

УДК 538.9

## ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЙ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВОВ Hf-C

<sup>1)</sup> Тулеушев Ю.Ж., <sup>1)</sup> Жақанбаев Е.А., <sup>1)</sup> Орақова М.С., <sup>1)</sup> Керімше А.С., <sup>1)</sup> Мамырбаев А.Қ., <sup>2)</sup> Сарсенбаева К.Б.<sup>1)</sup> *Институт ядерной физики МЭ РК, Алматы, Казахстан*<sup>2)</sup> *Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

В работе проведены исследования по синтезу покрытий на основе гафния и углерода, с использованием методики ионно-плазменного напыления покрытий из чередующихся слоев гафния и углерода с толщиной каждого слоя менее 1 нм. При выполнении работ нами была использована четырехканальная магнетронная установка с двумя оппозитно расположенными магнетронами. Один магнетрон заряжен мишенью из гафния, а второй магнетрон заряжен углеродной мишенью. Определена скорость и оптимальные режимы распыления гафния и углерода. Получены зависимости количества распыленного гафния и углерода от приложенной к магнетрону мощности. Определена средняя мощность распыления гафния, которая по выносу вещества соответствует выносу углерода при его максимально возможной мощности распыления. Проведен синтез покрытий гафний-углерод в диапазоне концентраций от 59,8 до 5,3 ат.% углерода и выполнены рентгенографические исследования покрытий карбидов. Определено, что в покрытиях гафний-углерод, сформированных методом магнетронного осаждения, при концентрациях от 59,8 до 26,1 ат.% углерода 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.

**Ключевые слова:** ионно-плазменный синтез, рентгеноструктурный анализ, магнетронный распылитель, вакуумная система, наноразмерное легирование, азотирование, скорость распыления.

**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]. Таким образом, разработка технологии получения сверхвысокотемпературных покрытий позво-

лит Республике Казахстан встать на лидирующие позиции в таких важных отраслях, как аэрокосмическая техника и турбиностроение.

При разработке технологии получения наноматериалов на основе сплавов гафния с углеродом будет использована методика ионно-плазменного напыления покрытий из чередующихся слоев гафния и углерода с толщиной каждого слоя менее 1 нм. Данное обстоятельство позволяет использовать принципиально новый технологический прием – наноразмерное легирование [10] – с целью получения не существовавшего ранее материала. Ионно-плазменная технология получения покрытий отличается высокой устойчивостью при воспроизведении технологических результатов.

**МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ**

При выполнении работ нами была использована четырехканальная магнетронная установка с двумя оппозитно расположенными магнетронами. Один магнетрон заряжен мишенью из гафния, а второй магнетрон заряжен углеродной мишенью и будет задействован при дальнейших исследованиях. При определении скорости распыления углерода мишень гафния будет закрыта шторкой.

Скорость распыления металлов определяется как количество распыленного металла, распыленного в единицу времени, приходящегося на единицу мощности, поданной на магнетрон. Мощность при распылении выбирается в зависимости от типа распыляемой мишени, но в виду технологических характеристик магнетронного устройства максимальная мощность распыления углерода в среде аргона или аргоно-азотной смеси заметно ниже чем у металлов. В связи

с этим перед нами стояла задача определения границ распыления по минимальной и максимальной мощности, при которых будет стабильно гореть магнетронный разряд в атмосфере чистого аргона и аргон-азотной смеси. Время распыления мишени определяется по требуемой толщине покрытия, но при этом следует учитывать запас вещества в распыляемой мишени, в нашем случае формирование каждого из покрытий производилось в течении одного часа.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение режимов совместного осаждения покрытий гафний углерод. Скорость распыления металлов определяется как количество распыленного металла, распыленного в единицу времени и приходящегося на единицу мощности, поданной на магнетрон. Мощность при распылении выбирается в зависимости от типа распыляемой мишени, но в виду технологических характеристик магнетронного устройства максимальная мощность распыления углерода в среде аргона или аргон-азотной смеси заметно ниже чем у металлов. В связи с этим перед нами стояла задача определения границ распыления по минимальной и максимальной мощности, при которых будет стабильно гореть магнетронный разряд в атмосфере чистого аргона и аргон-азотной смеси. Время распыления мишени определяется по требуемой толщине покрытия, но при этом следует учитывать запас вещества в распыляемой мишени, в нашем случае формирование каждого из покрытий производилось в течении одного часа.

