

Способ синтеза нитридов титана в аспекте воздействия на окружающую среду



Е.А. Марьева,
канд. техн. наук, ассистент



О.В. Попова,
д-р техн. наук, проф.,
ovropova@sfedu.ru



А.А. Сунгатуллина,
студентка



К.С. Тарасенко,
студентка

Инженерно-технологическая академия Южного федерального университета

Представлены результаты исследований, направленных на разработку нового экологически чистого способа синтеза нитридов титана методом анодной поляризации в электролитах на основе органических растворителей с различными добавками. Способ синтеза рассмотрен с точки зрения минимизации воздействия на окружающую среду.

Ключевые слова: тонкие пленки, нитриды титана, электрохимический синтез, энергосбережение, воздействие на окружающую среду.

В настоящее время методы синтеза пленочных материалов с различными функциональными свойствами все чаще становятся предметом исследований. Один из типичных примеров — нитрид титана: химически инертное, твердое, тугоплавкое соединение, применяемое в машиностроении, авиастроении, медицине, электротехнике и других областях в качестве упрочняющего покрытия для режущих и обрабатывающих инструментов, при изготовлении шлифовальных и жаропрочных материалов. Особенно перспективно его использование для формирования износостойких и декоративных покрытий.

Пленки нитридов титана получают различными способами. В производстве наиболее распространены ионно-плазменное осаждение [1–4] и магнетронное распыление [5–7], позволяющие обеспечить качественные слои материала с высоким содержанием азота. Но большинство методов, широко используемых для получения пленочных материалов, энергозатратны, дороги, сложны в применении и небезопасны.

Существующие электрохимические способы синтеза нитридов титана также неоптимальны. Технологии с применением электрической дуги имеют существенные недостатки: покрытия отличаются неравномерностью нанесения слоя и относительно невысокими физико-химическими характеристиками [8, 9], процесс предполагает наличие слож-

ного оборудования и немалых затрат реагентов и энергии.

Авторами представлены результаты разработки электрохимического способа синтеза нитридов титана в водно-органических электролитах при температуре окружающей среды и обоснованы преимущества данного метода синтеза с точки зрения минимизации воздействия на окружающую среду.

Электрохимический синтез нитридов титана в водно-органических электролитах

В процессе анодной поляризации поверхности титана в водно-органических электролитах на основе этиленгликоля (ЭГ) или глицерина с добавлением 5–50 масс. % воды и 0,05–0,75 масс. % NH_4F (LiClO_4 , KOH , KF и др.) при температуре окружающей среды (17–25 °C) происходит формирование нитридов титана [10]. Для получения анодов титан напыляли на подложки из различных материалов (медь, бронза, латунь, поликор, кремний, ситалл). Кроме этого, синтезы проводили на анодах из титановой фольги (99,99 %) и сплавов титана BT1, BT2. Катод — титановая или графитовая пластина. Синтезы выполняли, как правило, в потенциостатическом режиме при потенциалах 2–10 В. Длительность процесса не превышала 200 с.

Установлена полная химическая стойкость синтезированных пленок к концентрированным и разбавленным растворам соляной, азотной и серной кислот, холодной концентрированной и раз-

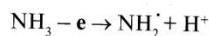
бавленной плавиковой кислоте, а также холодному раствору гидроксида калия. Пленки термически стабильны при нагревании до 600 °С, имеют высокую адгезию к подложкам; при незначительных нагрузках на слой отслоение материала не происходило, а при больших наблюдалось незначительное отслоение нитрида титана от подложек с малой твердостью (отожженная медь). Удельное сопротивление пленок нитридов титана на разных подложках не превышало 2 Ом·см.

Образцы нитридов титана, полученные в ходе синтезов, обладали интенсивной окраской от светло-желтых до желто-коричневых тонов. В некоторых случаях (во фторидсодержащих электролитах) пленки имели голубые оттенки [11].

