

2. Определены оптимальные режимы обработки поверхностного слоя образцов в закаленной мартенситно-старееющей стали пучками ионов (Al+B) по дозе облучения и температуре последующего вакуумного отжига наноструктурированных образцов.
3. Установлен характер влияния исходного состояния образцов из мартенситно-старееющей стали на величину пластифицирующего эффекта при наноструктурировании пучками ионов (Al+B).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панин В.Е., Сергеев В.П., Панин А.В. Наноструктурирование поверхностных слоев конструкционных материалов и нанесение наноструктурных покрытий. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 286 с.
2. Золотаревский В.С. Механические свойства металлов. – М.: МИСиС, 1998. – 400 с.
3. Pramanik D, Seidman D. Atomic resolution observations of nonlinear depleted zones in tungsten irradiated with metallic diatomic molecular ions // Journal of Applied Physics. – 1983. – V. 20. – № 54. – P. 6352–6367.
4. Кирсанов В.В., Суворов А.Л., Трушин Ю.В. Процессы радиационного дефектообразования в металлах. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 272 с.
5. Liu J.C., Mayer J.W. Ion irradiation induced grain growth in Ni polycrystalline thin films // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1987. – V. 19/20. – Part 2. – P. 538–542.
6. Сергеев В.П., Сунгатулин А.Р., Сергеев О.В., Пушкарева Г.В. Нанотвердость и износостойкость высокопрочных сталей 38ХНЗМФА и ШХ-15, имплантированных ионами (Al+B), (Ti+B), Ti // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 1. – С. 120–124.

Поступила 13.01.2011 г.

УДК 539.231:536.495:621.785

СТРУКТУРА И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Si–Al–N ПРИ ИХ ОСАЖДЕНИИ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

В.П. Сергеев*, М.В. Федорищева, А.Р. Сунгатулин, А.Ю. Никалин, В.В. Нейфельд

*Томский политехнический университет

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

E-mail: retc@ispms.tsc.ru

Методом магнетронного распыления получены покрытия на основе Si–Al–N. Исследованы их структура и фазовый состав методами атомно-силовой микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Установлено влияние режимов осаждения покрытий на их термоциклическую стойкость.

Ключевые слова:

Магнетронное осаждение, ионная бомбардировка, покрытие, нитрид, кремний, алюминий, термостойкость, фазовый состав.

Key words:

Magnetron sputtering, ion bombardment, coating, nitride, silicon, aluminum, heat-resistance, phase composition.

Введение

До середины 70-х годов прошлого столетия тонкие слои на подложки в вакууме наносились в основном методом термического испарения исходного материала; ионное (катодное) распыление, осуществляемое с помощью газоразрядных диодных и триодных систем, играло меньшую роль из-за низкой производительности. Кроме того, плёнки, получаемые катодным распылением в аномальном тлеющем разряде при относительно высоком давлении, имели высокий уровень газовых примесей, и этот метод приняли главным образом для нанесения слоёв тугоплавких материалов [1]. Однако после создания промышленных магнетронных распылительных систем ситуация в технологии тонких плёнок изменилась. Благодаря использованию в этих системах электрического

и магнитного полей повысили эффективность ионизации газа, а плотность плазмы стала на порядок больше, чем в без магнитных устройствах катодного распыления. В результате значительно возросли плотность ионного тока на катод и скорость ионного распыления, удалось снизить давление рабочего газа и улучшить многие характеристики наносимых слоёв, а магнетронные распылительные системы заняли лидирующее положение в технологии тонкослойных покрытий для микроэлектроники, устройств записи информации и дисплеев [2].

Современные требования к эксплуатационным характеристикам жидкостных ракетных двигателей делают актуальной задачу нанесения покрытий с низкой теплопроводностью и высокой термоциклической стойкостью на внутренние поверхности сопел, в частности, теплозащитных керамических

на основе нитридов и оксидов кремния-алюминия (сиалонов) [3]. Эти материалы обладают низким термическим коэффициентом линейного расширения, высокой прочностью и стойкостью к термическим ударам [4, 5]. Осаждение таких покрытий на подложки из медных сплавов представляет большую трудность в достижении необходимой термоциклической стойкости из-за большой разности значений термических коэффициентов линейного расширения подложки и покрытия, используемых в качестве материала ракетных сопел.