#### Определение скорости распыления гафния

Проведено рентгеноструктурное исследование мишени для определения исходной структуры гафния, по его результатам мишень имеет гексагональ-

ную решетку гафния с параметрами  $a=3,19635 \text{ \AA}$  и  $c=5,05107 \text{ \AA}$ , которая практически совпадает с табличным параметром решетки гафния в соответствии с карточкой COD №1539076 (рисунок 1).

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 максимально возможной мощности. В результате максимально возможная мощность магнетрона с гафнием, при которой будет происходить равноценное по выносу распыление с углеродом, составила 40 Вт.

Исходя из этих соображений в календарном плане проекта на второй квартал была поставлена задача определения скорости распыления гафния, по мощности на магнетроне и времени. Для этого были проведены контрольные распыления гафния в атмосфере аргона в диапазоне мощностей от 5 до 100 Вт. На рисунке 2 приведен полученный график зависимости количества распыленного гафния от приложенной к магнетрону мощности.

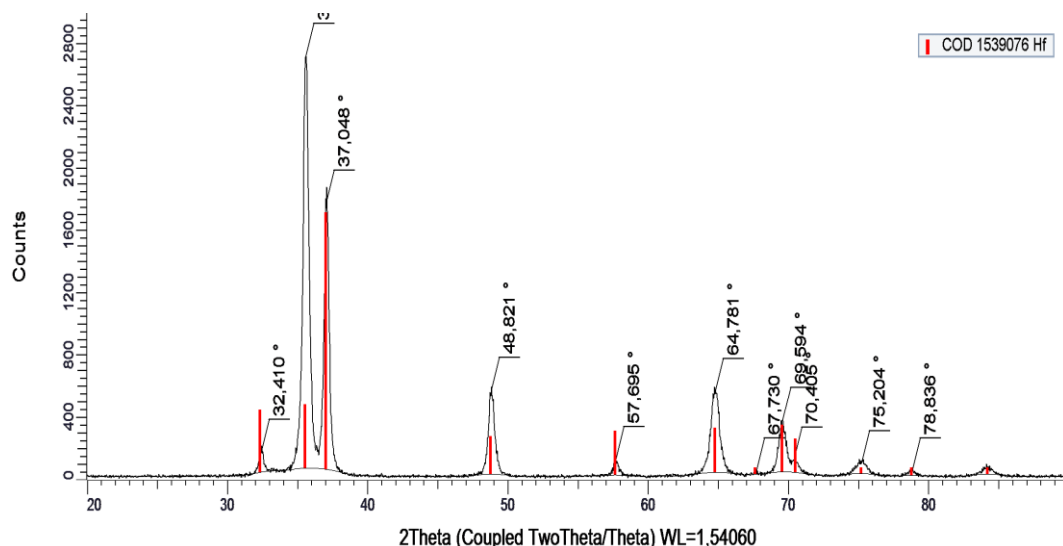


Рисунок 1. Дифрактограмма мишени гафния



Рисунок 2. Изменение количества распыленного гафния в зависимости от мощности на магнетроне



Рисунок 3. Изменение количества распыленного гафния в зависимости от мощности на магнетроне в аргон-азотной атмосфере

Так как общая задача исследования – формирование покрытий на основе карбонитридов, то нам необходимо было провести исследование скорости распыления гафния в аргон-азотной атмосфере, при этом состав реакционного газа состоял из 22 об. % азота и 78 об. % аргона. В результате нами были получены данные о скорости распыления гафния в аргон-азотной атмосфере при мощностях, подаваемых на магнетронное устройство, равным 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 и 80 Вт. Соответственно при мощности 5 Вт вынос вещества с поверхности мишени составил  $0,812 \cdot 10^{-3}$  моль, при мощности 10 Вт составил  $1,24 \cdot 10^{-3}$  моль, при мощности 15 Вт составил  $1,432 \cdot 10^{-3}$  моль при 20 Вт –  $1,54 \cdot 10^{-3}$  моль, 25 Вт –  $2,143 \cdot 10^{-3}$  моль, 30 Вт –  $2,264 \cdot 10^{-3}$  моль, 40 Вт –  $2,674 \cdot 10^{-3}$  моль, 50 Вт –  $3,148 \cdot 10^{-3}$  моль и при мощности 80 Вт вынос углерода с поверхности составил  $4,264 \cdot 10^{-3}$  моль (рисунок 3).

