

МИНИСТЕРСТВО ЭНЕРГЕТИКИ РК
Республиканское государственное предприятие
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
(РГП ИЯФ РК)

УДК 539.21:539.12.04:669.3

Орақова Мәлдір Серікқызы

Ионно-плазменный синтез, структура и свойства сплавов Hf-C

**Работа, представленная на конференцию - конкурс НИОКР
молодых ученых и специалистов**

Национального ядерного центра Республики Казахстан

(Прикладная исследования)

Руководитель: Жаканбаев Ельдар Асхатович, заведующий
лабораторией ионно-плазменной технологии РГП ИЯФ

Курчатов 2020 год.

АВТОР

Орақова Мөлдір Серікқызы

Инженер, РГП ИЯФ РК

11.21.1996,

образование высшее (ВКГТУ им. Д.Серикбаева),

специальность – Машиностроение,

квалификация по диплому – бакалавр,

Магистратура (КазНУ им. аль-Фараби),

Специальность – Материаловедение и технология новых материалов,

Квалификация по диплому – магистр техники и технологии,

работает с 2019г. в лаб. ЛИПТ РГП ИЯФ РК,

общий стаж работы – 1 год.

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Зав. ЛИПТ



Жаканбаев Е.А.

подпись

МНС. ЛИПТ



Сарсенбаева К.Б.

подпись

Инженер



Керімше А.С.

подпись

Инженер



Мамырбаев А.Қ.

подпись

Инженер



Темір Ш.Ж.

подпись

РЕФЕРАТ

Работа выполнена на 16 листах, включает в себя 8 рисунка, 10 источников литературы.

Объект исследования: Ионно-плазменный синтез, структура и свойства сплавов Hf-C.

Актуальность: В настоящее время никто в мире не начал работ по детальной разработке технологии получения сверхвысокотемпературных покрытий из карбида-нитрида гафния с составом 53 ат.% Hf, 27 ат.% C и 20 ат.% N.

Цель работы: Отработка методики формирования покрытий карбида-гафния методом магнетронного осаждения.

Задачи исследований: Определение характеристик магнетронного распыления гафния и углерода для формирования покрытий карбида гафния.

Методика исследований: Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker с излучением Cu-K α ($\lambda=0.154178$ нм).

Результаты работы: Определена скорость и оптимальные режимы распыления углерода. Определена скорость и оптимальные режимы распыления гафния. Синтезированы покрытия карбидов гафния в широком интервале концентраций.

Научная новизна: Отработана методика совместного осаждения методом магнетронного осаждения гафния и углерода. Проведен синтез и исследованы покрытия гафний-углерод в диапазоне концентраций от 59,8 до 5,3 ат.% углерода.

Личный вклад автора: Проведение экспериментов, обработка и анализ полученных результатов, написание работы.

Публикации: 2.

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ, УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ, ЕДИНИЦ И ТЕРМИНОВ

ат.% – атомных процентов

Па – паскаль

нм - нанометр

°С – цельсия

К- кельвин

Hf – гафний

С- углерод

N – азот

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ

1.	Методика исследований	7
2.	Экспериментальная часть	8
2.1.	Определение режимов совместного осаждения покрытий гафний углерод	8
2.1.1.	Определение скорости распыления гафния	8
2.1.2.	Определение скорости распыления углерода	13
2.2.	Исследование структуры покрытий системы гафний углерод	14

