

М. М. Гребенищикова, Е. В. Кондратьев, М. М. Миронов

**ВЛИЯНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ
НА ВЫХОД НАНОЧАСТИЦ ИЗ ТИТАНОГАФНИЕВОГО
НИТРИДНОГО БИМЕДИЦИНСКОГО МАТЕРИАЛА**

Казанский национальный исследовательский технологический университет

e-mail: grebenshnikova.marina@yandex.ru, kondr17_00@mail.ru,
mironov.medinstrument@yandex.ru

Металлическая плазма гафния и титана дугового разряда в среде азота позволяет формировать наноконпозиционные многослойные покрытия из нитридов. Толщина индивидуальных слоев таких покрытий составляет от 14 до 25 нм при общей толщине покрытий до 3 мкм. Покрытие содержит наночастицы нитрида гафния размером в 6–20 нм, формирующиеся в процессе конденсации покрытия на поверхность подложки. Наночастицы нитрида гафния мигрируют в водные растворы NaCl (физраствор), который использован как имитатор плазмы крови. Определена скорость миграции наночастиц, она составляет от 35 до 0,34 фмоль/см²·ч. Воздействие потока низкоэнергетических ионов аргона и азота, генерируемых плазмой пониженного давления, с энергией до 70–80 эВ на поверхность нитридного гафниевого покрытия позволяет регулировать скорость миграции, т. е. его биологическую активность, что важно для медицинского применения покрытий.

Ключевые слова: нитрид гафния, нитрид титана, низкоэнергетические ионы, скорость миграции

M. M. Grebenshchikova, E. V. Kondratyev, M. M. Mironov

**THE EFFECT OF LOW-ENERGY IONS ON THE YIELD OF NANOPARTICLES
FROM TITANIUM-HAFNIUM NITRIDE BIOMEDICAL MATERIAL**

Kazan National Research Technological University

Metallic plasma of hafnium and titanium arc discharge in a nitrogen allows to form nanocomposite multilayer coatings from nitrides. The thickness of individual layers of such coatings ranges from 14 to 25 nm, with a total coating thickness of up to 3 μ m. The coating contains hafnium nitride nanoparticles with a size of 6–20 nm, formed during the condensation of the coating on the substrate surface. Hafnium nitride nanoparticles migrate into aqueous solutions of NaCl (saline), which is used as a simulator of blood plasma. The migration rate of nanoparticles has been determined; it ranges from 35 to 0.34 fmol/cm² h. The effect of a flow of low-energy argon and nitrogen ions generated by low-pressure plasma with an energy of up to 70–80 eV on the surface of the nitride hafnium coating allows to regulate the migration rate, i.e. its biological activity, which is important for the medical use of coatings.

Keywords: hafnium nitride, titanium nitride, low-energy ions, migration rate

Высокоэнтальпийную плазму генерируют газовые разряды большой плотности мощности. Она характеризуется большим теплосодержанием, но не с точки зрения энергии ионов, которая определяется их кинетической энергией и энергией рекомбинации. Энергия рекомбина-

ции ионов аргона плазмы ВЧЕ и ВЧИ разрядов составляет $W_i = 15,76$ эВ и превосходит энергию рекомбинации ионов титана в электро-дуговых разрядах (для титана $W_i = 6,8$ эВ) металлической плазмы более, чем в два раза, но уступает последней в плотности тока ионов

(А/м^2), т.е. в теплосодержании [1]. Значительное теплосодержание дугового разряда электродугowych плазмотронов позволяет плавить, испарять и ионизировать все тугоплавкие металлы – вольфрам, молибден, гафний с температурой испарения более $5000\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием металлической высокоэнтальпийной плазмы в реагирующих газах типа N_2 , CH_4 , O_2 с синтезом в плазмохимических реакциях соединений из сверхтвердых нитридов, карбидов, оксидов по технологии конденсации с ионной бомбардировкой (КИБ, или Metal Vapor Vacuum Arc - MeVVA). Их конденсация позволяет получать тонкопленочные покрытия высокой твердости, термостойкости и износостойкости. Причем значительно больший эффект от конденсации таких покрытий получается при формировании архитектуры покрытий в виде многослойной системы [2].

