

УДК 621.793.3

**ГАЗОФАЗНОЕ ОСАЖДЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ТУГОПЛАВКИХ ПОКРЫТИЙ  
НА УГЛЕРОДНОМ ВОЛОКНИСТОМ МАТЕРИАЛЕ****В.В. Лозанов<sup>1</sup>, Н.И. Бакланова<sup>1</sup>, Н.Б. Морозова<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: baklanova@solid.nsc.ru

<sup>2</sup>*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия**Статья поступила 9 апреля 2015 г.*

Исследована возможность модифицирования углеродных материалов путем осаждения методами RCVD и MOCVD комплексных тугоплавких покрытий, состоящих из внутреннего слоя карбида гафния и внешнего иридиевого слоя. Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа изучены морфологические особенности, а также микроструктура и фазовый состав карбидного и комплексного Hf—Ir покрытия на углеродном материале. Покрытие HfC равномерное, сплошное, повторяет рельеф углеродной подложки. Предложена схема химических реакций, описывающая процессы переноса гафния в виде газообразных фторидов гафния низшей валентности на углерод. Иридиевое покрытие состоит из частиц слегка вытянутой формы и обладает хорошей адгезией к карбидному слою.

DOI: 10.15372/JSC20150511

**Ключевые слова:** осаждение из газовой фазы, карбид гафния, иридий, покрытия, углеродный волокнистый материал.

В последние годы ведутся интенсивные исследования по изучению возможности использовать иридиевые покрытия для защиты углеродных материалов в окислительных средах при высоких температурах [ 1 ]. Так, в работах [ 2—4 ] изучены морфология, состав и отклик на высокотемпературное воздействие покрытий на основе Ir, Ir/Re, а также ламинированных Ir—W покрытий на графите. Выбор иридия в качестве защитного покрытия для углеродных материалов обусловлен его высокой температурой плавления (2720 К), низкой растворимостью в углероде, отсутствием взаимодействия с углеродом вплоть до температуры эвтектики (~2570 К) и низкой проницаемостью по кислороду и углероду [ 4 ]. Кроме того, иридий обладает хорошими механическими характеристиками, скорости его рецессии в кислороде достаточно малы [ 5, 6 ].

Существует большое количество методов нанесения иридиевых покрытий на углеродные материалы. Среди них — магнетронное распыление, лазерное спекание, шликерный метод. Как правило, эти методы используют для нанесения покрытий на плоские подложки [ 7 ]. Другую группу составляют электрохимические методы восстановления иридия из растворов или расплавов смеси солей, например, из расплава NaCl—KCl—CsCl—IrCl<sub>3</sub> [ 7 ]. Недостатком этих методов является возможность проникновения исходных реагентов в подложку, что крайне нежелательно.

Одним из наиболее эффективных методов формирования иридиевых покрытий является химическое осаждение из паровой фазы с использованием металлоорганических соединений

(MOCVD). В рамках MOCVD процесса возможен прецизионный контроль толщины и текстуры покрытий путем варьирования параметров осаждения. Отличительными достоинствами метода являются относительная простота аппаратного оформления, возможность получать равномерные слои на изделиях сложной конфигурации при довольно низких температурах, экономичность, обусловленная минимальным расходом исходного соединения-предшественника, что особенно актуально в случае осаждения слоев иридия.

В качестве соединений-предшественников для осаждения иридиевых покрытий используют, в основном, летучие координационные и металлоорганические соединения иридия [ 8 ]. Одной из проблем при использовании вышеперечисленных методов является плохая адгезия иридиевого покрытия к углероду. Для ее решения ранее был предложен подход, заключающийся в нанесении на углеродную подложку промежуточного карбидного слоя, например, из карбида титана или карбида гафния [ 9 ] методами EB-PVD и CVD.

Для нанесения комплексных покрытий карбид гафния—иридий на углеродные материалы нами выбраны методы RCVD (реакционное химическое осаждение из паровой фазы) и MOCVD.