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

ВВЕДЕНИЕ

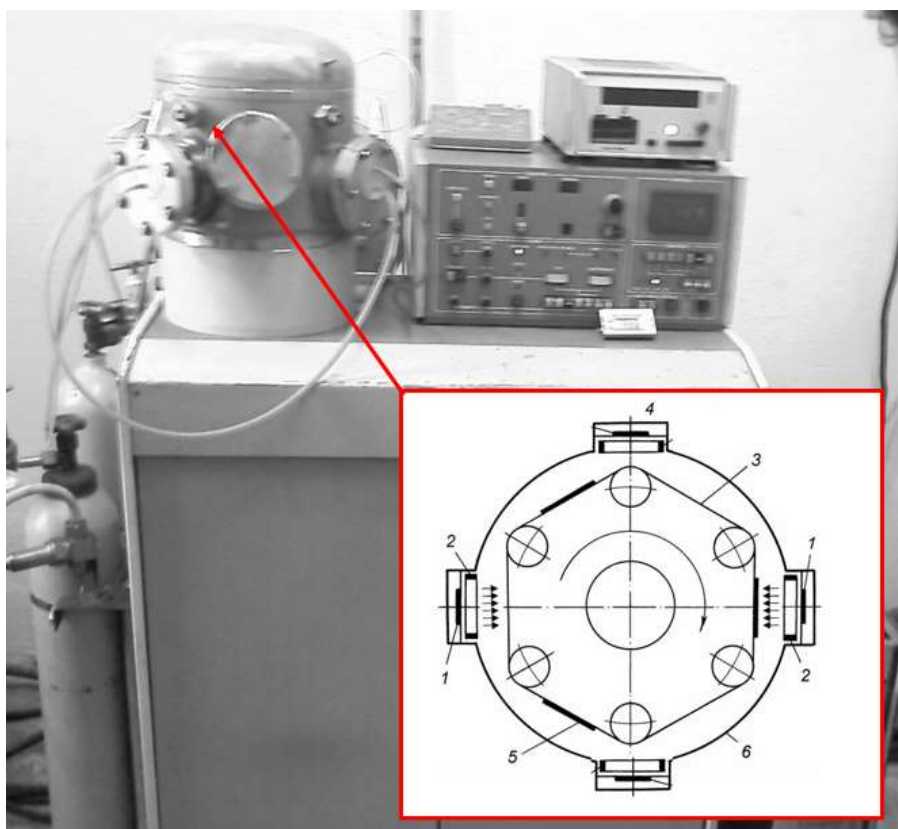
В настоящее время развитие аэрокосмической отрасли и потребность во все более высокотемпературных турбинах обусловили поиск новых материалов с высокой температурой плавления [1-5]. В 2015 году появилась работа [6], в которой используя расчеты электронной структуры, проведено исследование системы Hf-Ta-C, 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 позволит 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.

1. Методика исследований

При выполнении работ нами была использованна четырех канальная магнетронная установка (Рисунок 1). В которой было использовано два опозитно расположенных магнетрона. Один магнетрон заряжен мишенью из гафния, а второй магнетрон заряжен углеродной мишенью, который будет задействован при дальнейших исследованиях. При определении скорости распыления углерода, мишень гафния будет закрыта шторкой.



1 – мишени; 2 – магнетроны; 3 – лента; 4 – окно; 5 – подложки; 6 – корпус.

Рисунок 1 – Ионно-плазменная установка для получения нитридов

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.

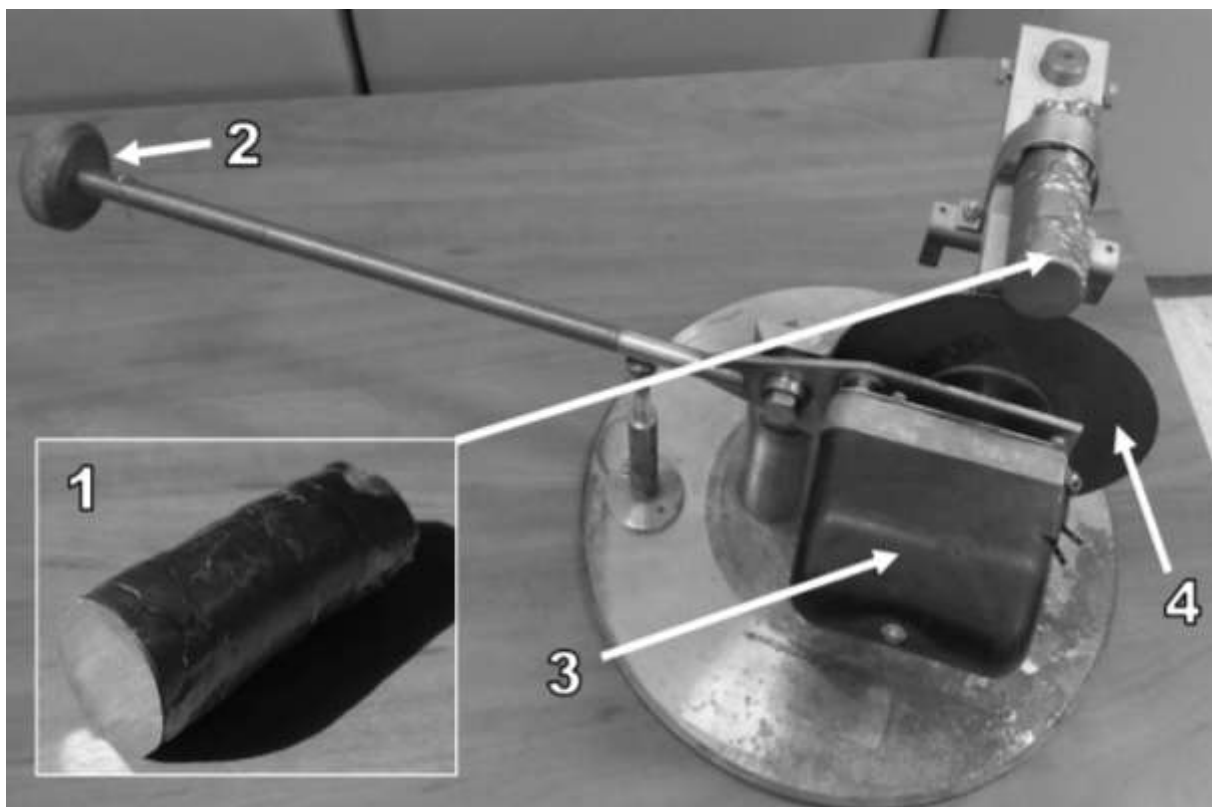
2. Экспериментальная часть.