Многослойные нанокompозитные покрытия значительно отличаются от традиционных материалов, и представляют иное направление изучения свойств материалов. Это особый класс наноматериалов, характеризующийся гетерогенной структурой, которая образована практически не взаимодействующими фазами со средним линейным размером структурных элементов менее 100 нм. Нанокompозитные покрытия могут быть классифицированы согласно трем основным критериям:

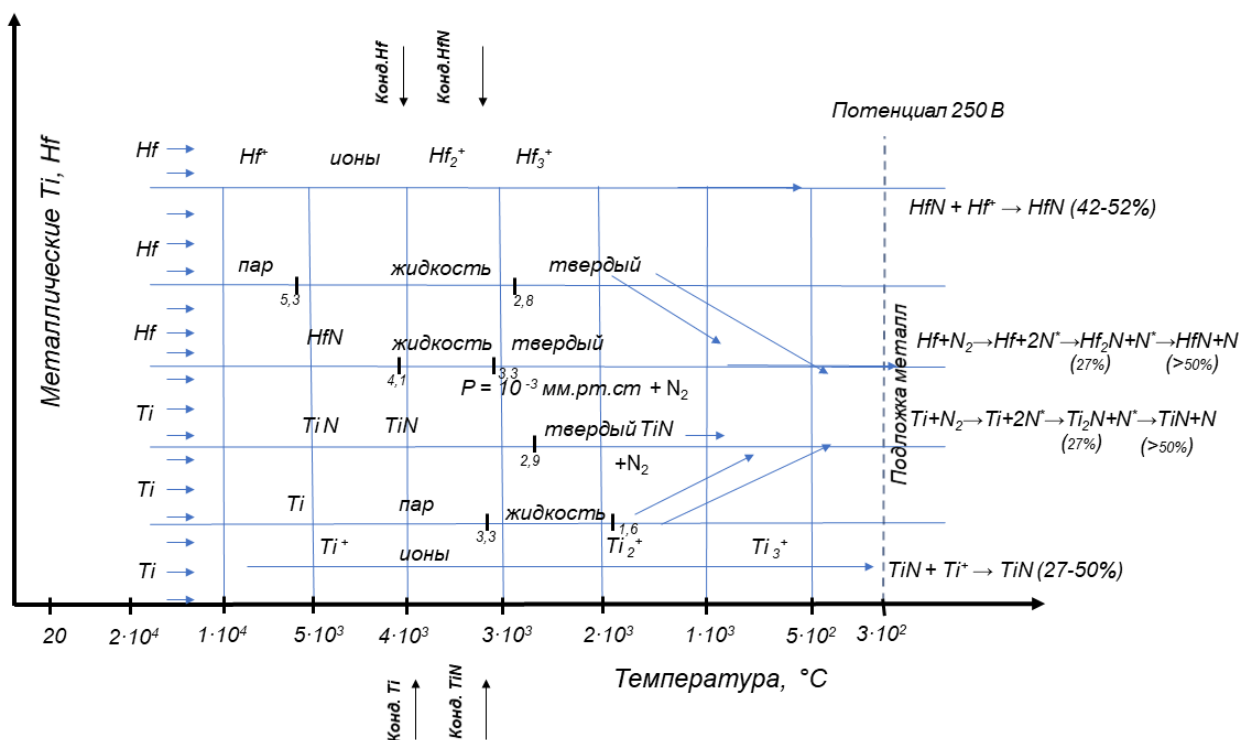
1 – твердость; 2 – фазовый состав; 3 – размерность отдельных фаз нанокompозита.

