



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

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

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Лозован Александр Александрович

Москва 2023

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР МЕТОДОВ СИНТЕЗА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТВЕРДОСМАЗОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ	10
1.1. Механизмы и свойства твердой смазки.....	10
1.1.1. Механизмы твердой смазки.....	10
1.1.2. Характеристики твердых смазочных материалов и покрытий.....	15
1.2. Материалы твердосмазочных PVD-покрытий.....	17
1.2.1. Мягкие металлы	17
1.2.2. Оксидные твердосмазочные материалы.....	23
1.2.3. Нитридные твердосмазочные материалы.....	33
1.2.4. Синергетические эффекты применения различных твердых смазочных материалов	36
1.3. Основные методы формирования самосмазывающихся покрытий .	39
1.3.1. Самосмазывающиеся покрытия, получаемые методом.....	41
физического осаждения из паровой фазы	41
1.4. Физико-технологические факторы нанесения магнетронных многокомпонентных твердосмазочных покрытий	45
1.4.1. Напыление на подложки сложной формы	45
1.4.2. Рассеяние и термализация распыленных атомов	47
1.5. Косоугольное осаждение покрытий.....	49
1.5.1. Критические углы в магнетронном напылении	49
1.5.2. Скорость осаждения под косым углом при магнетронном напылении.....	52
1.5.3. Колебание подложки	56
1.6. Выводы по главе 1. Постановка цели и задач работы.....	62

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ФОРМИРОВАНИЯ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ МАГНЕТРОННЫХ ТВЕРДОСМАЗОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ TiN-Me.....	65
2.1. Установка магнетронного напыления	65
2.2. Выбор материалов и подготовка подложек для нанесения покрытий	73
2.3. Варианты процесса формирования покрытий TiN-Pb магнетронным распылением	74
2.4. Методики исследования состава, структуры и свойств покрытий...	75
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГЕОМЕТРИИ ПРОЦЕССА НАПЫЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ПОКРЫТИЙ TiN-Pb.....	78
3.1. Нанесение покрытий TiN-Pb магнетроном с мозаичной мишенью .	79
3.2. Влияние схемы и давления напыления покрытий TiN-Pb на массоперенос распыленных двумя отдельными магнетронами атомов	87
3.3. Выводы по главе 3.....	91
ГЛАВА 4. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАГНЕТРОННЫХ КОМПОЗИТНЫХ Ti-Pb ПОКРЫТИЙ.....	93
4.1. Структура, элементный состав и шероховатость поверхности покрытий TiN-Pb	95
4.2. Структура покрытий на поперечном шлифе и фазовый состав покрытий TiN-Pb	99
4.3. Трибологические испытания при комнатной температуре и ступенчатым нагреве	104
4.4. Феноменологический анализ процессов получения покрытий TiN-Pb	110

4.5. Выводы по главе 4.....	113
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОКРЫТИЙ TiN-Cu/In-Sn.....	115
5.1. Структура покрытий TiN-Cu/In-Sn	117
5.2. Свойства покрытий TiN-Cu/In-Sn и их связь с вращением подложки.....	121
5.3. Трибологические испытания при комнатной температуре покрытий системы TiN-Cu-In-Sn.....	125
5.4. Трибологические испытания покрытий системы TiN-Cu-In-Sn при нагреве.....	128
5.5. Выводы по главе 5	131
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	133
Литература	136
Приложение.....	153

ВВЕДЕНИЕ

Твердые смазочные материалы и покрытия успешно используются при создании и эксплуатации космической техники. [1,2]. 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. [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 аппаратах 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 [2,7,8-9], обладающие низким коэффициентом трения ($\sim 0,01-0,1$), но при этом имеющие низкий ресурс [1,2]. Для улучшения трибологических свойств ТСП, в настоящее время, используются композиционные покрытия, состоящие из твердой матрицы и смазочного материала. [3].

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 отличных 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, бестектурные 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 твёрдосмазочных 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 выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-19-00754).

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 приложение.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР МЕТОДОВ СИНТЕЗА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТВЕРДОСМАЗОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

1.1. Механизмы и свойства твердой смазки

Твердые смазочные материалы и самосмазывающиеся твердые вещества - это твердые материалы, вводимые или образующиеся на месте между двумя трущимися поверхностями, которые демонстрируют низкое трение и износ при скольжении или вращении механизмов без внешней смазки жидкостями или пластичными смазками. Наиболее часто используемыми твердыми смазочными материалами являются политетрафторэтилен, мягкие металлы, графит и дисульфид молибдена [1-5,]. Хотя эти смазочные материалы широко использовались по отдельности или в различных комбинациях, у каждого из них есть определенные ограничения. Эти ограничения обычных твердых смазочных материалов стимулировали синтез новых смазывающих составов и композитов/покрытий с самосмазывающимися свойствами.

1.1.1. Механизмы твердой смазки

В случае отсутствия смазки жидкостью / газом / пластичной смазкой между трущимися поверхностями твердого контакта возникает значительная адгезия, если две твердые поверхности чистые (свежая металлическая поверхность или в сверхвысоком вакууме) и удалены все химические пленки и адсорбаты. Как правило, адгезия рассматривается либо как физическое, либо химическое взаимодействие в природе. В скользящих и вращающихся машинах адгезия обычно приводит к трению и износу.

Сильная адгезия к поверхностям, подверженным трибонапряжению, всегда приводит к серьезным повреждениям при трении, холодной сварке,

задиранию или даже поломке, например, шестерен и подшипников при воздействии больших нагрузок, высоких скоростей и повышенных температур. Адгезия зависит главным образом от пар материалов, таких как кристаллическая структура, кристаллографическая ориентация, взаимная растворимость, химическая активность и разделение зарядов, а также от условий сопряжения, таких как чистота поверхности, нормальная нагрузка, температура, атмосфера, продолжительность контакта и скорость. В процессе горячей штамповки металла [4] компоненты подвергаются чрезвычайно высоким термическим и механическим динамическим нагрузкам и высокой скорости, что приводит к сильному пластическому деформационному износу и усталости. [6]

Очевидно, что надлежащая смазка при повышенных температурах необходима для снижения напряжений трения во время формования и предотвращения прямого контакта с металлом, заедания и истирания. В процессе высокоскоростной сухой обработки износ инструмента возникает в результате различных механизмов износа, включая адгезионный, абразивный, химический (путем термодиффузии) и электрохимический износ [4-6].

В случае контактных полос пантографов для электрических железных дорог [4] износ происходит в результате высокотемпературного механического воздействия, адгезии и переноса частиц из-за воздействия дугового разряда. Для процесса литья тонкопленочной стали огнеупорные боковые перегородки работают в условиях жесткой механической нагрузки, коррозии, износа и термического удара при повышенных температурах. Износостойкие уплотнения, используемые в высокотемпературных компрессорных и турбинных секциях газотурбинных двигателей, должны бороться с разрушением в результате адгезионного, абразивного, термического / коррозионного, усталостного износа и образования пузырей. К способам отказа подшипников качения, которые при работе в вакууме и при высоких температурах сопровождаются

значительным скольжением, относятся усталостные сколы при циклических контактных нагрузках и сильный адгезионный износ, обычно называемый задирами или смазыванием [6, 11].

Пластинчатые твердые вещества со слабыми межплоскостными когезионными связями обладают сильной анизотропией механических свойств. Таким образом, расщепление обычно происходит при низких напряжениях сдвига в некоторых материалах с анизотропией механических свойств и в конечном итоге приводит к заметному снижению трения на границе раздела во время скольжения. Эти пластины становятся самосмазывающимися благодаря механизму кристаллографического скольжения при низких напряжениях сдвига [12]. Аналогичным образом, обычные твердые смазочные материалы (такие как MoS_2 , графит и т.д.) имеют слоистую структуру, легко поддающуюся сдвигу, для обеспечения самосмазываемости; однако обычно они становятся неэффективными главным образом из-за вызванного окислением разрушения структуры в окислительной атмосфере (температуры начала окисления 350°C для MoS_2 и 450°C для графита) при повышенных температурах [9].

Неламеллярные мягкие твердые вещества, такие как In, Pb, Sn, Ag, Au и другие мягкие соединения, такие как химически стабильные фториды, могут эффективно снижать трение и износ при использовании в виде прочной тонкой пленки, прилипающей к трущимся поверхностям. Таким образом, второй механизм твердой смазки связан с образованием непрерывных и прилипающих мягких твердых пленок на твердой подложке во время скольжения. В этом случае прочность на сдвиг контактирующих неровностей определяется более мягкой тонкой твердой пленкой; однако площадь контакта определяется твердой подложкой. Очевидно, что сила трения, определяемая шероховатостью, прочностью на сдвиг и площадью контакта, становится довольно низкой в таких условиях. Фактический контакт происходит между самими эффективными мягкими твердыми смазочными материалами из-за образования на поверхности контакта прочно

прилипающей пленки после короткого периода обкатки. Например, для обеспечения самосмазываемости сплавов на основе свинца при скольжении образуется тонкая переносная пленка из свинца, в то время как для композитных покрытий $\text{Ni80Cr20-Cr}_2\text{O}_3\text{-Ag-CaF}_2/\text{BaF}_2$ композитных покрытий (PS304) с низкой прочностью на сдвиг образуется пленка из серебра и эвтектики, содержащаяся во фторидах. Они обладают низкими коэффициентами трения при сухом скольжении и обычно используются в качестве материалов для подшипников и уплотнений [1,6-10].

Вышеупомянутые два основных способа твердой смазки на основе пластинчатых твердых веществ и мягких пленок широко использовались для различных деталей, контактирующих со скольжением и качением. Кроме того, различные металлы, интерметаллические соединения или керамика в некоторой степени вступают в реакцию с воздухом или водяным паром, образуя смазывающие пленки трибохимической реакции. Эти пленки, вступающие в трибохимическую реакцию, действуют как пленка с низкой прочностью на сдвиг и обеспечивают низкое трение, которое эффективно защищает две металлические или керамические поверхности от прямого контакта. Примеры ванадия или хрома в качестве легирующих элементов в металлах или нитридных покрытиях образуют прочные и смазывающие оксидные пленки, которые также обеспечивают низкое трение при повышенных температурах [2,6,14].

Хотя большинство оксидов, как правило, обладают плохими смазывающими свойствами из-за их прочных химических связей и хрупкости, термостойкие оксиды микроструктурной конструкции могут обеспечивать смазку при экстремальных температурах, особенно в окислительной атмосфере. Механизмы смазки, связанные со смазывающими оксидами, включают следующие семь аспектов [6]:

- 1) способность к легкому сдвигу из-за экранирования катионов окружающими анионами на основе кристаллохимической модели [8,15];

2) известно, что оксиды размягчаются выше температуры перехода от пластичности к хрупкости, которая обычно составляет $0,4-0,7 T_m$, где T_m - температура плавления (в К). Размягчение материала и размазывание пластика способствуют смазывающим свойствам, наблюдаемым для типичных мягких оксидов, как только рабочая температура достигает такой критической температуры [6,16];

3) Характеристика низкого трения при плавящемся износе оксидов при превышении T_m практически не изучалась, что аналогично механизму вязкого течения, возникающего при очень тонкой пленке жидкости, такой как смазка стекла в процессе формования горячим металлом [12,14,17,18];

4) создание и перенос реагирующего слоя с пластинчатой структурой и слабыми межплоскостными когезионными связями (аналогично механизму легкого сдвига, возникающему в графите и MoS_2) путем окисления или трибохимической реакции [19];

5) механизм деформации дислокационным скольжением в текстурированных нанокристаллических зернах из-за скольжения дислокаций [20, 21];

6) образование глазурованной пленки с ультрадисперсными нанозернами на месте путем динамической рекристаллизации, вызванной термомеханической деформацией, и трибохимической реакции поверхностного слоя, что способствует низкому трению при повышенных температурах [18].

Воеводин и др. [22] пришли к выводу, что первичные адаптивные механизмы смазки в широком диапазоне воздействия окружающей среды связаны с окислением при содействии окружающей среды с образованием легко поддающихся сдвигу бинарных соединений с низкой температурой плавления TiO_2 , V_2O_5 , MoO_3 фазы Магнели и тройных оксидов, включая молибдаты серебра, ванадаты, вольфраматы, ниобаты и танталаты, активируемых термодиффузией или плавлением мягких металлов и термомеханически индуцированных фазовых переходов для переориентации

гексагональных твердых частиц и содействия самоотвердению поверхности. Франц и др. [23] также резюмировали, что добавление V к твердым нитридным покрытиям обеспечивает механизм самоадаптации за счет образования смазывающих оксидов при повышенных температурах, что улучшает общую износостойкость и применимость этих покрытий при резке металлов, в частности, в условиях сухой резки. Предложен новый подход к преодолению хрупкости керамических материалов при относительно низких температурах [24, 25]. Поликристаллические оксидные смазки с уменьшенным размером зерен всего в несколько нанометров могут стать более пластичными при контакте со скольжением и качением. В этом случае наноразмерные оксиды вызывают пластическую деформацию при трибонапряжении, в значительной степени из-за скольжения границ зерен или вращения зерен при относительно низких температурах [26]. Таким образом, адаптивные и смазывающие оксидные нанопленки, нанесенные или сформированные на трущиеся поверхности, могут проявлять большую пластическую деформацию и вязкую текучесть, что повышает их смазывающую способность в более широком диапазоне рабочих температур.

1.1.2. Характеристики твердых смазочных материалов и покрытий

Поскольку основная функция твердых смазочных материалов и самосмазывающихся материалов / покрытий заключается в снижении трения и износа в скользящих и вращающихся механизмах, они должны обладать базовыми свойствами для эффективной смазки и обеспечивать защиту от повреждений в самых разных условиях окружающей среды. В дополнение к превосходной смазывающей способности подходящий твердый смазочный материал должен обладать определенными специальными свойствами, такими как высокая стойкость к окислению, превосходная термическая и химическая стабильность, высокая теплопроводность и низкая прочность на сдвиг, особенно для конкретных инженерных применений. Твердые

смазочные материалы могут использоваться в виде сыпучих материалов или покрытий / пленок, а также сухих порошков, дисперсий в смазочных маслах или пластичных смазках и самосмазывающихся композитов / покрытий, пропитанных твердыми смазочными материалами.

Свойства экологически адаптированного твердого смазочного материала включают следующее [1, 6, 9, 18]:

1) Твердые смазочные материалы обладают низким коэффициентом трения и умеренно малым износом при контакте со скольжением или качением без внешней смазки из жидкостей или пластичных смазок, и они должны обладать низкой прочностью на сдвиг либо за счет легкой для сдвига пластинчатой микроструктуры, такой как графит, MoS_2 и $h\text{-BN}$, либо за счет повышенной пластичности при повышенных температурах, таких как Ag, Au и Эвтектика $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$.

2) Простое срезание само по себе не обеспечивает достаточной смазывающей способности, если пленка недостаточно прочно прилипает к контактной поверхности. Твердые пленки, образующиеся на поверхностях, подверженных трибонапряжению, должны иметь прочную физическую или химическую связь с поверхностью, которая должна оставаться непрерывной и неповрежденной во время процессов скольжения или вращения, таких как физическое осаждение паров пленок MoS_2 в неокисляющихся средах.

3) Поскольку нагрев поверхности, вызванный большими нагрузками или высокими скоростями скольжения, приводит к образованию пленки, легко поддающейся сдвигу, и даже локальному плавлению, эффективные твердые смазочные материалы должны оставаться термически стабильными до повышенных температур, такие как термически стабильные щелочноземельные фториды или сульфаты.

4) Самосмазывающаяся пленка должна обладать хорошей теплопроводностью, чтобы отводить нагрев от зоны контакта, например, деталей из углеграфита, пропитанных металлическими наполнителями.

5) Самосмазывающаяся пленка должна эффективно соединять поверхности при воздействии высоких удельных давлений и высоких скоростей, таких как самоадаптивные сверхтвердые многослойные или нанокompозитные покрытия.

6) Твердые смазочные материалы должны быть химически инертны к средам, содержащим реакционноспособные пары или жидкости, такие как материалы для боковых перекрытий на основе BN, в состав которых входят $m\text{-ZrO}_2$ и SiC, используемые для двухвалковой разливки полосовой стали, и обладать структурной стабильностью при воздействии излучения радиоактивных источников, таких как самоадаптивные нанокompозитные пленки MoS_2 , легированные YSZ, и высокой устойчивостью к облучению.

7) Самосмазывающаяся пленка должна обладать превосходной стойкостью к окислению / коррозии при повышенных температурах, таких как распыляемые плазмой Ag-CaF₂/BaF₂-содержащие композитные покрытия для повышенных температур.

8) Самосмазывающаяся пленка должна обладать хорошей электропроводностью для смазки скользящих электрических контактов или щеток при повышенных температурах, таких как материалы для электрических контактов на основе благородных металлов, графита или МАХ фазы.

9) Твердые смазочные материалы способны обеспечивать безопасную эксплуатацию, нетоксичность и экологическую совместимость, например, избегать использования токсичной смазки PbO.

1.2. Материалы твердосмазочных PVD-покрытий

1.2.1. Мягкие металлы

Некоторые чистые металлы, такие как In, Sn, Pb, Zn, Ag, Au и Pt достаточно мягки, чтобы считаться твердыми смазочными материалами, поскольку их основными механизмами смазки являются повышенная пластичность и образование триболюя, который легко поддается сдвигу [27-28]. Температуры плавления и значения твердости по Моосу этих типичных металлов приведены в таблице 1 [18]. In, Sn, Pb и Zn имеют низкие температуры плавления и твердость по Моосу. Пленки из мягких металлов In, Sn, Pb, Zn и их сплавов с низкой температурой плавления содержат системы многократного скольжения и способны эффективно компенсировать микроструктурные дефекты за счет тепла трения, что способствует их способности к самовосстановлению в качестве твердых смазочных покрытий в условиях незначительных нагрузок и при относительно низких температурах. Однако Ag, Au и Pt имеют высокие температуры плавления и низкую твердость по Моосу [18]. Пленки Ag, Au и Pt с высокой температурой плавления легко поддаются сдвигу и относительно инертны к парам окружающей среды и температурам для широкого спектра трибологических применений [29,30], таких как долговременная эффективная смазка в рентгеновских трубках и спутниках. В таблице 2 представлены методы изготовления и трибологические характеристики самосмазывающихся материалов, содержащих мягкие металлы [31,32,33].

Таблица 1.

Значения температур плавления и твердости по Моосу типичных мягких металлов [18]

Материал	Температура плавления	Твердость по Моосу
B	155 °C	1.0
Sn	232 °C	1.8
Pb	328 °C	1.5
Zn	419 °C	2.5
Ag	961 °C	2.5
Au	1063 °C	2.5

Таблица 2.

Методы изготовления и трибологические характеристики
самосмазывающихся материалов, содержащих мягкие металлы [31,32,33]

Материалы	Способ изготовления	Условия испытаний	Результаты / наблюдения
TiN-In [31]	Нанесение распылением	Штифт на диске; Шарик Al_2O_3 ; нагрузка 1 Н; 0,1 м/с; 150-1200 °С	<ul style="list-style-type: none"> • μ: 0.5–0.6 • Покрытие TiN-In обладает высокой устойчивостью к снижению коэффициента трения в течение более 1500 циклов. • Срок службы покрытия TiN-In в четыре раза больше, чем у покрытия TiN при мокрой обработке. • Коэффициент трения значительно увеличился из-за окисления индия при температуре выше 450 °С.
Al_2O_3 -DLC- Au- MoS_2 [32]	Импульсное лазерное напыление с помощью магнетрона	Шарик на диске; Стальной шарик M50 (RT); Шарик из Si_3N_4 (500 °С); нагрузка 100 г; 0,2 м/с; воздух при относительной влажности 40% и N_2 при относительной влажности <1%	<ul style="list-style-type: none"> • μ: 0,13–0,14 (воздух при относительной влажности 40%), 0,02–0,03 (N_2 при относительной влажности <1%), 0,1 (воздух при температуре 500 °С) • Циклы до отказа при температуре 500 °С: > 10 000 • Более высокое соотношение твердой фазы способствует увеличению срока службы покрытия при температуре 500 °С.
Ta-Ag [33]	Нанесение магнетронным распылением	Шарик на диске; Si_3N_4 шарика; нагрузка 2 Н; 0,128 м/с; 25-600 °С	<ul style="list-style-type: none"> • μ: 0,2 (плотность текстурированных углублений 6%, температура от 25 до 600 °С) • W: $5,2 \times 10^{-5}$ мм³/ (Нм) (при 600 °С) • Ta_2O_5 и серебро обеспечивают низкий коэффициент трения при высокой температуре. • В текстурированных углублениях хранятся смазочные материалы для продления срока службы.

Покрyтия из бинарных сплавов Sn-Co широко используются для замены твердых хромовых покрyтий в инженерных приложениях. Покрyтия с ионизированным Pb-покрyтием специально разработаны для подшипников качения с медленно вращающимися элементами в космических механизмах и имеют более длительный срок службы, чем напыленные покрyтия MoS₂ в подшипниках качения из-за неизбежного присутствия смазывающего PbO, образующегося в покрyтиях. Pb-Sn-Cu в виде покрyтия на стали используется в качестве смазочного материала в течение многих лет. Смазывающие добавки Pb-Sn-Ag и Ag-Cu-Pb-Sn были хорошо распределены в заготовках из быстрорежущей стали, усиленных TiC, для формирования взаимопроникающей сетчатой микроструктуры для снижения трения и износа при повышенных температурах, а скорость износа может быть даже снижена на два порядка при 300-700 °C [34].

Процессы электроосаждения и физического осаждения из паровой фазы применялись для изготовления мягких металлических покрyтий, таких как Ag, Au и Pt, которые особенно ценны при очень высоких температурах и в тяжелых условиях, таких как на космических аппаратах. Смазочные пленки Ag и Au, нанесенные с помощью ионного покрyтия сетчатого каркаса с ионно-кислородной активацией, позволяют избежать нежелательного растрескивания под поверхностью и снизить трение и сильный износ. Здесь достижение низких и устойчивых коэффициентов трения и низкого износа в основном объясняется сильной адгезией смазывающих пленок Ag и Au к алюминию [35]. Самосмазывающиеся пленки Au и Ag могут использоваться в космических капсулах, современных реактивных двигателях и высокоскоростных машинах с малой нагрузкой. Покрyтие из сплава Au-Co было разработано для эффективной смазки кольцевых дорожек и изгибов качения в сборке роликовых колец на космической станции [6].

Композитные щетки, используемые в сборках контактных колец с твердой смазкой на космических аппаратах, состоят в основном из токопроводящего металла, такого как Ag, Au и / или Cu, с добавлением

MoS₂ и / или небольшого количества графита, что способствует балансу низкого трения и износа и низкого электрического контактного сопротивления. Графит первоначально добавлялся в проводящую металлическую матрицу для создания самосмазываемости для военных самолетов, где необходимы как смазка MoS₂ при низкой влажности на большой высоте, так и графитовая смазка во влажном воздухе на малой высоте. Очевидно, что использование нескольких твердых смазочных материалов, таких как мягкие металлы, графит и MoS₂, может обеспечить обратимый химический состав и морфологию поверхности во время скольжения, которые хорошо подходят для смазки в широком диапазоне окружающих сред.

Смазочные материалы Au и Ag могут быть включены в высокотемпературные интерметаллические или керамические матричные композиты / покрытия для обеспечения смазки при комнатной температуре до 600 ° C [3]. Они обладают высокими коэффициентами диффузии, которые способствуют легкому образованию смазочных пленок на поверхностях интерметаллических или керамических матричных композитов, которые используются для смазки подшипников, уплотнений и крепежных деталей при контакте со скольжением или качением, и проявляют хорошую термохимическую стабильность вплоть до повышенных температур [5]. На рисунке 1 показаны изношенные поверхности металлокерамических материалов, пропитанных Ag-смазкой и без нее. Металлокерамика, пропитанная Ag, имела тонкую смазочную пленку на поверхности; однако на немодифицированной металлокерамике наблюдались явные бороздки. Тепло от трения и температура окружающей среды вызывают образование пленки плавления, которая может эффективно снизить коэффициент трения [36]. Типичными примерами покрытий, содержащих Au и Ag, для трибологических применений в самых жестких условиях являются нанокompозитные пленки YSZ/Au/MoS₂/DLC, YSZ/Ag/Mo и Al₂O₃/DLC/Au/MoS₂, изготовленные гибридным магнетронным распылением

и процессами импульсного лазерного осаждения. Все эти пленки имеют коэффициенты трения 0,1–0,4 в течение от 5000 до 10000 циклов при 500 °С из-за миграции легко поддающихся сдвигу благородных металлов на поверхность для создания смазывающего слоя [3,6,32,37,38].

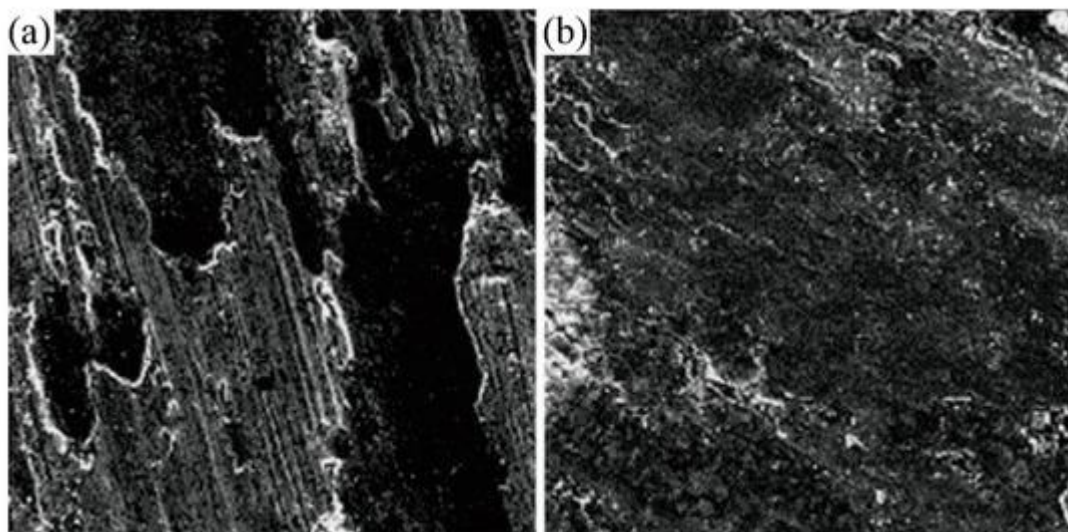


Рисунок 1. Морфология изношенной поверхности металлокерамики, пропитанной Ag-смазкой и без нее при $p = 50$ Н и $T = 800^{\circ}\text{C}$. (a) без добавления Ag-смазки; (b) пропитанной Ag.

Поскольку смазочные пленки из мягких металлов легко удаляются сдвигом, они обычно обладают низкой износостойкостью и коротким сроком службы при сильном трибонапряжении, особенно после размягчения при повышенных температурах. Эту проблему можно частично преодолеть, намеренно создавая резервуары из мягких металлов на твердых текстурированных поверхностях и постепенно высвобождая эти более мягкие материалы во время скольжения, чтобы при необходимости создать легкую для сдвига передающую пленку [39]. Примерами могут служить включение серебра [33] или в сочетании с MoS_2 [40] в качестве твердых смазочных материалов, наносимых на текстурированную твердую поверхность для уменьшения трения и износа.

Кроме того, некоторые металлы, такие как Fe, Cu, Ni, Mo и Cr, демонстрируют высокие коэффициенты трения при комнатных температурах, но при скольжении выше температуры их окисления отмечаются значительные улучшения в снижении трения лишь до половины их первоначальных значений [18]. Это улучшение трения при скольжении связано с образованием продуктов окисления в дорожках износа этих металлов. Таким образом, эти мягкие оксиды, образующиеся на поверхностях металлов и сплавов, обеспечивают наиболее эффективные характеристики снижения трения и защищают трущиеся поверхности от прямого контакта с металлом. В последние годы для получения многослойных пленок Au/Cr, Zn/W, Ni/Ti, Cu/Mo, W/ MoS₂ и AlCuFeCr для трибологических применений, таких как компоненты турбомашин, подшипники, уплотнения и поверхности трения при температуре до 580 °С, использовались импульсное лазерное осаждение, плазменное напыление, магнетронное распыление и ионная бомбардировка (IBAD). [6]

1.2.2. Оксидные твердосмазочные материалы

Обычно используемые твердые оксиды, такие как оксид алюминия, цирконий и муллит, обладают хорошей износостойкостью, но обычно имеют высокие коэффициенты трения в сухом воздухе, которые создают высокие растягивающие напряжения и приводят к образованию поверхностных трещин и частиц мусора [41]. Некоторые оксиды обладают хорошим потенциалом для твердой смазки из-за их высокой термостойкости на воздухе даже при довольно высоких температурах. Однако они не были широко исследованы для твердой смазки при комнатной температуре из-за их типичной хрупкости. Их неспособность пластически деформироваться или легко сдвигаться при комнатной температуре препятствует образованию гладких и смазывающих пленок на изношенных поверхностях. Кроме того, остатки износа с оксидных поверхностей, как правило,

абразивные. Оксидные поверхности обычно инертны на сухом воздухе и не образуют прочных адгезионных связей, таких как металлы при трибологическом контакте. [6]

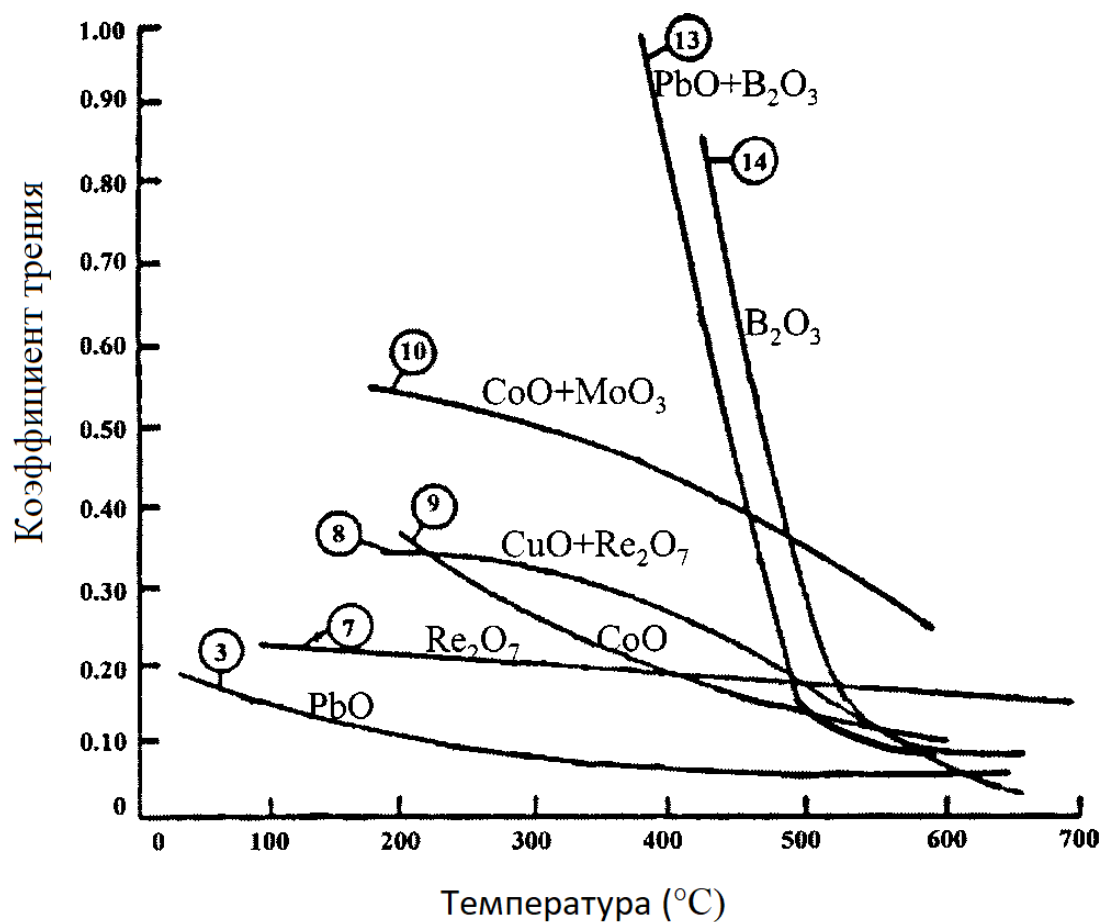


Рисунок 2. Влияние температуры на коэффициенты трения некоторых оксидов (воспроизведено из [6,27]).