Таким образом, цель настоящей работы заключалась в исследовании возможности модифицирования углеродных материалов путем осаждения методами RCVD и MOCVD комплексных тугоплавких покрытий, состоящих из внутреннего слоя тугоплавкого карбида гафния и внешнего иридиевого слоя.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Исходные вещества.** Для формирования покрытий из карбида гафния использовали металлическую стружку, приготовленную из гафния иодидного марки ГФИ-1 (ГОСТ 22517-77, содержание Hf+Zr > 99,8 % (масс.)). В качестве газа-реагента использовали хладон-14 (R14, ТУ 301-14-78-92, объемная доля CF<sub>4</sub> не менее 99,3 %).

Для осаждения иридиевых покрытий использовали *трис*-ацетилацетонат иридия(III) (далее Ir(асас)<sub>3</sub>). Синтез Ir(асас)<sub>3</sub> проводили по разработанной нами оригинальной методике [ 10 ] из гексафторокомплексов иридия. Соединение очищено методом зонной сублимации при  $P = 10^{-2}$  Торр и  $T = 150$  °С. Выход (желтые кристаллы) составил 90 % ( $T_{пл.}$  269—270 °С). Индивидуальность выделенной фазы Ir(асас)<sub>3</sub> подтверждена данными элементного и рентгенофазового анализа, методами ИК спектроскопии и масс-спектрометрии.

Температурная зависимость давления насыщенного пара над Ir(асас)<sub>3</sub> измерена методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы, получены следующие термодинамические параметры (интервал измерений 110—160 °С):  $\ln(P, \text{атм}) = 27,0 - 15701/(T, \text{К})$ ;  $\Delta H_{T^*}$  (кДж/моль) = 130,5±3,4;  $\Delta S_{T^*}^0$  (Дж/моль·К) = 224,4±8,2 [ 11 ].

В качестве подложек для нанесения покрытий использовали углеродные волокнистые материалы марки "Урал" (содержание основного компонента не менее 99 %, ГОСТ 28005-88).

**Нанесение покрытий.** Эксперименты по осаждению карбида гафния на подложку из углеродного материала проводили при температуре 1000 °С в кварцевом реакторе. Перед запуском газа-реагента систему тщательно обезгаживали при температуре 1000 °С, затем охлаждали. Запуск газа-реагента производили в холодную ампулу, затем ампулу запаивали и устанавливали в печь, после чего осуществляли нагрев в заданном режиме, выдерживание ампулы при заданной температуре и самопроизвольное охлаждение.

Процессы осаждения иридиевых покрытий из паров Ir(асас)<sub>3</sub> проводили на установке (реактор вертикального типа с холодными стенками) при атмосферном давлении [ 12 ]. В качестве газа-реагента использовали водород (2 л/ч), газа-носителя — аргон (1 л/ч). Комплексные покрытия карбид гафния — иридий на углеродные материалы получены при температуре осаждения 550 °С, температуре испарителя 210 °С, время эксперимента составило 4 ч.

**Характеризация образцов.** Микроструктура исходных и модифицированных углеродных материалов изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения (СЭМ) на микроскопе MIRA3 TESCAN и TM-1000 (Hitachi Ltd, Japan). Предварительно на образцы напыляли наноразмерный слой хрома (MIRA3 TESCAN). Элементный состав покрытий

исследовали с помощью энерго-дисперсионного микроанализа на приставке SwiftED-TM (Hitachi Ltd, Japan).

Рентгенофазовый анализ сделан с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия) с характеристическим излучением  $K\alpha$  медного анода ( $\lambda_1 = 1,54056 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 1,54439 \text{ \AA}$ ). Анализ полученных дифрактограмм проводили при помощи программного комплекса DIFFRAC<sup>plus</sup> с использованием базы данных ICDD PDF-2 (2008 г). Уточнение параметров элементарных ячеек и размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) выполняли с помощью программы для профильного и структурного анализа TOPAS 4.2 с использованием кристаллографической базы данных ICSD (1997 г). Определение соотношения углерода к металлу в карбидах проводили по правилу Вегарда [13, 14]. По литературным данным [15] была построена зависимость параметра решетки  $a$   $\text{HfC}_x$  от его состава и аппроксимирована прямой  $y = A + Bx$  по методу наименьших квадратов. Из экспериментальных дифрактограмм с помощью программы TOPAS 4.2 был определен параметр решетки карбида. Из уравнений зависимости  $y = A + Bx$  были вычислены значения  $x$  для  $\text{HfC}_x$ . Абсолютную погрешность определения полученных соотношений оценивали "на максимум" [16]. Для  $x$  верхняя граница возможной абсолютной ошибки определения вычисляется следующим образом:

$$\delta x = \frac{\delta y}{B} + \frac{\delta A}{B} + \frac{(y - A)\delta B}{B^2}. \quad (3)$$

