

4 мкм обладает минимальной пористостью в сравнении с 0,5 мкм, и не формирует оксид, т.к. мы знаем, что нитрид титана устойчив к окислению на воздухе до 450 °С.

Дальнейшее падение V п.п. после применения раствора 32 показывает наличие на поверхности адсорбированных элементов и влияние их на энергетическое состояние поверхности.

Таким образом, стабилизация формируемых покрытий зависит от распределения элементного состава по толщине и формирования переходной диффузионной зоны, что является одним из важнейших факторов, влияющих на получение функциональных и эксплуатационных свойств.

Литература

1. А.А. Ильин, В.В. Плихунов, Л.М. Петров, С.Б. Иванчук, А.С. Гаврилов. Вакуумные ионно-плазменные технологии - перспектива их применения в аэрокосмической технике, 5 Международный аэрокосмический конгресс IAC'06 Тезисы докладов, Москва, 27-31 августа 2006 г. с. 160-161.
2. В.В. Плихунов, Л.М. Петров, С.Б. Иванчук, А.С. Гаврилов. Модифицирование поверхности и нанесение покрытий при вакуумной ионно-плазменной обработке - эффективный метод повышения работоспособности деталей и узлов авиационной техники, Сборник докладов VII научной конференции по гидроавиации «Гидро-авиасалон-2008», Россия, г. Геленджик, 5-6 сентябрь 2008 г. с.233-238.

Композиционный материал ГА/ОГ, полученный методом искрового плазменного спекания, для применения в качестве мишени для магнетронного распыления

*Н.Ю. Перетягин, С.В. Федоров
ФГБОУ ВО МГТУ «СТАНКИН»
Москва 127055 Вадковский пер. 1, av288291@akado.ru*

Разработана методика смешивания гидроксиапатита (ГА) с 2,5 и 5 об.% оксида графена (ОГ) с последующим изготовлением образцов методом искрового плазменного спекания (ИПС). Был изучен эффект влияния добавления ОГ в ГА на его микроструктуру. Сделан вывод о дальнейшем использовании данной методики для изготовления электропроводящих мишеней для магнетронного распыления.

Composite material HA/GO obtained by spark plasma sintering as a target for magnetron sputtering. N.Yu. Peretyagin, S.V. Fedorov. The hydroxyapatite (HA) with 2.5 and 5 vol.% of graphene oxide (GO) composites were fabricated using a colloidal processing route. Obtained powders were sintered using Spark Plasma Sintering as consolidation technique. The effect of GO addition on density and microstructure of sintered composites was studied. It was concluded that the new fabrication method of hydroxyapatite-graphene oxide composites is suitable for electroconductive sputtering targets.

Магнетронное распыление является одной из наиболее применяемых технологий, позволяющих наносить пленки с достаточно высокой равномерностью по толщине на больших площадях, и вместе с ней развиваются способы производства мишеней. К основным параметрам, которые контролируются при их производстве, следует отнести плотность, размер зерна, однородность, электропроводность, возможность крепления мишени к подложке.

Основной проблемой при использовании магнетрона на постоянном токе при распылении диэлектрических и полупроводниковых материалов, является образование

индуцированных зарядов, что снижает скорость распыления мишени. Постепенно, вследствие накопления заряда от положительных ионов индуцированный заряд покрывает весь диэлектрический слой и появляется дуга, которая приводит к разрушению поверхности мишени или ее испарению, что неблагоприятно отражается на структуре и стехиометрии наносимой пленки.

Чтобы устранить указанные выше недостатки, был разработан ВЧ-магнетрон, получивший широкое распространение в основном для распыления диэлектриков. Принцип его работы похож на импульсный. В нем вместо средней частоты, подается напряжение с частотой 13.56 МГц или кратной. Подобное оборудование в настоящее время применяется достаточно успешно, однако многие пользователи отмечают его дороговизну и некоторые трудности в эксплуатации. Несмотря на расширение области ВЧ магнетронного распыления, такие устройства отличаются рядом режимов генерации плазмы, которые не всегда обеспечивают стабильность функционирования. И здесь даже незначительное повышение электропроводности мишени позволяет облегчить протекание процесса.

