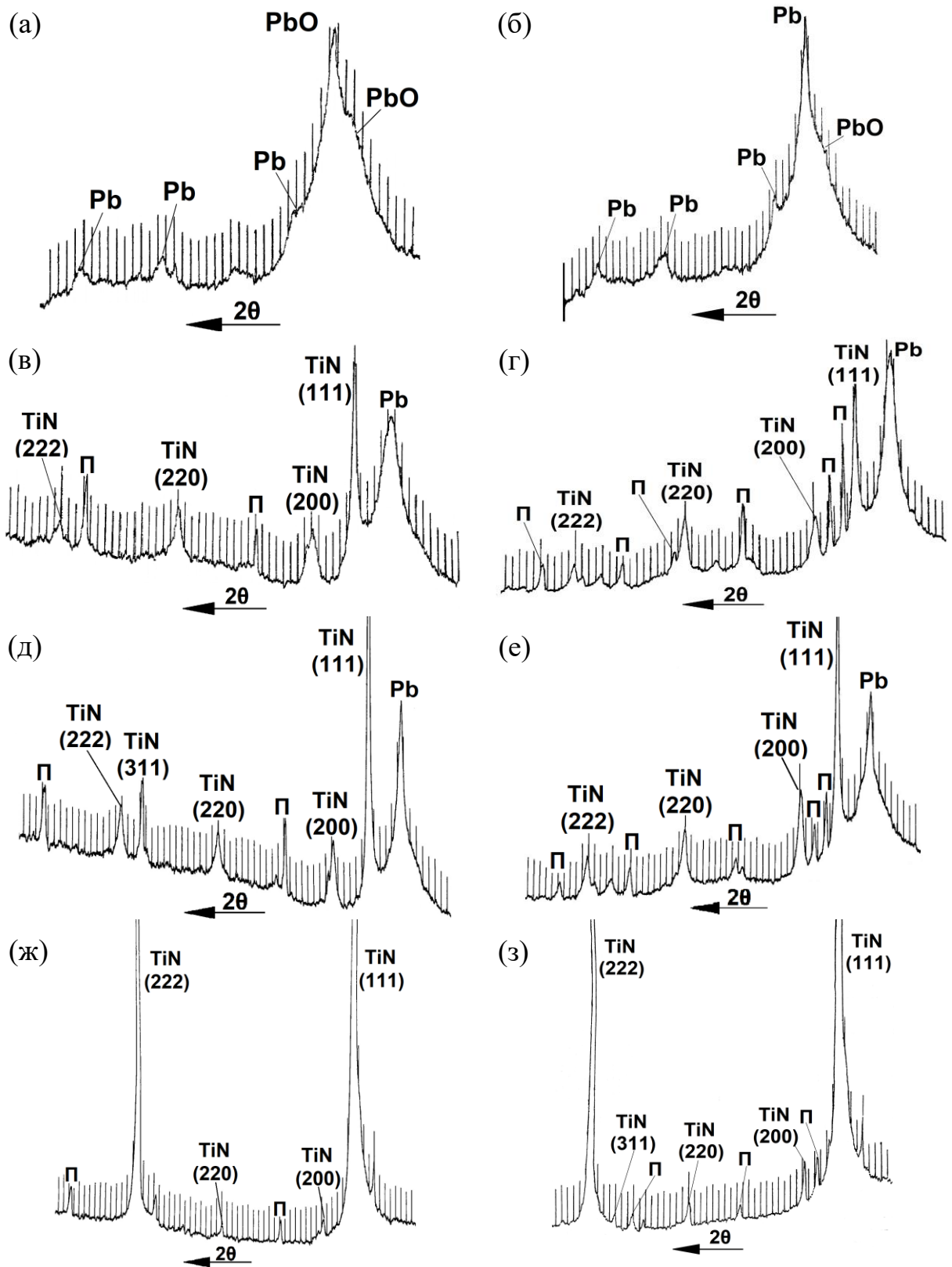


Рисунок. 32. Рентгенограммы магнетронных покрытий TiN-Pb, нанесенных на VT6 (б, г, е, з) и сталь 12X18P10T (а, в, д, ж): а, б – $I_{Pb}=0,2A$; $Q_{Ar}/Q_{N2}=0,61$; в, г - $I_{Pb}=0,1A$; $Q_{Ar}/Q_{N2}=1,36$; д, е - $I_{Pb}=0,1A$; $Q_{Ar}/Q_{N2}=2,08$; ж, з - $I_{Pb}=0,1A$; $Q_{Ar}/Q_{N2}=4,3$

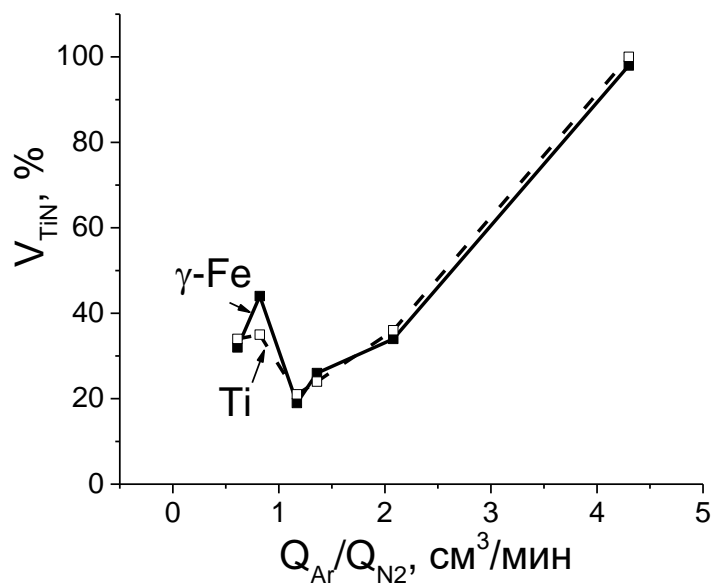


Рисунок 33. Зависимость количества фазы TiN в магнетронных покрытиях TiN-Pb на VT6 (Ti) и сталь 12X18H10T (γ -Fe) от отношения потоков Ar и N₂ (Q_{Ar}/Q_{N2})

