

На правах рукописи



МАМОНТОВА ЕКАТЕРИНА ПАВЛОВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ
И ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ФОРМИРОВАНИЯ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДОСМАЗОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ
TiN-Me МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ**

Специальность

2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Москва, 2023 г.

Работа выполнена на кафедре 1101 «Технологии и системы автоматизированного проектирования металлургических процессов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Лозован Александр Александрович

Официальные оппоненты: **Калита Василий Иванович**, доктор технических наук, ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, заведующий лабораторией физикохимии и технологии покрытий.

Ткаченко Никита Владимирович, кандидат технических наук, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына, младший научный сотрудник.

Ведущая организация: ФГБОУ ВО "Московский государственный технологический университет "СТАНКИН"

Защита диссертации состоится «14» декабря 2023 г. в 16 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.327.04 (Д 212.125.15) в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ) по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3, ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvortsovasv@mai.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте: https://mai.ru/upload/iblock/627/1y5d3b35bb7af3mid1ktazranefpqjyd/Mamontova-E.P._2.6.5.-Poroshkovaya-metallurgiya-i-kompozitsionnye-materialy.pdf.

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета



Скворцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Твердые смазочные материалы и покрытия успешно используются при создании и эксплуатации космической техники. Это связано с их эксплуатацией в условиях перепада температур, в вакууме и в атмосфере, при высокой температуре и т.д. Твердые смазочные покрытия (ТСП) широко используются для смазки движущихся частей механизмов, работающих в условиях, где применение жидкой смазки невозможно. 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 неспособна предотвратить контакт металла с металлом.

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

В промышленности для нанесения трибологических покрытий все более широкое применение находят различные варианты магнетронного распыления. Метод позволяет варьировать микроструктуру покрытий, изменять размер зерна, фазовый состав, кристаллографическую ориентацию, что создает механизм регулирования в широком диапазоне свойств покрытий. Постоянное совершенствование метода позволило расширить области его применения и дало возможность контролировать состав и «конструкцию» покрытий. Получено много значимых результатов по твердой смазке. Однако пока окончательного решения всех проблем, связанных с работой в экстремальных условиях, говорить рано. Например, в контексте современных требований по увеличению срока службы на орбите космических аппаратов. Поэтому тема данной работы, посвященной исследованиям перспективных композитных ТСП безусловно **актуальна**.

Объект исследования – Твердые смазочные покрытия системы TiN-Me, где Me – мягкие металлы Cu, In, Sn, Pb.

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

Цель работы заключается в установлении закономерностей влияния геометрии и параметров процесса нанесения многокомпонентных ТСП системы TiN-Me на их структуру, морфологию, состав и свойства для формирования оптимальных покрытий для различных условий эксплуатации.

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

1. Сформировать ТСП TiN-Pb и TiN-Cu/In-Sn с помощью применения схем магнетронного напыления различной геометрии.

2. Провести модернизацию установки напыления для реализации вышеуказанных схем.
3. Изучить влияние вращения подложки на состав и структуру TiN-Pb покрытий.
4. Провести анализ транспорта распыленных атомов Ti и Pb к подложке.
5. Определить влияние параметров разряда, давления и расходов аргона и азота при нанесении многокомпонентных ТСП TiN-Cu/In-Sn на структуру, морфологию, химический и фазовый состав и свойства покрытий.
6. Изучить влияние скорости и направления вращения подложки на состав и структуру TiN-Cu/In-Sn покрытий.
7. Провести трибологические испытания ТСП TiN-Pb и TiN-Cu/In-Sn при комнатной температуре и в условиях ступенчатого нагрева.

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 и трибологические испытания.

Научная новизна работы:

1. Впервые показано, что геометрия процесса напыления влияет на фазовый состав магнетронных покрытий TiN-Pb.
2. Установлены режимы напыления покрытий, дающие спектр структурно-фазовых состояний, включающий столбчатые, столбчато-наноструктурные, бестекстурные и композитные наноструктурные покрытия TiN-Pb с различным содержанием (3 – 13%) Pb.
3. Установлена корреляция параметров процесса образования межкристаллитных пор при напылении покрытия TiN-Cu/In-Sn со скоростью вращения подложки.
4. Обнаружено значительное влияние направления вращения образцов относительно магнетронов на трибологические характеристики покрытий системы TiN-Cu/In-Sn. В частности, показано, что при испытаниях в режиме возвратно-поступательного износа наименьший коэффициент трения (~0,15) показали покрытия с последовательностью осаждения слоев TiN-Cu/In-Sn, сформированные при скорости вращения 2 об/мин.
5. Нагрев образца с последовательностью осаждения слоев TiN-In-Sn/Cu до 200 °С привел к повышению износостойкости покрытия в 5 раз по сравнению с показателями, полученными при испытании покрытия без нагрева.

Практическая значимость работы:

1. Разработан способ получения твердосмазочных покрытий на основе магнетронного распыления мишеней Ti, Pb, Cu, In-Sn отдельных магнетронов.
2. Получено опытное экологичное (отсутствие свинца) твердосмазочное покрытие TiN-In-Sn/Cu с повышенной износостойкостью.

3. Разработана установка для проведения опытных работ по оптимизации состава и свойств многокомпонентных покрытий.

4. Результаты работы использованы при нанесении износостойких покрытий на режущий инструмент для применения в процессах изготовления вакуумного технологического оборудования в ООО «ИТЦ «Микрон».

Работа частично выполнялась в рамках темы гранта № 22-19-00754 Российского научного фонда, по которому соискатель являлся исполнителем.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности влияния геометрии процесса напыления на фазовый состав и структуру в TiN-Pb покрытиях, полученных со-распылением Ti и Pb на неподвижной и вращающейся подложке в различных схемах напыления.

2. Сравнительные исследования влияния параметров напыления на структуру, состав, морфологию и свойства покрытий системы TiN-Cu-In-Sn, полученных на стали AISI 304 распылением мишеней Ti, Cu и In-Sn трех отдельных магнетронов на вращающейся подложке.

3. Результаты экспериментальных исследований влияния направления и скорости вращения подложек на структуру и состав покрытий системы TiN-Cu-In-Sn.

4. Результаты трибологических испытаний покрытий TiN-Pb и TiN-Cu/In-Sn.

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 22 печатных изданиях, из которых 4 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.

Апробация результатов работы.

Основные результаты диссертации докладывались на 12-ти Международных и Всероссийских конференциях: Международной конференции «Авиация и космонавтика (г. Москва, 2019 г., 2020 г.); Международной научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (г. Москва, 2016 г., 2018 г., 2020 г., 2021 г., 2022 г.); Международной научно-практической конференции «Управление качеством» (г. Москва, 2017 г.), Международной молодежной научной конференции «Гагаринские чтения» (г. Москва, 2016 г., 2017., 2018 г.); 25-ой Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Вакуумная техника и технологии - 2018» (г. Санкт-Петербург, 2018 г.).

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 161 наименования и приложения.

Работа содержит 153 страницы машинописного текста, 42 рисунков, 14 таблиц, 1 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи работы, определены объект и предмет исследования, показаны научная новизна, практическая значимость и сведения об апробации работы.

В первой главе рассмотрены основные характеристики и механизмы действия твердосмазочных материалов и покрытий, которые включают мягкие металлы, а также оксидные и нитридные материалы. Проанализированы основные методы формирования самосмазывающихся покрытий, при этом особое внимание уделяется технологиям нанесения магнетронных многокомпонентных твердосмазочных покрытий. Рассмотрены различные варианты геометрических условий нанесения покрытий.

Во второй главе представлены оборудование и методики формирования твердосмазочных композитных покрытий системы «твердая матрица – мягкий металл» различными вариантами магнетронного напыления на плоских подложках из различных материалов, включая обычное и реактивное напыление. Формирование покрытий осуществлялись как с применением мозаичной мишени, так и методами послойного и со-распыления двух отдельных металлических мишеней в режиме постоянного тока и средне-частотном режиме, с использованием и без использования ионного ассистирования, при различных схемах и режимах процесса напыления.



Рисунок 1. Установка УВМ-700-4М.

Напыление покрытий проводилось на созданной на кафедре 1101 Института № 11 МАИ установке магнетронного напыления с замкнутым полем УВМ-700-4М, оснащенной 4-мя прямоугольными магнетронами и протяженным ионным источником с анодным слоем с линейной плотностью ионного тока $i = 2 \text{ mA/cm}$ и энергией ионов $E \sim 1,2 \text{ кэВ}$ (рис.1). В работе использовали

различные схемы процесса магнетронного (со)распыления мозаичной мишени Ti-Pb, а также отдельных моноэлементных катодов, различающихся числом и геометрией их установки и экранами. Протяженные планарные магнетроны с размером мишеней $273 \times 112 \times 10 \text{ мм}$ и ионный источник вертикально размещены в камере на разных дистанциях от подложки и под разными углами друг к другу и к подложке в разных схемах. Разделение камеры на зоны различными экранами в разных схемах напыления предназначено для минимизации переосаждения распыленных атомов мишени одного магнетрона на другой.