В данной работе исследуется метод получения теплозащитных покрытий на основе системы Si–Al–N с помощью ионно-магнетронного распыления. Целью работы является изучение возможностей улучшения структуры и повышения термоциклической стойкости теплозащитных покрытий на основе Si–Al–N путем оптимизации режимов магнетронного распыления мозаичной алюминиево-кремниевой мишени.

Методика эксперимента

Процесс осаждения покрытий на основе системы Si–Al–N проводили с помощью вакуумной установки типа «Квант» [6], оснащенной круговым планарным магнетроном мощностью 5 кВт с мозаичной алюминиево-кремниевой мишенью диаметром 120 мм. Питание магнетрона осуществлялось либо от источника питания постоянного тока, оснащенного устройством защиты от микродуг, либо от импульсного источника с частотой повторения импульсов тока до 50 кГц и скважностью 80 %, работающего в режиме стабилизации мощности разряда. Время напыления покрытий равно ~2 ч. Покрытия наносили на образцы размером 30×20×2 мм, которые вырезали из листовой меди марки М1. Рабочую поверхность образцов шлифовали и полировали до величины шероховатости $R_a=0,32$ мкм. Толщина осаждаемых покрытий во всех исследуемых случаях была одинаковой ~10 мкм. Мозаичные мишени изготавливались путем равномерного по поверхности высверливания лунок в основной матрице, состоящей из алюминия марки А0, и заделывания в них цилиндрических штифтов из кремния марки КЭФ 0,01 – 42,5. На предметный стол подавали потенциал смещения в интервале от 0 до –200 В при осаждении покрытия. Общее давление рабочей газовой смеси (аргон + азот) в вакуумной камере равно 0,3 Па, парциальное давление азота – 0,06 Па. Температура подложек при осаждении покрытий была 573 К.

Микротвердость и адгезию покрытий определяли, применяя нанотвердомер «NanoTest 600». Состав полученных покрытий и его изменение по толщине покрытия исследовались методом масс-спектрометрии вторичных ионов на приборе «MS7201M». Структурно-фазовое состояние покрытий анализировали с помощью рентгеновского дифрактометра «ДРОН-7». Стойкость покрытий к растрескиванию и отслоению при смене температуры определяли по результатам термоциклирования

образцов по следующему режиму: нагрев образца до 1000 °С в течении 1 мин, затем принудительное охлаждение в течении 1 мин до температуры 20 °С, проведение фотосъемки поверхности образца со стороны покрытия при помощи специальной фотокамеры «Microscope DCM500» на оптическом микроскопе «BMG-160», данные с которой передаются непосредственно в компьютер, далее снова нагрев (рис. 1). Общая длительность каждого цикла, включая все стадии процесса: нагрев-охлаждение-фотографирование, составляла 5 мин. Фотосъемка покрытия проводилась также перед испытанием на термоциклическую стойкость. За критерий термостойкости покрытий выбраны количество циклов до отслоения 50 % площади покрытия от поверхности образца [7]. После этого испытания прекращались.

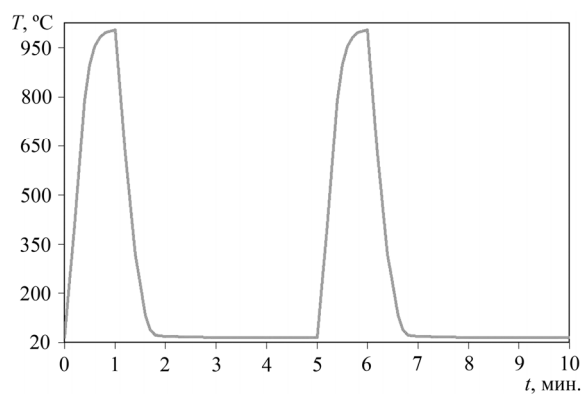


Рис. 1. Диаграмма термоциклирования образцов с покрытием на основе Si–Al–N, где T – температура нагрева образца, t – время цикла испытания

Результаты эксперимента и обсуждение

Полученные с помощью атомной силовой микроскопии изображения поверхности покрытий показывают, что осаждаемые с помощью ионно-магнетронного метода покрытия Si–Al–N имеют глобулярную мезоструктуру (рис. 2). Установлено, что в зависимости от режимов нанесения зерна имеют размер в интервале от 40 до 2000 нм. При напылении покрытий с помощью магнетрона постоянного тока размер зерен находится в пределах от 200 до 2000 нм, в импульсном режиме осаждения и в условиях ионной бомбардировки снижается до величины 40...200 нм.

