

СИНТЕЗ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУР Hf–Ti–N ИЗ ПЛАЗМЕННОЙ ФАЗЫ

© 2024 г. М. М. Гребенщикова^а, *, М. М. Миронов^а

^а Казанский национальный исследовательский
технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, Казань, 420015 Россия

*E-mail: grebenshikova.marina@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.06.2023 г.

После доработки 26.07.2023 г.

Принята к публикации 01.08.2023 г.

В работе представлены характеристики процесса конденсации нитридных покрытий из плазменной фазы с ионной бомбардировкой (КИБ) с тремя электродуговыми испарителями титана и гафния на металлическую и коллагеновую подложки. Линейная расчетная скорость осаждения покрытия нитрида титана составила при токе дугового испарителя 65 А от 4.44 до 4.95 мкм/ч. Скорость роста покрытия из нитрида гафния при токе дугового испарителя 75 А находилась в области от 0.72 до 0.82 мкм/ч с доверительной вероятностью 0.9. При конденсации нитридов от двух гафниевых испарителей скорость роста покрытия составила 1.65 нм/с. Прочность натурального белкового волокнистого материала с нитридгафниевым покрытием не ухудшилась и предел прочности составил 10–12 МПа, также не изменился размер пор и паропроницаемость, исходя из температуры сваривания в 100°C наноструктура коллагена сохранилась стабильной. Наноструктура конденсатов представляет многослойную композицию с толщиной слоев 5–12 нм. Конденсаты нитридов на коллагене образуются в виде чешуйчатых структур, а также нитей диаметром 30 нм и длиной до 5 мкм. Установлена высокая устойчивость к коррозии и твердость, что позволяет рекомендовать полученный материал для снижения асептической неустойчивости металлических медицинских имплантов в эндопротезировании.

Ключевые слова: нитриды гафния и титана, технология КИБ, композиционное наноструктурированное покрытие, имплантаты

DOI: 10.56304/S2079562923030181

ВВЕДЕНИЕ

На основе проведенного обзора публикаций [1–5], касающихся получения и исследования многослойных наноструктурированных покрытий, конденсационный метод получения наноразмерных дисперсий, покрытий и композитов можно считать классическим. Наноструктурированные сверхтвердые покрытия из нитридов конденсируют из плазменной фазы на установках магнетронного и электродугового испарения. Синтез нитридов происходит из металлического пара и азота, активированного ионами металла непосредственно у поверхности и на подложке. Формирование столбчатой структуры на подложке происходит по механизму Странского–Крастанова [6] под воздействием ионной бомбардировки поверхности ионами металла.

На подложку подают отрицательный потенциал смещения и течет ионный ток рекомбинации. Плотность тока определяет активацию процесса и температуру подложки. Отсутствие активации ведет к осаждению рыхлых фрактальных повторяющихся

структур взамен покрытия. Адгезионные силы сцепления с подложкой при этом отсутствуют.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В работе представлены результаты реализации технологии получения многослойного покрытия на вакуумном оборудовании с тремя электродуговыми испарителями металла (рис. 1).

В процессе нанесения покрытия происходила очистка и активация поверхности подложки потоком ионов металла (Ti, Cu, Nb, Cr) при следующих условиях: среднее значение давления газа в вакуумной камере 10^{-3} Па (10^{-5} мм рт.ст.), подогрев в температурном диапазоне 300–500°C. Затем на подложку (изделие) 9 конденсировали переходный адгезионный подслои металла. Авторы предполагают, что конденсация металлического подслоя на холодную подложку может приводить к образованию тонкого рентгеноаморфного слоя, например, меди. Этот слой при прогреве переходит в нанокристаллическую структуру. Такие структуры