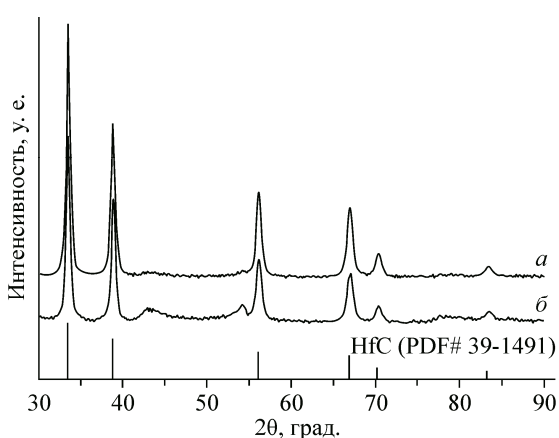
Параметры  $\delta A$  и  $\delta B$  — абсолютные погрешности величин  $A$  и  $B$ , полученные при построении аппроксимирующей прямой в программе Origin 6.1;  $\delta y$  — ошибка определения  $y$  (параметра кристаллической решетки).

Моделирование морфологии кристаллов моноклинного  $\text{HfO}_2$  проводили с использованием программного обеспечения JCRYSTAL. Для моделирования использовали данные для  $m\text{-HfO}_2$  # 34-104 (база данных ICDD PDF-2 (2008)).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Формирование  $\text{HfC}$  покрытий на углеродных материалах.** Образец углеродного материала после проведения RCVD процесса приобретает серый металлический блеск, характерный для карбида гафния. Результаты РФА подтверждают, что в условиях RCVD в системе  $\text{Hf—C—F}$  при различных временах выдержки (24 и 48 ч) на углеродной подложке образуются покрытия из карбида гафния (рис. 1). Кроме интенсивных пиков, принадлежащих карбиду гафния, в рентгенограмме присутствуют рефлексы, относящиеся к разупорядоченному графитоподобному углероду, с максимумами при  $2\theta \sim 25,5, 43, 53$  и  $78,5^\circ$ .

С помощью полнопрофильного рентгенофазового анализа получены значения параметра элементарной ячейки. Определение содержания углерода в соединении  $\text{HfC}_x$  по уравнению  $y(a) = A + Bx$  имеет некоторые особенности, а именно: для  $\text{HfC}_x$  в диапазоне  $x = 0,62—1,00$  наблюдается положительное отклонение от правила Вегарда при значении  $x = 0,83$ , что, как отмечено в работах [14, 15, 17, 18], может быть связано с присутствием упорядоченных сверх-



структур  $\text{Hf}_6\text{C}_5$  и  $\text{Hf}_3\text{C}_2$ . На основе данных [15] по зависимости параметра решетки  $a$  от состава  $x$  для фазы  $\text{HfC}_x$  методом наименьших квадратов нами были построены аппроксимирующие прямые для области  $x = 0,83(0)—1,00$  и  $x = 0,62—0,83$  соответственно. Графики зависимости  $a$  от  $x$  представлены на рис. 2, а, б. Далее, по значениям параметра  $a$ , рассчитанного из рентгенограмм продуктов,

Рис. 1. Дифрактограммы углеродного образца с покрытиями, полученными RCVD методом в системе  $\text{Hf—C—F}$ , в зависимости от продолжительности эксперимента: 24 ч (а) и 48 ч (б)