Для изготовления мишеней магнетронов использовали Ti марки ВТ1-0, Pb чистотой 99,5 %, Cu чистотой 99,9 % и In-Sn чистотой 99,5 %. Для напыления использовали образцы с полированной поверхностью до шероховатости $R_a \leq$

1,0 мкм размером 25×15×1 мм из стали AISI 304, а также образцы размером Ø25×3 мм и 20×15×10 мм из титанового сплава ВТ6. Образцы очищались в ультразвуковой ванне в бензине и изопропиловом спирте в течение 10 мин и сушились. Затем образцы устанавливали в камеру и проводили откачку камеры до давления 9×10^{-4} Па с охлаждением ловушки жидким азотом. После этого напускали Ar до давления $P_{Ar}=5$ Па и проводили очистку камеры тлеющим разрядом, в течение 15 минут. Далее проводили откачку камеры до давления 7×10^{-4} Па, затем в течение 20 минут проводили очистку заземленной подложки ионами Ar^+ с энергией $E \sim 1,2$ кэВ с помощью протяженного ионного источника с анодным слоем при давлении $P_{Ar} = 5 \times 10^{-2}$ Па и линейной плотности ионного тока $i = 2$ мА·см⁻².

Формирование покрытий TiN-Me проводили по следующим вариантам:

- формирование композитных TiN-Pb покрытий ионно-ассистированным со-распылением мозаичной Ti+Pb мишени магнетрона;
- формирование композитных TiN-Pb покрытий со-распылением двух отдельных моноэлементных Ti и Pb мишеней магнетронов;
- ионно-ассистированное нанесение TiN-Pb покрытий со-распылением двух отдельных моноэлементных катодов магнетронов;
- формирование многослойных композитных TiN-Cu/In-Sn покрытий послойным осаждением распыленных атомов мишеней Ti, Cu, и In-Sn.

Формирование сплавных композитных TiN-Pb покрытий со-распылением и ионно-ассистированное нанесение TiN-Pb покрытий проводилось на неподвижной подложке. Нанесение многослойных композитных TiN-Pb и TiN-Cu/In-Sn покрытий проводилось перемещением подложек поочередно перед магнетронами путем вращения держателя подложек. Управляющими параметрами процесса напыления являлись напряжение и ток магнетронов (U_{Ti} , I_{Ti} , U_{Pb} , I_{Pb}), давление и расход рабочего (Ar) и реактивного газа (N₂), напряжение смещения на подложке $U_{п}$ и отношение потоков газов в камеру Q_{Ar}/Q_{N2} .

Морфологию и состав покрытий исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Quanta 600 с приставкой для энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDS) TRIDENT XM4. Кроме того, исследования элементного состава покрытий проводили на сканирующем электронном микроскопе EVO-40 Carl Zeiss с приставкой EDS INCA Oxford Instr.

Рентгенофазовый анализ выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 в фильтрованном $CuK\alpha$ -излучении с длиной волны $\lambda_{cp} = 1,54178$ Å. Текстуру оценивали методом обратных полюсных фигур (ОПФ) на дифрактометре в $CuK\alpha$ -излучении. Нормированные полюсные плотности (P_{hkl}) для каждого из m -полюсов (hkl) на ОПФ оценивали отношением интегральных интенсивностей рефлексов текстурированного (I_{hkl}^{mex}) и безтекстурного эталона (I_{hkl}^{em}):

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

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

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

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

Толщину покрытий измеряли интерферометрическим методом по уступу, сформированном на образце свидетеле на MicroXAM-100 3D, а 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. Шероховатость исследовали с помощью конфокального микроскопа Olympus LEXT OLS.

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 16. 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).

В третьей главе приведены результаты исследований влияния геометрических и энергетических параметров процесса магнетронного напыления на структуру, фазовый состав и текстуру покрытий TiN-Pb, а также на особенности массопереноса атомов компонентов покрытия.

Для совместного осаждения двухкомпонентных тонких пленок с помощью магнетронного распыления использовали мозаичную мишень магнетрона, которую получали с помощью вставок Pb (прутки диаметром 2 мм) в Ti мишени, расположенных в отверстиях вдоль оси «беговой дорожки» (зоны распыления) мишени с шагом 18 мм.

Магнетрон располагался под углом 45° относительно ионного источника. Покрытия наносили методом совместного осаждения Ti и Pb на образцы размером $20 \times 15 \times 10$ мм из титанового сплава ВТ6. Подложки в процессе

напыления были либо неподвижны, либо вращались перед магнетроном, обеспечивая наклонное падение на подложку распыленных магнетроном атомов. Расстояние от образца до мишени магнетрона – 100 мм, до ионного источника – 160 мм. Очистку поверхности заземленной подложки в камере проводили ионами Ag с помощью ионного источника в течение 20 минут с параметрами процесса: $P_{Ar} = 5 \times 10^{-2}$ Па, ток $I = 0,5$ А, энергия ионов порядка $E \sim 1,2$ кэВ. В качестве распыляющего газа для магнетрона применяли аргон. Напыление на неподвижные и вращающиеся подложки наносили по одному режиму. Ионный источник после очистки не выключался, обеспечивая таким образом ионно-стимулированное напыление покрытий в течение всего процесса. Сначала при давлении в камере $P_{Ar} = 5 \times 10^{-2}$ Па в течение 3 минут напыляли слой TiPb толщиной 50 нм используя импульсный режим работы магнетрона (50 кГц) при токе разряда $I_p = 4$ А и напряжении разряда $U_p = 525$ В и при напряжении смещения на подложке 75 В. Затем подавали в камеру азот и при давлении $P_{Ar+N_2} = 2 \times 10^{-1}$ Па в течение 85 минут при аналогичных параметрах разряда напыляли второй слой TiN-Pb толщиной 1,5 мкм (неподвижная подложка) и 1 мкм (подложка вращается).

Методом рентгеноструктурного анализа исследовали количественный фазовый состав и кристаллографическую текстуру многокомпонентных покрытий на подложке из титанового сплава. Фракции присутствующих в покрытии фаз оценивали на основании значений средних полюсных плотностей рефлексов каждой из фаз, т.е. с учетом текстуры.

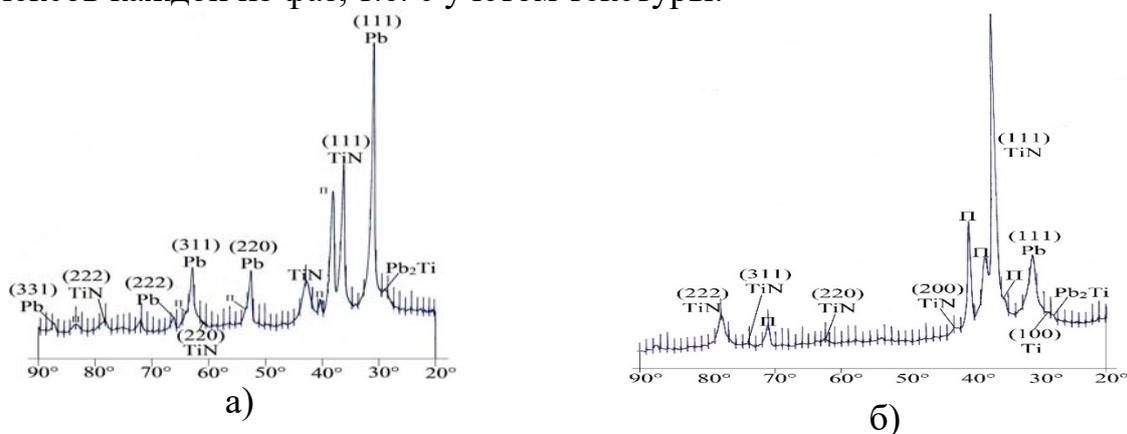


Рисунок 2. Дифрактограммы покрытий образцов № 1 – а) и № 2 – б); П – подложка.

На рис. 2 приведены дифрактограммы двух покрытий, полученных напылением при неподвижной подложке - НП (рис. 2а) и вращающейся подложке- ВП (рис. 2б). Фазовый состав обоих покрытий одинаковый и характеризуется наличием рефлексов трех фаз: α -Ti с ГПУ решеткой, δ -TiN нитрид титана с решеткой NaCl и Pb с ГЦК решеткой. Показано, что титан в покрытии имеет выраженную базисную текстуру, а его объемная доля составляет $\sim 10\%$ от доли нитрида титана. В табл.1 даны соотношения фаз в покрытиях, отличающихся геометрией процесса напыления. Обнаружены различия как в объемном соотношении фаз, так и в текстуре.

