

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ TiN–Pb-ПОКРЫТИЙ, НАПЫЛЕННЫХ НА СПЛАВ VT6 МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ ПОСТОЯННОГО ТОКА

© 2021 г. А.А. Лозован, С.Я. Бецофен, М.А. Ляховецкий, Ю.С. Павлов,
И.А. Грушин, Е.П. Кубатина, И.А. Николаев

Московский авиационный институт (МАИ)
(Национальный исследовательский университет), г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 30.04.21 г., доработана 17.05.21 г., подписана в печать 19.05.21 г.

Аннотация: Методом реакционного магнетронного распыления постоянного тока двух отдельных моноэлементных мишеней Ti и Pb напыляли композитное покрытие состава TiN–Pb на подложку из титанового сплава VT6. Исследования проводили при токах на Pb-катоде 0,2 и 0,1 А и двух фиксированных значениях расхода аргона: 6,0 либо 8,5 см³/мин, меняя от опыта к опыту расход подаваемого в камеру азота. Состав покрытий определяли энергодисперсионным анализом. Показано, что количество свинца в покрытиях составляло от 0,5 до 16 мас.% в зависимости от тока на Pb-катоде и расхода реактивного азота. Для каждого режима напыления оценивали микротвердость и износ покрытий. Установлено, что в зависимости от отношения потоков аргона и азота толщина покрытий менялась от 1,9 до 5,2 мкм. Рентгеноструктурным методом исследовали влияние параметров нанесения магнетронных TiN–Pb-покрытий на их структуру и фазовый состав. Выявлено, что при значениях тока на Pb-катоде, равном 0,2 А, покрытие состоит из Pb и PbO, а при токе 0,1 А – из TiN, Pb и PbO. При этом увеличение отношения потоков аргона и азота приводит к росту доли TiN, повышению интенсивности насыщения поверхности титановой подложки азотом, а также увеличению микротвердости и износостойкости. При всех условиях напыления TiN-покрытие характеризуется типичной текстурой (111), интенсивность которой меняется немонокотонно.

Ключевые слова: покрытие, магнетронное распыление, структура, текстура, фазы, нитрид титана, свинец, износ, микротвердость.

Лозован А.А. – докт. техн. наук, профессор кафедры технологий и систем автоматизированного проектирования металлургических процессов (ТиСАПРМП), МАИ (НИУ) (125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, 4).
E-mail: loz-plasma@yandex.ru.

Бецофен С.Я. – докт. техн. наук, профессор кафедры материаловедения и технологии обработки материалов (МиТОМ), МАИ (НИУ). E-mail: s.betsofen@gmail.com.

Ляховецкий М.А. – канд. техн. наук, доцент, ст. науч. сотрудник кафедры технологии производства двигателей летательных аппаратов (ТПДЛА), МАИ (НИУ). E-mail: maxim.lyakhovetskiy@mai.ru.

Павлов Ю.С. – инженер кафедры ТиСАПРМП, МАИ (НИУ). E-mail: pavlov_yuri93@mail.ru.

Грушин И.А. – канд. техн. наук, ст. инженер кафедры МиТОМ, МАИ (НИУ). E-mail: grushin_ivan@bk.ru.

Кубатина Е.П. – зав. лабораторией кафедры ТиСАПРМП, МАИ (НИУ). E-mail: yekaterina.kubatina@yandex.ru.

Николаев И.А. – инженер кафедры ТПДЛА, МАИ (НИУ). E-mail: racer4500@yandex.ru.

Для цитирования: 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 VT6 магнетронным распылением постоянного тока. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. No. 4. С. 70–77.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-70-77.

Structure and properties of TiN–Pb composite coatings deposited on VT6 alloy by DC magnetron sputtering

A.A. Lozovan, S.Ya. Betsofen, M.A. Lyakhovetskiy, Yu.S. Pavlov, I.A. Grushin, E.P. Kubatina, I.A. Nikolaev

Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia

Received 30.04.2021, revised 17.05.2021, accepted for publication 19.05.2021

Abstract: DC reactive magnetron sputtering of two separate single-element Ti and Pb targets was used to deposit a TiN–Pb composite coating onto a substrate made of the VT6 titanium alloy. The studies were carried out at Pb cathode currents of 0.2 and 0.1 A and two fixed argon

flow rate values of 6.0 or 8.5 cm³/min, and the flow rate of nitrogen supplied to the chamber varying from experiment to experiment. The composition of coatings was determined by energy dispersive analysis. It was shown that the amount of lead in the coatings ranged from 0.5 to 16 wt.% depending on the Pb cathode current and reactive nitrogen consumption. Coating microhardness and wear were determined for each deposition mode. It was found that coating thicknesses varied from 1.9 to 5.2 μm depending on the ratio of argon and nitrogen fluxes. The effect of TiN–Pb magnetron coating deposition parameters on the structure and phase composition was investigated by X-ray diffraction method. It was shown that the coating consists of Pb and PbO at the Pb cathode current of 0.2 A, and of TiN, Pb, and PbO at the current of 0.1 A, while an increase in the ratio of argon and nitrogen fluxes leads to an increase in the fraction of TiN, the intensity of titanium substrate surface saturation with nitrogen, as well as microhardness and wear resistance. Under all deposition conditions the TiN coating features by a typical texture (111), the intensity of which varies nonmonotonically.