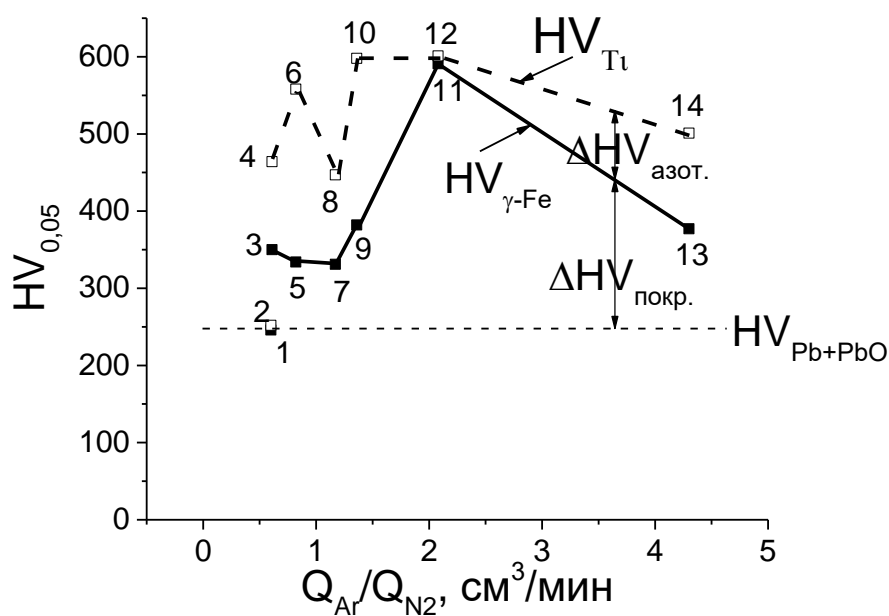


Рисунок 34. Зависимость микротвердости образцов после нанесения TiN-Pb магнетронных покрытий на VT6 (HV_{Ti}) и сталь 12X18H10T ($HV_{\gamma-Fe}$) от отношения потоков Ar и N₂ (Q_{Ar}/Q_{N2})

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 VT6 и 12X18H10T при одинаковых режимах. При том, что фазовый состав покрытий аналогичен (рис. 32), 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 VT6). 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).

Наиболее неожиданным результатом является обнаруженное сильное различие твердости покрытий, нанесенных на VT6 и 12X18H10T при одинаковых режимах. При том, что фазовый состав покрытий аналогичен (рис. 32), 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 VT6). 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. В [122] приведена Вегардовская зависимость периода решетки от содержания азота, с

помощью которой можно оценить по измеренной величине периода решетки концентрацию в ней азота. Однако образование твердого раствора внедрения сопровождается формированием остаточных напряжений, которые также изменяют величину периода решетки. Существует методика разделения этих эффектов [123], основанная на том, что примеси внедрения и упругие напряжения по-разному влияют на периоды «с» и «а» ГПУ решетки. Примеси внедрения сильнее влияют на период «с», а напряжения на период «а», поскольку модуль Юнга в плоскости базиса почти на 40% ниже, чем по оси «с». Однако применение этой методики требует специального эксперимента. В нашем случае 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».

Обнаруженный эффект представляет самостоятельный интерес, поскольку азотирование титана является перспективной технологией, однако ее реализация сопряжена с существенными проблемами по сравнению, например, со сталями [124], 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, когда азот в камере поглощается подложкой [117], дополняются возможной имплантацией атомов отдачи азота тяжелыми атомами свинца с энергией ~ 30 эВ [111].

На рис. 34 приведена зависимость микротвердости покрытий от отношения потоков Ar и N₂ (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. 7), 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 12X18H10T, 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 12X18H10T, также выше, чем их измеренная твердость (подложка менее твердая). В результате разница между твердостью покрытий, напыленных на 12X18H10T 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 12X18H10T 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 позволяет интерпретировать полученные результаты.

Для поверхности покрытия TiN-Pb характерна глобулярная структура (рис. 35а). Средний размер глобул составляет ~ 1,3 мкм. При этом глобулы состоят из разно ориентированных кристаллитов размером менее 0.1 мкм (рис. 35б).

Содержание Pb в покрытии при токе на свинцовом катоде 0,1 А зависит от отношения $Q_{\text{Ar}}/Q_{\text{N}_2}$. Для этих покрытий характерно высокое содержание кислорода (до 40 ат. %), что в основном связано с окислением свинца в структуре покрытия, а также возможным формированием оксинитридов.

При энергодисперсионном анализе методом картирования выявлено, что на поверхности покрытия присутствуют области с преимущественным

содержанием Pb и O размером до 2,5 мкм (рис. 36). Рентгенофазовый анализ обнаружил присутствие в покрытии помимо TiN также присутствие Pb и PbO. В табл. 7 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. В работе [107] показано, что покрытия TiN и ZrN с интенсивной (111) текстурой характеризуются двукратным снижением твердости по сравнению с покрытиями такого же состава, но бестекстурным. На рис. 37 приведены значения полюсной плотности рефлекса (111) в зависимости от отношения потоков Ar и N₂ (Q_{Ar}/Q_{N_2}). Полюсная плотность (111) изменяется немонотонно, при этом обнаруживается корреляция ее зависимости от отношения потоков с зависимостями микротвердости (рис. 34) и количества нитридной фазы (рис. 33).

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. 34) и при этом полюсная плотность (111) увеличивается почти в три раза для покрытий на VT6 и 12X18H10T.