Научные достижения последних десятилетий в области нанотехнологий, признание соотношения Холла-Петча, позволили спрогнозировать оптимальную толщину слоев многослойных нанокompозиционных покрытий, которая должна составлять около 10 нм. При таком строении у наноструктурированного материала достигаются максимальные прочностные показатели из-за самоупрочнения системы за счет сил межмолекулярного взаимодействия. Также повышается их стойкость к коррозии из-за изменения электрохимического потенциала слоев материала в процессе последовательного коррозионного растворения слоев, количество которых может быть более ста [3]. При этом регистрируется два типа структур, приводящих к повышенной прочности нанокompозитов: столбчатая (колонновидная) структура и наноразмерная, состоящая из нанозерен или нанопластин [4]. К преимуществам многослойных

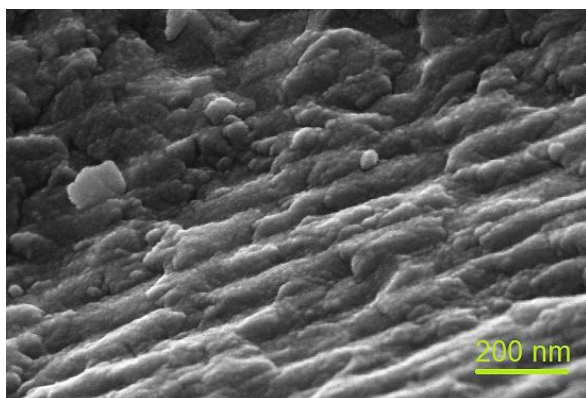
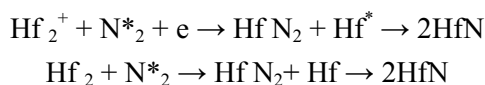
покрытий можно также отнести обрыв распространения микро- и нанотрещин на границах раздела фаз слоев с достижением разрушающих напряжений в материале.

Многослойные нитридные титаногафние-вые покрытия привлекают внимание в биомедицинском материаловедении из-за высокой стойкости нитридов гафния к средам живого организма и отсутствию клеточной токсичности (цитотоксичности) [5]. Значительную роль играет устойчивость биомедицинского материала к средствам стерилизации. Эти свойства обусловлены повышенной молярной стандартной энтальпией образования нитрида гафния, составляющей 88 ккал/моль [1], что больше чем у нитридов циркония и титана и сверхрешетчатой структурой покрытия, состоящей из множества чередующихся попарно слоев с периодом сверхрешетки от нескольких нанометров до ~ 15 нм. Нитрид гафния в нанокompозите придает повышенную биологическую стойкость и совместимость материалов с тканями живого организма и отвечает жестким медикотехническим требованиям и испытаниям [5, 16]. Состав покрытий запатентован [6, 7], впервые обнаружены и исследованы новые свойства и особенности технологии конденсации в вакууме многослойного нитридного титаногафниевого покрытия в структуре нанокompозита.

Конденсация покрытия из нитрида гафния отличается механизмом и течением плазменной фазы при конденсации известных нитридов, в частности эталона таких покрытий – нитрида титана. В отличие от молекулярного течения ионной составляющей титана при формировании покрытия, скорость движения которой достигает 1 км/с, молекулярного течения ионов гафния от источника дугового разряда до подложки не просматривается. Такие предположения не нарушаются, даже если принять во внимание укрупнение ионной составляющей титана до бинарных и тройных соединений с энергией образования 0,2 и 0,3 эВ до Ti_2 и Ti_3 [8]. Течение компонентов, составляющих гафниевую плазму, более сложное – столкновительное и с конденсацией паров металла в кластеры из-за значительного градиента температур при охлаждении паров с температуры $5300\text{ }^\circ\text{C}$ [9]. На рис. 1 представлена схема конденсации нитридов гафния и титана с указанием основных температурных переходов систем.