Keywords: coating, magnetron sputtering, structure, texture, phases, titanium nitride, lead, wear, microhardness.

Lozovan A.A. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of technologies and systems for computer-aided design of metallurgical processes (TSCADMP), Moscow Aviation Institute (National Research University) (MAI) (125993, Russia, Moscow, Volokolamskoe shosse, 4). E-mail: loz-plasma@yandex.ru.

Betsofen S.Ya. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of materials science and materials processing technology (MSMPT), MAI. E-mail: s.betsofen@gmail.com.

Lyakhovetskiy M.A. – Cand. Sci. (Eng.), Assistant prof., Senior scientist research, Department of technology of production of aircraft engines (TPAE), MAI. E-mail: maxim.lyakhovetskiy@mai.ru.

Pavlov Yu.S. – Engineer, Department of TSCADMP, MAI. E-mail: pavlov_yuri93@mail.ru.

Grushin I.A. – Cand. Sci. (Eng.), Senior engineer, Department of MSMPT, MAI. E-mail: grushin_ivan@bk.ru.

Kubatina E.P. – Head of the Laboratory, Department of TSCADMP, MAI. E-mail: yekaterina.kubatina@yandex.ru.

Nikolaev I.A. – Engineer, Department of TPAE, MAI. E-mail: racer4500@yandex.ru.

For citation: Lozovan A.A., Betsofen S.Ya., 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 Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 4. P. 70–77 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-70-77.

Введение

Титан и его сплавы нашли широкое применение в аэрокосмической, автомобильной, судостроительной, медицинской и других отраслях промышленности благодаря своим высоким характеристикам, таким как механическая прочность, которая сохраняется при повышенных температурах, отношение прочности к весу, коррозионная стойкость, жаропрочность и другие полезные свойства. Однако основным ограничением использования Ti-сплавов являются их низкие трибологические характеристики [1, 2] — фрикционная износостойкость и фреттинг-усталость [3–5].

Для устранения или снижения этих недостатков применяются различные виды обработки поверхности, в том числе лазерная обработка [1, 6], плазменное электролитическое окисление [2] и нанесение различных видов покрытий. Было исследовано большое количество твердых смазочных покрытий (например, TiN, CrN и др.), в том числе композитных (типа TiSiN/TiAlN [7], Ag–TiN [3] и др.), которые существенно повышают сопротивление износу титановых сплавов. Однако обеспечить получение всего комплекса требуемых характеристик с помощью этих покрытий

не удалось. Поэтому работы по созданию твердых смазочных покрытий (ТСП) проводятся весьма интенсивно.

Для улучшения трибологических свойств ТСП используются композиции, состоящие из твердой матрицы и мягкого смазочного материала [8]. В настоящее время исследована целая серия подобных покрытий, в которых твердой матрицей являются нитриды переходных металлов, а в качестве смазочного материала используют Cu, Ag, MoS₂, In, Pb и др. Наиболее подробно изучены композитные покрытия с мягкой смазкой из Cu [9, 10] и Ag [3], причем в основном они представляют собой тройные нитриды. В работе [11] свинец использовался совместно с титаном при формировании композитного покрытия Pb–TiMoS₂.

Для нанесения ТСП применяются различные технологии. Перспективными для промышленного применения безусловно являются постоянно совершенствующиеся методы магнетронного распыления, которые позволяют получать покрытия с высокими прочностью и плотностью, а также возможностью управлять их структурой. Для этих целей и для обеспечения адгезии покрытия к подложке особенно эффективно применение ионно-

го ассистирования процессу осаждения. Ионная бомбардировка растущего покрытия проводится в широком диапазоне энергии ионов: от десятков эВ до десятков кэВ [12–17] в зависимости от решаемых задач, и является весьма мощным инструментом в инженерии поверхности.

Многочисленные исследования структурного состояния ионно-плазменных покрытий (как магнетронных, так и вакуумно-дуговых) показали [18–22], что практически любые изменения энергетических параметров нанесения и состава покрытий приводят к изменениям их фазового состава, дисперсности элементов структуры, кристаллографической текстуры и остаточных макронапряжений. Существенное влияние на структуру и фазовый состав напыленных магнетронами нитридных покрытий оказывает отношение величин расходов аргона и азота [23, 24].

