УДК 66-984; 66.088

М. М. Гребенщикова, Е. А. Ванюкова, Р. А. Кайдриков, И. Ш. Абдуллин

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ КОНДЕНСАЦИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР НИТРИДОВ ТИТАНА И ГАФНИЯ НА ПОДЛОЖКУ ИЗ ПРИРОДНОГО ПОЛИМЕРА

Ключевые слова: наноразмерные конденсаты, нитриды титана и гафния, природный полимер.

Исследовано влияние наноразмерных конденсатов нитридов титана и гафния на подложку из натуральной кожи.Установлено, что что состав конденсата – соотношение нитридов титана и гафния зависит от технологических факторов. Полученная структура жесткая, малопроницаемая и отслаивающаяся.

Keywords: nanoscale condensates, titanium nitride and hafnium, a natural polymer.

The effect of nano-sized titanium nitride condensates and hafnium on a substrate made of natural kozhi.Ustanovleno that the composition of the condensate - the ratio of titanium nitride and hafnium depends on technological factors. The structure is hard, tight and flaky.

Плазменные конденсаты нитридов некоторых переходных металлов, в том числе гафния, циркония, хрома обладают биологической совместимостью с клеточными структурами, при этом в определенной степени угнетают рост болезнетворной микрофлоры [1,2].

Представляет интерес анализ механизма конденсации структур в условиях ионной бомбардировки в атмосфере реагирующего газа азота из металлической плазмы дугового разряда (рисунок 1). Испарение металлов осуществляли при токе дуги 60 – 80А в отсутствие магнитного поля фокусирующей катушки. Формирование покрытия происходило при давлении азота в диапазоне 0,01- 1 Па.

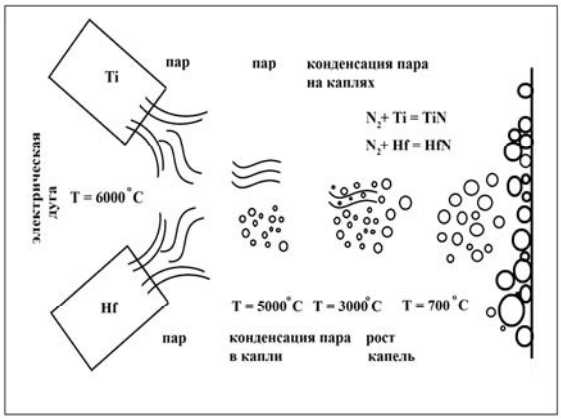

Рис. 1 – Процесс формирования наноструктур нитридов гафния и титана на поверхности натуральной кожи

На основании устоявшихся понятий о природе электродуговых разрядов, плазмохимических реакциях синтеза нитридов в пароплазменной фазе и результатов экспериментальных исследований, установлено, что ключевым моментом, определяющим начало процесса конденсации нитридов, является образование в металлической пароплазменной фазе центров кристаллизации нитридов [3]. Такие центры появляются при конденсации паров гафния при температуре ниже 5400 ^{o}C.

В этих условиях титан находится в парообразном состоянии, т.к. его температура кипения на 2000 ^{o}C ниже, здесь же имеется реагирующий газ – азот.

Молекулы азота находятся в возбужденном состоянии, и наблюдается эмиссионный спектр молекулярного азота со свечением розовым цветом, т.е. длинами волн вблизи 400 нм и 650-750 нм. Наличие свечения зависит от давления азота и начинается при давлении большем, чем 0,06 – 0,07 Па, становится интенсивным и устойчивым при 0,2-0,3 Па.

Повышение давления до 0,8-1,0 Па приводит к увеличению интенсивности свечения, что свидетельствует о повышении плотности возбужденных молекул.

Отсутствие свечения при давлениях меньше 0,06 Па принимали за отсутствие реакционноспособных молекул азота во внутрикамерном пространстве и невозможности образования нитридов. Наноразмерные конденсаты гафния перемещаются совместно с пароплазменной металлической фазой гафния и титана в сторону подложки за счет разности давлений.

Электродуговой газовый разряд металлической плазмы низкого давления имеет значительную термическую неравновесность. Она связана с большей подвижностью электронов, чем тяжелых нейтральных и заряженных положительных ионов гафния и титана. В таких условиях, тела, находящиеся в разряде заряжаются отрицательным зарядом и при движении испытывают бомбардировку положительно заряженными ионами гафния и титана. Их рекомбинация на поверхности поддерживает температуру наночастиц, которая интенсивно падает за счет излучения и высокой температуры конденсатов ($E \approx \sigma T4$) и ведет к образованию сплавов гафния и титана, которые растворяются друг в друге без ограничения. Кроме прочего, элементы четвертой группы при температуре выше 700 - 800^{o}C интенсивно поглощают газы: кислород, азот, водород, вначале с искажением кристаллической решетки и образованием α-

растворов, а затем и образованием химических соединений – оксидов [4]. Низкое парциальное давление кислорода из остаточной атмосферы – менее 10-2 Па препятствует образованию оксидов.

В гафнии происходит растворение азота, границей взаимодействия которых определено ранее давление в 0,06 Па. В гафнии также растворяется углерод, присутствующий в виде масляных паров из вакуумных откачных систем.