Видно, что при температуре конденсации гафния из паров, титан и нитрид титана находятся в парообразном состоянии и не могут образовать конденсированных систем. Кластеры нитридов с оценочным количеством атомно-молекулярной фазы около 20–50 единиц образуют нанофазы с размером от 6 до 20 нм. Нанок капли гафния при быстром охлаждении излучением в плазменном потоке до температуры 1000 °С, интенсивно поглощают азот и образуют нитриды в плазмохимических реакциях:



Эти наночастицы из нитридов осаждаются на поверхность покрытия и закрываются нитридной фазой, оставаясь в слоях покрытия, как показано на фото сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рис. 2.

Наночастицы размером 6–20 нм хорошо видны во вторичных электронах на СЭМ микроскопе на изломе покрытия. Большинство частиц обнаруживается на границах стыковки фаз HfN/TiN . Материал покрытия включает нитриды гафния и титана близкие по составу к стехиометрическому. Наночастицы состоят из нитридов гафния, что определено спектрометром энергетической дисперсии INCA X-MAX (Oxford Instruments) высокого разрешения с интервалом разрешения энергий 127 эВ. Металлическая фаза гафния и титана в структуре частиц не обнаружена. Наличие многослойной наноархитектуры подтверждено наноиндентированием, Оже спектрометрией, СЭМ, анализатором наночастиц NanoBrook 90Plus Zeta Particle Size Analyzer, работающим на принципе динамического рассеяния света. Результаты измерений размеров наночастиц имеют хорошую сходимост и размеры наночастиц укладываются в диапазон от 6 до 20 нм, учитывая неопределенность в системе наноизмерений и диапазоны измерений.

Установлено, что многослойные покрытия проявляют биоактивные свойства – угнетают

рост болезнетворной микрофлоры [5, 12, 17]. Бактериостатические свойства подтверждены при экспериментальных исследованиях воздействия на золотистый стафилококк, кишечную палочку и другую микрофлору при непосредственном контакте.

Такие условия соблюдаются у костных имплантатов, когда между костной тканью и металлом развивается пленочная инфекция с ограниченным доступом потоков крови и лимфы. Выход наночастиц из покрытия помогает бороться с инфекцией [12], которая резорбирует костную ткань и ослабляет винтовое крепление инженерной конструкции. Послеоперационные осложнения по поводу остеосинтеза составляют в мире от 8 до 10 %, а длительность реабилитации находится в пределах двух недель [10, 15]. Дальнейшее воздействие (выделение) наночастиц из покрытия в живой организм является небезопасным и малоизученным.

С целью повышения концентрации наночастиц в поверхностном слое покрытия и уменьшения скорости миграции наночастиц в организм со временем, проведены исследования по воздействию потока низкоэнергетических ионов

ВЧЕ плазмы пониженного давления на многослойные покрытия из нитридов титана и гафния с наночастицами нитрида гафния в составе. Энергия ионов аргоново-азотной смеси не может превышать 70–80 эВ, плотность ионного тока $2,5 \text{ А/м}^2$, что гарантирует отсутствие интегрального теплового и деструктивного воздействия на структуру и состав покрытия с наночастицами [11]. Оптимальный режим обработки составлял 20–30 минут при колебательной мощности генератора 1000–1200 Вт, частоте возбуждения разряда 13,56 МГц и давлении аргоново-азотной смеси в вакуумной камере 20 Па. При таком режиме обработки достигается минимальный выход по размерам наночастиц в диапазоне от 7 до 13 нм. Концентрацию наночастиц определяли по содержанию элемента гафния масспектрометром «NexION 300D» при чувствительности по гафнию 0,1 ppt и контакте покрытия с изотоническим раствором NaCl при температуре раствора 35–37 °С в течение 24–720 часов. Скорость миграции гафния рассчитывали с учетом площади подложки и объема экстрагирующей жидкости. Результаты исследований обобщены и представлены на рис. 3.