При исследовании фазового состава методом рентгеноструктурного анализа показано, что такие покрытия на основе системы Si–Al–N состоят из трех фаз: α - и β -фаз Si_3N_4 с гексагональной плотноупакованными решетками P31c и P6₃/m, соответственно, с объемными долями по ~30 % и фазы AlN с гексагональной плотноупакованной решеткой типа вюртцита P6₃/m в количестве ~40 об. % (рис. 3). Сопровождение процесса напыления покрытий бомбардировкой ионами аргона приводит, с одной стороны, к уменьшению среднего размера зерен в покрытии, с другой — к снижению объемной доли фазы AlN вплоть до ~12 об. % при увеличении

потенциала смещения на подложке до -200 В вследствие более высокого коэффициента распыления S_{Al} . Известно, что при распылении потоком ионов аргона с энергией 100 эВ $S_{Al}=0,11$ в сравнении с коэффициентом распыления кремния $S_{Si}=0,07$, причем с ростом энергии распыляющих ионов это различие возрастает [1].

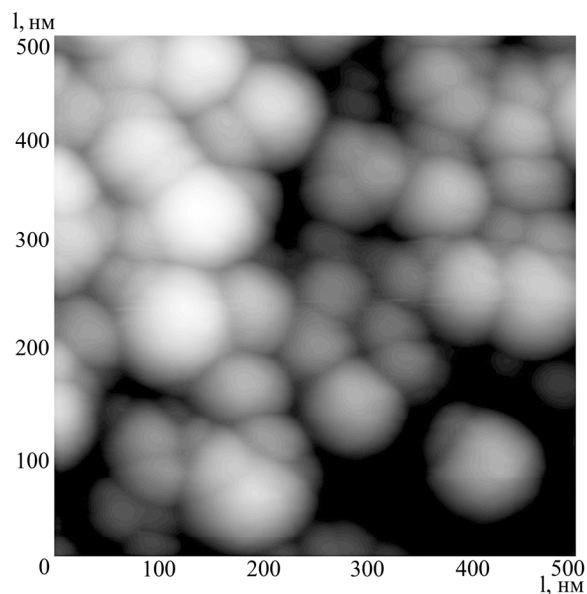


Рис. 2. Морфология поверхности нанокompозитного покрытия на основе Si-Al-N, напыленного на полированную медную подложку импульсным ионно-магнетронным методом, наблюдаемая методом атомной силовой микроскопии

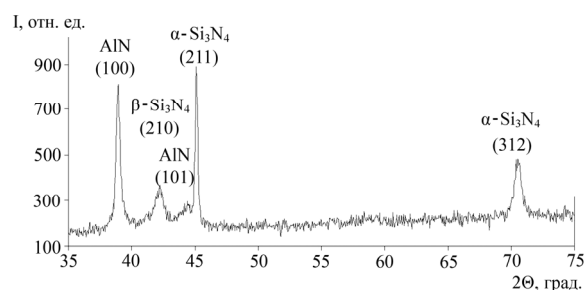


Рис. 3. Рентгенограмма покрытия Si-Al-N толщиной 10 мкм, осажденного на полированную медную подложку импульсным ионно-магнетронным методом

При термоциклировании системы «покрытие Si-Al-N — медная подложка» в покрытие толщиной 10 мкм, нанесенном на медную подложку с помощью магнетронного осаждения на постоянном токе, после проведения $10-11$ циклов на поверхности образуются короткие трещины (рис. 4, а), около которых при последующих циклах образуются сколы покрытия и отслоение мелких частиц покрытия. После $12-13$ циклов до $45-50$ % площади покрытия разрушается, и начинается катастрофический процесс скалывания покрытия.

Если покрытие нанести на медную подложку с помощью импульсного магнетронного распыления мишени в условиях бомбардировки газовыми ионами, то термоциклическая стойкость такого по-

крытия Si-Al-N увеличивается в ~ 2 раза (рис. 4, б). Приведенные данные показывают, что покрытия Si-Al-N, нанесенные на медную подложку, обладают достаточно высокой термоциклической стойкостью, несмотря на большое различие в величине термического коэффициента линейного расширения, равного $(2,8...3,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ по сравнению с термическим коэффициентом линейного расширения подложки $(16,7...22,1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [8].