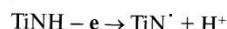
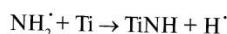
По результатам дифракционного анализа составы нитридов титана, полученных в электролитах в присутствии фоновых добавок, описываются формулами $TiN_{0.26}$, Ti_2N , $TiN_{0.61}$ и в незначительной степени TiN . Из-за того, что в условиях малоэнергоемкого синтеза формирование кубической модификации TiN почти не происходит, микротвердость синтезированных нитридов титана относительно невысокая — 946 HV 0,1.

На микрофотографиях (рис. 1) представлены слои нитридов титана, полученные в электролите с токопроводящей добавкой $LiClO_4$ при потенциалах 6 В. Покрытие имеет зеркальную поверхность и повторяет неровности ситалловых подложек (прямые линии — рис. 1, б). Неровности справа на рис. 1, а, б — края подложек. Кроме того, на рис. 1, а видны дефекты термического напыления титана в виде точечных выпуклостей. Микроструктура поверхности титановой фольги, покрытой нитридом титана при потенциале 6 В, показана на рис. 2.

Типичные хроноамперные зависимости для процессов синтеза приведены на рис. 3 [11]. Наиболее длительный и глубокий процесс протекает в присутствии катионов аммония в электролите. В данном случае источником азота являются молекулы амиака, и на титановом аноде протекает следующий одноэлектронный процесс:

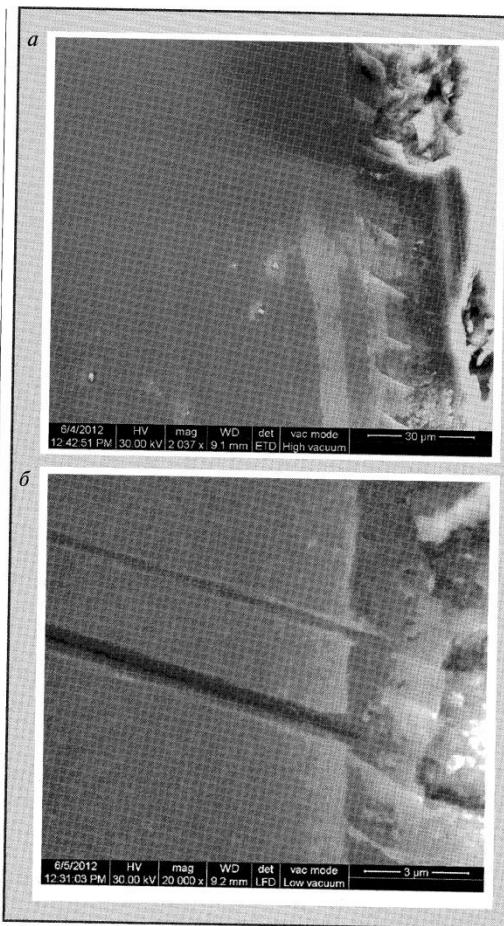


После этого радикальные частицы NH_2^+ вступают в реакцию с атомами титана. Дальнейшие реакции приводят к накоплению азота и формированию слоя нитрида титана:



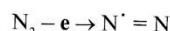
и т.д.

В растворах электролитов с фоновыми добавками, не содержащими элемент N, источником атомарного азота выступает растворенный в элек-



▲ Рис. 1. Микрофотографии нитрида титана, полученного методом анодной поляризации титана на ситалловой подложке в присутствии фоновой добавки $LiClO_4$: а — $\times 2037$; б — $\times 20\ 000$

тролите молекулярный азот [11]. В этом случае процесс азотирования титана начинается с электрохимического инициирования разрыва одной из трех связей в молекуле азота с образованием радикальной частицы:



Далее следует радикальный процесс внедрения азота в структуру титана:



где x и y — число атомов титана и азота соответственно. Процесс продолжается до тех пор, пока содержание азота в электролите не будет исчерпано.

при котором на электрический ток возложена инициирующая функция.