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 (рис. 32 ж, з). 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. Необходимо отметить, что интенсивная текстура (111) может внести дополнительный вклад в снижение твердости,

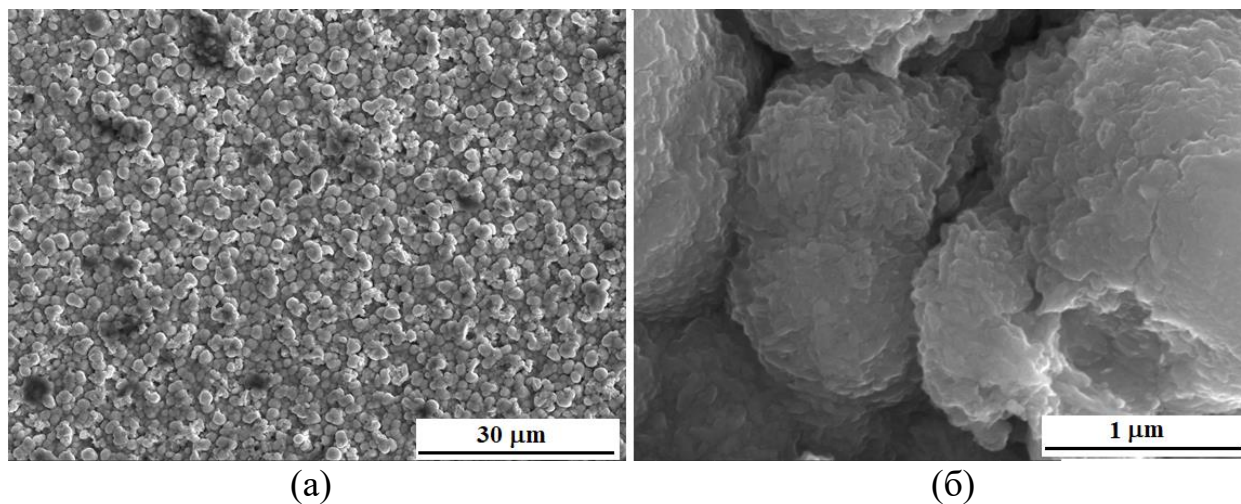


Рисунок 35. Изображения РЭМ во вторичных электронах структуры поверхности покрытия TiN-Pb на подложке из титанового сплава ВТ6 (а) и структуры отдельных глобул (б)

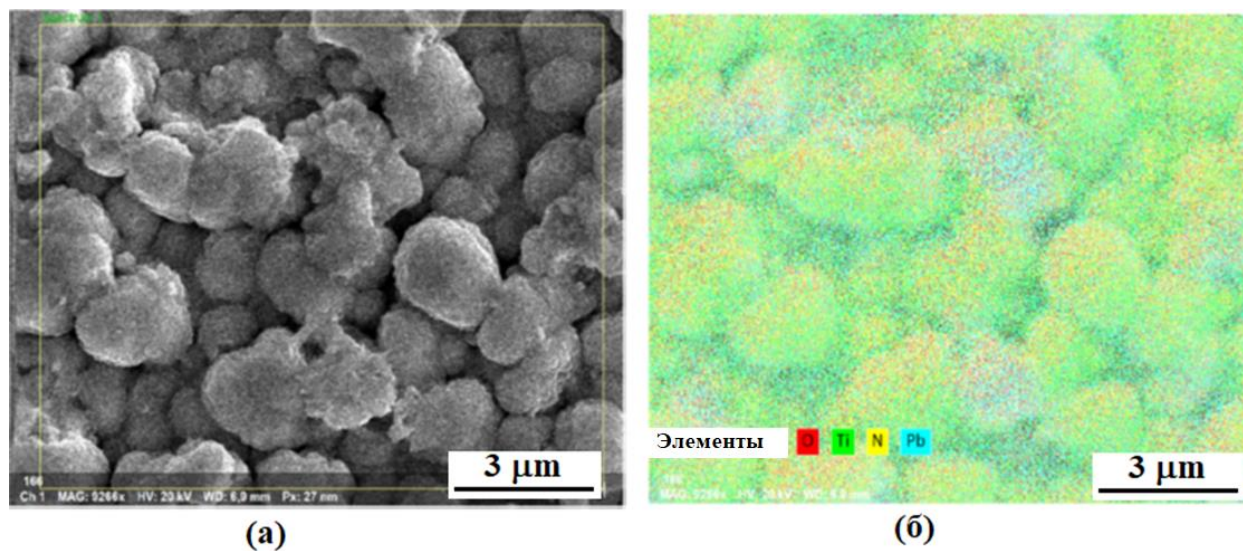


Рисунок 36. Изображение РЭМ во вторичных электронах поверхности покрытия TiN-Pb на подложке из титанового сплава ВТ6 (а) и суммарная карта распределения элементов по данной области, полученная рентгеновским микроанализом (б)

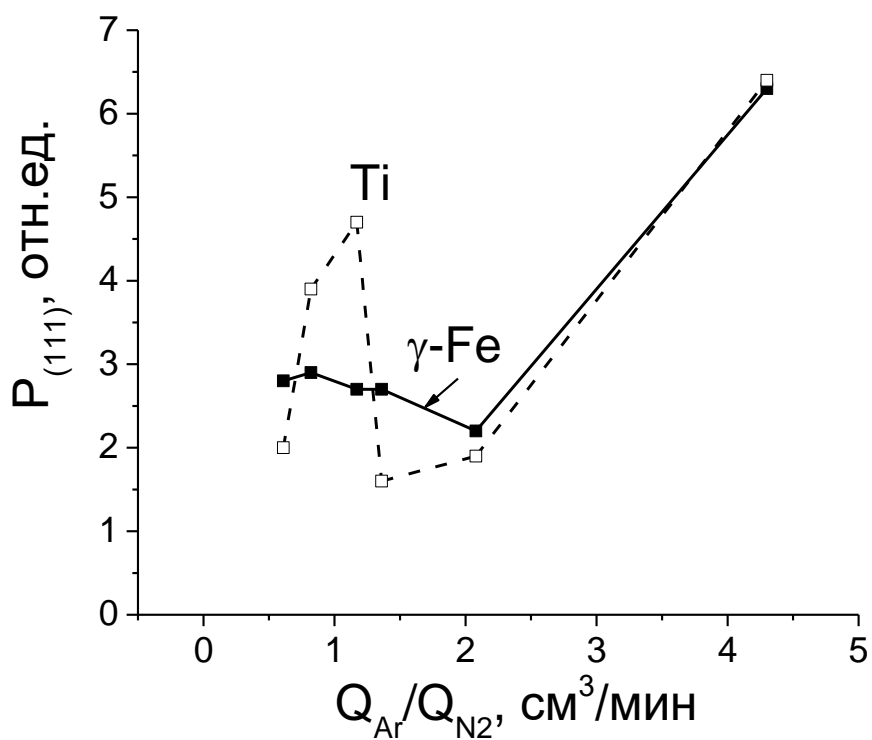


Рисунок 37. Зависимость полюсной плотности рефлекса (111) фазы TiN магнетронных покрытий TiN-Pb на ВТ6 (Ti) и сталь 12Х18Н10Т (γ -Fe) от отношения потоков Ar и N₂ (Q_{Ar}/Q_{N2})

поскольку TiN характеризуется минимальной величиной модуля Юнга в нормальном плоскости (111) направлении $\langle 111 \rangle [120]$.

