

УДК 669.293'6'71:539.23:537.312.62

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ ГАФНИЙ-УГЛЕРОД

¹⁾ Тулеушев Ю.Ж., ¹⁾ Жаканбаев Е.А., ¹⁾ Суслов Е.Е., ²⁾ Сарсенбаева К.Б., ²⁾ Оракова М.С.

¹⁾ *Институт ядерной физики МЭ РК, Алматы, Казахстан*

²⁾ *Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

Отработана технология соосаждения покрытий из гафния и углерода с различной концентрацией углерода. При выполнении исследований методом магнетронного осаждения сформированы покрытия гафний-углерод в диапазоне концентраций от 59,8 до 11,2 ат. % углерода. Проведено исследование фазового состава полученных покрытий методом рентгеноструктурного анализа. Определен фазовый состав покрытий в зависимости от концентрации углерода в гафнии.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время развитие аэрокосмической отрасли и потребность во все более высокотемпературных турбинах обусловили поиск новых материалов с высокой температурой плавления [1–5]. В 2015 году появилась работа [6], в которой используя расчеты электронной структуры, проведено исследование системы Hf-Ta-C, которая включает в себя соединения, имеющие самые высокие точки плавления из известных на сегодняшний день. В этой работе были выделены основные химические факторы, которые способствуют высокой температуре плавления. На основании этих факторов был предложен класс материалов, которые могут обладать еще более высокими температурами плавления, а с помощью эффективных расчетов молекулярной динамики определен состав максимизации точки плавления. Было получено, что покрытие из карбида-нитрида гафния с составом 53 ат. % Hf, 27 ат. % C и 20 ат. % N должно обладать температурой плавления около 4500 К.

Применение таких покрытий в турбиностроении позволит повысить рабочую температуру и, тем самым, к.п.д. при выработке электроэнергии [7–8]. Использование покрытий из карбонитрида гафния в космической технике для защиты поверхности ракетного сопла от прогара может позволить поднять температуру и скорость истечения рабочих газов из сопла и, тем самым, увеличить массу поднимаемых на орбиту грузов. Кроме того, покрытия со сверхвысокой температурой плавления необходимы для защиты поверхности гиперзвуковых летательных аппаратов [9].

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использованы йодофазный гафний с содержанием 99,98 мас. % основного элемента и очищенный графит, из которых изготовлены мишени магнетрона диаметром 40 и толщиной 4 мм. При магнетронном распылении в качестве плазмообразующего газа использован аргон, подвергшийся очистке на геттере – распыленном титане.

Методика формирования образцов покрытий заключалась в магнетронном распылении гафния и углерода и их совместном осаждении в виде короткопериодных субслоев толщиной менее 1 нм на перемещающиеся относительно потоков плазмы необогреваемые подложки из поликора (поликристаллического корунда α -Al₂O₃), монокристаллического кремния, полированной фольги из нержавеющей стали 12Х18Н10Т и стекла до суммарной толщины пленки 1÷1,5 мкм. Скорость перемещения – $5 \cdot 10^{-2}$ м/с. Напыление осуществляли одновременно с двух oppositely расположенных магнетронов, пространство между которыми разделено устройством для перемещения подложек. Температура покрытия в процессе формирования не превышала 100 °С. Отжиг образцов проводили в высокотемпературной вакуумной электропечи при давлении $1 \cdot 10^{-2}$ Па.

Составом покрытия управляли путем изменения соотношения мощностей, подаваемых на распыляющие гафний и графит магнетроны. Состав определяли весовым методом по количеству распыленного и осажденного каждого из элементов во время формирования покрытия. Толщину пленки определяли методом резерфордовского обратного рассеяния протонов на тандемном ускорителе УСП-2-1.

Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре *D8 Advance* фирмы *Bruker* с медным излучением $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,154051$ нм с графитовым монохроматором. Значение параметра решетки вычислено как среднее при использовании всех дифракционных линий от данной фазы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведено рентгеноструктурное исследование мишени для определения исходной структуры гафния, по его результатам мишень имеет гексагональную решетку гафния с параметрами $a=3,19635$ Å и $c=5,05107$ Å, которая практически совпадает с табличным параметром решетки гафния в соответствии с карточкой COD №1539076 (рисунок 1).

