Во время деформации из двух описанных процессов фазовых превращений поэтапно один доминирует над другим. Так, при активном протекании процесса распада твердого раствора происходит увеличение вклада в прочность процесса дисперсионного упрочнения и в целом предел прочности становится выше. В случае, когда процесс растворения частиц вторых фаз превалирует над процессом распада твердого раствора, происходит снижение прочностных характеристик материала, за счет снижения роли дисперсионного упрочнения.

Список литературы

1. В.В. Сагарадзе, В.А. Шабашов. Аномальные диффузионные фазовые превращения в сталях при интенсивной холодной деформации/ ФММ, т.112, №2, 2011. –с.155-174.
2. В.В. Сагарадзе. Диффузионные превращения в сталях при холодной деформации/ МиТОМ, №9, 2008. –с.19-27.
3. Л.С. Васильев, И.Л. Ломаев, Е.П. Елсуков. К анализу механизмов деформационного растворения фаз в металлах/ ФММ, т.102, №2, 2006, -с.1-13.
4. Г.И. Носова, А.В. Шалимова, Р.В. Сундеев, А.М. Глезер, М.Н. Панкова, А.В. Шеляков. Наблюдение аморфно-кристаллических фазовых переходов при мегапластической деформации сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$./Кристаллография, т.54, №6, 2009. –с.1111-1118.
5. А.М. Глезер, Г.И. Носова, Р.В. Сундеев, А.В. Шалимова. Фазовые превращения в кристаллическом сплаве Ti-Ni-Cu в процессе мегапластической деформации/ Известия РАН. Серия физическая, т.74, №11, 2010. –с.1576-1582.
6. А.М. Глезер, Р.В. Сундеев, А.В. Шалимова. Циклический характер фазовых превращений типа кристалл –аморфное состояние при мегапластической деформации сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$/ Доклады академии наук, т. 440, №1, 2011. –с. 39-41.
7. Райков Ю.Н. Обработка меди. М.: ОАО «Институт Цветметобработка», 2006. 448с.
8. Осинцев О.Е. Медь и медные сплавы. М.: Машиностроение, 2004. 336 с.
9. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.

ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ В УСТАНОВКАХ НА ОСНОВЕ ВАКУУМНОГО ДУГОВОГО РАЗРЯДА

Васенина (Пухова) И.В.[1,2], Курзина И.А.[2]

[1] Институт Сильноточной Электроники СО РАН, г. Томск, Россия
[2] Национальный Исследовательский Томский Государственный Университет, г. Томск, Россия
ivpuhova@mail.ru

Введение

Ионная имплантация органических полимеров является эффективным методом для синтеза новых материалов, применяющихся в медицине. Эти материалы должны обладать антибактериальными свойствами и обеспечивать биологическую совместимость с клетками тканей человеческих органов. Как было показано в предшествующих работах [1, 2], данные требования достигаются в совокупности с модификацией таких характеристик, как микротвердость, шероховатость, краевой угол смачивания поверхности, а также её электрическое сопротивление. Ионная имплантация производилась с применением различных модификаций источника ионов на основе вакуумного дугового разряда Mevva-V.Ru [3]. Характерная особенность данного источника заключается в том, что генерируемый пучок является совокупностью ионов материала катода с различными зарядностями [4]. Это обусловлено физической природой катодных пятен вакуумной дуги, из плазмы

которых, в конечном итоге, эти ионы извлекаются. Кроме того, в пучке присутствуют ионы газов, сорбированных поверхностью катода или растворенных в его объеме. Поскольку катод ионного источника в процессе имплантации расположен непосредственно напротив ионной мишени, то обработка полимеров производилась в режиме генерации многоэлементных пучков, со значительным разбросом ионов по энергиям. В связи с данным фактом, представляется привлекательным использование для имплантации моноэлементных пучков с малым разбросом ионов по энергии, при транспортировке ионного пучка через магнитный сепаратор. Мишень и катод не расположены друг напротив друга, а пучок поворачивается магнитным полем, таким образом минимизируется воздействие микрокапель [**Ошибка! Закладка не определена.**]. Таким образом, целью настоящей работы является демонстрация результатов исследования свойств полимерных материалов (полилактида и поливинилового спирта), модифицированных методом ионной имплантации с применением различных типов установок: 1) ионного источника без магнитного сепаратора; 2) ионного источника с магнитным сепаратором для обеспечения монозарядного пучка ионов серебра и углерода.