Происходит рост в размерах капельных структур за счет конденсации на их поверхности паров гафния и титана, как на центрах охлаждения, укрупнение капель из-за слипания в процессе движения к подложке. Интенсивный и равномерный рост наноразмерных капель начинается при уменьшении температуры потока до 700 – 900 ^{o}C. При этой температуре происходит образование нитридов титана и гафния из металлической плазмы по реакции

Ti+ + N*2 + e → Ti N,
Hf + + N*2 + e →Hf N.

Реакция образования нитридов также происходит с возбужденными атомами азота и элементарными металлами в парообразном состоянии

Ti + N*2 → Ti N,
Hf + N*2 → Hf N.

Химические реакции приводят к преимущественному расходу ионов и паров металлов, имея в избытке азот. На подложке формируется слой конденсата из смеси нитридов титана и гафния с наноразмерными структурными элементами. Причем, пространственная структура нитридов, осажденная при давлениях 0,05 – 0,5 Па, отличается от структуры, осажденной при давлении 0,5 – 1,0 Па. Нитриды, полученные при более высоких давлениях, хрупкие, ломкие и осыпаются с высокомолекулярной подложки.

Исследован процесс формирования структуры конденсированных слоев нитридов. При низких давлениях 0,05 – 0,5 Па формирование слоя конденсата нитридов происходит из шарообразных наноразмерных фрагментов нитридов смеси гафния и титана с размерами 50 – 200 нм. Фрагменты имеют отрицательный заряд и осаждаются на белковую структуру вблизи аминогрупп с положительным зарядом. Так происходит формирование начальных «островков» активности на поверхности кожи.

Для усиления эффекта электростатического притяжения кожу в камере установки закрепляют на поверхности металлического барабана, на который подают положительный знак опорного напряжения в 40 – 100 В. Адгезия наноразмерных фрагментов с поверхностью кожи происходит за счет сил межатомного притяжения (сил Ван-дер-Ваальса) и за счет ионных сил. На образовавшиеся активные центры с отрицательным потенциалом осаждаются другие наноразмерные фрагменты, интенсивно конденсируются нитриды гафния и титана. Шаровидные фрагменты частично укрупняются, зарастают нитридами, но их поверхностный слой не становится сплошным.

Структура полностью не зарастает, видна основа – шарообразные фрагменты, которые продолжают осаждаться на подложку, но не успевают полностью зарасти. Структура получается подвижной, пластичной. Для ее формирования необходимо отделить «крупную» микрокапельную фракцию, образующуюся при горении электродуги и вырывов металла.

Для этих целей изобретено и запатентовано каплеулавливающее устройство [5]. Оно производит защиту от микрокапельной фазы дуговых испарителей.

Как показал спектральный анализ с микроанализатором, сконденсированный слой состоит из нитридов титана и гафния, соотношение которых зависит от технологических условий осаждения и находится на уровне 20% гафния от общей массы. При повышенных давлениях, более 0,5 Па и до 1 Па структура конденсата на коже формируется из игольчатых кристаллов нитридов с начальным диаметром 20 – 50 нм и длиной до 3 – 5 мкм.

Такие кристаллы нитридов образуются и хорошо «растут» в условиях избытка азота. Вероятно, их инициирующим центром являются также наноразмерные капли конденсата от паров в первую очередь гафния, а затем титана. Наличие значительных концентраций исходных веществ в системе для формирования нитридов азота и пароплазменной фазы металлов приводит преимущественно к росту игольчатых кристаллов нитридов титана и гафния с кубической кристаллической решеткой. Кристаллы осаждаются на подложку и при наличии азота и паров металлов зарастают нитридами до сплошного, коркообразного слоя.

Рост фрагментов слоя ускоряют постоянно осаждающиеся кристаллы нитридов и создают благоприятные условия конденсации. Рост фрагментов слоя идет по активным центрам, удлиняя, изгибая, сращивая игольчатые кристаллы.

Размеры кристаллов на конденсатах по длине достигают 5 мкм и более. Игольчатые кристаллы, не имеющие факторов для роста, и находящиеся в затемненных местах подложки, осыпаются, не образуя покрытия. Спектральный анализ состава с микроанализатором и ионным травлением показал, что состав конденсата – соотношение нитридов титана и гафния зависит от технологических факторов.

Полученная структура жесткая, легко ломается вдоль игольчатых элементов, малопроницаемая и отслаивающаяся.

Литература

1 Абдуллин И.Ш. Цитотоксические свойства плазменных конденсатов / И.Ш.Абдуллин, М.М.Гребенщикова // Вестник Казанского технологического университета. – 2010.- №10 – С.388 - 391.

2 Абдуллин И.Ш. Исследование общей токсичности плазменных конденсатов металлов и нитридов/

И.Ш.Абдуллин, М.М. Гребенщикова //Вестник Казанского технологического университета. – 2010.- №11 – С.546-547.
3 Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. - М.: Металлургия, 1973. – 400 с.
4 Нарита К. Кристаллическая структура и свойства неметаллических включений в стали. – М.: Металлургия, 1969. - 192 с.
5 Пат. 110088 RU. Устройство для нанесения покрытий в вакууме/ М.М. Гребенщикова; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».- заявка №2011113754; заявл.08.0.2011; опубл.10.11.2011.

© **М. М. Гребенщикова** – канд. техн. наук, асс. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, grebenschikova.marina@yandex.ru; **Е. А. Ванюкова** - магистр КНИТУ **Р. А. Кайдриков** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ; **И. Ш. Абдуллин –** д-р техн. наук, проф., зав. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, abdullin_i@kstu.ru.