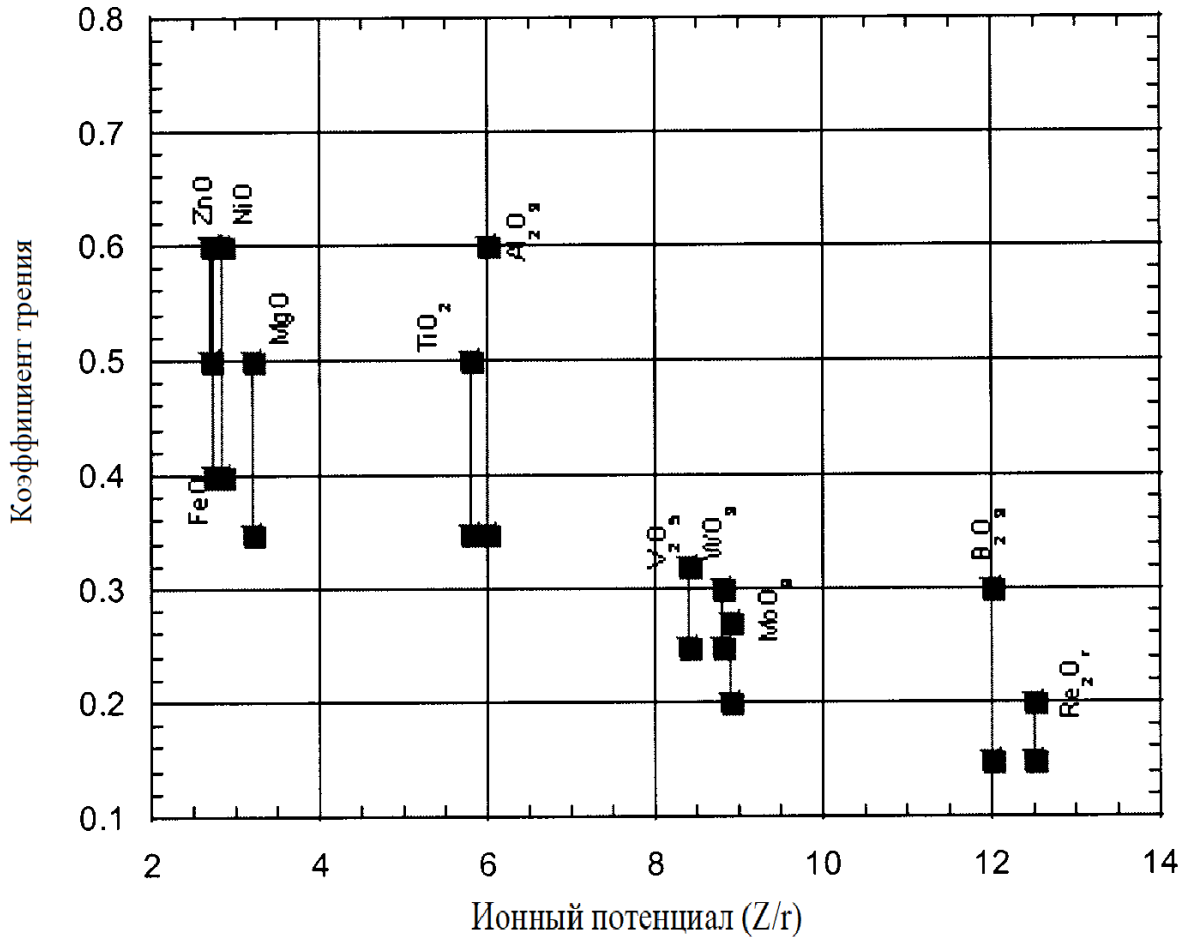


Рисунок 3. Связь между коэффициентами трения и ионными потенциалами некоторых оксидов. Разброс показывает верхние и нижние значения трения, указанные в литературе. [6]

В поисках высокотемпературной твердой смазки было предпринято много усилий для различных мягких оксидов. Например, монооксид свинца (PbO) имеет низкие коэффициенты трения, особенно при повышенных температурах из-за его вязкой текучести, с коэффициентом трения 0,07 при 675 °С. В PbO добавляют небольшие количества SiO₂, B₂O₃ и Fe₂O₃ для образования спеченного керамического покрытия, которое способно защитить PbO от окисления и улучшить адгезию к основаниям. Бинарные смазочные материалы (например, PbO, Bi₂O₃, B₂O₃, V₂O₅) и тройные оксиды (например, Ag₃VO₄, Ag₂MoO₄) являются термически стабильными и эффективными смазочными материалами при высоких температурах. Однако

они, как правило, не способны обеспечивать смазку при комнатной температуре. Эти изменения в свойствах трения и износа тесно связаны с эффектом размягчения после перехода от хрупкости к пластичности выше критической температуры. Известно, что оксиды размягчаются при температуре перехода от пластичности к хрупкости, которая обычно составляет $0,4-0,7 T_m$, где T_m - температура плавления (в К). [6]

Была предложена кристаллохимическая модель для установления взаимосвязи между коэффициентом трения и ионными потенциалами смазывающих оксидов на поверхностях раздела фаз скольжения [8]. На рисунках 2, 3 и 4 и в таблицах 3 и 4 приведены данные из этой работы по коэффициенту трения бинарных оксидов.

Рисунок 2 (воспроизведенный из [27]) показывает, насколько резко снижаются коэффициенты трения некоторых оксидов при повышении температуры окружающей среды. На рисунке 3 представлены коэффициенты трения этих и нескольких других оксидов при высоких температурах, а в таблице 3 они ранжированы по их ионным потенциалам, температурам плавления и коэффициентам трения. Как видно из рисунка 3 и таблицы 3, чем выше ионный потенциал, тем ниже коэффициент трения. Это означает, что оксиды с более высокими ионными потенциалами, по-видимому, легче сдвигаются и, таким образом, демонстрируют меньшее трение при высоких температурах. Как упоминалось ранее, чем выше ионный потенциал, тем больше экранирование катиона в оксиде окружающими анионами.

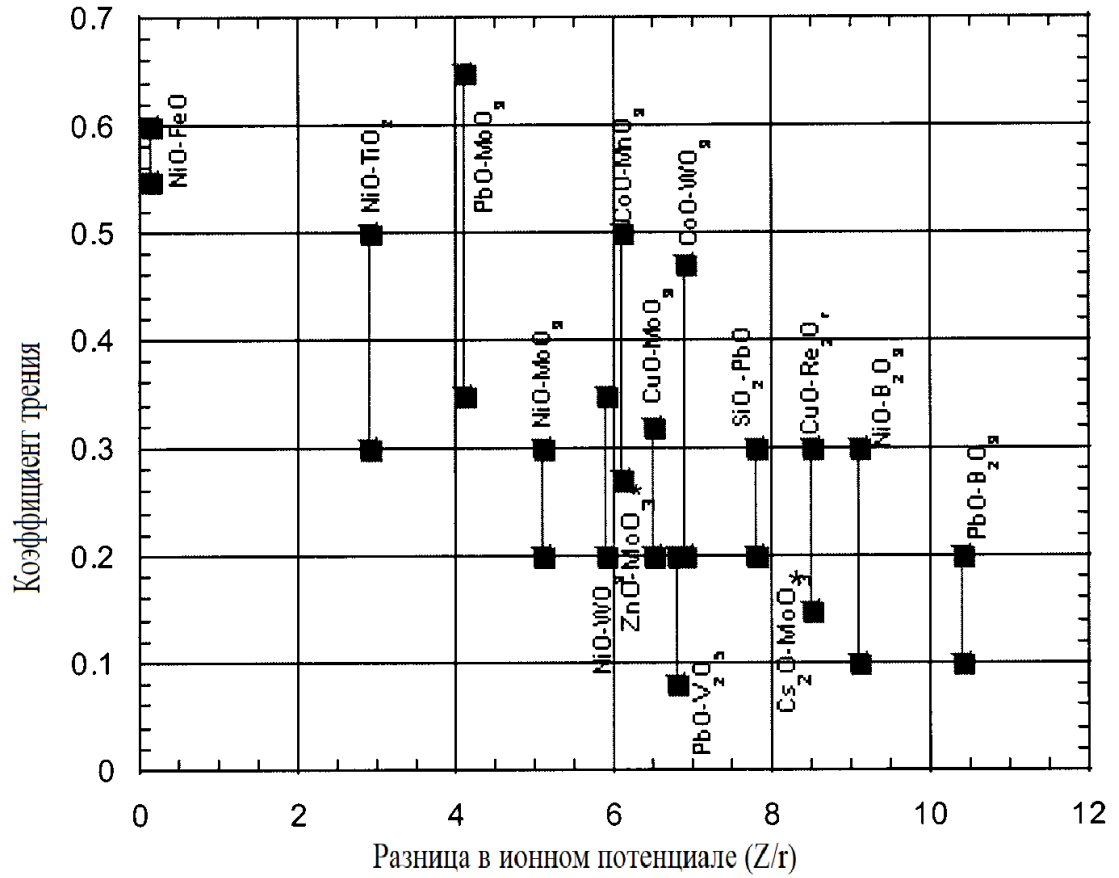


Рисунок 4. Связь между коэффициентами трения и разностью ионных потенциалов некоторых бинарных оксидов. Разброс показывает верхнее и нижнее значения трения, указанные в литературе.

Таблица 3.

Связь между коэффициентами трения и ионными потенциалами некоторых оксидов

Оксидная форма	Электронный заряд (Z)	Радиус катиона (r, Å)	Ионный потенциал (Z/r)	Температура плавления (K)	Коэффициент трения (Диапазон температур, K)
ReO ₃	6	Re ⁶⁺ (0.51)	11.7	433	
Re ₂ O ₇	7	Re ⁷⁺ (0.56)	12.5	569	0.2-0.15 (273-600)
B ₂ O ₃	3	0.25	12	723	0.3-0.15 (823-1000)
V ₂ O ₅	5	0.64	8.4	945	0.32-0.3 (873-1273)
MoO ₃	6	0.67	8.9	1068	0.27-0.2 (870-1073)
WO ₃	6	0.68	8.8	1743	0.3-0.25 (873-1073)
TiO ₂	4	0.64	5.8	2123	0.55-0.35 (1073-1273)
Al ₂ O ₃	3	0.5	6	2313	0.5-0.3 (1073-1273)
SnO ₂	4	0.71	5.6	-	0.5 (1273)
ZrO ₂	4	0.79	5	3073	0.5 (1073)
MgO	2	0.63	3.2	3173	0.5-0.35 (773-973)
NiO	2	0.69	2.8		0.6-0.4 (773-1073)
CoO	2	0.72	2.7		0.6-0.4 (573-973)
ZnO	2	0.74	2.7		0.7 (873)
FeO	2	0.74	2.7		0.6 (573-1073)

Фрикционные характеристики бинарных оксидов в зависимости от их
ионных потенциалов

Бинарные оксиды, присутствующие на поверхности скольжения	Коэффициент трения	Температура (К)	Разница в ионном потенциале
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	0.55	873	0.2
NiO-FeO	0.6	873	0.15
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$	0.5	873	3.1
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$	0.55	873	3.3
NiO-TiO_2	0.5-0.3	673-1073	2.9
PbO-MoO_3	0.65-0.35	300-973	4.1
$\text{NiO-Ta}_2\text{O}_5$	0.3	673-1073	4.2
NiO-MoO_3	0.3-0.2	773-973	5.1
NiO-WO_3	0.35-0.2	673-1073	5.9
CoO-MoO_3	0.5-0.27	653-1083	6.1
ZnO-MoO_3	0.26	923	6.2
CuO-MoO_3	0.35-0.2	773-903	6.5
$\text{PbO-V}_2\text{O}_5$	0.2-0.08	373-813	6.8
$\text{SiO}_2\text{-PbO}$	0.3-0.2	800-1273	7.8
CoO-WO_3	0.47-0.2	573-1073	6.9
$\text{Cs}_2\text{O-MoO}_3$	0.18	923	8.3
$\text{CuO-Re}_2\text{O}_7$	0.3-0.1	573-973	8.5
$\text{NiO-B}_2\text{O}_3$	0.3-0.1	873-1173	9.1
$\text{PbO-B}_2\text{O}_3$	0.2-0.1	773-873	10.4

Катионы с высокой степенью экранирования в оксиде будут очень мало взаимодействовать с другими катионами в своем окружении, и это позволит им легче сдвигаться при повышенных температурах.

В большинстве трибологических ситуаций два или более разнородных твердых тела могут испытывать трение друг о друга, и часто поверхности скольжения покрыты более чем одним типом оксидов. Способность оксида растворяться или реагировать с другими оксидами или образовывать сложные оксиды оценивается по разнице относительных ионных потенциалов оксидов в системе. Как правило, чем больше разница в ионном потенциале, тем ниже температура эвтектики и тем больше склонность к образованию сложных оксидов.

Re_2O_7 , V_2O_3 и V_2O_5 обладают высокими ионными потенциалами и относительно низкими температурами плавления - $301,5^\circ\text{C}$, 450°C и 680°C соответственно. В этом случае, чем выше ионный потенциал оксидов, тем ниже коэффициент трения бинарных оксидов. При этом катионы более эффективно экранируются анионами кислорода и, следовательно, с меньшей вероятностью взаимодействуют с другими катионами на поверхности контакта, что может быть использовано для объяснения снижения общей прочности на сдвиг и наблюдаемых смазывающих свойств оксидов ванадия или молибдена. Однако некоторые оксиды, такие как PbO и Bi_2O_3 , имеют очень низкие ионные потенциалы и демонстрируют исключительно низкое трение, что не совпадает с вышеупомянутой моделью [42].

Субстехиометрические соединения некоторых оксидов переходных металлов (например, $\text{Me}_n\text{O}_{2n-1}$, $\text{Me}_n\text{O}_{3n-1}$ или $\text{Me}_n\text{O}_{3n-2}$) содержат плоские дефекты решетки, которые могут приводить к образованию кристаллографических плоскостей сдвига с пониженным сопротивлением сдвигу. Интересно, что фазы Магнели, такие как TiO_x , VO_x , MoO_x и WO_x , деформируются пластическим течением, а не хрупким разрушением при повышенных температурах [43]. Было подтверждено, что магниезиальные фазы на основе ванадия обладают хорошей самосмазываемостью при промышленном применении высокотемпературных твердых нитридных покрытий до 700°C [23]. Коэффициенты трения заметно снижаются, когда

эти твердые покрытия испытывались при температуре от 100 °С до 700 °С вплоть до плавления фазы V_2O_5 примерно при 690 °С [6, 44, 45].

Твердые нитриды или карбиды, содержащие элементы W или Mo, проявляют улучшенные высокотемпературные трибологические свойства благодаря образованию смазывающих фаз Магнели, таких как бинарные WO_x и MoO_x , или многокомпонентных оксидов в скользящем контакте [46, 47]. Различные бинарные покрытия из оксида металла и их комбинации обеспечивают твердую смазку при повышенных температурах, но повторяемость и устойчивость твердой смазки все еще неизвестны в условиях длительного термоциклирования. Нанесенные атомарным слоем покрытия из титаната цинка ($ZnTiO_3$) после отжига демонстрировали коэффициент трения всего 0,12 и небольшую скорость износа 1×10^{-7} мм³/(Нм) при однонаправленном скольжении по неподвижному шариком Si_3N_4 , которые являются потенциальными кандидатами на высокотемпературную твердую смазку в движущихся механических узлах при температуре до 550 °С [20].

Кроме того, бинарные или многокомпонентные системы из эвтектических оксидов представляют значительный интерес с точки зрения смазывающей способности. Поскольку точки эвтектики в этих системах обычно уменьшены, они могут иметь меньшую прочность на сдвиг, чем отдельные оксиды. Характеристики трения $CuO-Re_2O_7$, Cs_2O-MoO_3 , $CuO-MoO_3$, Ag_2O-MoO_3 , $PbO-B_2O_3$, $PbO-MoO_3$, $CoO-MoO_3$, Cs_2O-SiO_2 , $CuO-V_2O_5$, и системы $NiO-MoO_3$ были изучены при различных температурах тестирования для оценки эффективности двух оксидных систем [8].

Аналогичным образом, способность к образованию легко поддающегося сдвигу соединения или системы с низкой температурой плавления может быть улучшена за счет увеличения разницы в ионном потенциале; следовательно, они, как правило, проявляют меньшую прочность на сдвиг и твердость при повышенных температурах [8]. Сложный сверхпроводящий оксид $YBa_2Cu_3O_y$ демонстрирует коэффициент трения от

0,20 до 0,50 при комнатной температуре и до 1000 ° С, который можно рассматривать как потенциального кандидата для высокотемпературной твердой смазки. Композиты $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ были подготовлены для оценки механических и трибологических свойств от криогенных до высокотемпературных, чтобы определить вклад фонона и электрона в поведение при трении [48].

Тонкие оксидные пленки с высокой адгезией и высокой смазывающей способностью могут быть получены либо непосредственно с помощью технологий нанесения покрытий, таких как реактивное магнетронное распыление в кислородсодержащей атмосфере, либо путем формирования *in situ* путем трибохимической реакции при повышенных температурах в процессе износа. В настоящее время достижения в области твердых покрытий эволюционировали от в основном покрытий высокой твердости к современным покрытиям с многогранными функциональными возможностями высокой твердости, вязкости, температурной стабильности, стойкости к окислению, низкому трению и износу [6,49].

Хотя большинство бинарных оксидов сохраняют низкую прочность на сдвиг только в очень узком температурном диапазоне, в основном при повышенных температурах, определенно считается, что бинарные оксиды обладают потенциалом смазывания в выбранных средах благодаря подходящему дизайну поверхности и подбору состава и станут предметом будущих исследований. Материал, выбранный из семейства *oxide*, может адаптивно эксплуатироваться при повышенных температурах, во влажном воздухе или в вакууме.

Тройные оксиды металлов также весьма перспективны в качестве твердосмазочных материалов. Обнаружено, что некоторые молибдаты металлов, такие как PbMoO_4 [52] обладают смазывающими свойствами при повышенных температуры. PbMoO_4 имеет температуру плавления 1070 °С и относительно низкую твердость по Моосу 3,0 при комнатной температуре.

Тонкие оксидные пленки с высокой адгезией и высокой смазывающей способностью могут быть получены либо непосредственно с помощью технологий нанесения покрытий, таких как реактивное магнетронное распыление в кислородсодержащей атмосфере, либо путем формирования *in situ* путем трибохимической реакции при повышенных температурах в процессе износа. Как отмечалось ранее, достижения в области твердых покрытий эволюционировали от в основном покрытий высокой твердости к современным покрытиям с многогранными функциональными возможностями высокой твердости, вязкости, температурной стабильности, стойкости к окислению, низкому трению и износу [49].

1.2.3. Нитридные твердосмазочные материалы

Методом физического осаждения из паровой фазы (PVD) обычно удается изготавливать нитридные пленки с повышенной твердостью, даже сверхтвердостью, и отличными смазывающими свойствами на режущих инструментах. С другой стороны, PVD широко рекомендуется из-за экологичности и высокой эффективности [50]. По сравнению со свойствами без покрытия PVD покрытия могут улучшить качество поверхности заготовок и продлить срок службы инструментов [51]. Обычные бинарные нитридные пленки [52-55], такие как TiN/CrN/ZrN, широко используются из-за их химической стабильности и механических свойств и т. д., но они не удовлетворяют требованиям по твердости и смазочным свойствам, которые ожидаются в некоторых областях. Что касается смазывающих свойств пленок TiN [56], CrN [57], ZrN [58] и других азотированных пленок в области трибологии, они относительно удовлетворительны, как и классические пленки первого поколения. Однако современная обрабатывающая промышленность предъявляет более строгие требования, такие как установление чрезвычайно высоких уровней отделки поверхности. С 1990-х годов во множестве сообщений утверждалось, что добавление кремния [59]

и/или алюминия [60] к пленкам играет замечательную роль в улучшении их механических и трибологических свойств. Эти пленки обычно классифицируются как Поколение-2 согласно К. Доннету и Эрдемиру. [61].

Дальнейшие исследования привели к созданию и развитию нанотехнологии, и на их основе были разработаны различные виды нанопленок и композитных пленок [62-63]. Некоторыми ключевыми преимуществами наноструктурированных и композитных покрытий по сравнению с традиционными покрытиями являются их превосходная механическая твердость [64], упругость [65], ударная вязкость [66], высокая стойкость к износу [67], истиранию [68], усталости [69], окислению [70], коррозии [71], более низкое трение [72,73] и способность образовывать трибопленки с низким сдвигом на сухих или незначительно смазанных поверхностях скольжения с самоадаптирующимся поведением в переменных средах и температурах [50,74,75].

На рис. 5 дано схематическое изображение пленок поколения III, включая наноразмерные пленки с двухслойной структурой, пленки со структурой наностолбцов, пленки со структурой нанокомпозита и структуры со структурой нанозерен. Безусловно, «умные» нитридные пленки обладают значительным преимуществом перед обычными пленками. Ханджун Гонг и др. [76] заявили, что интеллектуальные смазочные материалы бывают четырех типов: самовосстанавливающиеся, самоочищающиеся, самоадаптирующиеся и самоотчетные, что указывает на тенденцию в области инженерии поверхностей. В некоторых опубликованных работах смарт-покрытия описываются как покрытия-хамелеоны [77,78] на основании их самоадаптирующегося поведения, которое дает удовлетворительные преимущества (как механические, так и смазывающие свойства) в широком диапазоне температур. [50,79].

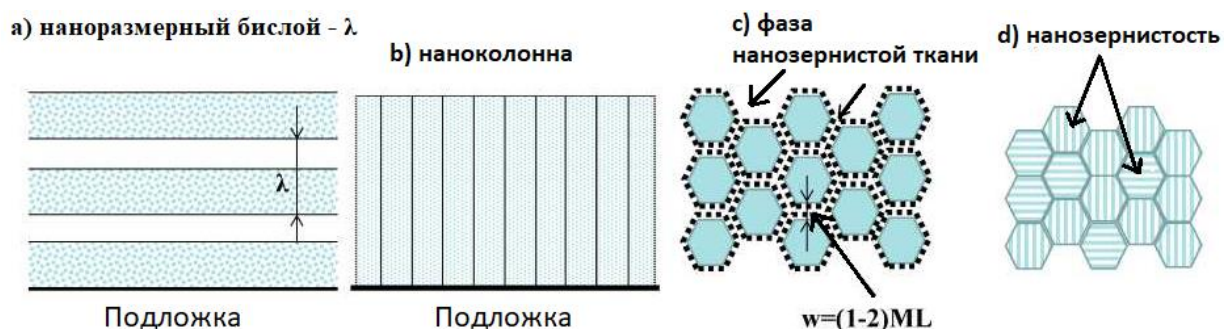


Рисунок 5. Схематическая иллюстрация четырех классических наноструктур покрытия Generation-III, (a, b) — двумерные структуры, (c, d) — трехмерные структуры, адаптированные из ссылки. [80].

По твердости (H) покрытия делятся на три группы: (1) твердые покрытия с $H < 40$ ГПа; (2) сверхтвердые покрытия с H от ~ 40 до ~ 80 ГПа; (3) сверхтвердые покрытия с $H > 80$ ГПа. Принято, что существуют две группы сверхтвердых нанокompозитных покрытий [80, 45]:

1. Модель двухфазного формирования, называемая композитными пленками «твердая фаза/твердая фаза», например, nc-Me₁N/a-Me₂N и т. д. Мы обозначаем модель фазового состава твердых/твердых нанокompозитов как Модель I.
2. Модель формирования композитных пленок с твердой/мягкой фазой называется моделью II, например, nc-Me₁N/Me₃ и т. д.

Здесь Me₁ = Ti, Zr, W, Ta, Cr, Mo, Al и др. — сильные нитридообразующие элементы, Me₂ = Si, B, C и др. — p-элементы, Me₃ = Cu, Ni, Ag, Au, Y и т. д. являются обычными металлическими элементами, используемыми в модели II. Индексы «nc» — это сокращение от «нанокристаллический», а «a» — это сокращение от «аморфный». Модель I и Модель II демонстрируют возможность объединения различных свойств этих компонентов для адаптации характеристик композитных пленок [61,80,81-84].

Предложенные варианты дизайна позволяют использовать синергетический подход при разработке покрытий.

1.2.4. Синергетические эффекты применения различных твердых смазочных материалов

Синергетически рассматривая компоненты пленки и химический состав, можно успешно получать нитридные пленки с превосходной твердостью и смазывающими свойствами. Воеводин и его коллеги [84] добились получения пленок со сверхтвердостью и отличными смазывающими свойствами, используя многокомпонентную стратегию «твердая матрица + смазки + армирующие материалы». Этот подход включал включение аморфной фазы в качестве матрицы с использованием кристаллических и /или нанокристаллические твердые смазки в качестве смазочного компонента и введение инкапсулированных твердых компонентов в качестве армирующих элементов. Этот тип нитридной пленки специально состоит из армирующих материалов и композитных твердых смазочных материалов, внедренных в аморфную матрицу. [3,50,85-88]

Проблемы со смазкой особенно сложны в аэрокосмической промышленности, поскольку аэрокосмические компоненты подвергаются воздействию высоких и низких температур, альтернативного влажного воздуха и вакуума, большой нагрузки, высокой скорости и сильного излучения [89]. Например, смазочные материалы, эффективные в экстремальном диапазоне температур, необходимы для двигателей нового поколения с повышенной тягой. Смазочные материалы для космических аппаратов должны быть способны функционировать во влажном воздухе через вакуум, например, на многоразовых ракетах-носителях. Компоненты спутника с покрытием, рассчитанные на длительный срок службы, могут быть протестированы и сохранены в наземных условиях, прежде чем они будут эксплуатироваться в космическом вакууме. К сожалению, особенно

трудно найти единственную твердую смазку, которая может обеспечить наилучшие характеристики смазки в любых условиях. Поскольку ни один отдельный твердый смазочный материал не может обеспечить адекватных смазочных свойств в условиях окружающей среды низкой / высокой температуры, высокой радиации, высокого давления, высокой химической реактивности и сверхвысокого вакуума, для передовых систем смазки станет необходимой микроструктурно спроектированная комбинация различных твердых смазочных материалов [89].

Перед микроструктурным проектированием оптимальной комбинации твердых смазочных материалов очень важно понимать основные характеристики и методы изготовления различных компонентов. Мягкие металлы содержат множество плоскостей скольжения и обеспечивают повышенную пластичность и легкий для сдвига триболаец. РbO обладает хорошими смазывающими свойствами примерно от 450 до 700 ° C, хотя он все еще ограничен своей низкотемпературной прочностью на сдвиг и фазовым переходом, реакционной способностью и плавлением при высоких температурах. На рисунке 6 показаны эффективные диапазоны рабочих температур для различных твердосмазочных материалов [11]. Синергетические эффекты различных твердых смазочных материалов широко изучались для трибологических применений, зависящих от влажности, температуры, вакуума или нагрузки. Типичные примеры, связанные с этими комбинациями различных твердых смазочных материалов, весьма вдохновляют для конкретных инженерных применений, таких как самолеты и спутники, где во время запуска и полета или возвращения постоянно изменяется влажность воздуха до вакуума в широком диапазоне. Многочисленные механизмы адаптации нанокompозитных покрытий к влажности в воздушном пространстве предназначены для смазки, подверженной циклическому воздействию окружающей среды [3].

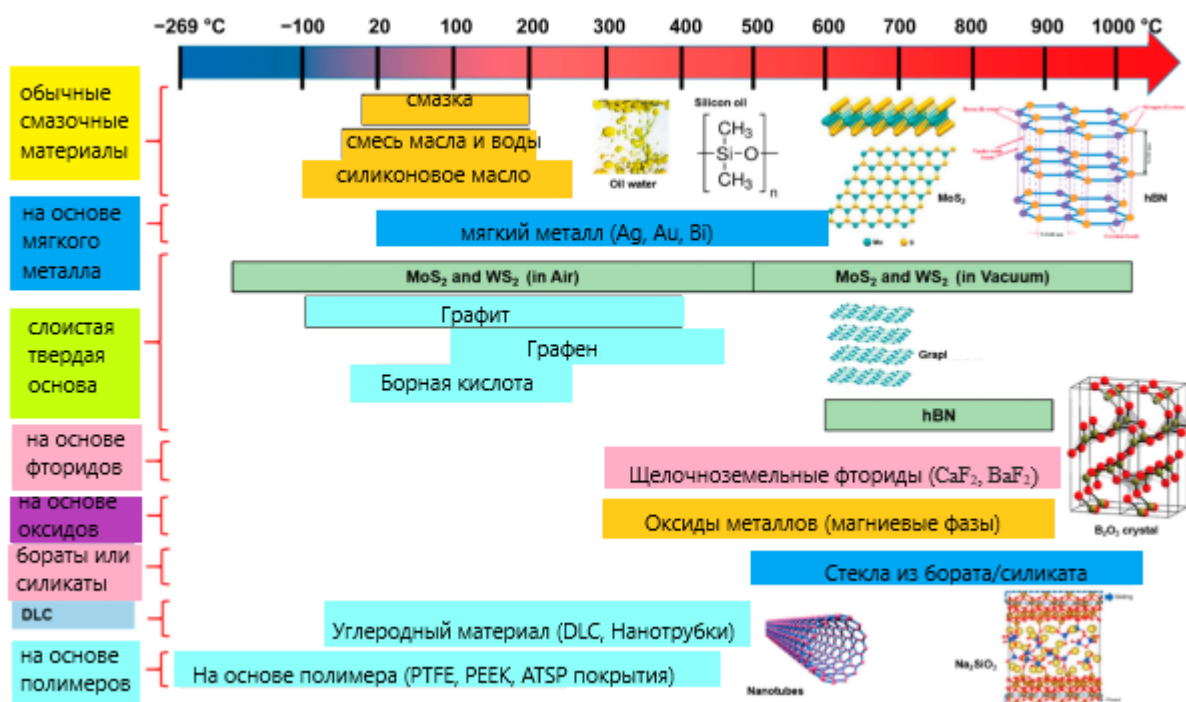


Рисунок 6. Эффективные диапазоны рабочих температур для различных твердосмазочных материалов [11].

Типичным примером синергетической смазки в композитных покрытиях, содержащих MoS₂, является PbO-MoS₂ [50,52,90]. Это покрытие обеспечивает эффективную смазывающую защиту в широком диапазоне температур в сочетании со смазывающей способностью MoS₂ при более низких температурах и вакууме с образованием на месте легко поддающихся сдвигу смазывающих оксидов при повышенных температурах. Особенно важно отметить, что трибохимические реакции со смазывающей пленкой необратимы, а оксиды, индуцируемые трибохимией, не обеспечивают смазку при низких температурах для многократного термоциклирования. Первичные адаптивные механизмы связаны с окислением под воздействием окружающей среды с образованием легко поддающихся сдвигу бинарных соединений с низкой температурой плавления и тройных оксидов, активируемых термодиффузией мягких металлов и термомеханически индуцированными фазовыми переходами. Адаптивные смазочные материалы

должны разрабатываться с учетом необратимых трибохимических реакций, чтобы их можно было циклически изменять между низкими и высокими температурами [89].

Проблемой, связанной с этим вопросом, была обратимость термоадаптивных трибологических поверхностей в течение нескольких термических циклов, аналогичная их аналогам, адаптирующимся к влажности или вакууму, встречающимся в различных инженерных приложениях. Постулируется несколько подходов к адаптивным многослойным покрытиям и многофункциональному дизайну поверхности. Например, термоадаптивные композиты, обладающие смазкой, ограничивающей диффузию, плавление или окисление, разрабатываются в ходе многократного термоциклирования с использованием микроламинатных архитектур в инженерных конструкциях для активизации функциональности различных твердых смазочных материалов [22,89]. Микроламинатное покрытие, включающее альтернативные адаптивные слои покрытия и слои диффузионного барьера, будет препятствовать диффузии и миграции кластеров из нижележащих слоев и ограничивать диффузию кислорода в покрытие для генерации трибоокисления до тех пор, пока это не потребуется [3]. Таким образом, диффузия и миграция мягких металлических кластеров и образование смазывающего оксида будут происходить по требованию в таком микроламинатном покрытии [50].

1.3. Основные методы формирования самосмазывающихся покрытий

Существуют различные подходы к применению высокотемпературных твердых смазочных материалов для различных инженерных применений [21], в том числе следующие наиболее распространенные [50]:

- 1) Порошкообразные твердые смазочные материалы имеют очевидные недостатки, несмотря на то, что порошкообразное смазывание является

самым старым и простым методом. Два фактора, препятствующие разработке порошковой смазки, связаны с трудностью формирования непрерывной твердой смазочной пленки и необходимостью постоянного пополнения запасов смазки в процессе износа.

2) Связующие покрытия обеспечивают большую толщину пленки и увеличенный срок службы, что повышает надежность и долговечность традиционной твердой смазки. Однако большинство покрытий на основе смолы или неорганических соединений смазываются только при низких температурах и не подходят для высокотемпературных условий.

3) Текстурирование поверхности скользящих металлических или керамических компонентов / покрытий лазером, импульсной электрической дугой, ионным травлением и электронным пучком с последующим заполнением различными твердыми смазочными материалами, такими как графит, MoS_2/WS_2 , $\text{Mo}/\text{MoS}_2/\text{Ag}$, CaF_2 и т.д.

4) Самосмазывающиеся композиты или покрытия являются наиболее широко используемыми и наиболее перспективными технологиями твердой смазки.

Методы получения самосмазывающихся покрытий включают физическое /химическое осаждение из паровой фазы, термическое / плазменное напыление, электроосаждение, лазерную наплавку, процессы порошковой металлургии, такие как спекание без давления, горячее прессование, горячее изостатическое прессование и спекание искровой плазмой, а также горячую прокатку.

С появлением графена быстро развивались различные подходы к обработке крупномасштабных двумерных слоистых пленок от графена, $h\text{-BN}$ и TMD до черных фосфорсодержащих наноллистов для твердой смазки в виде сдвиговых пленок и нанороликоподшипников, которые включают механическое или химическое отслаивание, нанесение атомно-молекулярного слоя, химическое осаждение из паровой фазы, магнетронное распыление, импульсное лазерное нанесение, электрофоретическое

осаждение, струйную печать, нанесение покрытия распылением / отжимом или непосредственная полировка на подложку.

1.3.1. Самосмазывающиеся покрытия, получаемые методом физического осаждения из паровой фазы

Процессы физического осаждения из паровой фазы разнообразны по составу материалов для покрытий. Они позволяют получать очень тонкие покрытия размером всего в несколько нанометров с высокой чистотой, высокой адгезией и необычными микроструктурами при высоких скоростях осаждения. Физические покрытия, нанесенные из паровой фазы для трения и износа, включают следующие два различных типа: мягкие покрытия на основе твердой смазки и твердые износостойкие покрытия. Нанесение PVD-покрытий включает простое осаждение из паровой фазы, распыление, ионное напыление и импульсное лазерное напыление. [6]

В последнее время для нанесения трибологических покрытий с высокой адгезией при относительно низких температурах осаждения использовались различные методы осаждения с помощью ионного пучка, называемые модификациями более базового процесса. Композитные пленки $\text{MoS}_2\text{-Au(Ag)-Re}$ с сильной адгезией, нанесенные методом PVD в сочетании с ионной бомбардировкой, обладают столбчатой структурой и в пять раз более высокой износостойкостью, чем обычная напыленная пленка MoS_2 . [50]

Распыление является наиболее широко используемым методом осаждения из паровой фазы. Нанокристаллизация привела к получению высокотемпературных самосмазывающихся покрытий WS_2 , нанесенных методом магнетронного распыления, которые имеют низкий коэффициент трения 0,07–0,2 при температурах 100–400 °C. При температуре 500 °C индуцированное окислением образование WO_3 с относительно низкой твердостью снижает трение и повышает износостойкость

[30]. Самосмазывающееся покрытие Al-Au, содержащее Al₂, было нанесено на твердосплавные подложки с помощью несбалансированного магнетронного распыления, которое обладает мелкозернистой структурой и значением твердости 4 ГПа. Покрытия термостабильны примерно до 850 °С, затем происходит начало окисления, а трибоокисление способствует низкому коэффициенту трения при испытаниях с трибопарами оксида алюминия при температурах от 500 °С до 700 °С [91]. Радиочастотное магнетронное распыление использовалось для нанесения периодических многослойных покрытий CrAlN/VN с различными периодами двухслойности, которые обеспечивают предпочтительные противоизносные характеристики благодаря межфазному когерентному упрочнению и смазывающим слоям оксида ванадия, сформированным на поверхности скольжения [92]. При реактивном распылении для получения составных покрытий вводится реактивный газ. Покрытия из танталата серебра системы Ag-Ta-O, полученные методом несбалансированного магнетронного распыления, проявляют превосходные трибологические свойства при высоких температурах [93]. Самосмазывающиеся покрытия ceramic-Ag были исследованы из-за большого разнообразия функциональных возможностей (например, смазывающей способности, поверхностного плазмонного резонанса и антибактериального эффекта), которыми обладает серебро, и возможности выбора надлежащей матрицы для поддержания металлической смазки [50,94].