4.3 Выводы по главе 4

1. Исследовано влияние режимов магнетронного напыления на микротвердость, фазовый состав и текстуру TiN-Pb покрытий на ВТ6 и 12Х18Н10Т.
2. Показано, что фазовый состав и микротвердость покрытий определяется током на Pb катоде, отношением потоков аргона и азота, а микротвердость зависит также от материала подложки.
3. Покрытие состоит только из Pb и PbO при токе на Pb катоде 0,2А, а при токе 0,1А в состав покрытия входит также TiN.
4. Показано, что более высокая твердость покрытий на сплаве ВТ6 по сравнению с покрытиями на 12Х18Н10Т обусловлена упрочнением титановой подложки в результате азотирования, оценен вклад этого эффекта в результирующую микротвердость покрытий.
5. 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам сделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Методами послойного и со-распыления Pb и Ti мишеней планарных магнетронов напылили много- и монослойные композитные покрытия TiN-Pb и TiPb на подложки из полированных сталей 30ХГСА и 12Х18Н10Т, Мо и сплава 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 ВТб 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.

Литература

- [1] Campbell M.E. Solid Lubricants: A Survey // NASA: Washington, D.C., USA. – 1972. – NASA SP-5059(01). – 132 p.
- [2] Conley P. L. (ed.). Space vehicle mechanisms: elements of successful design. // John Wiley & Sons. – 1998. – 816 p.
- [3] Lince J.R., Loewenthal S.H., Clark C.S. Tribological and chemical effects of long term humid air exposure on sputter-deposited nanocomposite MoS₂ coatings // Wear. – 2019. – Vol. 432-433. – P. 20295.
- [4] Lince J.R., Loewenthal S.H., Clark C.S. Degradation of Sputter-Deposited Nanocomposite MoS₂ Coatings for NIRCам during Storage in Air // In Proceedings of the 43rd Aerospace Mechanisms Symposium. 4-6 May 2016. – Santa Clara, CA, USA. – 2016. – P. 221-234.
- [5] Krantz T., Hakun C., Cameron Z., Shareef I., Dube M. Performance of MoS₂ Coated Gears Exposed to Humid Air During Storage // In Proceedings of the 44th Aerospace Mechanisms Symposium. 16-18 May 2018. NASA/CP—2018-219887. – Cleveland, OH, USA. – 2018. – P. 127-140.
- [6] Vazirisereshk M.R., Martini A., Strubbe D.A., Baykara M.Z. Solid Lubrication with MoS₂: A Review // Lubricants. – 2019. – Vol. 7. – № 7. – P. 57.
- [7] Miyoshi, K. Solid Lubricants and Coatings for Extreme Environments: State-of-the-Art Survey // NASA: Cleveland, OH, USA. – 2007. – № NASA/TM—2007-214668. – 16 p.
- [8] Alvarez R., Garcia-Martin J. M., Lopez-Santos M. C., Rico V., Ferrer F. J., Cotrino J., Gonzalez-Elipse A.R., Palmero, A. On the deposition rates of magnetron sputtered thin films at oblique angles // Plasma Processes and Polymers. – 2014. – Vol. 11. – №. 6. – P. 571-576.
- [9] Семенов А. П. Высокотемпературные твердые смазочные вещества // Трение и износ. – 2007. – Т. 28. – №. 5. – С. 525-538.

- [10] Muratore C., Voevodin A. A. Chameleon Coatings: Adaptive Surfaces to Reduce Friction and Wear in Extreme Environments // *Annual Review of Materials Research*. – 2009. – Vol. 39. – P. 297-324.
- [11] Lince, J.R. Electrical Contact Ring Assemblies // *NASA Space Mechanisms Handbook*. – Cleveland, OH, USA, 1999. – 1999. – NASA/TP-1999-206988. – Chap. 16.
- [12] Roberts E.W. Space tribology: its role in spacecraft mechanisms // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2012. – Vol. 45. – №. 50. – P. 503001.
- [13] Menzel K., Jung H.J., Schmidt J. Development of an Actuator for Ambient to Cryo Application // *In Proceedings of the 40th Aerospace Mechanisms Symposium 12-14 May 2010*. – Cocoa Beach, FL, USA. – 2010. – P. 389-400.
- [14] Hilton M.R., Fleischauer P.D. Applications of solid lubricant films in spacecraft // *Surf Coatings Technol.* – 1992. – Vol. 54/55. – P. 435–441.
- [15] Spalvins T. Lubrication with Sputtered MoS₂ Films // *ASLE International Conference on Solid Lubrication held*. – 1971. – № NASA-TM-X-67832.
- [16] Khare H.S, Burris D.L. The Effects of Environmental Water and Oxygen on the Temperature-Dependent Friction of Sputtered Molybdenum Disulfide // *Tribology Letters*. – 2013. – Vol. 52. – №. 3. – P. 485-493.
- [17] Stupp B.C., Stupp C., Plating H., Francisco S. Synergistic effects of metals co-sputtered with MoS₂ // *Thin Solid Films*. – 1981. – Vol. 84. – №. 3. – P. 257-266.
- [18] Fox V., Renevier N., Teer D., Hampshire J., Rigato V. The structure of tribologically improved MoS₂–metal composite coatings and their industrial applications // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – Vol. 116. – P. 492-497.
- [19] Booser E. R. *Tribology data handbook: an excellent friction, lubrication, and wear resource* // CRC press. – 1997.
- [20] Bowden F., Tabor D. *The Friction and Lubrication of Solids* // New York: Oxford Univ. Press. – 1950. – 337 p.
- [21] Wan S.H. Solid Lubricant: Soft Metal // *Encyclopedia of Tribology*. – 2013. – P. 3152–3159.