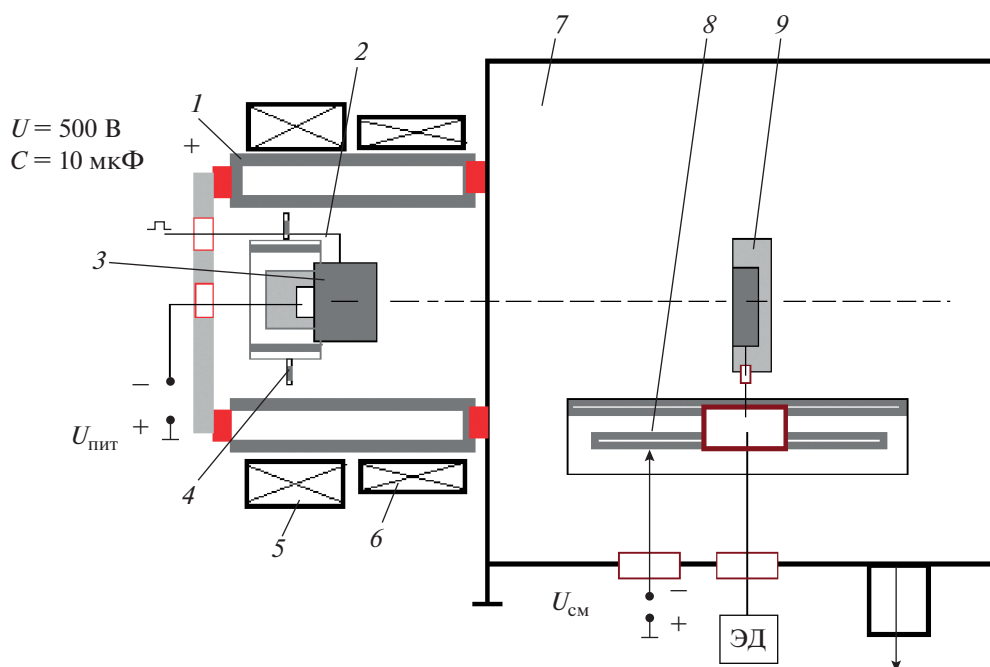


Рис. 1. Схема КИБ (PVD) конденсации. 1 – анод; 2 – поджигающий электрод; 3 – катод; 4 – экран; 5 – стабилизирующий соленоид; 6 – фокусирующий соленоид; 7 – рабочий объем; 8 – планетарный механизм; 9 – изделие.

представлены на рис. 2. На таких наноразмерных кристаллах устойчиво растут столбчатые кристаллы нитридов гафния и титана.

Для того, чтобы инициировать начало конденсации многослойного покрытия, напряжение очистки уменьшали с 1000 В до значений 200–300 В. Такие значения характерны для опорного напряжения технологии катодно-ионной бомбардировки (КИБ). Это уменьшает энергию ионов с 0.1 кэВ, ко-

торая применяется для процессов распыления поверхности материалов, до 5–10 эВ [7]. При этом равновесная температура подложки уменьшается до 300–400°C и происходит синтез нитридов.

На подслое одновременно и последовательно формировали покрытие из нитридов титана и гафния толщиной от 5 до 12 нм в течение времени полного оборота подложки относительно центра камеры. Конденсация нитридного покрытия происходила при давлении азота около 0.1 Па. Толщина единичного слоя покрытия определялась временем прохождения подложки мимо испарителя, т.е. частотой вращения подложки, которая составляла 2.5 мин⁻¹.

Провели расчет толщины конденсированного покрытия. Профиль покрытия рассчитывали через частоту вращения, расстояние до катодного узла, ширину зоны конденсации и нормальную скорость роста покрытия.

Линейная геометрическая скорость роста покрытия V определяющим образом зависит от расстояния r от подложки до центра камеры и расстояния R от катода до центра камеры и угла β отклонения точки роста покрытия от оси дугового испарителя и может быть выражена зависимостью [8]:

$$V = V_0 \frac{R^2(R\cos\beta - r)(R - r\cos\beta)}{(R^2 + r^2 - 2Rr\cos\beta)^2}.$$

Линейная расчетная скорость осаждения покрытия нитрида титана V_0 составила при токе