Рабочие параметры и характеристики процессов формирования покрытий (максимальные значения)	Метод магнетронного распыления	Предлагаемый электрохимический метод
Напряжение на исполнительных органах устройства, В	300–400 (70–1000 при ионном нагреве)	15
Рабочий ток, А	до 2 [*]	0,02 ^{**}
Потребляемая мощность, Вт	до 1300 (в режиме распыления)	0,3
Средняя стоимость электроэнергии в год (252 дня по 8 ч), руб.	13 104	3,02

^{*} Суммарная сила тока, потребляемого при работе устройства и формирования покрытия.

^{**} Сила тока в начальный момент электролиза (потенциостатический режим), затем она падает до нуля (см. рис. 3); средние значения силы тока рассчитываются через количество пропущенного электричества.

Сравнительная оценка экономического эффекта синтеза вещества в расчете на единицу его объема — сложная задача ввиду значительных различий по используемым методикам и техническим характеристикам рабочих устройств. Скорость получения покрытия методом магнетронного распыления в среднем составляет 1–10 нм/с [18], сформированный слой характеризуется высокими показателями по плотности и содержанию азота, образуется кубическая модификация нитрида титана. При электрохимическом методе покрытие толщиной до 20 мкм получается в течение 200 с, но значение плотности и содержание азота в данном случае значительно ниже, чем при магнетронном распылении.

С точки зрения экономии сырья применительно к предлагаемой авторами разработке можно утверждать следующее: рассматриваемые электролиты позволяют многократно повторять процесс азотирования, поскольку единственным расходуемым компонентом выступает азот, введенный в состав катиона аммония или растворенный в водно-органическом электролите. В последнем случае содержание молекул азота быстро восстанавливается и поддерживается при перемешивании или барботировании воздуха (азота) через электролит с его автогенерацией.

Загрязнение окружающей среды при реализации данного способа синтеза минимально и сводится в основном к небольшому количеству сбрасываемой воды после промывки образцов от водно-органического электролита. В присутствии некоторых электропроводящих добавок, например фторида аммония, предпочтительны электролиты на основе глицерина, в результате отпадает необходимость использования ЭГ, что делает рассматриваемую технологию еще безопаснее для окружающей среды.

Таким образом, предложенный способ, по мнению авторов, перспективен с точки зрения

улучшения ряда физико-механических и физико-химических характеристик титановых слоев и придания покрытиям декоративных свойств. Он характеризуется малой энергоемкостью, не требует специального дорогостоящего оборудования и обладает повышенной эффективностью благодаря возможности многократного синтеза нитрид-титановых покрытий в одном электролите без его замены или регенерации. Данный метод в случае внедрения на производстве может стать основой для создания экологически чистой и безопасной технологии.

Список литературы

1. Особенности состава, структуры и свойств быстрорежущих сталей для металорежущего инструмента с ионно-пластменными покрытиями на основе нитрида титана/ Л.С. Кремнев, Л.А. Виноградова, А.К. Онегина, И.Ю. Сапронов// Металловедение и термическая обработка металлов. — 2012. — Вып. 54. — № 1–2. — С. 3–7.

2. Коррозионная стойкость алюминиевых сплавов с покрытием из нитрида титана/ Б.Н. Арзамасов, Л.Г. Кириченко, А.Н. Кузнецов, Т.В. Соловьева// Металловедение и термическая обработка металлов. — 1998. — Т. 40. — № 9. — С. 378–380.

3. Табаков В.П. Формирование ионно-плазменных покрытий режущего инструмента. — М.: Машиностроение, 2008. — 311 с.

4. Development and Introduction into Clinical Practice of Nanostructured Titanium Nitride Coating for Endocardial Electrode Poles/ E.S. Andreev, Yu.S. Vasilenko, A.A. Zverev etc./ Biomedical Engineering. — 2010. — Vol. 44. — № 3. — P. 90–91.