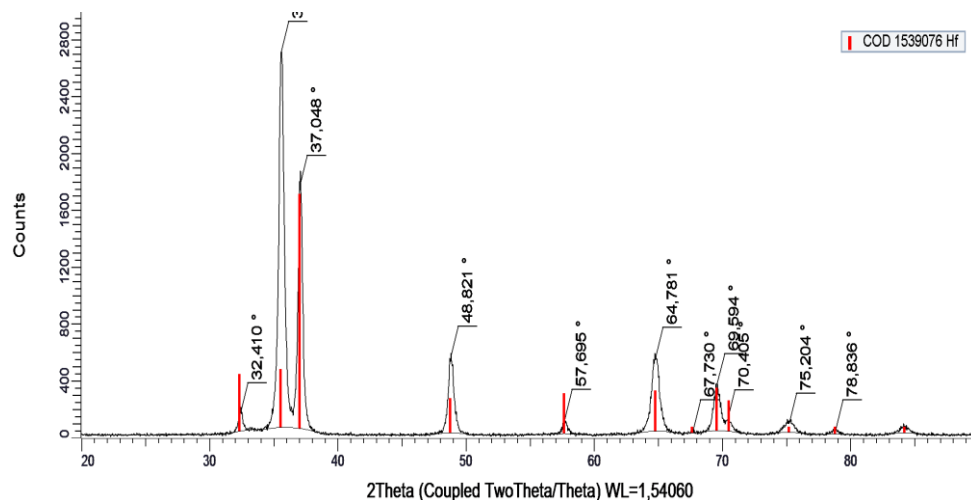


Рисунок 1. Дифрактограмма мишени гафния

Мощность при распылении выбирается в зависимости от типа распыляемой мишени, но в виду технологических характеристик магнетронного устройства максимальная мощность распыления гафния в среде аргона или аргон-азотной смеси заметно выше, чем у углерода. В связи с этим перед нами стояла задача определения границ распыления гафния по минимальной и средней мощности, при которых будет происходить распыление мишени. Время распыления гафния определялось по требуемой толщине покрытия, и при этом учитывалась низкая скорость распыления углерода. Поэтому необходимости определения максимальной мощности, подаваемой на магнетрон в случае распыления гафния, не было.

В результате нами была определена средняя мощность распыления гафния, которая по выносу вещества соответствовала бы выносу углерода при максимальной возможной мощности. В результате максимально возможная мощность магнетрона с гафнием, при которой будет происходить равноценное по выносу распыление с углеродом, составила 40 Вт.

Для выполнения исследований подготовлены образцы покрытий гафний-углерод в диапазоне концентраций от 59,8 до 5,3 ат. % углерода. В качестве материала подложек использовались поликор и стекло, рентгеноструктурные исследования выполнены на подложках из стекла, ввиду того что оно является рентген аморфным материалом что значительно упрощает идентификацию дифрактограмм.

При формировании покрытия гафний-углерод с концентрацией углерода 59,8 ат. % мощность, подаваемая на магнетрон с гафниевой мишенью, составляла 10 Вт, а на магнетрон с углеродной мишенью 50 Вт.

Толщина единичного слоя металла, сформированного за один оборот барабана, составила для гафния 0,16 нм, а для углерода – 0,09 нм, при этом общая толщина покрытия составила 148 нм. Структурный состав покрытия представлен кубической фазой карбида гафния (согласно карточке №1539502 базы дан-

ных COD – Crystallography Open Database) с параметром решетки $a=0,4637$ нм (рисунок 2-а).

При мощности 12,2 Вт, подаваемой на магнетрон, заряженный гафнием, и мощности 50 Вт на углероде, концентрация углерода в покрытии составила 53,3 ат. % углерода. Толщина единичного слоя гафния составила 0,25 нм, а толщина субслоя углерода составила 0,11 нм, при общей толщине покрытия 331 нм. По результатам рентгеноструктурного анализа (рисунок 2-б) покрытие также представлено кубической фазой карбида гафния с параметром решетки $a=0,4633$ нм, однако наблюдается рост текстуры покрытия в кристаллографическом направлении (111). При формировании системы гафний-углерод при мощности в канале гафния 15,1 Вт и в канале углерода 50 Вт, было получено покрытие с концентрацией углерода 45,1 ат. %. При этом толщина единичного слоя гафния составила 0,29 нм и единичного углерода 0,09 нм, а общая толщина покрытия составила 344 нм. Рентгеноструктурные исследования образца (рисунок 2-с) показали, что в покрытии образуется кубическая фаза карбида гафния, с параметром решетки $a=0,4626$ нм с более ярко выраженным направлением текстуры (111) и меньшим параметром решетки, по сравнению с покрытием с концентрацией 53,3 ат. %.