В настоящее время известно много методов формирования биосовместимых покрытий на металлических имплантатах для биомедицинских применений, для того чтобы создать на его поверхности развитую (или неразвитую) пористую поверхность (в зависимости от назначения) и определенный химический состав для повышения его остеоинтеграции с костной тканью, т.е. его «врастания» [1]. При выборе метода формирования биосовместимых покрытий необходимо учитывать область применения имплантата. К примеру, для челюстно-лицевой хирургии, стоматологии и травматологии необходимо создавать такие биопокрытия, которые будут повышать прочность крепления имплантата к костной ткани. В зависимости от пористости, толщины, адгезионных и других свойств применяют следующие методы формирования биосовместимых покрытий: плазменное напыление [2-3], электрофорез [4], золь-гель [5-6], магнетронное распыление и ВЧ-магнетронное распыление [7-8], биомиметический метод [9-10] и др.

Наибольший интерес представляют кальцийфосфатные покрытия, которые способны повысить прочность сцепления имплантата с костной тканью и усилить его способность к остеоинтеграции. Для формирования таких покрытий обычно применяется гидроксиапатит (ГА, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca} / \text{P} = 1,67$). ГА представляет собой биоактивный фосфат кальция сходный по своим химическим и кристаллографическим свойствам с натуральным апатитом, который находится в костных тканях. В настоящее время ГА нашел свое применение в инженерии костных тканей, как материал для восстановления или регенерации кости, а также в качестве биоактивных покрытий для биокomпозитных материалов в ортопедии, повышающих интеграцию имплантатов с костной тканью. Тем не менее, чистый ГА обладает пониженной износостойкостью и трещиностойкостью по сравнению с естественной костью, что затрудняет его медицинское применение [11-12].

В свою очередь, оксид графена (ОГ) представляет собой окисленный аналог одноатомного плотного листа графена. ОГ также нашел свое применение в различных областях биотехнологии таких как биосенсорика [13], клеточная визуализация [14], нанозондирование [15-16], доставка лекарств и др. [17-18], благодаря простоте химической функционализации, хорошей биосовместимости и биостабильности. Кроме того, ОГ показывает оптимальную дисперсность и обладает хорошими механическими свойствами. Реакционноспособные кислородосодержащие слои могут стабилизировать дисперсию ОГ в водной среде, укрепить межфазную связь между основными компонентами, и обеспечить перераспределение напряжений в композитах, что делает ОГ перспективным наноразмерным армирующим наполнителем биокomпозитов (может внедряться как в полимерные, так и в неорганические матрицы). Кроме того, ОГ является новым материалом, который обладает как соответствующей биосовместимостью, так и антибактериальной стабильностью, что открывает большие возможности его применения в ортопедии и имплантологии [19-20].

Метод искрового плазменного спекания (ИПС), который был применен для создания соответствующих мишеней, основан на одновременном одноосном гидравлическом прессовании порошкового материала с применением импульсного тока. С помощью данного метода можно спекать различные материалы: металлы, композиты, оксиды, нитриды, карбиды, мезопористые материалы, полимеры и др. Особенностью метода ИПС является достижение почти 100% плотности материала за короткое время спекания при относительно низких

температурах, что позволяет сохранить наноструктуру и тем самым повысить физико-механические параметры.