Исследователи исследовательской лаборатории ВВС США на базе ВВС Райт-Паттерсон (WPAFB) разработали методы PVD-осаждения для смазывающих адаптивных покрытий, при которых исходные многофазные адаптивные оксидные и фторидные покрытия для высокотемпературной смазки постепенно превращались в твердые оксидные матрицы с добавками легкоусваиваемых золота и серебра для умеренных температур и диалкогогена и графита для смазки при температуре, близкой к комнатной [3,22]. Для получения смазки в широком диапазоне температур наносятся

тонкие композитные пленки MoS_2 с PbO , WS_2 с ZnO , MoS_2 с Sb_2O_3 и более поздние WS_2 с CaF_2 . В этом случае дихалькогениды металлов вступили в реакцию с оксидами с образованием смазывающих фаз PbMoO_4 , ZnWO_4 и CaSO_4 при повышенных температурах. Однако недостатком этой концепции является то, что реакция необратима, и низкотемпературная смазка неизбежно потеряет свою эффективность при возвращении к комнатной температуре в процессе термоциклирования [50].

Градиентные многослойные пленки из мягкого металла Ni-Cu-Ag-In значительно улучшают несущую способность и механические свойства пленок на космических гармонических шестернях и подшипниках ракетных турбонасосов.

Интерес представляет использование в качестве смазки в композитных и многослойных самосмазывающих покрытиях многокомпонентный набор мягких металлов. Тонкие пленки из подобного набора мягких металлов (Pb, Sn, In, Ag) были исследованы в следующих составах:

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

Сплав из 60 % свинца, 25 % индия, 10 % олова и 5 % серебра показал многообещающие характеристики смазки в космической среде [95].

В целом следует отметить, что благодаря своей стабильности, эффективности и возможностям масштабирования, осаждение магнетронным распылением (MS – magnetron sputtering) в настоящее время является одним из самых популярных методов для выращивания тонких пленок.

Метод MS, однако, включает в себя более высокую степень сложности, связанную с присутствием плазмы, и с явлениями рассеяния, связанными с распыленными частицами, присутствующими в газовой фазе. В целом, многое известно о влиянии экспериментально контролируемых величин на осаждение тонких пленок, а именно на скорость осаждения при классической перпендикулярной геометрии. Это контрастирует с скудными знаниями,

доступными при работе под наклонными углами; факт, который довольно затрудняет количественный прогноз любой характеристики отложений.

В работах [96 - 101] исследовали много- и монослойные композитные покрытия TiN-Pb и TiPb на подложках из полированных сталей 30ХГСА и 12Х18Н10Т, Мо и сплава NCX750, полученные методами послойного и со-распыления Pb и Ti мишеней двух планарных магнетронов. 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. 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. 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 $Q_{Ar} / Q_{N_2} = 1 \div 2$ и резко увеличивается при его повышении до 3,6, а при $Q_{Ar} / Q_{N_2} = 4,3$ содержащиеся свинец фазы полностью отсутствуют. Коэффициент трения монослойного покрытия TiN-Pb при числе циклов до 30 тысяч снизился более чем в 2 раза по сравнению с TiN.

Полученные результаты этой работы, требуют дальнейшего углубления исследований процессов массопереноса распыленных атомов и формирования покрытий на подложке, понимание которых позволит получить возможность управления свойствами и структурой покрытий.

1.4. Физико-технологические факторы нанесения магнетронных многокомпонентных твердосмазочных покрытий

1.4.1. Напыление на подложки сложной формы

Важнейшим, помимо свойств, состава и структуры, показателем пригодности покрытий для различных применений является распределение толщины покрытия по поверхности подложки. При этом решающее значение для инженера-технолога имеет понимание параметров, влияющих на распределение толщины покрытия, которое может быть получено из магнетронных источников.

Кроме того, распределение толщины покрытия, которое может быть получено из источников магнетронного напыления, представляет интерес для инженеров-технологов/разработчиков, а также для разработчиков источников и систем покрытия. Однородность толщины оказывает прямое влияние на пригодный для использования размер подложки и общую экономичность процесса. Лучшее понимание поведения источника и того, как оно влияет на последующую однородность покрытия, ведет к лучшей конструкции источника и усовершенствованному аппарату для распыления.

Однако требование обеспечения равнотолщинности покрытий на изделиях сложной формы обычно выполнить весьма сложно, а подчас и невозможно. Это связано с высокой направленностью распыленных атомов, что приводит к затенению участков поверхности подложки, находящихся вне зоны прямой видимости от источника, а также с их угловым распределением. Эти задачи могут возникать при определенных условиях и при напылении на плоские подложки, а также на простые цилиндры.

Для решения подобных задач применяют два или более магнетронов, а также вращение и перемещение подложек, что в свою очередь приводит к дополнительным сложностям, например – осаждению части атомов под скользящими углами и формированию пористых структур.

Анализ влияния физико-технологических факторов на процессы формирования многокомпонентных твердосмазочных покрытий на подложках сложной формы, кратко перечисленных в [99], требует углубления и расширения с учетом весьма существенной специфики процесса напыления магнетронным распылением. Эта специфика заключается в одновременном влиянии следующих факторов:

- применение мозаичных или двух и более отдельных мишеней;
- возможное существенное различие коэффициента распыления материалов мишеней;
- возможная большая разница атомных масс материалов мишеней;
- применение относительно низких давлений в камере при напылении;
- реакционный газ в камере;
- осаждение под косым углом;
- возможный перенос распыленных атомов мишени одного магнетрона на мишень другого, противоположного магнетрона;
- применение экранов, захватывающих часть распыленных атомов;
- существенное ограничение плотности тока мишеней из металлов с низкой температурой плавления;
- одновременная бомбардировка подложки баллистическими и диффузными потоками распыленных атомов;
- наклонное расположение мишеней относительно подложки.
- возможное ионное ассистирование напылению покрытий.

Работа [102] показала, что особенности микроструктуры пленки TiN, полученной магнетронным распылением при осаждении под скользящим углом, в первую очередь диктуются угловым распределением потока частиц. Это достигалось изменением рабочего давления и угла наклона подложки α . Таким образом, изменение давления от низких значений до высоких вызывает переключение между двумя различными режимами при осаждении пленок.

Поэтому далее рассмотрим 2 важнейших фактора процесса осаждения покрытий магнетронным напылением:

- перенос распыленных атомов от мишени к подложке через газовую среду;
- осаждение под косым углом.

1.4.2. Рассеяние и термализация распыленных атомов

Транспорт распыленных частиц от мишени к пленке - проблема, давно обсуждаемая в литературе с конца 1970-х и 1980-х годов. [103] Например, в работах [104,105] вопросы замедления распыленных частиц при их движении в газе и их возможная термализация были подробно изучены в предположении динамики столкновений твердых сфер. Это позволило определить энергетическое распределение нетермализованных составляющих потока частиц в зависимости от расстояния до мишени.

Следует отметить, что поскольку процесс передачи энергии и импульса максимален при равенстве масс сталкивающихся атомов, рассеяние Ti на Ar будет проходить весьма эффективно и при достаточном давлении термализованные атомы будут приходить на подложку с тепловыми энергиями и под разными углами.

Затем в литературу было введено понятие «эффективного термализующего столкновения» (ETC – Effective Thermalizing Collision) в попытке упростить описание динамики распыленных атомов в плазменном газе. [106-109] По сути, он рассматривает что каждый распыленный атом, покидающий мишень, либо следует по прямым траекториям вплоть до его осаждения на поверхность, либо рассеивается в плазменном газе в результате однократного эффективного столкновения с частицами плазменного газа. Это эффективное столкновение вызывает потерю исходной кинетической энергии и импульса распыленных атомов, которые в результате термализации будут следовать тепловому случайному движению внутри

плазменного газа.

Ключевой величиной в модели ЕТС является так называемая длина свободного пробега термализации, λ , которая учитывает типичное среднее расстояние, которое проходит распыленный атом в плазменном газе до того, как он термализуется. Так называемое сечение термализации σ также можно определить с помощью соотношения $\lambda = 1 / N\sigma$, где N - плотность частиц плазменного газа: в [107] было продемонстрировано, что σ связано с геометрическим сечением события упругого рассеяния между распыленным атомом и атомом плазменного газа, σ_g , через соотношение $\sigma = \sigma_g / \nu$. Как рассчитал Вествуд в [110], ν - это среднее число последующих упругих столкновений, необходимых для термализации распыленных частиц (т.е. для того, чтобы распыленные частицы приобрели такую же кинетическую энергию и распределение по импульсам, что и частицы плазменного газа). Стоит отметить, что в этой теории не учитываются неупругие столкновения между тяжелыми частицами - приближение, связанное с низким значением неупругих сечений по сравнению с упругими в типичном диапазоне энергий распыленных частиц (ниже 20 эВ). [111]

Приближение ЕТС успешно объяснило так называемую формулу Келлера-Симмонса (К-S), хорошо известное эмпирическое уравнение для классического MS-осаждения (то есть в ненаклонной конфигурации) с одним распыляющим газом. [112] Формула К-S иллюстрирует зависимость между скоростью осаждения и соответствующими экспериментальными параметрами, такими как давление плазменного газа p_g и расстояние между катодом и пленкой L . Эта формула имеет вид:

$$r_{KS} = \Phi_0 \frac{p_0 L_0}{p_g L} \left[1 - \exp\left(-\frac{p_g L}{p_0 L_0}\right) \right]$$

где r_{KS} - скорость осаждения, $p_0 L_0$ - регулируемый параметр, называемый характеристическим произведением давления на расстояние, а

Φ_0 - поток частиц, распыляемых из мишени. Что касается теории распыления, частицы, испускаемые мишенью, обладают энергетическим спектром, пропорциональным $\Phi_0 \propto E(E + U)^{-3} \cos\theta$, где E - кинетическая энергия, U - энергия связи на поверхности, а θ - угол испускания. Это означает, что распыленные частицы сильно направлены в направлении, перпендикулярном катоду, с кинетической энергией, которая достигает максимума около половины энергии связи материала, то есть намного выше типичных тепловых энергий.

Таким образом, уравнение (1) было выведено в [106] исходя из фундаментальных принципов, предполагая два основных вклада в рост пленки: (i) прибытие баллистических атомов, которые сохранили свою исходную кинетическую энергию и направленность, на поверхность пленки, и (ii) прибытие распыленных атомов, которые были термализованы под действием плазменного газа. При этих предположениях формула К-S была проверена в одномерном описании с $p_0 L_0 / p_g L = \lambda / L$ [107], предполагая, что температуры катода, газа и пленки равны.

В результате была рассчитана общая скорость осаждения на ненаклонную подложку.

1.5. Косоугольное осаждение покрытий

1.5.1. Критические углы в магнетронном напылении

В работе [103] обратились к проблеме выращивания тонких пленок с помощью MS под косым углом, связывая скорость осаждения пленок с экспериментально контролируруемыми параметрами процесса. Хотя этот метод осаждения традиционно использовался для выращивания очень компактных и плоских материалов, новые возможности в формировании микроструктуры при работе под косыми углами исследованы в последние годы

Для контроля и управления структурой тонких пленок в настоящее время широко используется метод осаждения под углом (GLAD – GLancing Angle Deposition) [113]. По определению, GLAD - это метод физического осаждения из паровой фазы, в котором подложка ориентирована относительно нормальной мишени под углом (α). Кроме того, он подвергается движению вращения на себя под углом φ . Согласно изменению этих параметров (α , φ), многие покрытия растут в виде наклонных столбцов [114,115], зигзагообразных столбов [116,117], нано-спирали [118,119], наклонные стойки [120], нанотрубки [121] и разветвленные наностолбины [122]. Среди применений архитектурных пленок можно назвать оптические датчики [123], наномеханические [124], датчики давления [125] и полевые излучатели [126].

Большинство свойств представляют критическую точку (или зону) около 50° , где наблюдается изменение [127-129]. В этих работах результаты часто сравниваются с углом падения атома, который предполагается равным углу ориентации подложки, а критическая зона отмечается только как особая характеристика. Из-за многочисленных условий осаждения, геометрии камеры и мишени, осажденного материала и т. д. Общее понимание механизмов, управляющих критической зоной, ограничено.

В работе [113] также было обнаружено внезапное падение свойств тонких пленок алюминия, титана и хрома, полученных методом осаждения под углом на кремниевые подложки, и были проведены исследования этого явления. Для этого все три металлических материала – алюминий, хром и титан были нанесены с одинаковыми условиями осаждения (давление, мощность разряда и расстояние от мишени до подложки), для чего используются разные наклоны подложек во время одного осаждения (рис. 7).

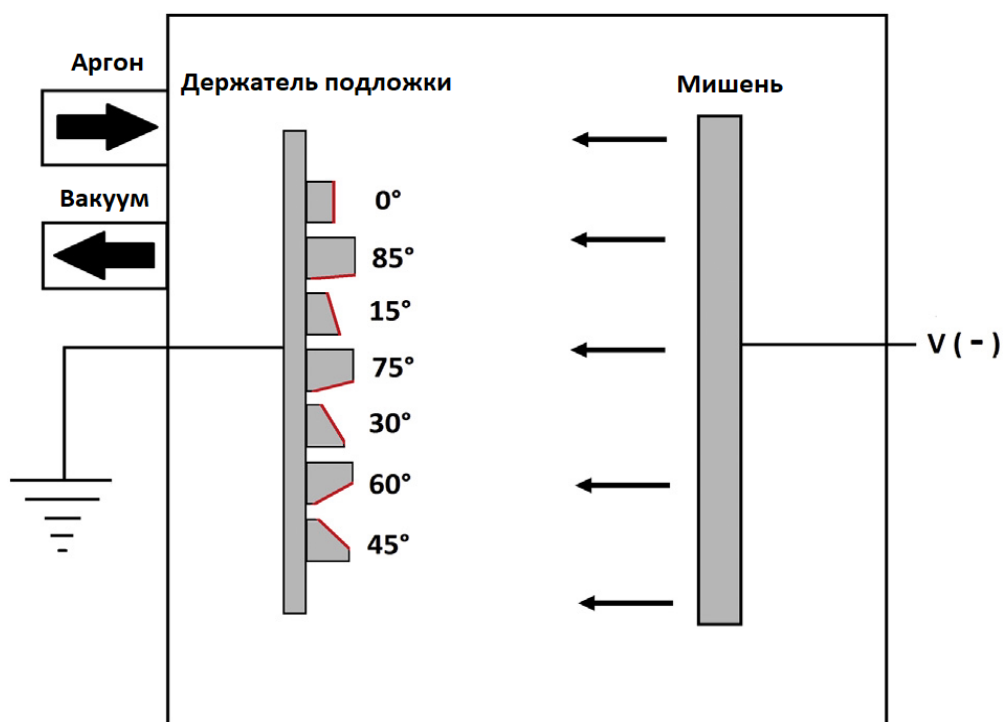


Рисунок 7. Описание камеры: Слева держатель подложки представлен в экспериментальной конфигурации. Мишень и держатель подложки центрированы. [113]

Целью данной работы являлось выделить наличие критических зон в некоторых свойствах наклонных столбчатых покрытий.

В результате свойства полученных тонких пленок выявили несколько точек или критических зон связанных с углом наклона подложки:

- критический угол $\alpha = 60^\circ$ был определен при исследовании толщины слоев независимо от материала,
- критический угол между 45 и 60° , особенно для слоев хрома, был определен при исследовании углов наклона колонн,
- наконец, критический угол $\alpha = 60^\circ$ был определен после изучения остаточных напряжений.

Примечательно, что вышеупомянутые критические углы в основном очевидны. Действительно, если угол наклона подложки является удобным макроскопическим параметром для описания различных образцов, он также

отличается от реального угла падения потока, особенно в случае магнетронного распыления. Затем он дает только краткое и частичное описание потока, который может повлиять на объяснение эволюции измеренных свойств. Используя расчеты SIMTRA, могут быть приняты во внимание все условия осаждения (профили беговой дорожки, размер мишени, положение и ориентация подложек относительно цели, рабочее давление).

1.5.2. Скорость осаждения под косым углом при магнетронном напылении

В работе [103] для расчета MS под косым углом использовали ETC в качестве эталонной основы для описания эффекта распыленных частиц в различных условиях и разработали простое описание осаждения. Оно контрастирует с другими более сложными подходами в литературе, касающимися переноса распыленных частиц в плазменном газе, например, кодом SIMTRA. В этом смысле их описание подразумевает простую картину осаждения, которая может быть синтезирована в простую аналитическую формулу, которая обеспечивает количественные оценки скорости осаждения пленки без выполнения тяжелых компьютерных расчетов. Чтобы проверить эту формулу, сравнили ее прогноз с экспериментально определенными скоростями роста тонких пленок Ti , тестового материала, очень хорошо изученного в классических (ненаклонных) условиях. Хорошее совпадение теоретических и экспериментальных результатов обеспечит ее справедливость.

Приняв, что общая скорость осаждения на наклонной подложке r_α , может быть записана как сумма сильно направленного и энергетического баллистического вклада r_B и диффузионного вклада r_D , обусловленного распыленными атомами, потерявшими свою первоначальную энергию и беспорядочно движущимися в плазменном газе, т.е. $r_\alpha = r_B + r_D$.

Баллистический вклад легко вычислить, зная, что поток баллистических атомов на расстоянии z от мишени, $\Phi_B(z)$ определяется выражением $\Phi_B(z) = \Phi_0 \exp(-z/\lambda)$, где Φ_0 - поток распыленных частиц в исходной позиции. Поскольку пленка наклонена на угол α , скорость осаждения баллистических частиц для $-90^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ$ становится равной:

$$r_B = \Phi_0 \exp\left(-\frac{L}{\lambda}\right) \cos \alpha$$

Далее мы считаем, что из-за их непереподчинительной направленности в плазменном газе количество термализованных атомов, прибывающих на поверхность пленки, не зависит от конкретного значения α . При таком предположении, r_D может быть легко вычислено для $\alpha = 0$ как $r_D = r_{\alpha=0} - (r_B)_{\alpha=0} = r_{\alpha=0} - \Phi_0 \exp(-L/\lambda)$, и, таким образом, введя величину $\Delta r_\alpha = r_{\alpha=0} - r_\alpha$, приходим к формуле,

$$\Delta r_\alpha = \Phi_0 \exp\left(-\frac{L}{\lambda}\right) (1 - \cos \alpha)$$

которая связывает скорость осаждения с соответствующими параметрами процесса, такими как L/λ или угол наклона пленочной подложки. Кроме того, зная, что $\lambda = 1/N\sigma$, где $N = p_g/k_B T_g$ - это плотность частиц газа (k_B - постоянная Больцмана, а T_g - температура газа), и принимая во внимание, что, как объяснено выше, $\sigma = \sigma_g/v$ величина L/λ может быть выражена как $L/\lambda = \chi P_g L$, где $\chi = \sigma_g/k_B T_g v$, и, следовательно,

$$\Delta r_\alpha = \Phi_0 \exp\left(-\chi P_g L\right) (1 - \cos \alpha)$$

Таким образом влияние на скорость осаждения важных экспериментальных параметров (давление, угол осаждения) и связанных с ними событий физического взаимодействия (рассеяние распыленных частиц плазменным газом) было рационализировано с помощью общей формулы,

справедливость которой была проверена на экспериментальных данных, полученных для тонких пленок Ti, нанесенных методом MS по нормали к подложке (рис. 8) и под косыми углами (рис. 9).

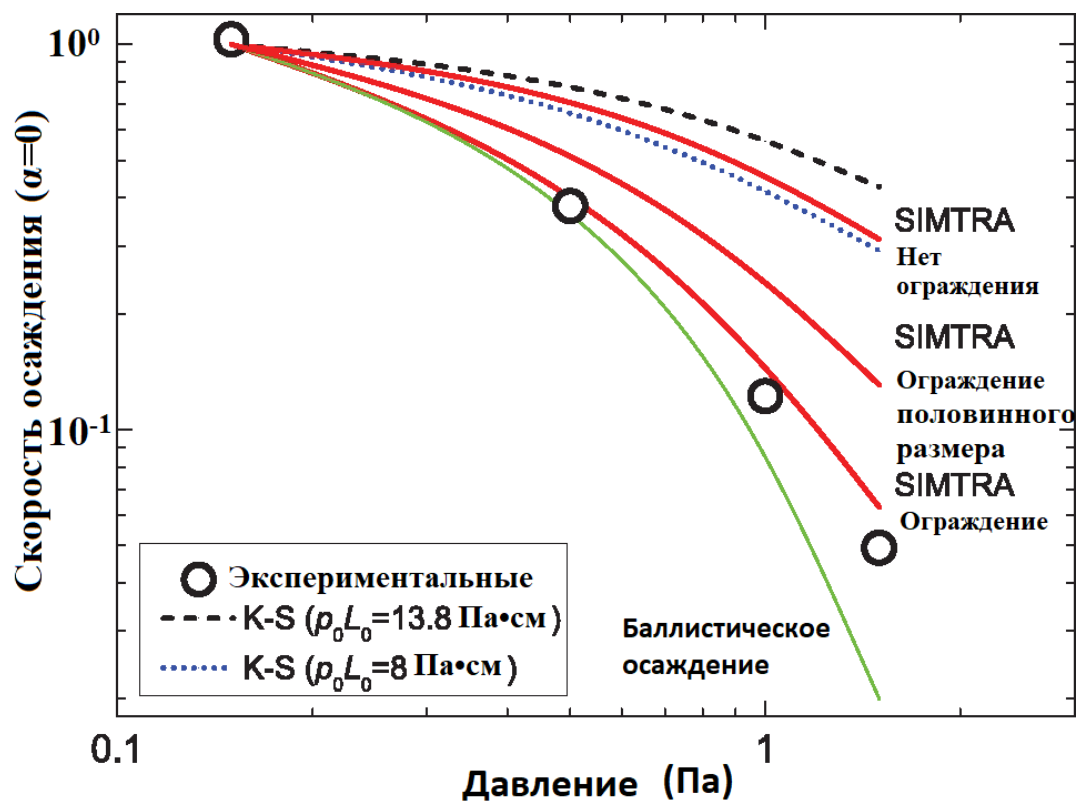


Рисунок 8. Анализ скорости осаждения для $\alpha = 0$. Экспериментальные и баллистические данные выражены в 3.5×10^{18} атомов $\cdot\text{с}^{-1}\text{м}^{-2}$. Остальные данные в условных единицах. [103]

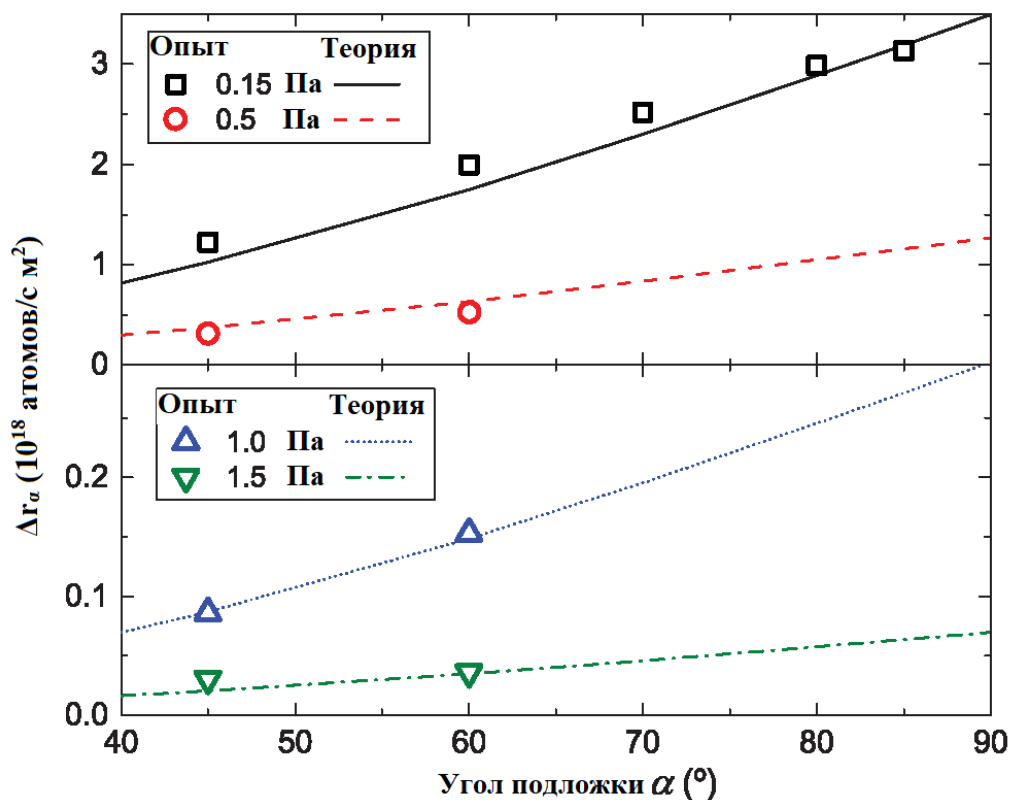


Рисунок 9. Зависимость скорости осаждения от угла наклона подложки (линейная шкала). Точки соответствуют экспериментальным данным, а линии изображают теоретическое предсказание согласно уравнению (2). На рисунке использованы на разные шкалы для случаев низкого и высокого давления. [103]

В рисунок 9 включены теоретические кривые, представленные уравнением (3) для $\Phi_0 = 5,4 \cdot 10^{18}$ атомов \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$ и $\chi = 13,2$ Па $^{-1}$ \cdot м $^{-1}$. В целом согласие нашего описания с экспериментальными данными довольно хорошее, особенно с учетом того, что в современных условиях скорости роста различаются более чем на два порядка. Это хорошее соответствие, вместе с хорошим совпадением между расчетными и экспериментальными значениями χ , самосогласованно обеспечивает применимость теории ЕТС для описания осаждения тонких пленок Ti магнетронным распылением. На рис. 8 мы включили расчетный баллистический поток осажденных частиц в

соответствии с нашей моделью. Эти результаты вместе с результатами на рис. 3 показывают, что напыление, проводимое при давлении 0,15 Па ($L/\lambda < 1$), регулируется баллистическими потоками, и, следовательно, скорость осаждения сильно зависит от α . И наоборот, когда значение L/λ увеличивается (случаи 0,5 Па, 1 Па и 1,5 Па), термическая составляющая потока осаждения становится все более актуальной, и, следовательно, скорости осаждения показывают более слабую зависимость от угла наклона подложки. В качестве заключительного замечания стоит отметить, что, хотя осаждение описано в условиях, когда формула К-S не выполняется, расчетное значение $\chi = 13,2 \text{ Па}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ указывает на значение $p_0 L_0 = \chi^{-1} = 7,7 \text{ Па} \cdot \text{см}$, если это применимо, в соответствии с заявленными значениями $p_0 L_0$ для MS-осаждения Ti при отсутствии ограждения.

1.5.3. Колебание подложки

В работах [130,131] представлен метод получения наноструктурированных тонких пленок CrN путем комбинирования физического осаждения из паровой фазы и динамического осаждения под углом скольжения (DGLAD) с использованием управляемого компьютером колебательного движения подложки. Расстояние между мишенью из хрома и образцом сохранялось на уровне 4 см. Эффект DGAD достигается за счет движения подложки с помощью ПЛК, управляемого компьютером (рис. 10). За счет автоматического управления движением держателя подложки вперед и назад атомы попадают на подложку под другим углом в процессе осаждения (рис. 10). Все образцы были приготовлены с использованием одинакового напряжения смещения -10 В.

В указанных работах показано, что контролируя угол падения $\phi(t)$ атомов прекурсора, падающих на подложку, можно стимулировать формирование волнообразных периодических столбчатых наноструктур. Физические характеристики покрытия, такие как морфология, остаточное

напряжение, нанотвердость, размер кристаллитов, состав и текстура столбчатых периодических многоструктурных пленок, в значительной степени зависят от частоты колебаний.

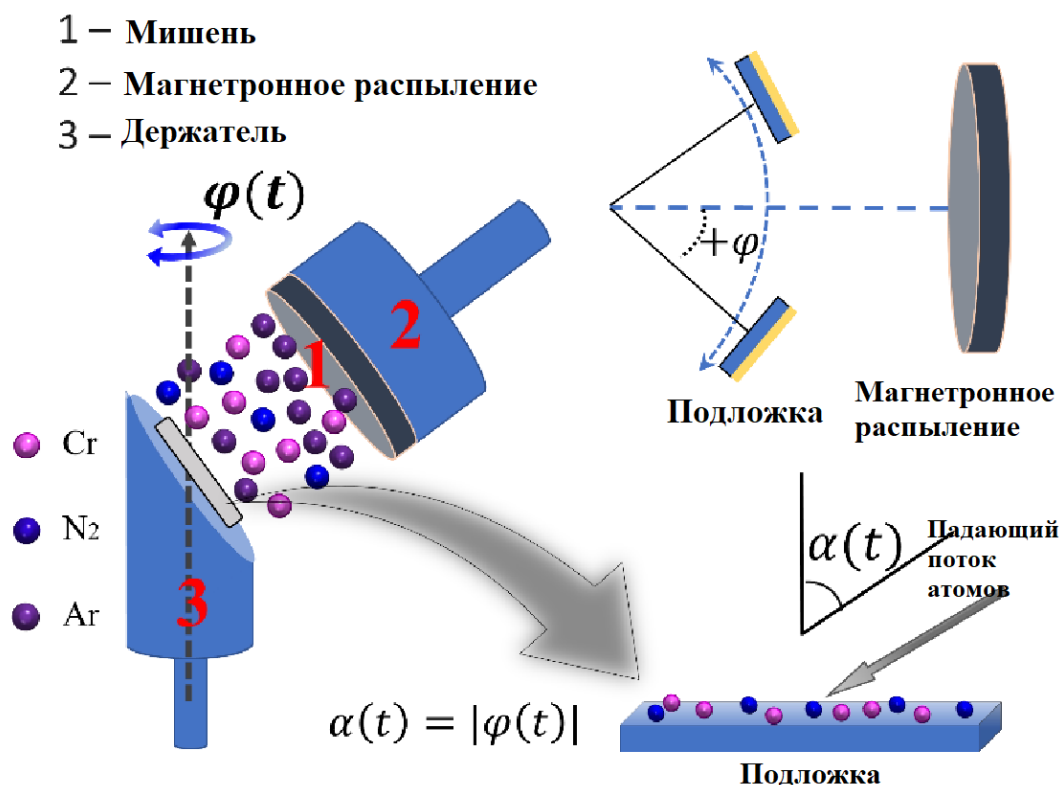


Рисунок 10. Принципиальная схема техники DGLAD. Углы $\varphi(t)$ и $\alpha(t)$ определяются как азимутальное угловое положение подложки и угол скольжения (падения) распыленного потока атомов, падающих на подложку, соответственно; $\varphi = 0^\circ$ (или $\alpha = 0^\circ$) соответствует, когда нормаль к подложке направлена прямо на мишень из хрома. [131]

Кроме того, важно отметить, что первостепенное значение имеет контроль микроструктурных и (не) изотропных свойств некоторых материалов, используемых при производстве твердых покрытий. С базовой физической и химической точки зрения метод DGLAD имеет большой

потенциал. Это связано с тем, что управляемое компьютером движение подложки позволяет динамически изменять кинетику роста пленки с помощью нескольких механизмов, включая передачу углового момента падающих атомов, поток атомов, прибывающих к подложке, скорость роста, кристаллическую ориентацию (текстуру), собственное напряжение и (изотропия) материала. Все эти факторы играют важную роль в поверхностной диффузии, зародышеобразовании и коалесценции прекурсоров, попадающих на подложку. Тонкопленочные многослойные структуры с использованием различных материалов являются важным технологическим достижением, связанным с физико-химическими свойствами, например, оптическим зазором, твердостью, коррозионной стойкостью и износостойкостью. В этом контексте технология DGLAD позволяет выращивать альтернативную кристаллическую наноструктуру из того же материала с определенной морфологией и анизотропией свойств, что позволяет получать новые материалы с потенциальными применениями в области технологий нанесения покрытий.

Таблица 5.

Основные результаты, полученные на исследованных образцах, в зависимости от периода колебаний

Образец	Период, Т мин	Номер слоя	Толщина (мкм) ±0.1	Скорость распыления (нм/мин) ±0.2	Напряжение (Stoney) ГПа ±0.1	d, размер кристаллитов, Нм ±0.5	Прочность, ГПа	Деформация ×10 ⁻³ (Keijser) ±0.3
A1	0	1	5.2	17.2	-	14.6	25.4±0.6	6.2
A2	2	308	3.7	12	-1.5	11.8	18.8±0.8	7.7
A3	6	102	4.2	13.7	-1.4	13.8	23.5±0.4	6.4
A4	11	55	3.8	12.5	-1.8	12.0	23.9±0.5	8.5
A5	19	32	4.3	14.1	-1.9	13.7	23.5±0.5	7.6
A6	28	23	4.2	13.1	-2.1	14.9	22.7±0.5	6.8
A7	54	11	3.9	12.8	-1.9	14.5	22.7±0.7	7.0
A8	56	11	3.7	12.2	-1.9	13.0	21.0±0.5	8.1

Наноструктура тонких пленок CrN исследовалась с помощью сканирующего микроскопического анализа поперечного сечения пленок с надрезами в двух направлениях: 1) перпендикулярно и 2) параллельно направлению колебаний подложки. На всех исследованных образцах наблюдается наличие периодических столбчатых наноструктур в зависимости от периода колебаний T . На рис. 11 представлены избранные изображения сечений образцов, ориентированных перпендикулярно колебаниям подложки, на СЭМ-микрофотографиях: (а) период $T = 19$ мин; (б) отфильтрованные изображения микрофотографии (а); в) период $T = 2$ мин; г) фрагмент микрофотографии (в); фильтрованные изображения микрофотографии (д). Микрофотография поперечного сечения SEM, полученная параллельно колебаниям подложки с различными периодами осаждения ($T = 28$ и $T = 54$ мин), показана на рис. 12. Столбчатая волнообразная структура, отвечающая за периодичность, видна на микрофотографиях. Эта информация обобщена в Таблице 5. В итоге топология пленок состоит из периодической столбчатой структуры, а не многослойной архитектуры, образованной параллельными листами. Морфология лучше представлена «лесом» кристаллических периодических волнообразных столбцов.