- [22] Brewe D., Scibbe H., Anderson W., Film-transfer studies of seven ball-bearing retainer materials in 60 R (33 K) hydrogen gas at 0.8 million DN value // National Aeronautics and Space Administration. – 1966. – Vol. 3730
- [23] Wisander D. Lead, Indium, and Tin as Potential Lubricants in Liquid Hydrogen // NASA Tech. Note, TND-6455 – 1971.
- [24] Sherbiny M., Hailing, J. Friction and Wear of Ion-Plated Soft Metallic Films // Wear. – 1977. – Vol. 45. – №. 2. – P. 211-220.
- [25] Salem F., Elsherbiny M. Ion plated thin metallic film lubricants for rockets and space vehicles // The International Conference on Applied Mechanics and Mechanical Engineering. – 1984. - № 2. – P. 189-198.
- [26] Tsuya Y., Takagi R., Lubricating properties of lead films on copper // Wear. – 1964. – Vol. 7. – №. 2. – P. 131-143.
- [27] El-Sherbiny M., SALEM F. The friction of solid film lubricants: a theoretical approach // Proceedings of 3rd Int. conf. on Solid Lubricants, ASME. – 1984. – P. 39-43.
- [28] El-Sherbiny M., Salem F. A wear equation for solid lubricant films // 3rd Int. Conf. on Solid Lubricants, ASLE, Denver, 1984 Aug. – 1984. – P. 44-49.
- [29] Hintermann H., Nat S. Silver-Indium Self Lubricating Alloys // First European Tribology Congress, London. – 1973. – Vol. 1. – P. 201-206.
- [30] Musil J., Karvankova P., Kasl J. Hard and superhard Zr – Ni – N nanocomposite films // Surface and Coatings Technology. – 2001. – Vol. 139. – №. 1. – P. 101-109.
- [31] Castaldi L., Kurapov D., Reiter A., Shklover V., Schwaller P., Patscheider J. Effect of the oxygen content on the structure, morphology and oxidation resistance of Cr–O–N coatings // Surface and Coatings Technology. – 2008. – Vol. 203. – №. 5-7. – P. 545-549.
- [32] Veprek S., Reiprich S., Shizhi L. Superhard nanocrystalline composite materials: The TiN/Si₃N₄ system // Applied physics letters. – 1995. – Vol. 66. – №. 20. – P. 2640-2642.

- [33] Mulligan C. P., Blanchet T. A., Gall D. CrN–Ag nanocomposite coatings: Effect of growth temperature on the microstructure // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – Vol. 203. – №. 5-7. – P. 584-587.
- [34] Han J. G., Myung H. S., Lee H. M., Shaginyan, L. R. Microstructure and mechanical properties of Ti–Ag–N and Ti–Cr–N superhard nanostructured coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – Vol. 174. – P. 738-743.
- [35] Tian X. B., Wang Z. M., Yang S. Q., Luo Z. J., Fu R. K., Chu P. K. Antibacterial copper-containing titanium nitride films produced by dual magnetron sputtering // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – Vol. 201. – №. 19-20. – P. 8606-8609.
- [36] Yao S. H., Su Y. L., Kao W. H., Cheng K. W. Evaluation on wear behavior of Cr–Ag–N and Cr–W–N PVD nanocomposite coatings using two different types of tribometer // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 201. – №. 6. – P. 2520-2526.
- [37] Kertzman Z., Marchal J., Suarez M., Staia M. H., Filip P., Kohli P., Aouadi S. M. Mechanical, tribological, and biocompatibility properties of ZrN-Ag nanocomposite films // *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*. – 2008. – Vol. 84. – №. 4. – P. 1061-1067.
- [38] De los Arcos T., Oelhafen P., Aebi U., Hefti A., Düggelin M., Mathys D., Guggenheim, R. Preparation and characterization of TiN–Ag nanocomposite films // *Vacuum*. – 2002. – Vol. 67. – №. 3-4. – P. 463-470.
- [39] Li Z. G., Miyake S., Kumagai M., Saito H., Muramatsu, Y. Hard nanocomposite Ti–Cu–N films prepared by dc reactive magnetron co-sputtering // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – Vol. 183. – №. 1. – P. 62-68.
- [40] Kelly P. J., Li H., Whitehead K. A., Verran J., Arnell R. D., Iordanova, I. A study of the antimicrobial and tribological properties of TiN/Ag nanocomposite coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2009. – Vol. 204. – №. 6-7. – P. 1137-1140.

- [41] Shin J. H., Wang Q. M., Kim K. H. Microstructural evolution and tribological behavior of Mo–Cu–N coatings as a function of Cu content // *Materials Chemistry and Physics*. – 2011. – Vol. 130. – №. 3. – P. 870-879.
- [42] Wang Y., Lin R. Y. Amorphous molybdenum nitride thin films prepared by reactive sputter deposition // *Materials Science and Engineering: B*. – 2004. – Vol. 112. – №. 1. – P. 42-49.
- [43] Valli J., Makela U., Hentzell H. T. G. Tribological properties of MoN_x coatings in contact with copper // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1986. – Vol. 4. – №. 6. – P. 2850-2854.
- [44] Kazmanli M. K., Orgen M., Cakir A. F. Effect of nitrogen pressure, bias voltage and substrate temperature on the phase structure of Mo–N coatings produced by cathodic arc PVD // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – Vol. 167. – №. 1. – P. 77-82.
- [45] Heo S. J., Kim K. H., Kang M. C., Suh J. H., Park C. G. Syntheses and mechanical properties of Mo–Si–N coatings by a hybrid coating system // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 201. – №. 7. – P. 4180-4184
- [46] Suszko T., Gulbiński W., Jagielski J. The role of surface oxidation in friction processes on molybdenum nitride thin films // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 194. – №. 2-3. – P. 319-324.
- [47] Lyo I. W., Ahn H. S., Lim D. S. Microstructure and tribological properties of plasma-sprayed chromium oxide–molybdenum oxide composite coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – Vol. 163. – P. 413-421.
- [48] Myung H. S., Lee H. M., Shaginyan L. R., Han J. G. Microstructure and mechanical properties of Cu doped TiN superhard nanocomposite coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – Vol. 163. – P. 591-596.
- [49] De los Arcos T., Oelhafen P., Aebi U., Hefti A., Düggelin M., Mathys D., Guggenheim R. Preparation and characterization of TiN–Ag nanocomposite films // *Vacuum*. – 2002. – Vol. 67. – №. 3-4. – P. 463-470.