Показано, что геометрия напыления по-разному влияет на текстуру TiN и α -Ti. Тип текстуры титана для обоих покрытий одинаковый и характеризуется

расположением плоскости базиса параллельно подложке. Для нитрида титана (рис. 2) ситуация отличается, ВП образец (рис. 2б) характеризуется сильной однокомпонентной текстурой $\{111\}$, а образец НП (рис.4а) имеет значительно менее выраженную двухкомпонентную текстуру $\{111\}+\{001\}$. Это свидетельствует о разном механизме формирования в покрытии структуры твердого раствора (α -Ti) и фазы внедрения (TiN).

Обнаруженные различия в объемном соотношении фаз и в текстуре покрытий на неподвижных и вращающихся подложках в одинаковых условиях напыления вызваны, по нашему мнению, падением под углом на поверхность вращающихся подложек значительной части атомов осаждаемого потока, что приводит к возникновению так называемого теневого эффекта, существенно влияющего на морфологию и структуру поверхности.

Таблица 1. Средние полюсные плотности (P_i) и фракции фаз (V) в покрытиях

	P_i			$V_{\alpha\text{-Ti}}$	V_{TiN}	V_{Pb}
	$\alpha\text{-Ti}$	TiN	Pb	%		
НП	0,115	1,147	0,113	8,4	83,4	8,2
ВП	0,167	1,673	0,075	8,7	87,4	3,9

Полученные результаты показывают, что, варьируя геометрическими, а также энергетическими условиями напыления многокомпонентных покрытий, можно получать контролируемый фазовый состав и ориентировки фаз, которым соответствует определенный набор служебных свойств. Так в покрытии НП почти в два раза больше Pb и соответственно меньше TiN по сравнению с покрытием ВП. Этот эффект можно использовать для управления фазовым составом покрытия в зависимости от необходимых функциональных свойств, например, трибологических характеристик.

Тот факт, что в покрытии № 1 обнаружена двухкомпонентная текстура нитрида $\{111\}+\{001\}$, а в покрытии № 2 однокомпонентная интенсивная текстура $\{111\}$, также можно использовать в практических целях, поскольку сильную однокомпонентную текстуру $\{111\}$ в ионно-вакуумных покрытиях обычно связывают с формированием столбчатой структуры, которая является оптимальной для обеспечения высокой износостойкости, но которая характеризуется более высокой проницаемостью по сравнению с покрытиями с равноосной микроструктурой, которой обычно соответствует многокомпонентная менее выраженная текстура.

Осаждение под углом распыленных с мишени магнетрона атомов на подложку определяется их угловым распределением, транспортом и рассеянием на газовой среде, а также геометрией системы напыления. В нашем случае при неподвижной подложке при малом отношении размеров подложки и мишени баллистическое осаждение свинца будет происходить при малых углах от нормали к подложке, а значительное рассеяние атомов титана на аргоне будет обеспечивать широкий спектр их углов осаждения. В условиях данной схемы поиск оптимальных параметров управления микроструктурой покрытия

затруднен, так как невозможно независимо менять условия распыления компонентов составной мишени, и, следовательно, управлять структурой покрытия. Кроме того, очевидно, что возможность управления составом покрытия существенно снижена у мозаичной мишени, что также влияет на управление микро- и наноструктурой покрытия. Поэтому в дальнейшем проводили эксперименты по напылению только с отдельными магнетронами.

В работе исследовали возможный взаимный перенос распыленных на одном магнетроне атомов на другой при одновременной работе обоих магнетронов (рис. 3).

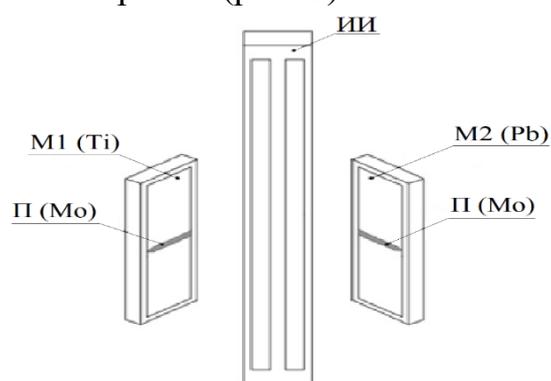


Рисунок 3. Схема эксперимента по переносу распыленных атомов.

На оба магнетрона по центру горизонтально были закреплены полоски из молибдена шириной 10 мм с предварительно шлифованной поверхностью. Со-осаждение Pb и Ti проводилось двумя магнетронами на постоянном токе, расположенными под углом 120° друг к другу. Дистанция мишень магнетрона-подложка составляла 220 мм. Давление аргона в камере при напылении покрытий составляло 0,12 и 0,23 Па.

Напыление проводили при разных токах магнетронов, ограничив максимальный ток на свинцовую мишень величиной $I_{Pb} = 0,1$ А из-за низкой температуры плавления Pb, $I_{Ti} = 3,5$ А. Время напыления 60 минут. Результаты исследования элементного состава покрытий показаны на рис. 4. Видно, что на Pb мишени присутствуют четкие следы Ti (рис. 4а, б), в то время как на Ti мишени (рис. 4в, г) следы Pb отсутствуют.

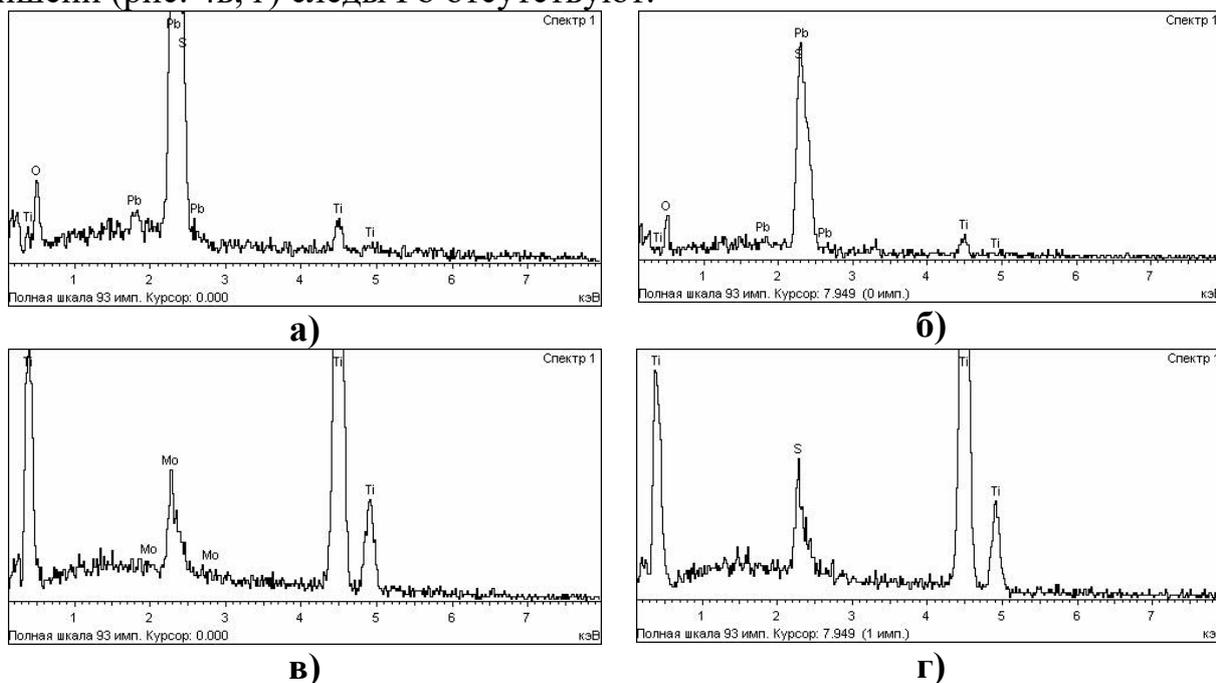


Рисунок 4. Спектры EDS поверхностей мишеней Pb (а, б) и Ti (в, г) после напыления при давлении 0,12 (а, в) и 0,23 (б, г) Па

Количественные результаты EDS анализа, приведены в табл. 2. Видна также зависимость переноса от давления. Подобная картина процесса происходит из-за различного рассеяния распыленных атомов Pb и Ti на аргоне Ar и эффекта термализации. Атомная масса свинца примерно в 5 раз превышает массу атома титана. Масса аргона примерно равна массе титана, что способствует эффективному рассеянию атомов титана на атомах аргона, обеспечивая помимо торможения эффективное боковое расширение потока распыленных атомов. Поэтому значительное число атомов Ti осаждается, достаточно равномерно, по всей полоске на Pb мишени. Это приводит к существенному изменению картины распыления Pb мишени и формирования потока осаждаемых на подложку атомов.