В настоящей работе исследованы структура и свойства композитных покрытий TiN–Pb, осажденных на титановый сплав ВТ6 (со)распылением моноэлементных (Ti и Pb) катодов двух отдельных магнетронов, изучено влияние отношения расходов аргона и азота на структуру, химический и фазовый составы, толщину, микротвердость и износостойкость покрытий. Для процесса с максимальным значением этого отношения напыление проводили при ионном ассистировании.

Материалы и методы исследований

На рис. 1 приведена используемая в работе схема процесса реакционного магнетронного (со)распыления двух отдельных моноэлементных катодов (титана марки ВТ1-0 и свинца чистотой 99,5 %). Протяженные планарные магнетроны с размером обеих мишеней $273 \times 112 \times 10$ мм были вертикально размещены в камере на дистанциях мишень–подложка $d = 100$ мм и мишень–ионный источник $d_1 = 160$ мм под углом 90° друг к другу и 45° к подложке. Для снижения возможного переноса распыленных атомов с одного магнетрона на другой рядом с ними установили экраны из стали 304. Размер части экрана, параллельной вертикальной оси (см. рис. 1), составляет 55 мм, т.е. экраны только частично разделяют магнетроны. Газы Ar и N в вакуумную камеру подавались через ионный источник.

Покрытия напыляли на образцы размером $\varnothing 25 \times 3$ мм из титанового сплава ВТ6. Перед этим их очищали в ультразвуковой ванне в бензине и

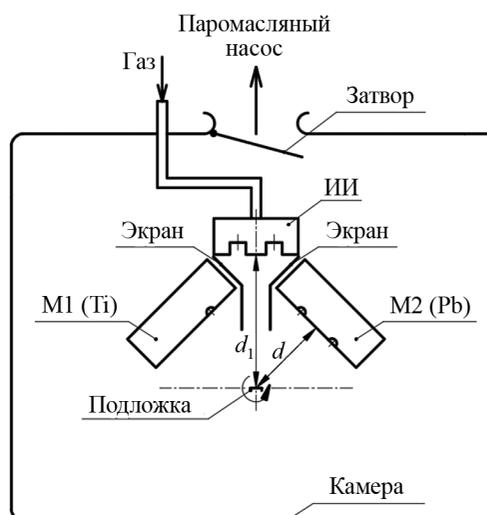


Рис. 1. Схема напыления (вид сверху)

M1 и M2 – магнетроны; ИИ – ионный источник; $d = 100$ мм, $d_1 = 160$ мм

Fig. 1. Deposition diagram (top view)

M1 and M2 – magnetrons; ИИ – ion source; $d = 100$ мм, $d_1 = 160$ мм

изопропиловом спирте в течение 10 мин. Затем образец устанавливали в камеру на вращающийся держатель, проводили ее откачку диффузионным и роторным насосами до остаточного давления $P_{\text{ост}} = 9 \cdot 10^{-4}$ Па с охлаждением ловушки жидким азотом, после чего напускали Ar до давления $P_{\text{Ar}} = 5$ Па и осуществляли очистку поверхности стенок камеры и внутрикамерной оснастки тлеющим разрядом. Далее повторно откачивали камеру до давления $7 \cdot 10^{-4}$ Па и в течение 20 мин проводили очистку заземленной подложки ионами Ar^+ с энергией $E \sim 1,0$ кэВ с помощью протяженного ионного источника с анодным слоем при давлении $P_{\text{Ar}} = 5 \cdot 10^{-2}$ Па и средней плотности ионного тока $j = 2$ mA/cm².

После очистки подложки ионный источник отключали, запускали вращение держателя с образцом со скоростью 2 об/мин и проводили напыление Ti-подслоя при $P_{\text{Ar}} = 1,2 \cdot 10^{-1}$ Па в течение 20 мин. Затем, поддерживая примерно постоянным поток Ar в камеру на уровне 6,0 либо 8,5 см³/мин и меняя от опыта к опыту расход подаваемого в камеру азота, напыляли подслоя TiN в течение 10 мин и покрытие TiN–Pb в течение 720 мин при параметрах процесса, указанных в таблице.

На обр. 8 покрытие наносили с ионным ассистированием при давлении $P_{\text{Ar+N}_2} = 0,19$ Па. Оба

Параметры процесса напыления и характеристики TiN–Pb-покрытий

Deposition process parameters and properties of TiN–Pb coatings

№ обр.	I_{Pb} , А	P_{Ar+N_2} , Па	Q_{Ar} , см ³ /мин	Q_{Ar}/Q_{N_2}	h , мкм	Ti, %	Pb, %	$HV_{0,05}$	Фазовый состав	V_{TiN}/V_{Pb+PbO}	$P_{hkl}(111)$
1	0,2	0,73	6,10	0,60	3,0	25,9	16,0	246	Pb–PbO	0	–
2	0,1	0,73	6,07	0,61	2,5	36,0	4,8	464	Pb–PbO–TiN	0,56	2,0
3	0,1	0,54	6,01	0,82	1,9	34,1	5,1	557	Pb–PbO–TiN	0,70	2,6
4	0,1	0,63	8,48	1,17	2,7	29,6	7,1	446	Pb–PbO–TiN	0,30	2,9
5	0,1	0,31	8,56	1,36	1,9	37,8	6,2	597	Pb–PbO–TiN	0,52	1,5
6	0,1	0,26	8,65	2,08	3,3	40,4	5,0	590	Pb–PbO–TiN	0,55	1,5
7	0,1	0,22	8,65	3,53	4,4	38,5	1,6	594	TiN–Pb–PbO	3,60	6,1
8	0,1	0,19	8,65	4,30	5,2	27,2	0,5	489	TiN	>10	5,7