Установлено, что при распылении гафния в аргон-азотной атмосфере, происходит уменьшение ко-

личества распыленного металла. Это можно объяснить тем, что в процессе осаждения поверхность мишени покрывается пленкой нитрида гафния, возникшей при взаимодействии плазмы с аргон-азотной средой. По мере проведения процесса распыления нитридная пленка несколько снижает скорость распыления гафния. В связи с низкой скоростью распыления углерода, для дальнейшего получения сплавов гафний-углерод будут использованы малые мощности распыления гафния – до 40 Вт, чтобы скорость распыления гафния соответствовала скорости распыления углерода.

#### Определение скорости распыления углерода

Была определена максимальная мощность, при которой идет стабильное распыление углерода (увеличение предельной мощности приводит к срыву плазменного факела в магнетроне), которая составила 50 Вт, при этом напряжение, подаваемое на магнетрон, составило 750 В при токе 66,7 мА.

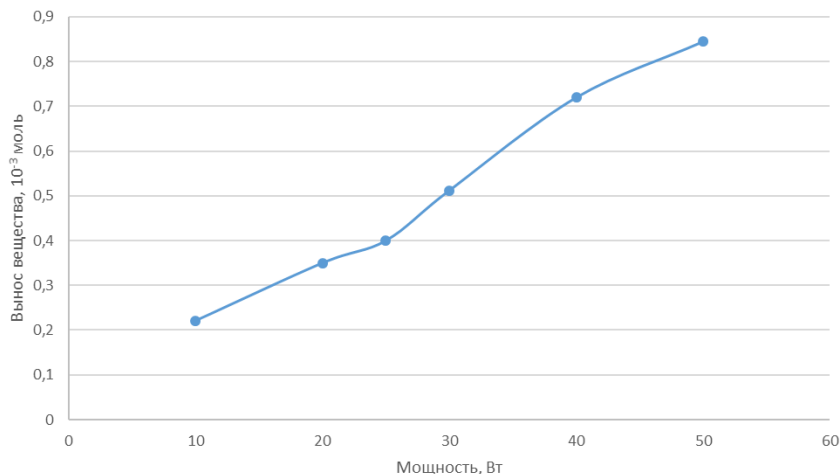


Рисунок 4. Изменение скорости распыления углерода в зависимости от мощности на магнетроне

После осаждения углерода при мощности 50 Вт в течении одного часа вынос вещества с поверхности мишени составил  $0,845 \cdot 10^{-3}$  моль. Минимальная мощность, подаваемая на магнетрон при которой наблюдается стабильный разряд плазмы составила 10 Вт, при напряжении 490 В и токе 10,2 мА. За один час распыления углерода при этой мощности вынос вещества с мишени составил  $0,221 \cdot 10^{-3}$  моль. Далее было произведено осаждение углерода при мощности 25 Вт, напряжение, подаваемое на магнетронное устройство, составляло 600 В при токе 40,5 мА – при данной мощности вынос вещества с поверхности мишени составил  $0,4 \cdot 10^{-3}$  моль. Также нами были получены данные о выносе вещества с поверхности мишени при мощности 20, 30 и 40 Вт при этом вынос вещества с мишени составил соответственно 0,35, 0,512 и  $0,72 \cdot 10^{-3}$  моль. На основании этих данных нами была построена зависимость количества распыленного углерода от приложенной к магнетронному устройству мощности (рисунок 4).

Так как общая задача исследования – формирование покрытий на основе карбонитридов, необходимо было провести исследование скорости распыления углерода в аргон-азотной атмосфере, при этом состав реакционного газа состоял из 22 об. % азота и 78 об. % аргона. В результате были получены данные о скорости распыления углерода в аргон-азотной атмосфере при мощностях, подаваемых на магнетронное устройство, равных 10, 20, 25, 30, 40 и 50 Вт. Соответственно при мощности 10 Вт вынос вещества с поверхности мишени составил  $0,12 \cdot 10^{-3}$  моль, при мощности 20 Вт –  $0,25 \cdot 10^{-3}$  моль, 25 Вт –  $0,311 \cdot 10^{-3}$  моль, 30 Вт –  $0,4 \cdot 10^{-3}$  моль, 40 Вт –  $0,57 \cdot 10^{-3}$  моль и при 50 Вт вынос углерода с поверхности составил  $0,74 \cdot 10^{-3}$  моль (рисунок 5).