Таблица 2. Содержание титана и свинца в ат.% в полосках, напыленных при давлении $P = 0,12$ и $0,23$ Па без учета примесей

P, Па	Мишень	Ti в покрытии, ат.%	Pb в покрытии, ат.%
0,12	Ti	98,6	1,4
0,12	Pb	32,1	67,9
0,23	Ti	100	0
0,23	Pb	47,0	53,0

В четвертой главе приведены результаты исследований структурных и трибологических характеристик композитных ТСП TiN-Pb, полученных в различных схемах магнетронного со-распыления, а также анализ особенностей процесса их изнашивания при комнатной и повышенной температуре.

Твердые смазочные наноструктурированные покрытия TiN-Pb формировали на образцах из стали AISI 304 и ВТ6 в процессе реакционного магнетронного распыления отдельных катодов (титана марки ВТ1-0, свинца чистотой 99,5 %) с применением схемы-2 (рис. 5а) и схемы-3 (рис.5б).

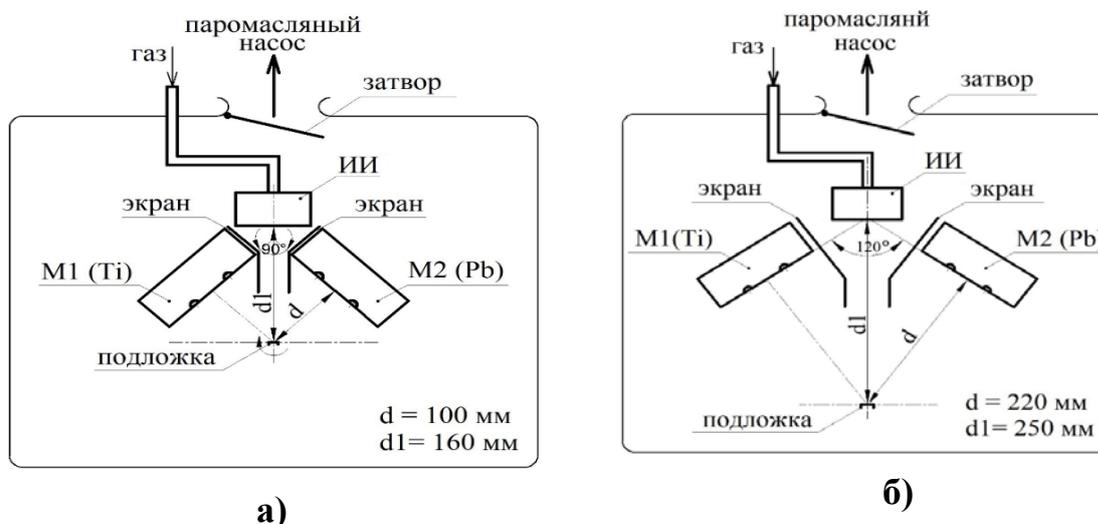


Рисунок 5. Схемы магнетронного напыления с двумя отдельными Ti и Pb мишенями, установленными под углом 90° друг к другу - схема-2 (а) и под углом 30° от нормали к неподвижной подложке – схема-3 (б).

Параметры процесса напыления покрытий приведены в табл. 3. При напылении покрытий 1 и 2 распыление Ti и Pb проводили в режиме постоянного тока со стабилизацией по току. Для образцов 3 и 4 распыление Ti проводили в режиме постоянного тока со стабилизацией по току, а распыление Pb - в среднечастотном режиме при 25 и 40 кГц и коэффициенте заполнения $T = 80\%$. Общее время нанесения составляло 350 мин для покрытий 2 - 4, и 720 мин для 1 покрытия. При этом, в процессе напыления образцов 1 и 2 подложку вращали по часовой стрелке со скоростью 2 об/мин. Покрытия 3 и 4 формировали без вращения.

Трибологические испытания по схеме сфера–диск при комнатной проводили в режиме возвратно-поступательного износа. Влияние нагрева на трибологические свойства покрытий исследовали в режиме ступенчатого нагрева до 100 и 200 °С с выдержкой при каждой температуре 2 ч. После нагрева образец подвергался испытаниям для определения коэффициента трения. Также трибологические испытания образцов проводили при изменении параметров нагружения: перемещение $D = 5-60$ мкм; нормальная нагрузка в контакте $F_n = 1-13$ Н; частота перемещения $f = 20$ Гц; количество циклов $n = 10^4$. В процессе испытаний определяли коэффициент трения, механизм взаимодействия тел.

Таблица 3. Параметры процесса напыления покрытий.

№	P_{Ar+N_2} , мм рт.ст.	Q_{Ar} , см ³ /мин	Q_{N_2} , см ³ /мин	I_{Ti} , А	I_{Pb} , А	τ , мин.	F , кГц	d , мм	d_1 , мм	n , об/мин
1	$2,3 \times 10^{-3}$	8,65	2,45	3,5	0,1	720	-	100	160	2
2	$1,9 \times 10^{-3}$	8,54	4,1	3,5	0,1	350	-	100	160	2
3	$1,8 \times 10^{-3}$	6,52	5,14	3,5	0,1	350	25	220	250	-
4	$1,8 \cdot 10^{-3}$	6,49	5.18	3.5	0.1	350	40	220	250	-

Q_{Ar} , Q_{N_2} – расходы газов; I_{Ti} , I_{Pb} – токи разрядов; τ – продолжительность напыления; F – частота источника питания; d – дистанция мишень-подложка; d_1 – дистанция подложка – ионный источник, n – скорость вращения подложки.

Морфология поверхности покрытий характеризуется глобулами (рис. 6), размер которых составляет ~ 1-5 мкм. Наиболее крупные глобулы характерны для покрытия 1 (рис.6а), наименьший размер глобул поверхности получен для покрытия 3, а наибольшая их плотность упаковки – для покрытия 4 (рис. 6б). Глобулы и впадины на поверхности покрытий могут формироваться при наличии высоких сжимающих напряжений.

Полученные покрытия системы TiN-Pb имеют двухслойную структуру, состоящую из переходного слоя Ti +TiN (1) толщиной до 0.1 мкм и основного слоя покрытия (2) (рис. 7). Покрытие 1 имеет столбчатую структуру, состоящую из сросшихся кристаллитов, расположенных перпендикулярно поверхности (рис. 7а).

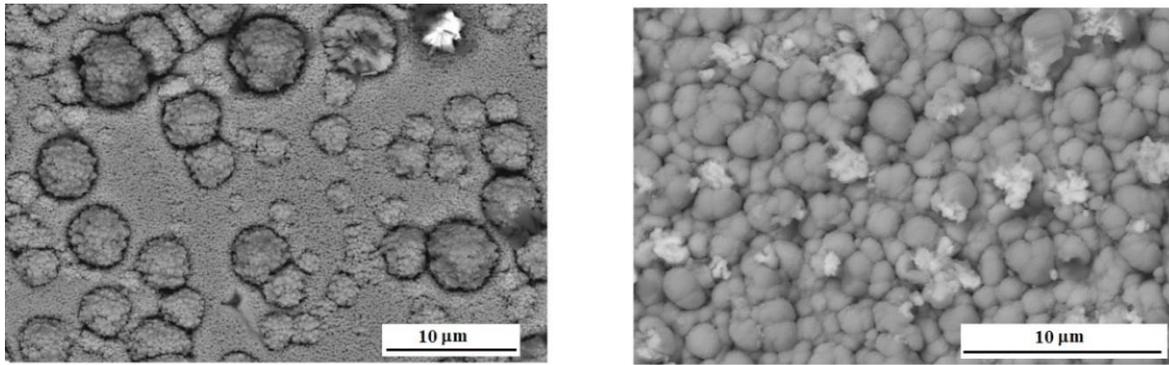


Рисунок 6. Изображения РЭМ в обратно отраженных электронах структуры поверхности покрытий 1 (а), 4 (б).

Покрытие 2 - столбчато-наноструктурное. Столбчатые кристаллиты становятся менее выраженными, толщина и длина их уменьшаются, но при этом сохраняется заметная вытянутость как у покрытия 1 (рис. 7б). Структура покрытия 3 соответствует бестекстурному состоянию (рис. 7в). Столбчатые кристаллиты в структуре исчезают, структура уплотняется, появляются кристаллиты нанометрового размера, что позволяет предположить его аморфно-кристаллическое состояние, при этом покрытие становится более плотным. Покрытие 4 отличается от других покрытий и является композитным наноструктурным. С одной стороны, его состояние тоже близко к бестекстурному, но в отличие от покрытия 3, оно состоит из разно ориентированных нанометровых кристаллитов (рис.7г).