Исследование микротвердости H_m покрытий Si-Al-N (рис. 5) и адгезии их к медной подложке с помощью нанотвердомера «NanoTest 600» показало увеличение этих значений, соответственно, в $\sim 1,2$ и $\sim 1,3$ раза при импульсном режиме осаждения и сопровождении процесса ионной бомбардировкой по сравнению с магнетронным осаждением на постоянном токе (таблица).

При вычислении коэффициента упругого восстановления k_e покрытий, выполненном с помощью кривых нагрузка F_a — глубина внедрения P_d индентора, полученных при наноиндентировании покрытий на приборе «NanoTest 600», установлено, что покрытия Si-Al-N, сформированные методом импульсного магнетронного распыления (рис. 5, б), имеют большую величину $k_e=82$ % в сравнении с покрытиями, полученными с помощью магнетрона постоянного тока, для которых $k_e=63$ % (рис. 5, а) (таблица). Сопоставление полученных значений термомеханических характеристик для покрытий Si-Al-N с приведенными выше данными о структурно-фазовом состоянии этих покрытий показывает, что повышение термомеханических характеристик при импульсном ионно-магнетронном формировании связано как с переходом их структуры на наномасштабный уровень, так и с уменьшением содержания более мягкой фазы AlN в их составе [5] при ионной бомбардировке.

Таблица. Средние значения микротвердости, адгезии и коэффициента упругого восстановления покрытий на основе Si-Al-N в зависимости от режима осаждения

Магнетронное распыление	H_m , ГПа	k_e , %	F_a , Н
на постоянном токе	$25,1 \pm 1,0$	63	$4,1 \pm 0,2$
в импульсном режиме	$29,6 \pm 1,1$	82	$4,9 \pm 0,3$

Таким образом, испытания по термоциклированию двухуровневой системы «теплозащитное покрытие — медная подложка» в интервале температур $20...1000$ °С показали, что величина термоциклической стойкости исследованных покрытий определяется не только и не столько различием термических коэффициентов линейного расширения покрытия и подложки, но в значительной мере зависит от их структурно-фазового состояния.

Заключение

Формируемые методом импульсного ионно-магнетронного распыления мозаичной мишени покрытия на основе системы Si-Al-N имеют глобальную структуру, состоящую из зерен со средним