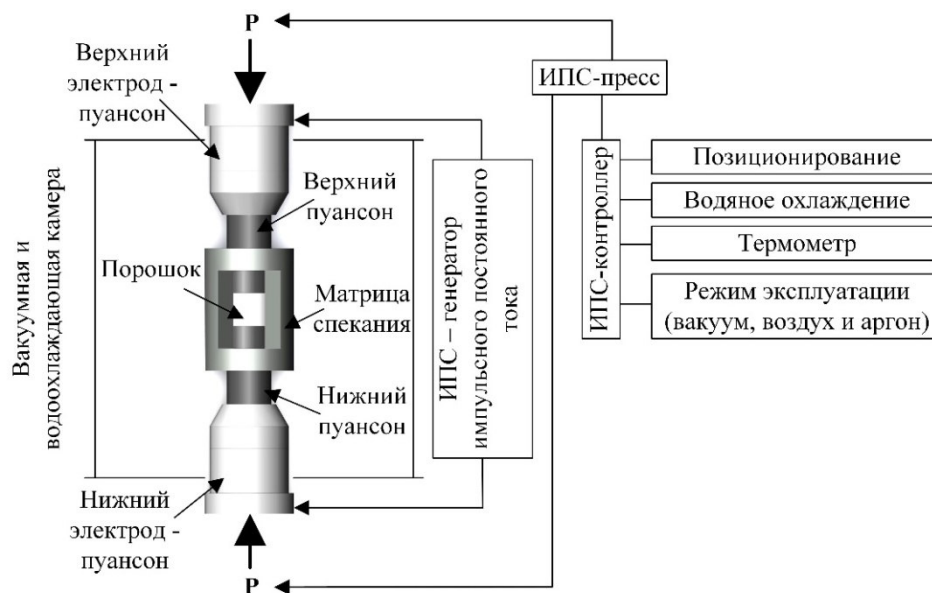


Рис. 1. Принципиальная схема установки икровой плазменной спекания (SPS).

Установка ИПС (рис.1) состоит из вакуумной камеры с контурным водоохлаждением, в которой располагается устройство одноосного гидравлического прессования, представляющее собой из пары электрод-пуансонов; генератора импульсного постоянного тока и контроллера, который контролирует такие параметры как: температура, прикладываемое усилие, время протекания процесса, состояние рабочей атмосферы в камере, относительный ход пуансонов в вертикальном направлении и др.

Между электрод-пуансонами устанавливается графитовая матрица с предварительно подпрессованным с помощью двух пуансонов порошковым материалом. Матрицу и порошок разделяют с помощью электрически изолированной фольги для того, чтобы постоянный ток протекал именно через материал, позволяя тем самым осуществить преобразование электрической энергии в тепловую и нагреть порошок изнутри [21-25].

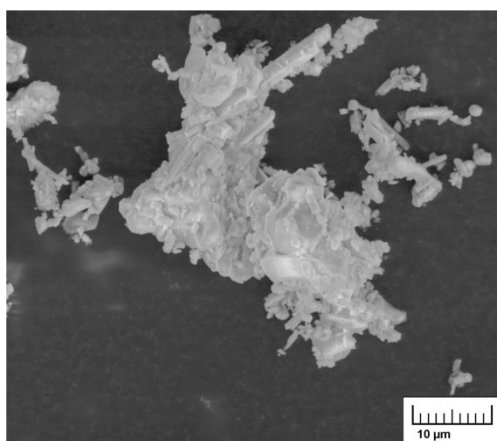


Рис. 2. СЭМ-изображение исходного порошка гидроксиапатита (ГА).

Для проведения экспериментов был использован микроразмерный порошок гидроксиапатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) (рис. 2), который состоял из частиц неправильной формы и их агломератов, и водная суспензия GO (5 мг/л).