Приготовление экспериментальных образцов полимерных материалов

Для получения полилактидных пленок навеску ПЛ с молекулярной массой 81–220 т. г/моль растворяли при комнатной температуре в хлороформе. Образцы из поливинилового спирта (ПВС) молекулярной массы 85–124 т. г/моль получали путем растворения гранул ПВС в воде при 90°С с образованием 10% раствора. Полученные растворы полимеров выливали тонким слоем на стекло до образования плёнки, которую высушивали при комнатной температуре для удаления растворителя. Получали пластины толщиной ~1 мм, которые затем разрезали на образцы размером 10×10 мм^2.

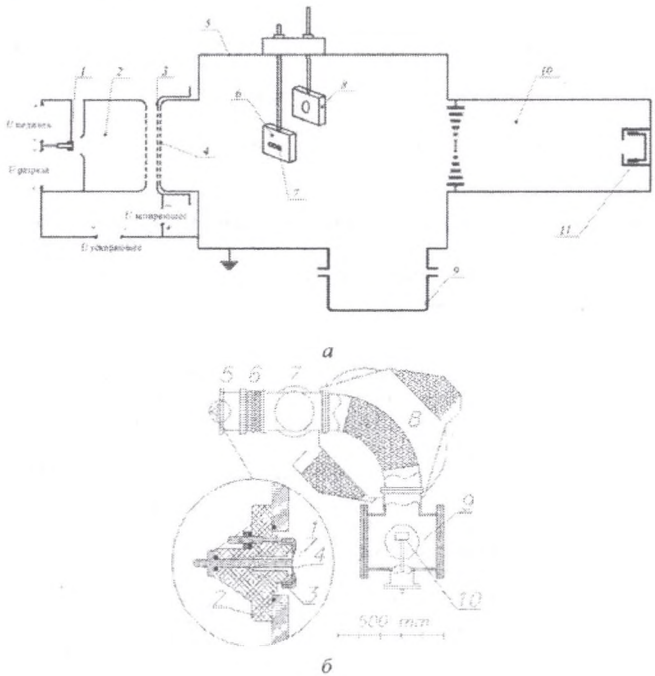
Устройство и принцип функционирования экспериментальных макетов

Эксперименты по ионной имплантации полимерных материалов без магнитного сепаратора

Имплантацию ионов Ag и углерода проводили на универсальном экспериментальном стенде, оснащенном источником ионов на основе вакуумного дугового разряда Mevva-5.Ru. Функционирование ионного источника осуществляется следующим образом. Инициирование вакуумного дугового разряда производится при помощи разряда с амплитудой 2–5 кВ, длительностью несколько десятков микросекунд по поверхности керамики между катодом 1, диаметром 6,4 мм, изготовленного из материала, ионы которого необходимо получить (серебро, углерод), и анодом инициирующего разряда 2. Проникновение плазмы инициирующего разряда в основной разрядный промежуток вызывает его пробой, что приводит к инициированию вакуумной дуги между катодом 1 и полым анодом 3. Ток вакуумного дугового разряда амплитудой 200 А, при длительности импульса 250 мкс и регулируемой частоте до 1 Гц обеспечивается источником питания на основе искусственной формирующей линии. Плазма материала катода 1, эмитируемая катодными пятнами, заполняет полый анод 3. На его торце расположен многоапертурный эмиссионный электрод, через отверстия которого осуществляется извлечение ионов. Имплантацию ионами серебра и углерода осуществляли до достижения экспозиционных доз $1\cdot10^{15}$ и $1\cdot10^{16}$ ион/см^2 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Ток пучка измеряли при помощи подвижного цилиндра Фарадея. Скорость набора экспозиционной дозы и средняя плотность мощности регулировали током ионного пучка и частотой следования разрядных импульсов. Величины скорости и средней плотности мощности составляли $1\cdot10^{11}$ ион/(см$^2\cdot$с) и 0.5 мВт/см^2, соответственно. В процессе обработки ионными пучками образцы фиксировались на поверхности водоохлаждаемого коллектора. Их температура не превышала 20 °С. Рабочее давление поддерживалось криогенным насосом на уровне $1\cdot10^{-6}$ Торр.