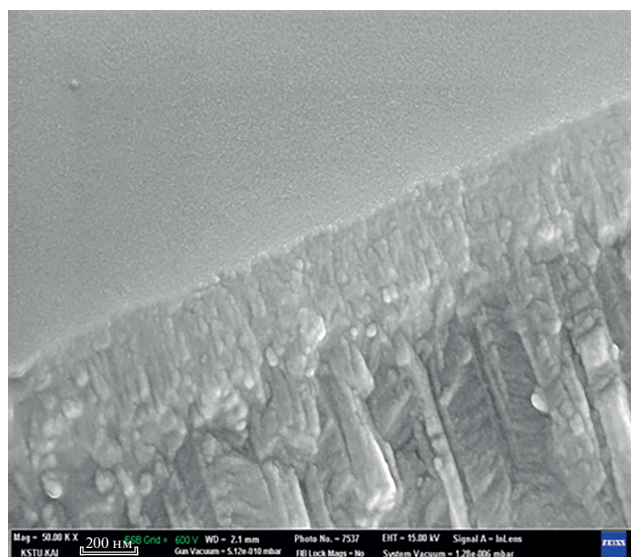


Рис. 2. Подслой и кристаллы нитридов.

Таблица 1. Характеристики многослойного покрытия Hf–Ti–N

Соединение	Толщина слоев, нм		Микротвердость, ГПа	Параметр шероховатости, Ra, мкм	Фазы	Пористость, %
	суммарно	один слой				
TiN	2400	6–12	3.2–14.5	0.05	TiN ₂ , TiN	2–3
HfN	2000	4–8	4.8–7.6	0.2	HfN ₂ , HfN	3–5
HfN + TiN	4400	10–20	4.8–12.0	0.1	TiN, HfTiN ₂ , HfN	3–4

дугового испарителя 65 А от 4.44 до 4.95 мкм/ч с доверительной вероятностью 0.9. Скорость роста покрытия из нитрида гафния при токе дугового испарителя 75 А находилась в области от 0.72 до 0.82 мкм/ч с доверительной вероятностью 0.9, что в пять раз ниже скорости роста нитрида титана. Поэтому, для уменьшения разницы толщин слоев титана и гафния, гафниевые слои формировали из пароплазмы двух испарителей.

Экспериментально определенная величина скорости конденсации нитрида гафния близка к значениям, приведенным в авторитетных информационных источниках [9] и составила, по версии исследователей, 1.65 нм/с.

Из анализа расчетных данных по приведенной зависимости следует, что в случае, когда угол отклонения ионного потока от оси испарителя составляет 15°, скорость роста покрытия замедляется в два раза и вертикальные размеры изделий для покрытия не должны превышать 550 мм в установке, взятой для исследований. В противном случае толщина покрытия будет составлять менее половины толщины в центральной зоне, а при величине телесного угла разлета испаренного материала на подложку 45° (на плоском сечении, проходящем через вершину конуса и диаметр окружности, перпендикулярной к высоте конуса), толщина приближается к нулю. Вращение изделия с частотой n на радиусе r и наличие трех испарителей значительно усложняют расчет скорости и толщины покрытия [8]. Если установить частоту вращения изделий в камере 2.5 мин⁻¹, то толщина слоев нитрида титана и нитрида гафния составит 10.4 и 6.9 нм.

Характеристики покрытия, полученного на этих режимах, приведены в табл. 1.

Проверка на сходимость результатов расчетов и экспериментальных исследований проведена на рентгенофлуоресцентных спектро스코пах Bruker “Tornado” и “Picofox”. Измерения показали равное массовое соотношение металлов в покрытии с вариациями ±10%.

Провели конденсацию покрытий на натуральном волокнистом полимере. Известно применение плазменных технологий для модификации волокнистых синтетических полимеров [10]. Однако натуральная кожа, как белковый полимер,

резко отличается ограниченной до 110°C термостойкостью по конформационным изменениям, объемно-пористой фибриллярной структурой с наличием активных групп NH₂ и COOH и содержанием до 18–20% химически связанной и адсорбированной воды. Привычная структура конденсатов, полученных с применением технологии КИБ на металле, изменяется при использовании в качестве подложки поверхности органических материалов объемно-пористой структуры.

Конденсацию нитридов титана из паро-плазменной фазы электродугового разряда проводили в атмосфере азота при давлении около 0.5 Па и токе дугового испарителя 55–60 А после выдержки образцов кожи. Образцы кожи перед конденсацией покрытия выдерживали в вакууме 0.1 Па в течение суток. Ионное травление не производили. Опорное напряжение не превышало 80 В. Режим конденсации устанавливали прерывистый во избежание перегрева натурального белкового полимера. Покрытие из нитридов имело на лицевой поверхности кожи золотистый цвет.