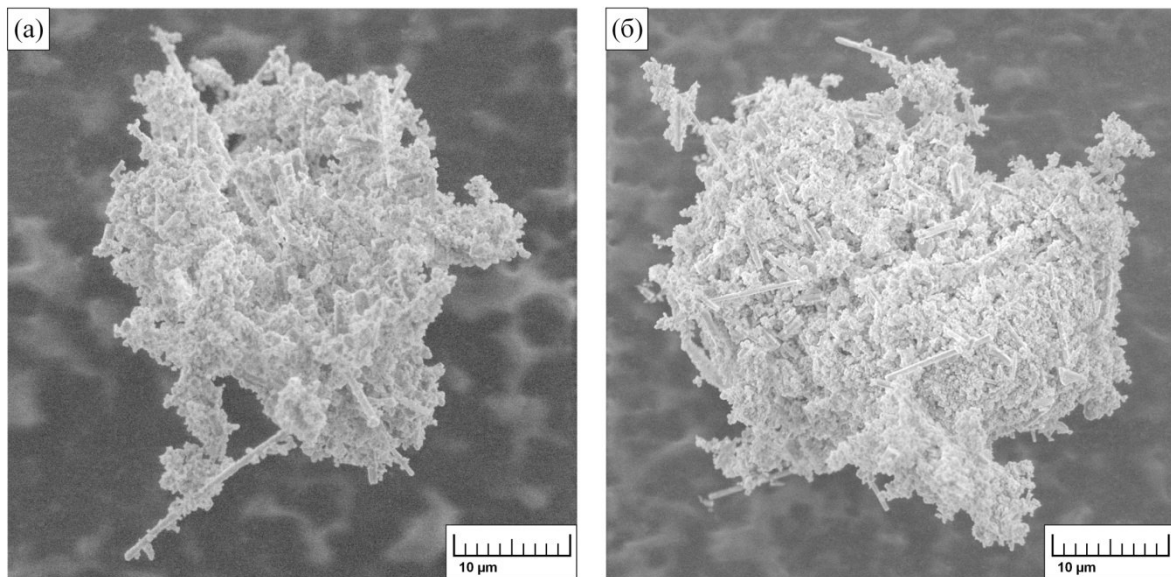


Рис. 3. а) SEM – изображение порошкового материала 97.5 об.% ГА + 2,5 об.% ОГ; б) SEM – изображение порошкового материала 95 об.% ГА + 5 об.% ОГ.

Исходный порошок ГА был предварительно просушен в вакуумной печи при температуре 90 °С 24 ч и просеян через сито с размерами ячеек 63µм. Затем исходя из расчетных данных, необходимую массу подготовленного порошка ГА смешали с необходимым количеством водной суспензии ОГ. В полученную смесь были добавлены керамические шарики из Al_2O_3 и готовую композицию поместили в шаровую мельницу на 24 ч. После процесса гомогенизации смесь ГА/ОГ вместе с шариками перелили в плоскодонную лабораторную колбу, которую затем установили на магнитную мешалку с подогревом для того, чтобы испарить из смеси лишнюю влагу при 90 °С до образования порошковой массы. Дополнительно для полного высушивания полученная порошковая масса с шариками была помещена в вакуумную печь на 6 ч при температуре 90 °С. После просушки всю смесь пересыпали в систему сит с минимальным размером ячейки 63µм для того, чтобы отделить керамические шарики от порошка и дополнительно его просеять. В итоге по данной методике были получены несколько порошковых материалов ГА с содержанием до 5 об.% ОГ, СЭМ изображения которых представлены на рис. 3 (а, б).

Спекание образцов \varnothing 20 мм производилось на установке ИПС (KCE® FCT Hybrid furnace, FCT Systeme GmbH) в вакууме с добавлением защитного газа Ar при постоянном давлении в 50 МПа со скоростью нагрева 100 °С/мин до 900 °С и 30 °С/мин до 1080 °С, с выдержкой на максимальной температуре в течение 10 мин. После окончания процесса спекания образцы охлаждались в камере до комнатной температуры.

Плотность спеченных образцов была измерена с помощью метода Архимеда в дистиллированной воде и составила для образца с содержанием 2.5 об.% ОГ – 95% - 96% относительно теоритической, а плотность для образца с содержанием 5 об.% ОГ – 99

Можно сделать вывод о том, что при увеличении содержания ОГ уменьшились поры и уменьшился рост зерна. Одновременно что происходит уменьшение электрического сопротивления (рис. 4).