5. Influence of nitrogen gas flow rate on the structural, morphological and electrical properties of sputtered TiN films/ Arshi Nishat, Lu Junqing, Joo Yun Kon etc./ Journal of Materials Science: Materials in Electronics. — 2013. — Vol. 24. — № 4. — P. 1194–1202.

6. Research on titanium nitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering for MEMS applications/ V. Merie, M. Pustan, G. Negrea, C. Birleanu// Applied Surface Science. — 2015. — Vol. 358. — Part B. — P. 525–532.

7. Titanium nitride thin film anode: chemical and microstructural evaluation during electrochemical studies/ K.H. Thulasi Raman, Tirupathi Rao Penki, N. Munichandraiah, G. Mohan Rao// Electrochimica Acta. — 2014. — Vol. 125. — № 10 (April). — P. 282–287.

8. Пат. 2061107 Рос. Федерация, МПК C25D 11/06. Способ микродугового получения защитных пленок на поверхности металлов и их сплавов/ В.С. Руднев, П.С. Гордиенко, А.Г. Курносова, Т.И. Орлова; заявл. 11.06.91; опубл. 25.05.96, Бюл. № 15.

9. Пат. 2078857 Рос. Федерация, МКИ C25D 11/02. Способ нанесения защитных покрытий на металлы/ Г.А. Марков; заявл. 23.04.92; опубл. 10.05.97.

Наука и техника

10. Пат. 2496924 Рос. Федерация, МПК C25D 9/06 C25D 11/26. Способ модификациирования поверхности титана и его сплавов/ О.В. Попова, Е.А. Марьева, В.Г. Клиндухов, М.Ю. Сербиновский; заявл. 26.06.12; опубл. 27.10.13.
11. Попова О.В., Марьева Е.А. Синтез нитрида титана методом анодной поляризации титана в электролитах на основе этиленгликоля// Журнал прикладной химии. — 2014. — Т. 87. — № 8. — С. 1064–1068.
12. Реймерс Н.Ф. Природопользование. Слов.-справ. — М.: Мысль, 1990. — 637 с.
13. Виноградов С.С. Создание экологически безопасного гальванического производства// Экология и промышленность России. — 1997. — № 11. — С. 44–47.
14. Богдановский Г.А. Химическая экология. — М.: Издво МГУ, 1994. — С. 237.
15. Милешко Л.П., Попова О.В., Марьева Е.А. Методология обеспечения экологической безопасности: учеб. пособие. — Таганрог: Изд-во ЮФУ, 2015. — 92 с.
16. Фортунат С.В. Микроструктура покрытий на основе нитрида титана, полученных вакуумными методами: автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Томск, 2006. — С. 18.
17. Устройство магнетронного распыления. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. — СПб: ООО «Авакс», 2011. URL: http://avacum.ru/illustr/AB5100_5200_r.pdf (дата обращения: 15.03.2016).
18. Экономические преимущества инновационных методов магнетронного распыления/ Д.А. Комарова, А.Д. Бадаев, А.Ю. Баженов, М.С. Егорова// Молодой ученый. — 2015. — № 10. — С. 228–231.

ovroporova@sfedu.ru

Материал поступил в редакцию 11 апреля 2016 г.

«Безопасность труда в промышленности»/ «Occupational safety in industry», 2016, № 7, pp. 48–53.

The Method of Synthesis of Titanium Nitrides in Terms of Environmental Impact

Information about author

Е.А. Марьева, Candidate of Technical Sciences, assistant
О.В. Попова, Doctor of Technical Sciences, professor, ovpopova@sfedu.ru
А.А. Сунгатуллина, a student
К.С. Тарасенко, a student
Engineering and Technological Academy of the Southern Federal University, Taganrog, Russia

Abstract

A new method on electrochemical synthesis of titanium nitrides in aqueous-organic electrolytes at ambient temperature is proposed. An important advantage of this method – economical efficiency and minimum environmental impact.