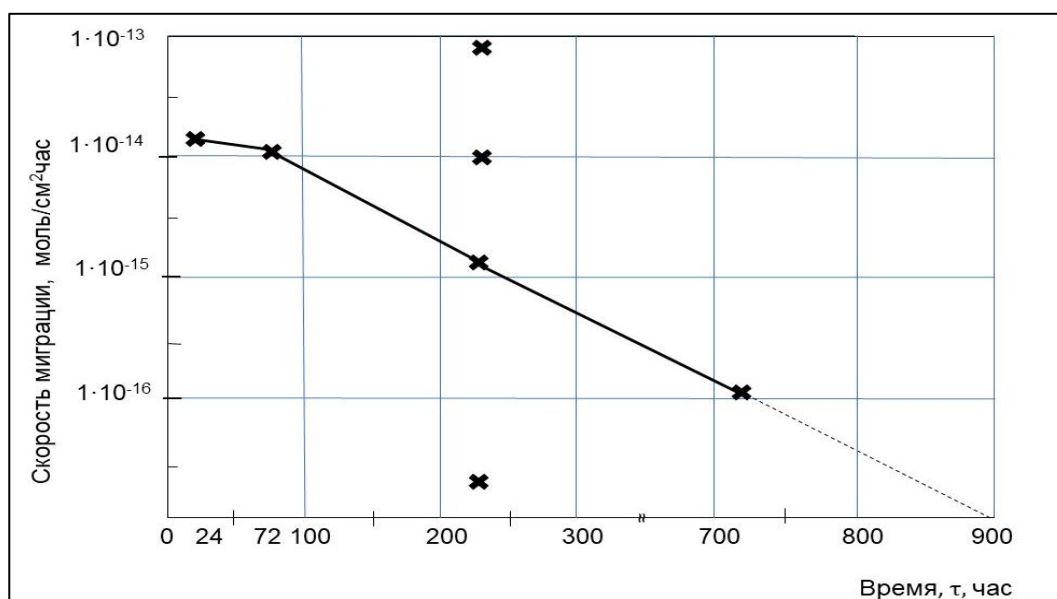


Рис. 3. Влияние времени экстрагирования структур гафния из многослойного нитридного титаногафниевого покрытия на титановой подложке в изотонический раствор NaCl при температуре 35–37 °С

Видно, что скорость выхода гафния в водный раствор уменьшается с течением времени и по экстраполяции зависимости через 800–900 часов достигает экспериментально неопределяемых малых значений 10^{-6} моль/см²·ч. Такие сверхмалые концентрации химических элементов в имитаторе плазмы крови не препятствуют

биологической совместимости нитридов гафния с тканями живого организма, что показано при исследованиях на теплокровных животных и опробованию в медицинских экспериментах [13–16] по заживляемости ран и приживаемости имплантата.

Выводы

1. Высокоэнтальпийные потоки металлической плазмы позволяют формировать наноконпозиционные многослойные покрытия для использования в изделиях медицинской техники.

2. Многослойные титаногафниево-нитридные покрытия в процессе конденсации из плазменной фазы содержат наночастицы нитрида гафния размером от 6 до 20 нм, захороненные преимущественно на стыковочных нитридных слоях толщиной 14–40 нм.