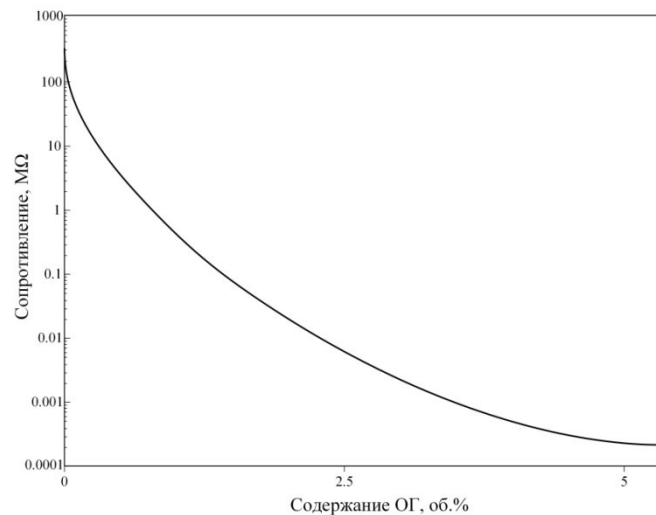


Рис. 4. Измерение сопротивления образцов на мегомметре.

Полученные экспериментальные результаты позволяют судить о возможности создания композиционного материала ГА/ОГ методом ИПС для будущего применения данного в качестве электропроводящей мишени для магнетронного распыления.

Работа проведена при поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения государственного задания № 11.1817.2017/ПЧ.

Литература

1. Moussy F. Biomaterials for the developing world // J Biomed Mater Res Part. 2010. Vol. 94. P. 1001–3.
2. Prevey P. X-ray diffraction characterization of crystallinity and phase composition in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings // J. Thermal Spray Tech. 2000. Vol. 9, № 3. P. 369-376.
3. Roger K.D., Etok S.E. Structural characterization of apatite coatings // J. Mater. Sci. 2004. Vol. 39. P. 5747-5754.
4. De Sena L.A., de Andrade M.C., Rossi A.M., Soares G.D.A. Hydroxyapatite deposition by electrophoresis on titanium sheets with different surface finishing // J. Biomed. Mater. (Appl Biomater). 2002. Vol. 60, № 1. P. 1-7.
5. Aves E.P., Estevez G.F. Hydroxyapatite coating by sol-gel on Ti-6Al-4V alloy as drug carrier // J. Mater. Sci. 2009. Vol. 20. P. 543-547.
6. Kim H.-W., Kim H.-e., Knowles J. C. Improvement of hydroxyapatite sol-gel coating on titanium with ammonium hydroxide addition // J. Amer. Ceram. Soc. 2005. Vol. 88, № 1. P. 154-159.
7. Boyd A.R., Meenan B.J., Leyland N.S. Surface characterization of the evolving nature of radio-frequency (RF) magnetron sputter deposited calcium phosphate thin films after exposure to physiological solution // Surface and Coating Technology. 2006. № 200 (20-21). P. 6002-6013.
8. Swan S. Spatial distribution of sputtered atoms from magnetron source // J. Vac. Sci. Technol. A. 1988. №5 (4).
9. Kokubo T., Takadama H. How useful in SBF in predicting in vivo bone bioactivity? // Biomaterials. 2006. Vol. 27. P. 2907-2915.
10. Chen. X., Nouri A., Li Yu. Effect of surface roughness of Ti, Zr and TiZr on apatite precipitation from simulated body fluid // Biotechnol. Bioeng. 2008. Vol. 101, № 2. P. 378-387.
11. Le Geros R.Z. Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine // H.M. Myers (Ed.). Karger. Basel. 1991.
12. Suchanek W.L., Shuk P., Byrappa K., Riman R.E., Tentluis K.S., Janas V.F. Biomaterials. 2002. 699–710.
13. Feng L.Y., Chen Y., Ren J.S., Qu X.G. A graphene functionalized electrochemical aptasensor for selective label-free detection of cancer cells // Biomaterials. 2011. 32(11). P. 2930–7.
14. Peng C., Hu W.B., Zhou Y.T., Fan C.H., Huang Q. Intracellular imaging with a graphene-based fluorescent probe // Small. 2010. 6(15). P. 1686–92.