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

Исследование элементного состава полученных покрытий проводили на сканирующем электронном микроскопе EVO-40 («Carl Zeiss», Германия) с приставкой для энергодисперсионного анализа (EDS) INCA Oxford Instr. (Великобритания).

Толщину покрытий измеряли интерферометрическим методом по уступу, сформированному на образце-свидетеле, с помощью бесконтактного профилометра MicroXAM-100 3D (США).

Микротвердость HV определяли на микротвердометре Micromet 5101 фирмы «Vuehler» (США) по ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007 при нагрузке $0,49$ Н.

Трибологические испытания образцов осуществляли на машине трения в условиях фреттинга. В качестве модельного контакта использовали схему сфера/плоскость. При этом плоскостью служили образцы с покрытиями (см. таблицу), а сферой — шар $\varnothing 12,6$ мм, изготовленный из стали ШХ-15. Условия испытания пары трения были следующими:

$D = 60$ мкм — относительное перемещение тел;

$f = 20$ Гц — частота перемещения;

$F_n = 1$ Н — нормальная сила в контакте;

$n = 5 \cdot 10^{-4}$ — количество циклов трения;

окружающая среда — атмосфера лаборатории.

Осмотр пятен повреждения и измерение профилей износа покрытий проводили с помощью конфокального микроскопа Olympus LEXT OLS 5000 (Япония).

Рентгенофазовый анализ выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 в фильтрованном CuK_{α} -излучении с длиной волны $\lambda_{cp} = 1,54178$ Å. Текстуру оценивали методом обрат-

ных полюсных фигур (ОПФ) на дифрактометре в CuK_{α} -излучении. Нормированные полюсные плотности (P_{hkl}) для каждого из m -полюсов (hkl) на ОПФ определяли по отношению интегральных интенсивностей рефлексов текстурированного ($I_{hkl}^{тек}$) и бестекстурного ($I_{hkl}^{этал}$) эталонов:

$$P_{hkl} = \frac{I_{hkl}^{тек}}{I_{hkl}^{этал}} \left/ \left(\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \frac{I_{hkl}^{тек}}{I_{hkl}^{этал}} \right) \right.$$

Результаты экспериментов и их обсуждение

Исследование структуры, фазового состава и свойств магнетронных TiN–Pb-покрытий проводили в зависимости от отношения расходов аргона и азота (Q_{Ar}/Q_{N_2}). На рис. 2 приведены дифрактограммы покрытий, нанесенных по режимам, указанным в таблице. Эти данные свидетельствуют о том, что фазовый состав покрытий определяется током на Pb-катоде (ток на Ti-катоде равен $3,5$ А для всех образцов), а также величинами потоков аргона и азота.

При токе разряда на Pb-катоде $0,2$ А (рис. 2, а) покрытие характеризуется отсутствием TiN и наличием отражений от Pb и PbO, при этом дифракция от Pb свидетельствует о том, что свинец присутствует в виде кристаллической и аморфной составляющих, а дифракция от PbO совместно с Pb наблюдается в виде специфического для аморфной структуры гало (рис. 2, б).

С увеличением отношения потоков аргона и азота (см. рис. 2, б и в) происходит рост содержания TiN в покрытии, о чем свидетельствует повышение