Прочность кожи определяли на разрывной машине Shimadzu AGS-X, она составила 10–12 МПа и мало отличалась от исходного значения. Определение влажности провели на анализаторе влажности MF-50 с результатом 12–14%, что допустимо по ГОСТ на кожу. Устойчивость к истиранию покрытия при сухом трении на установке марки ПОМ-5 составила 4 балла [11–12], температура сваривания образцов с покрытием находилась в диапазоне 98–102°C с доверительной вероятностью 0.9. Изменение размера малых, средних и больших пор, определенных порометром Porolux, по сравнению с контрольным образцом находилось в пределах ошибки измерения.

Поверхность покрытия с толщиной менее 1 мкм на коже по рельефу резко отличается от рельефа более толстых покрытий толщиной 2–3 мкм. Поверхность последних напоминает твердую бугристую корку с трещинами и микрокаплями металла. Тонкое покрытие образуется в процессе роста “вискеро” с длиной до 5000 нм и диаметром 30–60 нм, которые “ломаются”, липнут к поверхности и зарастают нитридными слоями, как видно

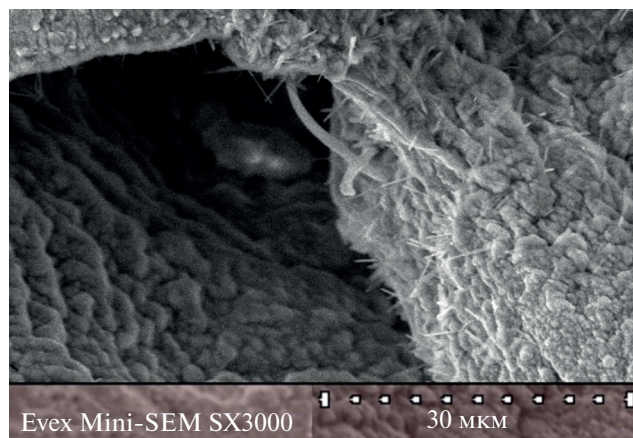


Рис. 3. Поверхность нитридного конденсата с висцероподобными элементами на коллагенсодержащей подложке.

на рис. 3. Вискеры образуются при конденсации нитридов в отсутствие ионной бомбардировки.

Тонкие покрытия толщиной в 200 нм представлены не слипающимися чешуйчатыми структурами — это проиллюстрировано на рис. 4. Кожа с таким покрытием сохраняет паропроницаемость, эластичность, а покрытие замедляет миграцию ионов хрома из кожи в 35 раз [11].

Высота и диаметр чешуек составляют около 200 нм, они соединены с фибриллами объемно-пористой структуры. В структуре чешуек просматриваются столбчатые кристаллы, характерные для нитридных конденсатов. Кристаллы диаметром 20–50 нм имеют длину, равную толщине покрытия. Рост кристаллов в столбчатом направлении не прерывается с переходом от одной металлической паро-плазменной фазы титана к другой, например гафния. В спектральном изображении видна многослойная наноструктура покрытия из нитридов титана и гафния на поликорунде с четкой границей между фазами TiN и HfN (рис. 5) [12]. Срез покрытия проводили ионными потоками большой интенсивности.

Дополнительное увеличение среза покрытия, полученного на спектроанализаторах, позволило оценить толщину монослоя нитридов титана и гафния. Толщина слоев составила 6–10 нм, что допустимо согласуется с расчетными данными. Отчетливо видны слои с титаном и слои с гафнием. Исследования показали высокую стойкость композиционного покрытия к коррозии. Скорость миграции ионов гафния в водных растворах хлористого натрия концентрации 0.9% при температуре человеческого тела не превышала значения 10^{-15} моль/см² ч. Такую чрезвычайно высокую стойкость к коррозии можно объяснить плотной структурой покрытия и особенно зон между кристаллами. Зоны соединены структурой с