Обе зависимости показывают, что распыление углерода в атмосфере аргона и аргон-азотной смеси имеют линейный характер – с ростом мощности растет и вынос вещества с поверхности углеродной ми-

шени. Уменьшение выноса мишени при распылении в аргон-азотной смеси связано с тем, что наличие в инертной среде азота приводит к частичному азотированию поверхности мишени, которое препятствует выносу вещества с поверхности мишени.

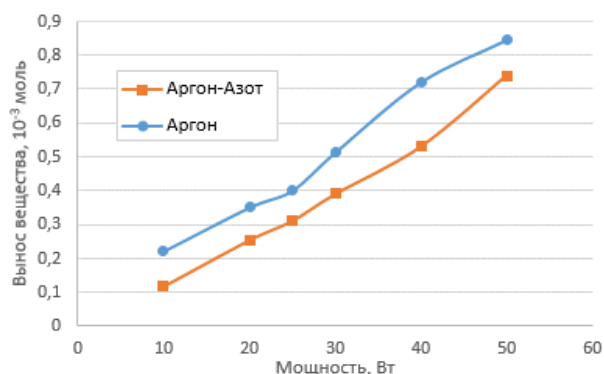


Рисунок 5. Изменение скорости распыления углерода в зависимости от мощности на магнетроне

#### Исследование структуры покрытий системы гафний-углерод

Были выполнены рентгенографические исследования покрытий карбидов и нитридов гафния. В ходе проведенных работ синтезированы и исследованы покрытия гафний-углерод в диапазоне концентраций от 59,8 до 5,3 ат.% углерода.

В результате проведенных исследований было определено что в системе гафний-углерод сформированных 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.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены зависимости количества распыленного углерода как для атмосферы аргона, так и для аргон-азотной смеси. Обе зависимости показывают, что распыление углерода в атмосфере аргона и аргон-азотной смеси имеют линейный характер, с ростом мощности растет и вынос вещества с поверхности углеродной мишени. Установлено, что уменьшение выноса мишени при распылении в аргон-азотной смеси связано с тем, что присутствие в инертной среде азота приводит к частичному азотированию поверхности мишени, которое препятствует выносу вещества с поверхности мишени.

Определена скорость распыления гафния и оптимальные режимы распыления. Выявлены границы распыления гафния по минимальной и средней мощности, при которых будет происходить распыление мишени. Определена средняя мощность распыления гафния, которая по выносу вещества соответствует

выносу углерода при максимально возможной мощности. Установлено, что максимальная мощность магнетрона с гафнием, при которой будет происходить равноценное по выносу распыление с углеродом, составила 40 Вт. Проведены контрольные распыления гафния в атмосфере аргона в диапазоне мощностей от 5 до 100 Вт.

Получены зависимости количества распыленного гафния от приложенной к магнетрону мощности, которые в дальнейшей работе позволят точно регулировать соотношение компонент при формировании бинарной системы гафний-углерод как для распыления в среде аргона, так и для аргон-азотной среды.

Получены покрытия системы гафний-углерод в диапазоне концентраций углерода от 59,8 до 5,3 ат.%. Проведены рентгеноструктурные исследования полученных покрытий и проведен анализ полученных результатов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Padture N. P., Gell M., Jordan E. H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications // Science. – 2002. – Vol. 29. – P. 280.
2. Perepezko J. H. The hotter the engine, the better // Science. – 2009. – Vol. 326. – P. 1068.
3. Lu K. The future of metals // Science. – 2010. – Vol. 328. – P. 319.
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. – 2013. – Vol. 12. – P. 344.
5. Wuchina E., Opila E., Opeka M., Fahrenheit W., Talmy I. UHTCs: Ultra-high temperature ceramic materials for extreme environment applications // Electrochem. Soc. Interface. – 2007. – Vol. 16. – P. 30.
6. Hong Q. J. Prediction of the material with highest known melting point from ab initio molecular dynamics calculations // Physical Review B. – 2015. – Vol. 92. 020104(R).
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). – 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. – Vol. 296. – P. 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. – 2014. – Vol. 67. – P. 398-408.
10. Тулеушев А. Ж., Тулеушев Ю. Ж., Володин В. Н. Наноразмерное легирование в металлических пленках // Физика металлов и металловедение. – 2004. – Т. 97. – № 4. – С. 49-57.