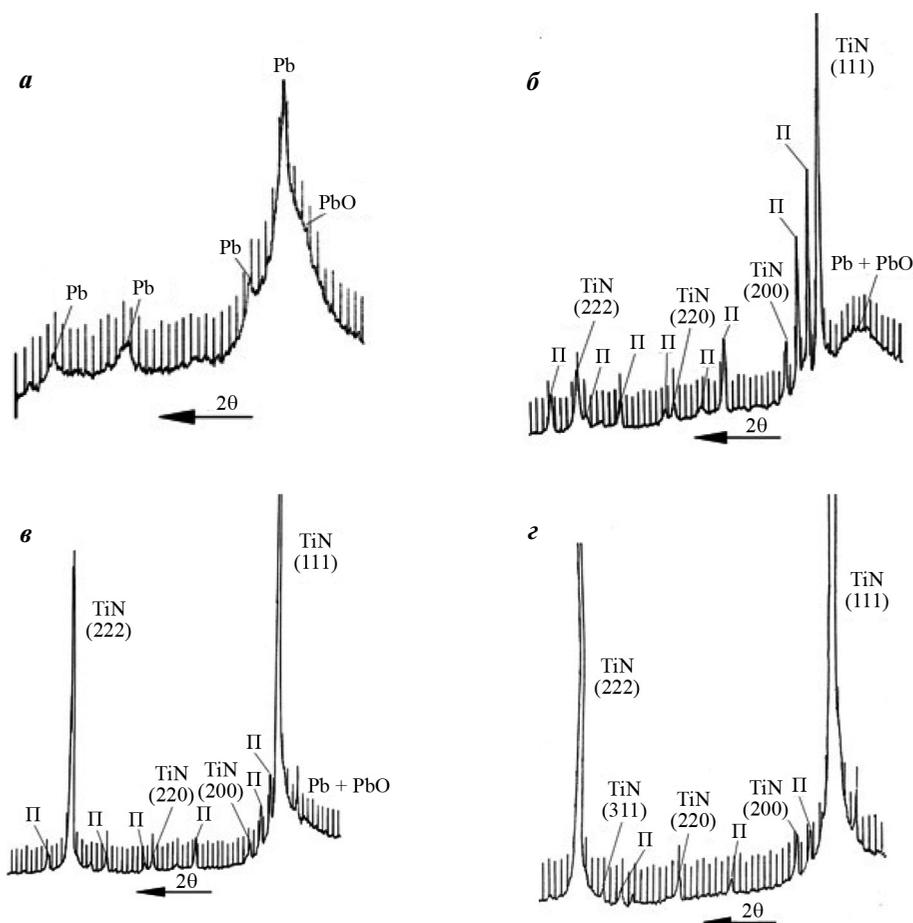


Рис. 2. Дифрактограммы магнетронных TiN–Pb-покрытий на титане
a – обр. 1 ($V_{\text{TiN}}/V_{\text{Pb} + \text{PbO}} = 0$); *б* – обр. 3 (0,7); *в* – обр. 6 (0,55); *з* – обр. 8 (>10); П – подложка

Fig. 2. XRD patterns of TiN–Pb magnetron coatings on titanium
a – Sample 1 ($V_{\text{TiN}}/V_{\text{Pb} + \text{PbO}} = 0$); *б* – Sample 3 (0,7); *в* – Sample 6 (0,55); *з* – Sample 8 (>10); П – substrate

его объемной доли по отношению к Pb + PbO (см. таблицу и рис. 3). При $Q_{\text{Ar}}/Q_{\text{N}_2} = 4,3$ (см. рис. 2, *з*) на рентгенограмме вообще отсутствуют рефлексы Pb и PbO. С учетом чувствительности дифракционной картины мы оценили отношение долей $V_{\text{TiN}}/V_{\text{Pb} + \text{PbO}} > 10$.

Отношение объемных долей TiN и Pb + PbO определяли отношением интегральных интенсивностей соответствующих рефлексов. При этом необходимо учитывать, что это качественная оценка, не учитывающая факторы интенсивности рефлексов фаз, однако для сравнительного анализа нам кажется это допущение корректным. Из рис. 3 видно, что тенденция увеличения доли нитридной фазы при снижении потока азота работает только для определенной величины потока аргона. Тем не менее эта тенденция оказалась достаточно продуктивной. Помимо наличия корреляции с этим параметром

количественного фазового состава покрытия, с ним коррелирует и микротвердость (рис. 4, *a*), которая растет со снижением потока азота, а также износостойкость, которая при этом падает (рис. 4, *б*).

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

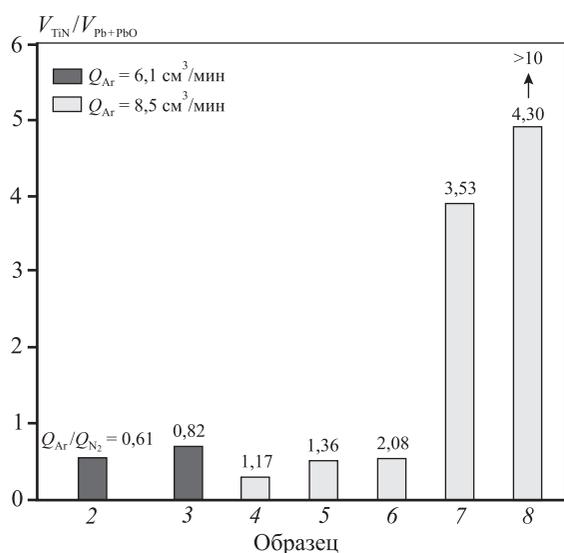


Рис. 3. Зависимость отношения объемных долей TiN и Pb + PbO в магнетронных TiN–Pb-покрытиях от параметров процесса напыления (см. таблицу)

Fig. 3. Dependence of TiN and Pb + PbO volume ratio in TiN–Pb magnetron coatings on deposition process parameters (see table)

Известно, что азотирование титана с помощью ионно-плазменных процессов протекает при существенно более низких температурах по сравнению с термодиффузионным процессом [25], однако эти температуры (500–600 °C) намного превышают температуры магнетронного напыления.