Эксперименты по ионной имплантации полимерных материалов с магнитным сепаратором

Экспериментальный макет (рис. 1, *а*) состоит из источника ионов на основе вакуумного дугового разряда, подобного источнику ионов металлов MEVVA II [5], магнитного сепаратора, вакуумной камеры и коллектора ионов. Принцип действия данного ионного источника такой же, как у MEVVA-V.Ru. Отличие в том, что ионный пучок, извлекаемый из плазмы вакуумно-дугового разряда, транспортировался через тракт поворотного магнита 8, где производились разделение и фокусировка составляющих пучка с различными значениями отношения массы к заряду. В диагностической камере 9 производилось измерение токов ионных пучков, при помощи цилиндра Фарадея 10, оснащенного электростатической системой подавления вторичной ионно-электронной эмиссии. Скорость набора экспозиционной дозы и средняя плотность мощности регулировались током ионного пучка и частотой следования разрядных импульсов и составляли $5 \cdot 10^{12}$ ион/(см^2·с) и 1.5 мВт/см^2, соответственно. Рабочее давление $1 \div 2 \cdot 10^{-6}$ Торр обеспечивалось системой откачки на основе двух турбомолекулярных насосов.



а

б

Рис. 1. Экспериментальные установки: *а* – без магнитного сепаратора: 1 – катод (Ag, C), 2 – полый анод, 3– электрод отсечки вторичных электронов, 4 – извлекающий электрод, 5 – вакуумная камера, 6 – держатель образцов, 7 – образцы, 8 – коллектор, 9 – криогенный насос, 10 – времяпролетный масс-спектрометр, 11 – цилиндр Фарадея; *б* – с магнитным сепаратором: 1– катод вакуумной дуги (Ag, C); 2– держатель катода; 3– анод инициирующего разряда; 4– керамическая втулка; 5– ионный источник; 6– высоковольтный изолятор; 7– выходная камера; 8– магнитный сепаратор; 9– приемная камера; 10– цилиндр Фарадея

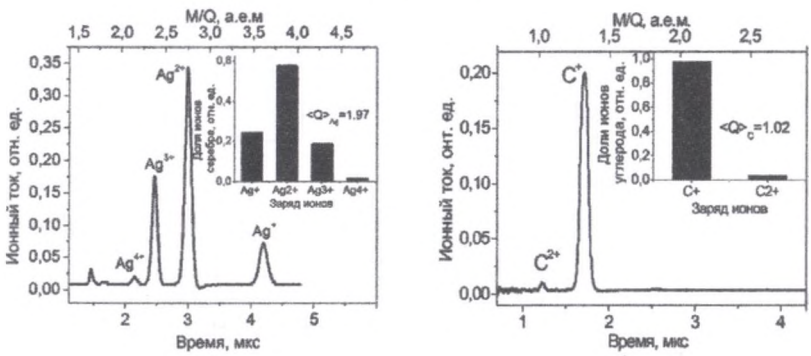
Измерения зарядовых состояний ионов на ионном источнике MEVVA-V.Ru (без магнитного сепаратора) проводили при помощи времяпролетного масс-зарядного спектрометра. С учётом средней зарядности ионов Ag в плазме вакуумного дугового разряда равной $\langle Q \rangle_{Ag} = 2$, средняя энергия ионов Ag в пучке составляла 40 кэВ. В случае применения углерода в качестве материала катода вакуумного дугового разряда, средняя зарядность ионов углерода составляет $\langle Q \rangle_C = 1$. Таким образом, средняя энергия ионов углерода соответствовала значению 20 кэВ.