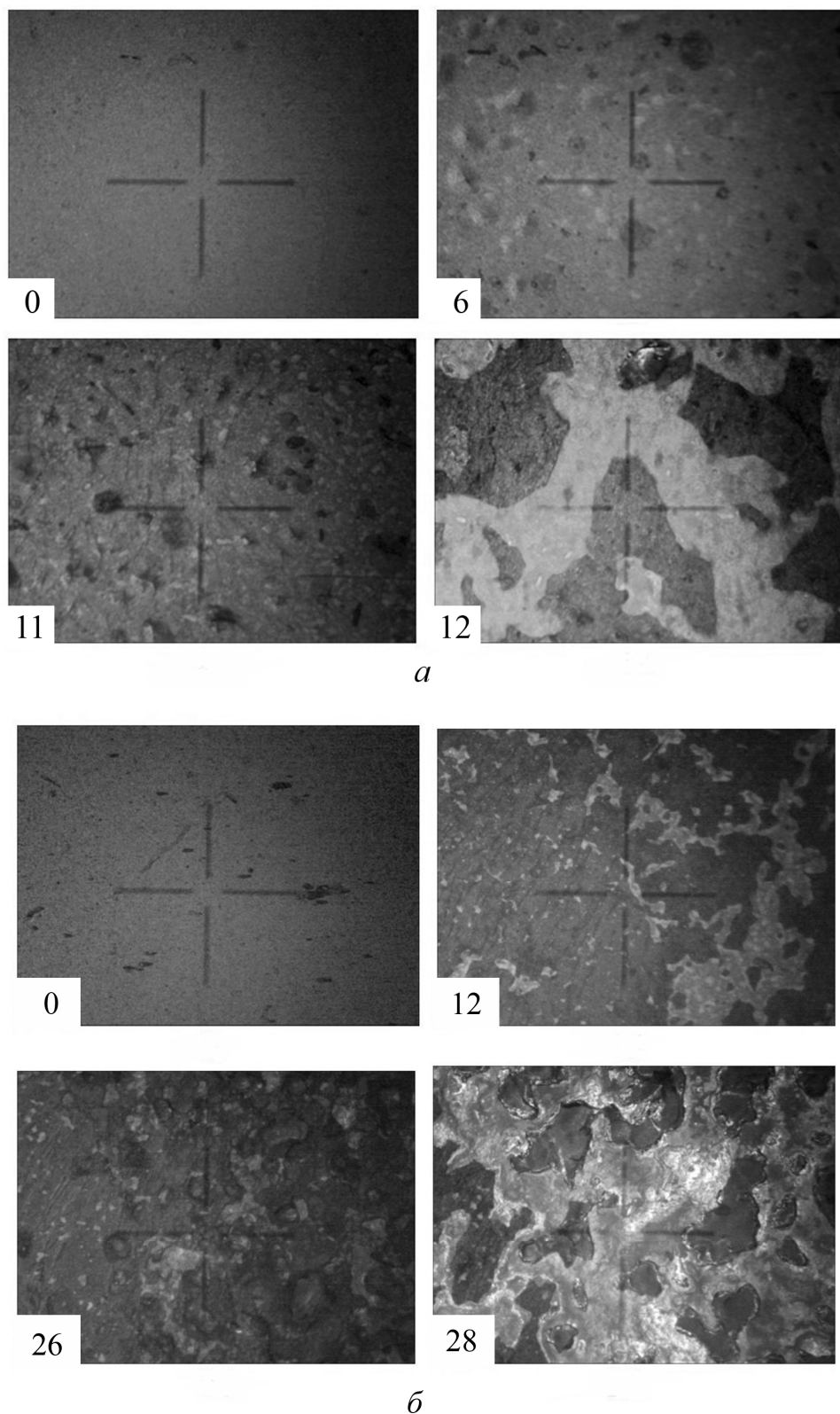
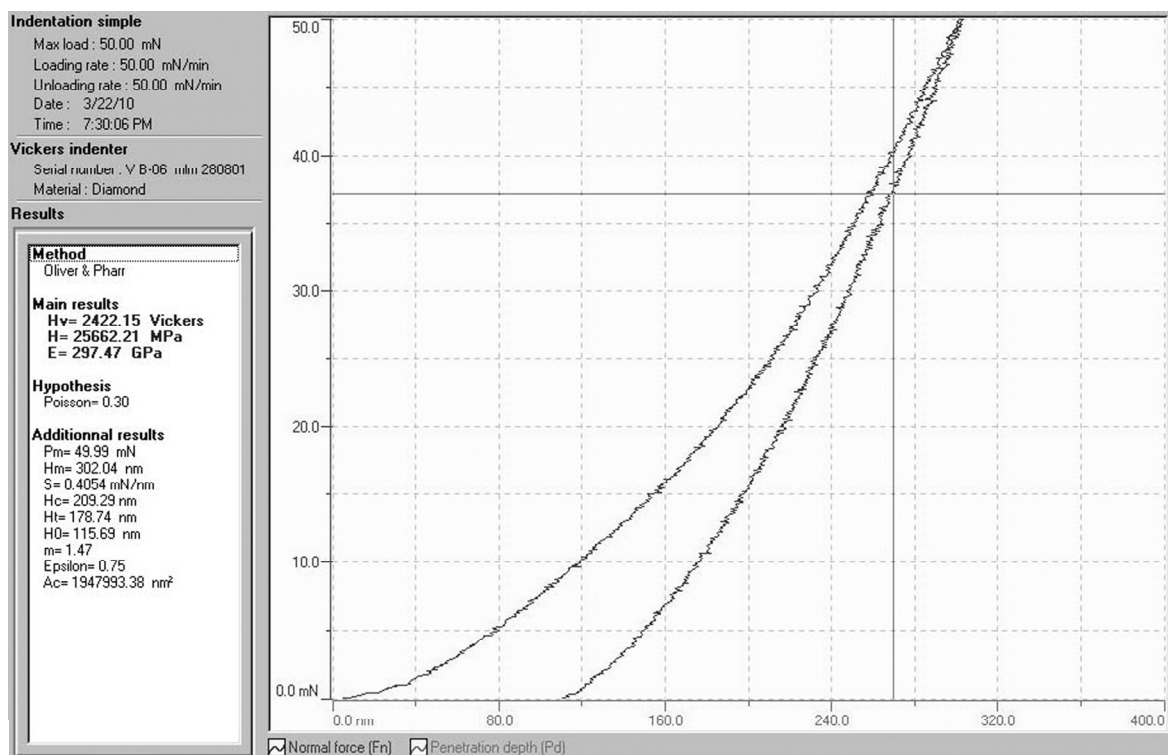
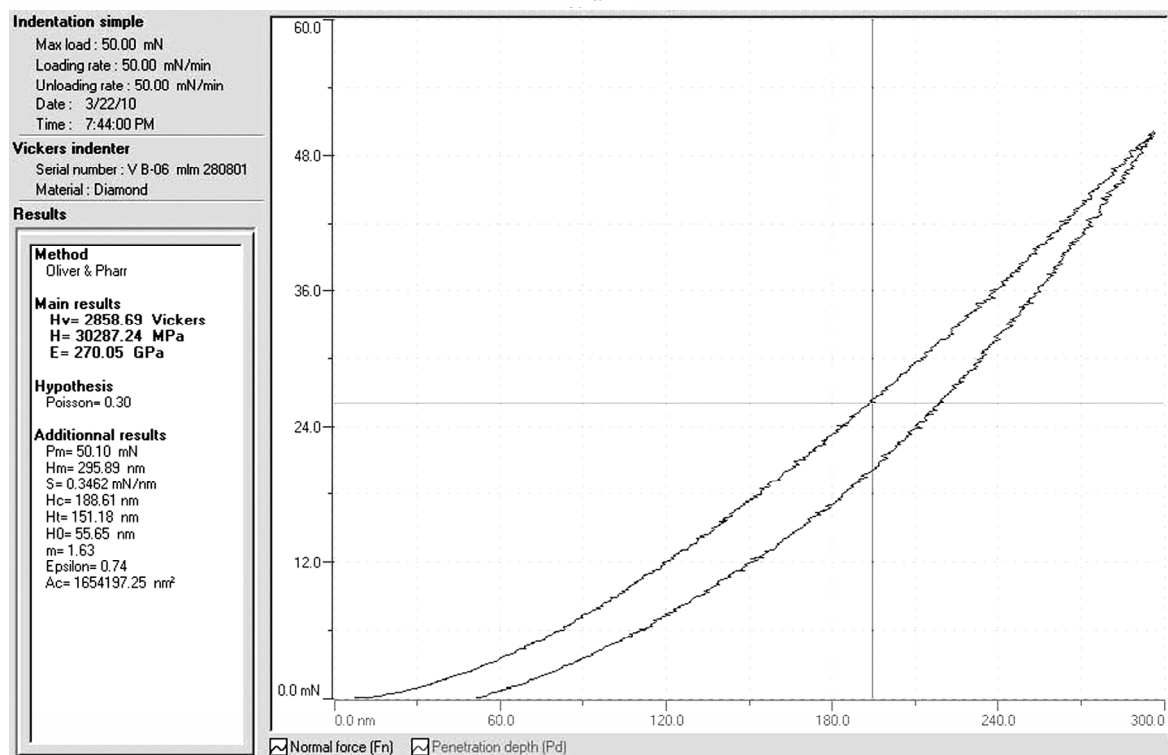