Азотирование для обр. 1–7 может происходить путем захвата газа подложкой [26], а также имплантацией атомов отдачи азота при их бомбардировке на подложке распыленными тяжелыми атомами свинца, имеющими среднюю энергию около 30 эВ [27], а для обр. 8 – прямой имплантацией азота с $E \leq 1 \text{ кэВ}$. Однако на указанную выше тенденцию увеличения доли нитридной фазы при снижении потока азота для обр. 8 имплантация не повлияла, что может быть вызвано спецификой работы ионного источника с анодным слоем при повышенном давлении.

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

На рис. 5 приведены значения полюсной плотности рефлекса (111) для различных условий нанесения покрытий. Выбор именно этого рефлекса обусловлен тем, что подавляющее большинство ионно-плазменных покрытий характеризуются

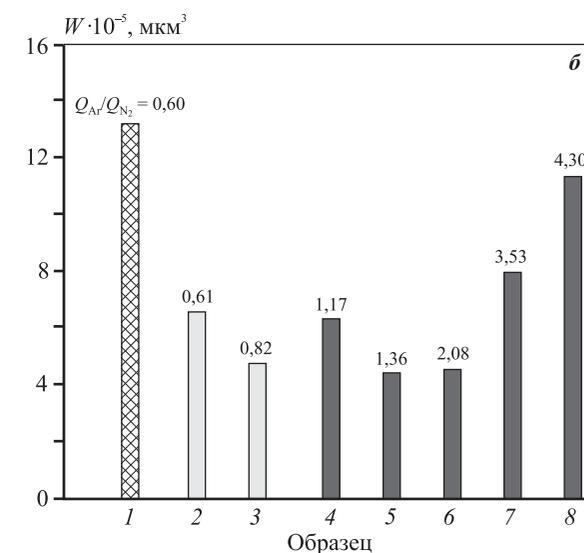
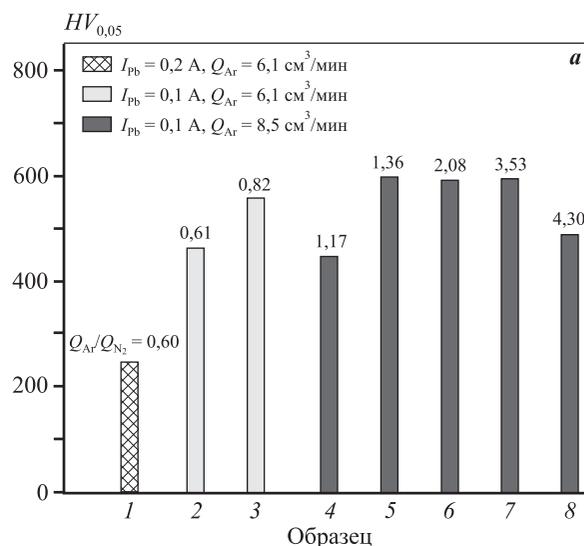


Рис. 4. Зависимость микротвердости (а) и объемного износа (б) магнетронных TiN–Pb-покрытий от параметров процесса напыления (см. таблицу)

Fig. 4. Dependence of microhardness (a) and volumetric wear (b) of TiN–Pb magnetron coatings on deposition process parameters (see table)

именно этой текстурой, и обычно с ней связаны столбчатая структура этих покрытий и неоптимальные свойства. Для объяснения ее доминирования в работе [28] предложен критерий отбора текстурных компонентов при неравновесном формировании покрытия, основанный на предпочтительности в данных условиях кристаллитов с ориентацией (111), которая характеризуется изотропией модуля Юнга в плоскости этого текстурного компонента.

Изучению формирования текстуры в PVD-покрытиях уделяется большое внимание [21]. Это

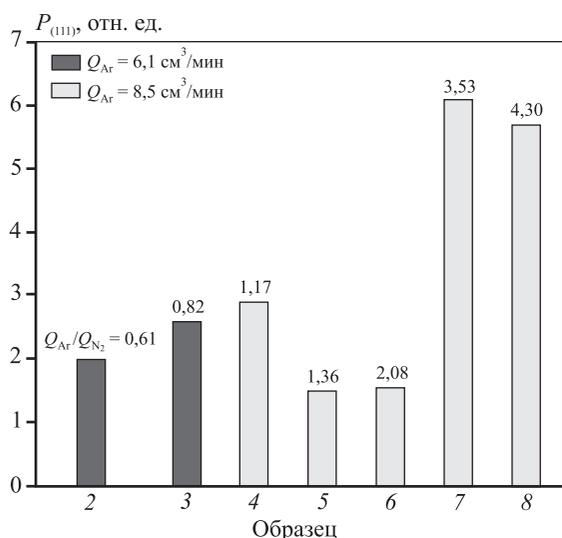


Рис. 5. Полюсные плотности текстурного рефлекса (111) нитрида титана для различных условий напыления композитных TiN–Pb-покрытий