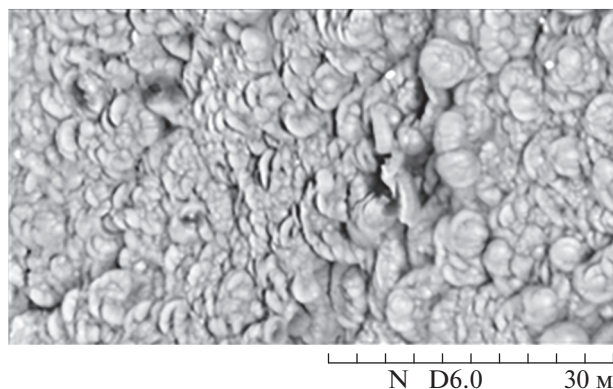


Рис. 4. Чешуйчатая структура нитридов на коллагенсодержащей подложке.

условной формулой TiHfN_2 , которая обнаруживается по всем границам соприкосновения столбчатых кристаллов по боковой поверхности и в самих столбах по направлению их роста и при послойном переходе от нитрида титана к нитриду гафния и обратно. Максимальную интенсивность в нитридных фазах имеют плоскости отражения с индексом 111, что подтверждает преимущественный рост кристаллов в направлении к источнику плазмы [13, 14].

Благодаря высокой инертности многослойного покрытия на основе нитрида гафния, оно может рассматриваться как барьерное биосовместимое с

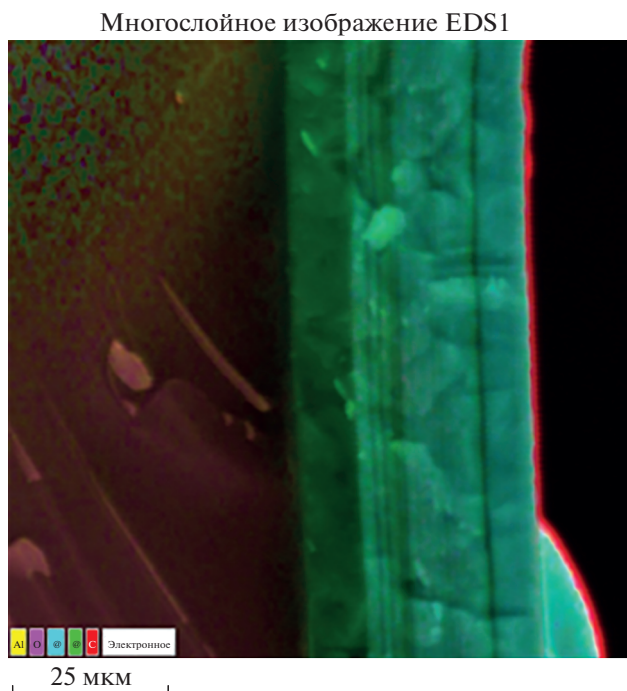


Рис. 5. Структура среза многослойного покрытия.

живым организмом покрытие и использоваться для борьбы с асептической неустойчивостью металлических костных имплантатов и натурального материала изготовления экзопротезов [15–17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены результаты исследования процесса конденсации нитридных покрытий из плазменной фазы с ионной бомбардировкой (КИБ) с тремя электродуговыми испарителями титана и гафния на металлическую и коллагеновую подложки. Линейная расчетная скорость осаждения покрытия нитрида титана составила при токе дугового испарителя 65 А от 4.44 до 4.95 мкм/ч. Скорость роста покрытия из нитрида гафния при токе дугового испарителя 75 А находилась в области от 0.72 до 0.82 мкм/ч с доверительной вероятностью 0.9. При конденсации нитридов от двух гафниевых испарителей скорость роста покрытия составила 1.65 нм/с.

Структура покрытия на термостойких подложках представляет многослойную композицию с последовательно чередующимися слоями нитридов титана и гафния. Толщина слоев в покрытии составляет от 5 до 12 нм. Благодаря наноструктуре, покрытие имеет повышенную твердость и стойкость к коррозии. Скорость миграции ионов гафния в водных растворах не превышала значения 10–15 моль/см² ч. Такую чрезвычайно высокую стойкость к коррозии можно объяснить плотной структурой. Высокая устойчивость к коррозии и твердость позволяют рекомендовать полученный материал для снижения асептической неустойчивости металлических медицинских имплантов в эндопротезировании.