2.1. 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.

2.1.1. Определение скорости распыления гафния

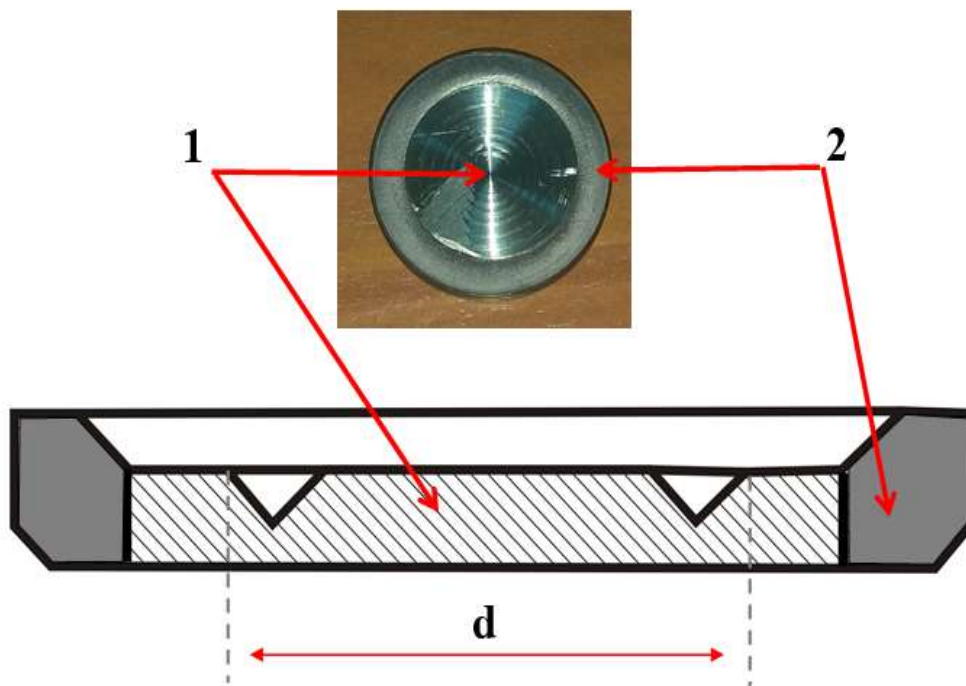
Согласно календарному плану проекта на первый квартал было поставлена задача определения скорости распыления гафния, от нормированная по мощности на магнетроне и времени. Для проведения работ нам необходимо было изготовить мишень из гафния, исходным сырьем для этого послужил пруток монокристаллического гафния, от которого отрезался диск толщиной четыре миллиметра. Отрез диска будущей мишени производился на специализированном отрезном станке, который позволил минимизировать потери сырья и воздействие на структуру поверхности металла во время резки. Отрезной станок состоит из: двигателя, противовеса и абразивного паранитового диска (Рисунок 2).



1 - пруток гафний; 2 - противовес; 3 - двигатель; 4 - абразивный диск.

Рисунок 2 – Специализированный отрезной станок

За счет использования малой скорости вращения абразивного диска и малой нагрузки на металл, которую обеспечивала система противовеса позволяющая плавно и точно изменять нагрузку на материал. Но ввиду того, что диаметр прутка составлял 36 миллиметров а диаметр мишени для магнетронной установки составляет 40 миллиметров, нами была изготовлена оправа для удержания мишени из гафния в магнетронном устройстве. Материалом для оправы был выбран тантал, так как он имеет наиболее близкие к гафнию физико-механические свойства и на основании опыта распыления мишеней из других металлов нам известно, что плазменный факел не превышает диаметра вставки из гафния и изготовленная оправа мишени не будет оказывать никакого влияния на процесс распыления гафния. На рисунке 3 приведен внешний вид и схематическое представление сборной гафниевой мишени.