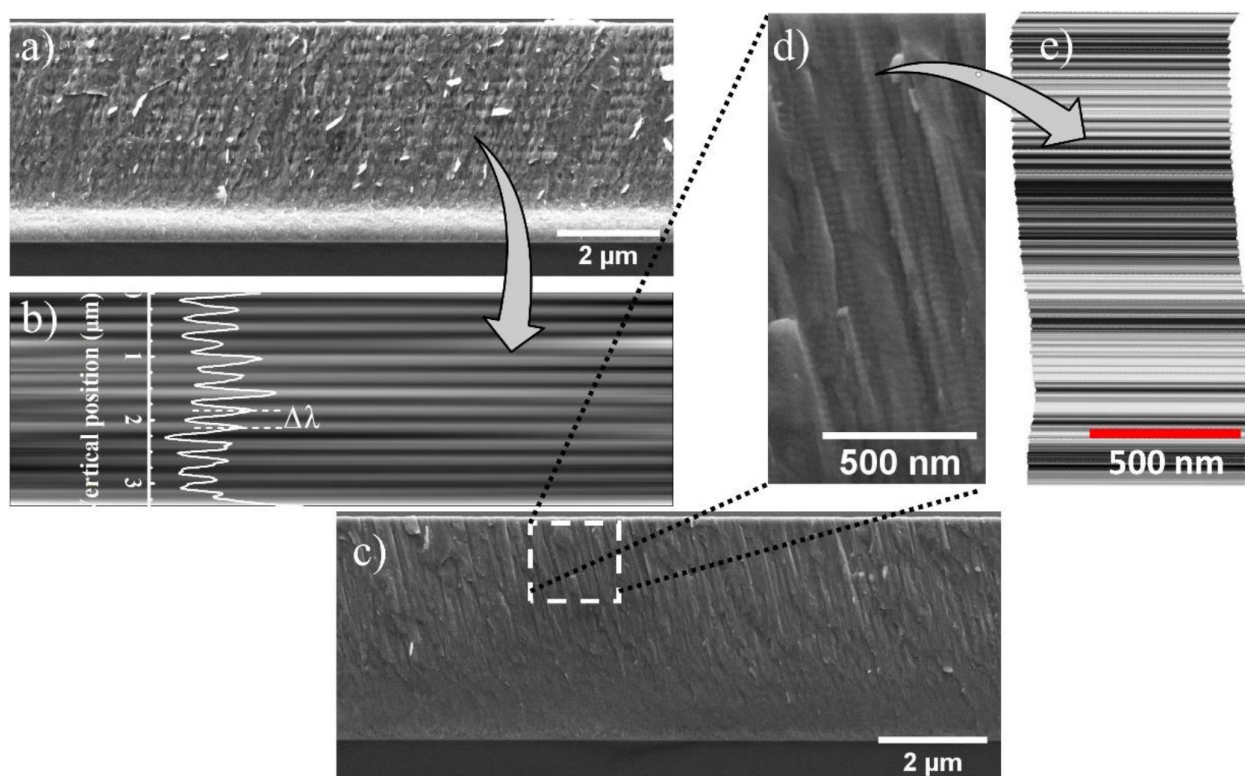


Рисунок 11. Выбранные снимки СЭМ-микрофотографий для поперечных сечений образца, ориентированных перпендикулярно колебаниям подложки: (а) период $T = 19$ мин; (б) отфильтрованные изображения микрофотографии (а); в) период $T = 2$ мин; d) увеличенное изображение микрофотографии SEM (с); фильтрованные изображения микрофотографии (d). [131]

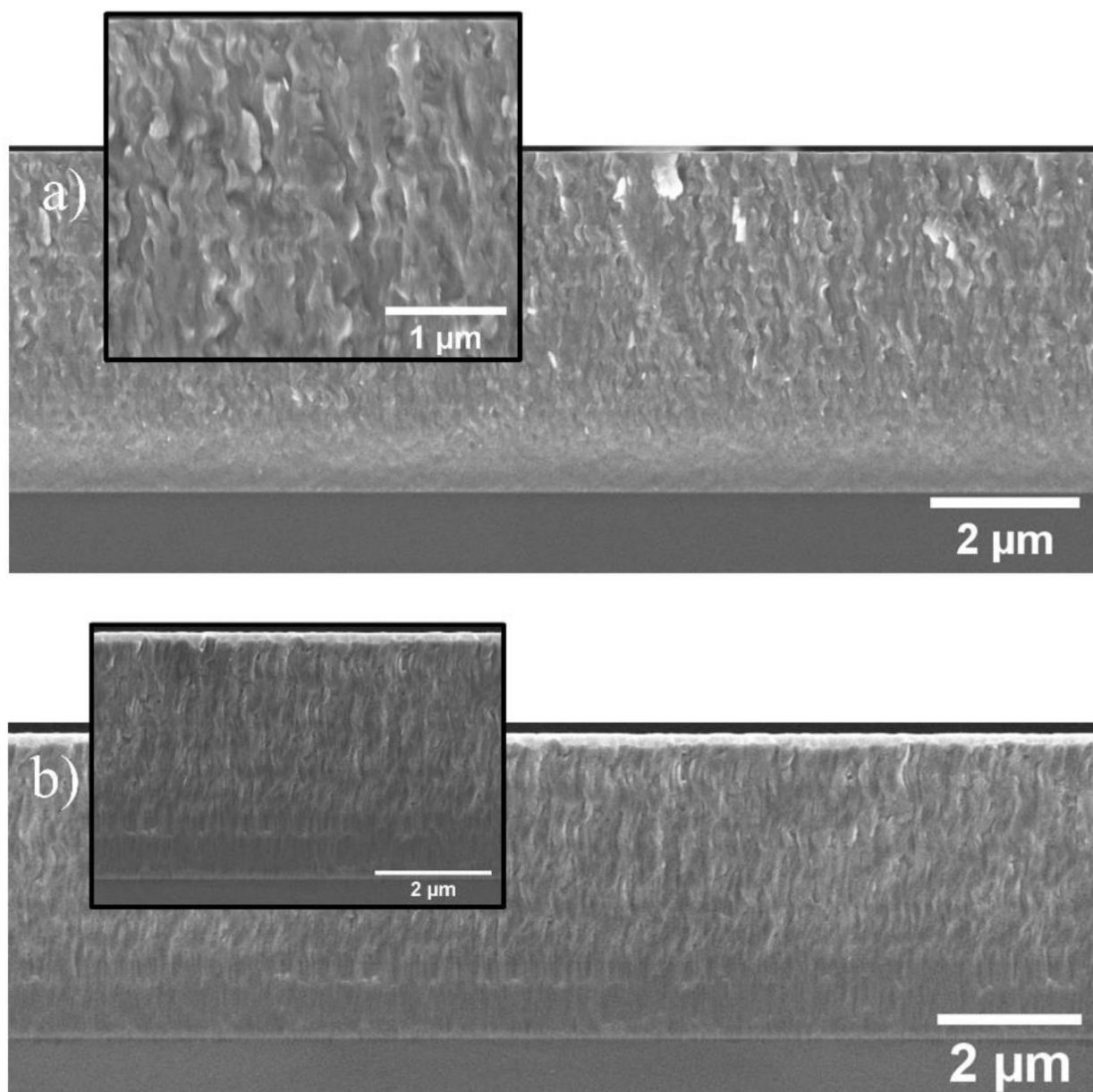


Рисунок 12. СЭМ-изображения, полученные из поперечного сечения образца в направлении, параллельном колебаниям подложки: а) $T = 28$ мин; б) $T = 54$ мин. Видны волнообразные столбчатые структуры. [131]

В работах [130,131] установлено, что физические свойства пленок, такие как твердость, приведенный модуль Юнга, размер кристаллов, текстура, количество многопериодических структур, образующих столбики пленки, наноструктуры, скорость осаждения и остаточные напряжения зависят от периода колебаний подложки во время осаждения. Следовательно,

свойства, связанные с упругостью пленки (H / E) и свойствами пластического сопротивления (H^3/E^2), также зависят от периода T .

Экспериментальные результаты подтверждают объяснение, что эти свойства зависят от размера кристаллов, образующих периодические столбчатые структуры. Зависимость твердости от размера кристаллитов в исследуемых образцах также демонстрирует неоднозначную "обратную" зависимость Холла-Петча. Этот своеобразный эффект, вводимый DGLAD, позволяет сделать два вывода. Во-первых, можно контролировать размер кристаллитов материала. Во-вторых, что, возможно, более важно, предел текучести не определяется исключительно размером кристаллитов.

Хотя метод DGLAD может привести к образованию пористых материалов, которые бесполезны для применения в твердых покрытиях, мы показали, что, используя правильно выбранные параметры осаждения, можно приготовить компактное твердое покрытие, используя ту же технику.

В заключение следует отметить, что использованный в работах вариант схемы колебаний подложки фактически имитирует схему напыления магнетроном, расположенным вертикально и параллельно оси вращения карусели с образцом, применение которой предполагается в диссертационной работе.

1.6. 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 методов синтеза, состава, структуры и свойств ТСП системы твердая матрица – мягкий металл:

1. Широкий спектр современных ТСП обеспечивает работу устройств в экстремальных условиях эксплуатации, включая условия космического пространства.

2. В настоящее время получен ряд ТСП, обеспечивающих работу при высоких температурах, однако актуальным является расширение температурного интервала их эксплуатации.

3. Хорошие показатели демонстрируют оксидные ТСП, полученные как в результате их напыления, так и в результате трибохимического образования при работе нитридных ТСП.

4. Стратегическим направлением совершенствования ТСП является разработка новых эффективных композитных покрытий.

5. Получение указанных покрытий в настоящее время ожидается с помощью применения современных магнетронных распылительных систем.

6. Из сказанного следует вывод о необходимости глубокого понимания условий получения эффективных ТСП и исследований с применением современных физико-технологических подходов к их формированию.

7. Отличительным признаком современного состояния разработок в области ТСП является множественность и комплексность применяемых физических и физико-химических методик.

8. Концепция «Твердая матрица – мягкий металл» показала свою успешность при создании качественных ТСП.

В соответствии с вышесказанным **цель** диссертации заключается в получении 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.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ФОРМИРОВАНИЯ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ МАГНЕТРОННЫХ ТВЕРДОСМАЗОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ TiN-Me

В данной 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 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. Далее в главе показаны использованные в работе методы и оборудование исследования химического и структурно-фазового состава и свойств покрытий.

2.1. Установка магнетронного напыления

Исследования по напылению всех покрытий в рамках темы данной диссертации проводились на созданной нами на кафедре 11-01 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 $E \sim 1,2 \text{ кэВ}$ и позволяет получать широкий спектр возможностей по нанесению качественных покрытий различного типа и назначения. Наличие ионного источника позволяет проводить с его

помощью подготовку поверхности подложек и ионное ассистирование процессу напыления.



Рисунок 7. Установка магнетронного напыления с замкнутым полем УВМ-700-4М.

Камера установки из нержавеющей стали с размер дверного проема 700x800 мм и глубиной камеры 700 мм. В центре верхней стенки камеры имеется ввод вращения, позволяющий обеспечить вращение образцов со скоростью 0,5 – 20 об/мин.

Общий вид установки представлен на рис. 7.

Установка имеет стандартную для такого типа оборудования вакуумную систему откачки. Предварительная откачка камеры до давления $1,5 \times 10^1$ 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 с помощью многоканального натекателя.

На рисунках 8 – 12 приведены используемые в работе схемы процесса магнетронного (со)распыления мозаичной мишени Ti-Pb, а также отдельных моноэлементных катодов, различающиеся числом магнетронов, геометрией их установки и экранами. Протяженные планарные магнетроны с размером мишеней $273 \times 112 \times 10$ 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.

В 1-ой схеме подложка либо неподвижно установлена на дистанции мишень-подложка 100 мм параллельно мозаичной Ti-Pb мишени магнетрона, либо вращается со скоростью 2 - 12 об/мин (рис. 8).

Во 2-ой схеме (рис. 9) 2 магнетрона с Ti и Pb мишенями установлены на дистанции мишень-подложка 100 мм под углом 45° относительно нормали к поверхности неподвижной подложки, которая также может вращаться со скоростью 2 - 12 об/мин.

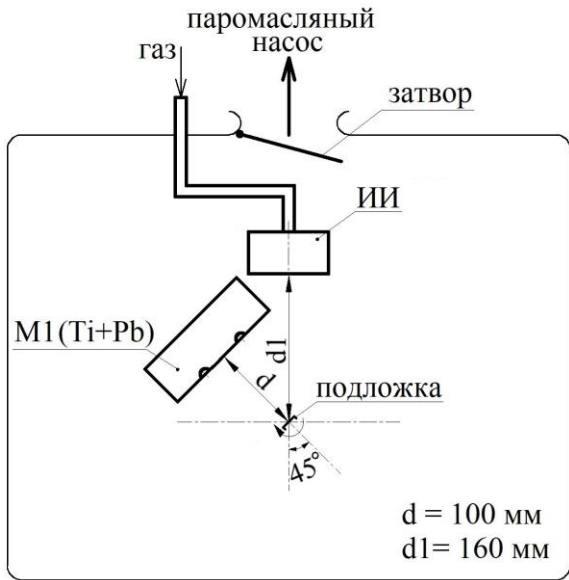


Рисунок 8. Схема-1 магнетронного напыления с мозаичной Ti+Pb мишенью. M₁ и M₂ – магнетроны; ИИ– ионный источник.

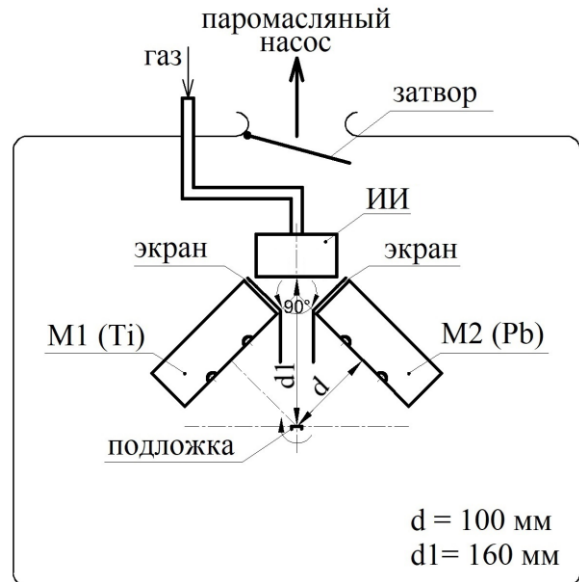


Рисунок 9. Схема-2 магнетронного напыления с двумя отдельными Ti и Pb мишенями, установленными под углом 90° друг к другу.

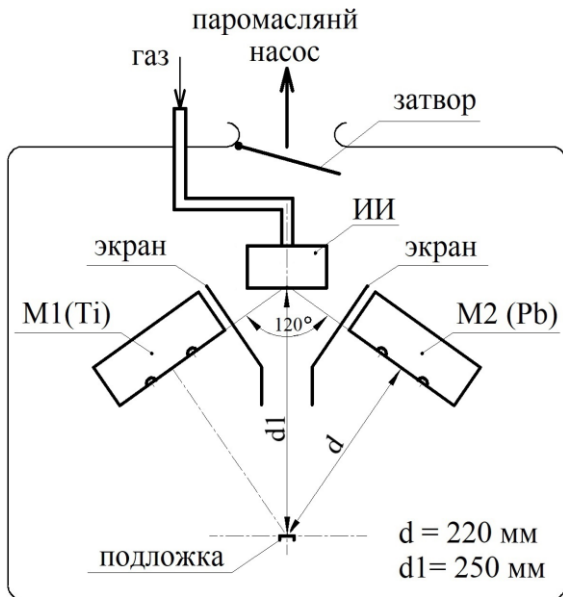


Рисунок 10. Схема-3 магнетронного напыления с двумя отдельными Ti и Pb мишенями, установленными под углом 30° от нормали к неподвижной подложке.

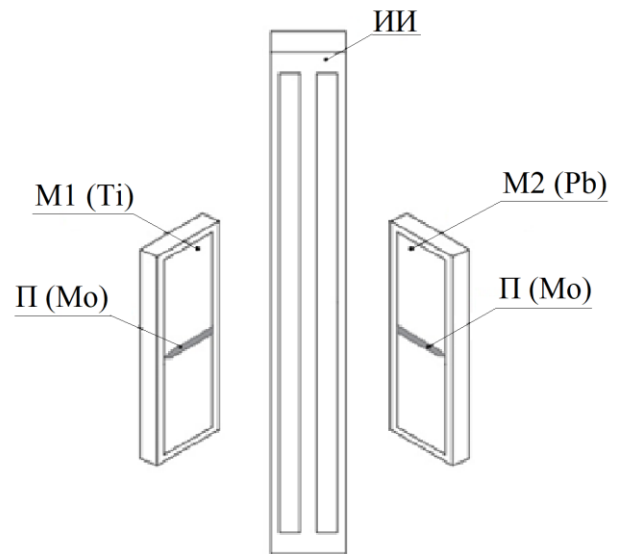


Рисунок 11. Эскиз эксперимента по переносу распыленных с мишени одного магнетрона атомов на мишень другого.

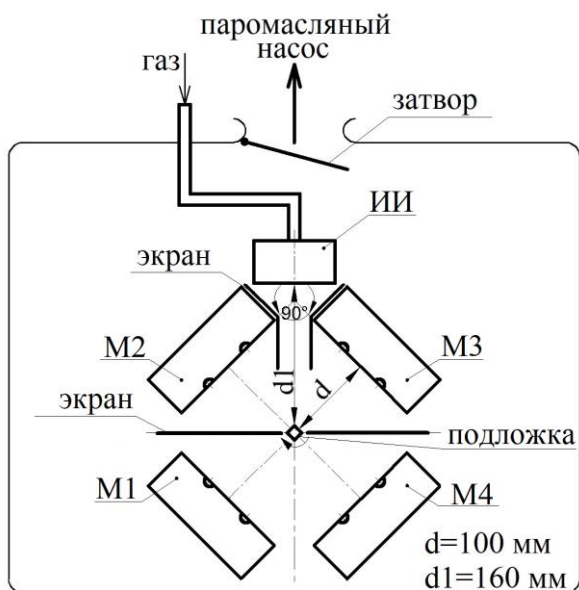


Рисунок 12. Базовая схема напыления с 4-мя магнетронами М1 – М4, варианты которой отличались набором используемых мишеней Ti, Cu, Al, In-Sb и Pb, устанавливаемых в соответствии с проводимыми экспериментами под и углом 90° друг к другу.

М₁ и М₂ – магнетроны; ИИ– ионный источник.

В 3-ей схеме 2 магнетрона с Ti и Pb мишенями установлены на дистанции мишень-подложка 220 мм под углом 30° относительно нормали к поверхности неподвижной подложки (рис. 10). При этом на рис. 11 представлен эскиз эксперимента по переносу распыленных с мишени одного магнетрона атомов на мишень другого.

Базовая схема (рис. 12) с 4-мя магнетронами М1 – М4, мишени которых из Ti, Cu, In-Sb и Pb устанавливались в соответствии с проводимыми экспериментами на дистанции мишень-подложка 100 мм под углом 45° относительно нормали к поверхности вращающейся со скоростью 2 - 12 об/мин подложки.

Вид внутрикамерного пространства представлен на рис. 13.

На установке имеется 4 источника питания магнетронов (рис. 14) АРЕL-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. Другой аналогичный источник обеспечивает подачу на подложку импульсного напряжения смещения.

На установке возможен ручной или автоматический режим работы. Управление вакуумной системой осуществляется автоматически при помощи специализированной компьютерной программы. Общий вид панели управления вакуумной системой установки УВМ-700-4М представлен на рис. 16. Разделение камеры на зоны различными экранами в разных схемах напыления предназначено для минимизации переосаждения распыленных атомов мишени одного магнетрона на другой.

Материалы, использованные в данной работе, определены в соответствии с заданием гранта РФ РФ, в рамках которого в значительной мере выполнялась работа по теме диссертации и аналитическим обзором, представленным в главе 1.

Для изготовления мишеней магнетронов использовали Ti марки ВТ1-0, Рb чистотой 99,5 %, Cu чистотой 99,9 % и In-Sn чистотой 99,5 %.

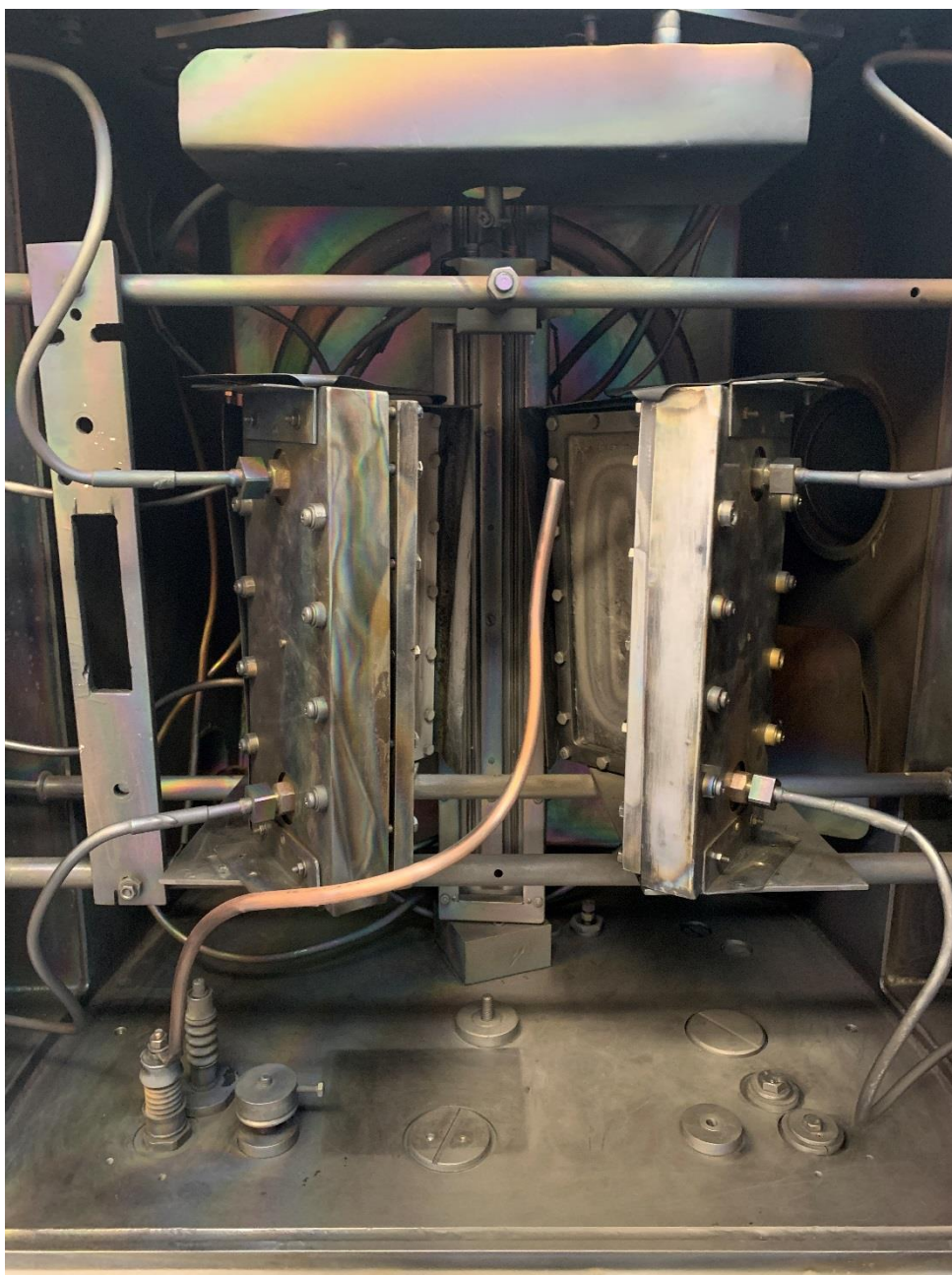


Рисунок 13. Внутрикамерное пространство установки



Рисунок 14. Общий вид источника питания магнетрона
APEL-SB-650-12 установки УВМ-700-4М.

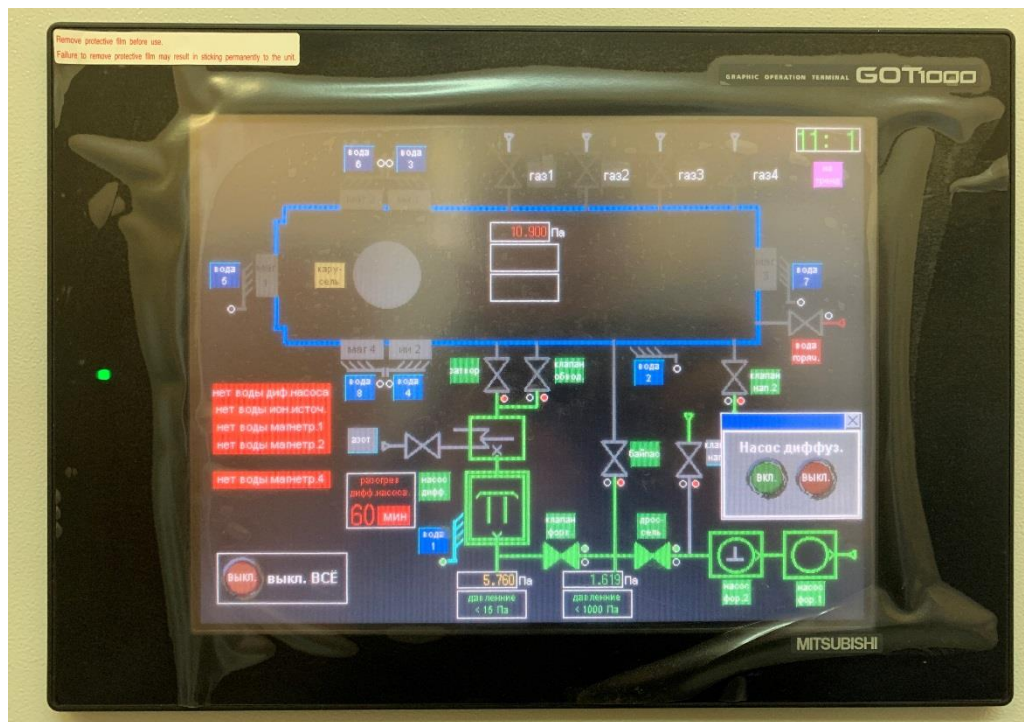


Рисунок 15. Общий вид панели управления установки УВМ-700-4М

2.2. Выбор материалов и подготовка подложек для нанесения покрытий

Для проведения экспериментов по напылению были приготовлены образцы с предварительно отполированной поверхностью до шероховатости $R_a \leq 1,0$ мкм размером $25 \times 15 \times 1$ мм из стали AISI 304, а также образцы размером $\varnothing 25 \times 3$ мм и $20 \times 15 \times 10$ 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·см⁻². Дополнительные сведения по подготовке подложек в различных процессах напыления даны в соответствующих разделах.

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-Me проводили в диссертации в следующих вариантах:

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

Формирование сплавных композитных TiN-Pb покрытий со-распылением и ионно-ассистированное нанесение TiN-Pb покрытий проводилось на неподвижной подложке по схемам, представленным на рис. 8-10.

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 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_p 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 выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 в фильтрованном $\text{CuK}\alpha$ -излучении с длиной волны $\lambda_{\text{cp}} = 1,54178 \text{ \AA}$. 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}^{mek}) и бестекстурного эталона ($I_{hkl}^{\text{эм}}$):

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

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

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

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 MicroXAM-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.

Шероховатость исследовали с помощью конфокального микроскопа Olympus LEXT OLS.

Рентгенофазовый анализ выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 в фильтрованном $\text{CuK}\alpha$ -излучении с длиной волны $\lambda_{\text{ср}} = 1,54178 \text{ \AA}$.

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

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГЕОМЕТРИИ ПРОЦЕССА НАПЫЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ПОКРЫТИЙ TiN-Pb

В главе 1 подчеркивалось, что несмотря на получение к настоящему времени большого числа сведений о влиянии экспериментально контролируемых величин на осаждение тонких пленок и покрытий, а именно на скорость осаждения при классической перпендикулярной геометрии. Это контрастирует с пока еще недостаточной информацией по осаждению под наклонными углами, что довольно затрудняет количественный прогноз любой характеристики осадений.

В работах [96 - 101] исследовали много- и монослойные композитные покрытия TiN-Pb и TiPb на подложках

При описании и моделировании физического осаждения из паровой фазы (PVD – Physical Vapor Deposition) часто предполагается, что осаждение тонкой пленки происходит нормально на гладкую поверхность подложки. Это идеализированное условие, которое не выполняется в практике прикладного осаждения тонких пленок. С одной стороны, расходимость генерируемого потока частиц, локальное расширение подложки и источника и непараллельное расположение источника осаждения к поверхности подложки приводят к косому осаждению. С другой стороны, кривизна и рельеф поверхности подложки вызывают локальное отклонение от нормального процесса осаждения. [132]

В результате наклонное осаждение может привести к резкому изменению свойств и морфологии тонких пленок. С увеличением угла падения атомов увеличивается расстояние между столбиками в пленке и угол их наклона. Вследствие связи свойств пленки с ее морфологией, механические, трибологические, электрические и оптические свойства сильно зависят от угла осаждения. Следовательно, эта техника, известная как

разные виды осаждения под косым углом (OAD, GLAD, DGLAD), была не только специально использована для создания самоорганизованных наноструктур на поверхностях, но и всегда влияла почти на всю область применения осаждения тонких пленок (и, как следствие, многослойных покрытий) поскольку истинное нормальное осаждение является очень редким случаем.

Результаты моделирования профиля толщины пленки часто не подтверждаются экспериментально измеренными значениями. В некоторых случаях моделирование подтверждается сравнением смоделированных профилей толщины с экспериментально измеренными профилями толщины, но для условий, когда отношение диаметра подложки к диаметру мишени довольно мало [133-138]. В дальнейшем в работе предполагалось исследовать влияние косого осаждения на структуру и свойства покрытий, полученных при разных схемах магнетронного напыления.

3.1. Нанесение покрытий TiN-Pb магнетроном с мозаичной мишенью

Для совместного осаждения нескольких компонентов тонких пленок с помощью магнетронного распыления используют либо несколько магнетронов с мишенями разного состава [139], либо так называемые «мозаичные» мишени, которые состоят из матрицы основного металла с вставками других металлов [140], что позволяет использовать только один магнетрон, проектирование мишени которого производят по специальной программе [141]. В данном эксперименте был использован второй вариант. Вставки Pb (прутки диаметром 2 мм) в Ti мишени располагались в отверстиях, расположенных вдоль оси «беговой дорожки» (зоны распыления) мишени с шагом 18 мм (рис.17). [142]

Таким образом, используя мозаичную мишень магнетрона, тонкопленочную металлическую композицию получали методом совместного осаждения Ti и Pb по схеме процесса, представленной на рис. 8.

Перед установкой образцов в камеру проводили мойку образцов в ультразвуковой ванне в бензине и спирте и сушку. Камеру откачивали диффузионным насосом (с охлаждением ловушки жидким азотом) до давления $P = 3 \cdot 10^{-4}$ Па. Покрyтия наносили на образцы размером $20 \times 15 \times 10$ мм из титанового сплава ВТ6. Сразу после открытия затвора проводили нагрев образца до температуры 160-170°C (20-30 минут), которая подрастала примерно до 180°C при включенном магнетроне. Подложки в процессе напыления были либо неподвижны, располагаясь напротив магнетрона, либо вращались перед магнетроном, обеспечивая наклонное падение на подложку распыленных магнетроном атомов. Расстояние от образца до мишени магнетрона – 100 мм. Очистку поверхности заземленной подложки в камере проводили ионами Ar 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 $E \sim 1,5$ кэВ. В качестве распыляющего газа для магнетрона применяли аргон.



Рисунок 17. Мозаичная мишень Ti+Pb

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 $I_p = 4\text{A}$ и напряжении разряда $U_p = 525\text{ В}$ и при напряжении смещения на подложке 75 В. Затем подавали в камеру азот и при давлении $P_{\text{Ar+N}_2} = 2 \times 10^{-1}\text{ Па}$ 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 на дифрактометре ДРОН-4 в фильтрованном $\text{CuK}\alpha$ -излучении исследовали количественный фазовый состав и кристаллографическую текстуру многокомпонентных покрытий на подложке из титанового сплава. Текстуру оценивали методом обратных полюсных фигур и полюсные плотности рефлексов определяли отношением интенсивностей рефлексов текстурированных образцов к интенсивностям соответствующих рефлексов безтекстурного эталона, которую оценивали расчетным путем с помощью вычисления всех факторов интенсивности. Фракции присутствующих в покрытии фаз оценивали на основании значений средних полюсных плотностей рефлексов каждой из фаз, т.е. с учетом текстуры [143-146].

На рис. 18 а и б приведены дифрактограммы двух покрытий, полученных напылением при неподвижной подложке (№ 1) и вращающейся подложке (№ 2). Фазовый состав обоих покрытий одинаковый и характеризуется наличием рефлексов трех фаз: α -Ti с гексагональной плотноупакованной кристаллической решеткой, δ -TiN нитрид титана с решеткой NaCl и Pb с ГЦК решеткой. Рефлексы от α -Ti являются суммарными отражениями от покрытия и титановой подложки, поскольку толщины покрытий (1-1,5 мкм) меньше глубины проникновения рентгеновского излучения. Поэтому для оценки текстуры титана в покрытии и оценки его объемной доли в покрытии одновременно с нанесением покрытия на титановую подложку также наносили покрытия на подложку из никелевого сплава. Эти покрытия показали, что титан в покрытии имеет выраженную базисную текстуру, а его объемная доля составляет ~10% от доли нитрида титана. В таблицах 5 и 6 приведены значения полюсных

плотностей для рефлексов TiN и Pb для двух покрытий, а в таблице 7 даны соотношения фаз в покрытиях, отличающихся геометрией процесса напыления. Обнаружены различия как в объемном соотношении фаз, так и в текстуре. Текстуру Pb в покрытии № 2 не удалось оценить в силу малого количества Pb в покрытии (3,9%, см. табл. 7) и для расчетов количественного соотношения фаз в этом покрытии мы приняли, что в этом покрытии свинец безтекстурный (табл.5), поэтому величины полюсной плотности для всех рефлексов приняты одинаковыми и равными полюсной плотности единственного рефлекса (111), который нам удалось обнаружить (рис. 18б). Такое допущение является корректным, поскольку текстура свинца и в покрытии № 1 близка к безтекстурному состоянию.

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 (табл. 6) ситуация отличается, текстура неподвижного образца значительно слабее и в нем наряду с типичной для ионно-вакуумных покрытий текстурой {111} параллельно подложке присутствует также слабый компонент кубической текстуры (см. табл. 6). Это свидетельствует о разном механизме формирования в покрытии структуры твердого раствора (α -Ti) и фазы внедрения (TiN).