Результаты исследования масс-зарядных составов ионных пучков, извлекаемых из плазмы вакуумного дугового разряда с катодами из графита и серебра представлены на рис. 2 (а,б) – времяпролетные спектры и содержание долей ионов f_n разных зарядностей, а также значения средних зарядностей $\langle Q \rangle$, определенных при помощи следующего выражения:

$$\langle Q \rangle = f_{1+} + 2 \cdot f_{2+} + \ldots + (n-1) \cdot f_{n-1} + n \cdot f_n \qquad (1),$$

где f_n – доля ионов с зарядностью $n = 1 \div 4$.

Измерение масс-зарядных спектров при работе ~~не~~ ионного источника MEVVA II [**Ошибка! Закладка не определена.**] с магнитным сепаратором производилось в ручном режиме, методом регистрации тока коллектора при изменении магнитного поля сепаратора. В полном потоке ионизованных атомных частиц присутствовали ионы серебра с зарядностями от 1+ до 4+. Суммарная доля атомных частиц «примесей», включая ионы атомарных водорода и кислорода, углерода и воды, по итогам исследования, составляла не более 5 %. Величина индукции магнитного поля (МП) при имплантации подбиралось таким образом, чтобы обеспечивать пучок ионов с одной зарядностью: пучок ионов серебра настраивали на зарядность 2+, пучок углерода – на зарядность 1+.



а *б*

Рис. 2. Масс-зарядный состав ионных пучков Ag и C

Методы исследования свойств материалов

Микротвердость измерялась на наноинденторе Nanotest 600 при нагрузке 0,5 мН. Поверхностное сопротивление измерялось при помощи тераомметра Е6-13А, в качестве контактов (электродов) использовался листовой вспененный графит в виде пластин, плотно прижатых к полимерному образцу. Значения удельного поверхностного сопротивления рассчитывались по формуле:

$$\rho = R\, b/l, \qquad (2)$$

где R – измеренное сопротивление, b – длина контактов, l – расстояние между контактами. Расчетная величина соответствует единице измерения Ом/квадрат.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Из рисунков 3 и 4 видим, что тенденции изменения физико-механических свойств полимерных материалов сохраняются как без применения, так и с применением магнитного сепаратора для получения моноэлементных ионных пучков. На рис. 3 *а* показано, что удельное поверхностное сопротивление полилактида снижается на 3–5 порядков величины. Предполагаемый механизм формирования электропроводности приповерхностных слоев может быть основан на непосредственном переносе заряда между электропроводящими частицами, образованными внедренными атомами Ag или углерода, при приложении внешнего электрического поля. С другой стороны, следует принимать во внимание присутствие в ионно-модифицированном приповерхностном слое ПЛ атомов "несвязанного" углерода, которые неизбежно образуются в результате деструкции макромолекул, под действием большой энергии, выделяемой при торможении ионов, сталкивающихся со структурными единицами экспериментальных образцов. Таким образом, изменения поверхностного сопротивления могут быть результатом совокупного влияния атомов внедренного металла и "несвязанного" углерода. С другой стороны, как можно заметить из рис.3 *б*, удельное поверхностное сопротивление поливинилового спирта после имплантации ионами серебра и углерода меняется незначительно, в пределах одного порядка величины, что может объясняться различным химическим строением этих двух материалов.

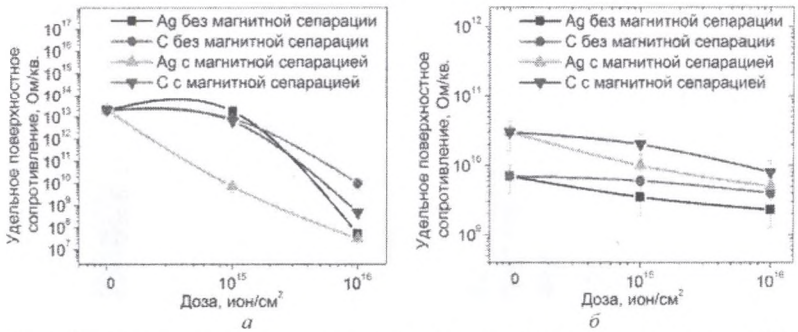


Рис. 3. Удельное поверхностное сопротивление полилактида (*а*) и поливинилового спирта (*б*)