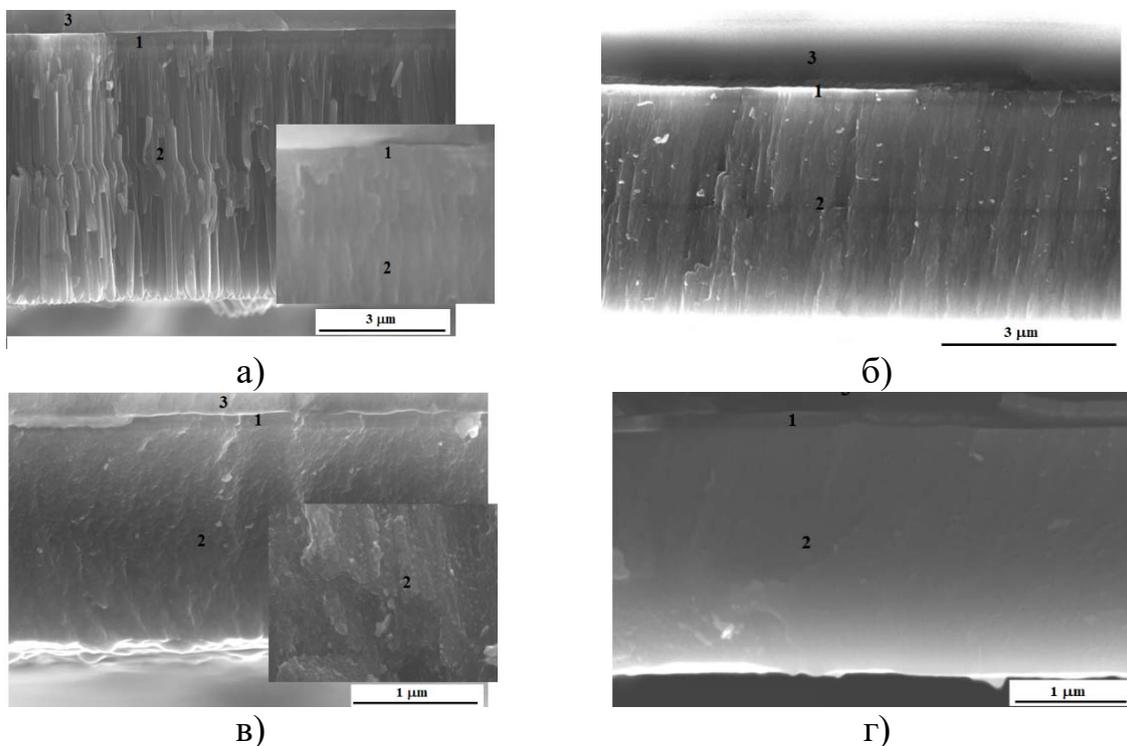


Рисунок 7. Изображения структуры во вторичных электронах на поперечном шлифе покрытия 1 (а), покрытий 2 (б), 3 (в) и 4 (г).

Рентгенограмма TiN-Pb покрытия 4 (рис. 8) свидетельствует о бестекстурном состоянии. При этом дифракционные линии всех присутствующих фаз, включая Pb, PbO и TiN характеризуются значительным уширением, свидетельствующим о том, что размер субзеренной структуры составляет ~10-20 нм. Можно предположить, что отсутствие столбчатой структуры покрытия связано с прерывистым его ростом, обеспечиваемым Pb, который не растворяется в TiN матрице и имеет слабую склонность к нитридации. В результате образования на поверхности кристаллитов TiN зародышей Pb и PbO фаз происходит прерывание их роста и сохранение наноразмерности. Кроме того, частицы Pb и PbO фаз стимулируют формирование зародышей TiN произвольных ориентаций, что препятствует формированию выраженной текстуры.

Наибольшая микротвердость по Виккерсу 919 HV₅₀ получена для столбчатого покрытия 1 с наибольшей толщиной (табл. 4). Переход структуры покрытия к столбчато-наноструктурному и бестекстурному состоянию, а также уменьшение толщины привели к снижению микротвердости. Это также связано с увеличением содержания в структуре мягкого компонента Pb. Для покрытия 3 значения микротвердости становятся соизмеримы со значениями для подложки – стали. Увеличение содержания свинца может приводить к формированию в структуре покрытия таких соединений как, оксиды свинца, оксинитрида свинца, Ti₃PbO₇, TiPbO₃ и др]. Твердость этих соединений значительно уступает TiN, что способствует общему снижению твердости, несмотря на уплотнение структуры покрытия и уменьшению размера кристаллитов.

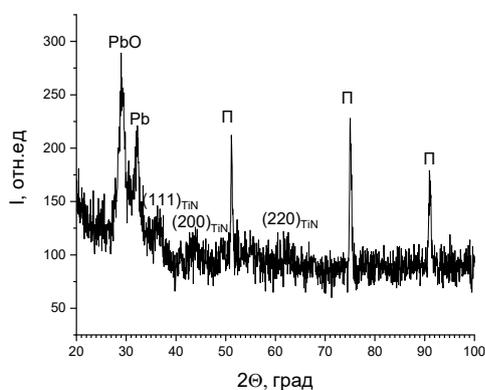


Рисунок 8. Рентгенограмма покрытия 4.

Микротвердость композитного наноструктурного покрытия 4 выше, и составляет 817 HV, что не сильно уступает столбчатому покрытию, несмотря на более, чем в 2 раза меньшую толщину. Это должно быть связано с композитной структурой покрытия, в котором свинец в основном присутствует в виде островковых включений, что позволяет сохранять твердую матрицу. При этом содержание крупных включений Pb возрастает при

приближении к поверхности. Уменьшение зерна обеспечивает упрочнение в соответствии с законом Холла-Петча.

В проведенных трибологических испытаниях наименьший коэффициент трения (~0.1) показан наноструктурным композитным покрытием 4 (рис. 9). Коэффициент трения его практически не изменяется в течение 50000 циклов испытаний.

Для бестекстурного покрытия 3 также на начальном этапе испытаний характерен низкий коэффициент трения, однако, уже после 2000 циклов он резко возрастает, что связано с началом разрушения покрытия.

Таблица 4. Структура, содержание Pb и микротвердость покрытий

№	Толщина, мкм	Содержание Pb, ат.%	Структура	HV ₅₀
1	5.8	3	Столбчатое	919
2	3.8	8	Столбчато-наноструктурное	570
3	2.3	13	Бестекстурное	283
4	2.0	12	Наноструктурное композитное	817

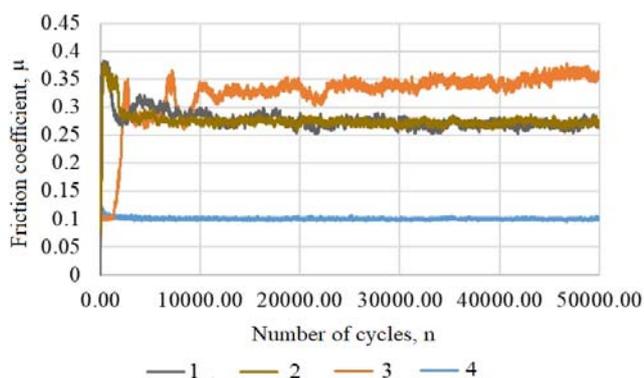


Рисунок 9. Коэффициенты трения покрытий 1 - 4 при перемещении в 15 мкм.

В течение последующих циклов коэффициент трения увеличивается от 0.3 до 0.35. Для столбчатого покрытия 1 и столбчато-наноструктурного 2 коэффициент трения устанавливается на уровне 0.27 в течение всех 50000 циклов испытаний. Небольшие подъемы и снижения коэффициента трения в течение эксперимента связаны с

накоплением продуктов износа в зоне контакта и выносом их за пределы пятна контакта. Для покрытий 1 и 2 наблюдался значительный перенос материала с контртела – стали, что проявлялось в увеличении высоты пятен износа относительно основного покрытия и в увеличении коэффициента трения. Такой значительный массоперенос должен быть связан с быстрым разрушением покрытия, как это видно на графиках зависимости коэффициента трения, и взаимодействия подложки с контртелом. Для покрытий 3 и 4 «налипания» не наблюдалось. При этом объемный износ покрытия 3 значительно выше по сравнению со всеми покрытиями, что согласуется с его низкой твердостью (табл.4).

Влияние температуры на трибологические свойства покрытий системы TiN-Pb проводилось при ступенчатом нагреве до 100°C и 200°C и времени выдержки 2 часа в муфельной печи при каждой температуре. После нагрева образец подвергался трибологическим испытаниям (рис. 10). Композитное наноструктурное покрытие 4 продемонстрировало стабильность трибологических характеристик: коэффициент трения сохраняется на уровне 0.1 в течение 50000 циклов испытаний и после нагрева до 100 °C. После нагрева до 200°C наблюдается его незначительное увеличение до 0.22 (рис. 10а). Для сравнения приведены результаты для покрытия 3, для которого при нагреве до 100 °C коэффициент трения возрастал уже в начале испытаний до 0.4, а затем при последующем нагреве снижался до 0.3.