При формировании системы гафний-углерод при мощности в канале гафния 18,1 Вт и в канале углерода 50 Вт, было получено покрытие с концентрацией углерода 43,2 ат. %. При этом толщина единичного слоя гафния составила 0,47 нм и единичного субслоя углерода 0,11 нм, а общая толщина покрытия составила 432 нм. По результатам рентгеноструктурных исследований образца (рисунок 2-д) выявлено, что в покрытии образуется кубическая фаза карбида гафния, с параметром решетки $a=0,4623$ нм с практически полным преобладанием текстуры в кристаллографическом направлении (111), по сравнению с покрытиями с более высокой концентрацией углерода.

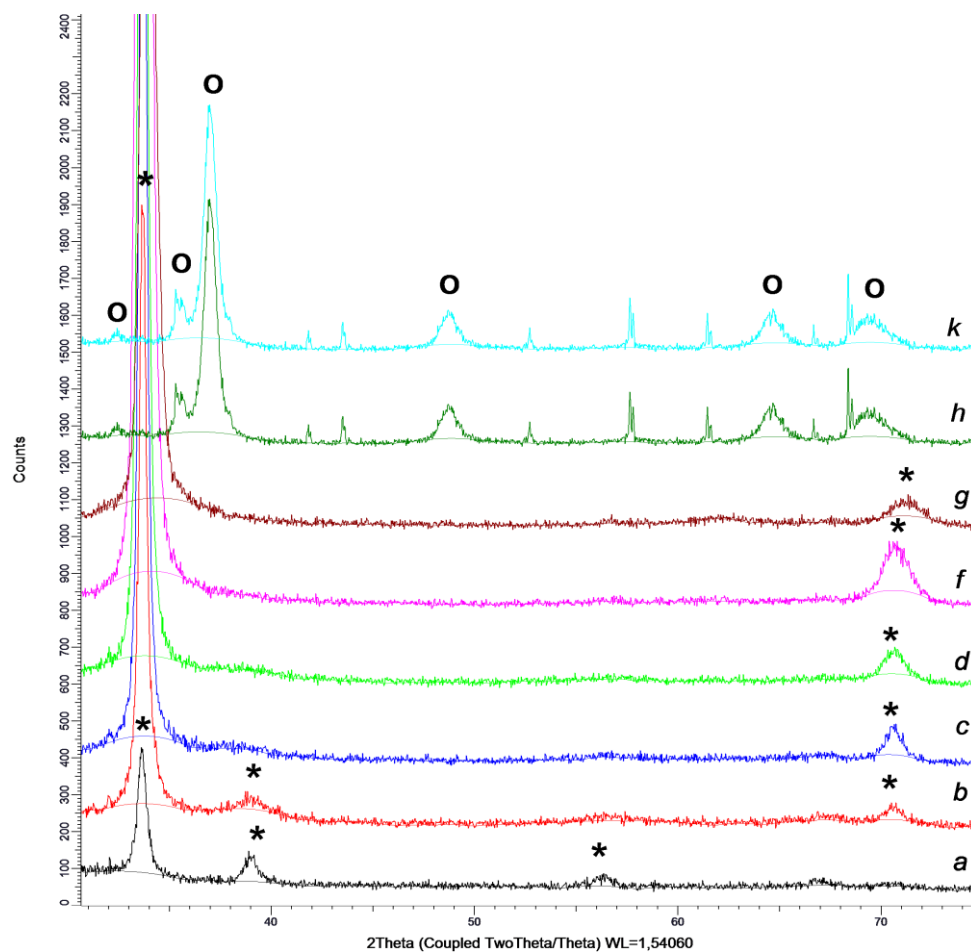


Рисунок 2. Дифрактограммы покрытий Hf-C

На рисунке 2 (f) представлена дифрактограмма покрытия карбида гафния с концентрацией 38,4 ат. % углерода, параметр решетки кубического карбида гафния составил 0,4616 нм. При формировании данного покрытия мощность в каналах гафния и углерода составляла соответственно 22,5 и 50 Вт. Измерение толщины покрытия показало, что она равна 441 нм, при этом толщина единичного слоя гафния составила 0,54 нм. и углерода 0,1 нм.