Fig. 5. Pole cavities of titanium nitride texture reflections (111) for different deposition conditions of TiN–Pb composite coatings

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

Следует также отметить, что TiN характеризуется «отрицательной» упругой анизотропией, при которой в нормальном плоскости (111) направлении $\langle 111 \rangle$ модуль Юнга наименьший (418 ГПа), в то время как максимальная его величина в направлении $\langle 001 \rangle$ составляет 558 ГПа [29]. Следовательно, в направлении $\langle 111 \rangle$ силы межатомной связи минимальны, что может непосредственно влиять на сопротивление износу.

Заключение

Исследовано влияние условий магнетронного осаждения на формирование фазового состава и текстуры, а также на микротвердость и износостойкость композитных TiN–Pb-покрытий. По-

казано, что фазовый состав покрытий определяется током на Pb-катоде, а также отношением потоков аргона и азота. 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 $Q_{Ar}/Q_{N_2} = 1+2$ и резко увеличивается при его повышении до 3,6, а при его значении 4,3 содержащие свинец фазы полностью отсутствуют.

Значениям отношения потоков аргона и азота в интервале от 1 до 2 соответствуют максимальные величины микротвердости и износостойкости покрытий. Снижение износостойкости при высоких значениях $Q_{Ar}/Q_{N_2} = 3,5+4,3$ сопровождается резким усилением текстурного компонента (111) фазы TiN, что свидетельствует о наличии корреляции износостойкости с текстурой покрытия.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (проект № FSFF-2020-0014).

Acknowledgments: *The research was conducted as part of the government task of the Russian Ministry of Education and Science (Project № FSFF-2020-0014).*

Литература/References

1. Ananth M. Prem, Ramesh R. Sliding wear characteristics of solid lubricant coating on titanium alloy surface modified by laser texturing and ternary hard coatings. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2017. Vol. 27. Iss. 4. P. 839–847.
2. Ceschini L., Lanzoni E., Martini C., Prandstraller D., Sambogna G. Comparison of dry sliding friction and wear of Ti₆Al₄V alloy treated by plasma electrolytic oxidation and PVD coating. *Wear*. 2008. Vol. 264. Iss. 1-2. P. 86–95.
3. Du D., Liu D., Zhang X., Tang J. Fretting fatigue behaviors and surface integrity of Ag–TiN soft solid lubricating films on titanium alloy. *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 488. P. 269–276.
4. Basseville S., Cailletaud G. An evaluation of the competition between wear and crack initiation in fretting conditions for Ti–6Al–4V alloy. *Wear*. 2015. Vol. 328-329. P. 443–455.
5. Amanov A., Cho I., Kim D., Pyun Y. Fretting wear and friction reduction of CP titanium and Ti–6Al–4V alloy by ultrasonic nanocrystalline surface modification. *Surf. Coat. Technol.* 2012. Vol. 8. P. 135–142.
6. Zhou Z.-Y., Liu X.-B., Zhuang S.-G., Yang X.-H., Wang M., Sun C.-F. Preparation and high temperature tribological properties of laser in-situ synthesized self-lubricating composite coatings containing metal sulfides on Ti6Al4V alloy. *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 481. P. 209–218.