Прочность натурального белкового волокнистого материала — кожи натуральной с нитридным титаногафниевым покрытием не ухудшилась после термического воздействия в ионно-плазменном процессе и предел прочности составил 10–12 МПа, также не изменился размер пор и паропроницаемость. Исходя из температуры сварива-

ния в 100°C, наноструктура коллагена сохранилась стабильной. Конденсаты нитридов на коллагене образуются в виде чешуйчатых структур, а также нитей диаметром 30 нм и длиной до 5 мкм. Натуральную кожу с таким покрытием можно использовать в культеприемниках и стелечных конструкциях экзопротезов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Лясников В.Н., Лясникова А.В., Дударева О.А. Плазменное напыление. 2016. Саратов: СГТУ им. Гагарина.
2. Дарковский Ю.В., Матлахов В.П. // СТИН. 2006. № 12. С. 17.
3. Абдуллин И.Ш., Миронов М.М., Васильев И.И. // Вестник Казан. технол. ун-та. 2012. № 20. С. 29.
4. Mironov M.M., Grebenshchikova M.M., Mironova E.A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 1923 (1). P. 012005.
5. Geng D., Li H., Chen Z., Xu Y.X., Wang Q. // J. Mater. Sci. Technol. 2022. V. 100. С. 150.
6. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. и др. Введение в физику поверхности. 2006. Москва: Наука.
7. Беграмбеков Л.Б. Процессы в твердом теле под действием ионного и плазменного облучения. 2008. Москва: МИФИ.
8. Кунченко Ю.В., Кунченко В.В. // ФИП. 2005. Т. 3 (3-4). С. 199.
9. Клесников Д.А. и др. // ФИП PSE. 2012. V. 10 (1).
10. Voznesensky E.F. et al. // Mater. Lett. 2022. V. 308. P. 131193.
11. Миронов М.М. и др. // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20 (12). С. 58.
12. Миронов М.М., Гребенщикова М.М., Стародумова Е.В. // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19 (24). С. 85.
13. Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V. // Symmetry. 2021. V. 13. P. 927.
14. Varaksin A.Yu., Ryzhkov S.V. // Symmetry. 2022. V. 14 (11). P. 2433.
15. Миронов М.М. и др. Патент РФ № 2554773. 2015.
16. Гребенщикова М.М. и др. Патент РФ №2016145729. 2017.
17. Абдуллин И.Ш. и др. Патент РФ № 118861. 2012.

Synthesis of Multilayer Nanostructures Hf–Ti–N from the Plasma Phase

M. M. Grebenshchikova^{1,*} and M. M. Mironov¹

¹Kazan National Research Technological University, Kazan, 420015 Russia

*e-mail: grebenshchikova.marina@yandex.ru

Received June 14, 2023; revised July 26, 2023; accepted August 1, 2023

Abstract—The paper presents characteristics of the condensation process of nitride coatings from the plasma phase with ion bombardment (Arc-PVD) using three electrode arc evaporators of titanium and hafnium onto metallic and collagen substrates. The calculated linear deposition rate of titanium nitride coating ranged from 4.44 to 4.95 μm/h at an arc evaporator current of 65 A. The growth rate of hafnium nitride coating at an arc evaporator current of 75 A ranged from 0.72 to 0.82 μm/h with a confidence probability of 0.9. When condensing nitrides from two hafnium evaporators, the coating growth rate was 1.65 nm/s. The strength of the natural protein fibrous material with hafnium nitride coating remained unchanged at 10–2 MPa, and there

was no alteration in pore size and vapor permeability. Based on a welding temperature of 100°C, the nanostructure of collagen remained stable. The nanostructure of the condensates represents a multi-layer composition with layer thicknesses of 5–2 nm. Nitride condensates on collagen form as scale-like structures, as well as threads with a diameter of 30 nm and lengths up to 5 μm . High corrosion resistance and hardness have been established, recommending the produced material for reducing the aseptic instability of metallic medical implants in endoprosthetics.

Keywords: hafnium and titanium nitrides, Arc-PVD technology, composite nanostructured coating, implants