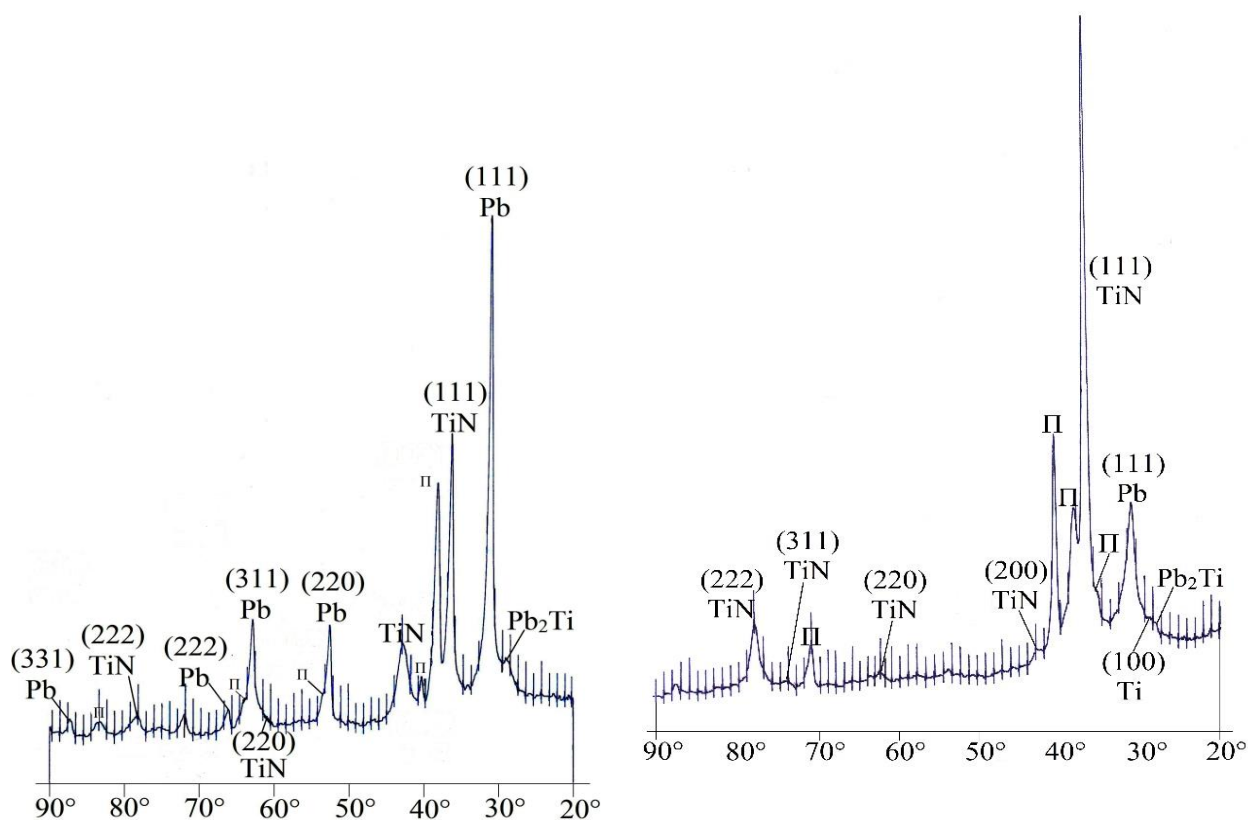


Рисунок 18. Дифрактограммы покрытий образцов № 1 – а) и № 2 – б);

П – подложка.

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 5.

Полюсные плотности рефлексов Pb

	hkl	№ 1	№ 2
		P_{hkl}	P_{hkl}
1	111	0,15	0,075
2	200	0	0,075
3	220	0,13	0,075
4	311	0,13	0,075
5	331	0,04	0,075
$P_{\text{среднее}}$		0,113	0,075

Таблица 6.

Полюсные плотности рефлексов TiN

	hkl	№ 1	№ 2
		P_{hkl}	P_{hkl}
1	111	2,50	5,9
2	200	1,25	0,23
3	220	0,32	0,24
4	311	0,52	0,33
$P_{\text{среднее}}$		1.147	1.673

Таблица 7.

Средние полюсные плотности и фракции фаз в покрытиях

№№	α -Ti	TiN	Pb	$V_{\alpha\text{-Ti}}$	V_{TiN}	V_{Pb}
	$P_{\text{среднее}} \%$					
1	0,115	1,147	0,113	8,4	83,4	8,2
2	0,167	1,673	0,075	8,7	87,4	3,9

Полученные результаты показывают, что варьируя геометрическими, а также, несомненно, и энергетическими условиями напыления многокомпонентных покрытий можно получать контролируемый фазовый состав и ориентировки фаз, которым соответствует определенный набор служебных свойств. Так в покрытии № 1 (неподвижная подложка) почти в два раза больше Pb и соответственно меньше TiN по сравнению с покрытием № 2 (вращающаяся подложка), что дает возможность варьировать фазовым составом покрытия в зависимости от необходимых функциональных свойств, например, трибологических характеристик.

Важным результатом является возможность количественной оценки фазового состава на основе данных рентгеноструктурного анализа, что позволяет осуществлять поиск количественных корреляций со свойствами. Количественные текстурные результаты также могут быть использованы для оптимизации функциональных свойств.

Тот факт, что в покрытия № 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.

3.2. Влияние схемы и давления напыления покрытий TiN-Pb на массоперенос распыленных двумя отдельными магнетронами атомов

Среди различных параметров, оказывающих существенное влияние на формирование структуры и свойств покрытий, можно отметить такие параметры осаждения, как рабочее давление газа, скорость осаждения, угол падения (ориентация поверхности осаждения относительно направления потока покрытия), геометрия аппарата, расстояние между подложкой и источником [147].

Обнаруженные (раздел 3.1) различия в объемном соотношении фаз и в текстуре покрытий на неподвижных и вращающихся подложках, полученных 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 покрытия.

Схемы с двумя отдельными магнетронами представлены на рис. 9 (схема-2 [100,101]) и рис.10 (схема-3 [148, 149]), различающимися следующими параметрами:

- схема-2: дистанция мишень-подложка $d = 100$ мм, угол магнетрона от нормали к подложке $\theta = 45^\circ$, подложка вращается;
- схема-3: дистанция мишень-подложка $d = 220$ мм, угол магнетрона от нормали к подложке $\theta = 30^\circ$, подложка неподвижна.

Магнетроны оснащены моноэлементными мишенями Ti и Pb. Можно сразу отметить, что при неподвижной, параллельной мишени магнетрона, подложке и малом отношении размеров подложки и мишени диапазон углов падения распыленных атомов на подложку, определяемый их косинусным угловым распределением, для баллистического осаждения свинца с увеличением дистанции d будет сужаться. В этом плане схема-3 выигрывает у схемы-1 и схемы-2.

Однако вращение подложки (схема-2) приводит к баллистическому осаждению атомов свинца на нее практически под углами в диапазоне 0 - 90°, что является определенной проблемой для формирования ряда покрытий. Рассеянные атомы аргона также осаждаются с широким спектром углов от нормали к подложке, в том числе выше критических значений (см. раздел 1.5.1).

Спецификой совместного напыления Pb и Ti является значительная разница в массах распыляемых элементов, проявляющаяся в процессах внутрикамерного массопереноса. Существенное влияние на эти процессы оказывает геометрия расположения элементов системы напыления внутри камеры. Схема-3 расположения элементов системы напыления внутри камеры экспериментальной установки представлена на рис. 10 и рис. 11.

В работе исследуется возможный взаимный перенос распыленных на одном магнетроне атомов на другой при одновременной работе обоих магнетронов.

На оба магнетрона по центру горизонтально были закреплены полоски из молибдена шириной 10 мм с предварительно шлифованной поверхностью до шероховатости $R_a \leq 1,2$ мкм. Перед установкой полосок в вакуумную камеру и в камере проводилась их протирка бензином и изопропиловом спиртом. Откачку камеры проводили до давления 0,12 Па. Затем проводили очистку внутрикамерных поверхностей тлеющим разрядом в течении 20 минут.

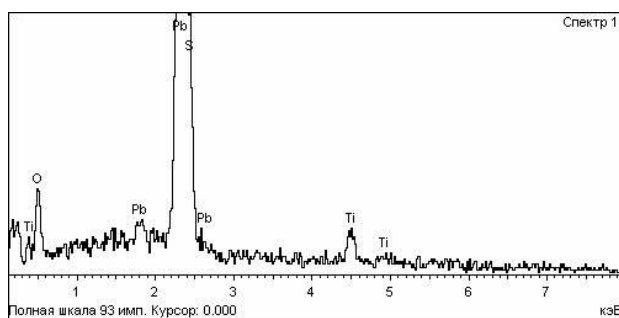


Рисунок 19. Спектры EDS анализа поверхности мишени Pb после напыления при давлении 0,12 Па.

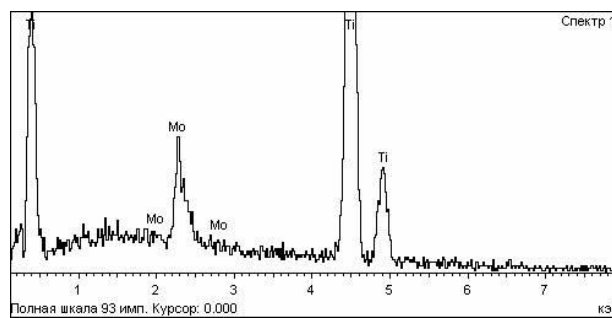


Рисунок 20. Спектры EDS анализа поверхности мишени Ti после напыления при давлении 0,12 Па.

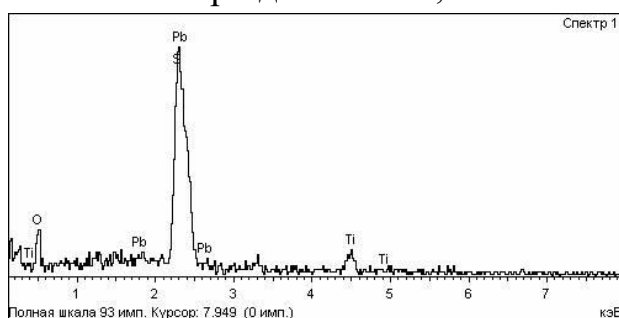


Рисунок 21. Спектры EDS анализа поверхности мишени Pb после напыления при давлении 0,23 Па.

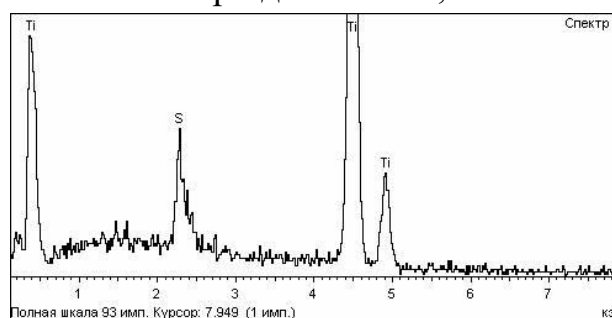


Рисунок 22. Спектры EDS анализа поверхности мишени Ti после напыления при давлении 0,23 Па.

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.

Исследование 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 $CuK\alpha$ -излучении.

На рисунках 19 – 22 показаны спектры EDS поверхностей мишени Pb и Ti после напыления при давлении 0,12 и 0,23 Па. Видно, что спектры идентичны и отличаются только интенсивностью пиков. Видно также, что Ti

мишень чистая, в то время как на Pb мишени напылился Ti, т.е. произошел перенос материала с одной мишени на другую. Количественные результаты EDS анализа, приведены в табл. 8. Видна также зависимость переноса от давления.

Таблица 8.

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

Подобная картина процесса происходит из-за различного рассеяния распыленных атомов Pb и Ti на аргоне Ar и термализации (см. раздел 1.4.2). Свинец примерно в 5 раз тяжелее, чем титан. Масса аргона примерно равна массе титана. Хорошо известно, что рассеяние наиболее эффективно при равенстве масс сталкивающихся частиц, т.е. в нашем случае титан эффективно рассеивается на аргоне, обеспечивая помимо торможения и эффективное боковое расширение потока распыленных атомов. Поэтому значительное число атомов Ti осаждается, достаточно равномерно, по всей полоске на противоположной Pb мишени. Это приводит к существенному изменению картины распыления Pb мишени и формирования потока осаждаемых на подложку атомов.

Другая ситуация с рассеянием свинца. Расчет по формулам из работы [150], представленный ниже, показывает весьма малое торможение и термализации атомов свинца не происходит.

Расстояние, пройденное снарядом до термализации:

$$\rho_{\max} = AE_0^{1/2}.$$

где E_0 - энергия атома, покидающего мишень.

Для заданной температуры T в К, давление p Ar в Па и Ar к массовому числу свинца M

$$A = 0.012 \left(\frac{1 + 1/M}{M_{\text{Ar}}} \right) (1 + M^{2/3})^{3/4} \frac{T \text{ cm}}{p \text{ eV}^{1/2}}.$$

Наиболее вероятная энергия для Pb, распыленного на 360 эВ Ar, составляет 2,6 эВ. Полученная по расчету длина термализации Pb существенно превышает размеры камеры установки.

Угол рассеяния Pb, который намного массивнее Ar, будут малым, поэтому на титановую мишень почти ничего не попадает.

Следует учесть, что описываемый выше механизм переноса распыленных атомов в результате бокового рассеяния не единственный, определяющий процессы на Pb мишени. Важное значение имеют угол между магнетронами (желательно минимальный между осями) и расстояние между ними.

Для уменьшения переноса атомов с мишени на мишень были установлены экраны, однако это решило задачу лишь частично.

Кроме того, при напылении, как обычно, дают свой вклад вторичные процессы: рераспыление, переосаждение, отражение. Оптимизация процесса напыления с учетом всех факторов очень сложна и, по-видимому, в полной мере в настоящее время пока невозможна, особенно для процессов реакционного напыления.

3.3. Выводы по главе 3

1. 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.

2. Для неподвижной подложки угол падения распыленных на мозаичной мишени атомов определяется их угловым распределением и углом между направлением потока и нормалью к поверхности подложки.

3. Для вращающейся подложки угол падения распыленных атомов к указанным углам добавляется угол, на который перемещается каждый элемент площади подложки, равный значениям от нуля до 90 градусов.

4. 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.

5. Возможность управления составом формируемого покрытия существенно снижена при использовании мозаичной мишени.

ГЛАВА 4. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАГНЕТРОННЫХ КОМПОЗИТНЫХ Ti-Pb ПОКРЫТИЙ

Мягкие металлы в твердосмазочных покрытиях могут пластически деформироваться во время скольжения и приспособляться к обеим взаимодействующим поверхностям, уменьшая трение и износ. Однако повышенное размягчение при высоких температурах может привести к вытягиванию мягких металлов с поверхности раздела, что ограничивает их смазочный эффект [147].

Свинец обладает выдающимися трибологическими свойствами и, как сообщается, превосходит даже серебро. Работы авторов [151-152] по формированию твердых смазочных покрытий, получаемых методом магнетронного напыления с ионным ассистированием, на основе TiN с добавлением Pb показала преимущество использования композитной конструкции покрытий в виде матрицы с нанокompозитными включениями смазочного компонента перед многослойной конструкцией с чередующимися слоями твердой матрицы и смазочного компонента. Развитие этих работ показало, что увеличение смазочного компонента в матрице приводит, с одной стороны, к уменьшению коэффициента трения, а, с другой, снижает износостойкость покрытия такого композиционного покрытия, что требует проведения дополнительных исследований.

В данной главе приведены результаты исследований структурных и трибологических характеристик композитных ТСП TiN-Pb, полученных в различных схемах магнетронного со-распыления, а также характера 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. 9) и схемы-3 (рис. 10).

Информация об откачке камеры, подготовке подложек и методах анализа покрытий приведена в главе 2. Основные параметры процесса напыления покрытий приведены в табл. 24. 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.

Таблица 9.

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	$1,8 \times 10^{-3}$	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; d₁ – дистанция подложка – ионный источник, n – скорость вращения подложки.

Трибологические испытания по схеме сфера–диск при комнатной проводили в режиме возвратно-поступательного износа при параметрах режима, представленных в главе 2. 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.

4.1. Структура, элементный состав и шероховатость поверхности покрытий TiN-Pb

Морфология поверхности покрытий характеризуется глобулами (рис. 23), размер которых составляет $\sim 1-5$ мкм. Наиболее крупные глобулы характерны для покрытия 1 (рис. 23а), что может быть связано с большей длительностью напыления. Наименьший размер глобул поверхности получен для покрытия 3 (рис. 23с), а наибольшая их плотность упаковки – для покрытия 4 (рис. 23d). Глобулы и впадины на поверхности покрытий могут формироваться при наличии высоких сжимающих напряжений. Термические напряжения, возникающие в покрытии в результате изменения температуры при завершении осаждения могут способствовать диффузионным процессам таким образом, что происходит массоперенос напыленного материала [31]. Увеличенное изображение структуры глобулы покрытия 4 приведено на рис. 23е. В структуре глобулы видны разно ориентированные кристаллиты размером менее 0.1 мкм.

Рентгеновский микроанализ показал равномерное распределение Pb по поверхности для покрытий 1-3 и наличие областей с повышенным содержанием Pb и O для покрытия 4 (рис. 23f). По результатам исследований РЭМ на поперечных шлифах толщины покрытий 1, 2 и 3 составляют $\sim 5.8, 3.8, 2.3, 2.0$ мкм. По результатам исследования усредненного состава покрытий на поперечных шлифах содержание свинца $\sim 3, 8, 13$ и 12 ат.% для покрытий 1 - 4, соответственно. С увеличением отношения Q_{Ar}/Q_{N2} растет

содержание TiN в покрытии и снижается содержание Pb. Содержание кислорода в поверхностном слое покрытий возрастает с увеличением содержания Pb от 12 ат.% для покрытия 1 до 40 ат.% для покрытий 3 и 4, что связано с его окислением.

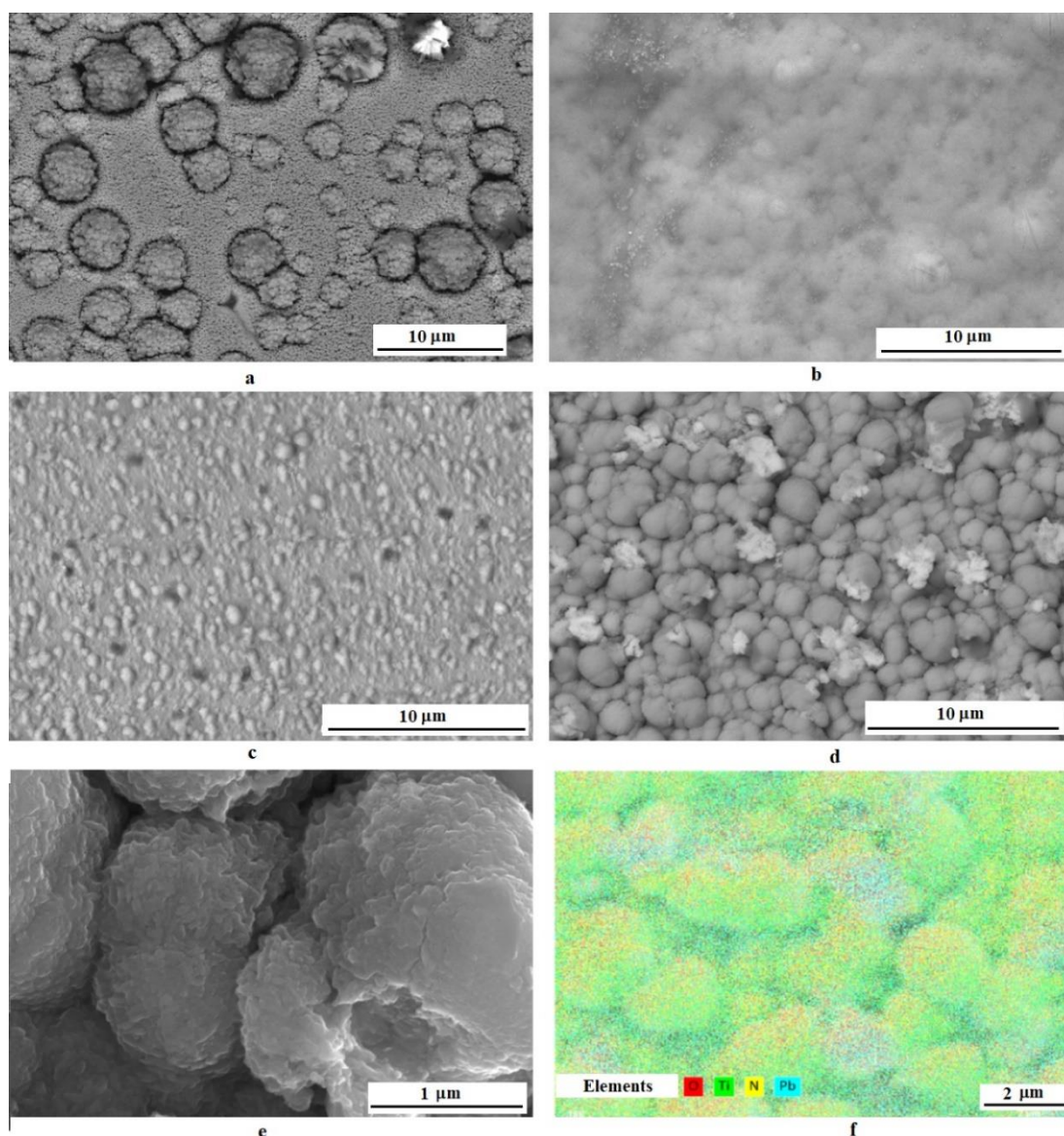


Рисунок 23. Изображения РЭМ в обратно отраженных электронах структуры поверхности покрытий 1 (а), 2 (b), 3 (с), 4 (d) , увеличенное изображение во вторичных электронах глобул покрытия 4 (е) и карта распределения элементов по поверхности покрытия 4 (f).

На рис. 24 приведено сравнение профилограмм поверхности покрытий 1 – 3, полученных с помощью конфокального микроскопа. Для покрытий 1 – 3 при увеличении содержания свинца от 3 до 13% топография поверхности изменяется от преобладания выступов к большему содержанию впадин. Поверхность сглаживается, что показывает уменьшение параметров шероховатости R_a и R_q до 0.126 и 0.464 мкм для покрытия 3 (табл. 10). Параметр R_a и более существенно параметр R_q уменьшались при увеличении содержания свинца в покрытиях, что может быть связано со сглаживанием поверхности в результате воздействия меньших термических напряжений после окончания процесса нанесения. Для покрытия 4 с неравномерным распределением свинца в поверхностном слое параметры R_a и R_q выше, чем для покрытий 1-3. Прогноз трибологического поведения покрытий позволяет сделать анализ параметров шероховатости R_{sk} и R_{ku} . Параметр R_{sk} показывает асимметрию распределения высот покрытия, а R_{ku} оценивает плоскостность или остроконечность рельефа поверхности. Поскольку значения $R_{sk} > 0$ для всех покрытий, то выступы преобладают в структуре всех покрытий. Однако наименьший R_{sk} получен для покрытия 4, что указывает на значительную долю впадин на поверхности. Параметр R_{ku} , показывающий плоскостность или остроконечность рельефа поверхности, за счет отдельных острых выступов высокий для 1 покрытия и показывает значительное сглаживание поверхности за счет снижения «остроконечности» выступов для покрытий 2-4. Наибольшими значениями R_{sk} и R_{ku} характеризуется покрытие 1, что показывает преобладание более высоких и «острых» выступов на поверхности. В [153] показано для оксидных покрытий, что для поддержания низкого коэффициента трения длительное время удовлетворяют следующие значения параметров шероховатости: $R_a = 0.4$ мкм, $R_{sk} = -1.8$ и относительно высокий $R_{ku} = 10$. Таким образом, с точки зрения полученных параметров шероховатости наиболее низким коэффициентом трения может обладать покрытие 4, что связано с одновременно относительно невысоким значением R_a и наименьшим R_{sk} .

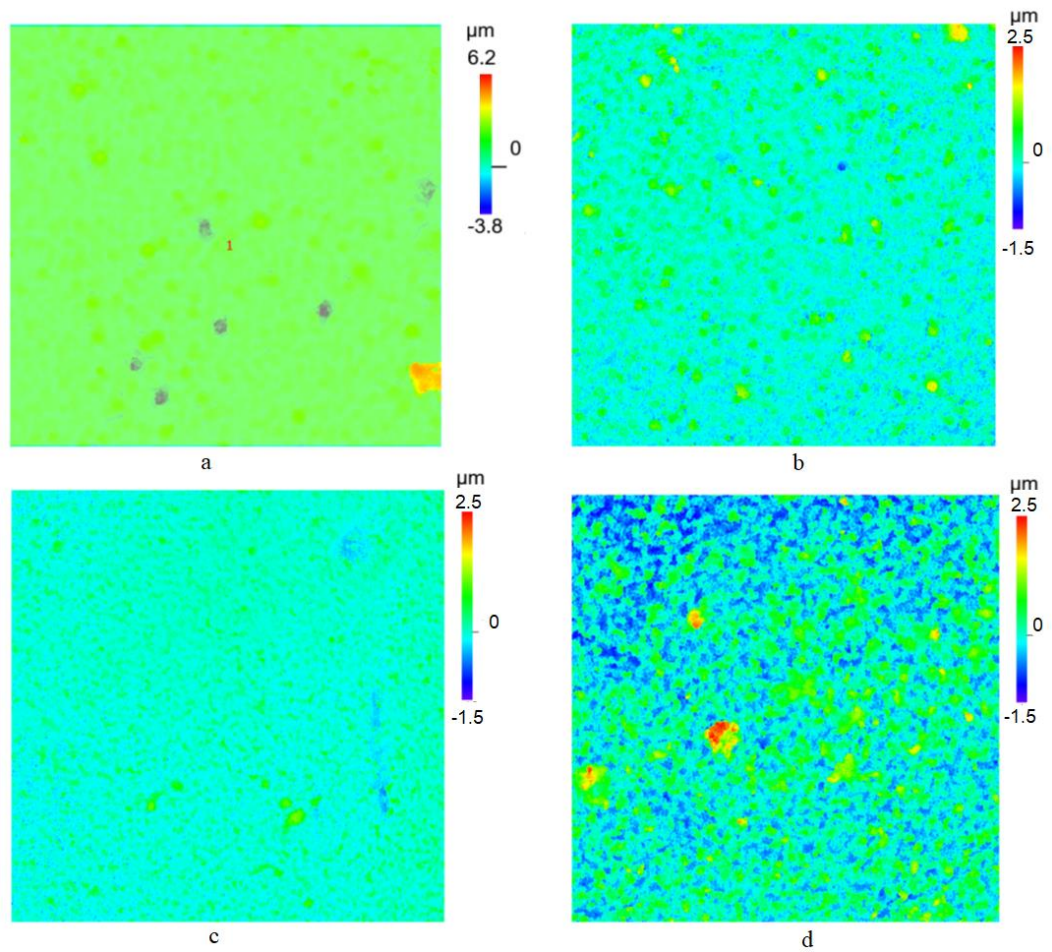


Рисунок 24. Профилограммы поверхности покрытий 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г).

Таблица 10.

Параметры шероховатости покрытий 1-4

№	Содержание Pb, ат.%	R_a , МКМ	R_q , МКМ	R_{sk}	R_{ku}
1	3	0.277	0.486	4.265	44.251
2	8	0.187	0.258	1.657	8.246
3	13	0.126	0.170	1.382	6.427
4	12	0.366	0.464	0.739	4.014

4.2. Структура покрытий на поперечном шлифе и фазовый состав покрытий TiN-Pb

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. 25). Неоднородность толщины покрытий обусловлена глобулярной структурой поверхности (высота глобул достигает 0.3 мкм). Покрытие 1 имеет столбчатую структуру, состоящую из сросшихся кристаллитов, расположенных перпендикулярно поверхности (рис. 25а). Такая структура типична для осажденного TiN, для неё характерно доминирование текстурного компонента (111). В процессе роста покрытия осаждаемые атомы диффундируют по поверхности до тех пор, пока они не попадают в узлы кристаллической решетки с низкой энергией, и включаются в растущее покрытие. Осажденные атомы могут изменить свое положение в кристаллической решетке за счет процессов диффузии и рекристаллизации [147]. Толщина столбчатых кристаллитов увеличивается, по мере приближения к поверхности покрытия и составляет 0.05-0.25 мкм. Увеличенное их изображение показано на рис. 25а. Исследование распределения элементов на поперечном шлифе показало равномерное распределение Pb по глубине преимущественно вдоль столбчатых выступов, что может быть связано с заполнением им межкристаллитных пространств (рис. 25b). Покрытие 2 - столбчато-наноструктурное. Столбчатые кристаллиты становятся менее выраженными, толщина и длина их уменьшаются, но при этом сохраняется заметная текстура, как у покрытия 1 (рис. 25c). Структура покрытия 3 соответствует безтекстурному состоянию (рис. 25d). Столбчатые кристаллиты в структуре исчезают, структура уплотняется, появляются кристаллиты нанометрового размера, что позволяет предположить его аморфно-кристаллическое состояние, при этом покрытие становится более плотным. Таким образом, для покрытий 1-3 структура при

увеличении содержания свинца от 3 до 13 % изменяется от столбчатой к плотной безтекстурной.

Покрытие 4 отличается от других покрытий и является композитным наноструктурным. С одной стороны, его состояние тоже близко к безтекстурному, но в отличие от покрытия 3, оно состоит из разно ориентированных нанометровых кристаллитов (рис. 25e). Свинец присутствует как в матрице покрытия, так и в виде островков преимущественно в поверхностном слое покрытий толщиной ~0.6 мкм (рис. 25f). При этом его среднее содержание меньше, чем для покрытия 3. Это позволяет предположить меньшее количество Pb в матрице, по сравнению с покрытием 3, что может и способствовать наноструктурному состоянию. Характерное метастабильное состояние для процесса формирования покрытия может приводить к фазовой миграции мягкого и легкоплавкого компонента, и получению его более высокой концентрации в поверхностном слое покрытия, как это было показано также в работе [154,155].

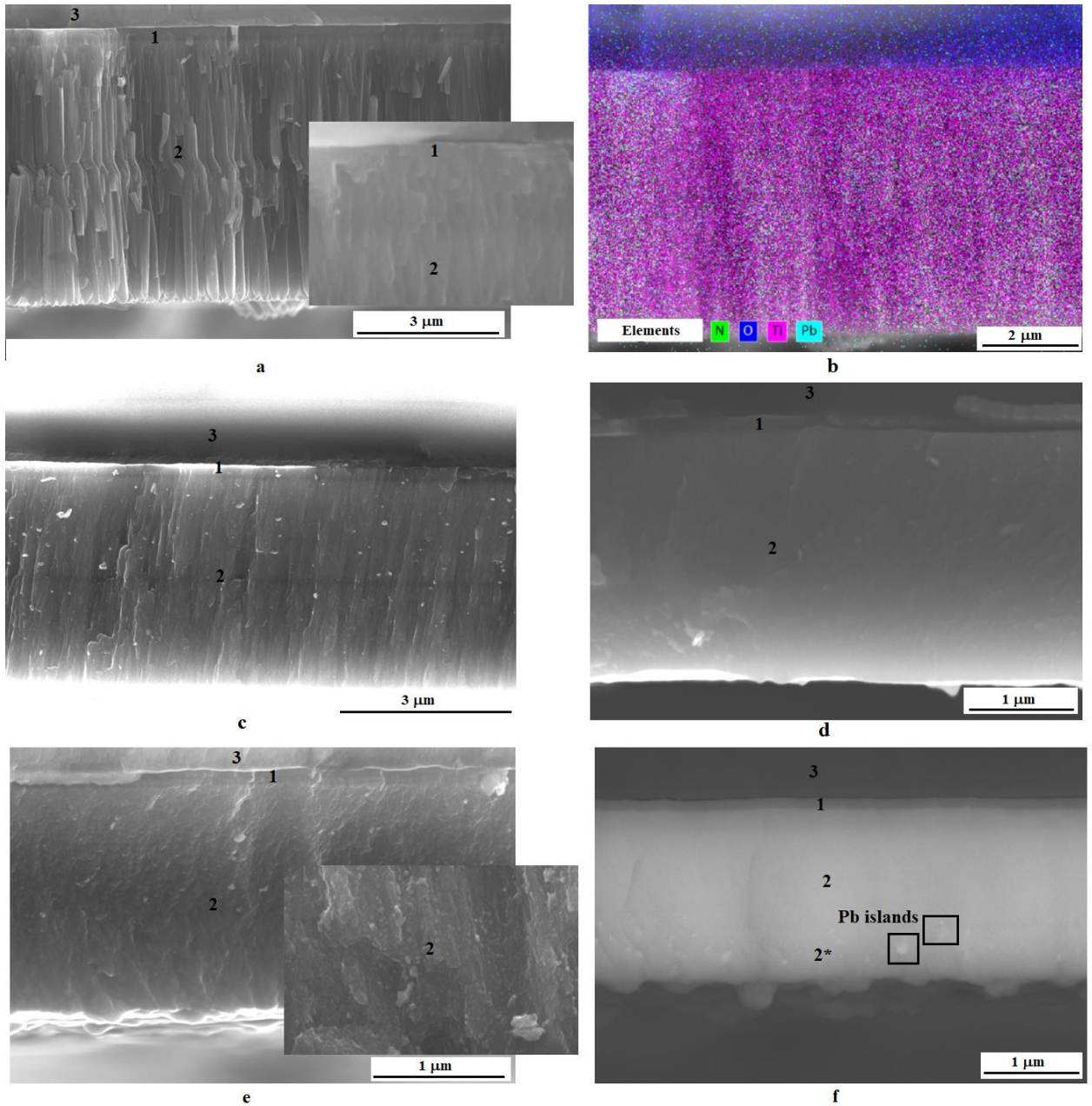


Рисунок 25. Изображения структуры во вторичных электронах на поперечном шлифе покрытия 1 (а), карта распределения элементов покрытия 1 (b), покрытий 2 (с), 3 (d) и 4 во вторичных (е) и обратно отраженных электронах (f). 1 – переходный слой Ti +TiN, 2 - основной слой покрытий TiN+Pb, 3– основа ситалл.

Покрyтия 1 и 2 имеют ярко выраженную столбчатую структуру. Такая структура в подавляющем большинстве случаев сочетается с выраженной (111) кристаллографической текстурой. Однако рентгенограмма TiN-Pb

покрытия 4 (рис.26) 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.

