

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Hf-Al-C, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Д. ЗЕЛЕЦОВ, С.П. ЗЕНКИН, С.Г. ДЕМЧЕНКО

Гомский политехнический университет

E-mail: z-denis07@mail.ru

Тонкопленочные покрытия имеют широкий диапазон применений в различных областях промышленности, в том числе в качестве термозащитных. Применение термозащитных покрытий позволяет защитить от высокотемпературной коррозии, а также продлить срок службы компонентов, работающих при высоких температурах. В частности, особый интерес вызывают покрытия, имеющие устойчивость к окислению.

Одним из кандидатов для применения в качестве термостойких покрытий являются карбиды переходных металлов, среди которых HfC. Данный материал характеризуется высокой температурой плавления (3928 °C) [1], высокой твердостью (20,2 ГПа), устойчивостью к термоудару, а также химической инертностью. Однако, его использование сильно ограничено из-за присущей ему хрупкости и низкой стойкости к окислению, проявляющейся при температуре выше 430 °C [2]. Значительно повысить термостойкость данного материала в условиях окружающей среды, а также снизить хрупкость, возможно путем создания системы материалов Hf-Al-C. Согласно работе [3], формирование тройных карбидов в данной системе существенно снижало окисляемость данного материала за счет формирования тонкого оксидного слоя на поверхности и препятствовало проникновению кислорода в толщу образца. Однако, использование системы Hf-Al-C в качестве покрытий, на данный момент не описано в литературе, и данных синтезу данного материала крайне мало.

Поэтому целью данной работы являлось синтез тонкопленочных покрытий системы Hf-Al-C методом магнетронного распыления, изучение структуры и свойств.

Тонкопленочные покрытия Hf-Al-C были осаждены методом реактивного магнетронного распыления на подложки монокристалла кремния с ориентацией (100), и на подложки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Предварительно, подложки очищались в ультразвуковой ванне в ацетоне в течение 10 минут. Осаждение проводилось с использованием двух несбалансированных магнетронов (Ø = 100 мм), сконструированных над держателем подложки под углом ≈ 20°, Магнетроны были оснащены мишенями Hf и Al. Питание магнетронов было осуществлено импульсными источниками тока с частотой 40 КГц. Концентрация элементов контролировалась силой тока на магнетронах. Источником углерода являлся метан (CH<sub>4</sub>). В качестве рабочего газа использовался аргон (Ar), при этом общее давление газов в камере  $p_T = p_{Ar} + p_{CH_4} = 1$  Па, при предварительной откачке камеры до  $3.3 \times 10^{-3}$  Па. При осаждении покрытий применялись различные температуры подложек ( $T_s = 27-1100$  °C). Нагрев производился путем пропускания тока через графитовый держатель.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре «PANalytical XPert PRO» с фильтрованным Cu-K $\alpha$  излучением. Элементный состав и изображения поперечного сечения были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) «Hitachi SU-70» с энергодисперсионным рентгеновским (EDX) детектором. Механические свойства (твердость  $H$ , модуль упругости  $E$ ) с помощью микротвердомера «Fisherscope H100VP» с алмазным индентором при нагрузке  $L = 25$  мН. Отжиг пленок производили в муфельной печи. Изменение массы фиксировали на лабораторных весах «Radwag MYA 21.4Y».

В первом этапе экспериментов осаждение производилось на подложки без дополнительного нагрева с различными вариациями сил тока на магнетроны. После непродолжительного времени при извлечении образцов из камеры произошло отслоение покрытий от подложек и последующее полное разрушение покрытий. Вероятно, данный эффект обусловлен формированием Al<sub>3</sub>C<sub>4</sub> и его реакцией с водяным паром.

При осаждении с нагревом подложек до 350 °С, после извлечения образцов, покрытия были стабильны в условиях окружающей среды. При этом, рентгеноструктурный анализ выявил аморфную структуру покрытий. При увеличении температуры подложек до 1000 и 1100 °С наблюдалось формирование различных по цвету и толщине областей покрытий. Такое проявление было вызвано локальной неравномерностью нагрева подложек, и испарением алюминия в более нагретых областях, что также описано в работе [4]. В результате рентгенофазового анализа было выявлено формирование доминантной фазы HfC в данных областях.