1- вставка гафния, 2 - танталовая оправа, d – ширина плазменного факела.

Рисунок 3 – Магнетронная мишень гафния

Проведено рентгеноструктурное исследование мишени для определения исходной структуры гафния, по его результатам мишень имеет гексагональную 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 4).

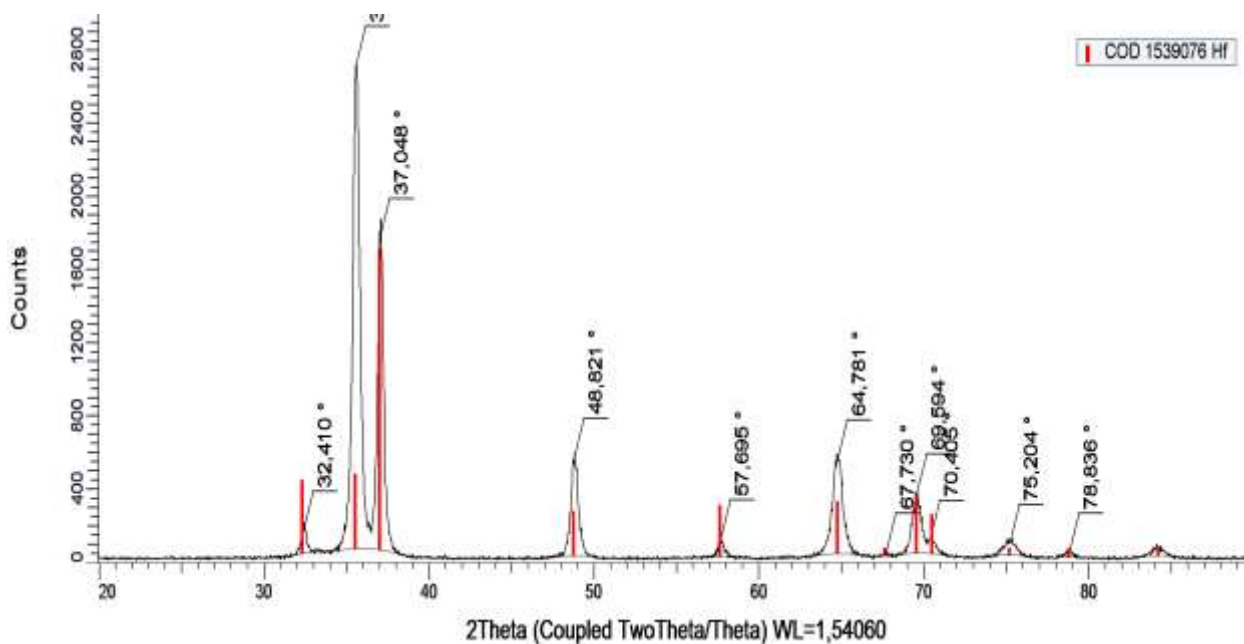


Рисунок 4 – Диффрактограмма мишени гафния

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.

Исходя из этих соображений в календарном плане проекта на второй квартал было 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 5 приведен полученный график зависимости количества распыленного гафния от приложенной к магнетрону мощности.

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, 25Вт – $2,143 \cdot 10^{-3}$ моль, 30Вт – $2,264 \cdot 10^{-3}$ моль, 40Вт – $2,674 \cdot 10^{-3}$ моль, 50Вт – $3,148 \cdot 10^{-3}$ моль и при мощности 80 Вт вынос углерода с поверхности составил $4,264 \cdot 10^{-3}$ моль. (Рисунок 6).