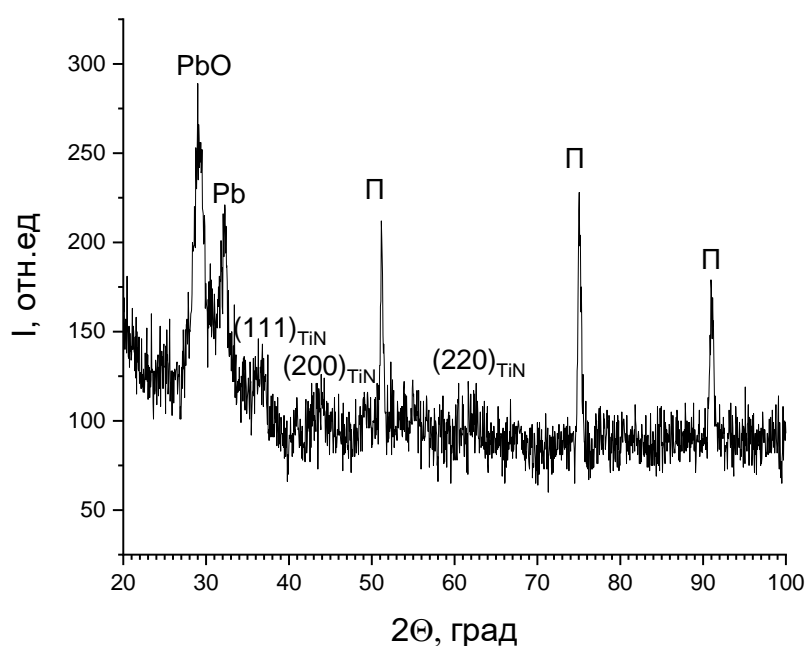


Рисунок 26. Рентгенограмма TiN-Pb покрытия 4 на подложке (Π) из стали.

В работе [156] показано, что увеличение текстурного компонента (111) в покрытии TiN приводит к уменьшению износостойкости. Полученная структура покрытия TiN способствует увеличению микротвердости и

износостойкости. Прерывистая структура и уменьшение зерна обеспечивают упрочнение в соответствии с законом Холла-Петча.

Наибольшая микротвердость по Виккерсу 919 HV₅₀ получена для столбчатого покрытия 1 с наибольшей толщиной (табл. 11). Переход структуры покрытия к столбчато-наноструктурному и безтекстурному 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. [157]. Твердость этих соединений значительно уступает TiN, что способствует общему снижению твердости, несмотря на уплотнение структуры покрытия и уменьшению размера кристаллитов. 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. Кроме того, уменьшение зерна обеспечивает упрочнение в соответствии с законом Холла-Петча.

Структура, содержание Pb и микротвердость покрытий

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

4.3. Трибологические испытания при комнатной температуре и ступенчатым нагреве

В проведенных трибологических испытаниях наименьший коэффициент трения (~ 0.1) показан наноструктурным композитным покрытием 4 (рис. 27). Коэффициент трения его практически не изменяется в течение 50000 циклов испытаний. Для безтекстурного покрытия 3 также на начальном этапе испытаний характерен низкий коэффициент трения, однако, уже после 2000 цикла он резко возрастает, что связано с началом разрушения покрытия. 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.

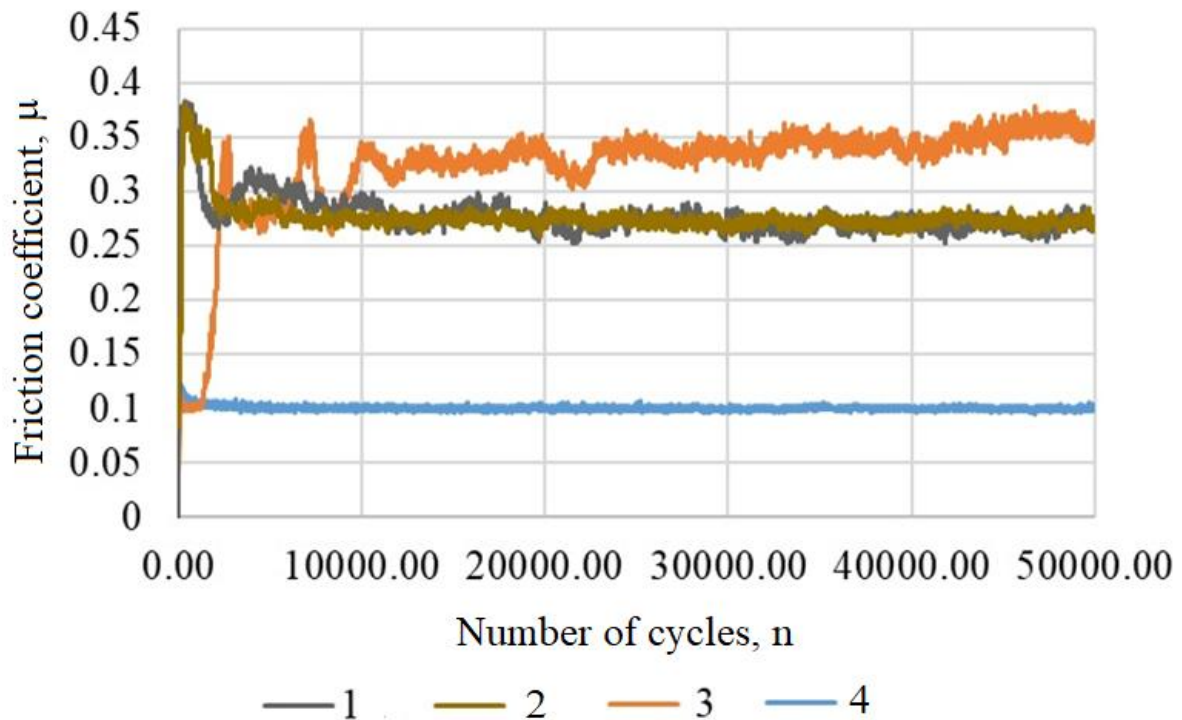


Рисунок 27. Сравнение коэффициентов трения покрытий 1- 4 системы TiN-Pb при перемещении в 15 мкм.

На рис. 28 показано сравнение объемного износа покрытий и переноса материала с контртела. 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.

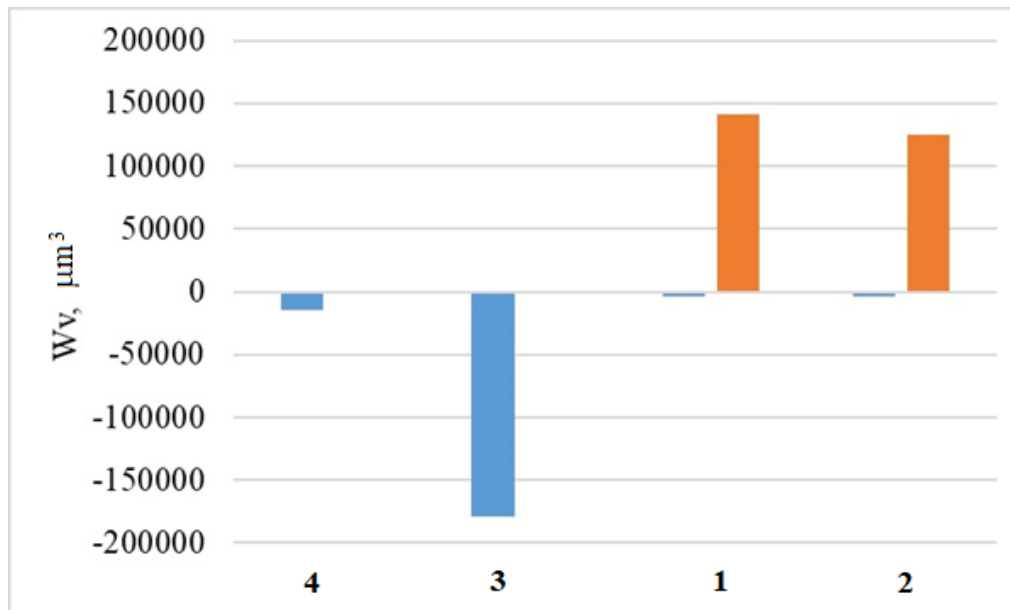
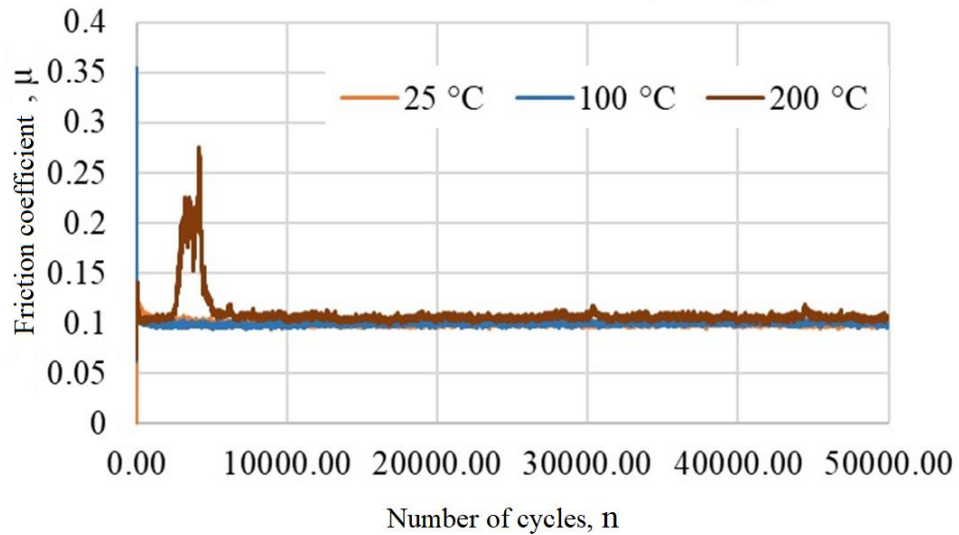
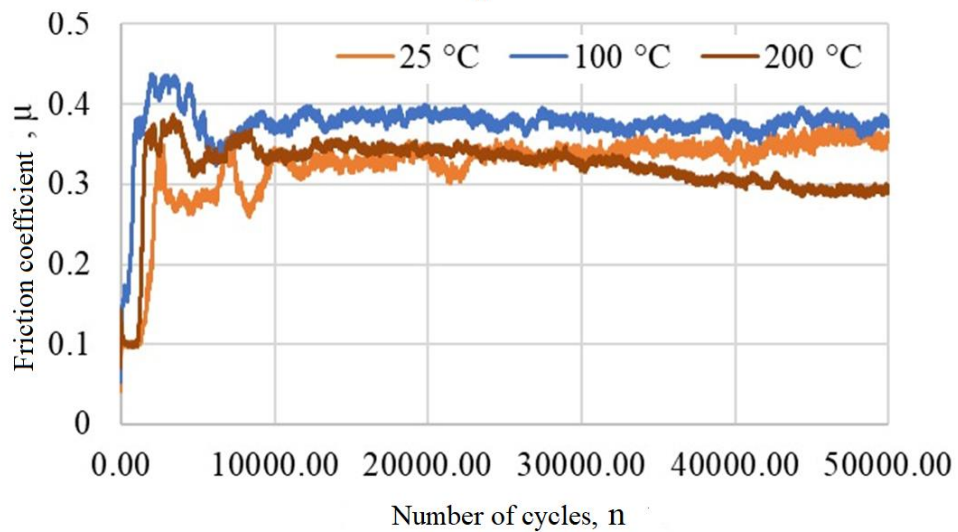


Рисунок 28. Значения объемного износа покрытий и (синие столбцы) и переноса материала с контртела (оранжевые столбики).

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. 29). Композитное наноструктурное покрытие 4 продемонстрировало стабильность трибологических характеристик: коэффициент трения сохраняется на уровне 0.1 в течение 50000 циклов испытаний, как после нагрева до 100 °C. После нагрева до 200°C наблюдается его незначительное увеличение до 0.12 (рис. 29а). 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. Повышенное размягчение при высоких температурах может приводить к вытягиванию мягкого компонента с поверхности раздела, что ограничивает его смазочный эффект.



a



b

Рисунок 29. Изменение коэффициента трения покрытий 3 (a) и 4 (b) при ступенчатом нагреве.

На рисунке 30 показаны изображения пятен износа. Покрытия при нагреве до температуры 200°C подверглись достаточно сильному окислению, что оказало влияние на его трибологические свойства. Некоторое улучшение характеристик покрытия 3 в начале испытаний могло быть обусловлено образованием оксидов и оксинитридов компонентов системы.

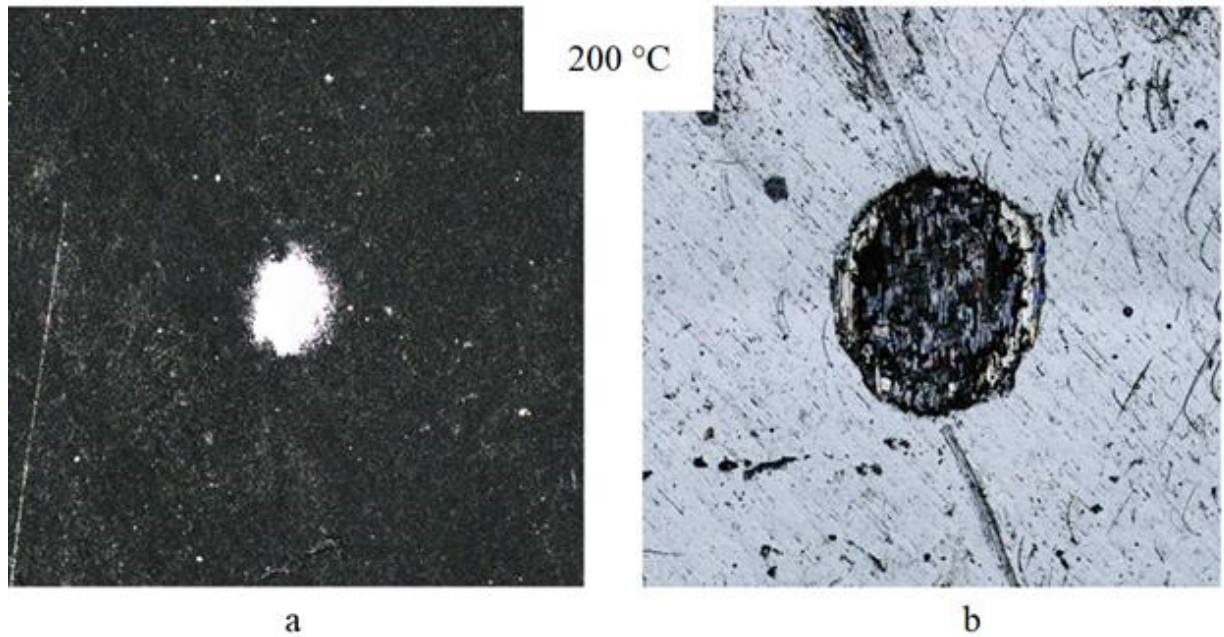


Рисунок 30. Изображения пятен износа после испытаний и последовательного нагрева до 100 и 200 °С для покрытий 3 (б) и 4 (а).

Некоторое изменение свойств покрытий может быть связано с окислением компонентов системы TiN-Pb, а также подложки. При этом на рентгенограмме покрытия 4 (рис. 31) после нагрева кроме рефлексов от подложки сохраняются рефлексы Pb с ГЦК решеткой и рефлексы TiN. Углам отражения $2\Theta \sim 36^\circ$ соответствуют отражения (200) Pb и (111) TiN, а углам отражения $2\Theta \sim 62^\circ$ соответствуют отражения (311) Pb и (220) TiN, которые невозможно однозначно идентифицировать как принадлежащие Pb или TiN.

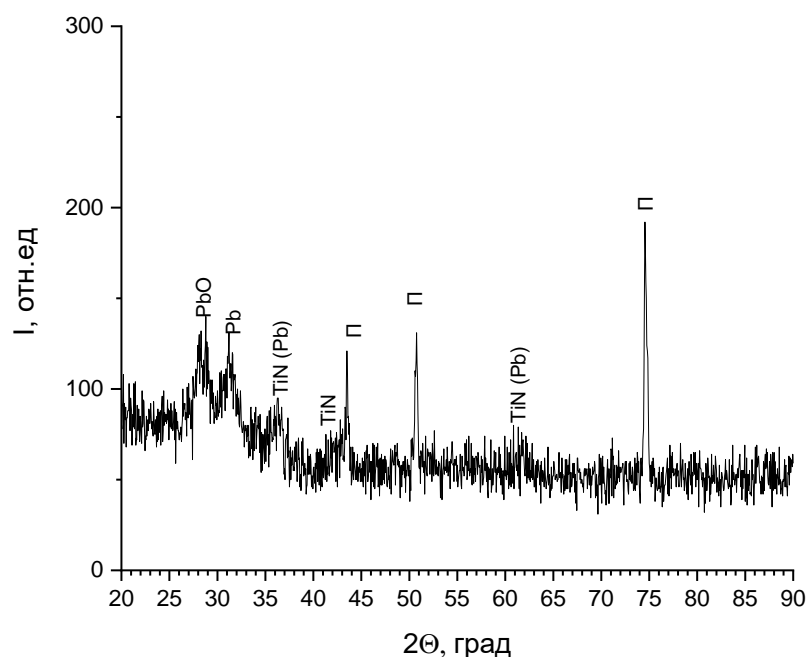


Рисунок 31. Дифрактограмма покрытия 4 после ступенчатого нагрева до 200 °С.

Отношение интенсивности рефлекса Pb ($2\theta \sim 36^\circ$) к PbO ($2\theta \sim 28^\circ$) увеличивается по сравнению с дифрактограммой до нагрева (рис. 27). Дифракционные линии Pb, PbO, TiN сильно уширены, что свидетельствует о сохранении наноструктурного состояния. Уменьшение отношения сигнал-фон для рефлексов Pb по сравнению с графиком до нагрева может говорить об образовании других оксидных соединений со свинцом. Кроме того, атомы кислорода могут также входить в TiN матрицу, формируя оксинитрид титана, который сохраняют исходную кристаллическую структуру (типа NaCl). В этом случае атомы кислорода заменяют часть атомов азота не образуя TiO₂, а отношение сигнал-фон в области данных рефлексов может уменьшаться [158].

Для покрытия 3 после нагрева соотношение интенсивности рефлексов I_{Pb}/I_{PbO} гораздо выше, чем для покрытия 4, что говорит о меньшем окислении. Скорее всего, это связано с более равномерным распределением Pb в матрице

и отсутствием островков с его повышенным содержанием в поверхностном слое покрытия.

4.4. Феноменологический анализ процессов получения покрытий TiN-Pb

Реакционное напыление покрытий TiN-Pb представляет собой многофакторный процесс, усложненный существенной разницей масс Ti и Pb, выражающейся в различной эффективности процесса рассеяния распыленных частиц на пути движения к подложке. Передача энергии при столкновениях атомных частиц максимальна при равенстве их масс. Массы атомов аргона и титана почти равны, поэтому Ti в результате последовательных столкновений эффективно рассеивается на Ar, замедляясь и отклоняясь на различные углы, что обеспечивает осаждение титана на подложку падением под углом. Для тяжелых атомов свинца практически реализуется баллистическое напыление, при котором они достигают подложек незначительно отклоняясь и теряя малую долю энергии. Изменяя угол наклона ионного пучка, можно регулировать такие важные свойства поверхностных слоев, как структура, размер структурных составляющих, твердость, текстура, морфология [159–161].

Осаждение распыленных атомов Ti и Pb на вращающиеся подложки (напыление покрытий 1 и 2) обеспечивает их углы падения в диапазоне от 0 до 90°. Это приводит к росту покрытия в том числе за счет атомов, направление прибытия которых на подложку обеспечивает возникновение эффекта самозатенения, зависящего также от шероховатости поверхности покрытия. В настоящей работе при вращении и многократном прохождении подложки перед магнетронами происходит осаждение распыленных с катодов атомов в широком диапазоне углов падения от нормали (0–90°), что аналогично так называемому осаждению с колебанием, когда подложка колеблется перед распыляемой мишенью [162]. Скорость вращения

подложки при этом весьма важна, так как и от нее зависит возможность зарождения и направление роста столбчатых кристаллитов. Поскольку при вращении направление поступления парового потока изменяется, то направление роста отдельных столбчатых кристаллитов может «следовать» положению этого виртуального источника.

На структуру формируемых покрытий обычно также влияют температура подложки, давление в камере, начальная шероховатость поверхности и (особенно при низкой температуре) скорость осаждения и угол падения напыляемых частиц. В результате совместного осаждения Ti и Pb на стационарную подложку происходит замедление скорости роста покрытия, что приводит к меньшей результирующей толщине. Это может быть связано также с уменьшением диапазона возможных углов падения, по сравнению с осаждением при вращении. Распыление Pb в среднечастотном режиме при 25 и 40 кГц для покрытий 3 и 4 могло способствовать их более высокому содержанию в покрытиях.

В условиях стационарной подложки и среднечастотном режиме распыления Pb в результате образования на поверхности кристаллитов TiN зародышей Pb-содержащих фаз могло происходить прерывание их роста и сохранение наноразмерного зерна. Кроме того, частицы Pb-содержащих фаз могли стимулировать формирование зародышей TiN произвольных ориентаций, что препятствовало формированию выраженной текстуры. Возможный механизм этого атомарного уплотнения заключается в бомбардировке покрытия энергичными атомами аргона, отраженными от катода, и энергичными распыленными тяжелыми атомами Pb. Это связано с тем, что величина как средней энергии, так и потока распыленных частиц увеличивается с атомной массой материала мишени.

Обычно покрытие TiN, полученное методами осаждения, имеет ярко выраженную столбчатую структуру. Такая структура в подавляющем большинстве случаев сочетается с выраженной (111) кристаллографической текстурой. Многокомпонентные покрытия, к которым можно отнести и TiN-

Pb, имеют отличающийся от двухкомпонентных механизм формирования структуры, о чем свидетельствуют радикальные изменения кристаллографической текстуры, в то время как в двухкомпонентных покрытиях текстура стабильно воспроизводится в широких пределах вариации параметров напыления. К примеру, в работах [163, 164] найдено, что добавление в состав TiN покрытий Al и Si сопровождается переходом выраженной текстуры (111) к бестекстурному состоянию, сопровождающемуся измельчением микроструктуры и формированием псевдоаморфной структуры, которой соответствует размер зерна <10 нм.

Как указано в [147] сжимающие напряжения в поверхностном слое способствуют формированию глобулярной поверхности осажденного покрытия. С увеличением содержания свинца покрытие может становиться более легкоплавким за счет присутствия фазовых включений Pb и PbO. Это может уменьшать энергию активации диффузионных процессов. В этих условиях объемная диффузия становится более значительной, что может уменьшать внутренние напряжения и препятствовать их накоплению. Увеличение легкоплавкости покрытия может приводить к усилению эффектов рекристаллизации на структуру покрытия, приводящей к уменьшению текстурного компонента, как это получено для покрытий 2-4. Увеличение содержания свинца при его равномерном распределении в покрытии может уменьшать разницу теплового расширения основы – стали и покрытия с TiN матрицей, что может способствовать снижению уровня термических напряжений и уменьшать высоту неровностей - «глобулярность» поверхности, что было показано уменьшением шероховатости покрытий от 1 к 3. Композитная структура покрытия 4 не привела к снижению шероховатости, что может говорить о том, что более высокое содержание свинца и Pb-содержащих фаз в матрице TiN может также приводить и к возрастанию термических напряжений, фазовой миграции мягкого и легкоплавкого компонента в поверхностный слой [147].

Среди полученных структур покрытий (столбчатая, столбчато-наноструктурная, безтекстурная, наноструктурное композитное) наилучшие трибологические характеристики показало наноструктурное композитное покрытие 4, в котором мягкий компонент распределен как в матрице, так и в виде островковых включений в поверхностном слое. В случае столбчатой структуры кристаллиты связаны достаточно малой площадью с поверхностью, приложение нагрузки в касательном направлении может приводить к их разрушению, что и было получено для покрытий 1 и 2. Кроме того, в областях между кристаллитами часто присутствуют вертикальные поры в виде каналов, через которые возможно проникновение продуктов внешней среды. Поэтому создание наноструктурного безтекстурного покрытия способствует более длительной стойкости.

Несомненно, в процессе испытаний существенную роль оказывали как коэффициент трения, так и микротвердость и шероховатость. При этом более высокая стабильность трибологических характеристик композитного наноструктурного покрытия может объясняться наличием мягких островковых включений в поверхностном слое, приводящих к более легкому формированию сдвиговых областей при нагрузках, а меньшее содержание свинца в матрице - сохранять относительно высокую микротвердость. В случае достаточно высокого содержания Pb в матрице износостойкость может снижаться за счет уменьшения микротвердости, несмотря на низкий коэффициент трения, что и было получено для покрытия 3.

4.5. Выводы по главе 4

1. Твердые смазочные композитные покрытия TiN с добавками Pb мкм получены на стационарных и вращающихся подложках из стали AISI 304 и титана ВТ6 в процессе реакционного магнетронного распыления отдельных катодов.

2. Варьированием режимов напыления получены столбчатые, столбчато-наноструктурные, безтекстурные и композитные наноструктурные покрытия TiN-Pb с различным содержанием (3 – 13%) Pb.

3. При напылении покрытий на вращающиеся подложки с увеличением содержания Pb в покрытии до 8% столбчатая структура изменяется на столбчато-наноструктурную с прерывистым характером кристаллитов.

4. 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.

5. Проведены трибологические испытания покрытий при комнатной температуре и в условиях ступенчатого нагрева, а также с использованием энергетического подхода. Среди полученных структур покрытий наилучшие трибологические характеристики показало наноструктурное композитное покрытие, в котором мягкий компонент распределен как в матрице, так и в виде включений, что способствовало с одной стороны сохранению относительно высокой микротвердости (817 HV), высокого содержания Pb и бестекстурного 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 °С.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОКРЫТИЙ TiN-Cu/In-Sn

Как отмечалось в главе 1 для создания твердосмазочных покрытий значительный интерес вызывает использование таких пластичных металлов, как свинец, индий, медь, серебро, которые несмотря на низкую температуру плавления могут работать в качестве самосмазывающихся материалов и при более высокой температуре за счет низкого коэффициента трения их оксидов.

Улучшение трибологических характеристик для покрытий TiN получено при добавлении Cu в работах [154,165], In в [31]. В многокомпонентных покрытиях механизм формирования структуры отличается от двухкомпонентных, что доказывают существенные изменения кристаллографической текстуры, как показано в [151]. При этом, в двухкомпонентных покрытиях текстура стабильно воспроизводится в широких пределах вариации параметров напыления. Добавление в состав TiN покрытия мягких компонентов во многих случаях приводит к переходу выраженной текстуры (111), характерной для TiN покрытий, к состоянию, близкому к бестекстурному [151,163]. При этом часто происходит уменьшение зерна до наноразмерного, что способствует увеличению микротвердости и износостойкости, как было показано для покрытия TiN-Cu в работах [154,165].

В данной главе представлен процесс формирования твердых смазочных наноструктурированных покрытий TiN-Cu/In-Sn и исследование их структуры и трибологических характеристик.

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 ВТ1-0, меди чистотой 99,9% и In-Sn (80% In-20% Sn).

Для нанесения покрытий применили базовую схему-1 напыления, приведенную на рис. 12 главы 2. В центре камеры вертикально установили экран, делящий камеру пополам. На вертикальный шток привода вращения образцов установили держатель подложек в виде квадратной трубы со стороной 25 мм, на сторонах которого крепили подложки, вырезав в экране проем для размещения держателя. Размещение мишеней на магнетронах производили как показано на рис. 32.

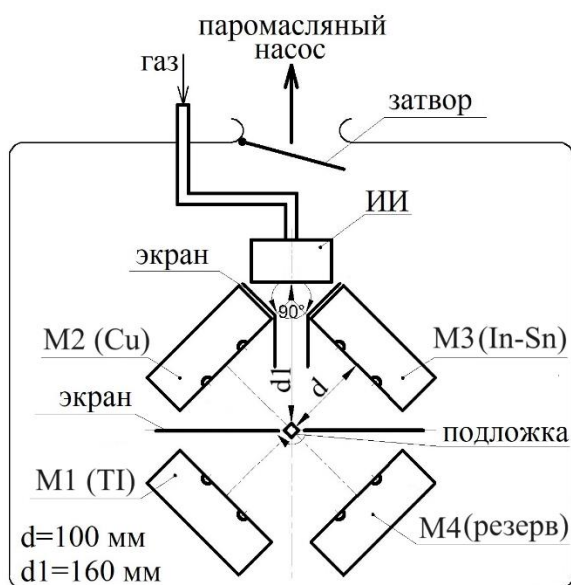


Рисунок 32. Схема напыления TiN-Cu/In-Sn

Образцы готовили по методике, представленной в главе 2. 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 табл. 12. Распыление InSn проводили в среднечастотном режиме при 50 кГц и коэффициенте заполнения $\Gamma = 80\%$. Напыление проводили при различной

скорости и направлении вращения подложки. Общее время нанесения составляло 60 минут.

Таблица 12.

Параметры процесса напыления покрытий TiN-Cu-In-Sn

№	P_{Ar+N2} , Па	P_{N2} , Па	Q_{Ar} , см ³ /мин	Q_{N2} , см ³ /мин	I_{Ti} , А	U_{Ti} , В	I_{Cu} , А	U_{Cu} , В	I_{In-Sn} , А	U_{In-Sn} , В	n, об/мин	Направление вращения
1	$7,1 \times 10^{-1}$	$6,7 \times 10^{-1}$	8,4	6	3,5	383	1	394	0,1	306	2	По часовой стрелке
2	$7,1 \times 10^{-1}$	$6,7 \times 10^{-1}$	8,4	6	3,5	383	1	394	0.1	306	2	Против часовой стрелки
3	$6,6 \times 10^{-1}$	$6,2 \times 10^{-1}$	8.4	5,2	3,5	385	1	385	0.1	308-310	2	По часовой стрелке
4	$6,6 \times 10^{-1}$	$6,2 \times 10^{-1}$	8.4	5.2	3.5	385	1	385	0.1	308-310	4	По часовой стрелке

Q_{Ar} , Q_{N2} – расходы газов; I_{Ti} , I_{Cu} , I_{In-Sn} – токи разрядов; τ – продолжительность напыления; F – частота источника питания; d – дистанция мишень-подложка; d_1 – дистанция мишень-ионный источник, n – скорость вращения подложки.

Трибологические испытания образцов проводили на машине трения 1407 (см. гл. 2), реализующей возвратно-поступательное перемещение образцов, в лабораторных условиях: температура окружающей среды – 23 °С, влажность – 37±5%.

5.1. Структура покрытий TiN-Cu/In-Sn

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. Сравнение структур покрытий, полученных при различном направлении вращения подложки приведено на рис. 33. Видно, что вращение подложки

против часовой стрелки приводит к изменению ориентации кристаллитов в поверхностном слое покрытия (рис. 33г).

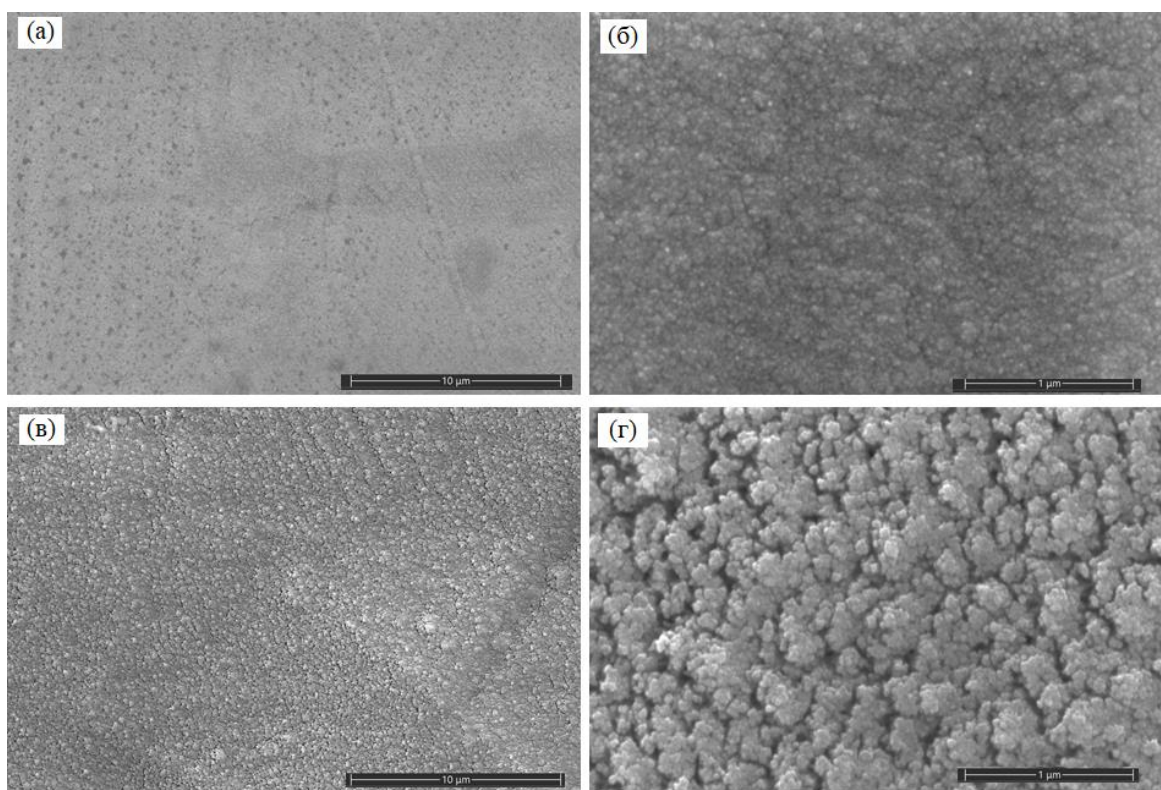


Рисунок 33. Изображения РЭМ во вторичных электронах структуры поверхности покрытия TiN-Cu/In-Sn на подложке из стали при различных увеличениях для покрытий 1 (а, б) и 2 (в, г).

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.

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. 34). Структура покрытий 1 и 2 плотнее (рис. 34 а, б) по сравнению с покрытиями 3 и 4 (рис. 34 в, 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. В покрытиях присутствуют как межкристаллитные, так и мелкие внутрикристаллитные поры, образование которых возможно в результате образования кластеров на шероховатой поверхности. При этом, для покрытий 1 – 3 (рис. 34 а-в) межкристаллитные поры слабо заметны, а при увеличении скорости вращения подложки становятся четко выраженными (рис. 34 г), что значительно уменьшает плотность структуры. При вращении подложки против часовой стрелки произошло «закручивание» кристаллитов в поверхностном слое покрытия, определяемое преимущественным направлением поступления осаждаемого материала (рис. 34 б). Видно, что «закручивание» структуры приводит к уплотнению верхнего слоя. Это может способствовать увеличению сопротивления покрытия к скалыванию, за счет увеличения площади контакта столбчатых кристаллитов с нижележащим слоем, уменьшению газопроницаемости.