Рис. 4. Изображения поверхностей покрытий на основе Si-Al-N, полученных с помощью металлографического микроскопа «BMG-160» в ходе очередных циклов (1–28) ускоренных испытаний на термоциклическую стойкость (покрытие – серо-коричневого цвета, обнажившаяся подложка – медно-розового цвета, цифрами обозначен номер цикла, в ходе которого сфотографирована поверхность покрытия; размеры участка покрытия 2,09×1,56 мм; 0 – исходное состояние покрытия). Покрытия нанесены с помощью магнетрона на постоянном (а) и импульсном (б) токах



а



б

Рис. 5. Кривые приложения-снятия нагрузки при наноиндентировании покрытий на основе Si-Al-N, осажденных на медную подложку с помощью магнетрона на постоянном (а) и импульсном (б) токах в условиях бомбардировки газовыми ионами

размером от 40 до 200 нм. Они обладают трехфазной структурой, улучшающий термомеханические свойства в покрытиях за счет зернограницного и дисперсионного упрочнения. Установлены температурные интервалы и определены закономерности действия механизмов упрочнения для теплозащитных покрытий. Показана взаимосвязь термомеханических свойств покрытий со структурно-фазовым состоянием. Сопровождение процесса напыления покрытий ионной бомбардировкой приво-

дит, с одной стороны, к уменьшению среднего размера зерен в покрытии, с другой — к снижению объемной доли фазы AlN в покрытиях. Обоснованы режимы работы планарного магнетрона и ионной обработки покрытий, обеспечивающие достижение высоких значений термоциклической стойкости, прочности и адгезии покрытий.