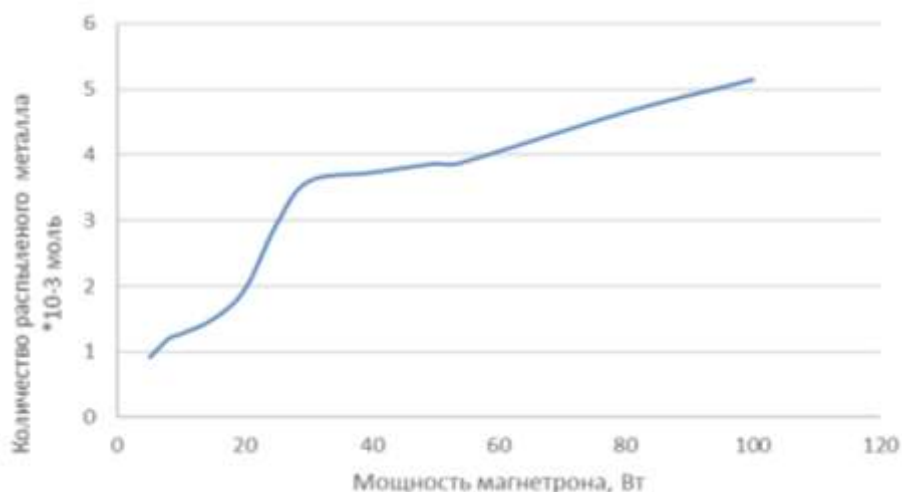


Рисунок 5 – Изменение количества расплыленного гафния в зависимости от мощности на магнетроне

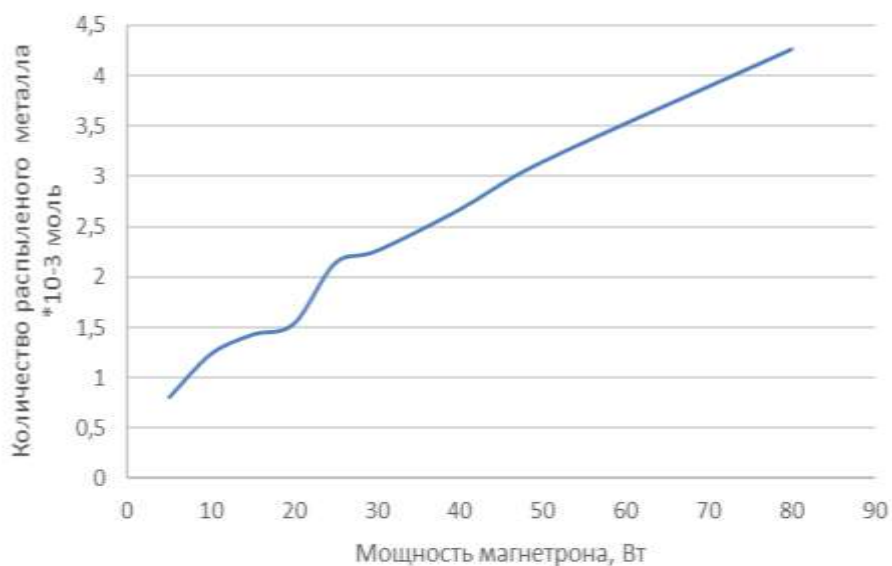


Рисунок 6 – Изменение количества расплыленного гафния в зависимости от мощности на магнетроне в аргон азотной атмосфере

Установлено что при расплылении гафния в аргон азотной атмосфере, происходит уменьшение количества расплыленного металла, можно объяснить тем, что в процессе осаждения поверхность мишени покрывается пленкой нитрида гафния, возникшей при взаимодействии плазмы с аргон-азотной средой. И по мере проведения процесса расплыления нитридная пленка несколько снижает скорость расплыления гафния. В связи с низкой скоростью расплыления углерода, для дальнейшего получения сплавов гафний углерод будут использованы малые мощности расплыления гафния до 40 Вт, чтоб скорость расплыления гафния соответствовала скорости расплыления углерода.

2.1.2. 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.