3. Низкоэнергетические ионы азотно-аргоновой ВЧЕ плазмы с энергией 20–50 эВ при обработке нитридного титаногафниевого покрытия позволяют уменьшить скорость выхода наночастиц из покрытия от максимального значения 35 фмоль/см² ч до 0,34 фмоль/см² ч за месяц пребывания в жидких средах организма.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Самсонов, Г. В. Тугоплавкие покрытия / Г. В. Самсонов, А. П. Эпик. – М.: Металлургия, 1973. – 399 с.
2. Верещака, А. А. Функциональные покрытия для режущих инструментов / А. А. Верещака // Вестник Брянского государственного технического университета. – 2015. – № 4(48). – С. 25.
3. Костржицкий, А. И. Особенности электродных процессов на поверхности стали с ионно-плазменными покрытиями из нитрида титана / А. И. Костржицкий, Т. В. Чебан, О. М. Береговая // Электронная обработка материалов. – 2008. – № 3. – С. 17–24.
4. Нанокристаллические и нанокompозитные покрытия, структура, свойства / В. М. Береснев, А. Д. Погребняк, Н. А. Азаренков, В. И. Фареник, Г. В. Кирик // Физическая инженерия поверхности. – 2007. – Т. 5. – № 1–2. – С. 4.
5. Гребенщикова, М. М. Получение биомедицинских материалов с биосовместимыми и биостойкими свойствами на основе многослойных покрытий / М. М. Гребенщикова // Титан. – 2024. – № 2(82). – С. 37–40.
6. Патент № 2554773 С1 Российская Федерация, МПК А61L 27/06, А61L 27/30, С23С 14/30. Материал бактерицидного покрытия : № 2014108433/15 : заявл. 25.02.2014 : опубл. 27.06.2015 / М. М. Миронов, И. Ф. Файзрахманов, И. И. Васильев [и др.] ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью Научно- производственный центр «Технополис».
7. Патент № 2801170 С1 Российская Федерация, МПК С23С 14/14, С23С 14/24, А61L 27/28. Бактерицидное покрытие : № 2023110144 : заявл. 20.04.2023 : опубл. 02.08.2023 / М. М. Гребенщикова, М. М. Миронов ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».
8. Упрочнение конструкционных материалов наноразмерными многослойными покрытиями / Л. И. Гречихин, С. А. Иващенко, В. М. Голушко, С. Г. Койда // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2010. – № 9(69). – С. 7–11.
9. Разработка способов изготовления слитков из электролитического порошка гафния и исследование их качества / Н. К. Филатова, В. М. Аржакова, А. А. Кабанов [и др.] // Титан. – 2014. – № 1(43). – С. 13–20.
10. Гипоаллергенные компоненты эндопротеза коленного сустава / Материалы и покрытия. Компания Link [Электронный ресурс]: URL: <https://www.linkorthopaedics.com/ru/dlja-specialistov/produkcija/materialy-i-pokrytija/>
11. Абдуллин, И. Ш. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения / И. Ш. Абдуллин, В. С. Желтухин, Н. Ф. Кашапов. – Казань : Изд-во Казан. ун-та, 2000. – 348 с.
12. Биологическое действие наночастиц металлов и их оксидов на бактериальные клетки / И. А. Мамонова, И. В. Бабушкина, И. А. Норкин [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т. 10, № 1-2. – С. 106–110.
13. Ахтямов, И. Ф. Первый опыт апробирования имплантатов с покрытием нитридами титана и гафния / И. Ф. Ахтямов, П. С. Андреев, Э. Б. Гатина и др. // Практическая медицина. – 2015. – № 4. – С. 21–24.
14. Круглова, Е. В. Проблемы биосовместимости металлических имплантатов для остеосинтеза: покрытие на основе нитридов титана и гафния / Е. В. Круглова, В. А. Патрикеев, В. А. Ведин и др. // Молекулярная медицина. – 2017. – Т. 15, № 4. – С. 50–57.
15. Оценка биологической безопасности медицинских изделий (аналитический обзор) / В. И. Севастьянов, Н. В. Перова, Е. В. Арзуманянц [и др.] // Перспективные материалы. – 2024. – № 4. – С. 17–30. – DOI 10.30791/1028-978X-2024-4-17-30.
16. Antimicrobial properties of nanostructured plasma condensates from medical implants / I. I. Shamsutdinov, L. T. Bayazitova, M. M. Grebenshchikova, M. M. Mironov // Journal of Physics: Conference Series, Kazan, 05–09 июня 2017 года. Vol. 927. – Kazan: Institute of Physics Publishing, 2017. – P. 012053. – DOI 10.1088/1742-6596/927/1/012053.