Most of the technologies for production of titanium-nitride films are unsafe, differ in complexity, high finance and energy costs. The authors present an environmentally friendly method for the synthesis of titanium nitrides by way of anodic polarization in electrolytes based on organic solvents with various additives. Synthesized films possess chemical resistance to the solutions of various acids. The coatings are thermally stable, have high adhesion to base plates, low susceptibility to delamination, and have negligible specific resistivity.

The reviewed methods can become the basis for creation of environmentally friendly and safe technology. It is perspective in terms of improving the number of physico-mechanical and physico-chemical characteristics of titanium layers, as well as raw material saving. The only consumable component is the nitrogen being part of ammonium cation, or dissolved in aqueous organic electrolyte.

The proposed method is characterized by low power consumption, and increased efficiency, it does not require special expensive equipment. In this case, the environmental pollution case is minimal and limited to a small amount of the discharged water after rinsing the samples from aqueous-organic electrolyte.

Key words: thin films, titanium nitrides, electrochemical synthesis, energy saving, environmental impact.

References:

1. Kremnev L.S., Vinogradova L.A., Onegina A.K., Sapronov I.Yu. Особенности состава, структуры и свойств быстroredущих сталей для металлоизделий инструмента с ионно-плазменными покрытиями на основе нитрида титана (Special features of the composition, structure and properties of high-speed steels for cutting tools with ion-plasma coatings based on titanium nitride). *Metallovedenie i termicheskaja obrabotka metallov = Metal Science and Heat Treatment*. 2012. Vol. 54. № 1–2. pp. 3–7.
2. Arzamasov B.N., Kirichenko L.G., Kuznetsov A.N., Solovyeva T.V. Korrozionnaja stojkost' aluminievyh splavov s pokrytijem iz nitrida titana (Corrosion resistance of aluminum alloys with a titanium nitride coating). *Metallovedenie i termicheskaja obrabotka metallov = Metal Science and Heat Treatment*, 1998. Vol. 40. № 9. pp. 378–380.
3. Tabakov V.P. Formirovaniye ionno-plazmennykh pokrytij rezhuschego instrumenta (Formation of ion-plasma coatings for the cutting tools). Moscow: Mashinostroeniye, 2008. 311 p.
4. Andreev E.S., Vasilenko Yu.S., Zverev A.A., Obrezkov O.I., Samoylenko I.V. Development and Introduction into Clinical Practice of Nanostructured Titanium Nitride Coating for Endocardial Electrode Poles. *Biomedical Engineering*. 2010. Vol. 44. № 3. pp. 90–91.
5. Nisha Arshi, Junqing Lu, Yun Kon Joo, Chan Gyu Lee, Jae Hong Yoon, Faheem Ahmed. Influence of nitrogen gas flow rate on the structural, morphological and electrical properties of sputtered TiN films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2013. Vol. 24. № 4. pp. 1194–1202.
6. Merie V., Pustan M., Negrea G., Birleanu C. Research on titanium nitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering for MEMS applications. *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 358. Part B. pp. 525–532.
7. Thulasi Raman K.H., Tirupathi Rao Penki, Munichandriah N., Mohan Rao G. Titanium nitride thin film anode: chemical and microstructural evaluation during electrochemical studies. *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 125. 10 April. pp. 282–287.
8. Rudnev V.S., Gordienko P.S., Kurnosova A.G., Orlova T.I. Sposob mikrodugovogo polucheniya zashhitnyh plenok na poverhnosti metallov i ih splavov (The method of micro-arc formation of protection films on the surface of metals and their alloys). Patent RF № 2061107. IPC C25D. Applied: June 06, 1991. Published: May 25, 1996. Bulletin No. 15.
9. Markov G.A. Sposob naneseniya zashhitnyh pokrytij na metally (The method of applying protective coatings on metals). Patent RF № 2078857. IPC C25D. Applied: April 23, 1992. Published: May 10, 1997.
10. Popova O.V., Maryeva E.A., Klinduhov V.G., Serbinovsky M.Yu. Sposob modifikirovaniya poverhnosti titana i ego splavov (The method of modifying the surface of titanium and its alloys). Patent RF № 2496924. IPC C25D. Applied: June 26, 2012. Published: October 27, 2013.
11. Popova O.V., Maryeva E.A. Sintez nitrida titana metodom anodnoj poljarizacii titana v elektrolitakh na osnove jetilenglikola (Synthesis of titanium nitride by anodic polarization of titanium in electrolytes based on ethylene glycol). *Zhurnal prikladnoj himii = Russian journal of applied chemistry*. 2014. Vol. 87. № 8. pp. 1064–1068.
12. Reymers N.F. *Prirodopol'zovanie: slovar'-spravochnik* (Nature management: reference book). Moscow: Mysl', 1990. 637 p.
13. Vinogradov S.S. Sozdanie ekologicheskih bezopasnosti galvanicheskogo proizvodstva (Creating of environmentally friendly electroplating). *Jekologija i promyshlennost' Rossii = Ecology and industry of Russia*. 1997. November Issue, pp. 44–47.
14. Bogdanovsky G.A. *Himicheskaja jekologija* (Chemical Ecology). Moscow: MGU, 1994. p. 237.