Стойкость к окислению значительно улучшилась для синтезированных покрытий Hf-Al-C относительно HfC при температуре 600 и 800 °С. На рисунке 1а приведены зависимости изменения массы образцов от времени в печи. После 20 минут отжига на образцах Hf-Al-C формируется оксидный слой, защищающий покрытия от проникновения кислорода и дальнейшего окисления без изменения микроструктуры и массы, рисунок 1б. В то время как для HfC при 600 °С наблюдается значительное увеличение массы, свидетельствующее о формировании оксидного слоя, и ее снижение, обусловленное замещением HfC на менее плотный HfO<sub>2</sub>. При 800 °С увеличение массы не так значительно, однако это также результат полного окисления пленки, о чем также свидетельствовал цвет и изменившаяся микроструктура покрытия.

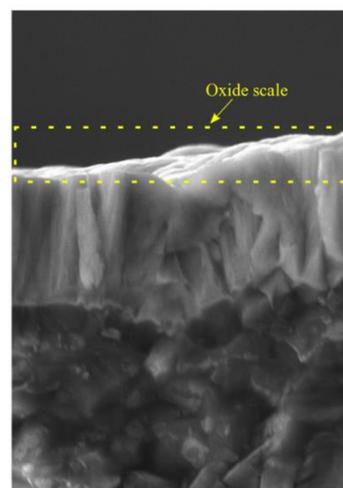
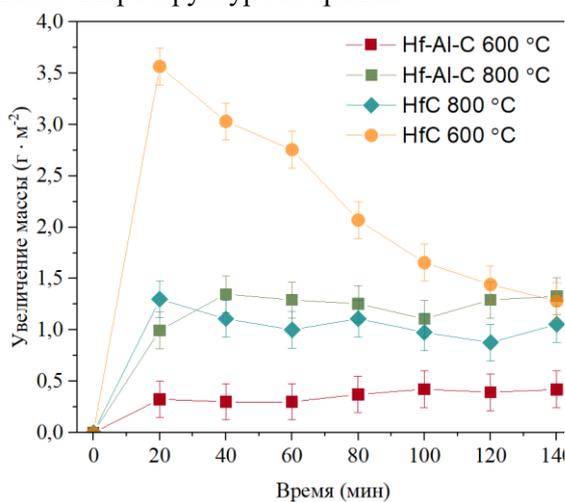


Рисунок 1 – а) зависимости увеличения массы от времени отжига покрытий Hf-Al-C и HfC; б) СЭМ изображение покрытия Hf-Al-C после 140 минут отжига при 800 °С

Исследования количественного содержания элементов в синтезированных пленках Hf-Al-C показали отсутствие кислорода в осажденных пленках и его незначительное присутствие, увеличивающееся ближе к границе пленки в пленках после отжига.

Максимальное среднее значение твердости достигалось при равном соотношении токов на магнетроны. Среднее значение твердости при соотношении  $I_{\text{Hf}} / I_{\text{Al}} = 1 \approx 13,5$  ГПа при модуле упругости  $E \approx 163$  ГПа.

#### Список литературы

1. He L.F. et al. Microstructure and mechanical and thermal properties of ternary carbides in Hf-Al-C system // Acta Mater. Acta Materialia Inc., 2009. Vol. 57, № 9. P. 2765–2774.
2. Shimada S., Inagaki M., Matsui K. Oxidation Kinetics of Hafnium Carbide in the Temperature Range of 480° to 600°C // J. Am. Ceram. Soc. 1992.
3. He L.F. et al. Oxidation behavior of ternary carbide ceramics in Hf-Al-C system in air // J. Am. Ceram. Soc. 2010. Vol. 93, № 10. P. 3427–3431.
4. Frodelius J. et al. Sputter deposition from a Ti<sub>2</sub>AlC target: Process characterization and conditions for growth of Ti<sub>2</sub>AlC // Thin Solid Films. 2010.