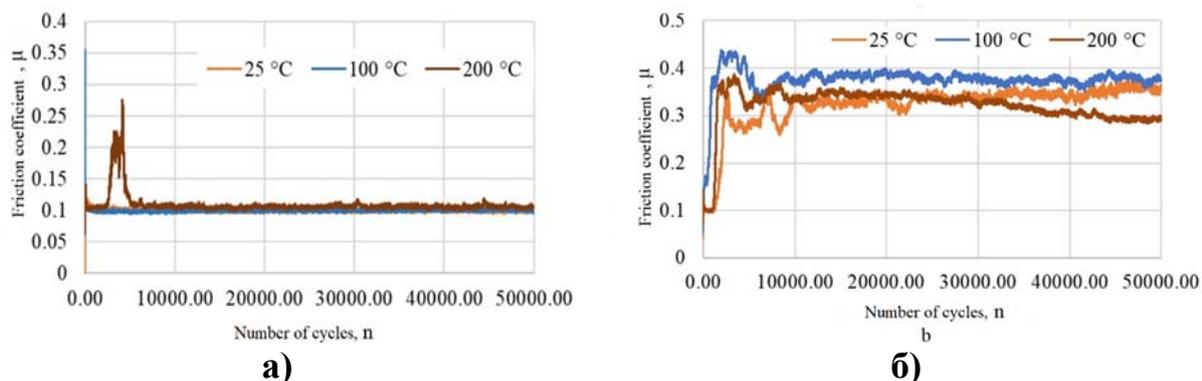


Рисунок 10. Изменение коэффициента трения покрытий 4 (а) и 3(б) при ступенчатом нагреве.

В пятой главе приведены результаты исследования процесса формирования структуры и трибологических характеристик твердых смазочных наноструктурированных покрытий TiN-Cu/In-Sn.

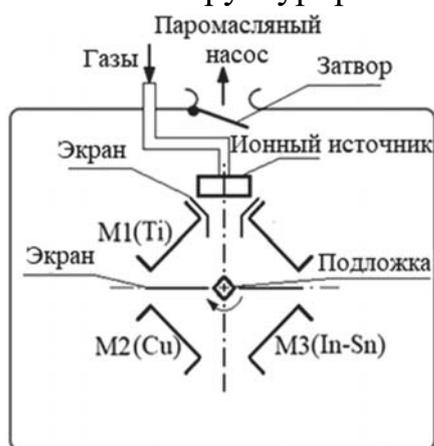


Рисунок 11. Схема напыления TiN-Cu/In-Sn.

Твердые смазочные покрытия TiN-Cu/In-Sn формировали на образцах из стали AISI 304 (08X18H10) и ситалла размером 20x20x1,5 мм в процессе реакционного магнетронного распыления отдельных катодов (титана марки BT1-0, меди чистотой 99,9% и In-Sn (80% In-20% Sn)). Для нанесения покрытий применили схему напыления, приведенную на рис. 11.

Напыление подслоя Ti проводили в течение 5 минут, подслоя TiN в течение 5 мин и основного слоя покрытия TiN-Cu-In-Sn в течение 50 минут (для Ti-использовали стабилизацию по I, для Cu-стабилизацию по I, для InSn-стабилизацию по U). Основные параметры процесса напыления покрытий приведены в таблице 5. Распыление InSn проводили в среднечастотном режиме при 50 кГц и коэффициенте заполнения $T = 80\%$. Напыление проводили при различной скорости и направлении вращения подложки. Общее время нанесения составляло 60 минут.

По результатам исследований РЭМ на поперечных шлифах толщины покрытий системы TiN-Cu-In-Sn составляют от 1,7 до 2,3 мкм. Поверхности покрытий характеризуются наличием нанокристаллитов размерами 0.05-0.1 мкм. Рентгеновский микроанализ показал равномерное распределение элементов. Их содержание в покрытиях: Ti – 15%, Cu – 50%, In – 5%, Sn – 1.5%, остальное – азот и кислород. Важно отметить, что Cu не смешивается с покрытием TiN.

Таблица 5. Параметры процесса напыления покрытий TiN-Cu-In-Sn.

№	P_{Ar+N_2} , Па	P_{N_2} , Па	I_{Ti} , А	U_{Ti} , В	I_{Cu} , А	U_{Cu} , В	I_{In-Sn} , А	U_{In-Sn} , В	n, об/мин	Направл вращения
1	$7,1 \times 10^{-1}$	$6,7 \times 10^{-1}$	3,5	383	1	394	0,1	306	2	По час. стрелке
2	$7,1 \times 10^{-1}$	$6,7 \times 10^{-1}$	3,5	383	1	394	0.1	306	2	Против час. стрелки
3	$6,6 \times 10^{-1}$	$6,2 \times 10^{-1}$	3,5	385	1	385	0.1	308-310	2	По час. стрелке
4	6.6×10^{-1}	$6,2 \times 10^{-1}$	3.5	385	1	385	0.1	308-310	4	По час. стрелке

В покрытиях 1- 4 отсутствует ярко выраженная столбчатая структура, характерная для TiN: столбчатые кристаллиты имеют прерывистый характер, их толщина менее 100 нм, однако есть заметная текстура (рис. 12). Структура покрытий 1 и 2 плотнее (рис. 12а б) по сравнению с покрытиями 3 и 4 (рис. 12в, г). На морфологию покрытий и размер пор в большой степени влияют температура подложки, скорость осаждения, угол напыления, давление в камере, начальная шероховатость поверхности и др. параметры нанесения. На рентгенограммах кроме рефлексов от подложки (аустенитная сталь 304) видны рефлексы от Cu и от TiN (рис. 13). При этом присутствуют по одному рефлексу (111), что свидетельствует о наличии текстуры. Рефлексов, соответствующих фазам системы In-Sn, не обнаружено, возможно из-за их аморфного состояния.

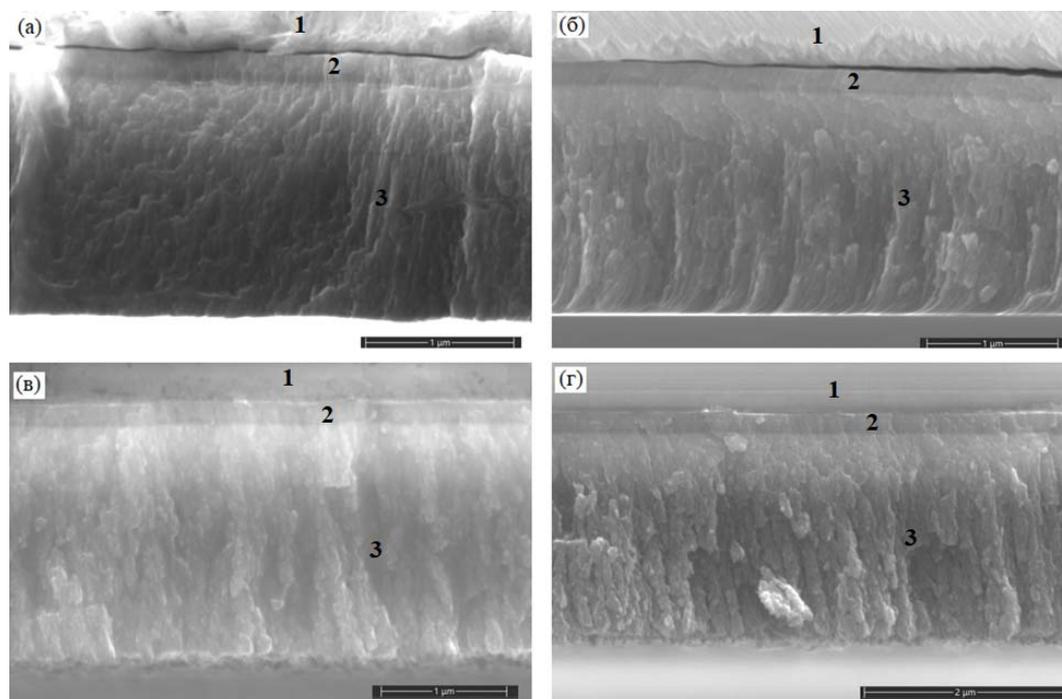


Рисунок 12. Структура покрытий 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г) на поперечном шлифе с обозначением слоев: 1 – основа ситалл, 2–Ti+TiN, 3 - TiN+Cu, In, Sn.