15. Mileshko L.P., Popova O.V., Maryeva E.A. *Metodologija obespechenija ekologicheskoy bezopasnosti: uchebnoe posobie* (Methodology for ensuring environmental safety: tutorial). Taganrog: Izdatel'stvo YUFU, 2015. 92 p.
16. Fortuna S.V. *Mikrostruktura pokryij na osnove nitrida ritana, poluchennyh vakuumnymi metodami: avtoreferat dissertacii ... kandidata tehnicheskikh nauk* (Microstructure of coatings on the basis of titanium nitride received by vacuum methods: thesis of inauguration of Dissertation ... of Candidate of Technical Sciences). Tomsk, 2006. p.18.
17. Ustrojstvo magnetronnogo raspylenija. Tekhnicheskoe opisanie i instrukcija po jeksploatacii. (Device of magnetron sputtering. Technical specification and operating manual). Available at: http://avacuum.ru/illistr/AB5100_5200_r.pdf (accessed: March 15, 2016).
18. Komarova D.A., Badarev A.D., Bazhenov A.Yu., Egorova M.S. *Jekonomicheskie preimushhestva innovacionnyh metodov magnetronnogo raspylenija* (Economic advantages of innovative methods of magnetron sputtering). *Molodoj uchenyj = Young scientist*. 2015. № 10. pp. 228–231.



Вручение благодарственного письма

С 30 мая по 2 июня 2016 г. ЗАО «Научно-технический центр исследований проблем промышленной безопасности» (ЗАО НТЦ ПБ) провело семинар по повышению квалификации специалистов Федерального автономного учреждения «Главное управление государственной экспертизы» (ФАУ «Главгосэкспертиза») по курсу «Риск-ориентированный подход в регулировании промышленной безопасности. Проблемы проектирования опасных производственных объектов с отступлением от обязательных требований».

В семинаре приняли участие 55 специалистов ФАУ «Главгосэкспертиза» как из центрального аппарата, так и из филиалов учреждения. Рассмотрены вопросы законодательного и нормативно-правового регулирования промышленной безопасности, подходы к разработке специальных технических условий и обоснования безопасности опасных производственных объектов, практика анализа риска, опыт проведения анализа опасностей технологических процессов на опасных производственных объектах нефтегазового комплекса (HAZID\HAZOP), различные методики оценки риска и последствий аварий с участием опасных веществ и др. По окончании семинара его участникам выданы документы о повышении квалификации.



Руководство ФАУ «Главгосэкспертиза» высоко оценило уровень проведения учебных занятий, в связи с чем заместитель начальника учреждения Владимир Михайлович Вернигор (на снимке справа) вручил благодарственное письмо Вячеславу Ивановичу Сидорову, заместителю генерального директора ЗАО НТЦ ПБ, президенту Фонда Якову Брюса.