Подобные зависимости наблюдаются при исследовании микротвердости образцов из ПЛ и ПВС после ионно-лучевой обработки. Исходные значения микротвердости для материалов несколько отличаются из-за разной молекулярной массы полимеров и, как следствие, различной плотности образцов. Однако тенденции изменений сходны для обоих типов обработки – значения микротвердости уменьшаются с увеличением дозы облучения ионами серебра. Небольшое повышение микротвердости при облучении сепарированным пучком углерода может быть связано с более интенсивными процессами карбидизации, происходящими в поверхностных слоях материалов в условиях ионной обработки, вследствие более высокой плотности мощности, обусловленной эффективной фокусировкой ионных пучков на выходе поворотного магнита.

Физико-химические свойства полимеров, облученных ионными пучками с экспозиционной дозой $1 \cdot 10^{16}$ ион/см^2 материалов совместно с функцией R_a^2/Z_e, где R_a – атомный радиус, Z_e – атомный номер, представлены на рисунках 5 и 6 в зависимости от атомного номера Z_e (12 для углерода, 47 для серебра). Можно заметить, что бóльшим значениям микротвердости и удельного поверхностного сопротивления соответствует большее значение отношения R_a^2/Z_e для углерода, а при Z_e=47 (Ag) эти значения ниже.

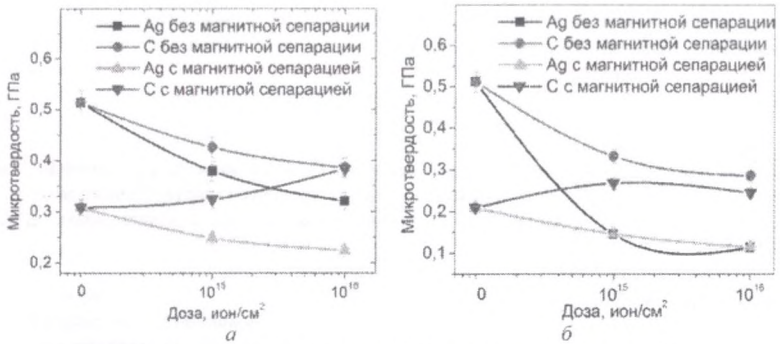


Рис. 4. Микротвердость полилактида (а) и поливинилового спирта (б)

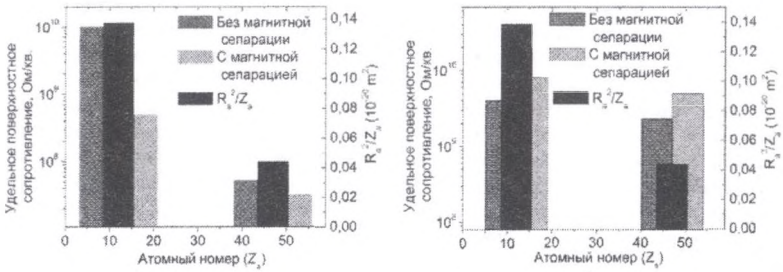


Рис. 5. Удельное поверхностное сопротивление ПЛ (а) и ПВС (б) и отношение квадрата радиуса атома к атомному числу (R_a^2/Z_e) в зависимости от атомного числа для дозы $1 \cdot 10^{16}$ ион/см^2

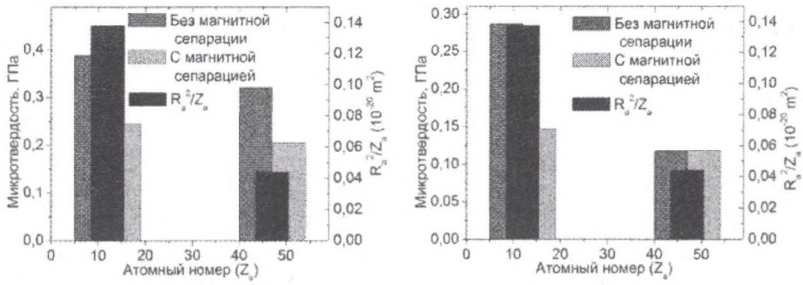


Рис. 6. Микротвердость ПЛ (а) и ПВС (б) и отношение квадрата радиуса атома к атомному числу (R_a^2/Z_e) в зависимости от атомного числа для дозы $1 \cdot 10^{16}$ ион/см^2