15. He S.J., Song B., Li D., Zhu C.F., Qi W.P., Wen Y.Q., et al. A graphene nanoprobe for rapid, sensitive, and multicolor fluorescent DNA analysis // *Adv Funct Mater.* 2010. 20(3). P. 453–9.
16. Wang Y., Li Z.H., Hu D.H., Lin C.T., Li J.H., Lin Y.H. Aptamer/graphene oxide nanocomplex for in situ molecular probing in living cells // *J Am Chem Soc.* 2010. 132(27). P. 9274–6.
17. Sun X.M., Liu Z., Welsher K., Robinson J.T., Goodwin A., Zaric S., et al. Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery // *Nano Res.* 2008. 1(3). P. 203–12.
18. Yang X.Y., Zhang X.Y., Liu Z.F., Ma Y.F., Huang Y., Chen Y. Highefficiency loading and controlled release of doxorubicin hydrochloride on graphene oxide // *J Phys Chem C.* 2008. 112(45). P. 17554–8.
19. Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B, Kohlhaas K.M., Zimney E.J., Stach E.A., et al. Graphene-based composite materials // *Nature.* 2006. 442(7100). P. 282–6.
20. Mukhopadhyay P., Gupta R.K. Trends and frontiers in graphene-based polymer nanocomposites // *Plast Eng.* 2011. 67(1). P. 32–42.
21. Gutiérrez-González C.F., Suarez M., Pozhidaev S., Rivera S., Peretyagin P., Solís W., Díaz L.A., Fernandez A., Torrecillas R. Effect of TiC addition on the mechanical behaviour of Al₂O₃–SiC whiskers composites obtained by SPS // *Journal of the European Ceramic Society*, 36, Issue 8, 2149 - 2152, 2016.
22. A. Fernández, P. Peretyagin, W. Solís, R. Torrecillas, A. Borrell Functionalization of carbon nanofibres obtained by floating catalyst method // *Journal of Nanomaterials*, 2015, 146, 2015.
23. Díaz, LA, Solís, W, Peretyagin, P, Fernández, A, Morales, M, Pecharromán, C; Moya, JS; Torrecillas, R Spark Plasma Sintered Si₃N₄/TiN Nanocomposites Obtained by a Colloidal Processing // *Route, Journal of Nanomaterials*, 2016.
24. Fernandez-Garcia, E; Gutierrez-Gonzalez, CF; Peretyagin, P; Solis, W; Lopez-Esteban, S; Torrecillas, R; Fernandez, A Effect of yttria–titanium shell–core structured powder on strength and ageing of zirconia/titanium composites // *Materials Science and Engineering: A*, 646, 96-100, 2015.
25. Novikov, SV; Peretyagin, P Yu; Dolzhikova, E Yu; Torrecillas, R Formation of Structure in Hard-Alloy Coatings from Powders Under Passage of a Powerful Pulse of Electric Current Metal // *Science and Heat Treatment.* 57. 9-10. 596-602. 2016.

Экспериментальное исследование плотности потока пучков быстрых нейтральных частиц методом пьезокварцевых резонаторов

Ю. П. Маишев, С. Л. Шевчук, В.П. Кудря
ФГБУН Физико-технологический институт Российской академии наук,
117218, Москва, Нахимовский проспект 36/1, e-mail:slshev@mail.ru

Разработана экспериментальная система измерения пространственного распределения плотности пучка быстрых нейтральных частиц (БНЧ), основанная на использовании метода пьезокварцевых датчиков. Получены кривые распределения плотности потока частиц пучка посредством программной обработки экспериментальных данных.

Experimental research of the fast atom beam density distribution by means of piezoelectric sensors method. Yu. P. Maishev, S. L. Shevchuk, V.P. Kudrya. Experimental system of the fast atom beam (FAB) density distribution measurement is developed. The system is based on the method of piezoelectric sensors. The FAB density distribution curves are obtained by means of Fourier spectrum consideration and software processing.

Использование пьезокварцевых резонаторов для измерения скорости удаления/нанесения вещества (а также связанных с ней величин) основано на зависимости резонансной частоты пьезокварцевого кристалла от величины присоединенной массы на его