- [50] Baker M. A., Kench P. J., Joseph M. C., Tsotsos C., Leyland A., Matthews A. The nanostructure and mechanical properties of PVD CrCu (N) coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – Vol. 162. – №. 2-3. – P. 222-227.
- [51] Lee J. W., Kuo Y. C., Chang Y. C. Microstructure and mechanical properties of pulsed DC magnetron sputtered nanocomposite Cr–Cu–N thin films // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – T. 201. – №. 7. – P. 4078-4082.
- [52] Kuo Y. C., Lee J. W., Wang C. J., Chang Y. J. The effect of Cu content on the microstructures, mechanical and antibacterial properties of Cr–Cu–N nanocomposite coatings deposited by pulsed DC reactive magnetron sputtering // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – Vol. 202. – №. 4-7. – P. 854-860.
- [53] Mulligan C. P., Blanchet T. A., Gall D. CrN–Ag nanocomposite coatings: Tribology at room temperature and during a temperature ramp // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – T. 204. – №. 9-10. – P. 1388-1394.
- [54] Musil J., Zeman P., Hruby H., Mayrhofer P. H. ZrN/Cu nanocomposite film—a novel superhard material // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – Vol. 120. – P. 179-183.
- [55] Zeman P., Cerstvy R., Mayrhofer P. H., Mitterer C., Musil J. Structure and properties of hard and superhard Zr–Cu–N nanocomposite coatings // *Materials Science and Engineering: A*. – 2000. – Vol. 289. – №. 1-2. – P. 189-197
- [56] Gulbinski W., Suszko T. Thin films of Mo₂N/Ag nanocomposite—the structure, mechanical and tribological properties // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 201. – №. 3-4. – P. 1469-1476.
- [57] Aouadi S. M., Paudel Y., Luster B., Stadler S., Kohli P., Muratore C., Hager C., Voevodin A. A. Adaptive Mo₂N/MoS₂/Ag tribological nanocomposite coatings for aerospace applications // *Tribology Letters*. – 2008. – Vol. 29. – №. 2. – P. 95-103.
- [58] Ozturk A., Ezirmik K. V., Kazmanli K., Urgan M., Eryilmaz O. L., Erdemir A. Comparative tribological behaviors of TiN–, CrN– and MoN– Cu nanocomposite coatings // *Tribology International*. – 2008. – Vol. 41. – №. 1. – P. 49-59.

- [59] Zhang, T.F., Pu, J.J., Xia, Q.X., Son, M.J. and Kim, K.H. Microstructure and nano-wear property of Si-doped diamond-like carbon films deposited by a hybrid sputtering system // *Materials Today: Proceedings*, 3. – 2016. – P. 190-196.
- [60] Erdemir A., A crystal chemical approach to the formulation of self-lubricating nanocomposite coatings // *Surface & Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 200. – № 5-6. – P. 1792-1796.
- [61] Gulbidski W., Suszko T., Sienicki W., Warcholidski B. Tribological properties of silver-and copper-doped transition metal oxide coatings // *Wear*. – 2003. – Vol. 254. – Is. 1-2. – P. 129-135.
- [62] Dietzel, A. Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silicaten // *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*. – 1942. – T. 48. – №. 1. – C. 9-23.
- [63] Armstrong W.M., Chaklader A.C.D., De Clene M.L.A., Interface Reactions Between Metals and Ceramics: II, Refractory Metals-Fused SiO₂, System // *Journal of The American Ceramic Society*. – 1962. – Vol. 45. – № 9. – P. 407-412
- [64] Vorres, K. S. Estimation of Phase Diagrams: II, Compound Formation in Binary Systems // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1965. – Vol. 48. – № 2. – P. 113–114.
- [65] Erdemir A., Shenhua L., Yunasheng J. Relation of certain quantum chemical parameters to lubrication behavior of solid oxides // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2005. – № 6. – P. 203-218.
- [66] Kelly P.J., Li H., Benson P.S., Whitehead K.A., Verran J., Arnell R.D., Iordanova I. Comparison of the tribological and antimicrobial properties of CrN/Ag, ZrN/Ag, TiN/Ag, and TiN/Cu nanocomposite coatings // *Surface & Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 205. – № 5. – P. 1606–1610.
- [67] Chen X., Ning C. Accurate electron affinity of Pb and isotope shifts of binding energies of Pb⁻ // *The Journal of Chemical Physics*. – 2016. – Vol. 145. – №. 8. – P. 084303.

- [68] Anderson J. S., Sterns M. The intermediate oxides of lead // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1959. – Vol. 11. – №. 4. – P. 272-285.
- [69] Bowden F. P., Tabor D. *The friction and lubrication of solids* // Clarendon Press. – 2001. – Vol. 1. – 374 p.
- [70] Zimmerman R., Broitman E., Latorre D. The growth of single-crystal films of silver on rock salt by ion plating // *Thin solid films*. – 1988. – Vol. 165. – №. 1. – P. L101-L105.
- [71] Broitman E., Flores-Ruiz F.J., Giulio M.D., Gontad F., Lorusso A., Perrone A. Microstructural, nanomechanical, and microtribological properties of Pb thin films prepared by pulsed laser deposition and thermal evaporation techniques // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 2016. – Vol. 34. – №. 2. – P. 021505.
- [72] Freund L. B., Suresh S. *Thin film materials: stress, defect formation and surface evolution* // Cambridge university press. – 2004. – 802 p.
- [73] Doria D., Lorusso A., Belloni F., Nassisi V., Torrisi L., Gammino S. A study of the parameters of particles ejected from a laser plasma // *Laser and Particle Beams*. – 2004. – Vol. 22. – №. 4. – P. 461-467.
- [74] Baraldi G., Perea A., Afonso C. N. Dynamics of ions produced by laser ablation of ceramic Al_2O_3 and Al at 193 nm // *Applied Physics A*. – 2011. – Vol. 105. – №. 1. – P. 75-79.
- [75] Gerkema J. Lead thin film lubrication // *Wear*. – 1985. – Vol. 102. – №. 3. – P. 241-252
- [76] Todd M. J. Lead-film lubrication in air and vacuum // *Proc. 1st. Europ. Space Trib. Symp., Frascati, Italy, ESA SP-111, Oct. 1975.* – 1975 – P. 225-238.
- [77] Miyoshi K., Iwaki M., Gotoh K, Obara S., Imagawa K. Friction and wear properties of selected solid lubricating films, Part 2: Ion-plated lead films // *Glenn research centre*. – 2000. – № NAS A/TM–2000-209088/PART2. – 20 p.
- [78] Polcar T., Cavaleiro A. Review on self-lubricant transition metal dichalcogenide nanocomposite coatings alloyed with carbon // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 206. – №. 4. – P. 686-695.