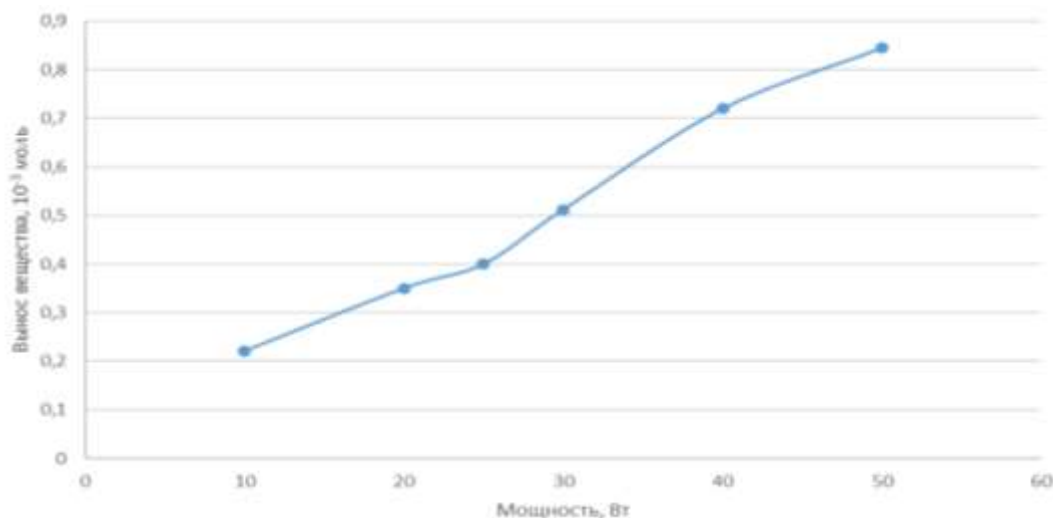


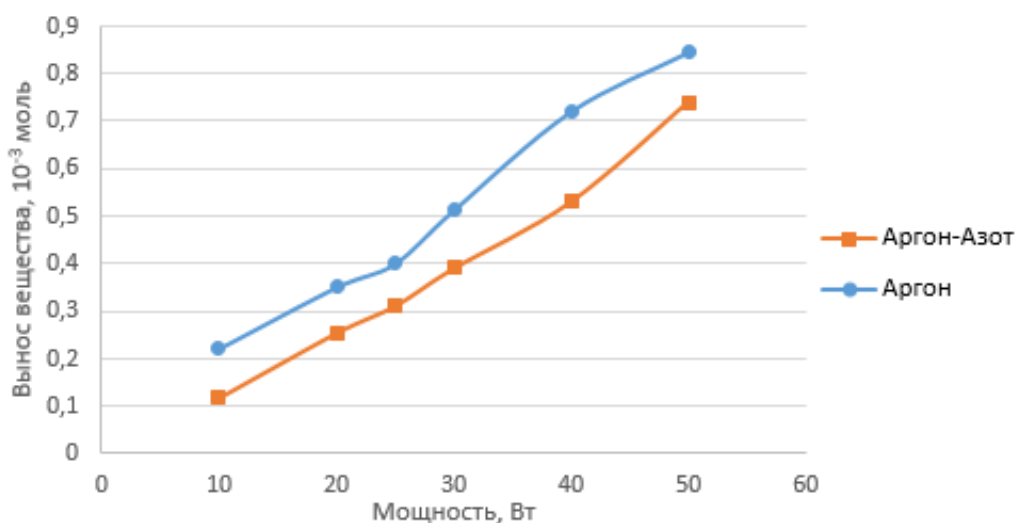
Рисунок 7 – Изменение скорости распыления углерода в зависимости от мощности на магнетроне

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 и ток 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 7).

Опять же так как общая задача исследования – формирование покрытий на основе карбонитридов, то нам 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 нами были получены данные о скорости распыления углерода в аргон-азотной атмосфере при мощностях, подаваемых на магнетронное устройство, равным 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 составил $0,25 \cdot 10^{-3}$ моль, при 25 Вт – $0,311 \cdot 10^{-3}$ моль, 30Вт – $0,4 \cdot 10^{-3}$ моль, 40Вт – $0,57 \cdot 10^{-3}$ моль и при мощности 50 Вт вынос углерода с поверхности составил $0,74 \cdot 10^{-3}$ моль (Рисунок 8).

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



■ - в атмосфере аргона, ● – в аргон-азотной смеси.

Рисунок 8 – Изменение скорости распыления углерода в зависимости от мощности на магнетроне

2.2. Исследование структуры покрытий системы гафний-углерод

Далее нами 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

Определена скорость и оптимальные режимы распыления углерода. При выполнении работ была использована четырех канальная магнетронная установка. В которой было использовано два опозитно расположенных магнетрона. Один магнетрон заряжен углеродной мишенью, а второй магнетрон заряжен гафнием. Так как в экспериментах планируется проводить распыление как в среде инертного газа аргона и в аргон-азотной смеси, была определена скорость распыления углерода как для инертной среды, так и для азотсодержащей атмосферы. В результате были получены зависимости количества, распыленного углерода, как и для атмосферы аргона так и для аргон азотной атмосферы. 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, вследствие присутствия в инертной среде азота приводит к частичному азотированию поверхности мишени, что препятствует выносу вещества с поверхности мишени.

Изготовлена технологическая оснастка для изготовления мишеней из гафния, которая позволила получить мишени гафния при минимальном расходе исходного материала. 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 максимальной 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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Padture N. P., Gell M., and 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., Fahrenholtz 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.