Работа выполнена при поддержке Президиума РАН, проект № 2.2, и Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 09-01-12026 офи_м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плешивцев Н.В. Катодное распыление. — М.: Атомиздат, 1968. — 343 с.
2. Данилин В.С., Сырчин В.К. Магнетронные распылительные системы. — М.: Радио и связь, 1982. — 72 с.
3. Панин В.Е., Сергеев В.П., Ризаханов Р.Н., Сергеев О.В. и др. Наноструктурирование покрытий — новый путь создания специальных материалов для улучшения характеристик изделий космической техники // Деформация и разрушение материалов и наноматериалов: Сб. статей по матер. II Междунар. конф. — М., 2007. — С. 357–359.
4. Нитрид кремния и материалы на его основе / под ред. Р.А. Андриевский, И.И. Спивак. — М.: Металлургия, 1984. — 136 с.
5. Гнесин Г.Г. Бескислородные керамические материалы. — Киев: Техніка, 1987. — 152 с.
6. Сергеев В.П., Яновский В.П., Параев Ю.Н. и др. Установка ионно-магнетронного напыления нанокристаллических покрытий «КВАНТ» // Физическая мезомеханика. — 2004. — Т. 7. — Спец. выпуск. — Ч. 2. — С. 333–336.
7. Акимов Г.Я., Тимченко В.М. Влияние скорости деформирования и предварительного нагружения на трещиностойкость керамики на основе ZrO₂ // Проблемы прочности. — 2002. — № 5. — С. 123–129.
8. Гува А.Я. Краткий теплофизический справочник. — Новосибирск: Сибвузиздат, 2002. — 300 с.

Поступила 16.02.2011 г.

УДК 533.9:538.9

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СОВМЕСТИМОСТИ ТОНКИХ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Э.А. Гостищев, Р.А. Сурменев, И.А. Хлусов, В.Ф. Пичугин

Томский политехнический университет
E-mail: surmenev@tpu.ru

Обсуждаются проблемы оценки критериев биоэлектрической совместимости медицинских имплантатов. Представлены результаты определения поверхностной плотности заряда биосовместимых кальций-фосфатных покрытий методом подъемного электрода, обеспечивающим измерение потенциалов электрического поля слабо заряженных тел в условиях электростатических воздействий окружающей среды, многократно превышающих уровень измеряемых потенциалов. С использованием модельных положений теории расчета электрических полей электретов проведена количественная оценка электрического поля в кальций-фосфатном покрытии, растущем в плазме магнетронного разряда. Представлены методика и расчет напряженности электростатического поля на границе контакта биологической ткани с поверхностью покрытия. На основе сравнительного анализа характеристик действующих электрических полей на клеточном уровне биологической организации живых организмов показано, что СаР покрытия являются биоэлектрически совместимыми.

Ключевые слова:

Биосовместимость, клетка, диэлектрик, электрет, электростатическое поле, имплантат, кальций-фосфатное покрытие.

Key words:

Biocompatibility, cell, dielectric, electret, electrostatic field, implant, calcium-phosphate coating.

Введение

Проблема биосовместимости материалов является актуальной в медицинском материаловедении. Особую роль при взаимодействии имплантата с живыми тканями играет поверхность. Важной характеристикой биопокрытий в составе имплантатов, помещённых в различные структуры костно-мышечных тканей, является их электрическая совместимость на всех уровнях биологической орга-

низации живых систем (молекулярном, клеточном, тканевом). Как следует из анализа работ, связанных с исследованиями влияния внешних электрических полей на биологические процессы, электростатические поля имплантатов в ряде случаев могут вызвать негативные явления в виде непродуктивных воспалительных процессов и отторжения, или наоборот оказывать позитивное воздействие на повреждённый орган, способствуя его ле-