- [79] Domínguez-Meister S., Conte M., Igartua A., Rojas T. C., Sánchez-López J. C. Self-lubricity of WSe_x nanocomposite coatings // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2015. – Vol. 7. – №. 15. – P. 7979-7986.
- [80] Voevodin A. A., Fitz T. A., Hu J. J., Zabinski J. S. Nanocomposite tribological coatings with “chameleon” surface adaptation // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2002. – Vol. 20. – №. 4. – P. 1434-1444.
- [81] Christy R. I., Ludwig H. R. Rf sputtered MoS₂ parameter effects on wear life // Thin Solid Films. – 1979. – Vol. 64. – №. 2. – P. 223-229.
- [82] Zhang, X., Vitchev, R. G., Lauwerens, W., Stals, L., He, J., & Celis, J. P. Effect of crystallographic orientation on fretting wear behaviour of MoS_x coatings in dry and humid air // Thin solid films. – 2001. – Vol. 396. – №. 1-2. – P. 69-77.
- [83] Fleischauer P. D. Effects of crystallite orientation on environmental stability and lubrication properties of sputtered MoS₂ thin films // Asle Transactions. – 1984. – Vol. 27. – №. 1. – P. 82-88.
- [84] Teer D. G., Hampshire J., Fox V., Bellido-Gonzalez V. The tribological properties of MoS₂/metal composite coatings deposited by closed field magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology. – 1997. – Vol. 94. – P. 572-577.
- [85] Renevier N. M., Oosterling H., Konig U., Dautzenberg H., Kim B. J., Geppert L., Leopold J. Performance and limitations of MoS₂/Ti composite coated inserts // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 172. – №. 1. – P. 13-23.
- [86] Singh H., Mutyala K. C., Mohseni H., Scharf T. W., Evans R. D., Doll G. L. Tribological performance and coating characteristics of sputter-deposited Ti-doped MoS₂ in rolling and sliding contact // Tribology Transactions. – 2015. – Vol. 58. – №. 5. – P. 767-777.
- [87] Wahl K. J., Seitzman L. E., Bolster R. N., Singer I. L. Low-friction, high-endurance, ion-beam-deposited Pb–Mo–S coatings // Surface and Coatings Technology. – 1995. – Vol. 73. – №. 3. – P. 152-159.
- [88] Wahl K. J., Dunn D. N., Singer I. L. Wear behavior of Pb–Mo–S solid lubricating coatings // Wear. – 1999. – Vol. 230. – №. 2. – P. 175-183.

- [89] Dvorak S. D., Wahl K. J., Singer I. L. In situ analysis of third body contributions to sliding friction of a Pb–Mo–S coating in dry and humid air // Tribology letters. – 2007. – Vol. 28. – №. 3. – P. 263-274.
- [90] Nainaparampil J. J., Phani A. R., Krzanowski J. E., Zabinski J. S. Pulsed laser-ablated MoS₂-Al films: friction and wear in humid conditions // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 187. – №. 2-3. – P. 326-335.
- [91] Holbery J.D., Pflueger E., Savan A., Gerbig Y., Luo Q., Lewis D.B., Munz W.-D. Alloying MoS₂ with Al and Au: structure and tribological performance // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 169-170. – P.716-720.
- [92] Mikhailov S., Savan A., Pflüger E., Knoblauch L., Hauert R., Simmonds M., Van Swygenhoven H. Morphology and tribological properties of metal (oxide)–MoS₂ nanostructured multilayer coatings // Surface and Coatings Technology. – 1998. – Vol. 105. – № 1–2. – P. 175-183.
- [93] Simmonds M.C., Savan A., Pflüger E., Van Swygenhoven H. Mechanical and tribological performance of MoS₂ co-sputtered composites // Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. 126. – № 1. – P. 15-24.
- [94] Ding X., Zeng X.T., He X.Y., Chen Z. Tribological properties of Cr- and Ti-doped MoS₂ composite coatings under different humidity atmosphere // Surface and Coatings Technology. – 2010. – Vol. 205. – № 1. – P. 224-231
- [95] Scharf, T.W., Prasad, S.V. Solid lubricants: a review // Journal of materials science. – 2013. – Vol. 48. – №. 2. – C. 511-531.
- [96] Li H., Zhang G., Wang L. Low humidity-sensitivity of MoS₂/Pb nanocomposite coatings // Wear. – 2016. – Vol. 350-351. – P. 1-9.
- [97] Ren S., Li H., Cui M., Wang L., Pu J. Functional regulation of Pb-Ti/MoS₂ composite coatings for environmentally adaptive solid lubrication // Applied Surface Science. – 2017. –Vol. 401. – P.362-372.
- [98] Jiang A., Xiao J., Gong C., Wang Z., Ma S. Structure and electrical transport properties of Pb-doped copper nitride (Cu₃N:Pb) films // Vacuum. – 2019. – Vol. 164. – P. 53-57.