При формировании системы гафний-углерод при мощности в канале гафния 28,5 Вт и в канале углерода 50 Вт, было получено покрытие с концентрацией углерода 35 ат. %. При этом толщина единичного слоя гафния составила 0,65 нм и единичного углерода 0,1 нм, а общая толщина покрытия составила 441 нм. Рентгеноструктурные исследования образца (рисунок 2-г) показали, что в покрытии образуется кубическая фаза карбида гафния, с параметром решетки $a=0,4588$ нм с более ярко выраженным направлением текстуры (111) и меньшим параметром решетки, по сравнению с покрытием с концентрацией 53,3 ат. %.

Для дальнейшего уменьшения концентрации углерода в покрытии было решено наряду с увеличением мощности в канале гафния, было решено снизить

мощность в канале углерода до 32,1 Вт, поскольку дальнейшее увеличение мощности в канале гафния при неизменном значении в канале углерода приведет к существенному увеличению толщины покрытия.

В соответствии с этим в покрытии, сформированном при мощности в канале гафния 75,1 Вт, мощность в канале углерода составила 32,1 Вт, при этом толщина субслоев гафния и углерода составила соответственно 1,69 нм и 0,07 нм, а общая толщина покрытия составила 1,5 мкм. В результате рентгеноструктурных исследований установлено что покрытие с концентрацией 16,2 ат. % представлено гексагональной фазой гафния с параметрами решетки, $a=0,3166$ нм, $c=0,5262$ нм (рисунок 2-г). Осаждение гафния и углерода при мощностях 75,1 Вт и 12,8 Вт соответственно, показало, что покрытие формируется чередованием субслоев: гафния – толщиной 1,67 нм и слоя углерода 0,03 нм, при этом общая толщина покрытия составила 1,2 мкм. Проведенный фазовый анализ полученного соединения гафния и углерода, с концентрацией углерода 11,2 ат. %, показал (рисунок 2-к), что покрытие представлено гексагональной фазой гафния с параметрами решетки, $a=0,3206$ нм, $c=0,5072$ нм.

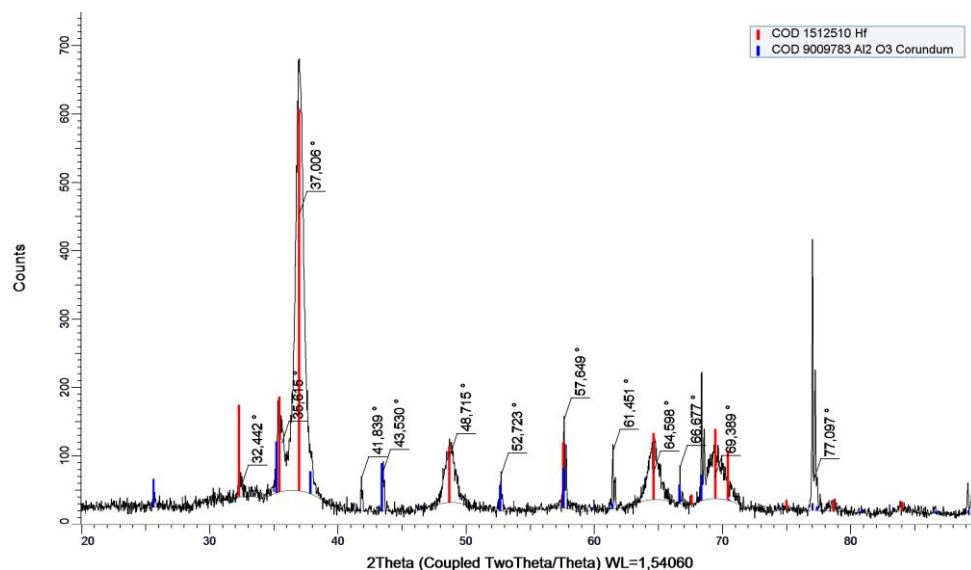


Рисунок 3. Дифрактограмма покрытия Hf-C с концентрацией углерода 20,2 ат. %

Поскольку при проведении исследований по получению покрытий системы гафний-углерод с различной концентрацией углерода, при концентрациях углерода от 59,8 до 26,1 ат. % в образцах происходило формирование кубической фазы карбида гафния, а при переходе от концентрации 26,1 до 16,2 ат. % углерода в покрытии было зафиксировано наличие наряду с гексагональной фазой карбида гафния, фазы чистого гафния с гексагональной решеткой. Нами было решено получить покрытие с концентрацией углерода 20 ат. %.