Кинетическое сечение имплантируемых ионов зависит от атомного радиуса и определяет число дефектов, порождаемых в поверхностном слое. Облучение энергетическими ионными пучками приводит к возникновению дефектов в поверхности полимерных материалов, которые, в свою очередь, вызывают изменение физико-механических свойств. Атомный номер имплантируемого иона определяет плотность заряженных частиц, внед-

ренных в поверхность материала в процессе имплантации, а также влияет на величину поверхностной проводимости имплантированного материала. Предполагается, что изменение удельного поверхностного сопротивления и микротвердости облученных полимеров вызвано взаимодействием двух конкурирующих процессов: образованием дефектов и внедрением носителей заряда (электронов) [6].

Таким образом, имплантированное серебро, с отношением $R_a^2/Z_e = 0{,}044 \cdot 10^{-20}$ м^2 в большей степени влияет на повышение электропроводящих свойств, а также микротвердости полилактида и поливинилового спирта, чем углерод с отношением $R_a^2/Z_e = 0{,}138 \cdot 10^{-20}$ м^2.

Заключение

Проведена имплантация образцов из полилактида и поливинилового спирта ионами серебра и углерода с применением ионных источников на основе вакуумного дугового разряда, а также исследованы физико-механические свойства облученных полимеров. Показано, что присутствие магнитного сепаратора на пути транспортировки пучков от ионно-оптической системы источника до ионных мишеней не влияет на характер изменений поверхностных свойств материалов. С увеличением экспозиционной дозы (флюенса) удельное поверхностное сопротивление и микротвердость ПЛ и ПВС уменьшаются независимо от присутствия магнитной сепарации ионов. В связи с этим фактом, можно сделать вывод, что именно внедренные ионы являются причиной модификации поверхностных свойств материалов, и вероятное напыление проводящей пленки вследствие эмиссии микрокапель из катодных пятен вакуумного дугового разряда в настоящем исследовании не выявлено. Предложен способ интерпретации зависимостей поверхностного сопротивления и микротвердости от материала имплантированных ионов, с применением параметра пропорционального отношению квадрата радиуса атома к атомному числу имплантируемых элементов (Ag и C).

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ_а 15-08-05496. Данное научное исследование (проект № 8.2.06.2017) выполнено при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

Список литературы

1. Nikolaev A.G., Savkin K.P., Yushkov G.Yu., Oks E.M., Oztarhan A., Akpet A., Kocabas E.H, Urkac E.S., Cireli I. Modification of the textile materials by vacuum arc ion source implantation. // Proceeding on 10th International Conference on Modification of Materials with Particle beams and Plasma Flows. – 2010. – P. 401-404. 401-404.
2. Kurzina I.A., Pukhova I.V., Botvin V.V., Davydova D.V., Filimoshkin A.G., Savkin K.P., Oks E.M. New materials based on polylactide modified with silver and carbon ions. // Proceedings of the 5th International Scientific Conference «New Operational Technologies» AIP Conf. Proc. – 2015 – V. 1688. – P. 030033.
3. Nikolaev A. G., Oks E. M., Savkin K. P., Yushkov G. Yu., Brown I. G. Upgraded vacuum arc ion source for metal ion implantation. // Review of scientific instruments. – 2012. – V. 83. – P. 02A501.
4. Anders A., Yushkov G. Y. Ion flux from vacuum arc cathode spots in the absence and presence of a magnetic field. // Journal of Applied Physics. – 2002. – V. 91. – No. 8. – P. 4824-4832.
5. Brown I.G. The Metal Vapor Vacuum Arc (MEVVA) High Current Ion Source. // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1985. – V. NS-32. – No. 5. – P. 1723.
6. Savkin K.P., Bugaev A.S., Nikolaev A.G., Oks E.M., Kurzina I.A., Shandrikov M.V., Yushkov G.Yu., Brown I.G. Decrease of ceramic surface resistance by implantation using a vacuum arc metal ion source //Proceeding on XXVth International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum. – 2012. – P. 554-557