- [99] Suu K., Osawa A., Tani N., Ishikawa M., Nakamura K., Ozawa T., Sameshima K., Kamisawa A., Takasu H. Lead content control of PLZT thin films prepared by RF magnetron sputtering // *Integrated Ferroelectrics*. – 1997. – Vol. 14. – № 1-4. – P. 59-68
- [100] Vepřek S., Nesládek P., Niederhofer A., Glatz F., Jílek M., Šíma M. Recent progress in the superhard nanocrystalline composites: towards their industrialization and understanding of the origin of the superhardness // *Surface and Coatings Technology*. – 1998. – Vol. 108-109. – P. 138-147
- [101] Rohatgi P.K., Ray S., Liu Y. Tribological properties of metal matrix-graphite particle composites // *International materials reviews*. – 1992. – Vol. 37. – №. 1. – P. 129-152.
- [102] Münz W.-D., Lewis D.B., Hovsepian P.E., Schönjahn C., Ehiasarian A., Smith I.J. Industrial scale manufactured superlattice hard PVD coatings // *Surface Engineering*. – 2001. – Vol. 17. – №. 1. – P. 15-27.
- [103] Vepřek S., Jílek, M. Superhard nanocomposite coatings. From basic science toward industrialization // *Pure and applied chemistry*. – 2002. – Vol. 74. – №. 3. – P. 475-481.
- [104] Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем Д44 справочник: В 3 т.: Т. 1 // Под общ. Ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение. – 1996. – 992 с.
- [105] Лесневский Л. Н., Тюрин В. Н., Ушаков А.М. Способ формирования композитных твердосмазочных покрытий на рабочих поверхностях узлов трения. Патент РФ 2416675. 2011.04.20. Бюл. № 11.
- [106] Лозован А.А., Бецофен С.Я., Ляховецкий М.А., Павлов Ю.С., Грушин И.А., Николаев И.А. Влияние параметров магнетронного напыления на структуру TiN-Pb покрытий // *Пленки и покрытия - 2021: труды 15-ой Международной конференции*. 18-20 мая 2021г. – 2021 г. – С. 53-58.
- [107] Бецофен С. Я., Ашмарин А. А., Петров Л. М., Грушин И. А., Лебедев М. А. Влияние параметров ионно-плазменного процесса на текстуру и свойства TiN и ZrN покрытий // *Деформация и разрушение материалов*. – 2021. – №4 – С. 2-9.

- [108] Nose M., Zhou M., Nagae T., Mae T., Yokota M., Saji S. Properties of Zr-Si-N coatings prepared by RF reactive sputtering // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – Vol. 132. – P. 163-168.
- [109] Лозован А.А., Бецофен С.Я., Ляховецкий М.А., Беспалов А.В., Грушин И.А., Павлов Ю.С., Александрова С.С. Исследование влияния параметров процесса ионо-ассистированного напыления на структуру и морфологию покрытий TiPb // *Материалы XVI-й международной научно-технической конференции 15-16 октября 2019 г. МАИ. Материалы конференции*. – Москва: Пробел-2000. – 2019. – С.185-191.
- [110] Gontad F., Lorusso A., Giulio M. D., Eriksson F., Broitman E., Perrone A. Growth of lead thin films on silicon and niobium substrates by sputtering technique // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 2017. – Vol. 35. – №. 3. – P. 031502.
- [111] Somekh R. E. The thermalization of energetic atoms during the sputtering process // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1984. – Vol. 2. – №. 3. – P. 1285-1291.
- [112] Meyer K., Schuller I. K., Falco C. M. Thermalization of sputtered atoms // *Journal of Applied Physics*. – 1981. – Vol. 52. – №. 9. – P. 5803-5805.
- [113] Gras-Marti A., Valles-Abarca J. A. Slowing down and thermalization of sputtered particle fluxes: Energy distributions // *Journal of applied physics*. – 1983. – 54. – №. 2. – P. 1071-1075.
- [114] Droessler L.M., Assender H.E., Watt A.A.R. Thermally deposited lead oxides for thin film photovoltaics // *Materials Letters*. – 2012. – Vol. 71. – P. 51–53.
- [115] Лозован А.А., Бецофен С.Я., Ляховецкий М.А., Павлов Ю.С., Грушин И.А., Кубатина Е.П., Николаев И.А., Структура и свойства композитных TiN–Pb-покрытий, напыленных на сплав ВТ6 магнетронным распылением постоянного тока // *Известия вузов. Цветная металлургия*. – 2021. – Т. 27. – № 4. – С. 70-77.
- [116] Ильин А.А., Бецофен С.Я., Скворцова С.В., Петров Л.М., Банных И.О. Структурные аспекты ионного азотирования титановых сплавов // *Металлы*. – 2002. – №. 3. – С. 6-15.

- [117] Petrov I., Hultman L., Sundgren J.E., Greene J. E. Polycrystalline TiN films deposited by reactive bias magnetron sputtering: Effects of ion bombardment on resputtering rates, film composition, and microstructure // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1992. – Vol. 10. – №. 2. – P. 265-272.
- [118] Бецофен, С. Я., Ашмарин, А. А., Петров, Л. М., Грушин, И. А., Лебедев, М. А. Влияние параметров ионно-плазменного процесса на текстуру и свойства TiN и ZrN покрытий // *Деформация и разрушение материалов*. – 2021. – №. 4. – С. 2-9.
- [119] Betsofen S. Y., Petrov L. M., Lozovan A. A., Lenkovets A. S., Grushin I. A., Lebedev M. A. Effect of bias voltage on texture formation in TiN, ZrN, Ta, Nb and W coatings // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing. – 2020. – Vol. 1713. – №. 1. – P. 012010.
- [120] Saerens A., Van Houtte P., Meert B., Quaeysaegens C. Assessment of different X-ray stress measuring techniques for thin titanium nitride coatings // *Journal of applied crystallography*. – 2000. – Vol. 33. – №. 2. – P. 312-322.
- [121] Лозован А.А., Бецофен С.Я., Павлов Ю.С., Грушин И.А., Кубатина Е.П. структура и свойства магнетронных TiN-Pb покрытий на сплавах ВТ6 и 12Х18Н10Т // *Металлы*. – 2021. – № 5. – С. 94-101.
- [122] WB Pearson: *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*: Pergamon Press, London, New York, Paris, Los Angeles // 1958. – Vol. 13. – №. 8. – 1044 p.
- [123] Бецофен С. Я., Петров Л. М., Ильин А. А., Банных И. О., Луценко А. Н. Исследование влияния текстуры и гетерогенности состава на измерение остаточных напряжений в ионно-плазменных покрытиях // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2004. – №. 1. – С. 39-45.
- [124] Ильин А. А., Бецофен С. Я., Скворцова С. В., Петров Л. М., Банных, И. О. Структурные аспекты ионного азотирования титановых сплавов // *Металлы*. – 2002. – №. 3. – С. 6-15.