### ИОНДЫҚ ПЛАЗМАЛЫҚ СИНТЕЗ, Hf-C ҚОРЫТПАЛАРЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ МЕН ҚАСИЕТТЕРІ

<sup>1)</sup> Ю.Ж. Тулеушев, <sup>1)</sup> Е.А. Жаканбаев, <sup>1)</sup> М.С. Оракова, <sup>1)</sup> А.С. Керімше, <sup>1)</sup> А.Қ. Мамырбаев, <sup>2)</sup> К.Б. Сарсенбаева

<sup>1)</sup> ҚР ЭМ ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

<sup>2)</sup> Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Бұл жұмыста гафний мен көміртектің негізінде қабаттардың синтезі бойынша зерттеулер жүргізілді, әр қабаттың қалыңдығы 1 нм-ден кем гафний мен көміртектің ауыспалы қабаттарынан жабындыларды ионды-плазмалық бүрку әдісі қолданылды. Жұмысты орындау кезінде біз төрт арналы магнетронды қондырғыны қолдандық. Онда карама-қарсы орналасқан екі магнетрон қолданылды. Бір магнетронға гафний нысаны, ал екінші магнетронға көміртек нысаны зарядталған. Гафний мен көміртектің шашырау жылдамдығы мен оңтайлы режимдері анықталды. Магнетронға түсірілген қуатқа атомдалған гафний мен көміртек мөлшерінің тәуелділігі алынады. Гафнийдің орташа атомдану қуаты анықталды, ол көміртектің максималды атомизациялау қабілетімен алып тастаумен затты кетіруге сәйкес келеді. Концентрациясы 59,8% -ден 5,3% -ке дейін. Көміртегі құрамындағы гафний-көміртекті жабындардың синтезі жүргізіліп, карбидті жабындыларға рентгендік зерттеулер жүргізілді. Магнетронды тұндыру арқылы түзілген гафний-көміртек жүйесінде 59,8% -ден 26,1% -ге дейінгі концентрацияда анықталады. Қаптамада көміртегі, тор параметрінің төмендеуімен гафний карбидінің кубтық фазасы түзіледі. 16,2% концентрациясында көміртегі, гафний карбидінің куб фазасымен бірге, гегний құрылымында алты қырлы

қабатта тұнба бастайды. Қабаттағы көміртегі концентрациясының одан әрі төмендеуімен алты қырлы гафний фазасы басым болады.

**Түйін сөздер:** иондық-плазма синтезі, рентгендік дифракция анализі, магнетронды тозаңдатқыш, вакуумдық жүйе, наноөлшемді легірілеу, азоттау, шашырау жылдамдығы.

## ION-PLASMA SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF Hf-C ALLOYS

<sup>1)</sup> Yu.Z. Tuleushev, <sup>1)</sup> E.A. Zhakanbaev, <sup>1)</sup> M.S. Orakova, <sup>1)</sup> A.S. Kerimshe, <sup>1)</sup> A.K. Mamyrbayev, <sup>2)</sup> K.B. Sarsenbayeva

<sup>1)</sup> *Institute of Nuclear Physics Ministry of Energy RK, Almaty, Kazakhstan*

<sup>2)</sup> *Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan*

In this work, studies have been carried out on the synthesis of coatings based on hafnium and carbon, using the method of ion-plasma spraying of coatings from alternating layers of hafnium and carbon with a thickness of each layer less than 1 nm. When performing the work, we used a four-channel magnetron setup. In which two oppositely located magnetrons were used. One magnetron is charged with a hafnium target, and the other magnetron is charged with a carbon target. The rate and optimal modes of sputtering of hafnium and carbon have been determined. The dependences of the amount of atomized hafnium and carbon on the power applied to the magnetron are obtained. The average atomization power of hafnium has been determined, which corresponds to the removal of the substance with the removal of carbon at its maximum possible atomization power. The synthesis of hafnium-carbon coatings in the concentration range from 59.8 to 5.3 at.%. Carbon was carried out, and X-ray studies of carbide coatings were performed.

Determined in the hafnium-carbon system formed by magnetron deposition, at concentrations from 59.8 to 26.1 at. % carbon in the coating, the cubic phase of hafnium carbide is formed, with a decrease in the lattice parameter. At a concentration of 16.2 at. % carbon, along with the cubic phase of hafnium carbide, hafnium with a hexagonal structure begins to precipitate in the coating. With a further decrease in the carbon concentration in the coating, the hexagonal phase of hafnium becomes predominant.

**Keywords:** ion-plasma synthesis, X-ray structural analysis, magnetron sputter, vacuum system, nanoscale doping, nitriding, sputtering rate.