Обнаружено значительное влияние направления вращения образцов относительно магнетронов на трибологические свойства покрытий системы TiN-Cu-In-Sn. Направление вращения подложки при нанесении покрытия имеет важное значение, поскольку от этого зависит последовательность нанесения слоев. Катоды при нанесении покрытий были расположены в последовательности Ti/In-Sn/Cu, если следовать по часовой стрелке. При противоположном вращении последовательность нанесения слоев будет Ti/Cu/In-Sn. Трибологические испытания при комнатной температуре в режиме возвратно-поступательного износа показали наименьший коэффициент трения ($\sim 0,15$) на покрытии TiN-Cu/In-Sn образца 2, сформированном при скорости вращения 2 об/мин против часовой стрелки (рис.14).

Ввиду ярко выраженной направленной текстуры в сформированных покрытиях системы TiN-Cu/In-Sn были проведены испытания в различных направлениях трения образца 2, как показавшего лучшие трибологические свойства.

На рис. 15 приведены значения коэффициента трения образца 2 в трех различных направлениях относительного перемещения контртела: 0° , 45° и 90° . Как видно из рис. 15 коэффициент трения увеличивается при повороте угла относительного перемещения от 0,15 до 0,43.

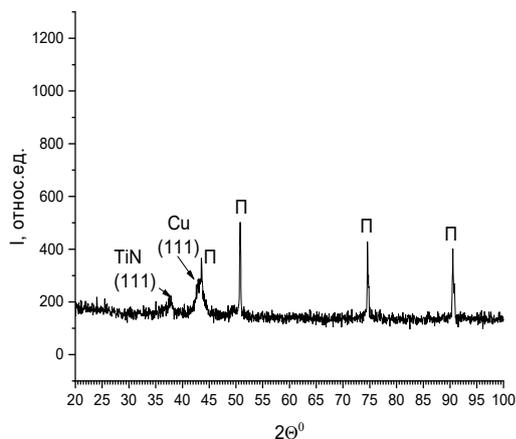


Рисунок 13. Рентгенограммы TiN-Cu-In-Sn покрытия 1 на подложке из стали.

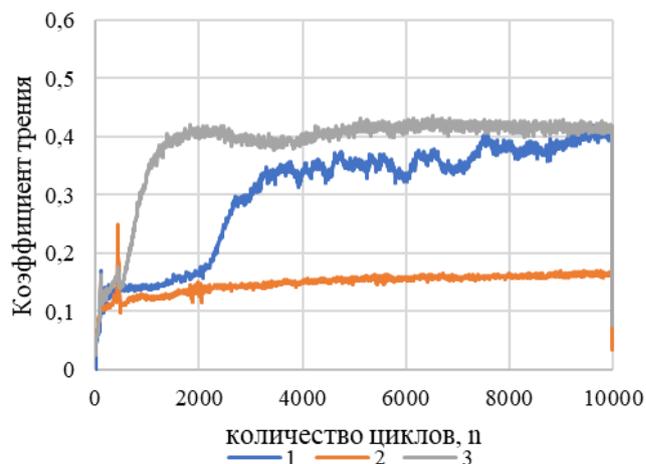


Рисунок 14. Коэффициенты трения покрытий системы TiN-Cu-In-Sn при перемещении в 15 мкм.

При угле поворота 45° коэффициент трения ведет себя нестабильно: до 1000 циклов наблюдается высокая скорость роста, после чего произошло резкое падение коэффициента трения до 0,1 с дальнейшим плавным его подъемом до 0,16. Изменение трибологических характеристик связано с преимущественным направлением ориентации кристаллитов в поверхностном слое.

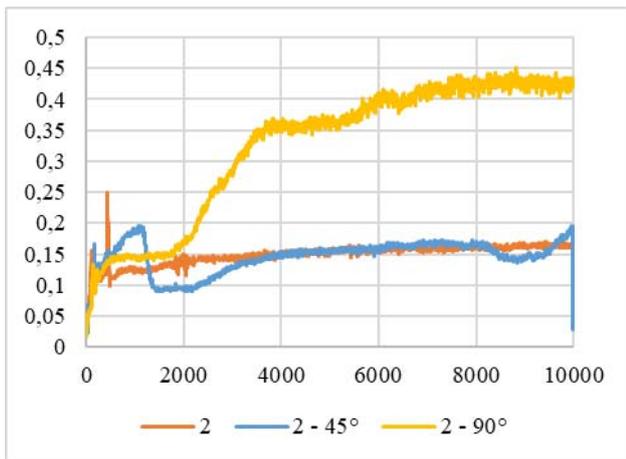


Рисунок 15. Коэффициенты трения покрытия образца 2 системы TiN-Cu-In-Sn при различных направлениях относительного перемещения контртела.

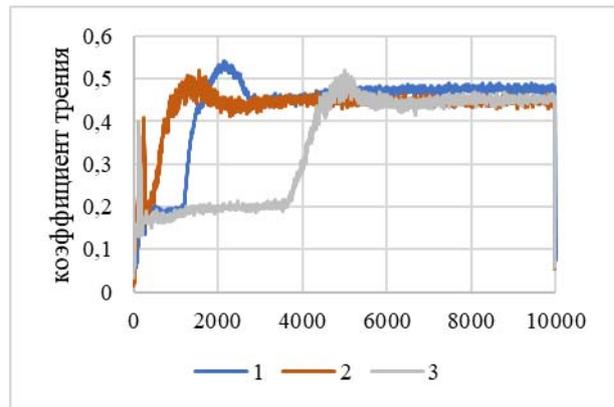


Рисунок 16. Коэффициенты трения покрытий 1 - 3 после нагрева 150 °С в течение 2 часов.

Влияние нагрева на трибологические свойства покрытий системы TiN-Cu-In-Sn образцов 1,2,3 исследовали при температуре 150°C после выдержки 2 часа в муфельной печи. Температура нагрева не превышала температуру плавления отдельных составных компонентов покрытия. Трибологические испытания проводили в тех же условиях. Изменение значений коэффициентов трения представлено на рис. 16.

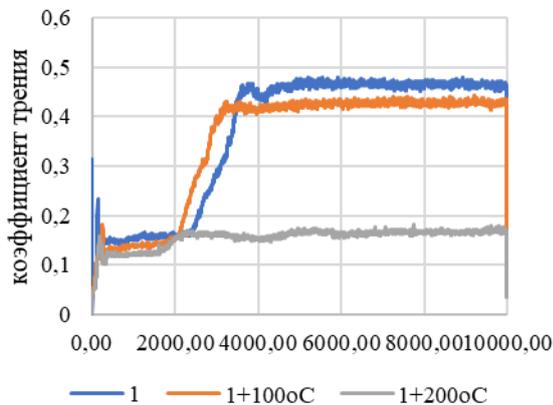


Рисунок 17. Изменение коэффициента трения покрытия 1 при ступенчатом нагреве.

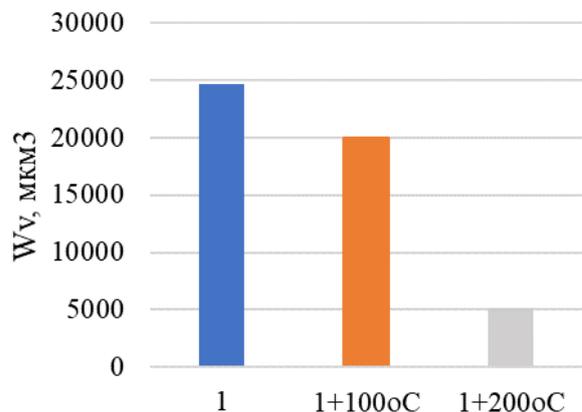


Рисунок 18. Значения объемного износа покрытия образца 1 при ступенчатом нагреве.

Нагрев покрытий образцов привел к снижению коэффициента трения покрытия образца 3 и увеличению коэффициентов трения покрытий образцов 1 и 2. Влияние температуры при ступенчатом нагреве до 100°C и 200°C и времени выдержки 2 часа в муфельной печи на трибологические свойства покрытий системы TiN-Cu-In-Sn проводилось для покрытия образца 1. После нагрева образец подвергался дополнительному испытанию для определения изменения коэффициента трения (рис. 17). Как видно из рисунка 17 нагрев покрытия до 100°C не привел к значительному изменению коэффициента трения, тогда как дальнейшая выдержка при температуре 200°C показала снижение

коэффициента трения после 2000 циклов до 0,15 в сравнении с предыдущими показателями, когда коэффициент вырос до ~0,43.