7. Kowalski S., Cygnar M. The application of TiSiN/TiAlN coatings in the mitigation of fretting wear in push fit joints. *Wear*. 2019. Vol. 426–427. Pt. A. P. 725–734.
8. 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.
9. Lia Z.G., Miyake S., Kumagai M., Saito H., Muramatsu Y. Hard nanocomposite Ti–Cu–N films prepared by d.c. reactive magnetron co-sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol. 183. P. 62–68.
10. Wei C.B., Tian X.B., Yang Y., Yang S.Q., Fu R.K.Y., Chu P.K. Microstructure and tribological properties of Cu–Zn/TiN multilayers fabricated by dual magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 202. No. 1. P. 189–193.
11. Ren S., Li H., Cui M., Wang L., Pu J. Functional regulation of Pb–Ti/MoS₂ composite coatings for environmentally adaptive solid lubrication. *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 401. P. 362–372.
12. Qasim A.M., Ali F., Wu H., Fu R.K.Y., Xiao S., Li Y., Wu Z., Chu P.K. Effects of ion flux density and energy on the composition of TiN_x thin films prepared by magnetron sputtering with an anode layer ion source. *Surf. Coat. Technol.* 2019. Vol. 365. P. 58–64.
13. Tian L., Zhu X., Tang B., Pan J., He J. Microstructure and mechanical properties of Cr–N coatings by ion-beam-assisted magnetron sputtering. *Mater. Sci. Eng. A*. 2008. Vol. 483–484. P. 751–754.
14. Yokota K., Tamura S., Nakamura K., Horiguchi M., Nakaiwa H., Sugimoto T., Akamatsu K., Nakao K. Dependence of film thickness on nitrogen ion energy and substrate temperature for titanium nitride films on stainless steel using an ion beam assisted deposition technique. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*. 2000. Vol. 166-167. P. 82–86.
15. Škorić B., Kakaš D., Bibić N., Rakita M. Microstructural studies of TiN coatings prepared by PVD and IBAD. *Surf. Sci.* 2004. Vol. 566-568. P. 40–44.
16. Vera E., Wolf G.K. Optimisation of TiN–IBAD coatings for wear reduction and corrosion protection. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*. 1999. Vol. 148. No. 1-4. P. 917–924.
17. Sawase T., Yoshida K., Taira Y., Kamada K., Atsuta M., Baba K. Abrasion resistance of titanium nitride coatings formed on titanium by ion-beam-assisted deposition. *J. Oral Rehabil.* 2005. Vol. 32. Iss. 2. P. 151–157.
18. Oua Y.X., Wang H.Q., Liao B., M.K. Lei M.K., Ouyang X.P. Tribological behaviors in air and seawater of CrN/TiN superlattice coatings irradiated by high-intensity pulsed ion beam. *Ceram. Inter.* 2019. Vol. 45. P. 24405–24412.
19. Liang H. Thickness dependent microstructural and electrical properties of TiN thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering. *Ceram. Inter.* 2016. Vol. 42. P. 2641–2647.
20. Abdelrahman M.M. Study of plasma and ion beam sputtering processes. *J. Phys. Sci. Appl.* 2015. Vol. 5. Iss. 2. P. 128–142.
21. Betsofen S.Ya., Petrov L.M., Lozovan A.A., Lenkovets A.S., Grushin I.A., Lebedev M.A. Effect of bias voltage on texture formation in TiN, ZrN, Ta, Nb and W coatings. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. Vol. 1713. No. 1. P. 012010.
22. Белофен С.Я., Плихунов В.В., Петров Л.М., Банных И.О. Исследование фазового состава и структуры многокомпонентных вакуумных ионно-плазменных покрытий (Ti,Nb,Me)N и (Zr,Nb)N(C) в зависимости от их химического состава и параметров технологии. *Авиационная пром-сть*. 2007. No. 4. С. 9–15.
23. Arshi N., Lu J., Joo Y.K., Lee C.G., Yoon J.H., Ahmed F. Study on structural, morphological and electrical properties of sputtered titanium nitride films under different argon gas flow. *Mater. Chem. Phys.* 2012. Vol. 134. Iss. 2-3. P. 839–844.
24. Zhang S., Yan F., Yang Y., Yan M., Zhang Y., Guo J., Li H. Effects of sputtering gas on microstructure and tribological properties of titanium nitride films. *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 488. P. 61–69.
25. Ильин А.А., Белофен С.Я., Скворцова С.В., Петров Л.М., Банных И.О. Структурные аспекты ионного азотирования титановых сплавов. *Металлы*. 2002. No. 3. С. 6–15.
26. Piyin A.A., Betsofen S.Ya., Skvortsova S.V., Petrov L.M., Bannykh I.O. Structural aspects of ion nitriding of titanium alloys. *Metally*. 2002. No. 3. P. 6–15 (In Russ.).
27. Petrov I., Hultman L., Sundgren J.E., Greene J.E. Polycrystalline TiN films deposited by reactive bias magnetron sputtering: Effects of ion bombardment on resputtering rates, film composition, and microstructure. *J. Vacuum Sci. Technol. A*. 1992. Vol. 10. P. 265–272.
28. Somekh R.E. The thermalization of energetic atoms during the sputtering process. *J. Vacuum Sci. Technol. A*. 1984. Vol. 2. P. 1285–1291.
29. Белофен С.Я., Ашмарин А.А., Петров Л.М., Грушин И.А., Лебедев М.А. Влияние параметров ионно-плазменного процесса на текстуру и свойства TiN и ZrN покрытий. *Деформация и разрушение материалов*. 2021. No. 4. С. 2–9.
30. Betsofen S.Ya., Ashmarin A.A., Petrov L.M., Grushin I.A., Lebedev M.A. Influence of the parameters of the ion-plasma process on the texture and properties of TiN and ZrN coatings. *Deformatsiya i razrushenie materialov*. 2021. No. 4. P. 2–9 (In Russ.).
31. Saerens A., Van Houtte P., Meert B., Quaeysaegens C. Assessment of different X-ray stress measuring techniques for thin titanium nitride coatings. *J. Appl. Cryst.* 2000. Vol. 33. P. 312–322.