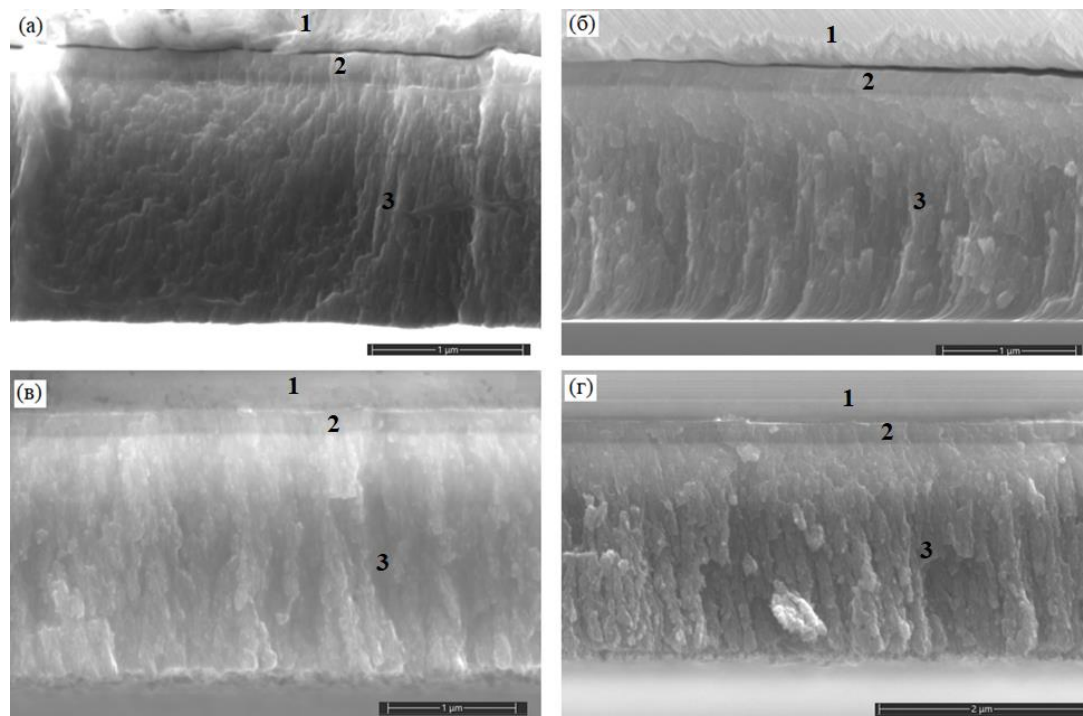
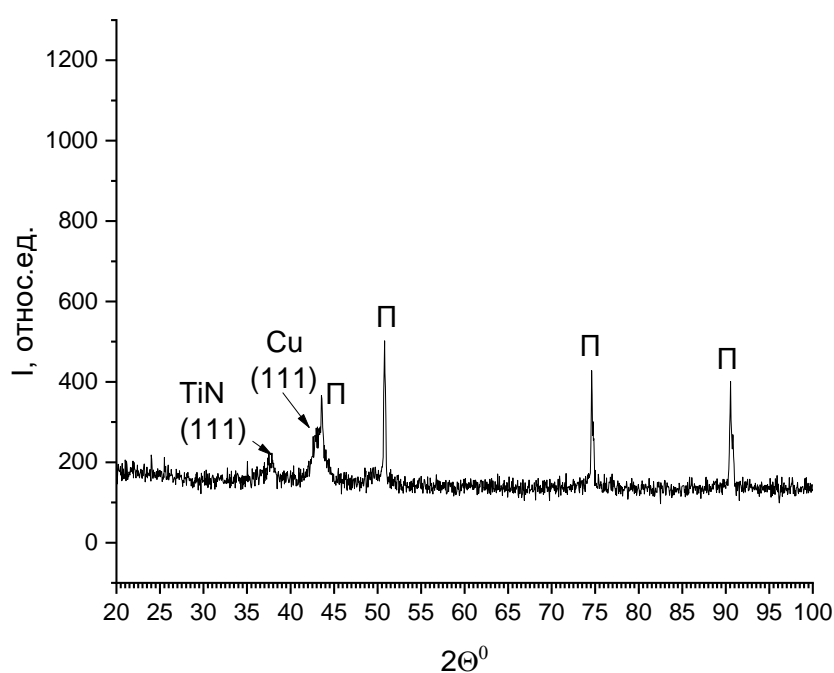


Рис. 34. Структура покрытий 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г) на поперечном шлифе с обозначением слоев: 1 – основа ситалл, 2–Ti+TiN, 3 - TiN+Cu, In, Sn.

В отличие от ярко выраженной столбчатой структуры TiN, здесь столбчатая структура состоит из отдельных нанометровых кристаллитов, ориентированных по направлению поступления осаждаемого материала. Увеличение скорости вращения подложки приводит к большей «разупорядоченности» структуры покрытия, возрастает скорость роста, уменьшаются эффекты от процессов диффузии и рекристаллизации, что создает пористую структуру покрытия большей толщины. Прерывистый рост столбчатых кристаллитов обеспечивается осаждаемыми атомами Cu, In, Sn которые не растворяются в TiN матрице и имеет слабую склонность к нитридации, а также высокой скоростью роста покрытий.

На рентгенограммах кроме рефлексов от подложки (аустенитная сталь 304) видны рефлексы от Cu и от TiN (рис. 35). При этом присутствуют по одному рефлексу (111), что свидетельствует о наличии текстуры. Рефлексов, соответствующих фазам системы In-Sn, не обнаружено, что позволяет предположить их аморфное состояние.



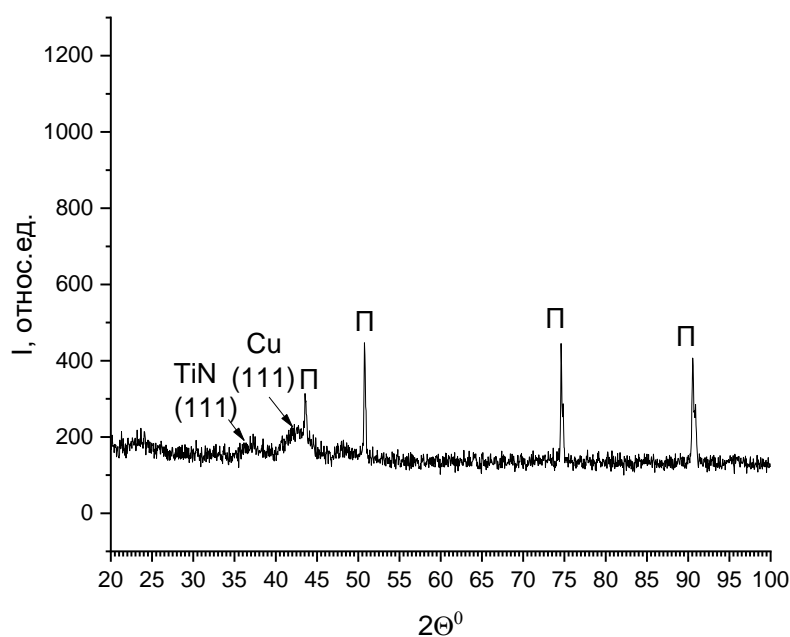


Рисунок 35. Рентгенограммы TiN-Cu-In-Sn покрытий 1 и 2 на подложке из стали

5.2. Свойства покрытий TiN-Cu/In-Sn и их связь с вращением подложки

Наибольшая микротвердость – 252 HV получена для покрытия 1 (табл. 13). Обычно нанометровое зерно обеспечивает упрочнение в соответствии с законом Холла-Петча, однако получены невысокие значения микротвердости, что связано прежде всего с низким содержанием кристаллического TiN, относительно мягких компонентов покрытия и их соединений, в том числе с кислородом. Также невысокие толщины покрытий позволяют предположить влияние основы на полученные значения твердости. Наименьшая микротвердость покрытия 4 может быть обусловлена уменьшением нитридной составляющей, а также высоким содержанием межкристаллитных пор, что связано с большей скоростью роста покрытия.

Показатели твердости коррелируют со скоростью вращения и направлением вращения подложки при нанесении покрытий. С увеличением

скорости вращения до 4 об/мин микротвердость снижается. При этом на рентгенограммах отношение интенсивности меди к нитриду титана увеличивается. Нитрид титана, вероятно, находится частично в аморфном состоянии.

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. При скорости 2 об/мин $\Delta = HV_{\text{по час.}} - HV_{\text{против час.}} = 15 \text{ HV}$. В покрытиях больше нитрида, когда последовательность нанесения Ti/In-Sn/Cu. При увеличении скорости до 4 об/мин количество нитрида снижается.

Таблица 13.

Скорости и направления вращения подложки в процессе нанесения, толщины, микротвердость по Виккерсу и отношения рефлексов $I_{\text{Cu}}/I_{\text{TiN}}$ на дифрактограммах

№	Скорость вращения, об./мин	Направление вращения	Толщина покрытия, мкм	HV	$I_{\text{Cu}}/I_{\text{TiN}}$
1	2	По час. стрелке	1.7	252	1,5
2	2	Против час. стрелки	1.8	237	2
3	2	По час. стрелке	2.0	238	2
4	4	По час. стрелке	2.3	203	4

На рис. 36 показано сравнение топографии поверхности покрытий 1 – 4, полученной с помощью конфокального микроскопа. Гладкость

поверхности постепенно снижается при изменении параметров режимов напыления от 1 к 4 покрытию. В таблице 14 приведены значения параметров шероховатости покрытий 1 - 4. Заметно некоторое увеличение параметра R_a для покрытия, формируемого при направлении вращения подложки против часовой стрелки, при увеличении U_{Cu} до 308-310 В и при увеличении скорости вращения подложки. Параметр R_{sk} , показывающий асимметрию распределения высот покрытия, имеет достаточно высокое значение для 1-го покрытия за счет отдельных высоких выступов, показывает уменьшение высоты выступов относительно средней линии для покрытий 2-3, и уменьшается для покрытия 4 до отрицательного значения, что показывает преобладание впадин в рельефе поверхности. Параметр R_{ku} , показывающий плоскостность или остроконечность рельефа поверхности, за счет отдельных острых выступов высокий для 1 покрытия и показывает значительное сглаживание поверхности за счет снижения «остроконечности» выступов для покрытий 2-4. Таким образом, с точки зрения полученных параметров шероховатости наиболее низким коэффициентом трения может обладать покрытие 4, что связано с одновременно низким значением R_a , отрицательным $R_{sk} = -1.8$. Однако, низкая микротвердость и высокая пористость могут не позволить выдерживать значительные нагрузки.

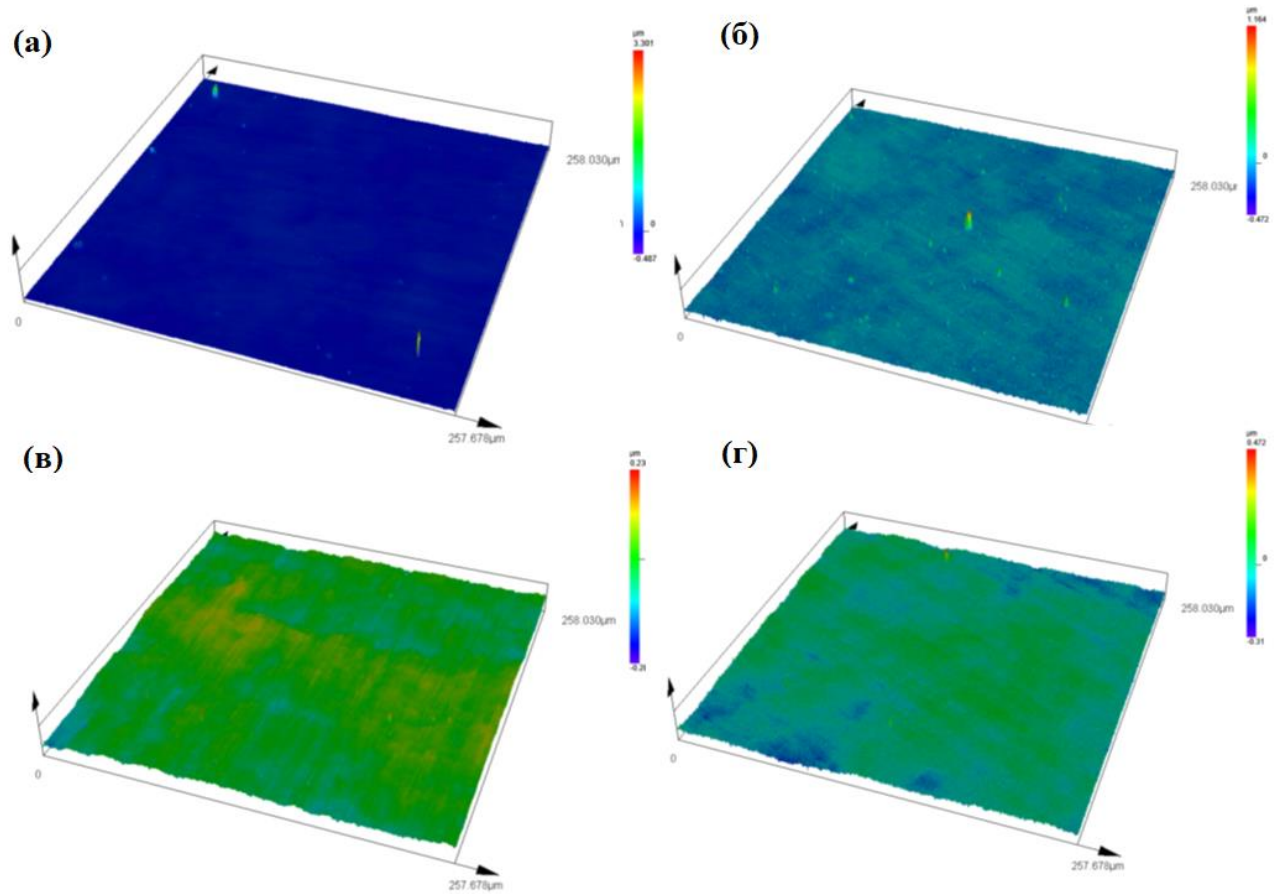


Рисунок 36. Профилограммы поверхности покрытий 1 (а), 2 (б), 3 (с) и 4 (г) на стали 08X18N10, полученные с помощью конфокального микроскопа.

Таблица 14.

Толщины покрытий и параметры шероховатости

№	Толщина покрытия, мкм	R_a , мкм	R_q , мкм	R_{sk}	R_{ku}
1	1.7	0.027	0.042	13.839	656.24
2	1.8	0.031	0.042	1.546	33.04
3	2.0	0.033	0.041	0.115	2.9
4	2.3	0.035	0.045	-0.379	3.4

Таким образом, покрытия TiN-Cu/In-Sn характеризуются волокнистой структурой и гладкой поверхностью. При этом плотность структуры выше

для покрытий 1 – 3, что также может говорить о более высоком уровне внутренних напряжений. Покрытие 4 характеризуется структурой, состоящей из столбчатых кристаллитов, разделенных открытыми пористыми границами. Такая структура может формироваться в результате «затенения», когда более высокие точки растущего покрытия получают больший поток напыляемых атомов, чем нижележащие. Полученная структура слишком пористая, что также показывает увеличение шероховатости, чтобы выдерживать значительные напряжения, однако для нее может быть характерен меньший уровень внутренних напряжений. По сравнению с TiN-Pb полученные покрытия TiN-Cu/In-Sn характеризуются более гладкой поверхностью, что показывает меньший уровень термических напряжений на завершающей стадии роста покрытия, поскольку невысока разница в коэффициентах теплового расширения покрытия и подложки. Низкий уровень внутренних напряжений во многом мог способствовать высокой доле аморфной составляющей в покрытии – поскольку это ограничивает диффузионные процессы и массоперенос, что препятствует росту кристаллитов и сохраняет наноразмерность зерна. Невысокая продолжительность напыления и высокая скорость роста могла также ограничивать и эффекты рекристаллизации, что способствовало сохранению в покрытиях выраженной текстуры.

Кроме TiN и Cu в покрытии можно предположить наличие в малом количестве InN, SnN, Ti_3InN , Ti_3SnN , $TiInCu_2$, оксидов меди, оксинитрида титана и др. соединений [23].

5.3. Трибологические испытания при комнатной температуре покрытий системы TiN-Cu-In-Sn

Трибологические испытания образцов с покрытиями TiN-Cu-In-Sn проводили в режиме возвратно-поступательного износа при тех же параметрах, что ранее.

Изменение коэффициентов трения при перемещении в 15 мкм показано на рис. 37. Наименьший коэффициент трения был получен на образце 2 ~ 0.15 к концу испытания, при этом в начальный период времени ~ 500 циклов у всех 3-х образцов наблюдалась одинаковая динамика роста. Образец 1 до 2000 циклов имел также относительно низкий коэффициент трения ~0.15, но в дальнейшем наблюдался его рост до 0,4 как у покрытия образца 3.

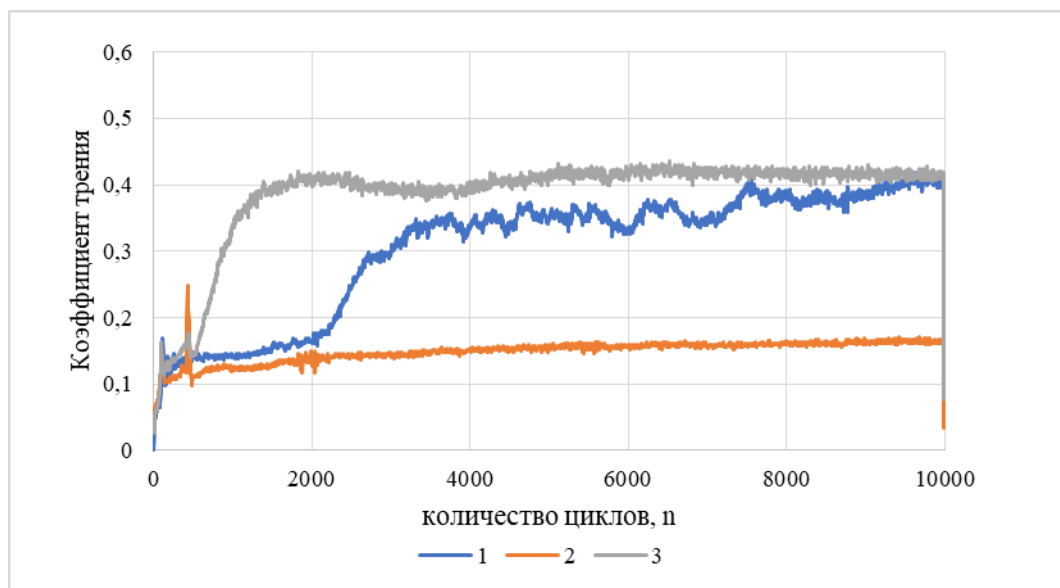


Рисунок 37. Сравнение коэффициентов трения покрытий системы TiN-Cu-In-Sn при перемещении в 15 мкм.

В виду 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. 38 приведены значения коэффициента трения образца 2 в трех различных направлениях относительного перемещения контртела: 0° , 45° и 90° .

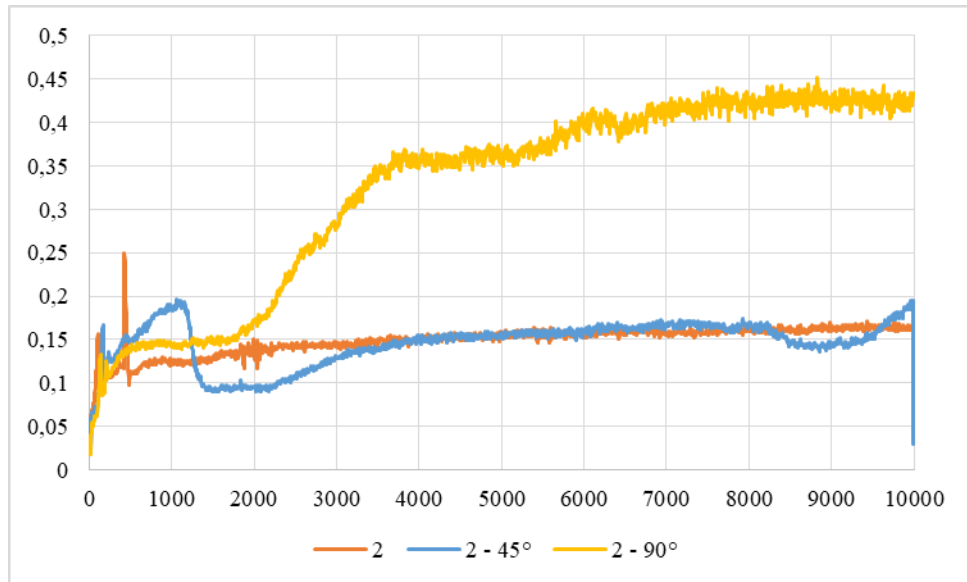


Рисунок 38. Сравнение коэффициентов трения покрытия образца 2 системы TiN-Cu-In-Sn при различных направлениях относительного перемещения контртела.

Как видно из рис. 38 коэффициент трения увеличивается при повороте угла относительного перемещения от 0,15 до 0,43. 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, где, по всей видимости, увеличение коэффициента трения характеризует направление возвратно-поступательного перемещения по/против направления полученной текстуры. Углы в 45 и 90 градусов при этом, по-видимому, соответствуют боковому скольжению вдоль полученной текстуры, что приводит к меньшему коэффициенту трения. Исследование пятен износа покрытий (рис. 8) показало, что для экспериментов при 45° и 90° произошел частичный износ покрытия до подложки, что привело к взаимодействию её материала с контртелом и росту коэффициента трения. При этом для эксперимента с

углом поворота в 45° , площадь контакта с подложкой была значительно меньше по сравнению с углом 90° , что, по-видимому, и обусловило его рост и падение.

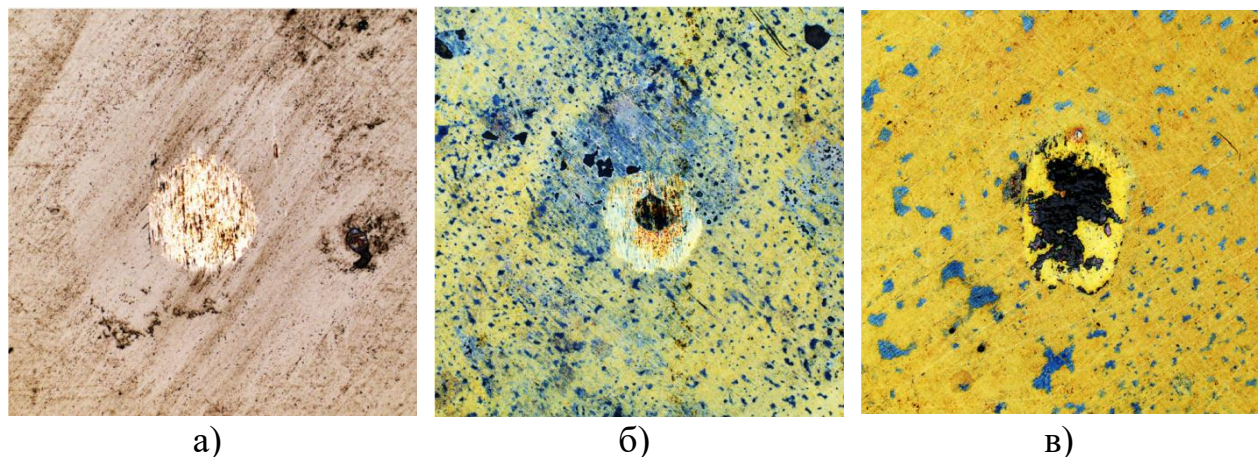


Рисунок 39. Изображение пятен износа покрытия образца 2 в различных направлениях относительного перемещения контртела: а - 0° , б - 45° и в - 90° .

Таким образом, обнаружено существенное влияние преимущественного направления роста покрытия, полученного в результате вращения образцов относительно магнетронов, на трибологические свойства покрытий системы TiN-Cu-In-Sn.

5.4. Трибологические испытания покрытий системы TiN-Cu-In-Sn при нагреве

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. 40.

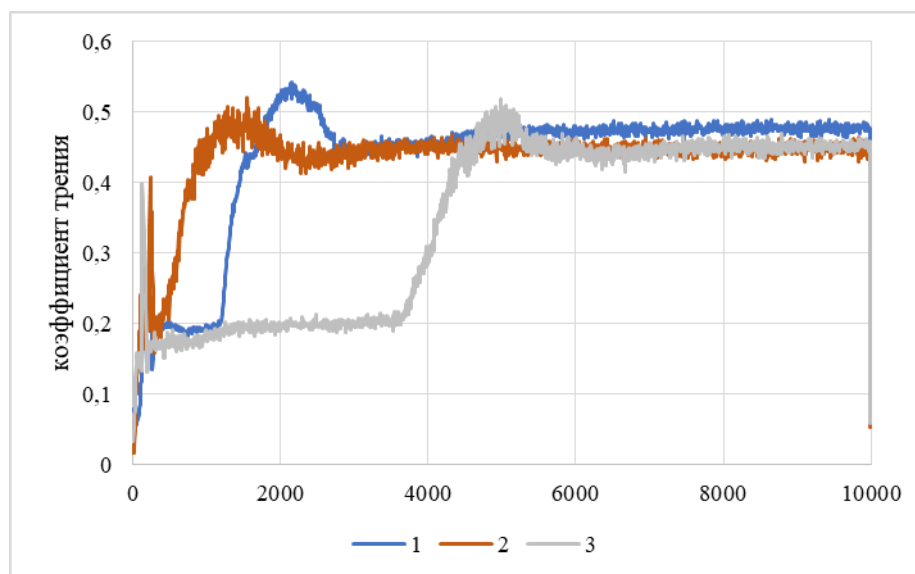


Рисунок 40. Сравнение коэффициентов трения покрытий 1 - 3 после нагрева 150 °С в течение 2 часов.

Нагрев покрытий образцов привел к изменению свойств покрытий образцов по сравнению с испытаниями без нагрева: наблюдалось снижение коэффициента трения покрытия образца 3 и увеличение коэффициентов трения покрытий образцов 1 и 2. При этом минимальное установившееся значение коэффициентов трения покрытий после нагрева составило 0,2, что на 0,05 выше минимального коэффициента трения покрытий, не подвергнутых нагреву, а максимальное установившееся значение – 0,49. Изменение свойств покрытий связано с окислением компонентов системы TiN-Cu-In-Sn, а также подложки.

Влияние температуры на трибологические свойства покрытий системы TiN-Cu-In-Sn проводилось для покрытия образца 1 при ступенчатом нагреве до 100°С и 200°С и времени выдержки 2 часа в муфельной печи. После нагрева образец подвергался дополнительному испытанию для определения изменения коэффициента трения (рис. 41).

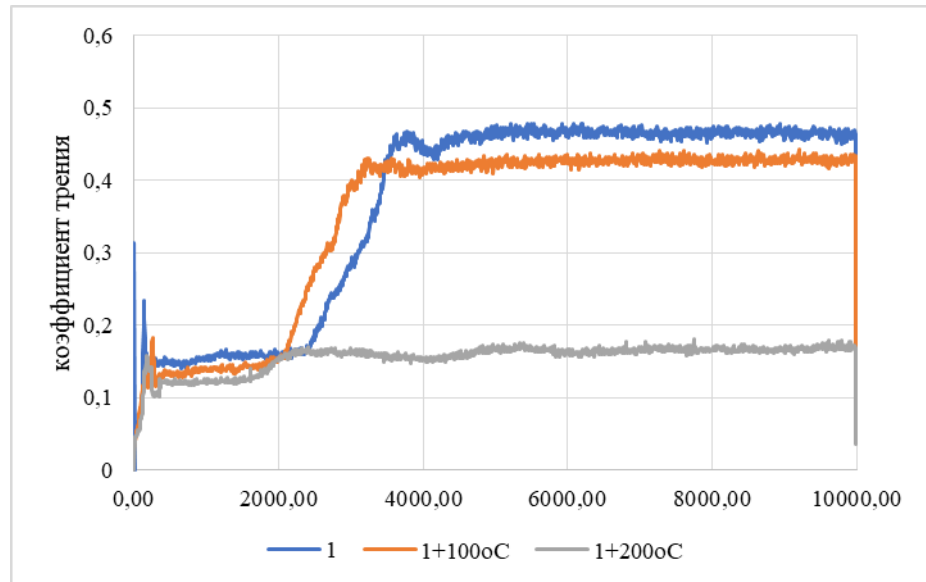


Рисунок 41. Изменение коэффициента трения покрытия 1 при ступенчатом нагреве.

Как видно из вышеприведенного рисунка 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. 42 показаны изображения пятен износа и значение объемного износа.

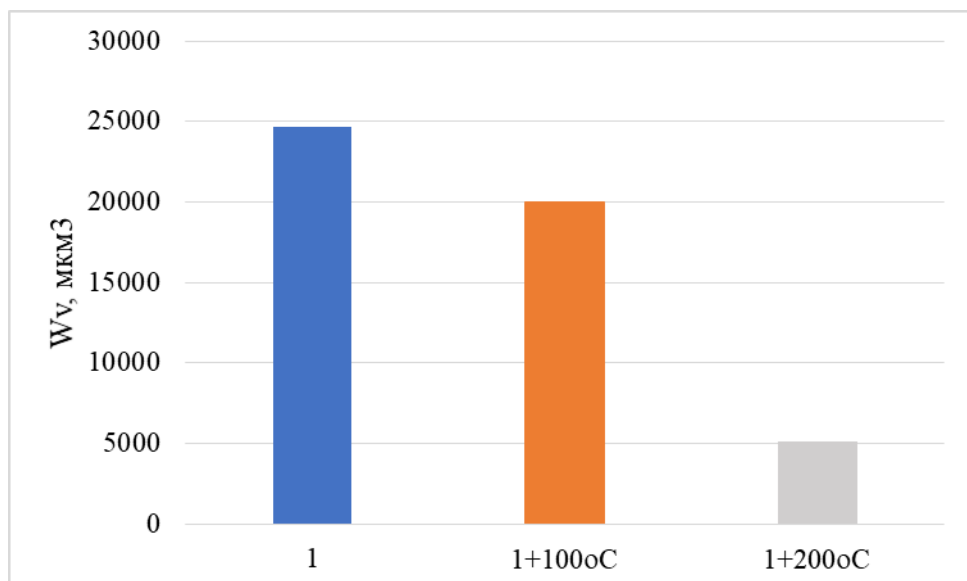


Рисунок 42. Значения объемного износа покрытия образца 1 при ступенчатом нагреве.

Как видно из рис. 42 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.

5.5. Выводы по главе 5

1. Твердые смазочные покрытия TiN-Cu/In-Sn толщиной 1.7 ÷ 2.3 мкм получены на вращающихся подложках из стали AISI 304 и ситалла в процессе реакционного магнетронного распыления отдельных катодов.
2. Структура покрытий характеризуется прерывистыми столбчатыми кристаллитами толщиной менее 100 нм.
3. 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.
4. В покрытиях TiN-Cu/In-Sn найдены рефлексы от Cu и TiN (111) только для рефлекса, что свидетельствует о наличии соответствующей текстуры.
5. Обнаружено значительное влияние направления вращения образцов относительно магнетронов на трибологические свойства покрытий системы TiN-Cu-In-Sn.
6. 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.

7. Нагрев покрытий TiN-Cu/In-Sn до 150 °С привел к небольшому росту коэффициента трения, а ступенчатый нагрев покрытия 1 до 100°С и 200 °С привел сначала к увеличению коэффициента трения $\sim 0,43$, а затем к снижению до 0,15, что обусловлено образованием оксидов и оксинитридов компонентов системы.

8. Нагрев образца 1 до 200 °С привел к повышению износостойкости покрытия TiN-Cu/In-Sn в 5 раз по сравнению с показателями, полученными при испытании покрытия без нагрева.

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 указанным 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 с одной стороны сохранению относительно высокой микротвердости (817 HV), высокого содержания Pb и бестекстурного 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 °С.
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 рефлексy 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 $\sim 0,43$, 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.

Литература

- [1] Sliney H.E. Solid lubricant materials for high-temperatures: A review // Tribol. Int. – 1982. – Vol. 15. – P. 303–315.
- [2] Torres H., Ripoll M.R., Prakash B. Tribological behavior of self-lubricating materials at high temperatures // Int. Mater. Rev. – 2018. Vol. 63. P. 309–340.
- [3] Muratore C., Voevodin A.A. Chameleon coatings: Adaptive surfaces to reduce friction and wear in extreme environments // Ann. Rev. Mater. Res. – 2009. – Vol. 39. – P. 297–324.
- [4] Zhu S., Cheng J., Qiao Z., Yang J. High temperature solid-lubricating materials: A review // Tribol. Int. 2019, 133, 206–223.
- [5] John M., Menezes P.L. Self-lubricating materials for extreme condition applications // Materials. – 2021. – Vol. 14. – P. 5588.
- [6] Ouyang J.-H., Li Y.-F., Zhang Y.-Z., Wang Y.-M., Wang Y.-J. High-Temperature Solid Lubricants and Self-Lubricating Composites: A Critical Review // Lubricants. – 2022. –Vol. 10. – P. 177.
- [7] Skopp A., Woydt M. Ceramic and ceramic composite materials with improved friction and wear properties // Tribol. Trans. – 1995. – 38. – P. 233–242.
- [8] Erdemir A. A. Crystal-chemical approach to lubrication by solid oxides // Tribol. Lett. – 2000. – 8. – P. 97–102.
- [9] Allam I.M. Solid lubricants for applications at elevated temperatures // J. Mater. Sci. – 1991. – Vol. 26. – P. 3977–3984.
- [10] Bhushan B. Principles and Applications of Tribology // John Wiley & Sons, Ltd.: New York, NY, USA. – 2013.
- [11] Kumar R., Hussainova I., Rahmani R., Antonov M. Solid lubrication at high-temperature // A review. Materials. – 2022. –Vol. 15. – P. 1695.
- [12] Stachowiak G.W., Batchelor A.W. Engineering Tribology, 3rd Edition // Elsevier Butterworth-Heinemann: Amsterdam, The Netherlands. – 2001.

- [13] Dellacorte C., Fellenstein J.A., Benoy P.A. Evaluation of advanced solid lubricant coatings for foil air bearings operating at 25 °C and 500 °C // *Tribol. Trans.* – 1999. – Vol. 42. – P. 338–342.
- [14] Ouyang J.H., Murakami T., Sasaki S. High-temperature tribological properties of a cathodic arc ion-plated (V,Ti) N coating // *Wear.* – 2007. – Vol. 263. P. 1347–1353.
- [15] Erdemir A. A crystal chemical approach to the formulation of self-lubricating nanocomposite coatings // *Surf. Coat. Technol.* – 2005. – Vol. 200. – P. 1792–1796.
- [16] Gulbinski W., Suszko T. Thin films of Mo₂N/Ag nanocomposite - the structure, mechanical and tribological properties // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – Vol. 201. – P. 1469–1476.
- [17] Aouadi S.M., Paudel Y., Voevodin, A.A. Adaptive Mo₂N/MoS₂/Ag Tribological Nanocomposite Coatings for Aerospace Applications // *Tribol. Lett.* – 2008. – Vol. 29. – P. 95–103.
- [18] Ouyang J.H., Liang X.S. High-temperature solid lubricating materials. In *Encyclopedia of Tribology*; Wang Q.J., Chung Y.W., Eds // Springer: New York, NY, USA. – 2013. – P. 1671–1681.
- [19] Stone D., Liu J., Singh D.P., Muratore C., Voevodin A.A., Mishra S., Rebholz C., Ge Q., Aouadi S.M. Layered atomic structures of double oxides for low shear strength at high temperatures // *Scr. Mater.* – 2010. – Vol. 62. – P. 735–738.
- [20] Ageh V., Mohseni H., Scharf T.W. Lubricious zinc titanate coatings for high temperature applications // *Surf. Coat. Technol.* – 2013. – Vol. 237. – P. 241–247.
- [21] Mohseni H., Scharf T.W. Atomic layer deposition of ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ nanolaminates for improved thermal and wear resistance in carbon-carbon composites // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 2012. – Vol. 30. – P. 01A149.
- [22] Voevodin A.A., Muratore C., Aouadi S.M. Hard coatings with high temperature adaptive lubrication and contact thermal management: A review // *Surf. Coat. Technol.* – 2014. – Vol. 257. – P. 247–265.