Основываясь на данных по скорости распыления металла с поверхности мишеней гафния и углерода, было проведено напыление покрытия гафний-углерод, при котором мощность в канале гафния составила 54,7 Вт, а в канале углерода 50 Вт. В результате получено покрытие, концентрация которого, по данным весового метода измерений, составила 20,2 ат. % углерода. Рентгеноструктурные исследования (рисунок 3) показали, что покрытие представ-

лено гексагональной фазой гафния с параметрами решетки $a=0,3208$ нм, $c=0,5063$ нм., соответствующей карточке базы данных COD №1512510.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом можно сделать вывод, что в системе гафний-углерод, сформированной методом магнетронного осаждения, при концентрациях от 59,8 до 26,1 ат. % углерода в покрытии происходит формирование кубической фазы карбида гафния, с уменьшением параметра решетки. При концентрации 16,2 ат. % углерода, наряду с кубической фазой карбида гафния в покрытии начинает выделяться гафний с гексагональной структурой. При дальнейшем уменьшении концентрации углерода в покрытии гексагональная фаза гафния становится преобладающей.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов МОН РК AR05130933 и AR05130967.

ЛИТЕРАТУРА

1. Padture N. P., Gell M., and Jordan E. H., Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications // Science 296, 280 (2002).
2. Perepezko J. H., The hotter the engine, the better // Science 326, 1068 (2009).
3. Lu K., The future of metals // Science 328, 319 (2010).
4. Liu G., Zhang G. J., Jiang F., Ding X. D., Sun Y. J., Sun J., Ma E. Nanostructured high-strength molybdenum alloys with unprecedented tensile ductility // Nat. Mater. 12, 344 (2013).
5. Wuchina E., Opila E., Opeka M., Fahrenholtz W., Talmy I. UHTCs: Ultra-high temperature ceramic materials for extreme environment applications // Electrochem. Soc. Interface 16, 30 (2007).
6. Hong Q.-J. Prediction of the material with highest known melting point from ab initio molecular dynamics calculations // Physical Review B 92, 020104(R) (2015).
7. Marino K. A., Hinnemann B. Carter E. A. Atomic-scale insight and design principles for turbine engine thermal barrier coatings from theory // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS), April 5, 2011, vol. 108, №.14, P. 5480–5487.
8. Padture N.P., Gell M., Jordan E.H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications. // Science (2002) 296: 280–284.
9. Nieto A., Kuma A., Lahiri D., Zhang Ch., Seal S., Agarwal A. Oxidation behavior of graphene nanoplatelet reinforced tantalum carbide composites in high temperature plasma flow // Carbon, 67 (2014), 398–408.

**ГАФНИЙ-КОМІРТЕГІ ЖҮЙЕСІНІҢ ЖАБЫНДАРЫНЫҢ
РЕНТГЕНҚҰРЫЛЫМДЫҚ ТАЛДАУЛАРЫ**

¹⁾ Ю.Ж. Тулеушев, ¹⁾ Е.А. Жаканбаев, ¹⁾ Е.Е. Суслов, ²⁾ К.Б. Сарсенбаева, ²⁾ М.С. Оракова

¹⁾ *ҚР ЭМ ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан*

²⁾ *Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан*

Гафнийден көміртегінің концентрациясы әр түрлі болатын жабындарды тұндыру технологиясы жасалды. Магнетронды тұндыру әдісі арқылы зерттеулер жүргізу барысында көміртегінің концентрациясы 59,8 ден 11,2 ат. %-ға дейінгі аралықта болатын гафний-көміртегі жабындары қалыптастырылды. Алынған жабындардың фазалық құрамдарына рентгенқұрылымдық талдау жасалды. Гафнийдегі көміртегі концентрациясына тәуелділігіне қарай жабындардың фазалық құрамдары анықталды.

**X-RAY DIFFRACTION STUDIES OF COATINGS
OF THE HAFNIUM-CARBON SYSTEM**

¹⁾ Y.Z. Tuleushev, ¹⁾ E.A. Zhakanbaev, ¹⁾ E.E. Suslov., ²⁾ K.B. Sarsenbayeva, ²⁾ M.S. Orakova

¹⁾ *Institute of Nuclear Physics Ministry of Energy RK, Almaty, Kazakhstan*

²⁾ *Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan*

The technology of co-precipitation of hafnium and carbon coatings with different concentrations of carbon has been developed. When performing research by the method of magnetron deposition, hafnium-carbon coatings are formed in the concentration range from 59.8 to 11.2 at. % Carbon. The study of the phase composition of the coatings obtained by the method of x-ray analysis. The phase composition of the coatings was determined depending on the concentration of carbon in hafnium.