

УДК 621.793.1

## ПОЛУЧЕНИЕ БИМЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ ТИТАНА И ГАФНИЯ ПЛАЗМЕННЫМИ ТЕХНОЛОГИЯМИ

М. М. ГРЕБЕНЩИКОВА, М. М. МИРОНОВ, В. В. КОСТЫЛЕВ

Казанский национальный исследовательский технологический университет  
Казань, Россия

Для получения материалов биомедицинской направленности, а именно хирургического инструмента, комбинированные покрытия конденсировали на основе нитридов гафния и титана. Гафний, аналог титана и циркония, имеет плотную электронную структуру и меньший атомный диаметр, чем цирконий. Такое строение атома придает покрытиям на основе нитридов гафния гарантированную устойчивость к химически активным средам живого организма и условиям стерилизации металлического медицинского инструмента.

Техническую реализацию нанокomпозиционного покрытия провели на ионно-плазменной установке с электродуговыми испарителями титана и гафния. Слои нитридов титана и гафния наноразмерной толщины конденсировали в среде азота при давлении 0,1...0,2 Па в период за 6...12 с перемещения подложки в области выхода пароплазменного потока из испарителя. Толщина конденсатов нитридов при этих параметрах составила от 10 до 40 нм, была рассчитана полуэмпирически и измерена фактически на срезе покрытия толщиной 3...5 мкм со служебными характеристиками и подтвержденным составом ОЖ-спектрометрией и дифрактометрией [1].

Покрытия, полученные методом осаждения из плазменной фазы в вакууме, имеют наноструктуру. Их строение представляет собой многослойную структуру, причем толщина каждого слоя – менее 100 нм, а общая толщина достигает 5 мкм. Основным регулирующим толщину параметром является время, или продолжительность процесса осаждения. На рис. 1 представлены многослойная структура скола покрытия и скол такого покрытия с большим увеличением.

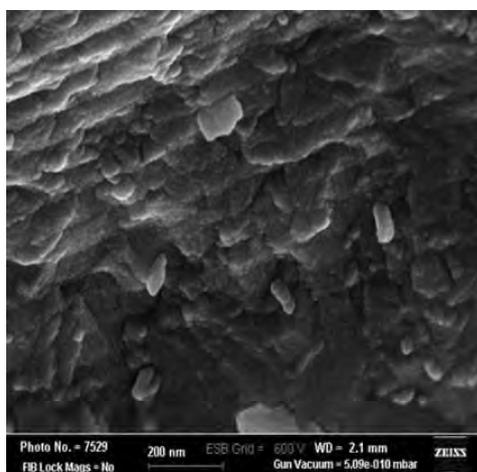


Рис. 1. Скол многослойного покрытия

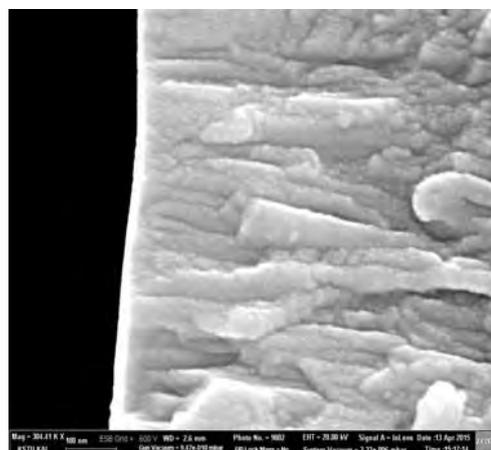


Рис. 2. Столбчатые кристаллы структуры замещения

В соответствии с эффектом Холла – Петча слои выполняют упрочняющую функцию, при этом увеличиваются твердость материала покрытия и его прочность. В процессе осаждения происходит образование новых химических соединений, в том числе и прототипов вещества в виде кластерных структур нитридов, карбидов. Предполагается образование решетчатой кластерной структуры, например пленки нитридов, армированной молекулами  $Ti_3$  и  $TiN$ . В конденсированных ионно-плазменным методом наноразмерных слоях нитрида титана ( $TiN$ ) имеются нанокластеры титана, которых тем больше, чем меньше давление в вакуумной камере реагирующего газа азота, при этом температура процесса конденсации не влияет на их количество. После закрепления зародышей с молекулярной структурой образуется кластерная пространственная форма нитрида, которая перерастает в островки-зачатки гранцентрированной кубической решетки (ГЦК) структуры. Рост структуры сопровождается столбчатыми образованиями, где, кроме кристаллов внедрения  $TiN$  и  $Ti_2N$ , образуются полости столбчатой формы, которые постепенно заполняются атомами титана. Так структура достраивается до сплошной без пор между столбчатыми кристаллами и подложкой. Такой механизм не противоречит правилу Хэгга по достижению плотной структуры. На рис. 2 представлена структура замещения покрытия нитрид титана + нитрид гафния, полученная совместным осаждением в среде азота пониженного давления. Благодаря значительному увеличению более чем в 10 тыс. раз на изображении хорошо просматриваются столбчатые кристаллы, упорядоченные в наноструктуру. Можно предположить места расположения бывших щелей между кристаллами, которые в настоящее время заполнены нитридами. Такая плотная структура придает материалу покрытия уникальные свойства по твердости, коррозионной стойкости и прочности. Защитные покрытия на основе титаногафниевых нитридных конденсатов, полученных из плазменной фазы, угнетают рост болезнетворной микрофлоры бактериального и микозного происхождения. Независимо подтверждена активность в отношении музейных и госпитальных штаммов стафилококка, синегнойной и кишечной палочки, клебсиеллы и морганеллы [2]. Устойчивость покрытия к средствам стерилизации, включая перекись водорода, подтверждается техническими испытаниями и результатами медицинских экспериментов [3].

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рентгендифракционный анализ покрытий совместной конденсации нитридов титана и гафния из плазменной фазы / М. М. Миронов [и др.] // Вестн. Технол. ун-та. – 2017. – Т. 20, № 12. – С. 58–60.
2. **Mironov, M. M.** PVD barrier coatings with antimicrobial function for medical implants / M. M. Mironov, M. M. Grebenshchikova, L. T. Bayazitova // Journal of Physics: Conference Series: 11, Kazan, 05–08 novemb. 2019 г. – Kazan, 2020. – P. 012032.
3. **Миронов, М. М.** Свойства композиционных нитридных наноструктурированных покрытий и упрочнение металлообрабатывающего инструмента / М. М. Миронов, М. М. Гребенщикова // Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий (Материаловедение-2023): I Всерос. конф. с междунар. участием, Казань, 30 марта 2023 г. – Казань, 2023. – С. 231–233.