- [23] Franz R., Mitterer C. Vanadium containing self-adaptive low-friction hard coatings for high-temperature applications: A review // *Surf. Coat. Technol.* – 2013. – Vol. 228. – P. 1–13.
- [24] Glieter H. Nanocrystalline Materials // *Prog. Mater. Sci.* – 1989. – Vol. 33. – P. 223–315.
- [25] Karch J., Birringer R., Glieter H. Ceramics ductile at low temperature // *Nature.* – 1987. – Vol. 330. – P. 556–558.
- [26] Kumar K.N.P., Keizer K., Burggraaf A.J., Okubo T., Nagamoto H., Morooka S. Densification of nanostructured titania assisted by a phase transformation // *Nature.* – 1992. – Vol. 358. – P. 48–51.
- [27] Roberts E.W. Space tribology: its role in spacecraft mechanisms // *Journal of Physics D: Applied Physics.* – 2012. – Vol. 45. – №. 50. – P. 503001.
- [28] 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.
- [29] Hilton M.R., Fleischauer P.D. Applications of solid lubricant films in spacecraft // *Surf Coatings Technol.* – 1992. – Vol. 54/55. – P. 435–441.
- [30] Spalvins T. Lubrication with Sputtered MoS₂ Films // *ASLE International Conference on Solid Lubrication held.* – 1971. – № NASA-TM-X-67832.
- [31] Guleryuz C.G., Krzanowski J.E., Veldhuis S.C., Fox-Rabinovich G.S. Machining performance of TiN coatings incorporating indium as a solid lubricant // *Surf. Coat. Technol.* – 2009. – Vol. 203. – P. 3370–3376.
- [32] Baker C.C., Hu J.J., Voevodin A.A. Preparation of Al₂O₃/DLC/Au/MoS₂ chameleon coatings for space and ambient environments // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – Vol. 201. – P. 4224–4229.
- [33] Li J., Zhang X., Wang J., Li H., Huang J., Xiong D. Frictional properties of silver overcoated on surface textured tantalum interlayer at elevated temperatures // *Surf. Coat. Technol.* – 2019. – Vol. 365. – P. 189–199.

- [34] Wang Y.J., Liu Z.M., Wang S.R., Yang L.Y. Fabrication and tribological properties of HSS-based self-lubrication composites with an interpenetrating network // *Lubr. Sci.* – 2010. – Vol. 22. – P. 453–463.
- [35] Spalvins T., Sliney H.E. Frictional behavior and adhesion of Ag and Au films applied to aluminum-oxide by oxygen-ion assisted screen cage ion plating // *Surf. Coat. Technol.* – 1994. – Vol. 68. – P. 482–488.
- [36] Liu Z. Elevated temperature diffusion self-lubricating mechanisms of a novel cermet sinter with orderly micro-pores // *Wear.* – 2007. – Vol. 262. – P. 600–606.
- [37] Baker C.C., Chromik R.R., Wahl K.J., Hu J.J., Voevodin A.A. Preparation of chameleon coatings for space and ambient environments // *Thin Solid Film.* – 2007. – Vol. 515. – P. 6737–6743.
- [38] Hu J.J., Muratore C., Voevodin A.A. Silver diffusion and high-temperature lubrication mechanisms of YSZ-Ag-Mo based nanocomposite coatings // *Compos. Sci. Technol.* – 2007. – Vol. 67. – P. 336–347.
- [39] Rosenkranz A., Costa H.L., Baykara M.Z., Martini A. Synergetic effects of surface texturing and solid lubricants to tailor friction and wear: A review // *Tribo. Inter.* – 2021. – Vol. 155. – P. 106792.
- [40] Basnyat R., Luster B., Muratore C., Voevodin A., Haasch R., Zakeri R. Surface texturing for adaptive solid lubrication // *Surf. Coat. Technol.* – 2008. – Vol. 203. – P. 73–79.
- [41] Ouyang J.H., Li Y.F., Wang Y.M., Zhou Y., Murakami T., Sasaki S. Microstructure and tribological properties of $ZrO_2(Y_2O_3)$ matrix composites doped with different solid lubricants from room temperature to 800 °C // *Wear.* – 2009. – Vol. 267. – P. 1353–1360.
- [42] Gong H., Yu C., Zhang L., Xie G., Guo D., Luo J. Intelligent lubricating materials: A review // *Compos. Pt. B.* – 2020. – Vol. 202. – P. 108450.
- [43] Berger L.M., Stahr C.C., Saaro S., Thiele S., Woydt M., Kelling N. Dry sliding up to 7.5 m/s and 800 °C of thermally sprayed coatings of the $TiO_2-Cr_2O_3$ system and (Ti,Mo)(C,N)-Ni(Co) // *Wear.* – 2009. – Vol. 267. – P. 954–964.

- [44] Gulbinski W., Suszko T., Sienicki W., Warcholinski B. Tribological properties of silver- and copper-doped transition metal oxide coatings // *Wear.* – 2003. – Vol. 254. – P. 129–135.
- [45] Fateh, N.; Fontalvo, G.A.; Mitterer, C. Tribological properties of reactive magnetron sputtered V_2O_5 and VN- V_2O_5 coatings // *Tribol. Lett.* – 2008. – Vol. 30. – P. 21–26.
- [46] Heo S.J., Kim K.H., Kang M.C., Suh J.H., Park C.G. Synthesis and mechanical properties of Mo-S-N coatings by a hybrid coating system // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – Vol. 201. – P. 4180–4184.
- [47] Cavaleiro A., Trindade B., Vieira M.T. Influence of Ti addition on the properties of W-Ti-C/N sputtered films // *Surf. Coat. Technol.* – 2003. – Vol. 174. – P. 68–75.
- [48] Ding Q.D., Li C.S., Dong L.R., Wang M.L., Peng Y., Yan X.H. Preparation and properties of YBa₂Cu₃O_{7- δ} /Ag self-lubricating composites // *Wear.* – 2008. – Vol. 265. – P. 1136–1141.
- [49] Zhou Z., Rainforth W.M., Luo Q., Hovsepian P.E., Ojeda J.J., Romero-Gonzalez M.E. Wear and Friction of TiAlN/VN Coatings Against Al₂O₃ in Air at Room and Elevated Temperatures // *Acta Mater.* – 2010. – Vol. 58. – P. 2912–2925.
- [50] Wu X., Jiang Y., Wu T., Zuo B., Bian S., Lu K., Zhao L., Yu L., Xu J. Insight into the Mechanisms of Nitride Films with Excellent Hardness and Lubricating Performance: A Review // *Nanomaterials.* – 2023. – Vol. 13. – P. 2205.
- [51] Tibor C. Application of Coatings for Tooling Quo Vadis 2005? // *Vakuum in Forschung und Praxis.* – 2005. – Vol. 17. – P. 33–39.
- [52] Ju H.B., Pei J., Junhua X., Lihua Y., Isaac A., Yaoxiang G. Crystal structure and high temperature tribological behavior of niobium aluminum nitride films // *Materialia.* – 2018. – Vol. 3. – P. 202–211.
- [53] Ju H.B., Yu L.H., He S., Asempah I., Xu J.H., Hou Y. The enhancement of fracture toughness and tribological properties of the titanium nitride films by doping yttrium // *Surf. Coat. Technol.* – 2017. – Vol. 321. – P. 57–63.

- [54] Xu J.H., Ju H.B., Yu L.H. Microstructure, oxidation resistance, mechanical and tribological properties of Mo–Al–N films by reactive magnetron sputtering // *Vacuum*. – 2014. – Vol. 103. – P. 21–27.
- [55] Yu L.H., Xu J.H., Dong S.R., Isao K. Surface morphology and growth mechanisms for sputtered amorphous silicon nitride thin films // *Thin Solid Films*. – 2008. – Vol. 516. – P. 1781–1787.
- [56] Ju H.B., Xu J.H. Microstructure, oxidation resistance, mechanical and tribological properties of Ti–Y–N films by reactive magnetron sputtering // *Surf. Coat. Technol.* – 2015. – Vol. 283. – P. 311–317.
- [57] Mulligan C.P., Blanchet T.A., Gall D. Control of lubricant transport by a CrN diffusion barrier layer during high-temperature sliding of a CrN–Ag composite coating // *Surf. Coat. Technol.* – 2010. – Vol. 205. – P. 1350–1355.
- [58] Ju H.B., Yu D., Yu L.H., Ding N., Xu J.H., Zhang X.D., Zheng Y., Yang L., He X.C. The influence of Ag contents on the microstructure, mechanical and tribological properties of ZrN–Ag films // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 148. – P. 54–61.
- [59] Ju H.B., He S., Yu L.H., Asempah I., Xu J.H. The improvement of oxidation resistance, mechanical and tribological properties of W₂N films by doping silicon // *Surf. Coat. Technol.* – 2017. – Vol. 317. P. 158–165.
- [60] Ju H.B., Jia P., Xu J.H., Yu L.H., Geng Y.X., Chen Y.H., Liu M.H., Mater T.W. The effects of adding aluminum on crystal structure, mechanical, oxidation resistance, friction and wear properties of nanocomposite vanadium nitride hard films by reactive magnetron sputtering // *Chem. Phys.* – 2018. – Vol. 215. – P. 368–375.
- [61] Donnet C., Erdemir, A. Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings // *Surf. Coat. Technol.* – 2004. – Vol. 180–181. – P. 76–84.
- [62] Bian S.N., Xu J.H., Yu L.H., Wang P.K., Jiang Y.H., Chen C.Y. Structure regulation and property correlation of Hf–B–N thin films // *Ceram. Int.* – 2023. – Vol. 49. – P. 25728–25743.

- [63] Musil J., Zeman P., Hrubý H., Mayrhofer P.H. ZrN/Cu nanocomposite film—a novel superhard material // *Surf. Coat. Technol.* – 1999. – Vol. 120–121. – P. 179–183.
- [64] Peng L.J., Zhang J., Wang X.Y. Phase Composition, Hardness, and Thermal Shock Properties of AlCrTiN Hard Films with High Aluminum Content // *Coatings.* – 2023. – Vol. 13. – P. 547.
- [65] Yu Z., He X.J., Ren P., Sun G.X., Fan X.F., Singh D.J., Zhang K., Wen M. Self-assemble Au@amorphous-C/fullerene-like-C core-shell nanocomposite film with near-elastic response // *Mater. Charact.* – 2022. – Vol. 193. – P. 112268–112879.
- [66] Sangiovanni D.G., Hultman L., Chirita V. Supertoughening in B1 transition metal nitride alloys by increased valence electron concentration // *Acta Mater.* – 2011. – Vol. 59. – P. 2121–2134.
- [67] Hsieh J.H., Cheng M.K., Chang Y.K., Li C., Chang C.L., Liu P.C. Effects of annealing on antiwear and antibacteria behaviors of TaN-Cu nanocomposite thin films // *J. Vac. Sci. Technol.* – 2008. – Vol. 26. – P. 1093–1097.
- [68] Zhang H.S., Jose L.E., André A. Comparative surface and nano-tribological characteristics of nanocomposite diamond-like carbon thin films doped by silver // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – Vol. 255. – P. 2551–2556.
- [69] Jiang S.C., Wei Y.Q., Li J.J., Li X.N., Wang K.L., Li K., Sheldon Q.S., Li J.Z., Fang Z. Development of a multifunctional nanocomposite film with record-high ultralow temperature toughness and unprecedented fatigue-resistance // *Chem. Eng. J.* – 2022. – Vol. 432. – P. 134408–134419.
- [70] Wang J. Recent Research and Applications of $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$ Thin Hard Coating // *J. Cryst. Growth.* – 2007. – Vol. 36. – P. 699–704.
- [71] Deyab M.A. Anticorrosion properties of nanocomposites coatings: A critical review // *J. Mol. Liq.* – 2020. – Vol. 313. – P. 113533–113537.
- [72] Moshkovith A., Perfiliev V., Gindin D., Parkansky N., Boxman R., Rapopor L. Surface texturing using pulsed air arc treatment // *Wear.* – 2007. – Vol. 163. – P. 1467–1469.

- [73] Voevodin A.A., Zabinski J.S. Laser surface texturing for adaptive solid lubrication // *Wear*. – 2006. – Vol. 261. – P. 1285–1292.
- [74] Ardila-Téllez L.C., Orozco-Hernandez G., Estupiñan-Mongui F., Moreno-Téllez C.M., Olaya J.J. Review of nitride-based multifunctional PVD-deposited coatings // *Rev. Científica*. – 2023. – Vol. 46. – P. 162–176.
- [75] Ju H.B., Huang K.H., Luan J., Geng Y.X., Yang J.F., Xu J.H. Evaluation under temperature cycling of the tribological properties of Ag-SiN_x films for green tribological applications // *Ceram. Int.* – 2023.
- [76] Musil J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness // *Surf. Coat. Technol.* – 2012. – Vol. 207. – P. 50–65.
- [77] Langlois W.E., Deville M.O. Lubrication Theory. In *Slow Viscous Flow* // Springer: Cham, Switzerland. – 2013. – Vol. 9. – P. 229–249.
- [78] Davim J.P. *Tribology for Engineers: A Practical Guide* // Woodhead Publishing in Mechanical. – 2011. – P. 33–63.
- [79] Németh A.K., Mária M.B. Wear Maps and Models in Tribological Damage Analysis of Si₃N₄ Ceramics with Special Attention to Tribochemical Wear // In *Proceedings of the International Multidisciplinary Scientific Conference, Miskolc, Hungary, 20–21 April 2017*.
- [80] Evans A.G., Marshall D.B. *Fundamentals of Friction and Wear of Materials*, Materials Park; ASM International: Metals Park, OH, USA, 1981; pp. 439–452.
- [81] Voevodin A.A., Fitz T.A., Hu J.J., Jeffrey S.Z. Nanocomposite tribological coatings with “chameleon” surface adaptation // *J. Vac. Sci. Technol.* – 2002. – Vol. 20. – P. 1434–1444.
- [82] Ren B., Zhong X.L., Shi L., Cai B., Wang M.X. Structure and properties of (AlCrMnMoNiZrB_{0.1})N_x coatings prepared by reactive DC sputtering // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – Vol. 257. – P. 7172–7178.
- [83] Yu L.H., Chen J., Ju H.B., Dong H.Z., Zhao H.J. Influence of Al content on microstructure, mechanical and tribological properties of Ti-W-Al-N composite films // *Vacuum*. – 2017. – Vol. 137. – P. 31–37.

- [84] Patscheider J., Thomas N.Z., Matthieu D. Structure-performance relations in nanocomposite coatings // *Surf. Coat. Technol.* – 2001. – Vol. 146. – P. 201–208.
- [85] Zabinski J.S., Sanders J.H., Nainaparampil J., Prasad S.V. Lubrication using a microstructurally engineered oxide: Performance and mechanisms // *Tribol. Lett.* – 2000. – Vol. 8. – P. 103–116.
- [86] Zabinski J.S., Donley M.S., Dyhouse V.J., McDevitt N.T. Chemical and tribological characterization of PbO-MoS₂ films grown by pulsed laser deposition // *Thin Solid Films.* – 1992. – Vol. 214. – P. 156–163.
- [87] Mitterer C., Lenhart H., Mayhofer P.H., Kathrein M. Sputter-deposited Al-Au coatings // *Intermetallics.* – 2004. – Vol. 12. – P. 579–587.
- [88] Wang Y., Lee J.W., Duh J.G. Mechanical strengthening in self-lubricating CrAlN/VN multilayer coatings for improved hightemperature tribological characteristics // *Surf. Coat. Technol.* – 2016. – Vol. 303. – P. 12–17.
- [89] Stone D.S., Gao H., Chantharangsi C., Paksunchai C., Bischof M., Martini A., Aouadi S.M. Reconstruction mechanisms of tantalum oxide coatings with low concentrations of silver for high temperature tribological applications // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – Vol. 105. – P. 4901817.
- [90] Velasco S.C., Cavaleiro A., Carvalho S. Functional properties of ceramic-Ag nanocomposite coatings produced by magnetron sputtering // *Prog. Mater. Sci.* – 2016. – Vol. 84. – P. 158–191.
- [91] 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.
- [92] Lozovan A. A., Betsofen S. Y., Lyakhovetskiy M. A., Lesnevskiy L. N., Bepalov A. V., Nikolaev I. A., Pavlov Y. S., Aleksandrova S. S. Study of the ion assisted sputtering process parameters influence on the structure and morphology of TiPb coatings // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2019. – Vol. 1396. – P. 012029
- [93] Lyakhovetskiy M. A., Lozovan A. A., Lesnevskiy L. N., Nikolaev I. A., Pavlov Yu. S. Tribological properties of solid lubricating coatings of the TiN-Pb

system at various Pb content // J. Phys.: Conf. Ser. – 2020. – Vol. 1713. – P. 012029

[94] Lozovan A. A., Betsofen S. Y., Lyakhovetskiy M. A., Pavlov Yu. S., Grushin I. A., Lebedev M.A., Sukhova T. S., Kubatina E. P. Study of the influence of the substrate material on the phase composition and thickness of Ti-Pb coatings deposited by a magnetron // J. Phys.: Conf. Ser. – 2020. – Vol. 1713. – P. 012027

[95] Lozovan A. A., Lyakhovetsky M. A., Pavlov Yu. S., Kostrin D. K. Reactive magnetron sputtering of TiN-Pb coatings using two metal targets // J. Phys.: Conf. Ser. – 2021. – Vol. 1799. – P. 012019

[96] 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

[97] 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. 1-8.

[98] Bouaouina B., Mastail C., Besnard A., Mareus R., Nita F., Michel A., Abadias G. Nanocolumnar TiN thin film growth by oblique angle sputter-deposition: Experiments vs. simulations // Mater. Des. – 2018. – Vol. 160. – P. 338–349.

[99] Alvarez R., Lopez-Santos M. C., Rico V., Cotrino J., Gonzalez-Elipse A. R., Palmero A. On the Deposition Rates of Magnetron Sputtered Thin Films at Oblique Angles // Plasma Process and Polymers. – 2014. – Vol. 11. – № 6. – P. 571-576.

[100] Meyer K., Schuller I. K., Falco C.M. Thermalization of sputtered atoms // J. Appl. Phys. – 1981. – Vol. 52. – №9. – P. 5803-5805.

[101] Gras-Marti A., Valles-Abarca J. A. Slowing down and thermalization of sputtered particle fluxes: Energy distributions // J. Appl. Phys. – 1983. – Vol. 54. – № 2. – P. 1071-1075.

- [102] Palmero A., Rudolph H., Habraken F. H. P. M. Generalized Keller-Simmons formula for nonisothermal plasma-assisted sputtering depositions // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89. № 21. – P. 211501.
- [103] Palmero A., Rudolph H., Habraken F. H. P. M. One-dimensional analysis of the rate of plasma-assisted sputter deposition // *J. Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 101. – № 8. – P. 083307.
- [104] Palmero A., Rudolph H., Habraken F. H. P. M. Gas heating in plasma-assisted sputter deposition // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. Vol. – 87. – № 7. – P. 071501.
- [105] Palmero A., Rudolph H., Habraken F. H. P. M. Study of the gas rarefaction phenomenon in a magnetron sputtering system // *Thin Solid Films.* – 2006. – Vol. 515. –№2. – P. 631-635.
- [106] Westwood W. D. Calculation of deposition rates in diode sputtering systems // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1978. – Vol. 15. –№1. – P. 1-9.
- [107] Franz G. *Low Pressure Plasmas and Microstructuring Technology* // Springer-Verlag, Berlin. – 2009. – P. 734.
- [108] Keller J. H., Simmons R. G. Sputtering Process Model of Deposition Rate // *IBM J. Res. Dev.* – 1979. – Vol. 23. – №1. – P. 24-32.
- [109] Siad A., Besnard A., Nouveau C., Jacquet P. Critical angles in DC magnetron glad thin films // *Vacuum.* – 2016. – Vol. 131. – P. 305-311.
- [110] Jen Y.J., Lin C.F. Anisotropic optical thin films finely sculptured by substrate sweep technology // *Opt. Express.* – 2008. – Vol. 16. –P. 5372.
- [111] Besnard A., Martin N., Millot C., Gavaille J., Salut R. Effect of sputtering pressure on some properties of chromium thin films obliquely deposited // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* – 2010. – Vol. 12. – P. 012015.
- [112] Messier R., Venugopal V.C., Sunal P.D. Origin and evolution of sculptured thin films // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 2000. – Vol. 18. – P. 1538-1545.
- [113] Suzuki M. Practical applications of thin films nanostructured by shadowing growth // *J. Nanophot.* – 2013. – Vol. 7. –№1. – P. 073598.

- [114] Zhao Y.P., Ye D.X., Wang P.I., Wang G.C., Lu T.M. Fabrication of Si nanocolumns and Si square spirals on self-assembled monolayer colloid substrates // *Int. J. Nanosci.* – 2002. – Vol. 01. – P. 87-97.
- [115] Kennedy S.R., Brett M.J., Toader O., John S. Fabrication of tetragonal square spiral photonic crystals // *Nano Lett.* – 2002. – Vol. 2. – P. 59-62.
- [116] Ye D.X., Karabacak T., Picu R.C., Wang G.C., Lu T.M. Uniform Si nanostructures grown by oblique angle deposition with substrate swing rotation // *Nanotechnology.* – 2005. – Vol. 16. – P. 1717-1723.
- [117] Kesapragada S.V., Sotherland P.R., Gall D. Ta nanotubes grown by glancing angle deposition // *J. Vac. Sci. Technol.* – 2008. – Vol. 26. – P. 678-681.
- [118] Zhou C.M., Gall D. The structure of Ta nanopillars grown by glancing angle deposition // *Thin Solid Films.* – 2006. – Vol. 515. – P. 1223-1227.
- [119] Lakhtakia A. Sculptured thin films: accomplishments and emerging uses // *Mater. Sci. Eng.* – 2002. – Vol. 19. – P. 427-434.
- [120] Lintymer J., Martin N., Chappe J.M., Delobelle P., Takadoum J. Nanoindentation of chromium zigzag thin films sputter deposited // *Surf. Coat. Technol.* – 2005. – Vol. 200. – P. 269-272.
- [121] Kesapragada S.V., Victor P., Nalamasu O., Gall D. Nanospring pressure sensors grown by glancing angle deposition // *Nano Lett.* – 2006. – Vol. 6. – P. 854-857.
- [122] Singh J.P., Tang F., Karabacak T., Lu T.M., Wang G.C. Enhanced cold field emission from $\langle 100 \rangle$ oriented BeW nanoemitters // *J. Vac. Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 22. – P. 1048-1051.
- [123] Kumar K.K., Raole P.M., Rayjada P.A., Chauhan N.L., Mukherjee S. Study of structure development of Titanium Nitride on inclined substrates // *Surf. Coat. Technol.* – 2011. – Vol. 205. – №2. – P. 187-191.
- [124] Yu H.Z., Thompson C.V. Effects of oblique-angle deposition on intrinsic stress evolution during polycrystalline film growth // *Acta Mater.* – 2014. – Vol. 77. – P. 284-293.

- [125] Alvarez R., Garcia-Martin J.M., Garcia-Valenzuela A., Macias-Montero M., Ferrer F.J., Santiso J., et al. Nanostructured Ti thin films by magnetron sputtering at oblique angles // *J. Phys. Appl. Phys.* – 2016. – Vol. 49. – P. 045303.
- [126] Jimenez M.J.M., Antunes V., Cucatti S., Riul A., Zagonel L.F., Figueroa C.A., Wisnivesky D., Alvarez F. Physical and micro-nano-structure properties of chromium nitride coating deposited by RF sputtering using dynamic glancing angle deposition // *Surf. Coatings Technol.* – 2019. – Vol. 372. – P. 268–277.
- [127] Jimenez M.J.M., Antunes V.G., Zagonel L.F., Figueroa C.A., Wisnivesky D., Alvarez F. Effect of the period of the substrate oscillation in the dynamic glancing angle deposition technique: A columnar periodic nanostructure formation // *Surface & Coatings Technology.* – 2019. – Vol. 383. – P. 125237.
- [128] Mahieu S., Buyle G., Depla D., Heirwegh S., Ghekiere P., De Gryse R. Monte Carlo simulation of the transport of atoms in DC magnetron sputtering // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 243 (2006) 313–319. doi:10.1016/j.nimb.2005.09.018
- [129] Turner G.M., Falconer I.S., James B.W., McKenzie D.R. Monte Carlo calculations of the properties of sputtered atoms at a substrate surface in a magnetron discharge // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1992. – Vol. 10. – №3. – P. 455.
- [130] Deenamma Vargheese K., Mohan Rao G. Sputtered flux distribution on the substrate in electron cyclotron resonance sputtering simulation and experimental study // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 87. – №10. – P. 7544.
- [131] Petrov P.K., Volpyas V.A., Chakalov R.A. Three-dimensional Monte Carlo simulation of sputtered atom transport in the process of ion-plasma sputter deposition of multicomponent thin films // *Vacuum.* – 1999. – Vol. 52. – P. 427.
- [132] Serikov V.V., Nanbu K. Monte Carlo numerical analysis of target erosion and film growth in a three-dimensional sputtering chamber // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1996. – Vol. 14. – №6. – P. 3108.
- [133] Smy T., Tan L., Winterton S.S., Dew S.K., Brett M.J. Simulation of sputter deposition at high pressures // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1997. – Vol. 15. – №6. – P. 2847.

- [134] Malaurie A., Bessaudou A. Numerical simulation of the characteristics of the different metallic species falling on the growing film in d.c. magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. – 1996. – Vol. 286. – P. 305.
- [135] De La Roche J., Gonzalez J.M., Parra E.R., Sequeda F. Structure and properties of titanium doped tungsten disulfide thin films produced via the magnetron co-sputtering DC technique // *Revista Materia*. – 2016. – Vol. 21. – №2. – P. 461-469.
- [136] Nakano J., Miyazaki H., Kimura T., et.al. Thermal Conductivity of Ytria-Stabilized Zirconia Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2004. – Vol. 112. – P. 908-911.
- [137] Golosov D.A., Melnikov S.N. Simulation of mosaic target sputtering // *XIX Symposium on Physics of Switching Arc 2011, Czech Republic*. – 2011. – P. 197-200
- [138] Лозован А. А., Бецофен С.Я., Александрова С.С., Ляховецкий М. А., Кубатина Е.П. Исследование влияния геометрии процесса напыления на структуру композитных покрытий системы Ti-Pb // *Труды 25-й Всеросс. научно-технич. конференции с междунар. участ. "Вакуумная техника и технологии-2018. 5-7 июня 2018. СПб.: Из-во ЛЭТИ. –2018. – С.341-344.*
- [139] Лозован А.А., Иванова С.В., Бецофен С.Я., Молостов Д.Е. Проблемы получения малопроницаемых покрытий на конструкционных материалах (Zr, Mg, γ -TiAl) // *Технология легких сплавов*. – 2013. – № 3. – С. 34-39.
- [140] Бецофен С.Я., Петров Л.М., Плихунов В.В., Ночовная Н.А., Сиваков Д.В. Структура, свойства и методы контроля газонасыщенных слоев в титановых полуфабрикатах // *Авиационная промышленность*. – 2008. – № 2. – С. 44-47.
- [141] Бецофен С.Я., Спектор В.С., Банных И.О. Закономерности формирования многокомпонентных вакуумных ионно-плазменных покрытий (Zr, Nb)N,C и (Ti, Nb, Me)N с микрокристаллической структурой // *Технология легких сплавов*. – 2008. – № 3. – С. 111-116.

- [142] Петров Л. М., Бецофен С. Я., Спектор В. С., Сарычев С.М., Александров А.А. Вакуумная ионно-плазменная обработка нержавеющей сталей // Технология легких сплавов. – 2007. – № 3. – С. 113-18.
- [143] Thorton J.A., Hoffman D.W. Stress - related effects in thin films // *Thin Solid Films*. – 1989. – Vol. 171. – P. 5.
- [144] 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. Исследование структуры и механизмов изнашивания твердых смазочных покрытий системы TiN–Pb // *Журнал Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2023. – № 8. – С. 1–10.
- [145] Лозован А.А., Бецофен С.Я., Александрова С. С., Кубатина Е. П. Исследование взаимного влияния геометрии параметров системы со-распыления из двух отдельных магнетронов на процессы массопереноса при осаждении покрытий Ti-Pb // *Материалы XIX-й Международной научно-технической конференции. 18-19 октября 2022 г. МАИ: Матер. конф.* – Москва : Пробел-2000. – 2022. – С. 143-148.
- [146] Gregoire J. M., Lobovsky M. B., Heinz M. F., DiSalvo F. J., van Dover R. B. Resputtering phenomena and determination of composition in codeposited films // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 76. – № 10. – P. 195437.
- [147] Lozovan A.A., Betsofen S.Y., Savushkina S.V., Lychovetsky M.A., Lesnevsky L.N. Nikolaev I.A., Kubatina E.P. 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 // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2022. – Vol. 11. – P. 1441–1448.
- [148] Lozovan A. A., Lesnevsky L. N., Betsofen S. Ya., Liakhovetsky M. A., Ushakov A. M. Structure and properties of solid lubricating coatings based on the TiN-Pb system // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. - 2018. – Vol. 387. - P. 01204.

- [149] Su J. F., Nie X., Hu H. Friction and counterface wear influenced by surface profiles of plasma electrolytic oxidation coatings on an aluminum A356 alloy // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 2012. – Vol. 30. – №. 6. – P.061402.
- [150] Yea F., Suna X. Nanoindentation response analysis of TiN-Cu coating deposited by magnetron sputtering // *Progress in Natural Science.* – 2018. – Vol. 28. – №. 1. – P. 40.
- [151] Lozovan A. A., Betsofen S.Y., Lyakhovetskiy M. A., Pavlov Yu. S., Grushin I. A., Kubatina E. P., Nikolaev I. A. Structure and properties of TiN–Pb composite coatings deposited on VT6 alloy by DC magnetron sputtering // *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy.* – 2021. – Vol. 4. – P. 70-77.
- [152] Saal J. E., Kirklin S., Aykol M., Meredig B., Wolverton, C. Materials Design and Discovery with High-Throughput Density Functional Theory: The Open Quantum Materials Database (OQMD) // *JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society.* – 2013. – Vol. 65. - №. 11. – P. 1501-1509.
- [153] Suciu C. V., Uchida T. Modeling and Simulation of the Fretting Hysteresis Loop // *International Conference on P2P, Parallel, Grid, Cloud and Internet Computing.* – 2010. – P. 560.
- [154] Lesnevskiy L. N., Lyakhovetskiy M. A., Savushkina S. V. Fretting wear of composite ceramic coating produced on D16 aluminum-based alloy using microarc oxidation // *Journal of Friction and Wear.* – 2016. – Vol. 37. – №. 3. – P. 268.
- [155] Dervaux J., Cormier P. -A., Moskovkin P., Douheret O., Konstantinidis S., Lazzaroni R., Lucas S., Snyders R. Synthesis of nanostructured Ti thin films by combining glancing angle deposition and magnetron sputtering: A joint experimental and modeling study // *Thin Solid Films.* – 2017. – Vol. 636. – P. 644-657.
- [156] Robbie K., Brett M. J. Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications // *Journal of Vacuum Science and Technology.* – 1997. – Vol. 15. – №.3. – P. 1460-1465.

- [157] Stempfle P., Besnard A., Martin N., Domatti A., Takadoum J. Accurate control of friction with nanosculptured thin coatings: Application to gripping in microscale assembly // *Tribology International*. – 2013. – Vol. 59. – P. 67—78.
- [158] Jimenez M. J. M., Antunes V. G., Zagonel L. F., Figueroa C. A., Wisnivesky D., Alvarez F. Effect of the period of the substrate oscillation in the dynamic glancing angle deposition technique: A columnar periodic nanostructure formation // *Surface and Coatings Technology*. – 2020. – Vol. 383. –P. 125237.
- [159] Betsofen S. Ya., Plikunov V.V., Petrov L.M., Bannykh I.O. Study of the phase composition and structure of multicomponent vacuum ion-plasma coatings (Ti, Nb, Me) N and (Zr, Nb) N (C), depending on their chemical composition and technology parameters// *Aviation industry*. – 2007. – Vol. 4. – P. 9-15.
- [160] Yun Ha Yoo, Diem Phuong Le, Jung Gu Kim, Sun Kyu Kim, Pham Van Vinh. Corrosion behavior of TiN, TiAlN, TiAlSiN thin films deposited on tool steel in the 3.5 wt.%NaCl solution//*Thin Solid Films*. – 2008. – Vol. 516. – P. 3544-3548.
- [161] Блинков И. В., Волхонский А. О., Лаптев А. И., Свиридова Т. А., Табачкова Н. Ю., Белов Д. С., Ершова А. В. Керамико-металлические (TiN–Cu) наноструктурные ионно-плазменные вакуумно-дуговые покрытия для режущего твердосплавного инструмента // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2013. – №2. – С. 55-59.

Приложение

ООО «ИТЦ «Микрон»

Производство сложного инновационного и наукоемкого оборудования для научных и промышленных целей



Адрес: 140700 Мос. обл. г. Шатура ул. Святоозерская д. 1 ИНН 5049005739 КПП 504901001

Тел. 8 (496-45) 3-09-00

E-mail: itc-micron@yandex.ru

Исх. № 395 от 12.06.2023

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора, к.т.н.

Франгулов С.В.



АКТ

об использовании результатов
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Кубатиной Екатерины Павловны

Данный акт составлен о том, что результаты исследований, полученные в диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук «Исследование геометрических и физико-технологических факторов формирования многокомпонентных твердосмазочных покрытий TiN-Me магнетронным распылением» использованы при нанесении износостойких покрытий на режущий инструмент для применения в процессах изготовления вакуумного технологического оборудования в ООО ИТЦ «Микрон».

Главный технолог

Кузьмина Ю.С.