На рис. 18 показаны значения объемного износа покрытия образца 1 при ступенчатом нагреве. Как видно из рис. 18 увеличение температуры нагрева покрытия до 200 °С привело к увеличению износостойкости в 5 раз по сравнению с показателями, полученными при испытании покрытия без нагрева, что обусловлено образованием оксидов и оксинитридов компонентов системы TiN-Cu-In-Sn, например, CuO, Cu₂O, CuN₂O₆, Ti₃Cu₃O, TiO₂, смешанного оксида индия и олова и других.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам сделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Методами магнетронного распыления Ti, Cu, Pb и In-Sn мишеней планарных магнетронов напылили многокомпонентные композитные твердосмазочные покрытия TiN-Pb и TiN-Cu/In-Sn на полированные поверхности подложек из стали AISI 304 и сплава ВТ6.
2. Рентгеноструктурные исследования показали, что геометрия осаждения с использованием мозаичной мишени по-разному влияет на текстуру TiN и α -Ti для подвижной и неподвижной подложек, если базисная текстура характерна как для Ti в обоих случаях, то (111) текстура TiN значительно более выражена в случае напыления покрытия при вращающейся подложке.
3. Угол падения осаждаемых атомов на подложку является одним из главных параметров, определяющих формирование структуры покрытия.
4. Для неподвижной подложки угол падения распыленных на мозаичной мишени атомов определяется их угловым распределением и углом между направлением потока и нормалью к поверхности подложки.
5. Для вращающейся подложки угол падения распыленных атомов определяется суммой указанных выше углов и углом, на который перемещается каждый элемент площади подложки, равный значениям от нуля до 90°.
6. Спецификой совместного напыления Pb и Ti является значительная разница в массах распыляемых элементов, что приводит к различному рассеянию распыленных атомов Pb и Ti на аргоне Ar на пути к подложке и к их термализации – Pb почти не рассеивается, совершая баллистическое осаждение, а Ti рассеивается весьма эффективно, что оказывает значительное влияние на структуру покрытий.
7. Варьированием режимов напыления получены столбчатые, столбчато-наноструктурные, безтекстурные и композитные наноструктурные покрытия TiN-Pb с различным содержанием (3 – 13%) Pb.
8. Напыление на стационарную подложку и использование среднечастотного режима распыления Pb приводит к увеличению его содержания в покрытиях и бестекстурного состояния. Покрытия включают фазы Pb, PbO и TiN, дифракционные линии которых характеризуются значительным уширением, свидетельствующим о том, что размер субзеренной структуры составляет ~10-20 нм.

9. Среди полученных структур покрытий TiN-Pb наилучшие трибологические характеристики показало наноструктурное композитное покрытие, в котором мягкий компонент распределен как в матрице, так и в виде включений, что способствовало сохранению относительно высокой микротвердости (817 HV), высокого содержания Pb и безтекстурного состояния с низким размером зерна. Это обеспечивало низкий коэффициент трения (~0.1) на протяжении 50000 циклов испытаний, как в условиях комнатной температуры, так и в условиях ступенчатого нагрева до 100 и 200 °C.
10. Структура покрытий TiN-Cu/In-Sn толщиной $1,7 \div 2,3$ мкм характеризуется прерывистыми столбчатыми кристаллитами толщиной менее 100 нм.
11. Для покрытий, полученных при скорости вращения 2 об/мин, межкристаллитные поры слабо заметны, а при увеличении скорости вращения подложки до 4 об/мин становятся четко выраженными, что уменьшает плотность структуры.
12. В покрытиях TiN-Cu/In-Sn найдены рефлексы от Cu и TiN (111), что свидетельствует о наличии текстуры.
13. Обнаружено значительное влияние направления вращения образцов относительно магнетронов на трибологические свойства покрытий системы TiN-Cu-In-Sn.
14. Трибологические испытания при комнатной температуре в режиме возвратно-поступательного износа показали наименьший коэффициент трения (~ 0.15) на покрытии TiN-Cu/In-Sn образца 2, сформированном при скорости вращения 2 об/мин против часовой стрелки.
15. Нагрев покрытий TiN-Cu/In-Sn до 150 °C привел к небольшому росту коэффициента трения, а ступенчатый нагрев покрытия 1 до 100°C и 200 °C привел сначала к увеличению коэффициента трения ~0,43, а затем к снижению до 0,15, что обусловлено образованием оксидов и оксинитридов компонентов системы.
16. Нагрев образца 1 до 200 °C привел к повышению износостойкости покрытия TiN-Cu/In-Sn в 5 раз по сравнению с показателями, полученными при испытании покрытия без нагрева.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ:

Список публикаций в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК

1. Лозован, А.А. Структура и свойства композитных TiN-Pb покрытий, напыленных на сплав VT6 магнетронным распылением постоянного тока/ Лозован А.А., Бецофен С.Я., Ляховецкий М.А., Павлов Ю.С., Грушин И.А., Николаев И.А., Кубатина Е.П. // Изв. Вузов. Цветная металлургия. – 2021. – № 4. – С. 70-77. **(Перевод)** Lozovan, A.A. Structure and Properties of TiN–Pb Composite Coatings Deposited on VT6 Alloy Magnetron Sputtering DC / Lozovan A.A., Betsofen S.Ya., Lyakhovetsky M.A., Pavlov Yu.S., Grushin I.A., Nikolaev I.A., Kubatina E.P.// Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy. – 2021. – Vol. 4. – P. 70-77
2. Лозован, А.А., Структура и свойства магнетронных TiN-Pb- покрытий на сплавах VT6 и 12X18H10T / Лозован А.А., Бецофен С.Я., Павлов Ю.С., Грушин И.А.,

Кубатина Е.П. // «Металлы». – 2021. – №5. – С. 94-101. **(Перевод)** Lozovan, A.A. Structure and Properties of TiN–Pb Magnetron Coatings on VT6 and 12Kh18N10T Alloys/ Lozovan A.A., Betsofen S.Ya., Pavlov Yu.S., Grushin I.A., Kubatina E.P.// Russian Metallurgy (Metally). – 2021. – Vol. 5. – С. 94-101.

3. Lozovan, A.A. Influence of sputtering geometry and conditions on the structure and properties of the TiN–Pb solid lubricating coatings fabricated by magnetron co-sputtering of two separate targets/ Lozovan A.A., Betsofen S. Ya., Savushkina S. V., Lyakhovetskii M. A., Lesnevskii L. N., Nikolaev I. A., Kubatina E.P.// Russian Metallurgy (Metally). – 2022. – Vol. 11. – PP. 1441–1448.

4. Лозован, А.А. Исследование структуры и механизмов изнашивания твердых смазочных покрытий системы TiN–Pb/ Лозован А. А., Бецофен С. Я., Савушкина С. В., Ляховецкий М. А., Лесневский Л. Н., Николаева И. А., Павлов Ю. С., Кубатина Е. П., Агуреев Л. Е. //Журнал Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2023. – № 8. – С. 1–10. **(Перевод)** Lozovan, A. A. Study of the Structure and Mechanisms of Wear of Solid-Lubricant Coatings of the TiN–Pb System/ Lozovan A. A., Betsofen S. Ya., Savushkina S. V., Lyakhovetsky M. A., Lesnevsky L. N., Nikolaeva I. A., Pavlov Yu. S., Kubatina E. P., Agureev L. E. // Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2023. – Vol. 8. – PP. 1–10.

Публикации в научных изданиях, индексируемых в международных системах цитирования Scopus

1. Lozovan, A. A., Process parameters influence on formation of oxides in coatings during pulsed laser deposition of titanium on inner surface of tubes / A.A. Lozovan, S.V. Prishepov, S.V. Frangulov, P.N. Rizakhanov, S.K. Sigalaev, E.P. Kubatina // Journal of Physics: Conf. Series. – 2017. –V. 857. – P. 012027.

2. Lozovan, A.A. // Study of a variable deposition angle effect on the structure of Ti-Pb composite coatings/ A.A. Lozovan, S. Ya. Betsofen, S. S. Alexandrova, M.A. Lyahovetskiy, E.P. Kubatina // Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 387 – P. 012049.

3. Lozovan, A.A. System of inverted magnetrons for the formation of multilayer composites on axisymmetric small-sized substrates / A.A. Lozovan, A. S. Lenkovets, N. A. Ivanov, S. S. Alexandrova, E.P. Kubatina // Journal of Physics: Conf. Series. – 2018. – Vol. 1121. – P. 012020.

4. Lozovan, A.A. Study of the influence of the substrate material on the phase composition and thickness of Ti-Pb coatings deposited by a magnetron / A. A. Lozovan, S. Ya. Betsofen, M. A. Lyakhovetsky, Yu. S. Pavlov, I. A. Grushin, M. A. Lebedev, T. S. Sukhova, E. P. Kubatina // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – Vol. 1713. – P. 012027.

5. Lozovan, A.A. Investigation of Structural and Tribological Characteristics of TiN Composite Ceramic Coatings with Pb Additives / A. A. Lozovan, S. V. Savushkina, S., M.A. Lyahovetskiy, S. Ya. Betsofen, E.P. Kubatina // Coatings. – 2023. – Vol. 13. – №8. – P. 1463.