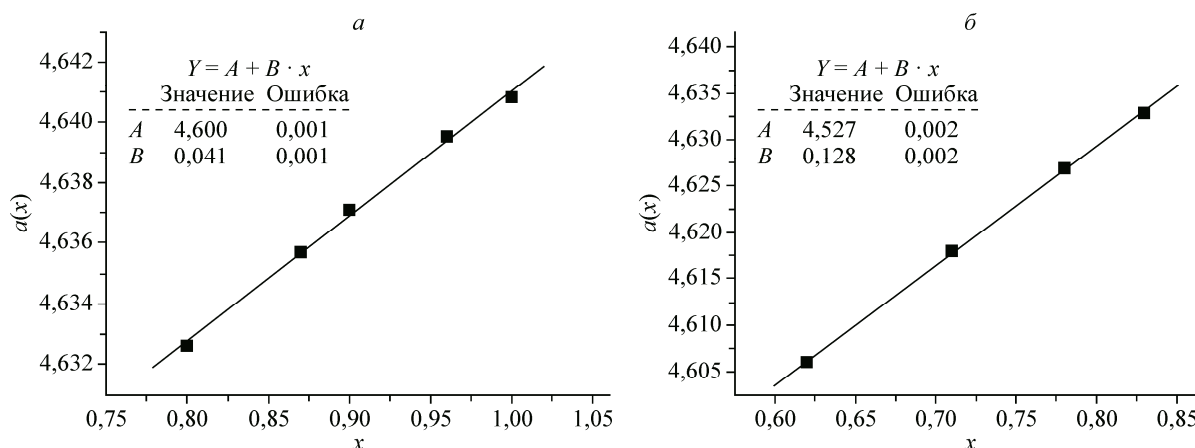


Рис. 2. Графики зависимостей постоянной решетки  $a$  от  $x$  для фазы  $\text{HfC}_x$ : с высоким содержанием углерода (0,80—1,00) (а); с низким содержанием углерода (0,62—0,83) (б)

полученных в различных условиях, определена стехиометрия продуктов. Так, для времени выдержки 24 ч  $x$  составило 0,95—0,97, а для 48 ч выдержки  $x = 0,90—0,93$ . Из полученных данных следует, что с увеличением времени выдержки состав покрытия смещается к нижней границе области гомогенности.

На рис. 3 представлены электронно-микроскопические снимки  $\text{HfC}$  покрытия на углеродной подложке (время выдержки 24 ч). Покрытие повторяет сложный рельеф углеродной подложки, наблюдаются поры, в некоторых местах — нарушение сплошности покрытия. Ровные участки покрытия состоят из зерен размером несколько десятков нанометров.

Анализ стружки, использованной в качестве источника гафния, показал, что она стала хрупкой и приобрела темно-серый цвет. Согласно данным рентгенофазового анализа, продукт, образовавшийся на месте металлического гафния, представляет собой смесь фаз карбида и силицида гафния с преобладанием последнего (рис. 4). Отметим, что пики металлического гафния не проявляются вообще, что может свидетельствовать о его полном превращении в вышеуказанные соединения.

На стенках кварцевого реактора обнаружено большое количество конденсата, который, согласно данным РФА, представляет собой фазу моноклинного диоксида гафния (рис. 5). Единственным источником кислорода являются стенки кварцевого реактора, поэтому можно предположить, что  $\text{SiO}_2$  реагирует с компонентами газовой фазы, например, фторидами гафния и углерода, с образованием летучих кислородсодержащих соединений гафния и кремния [19—21], взаимодействие которых, в свою очередь, приводит к осаждению диоксида гафния.

Ранее нами была предложена схема образования карбида гафния на углероде в условиях химического транспорта через газовую фазу [19]. В соответствии с этой схемой, образование карбида гафния на металлической стружке может быть обусловлено реакцией

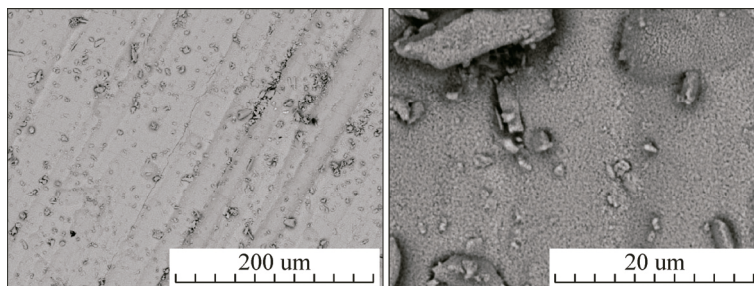


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки поверхности углеродного образца с покрытием  $\text{HfC}$  (время экспозиции 24 ч)

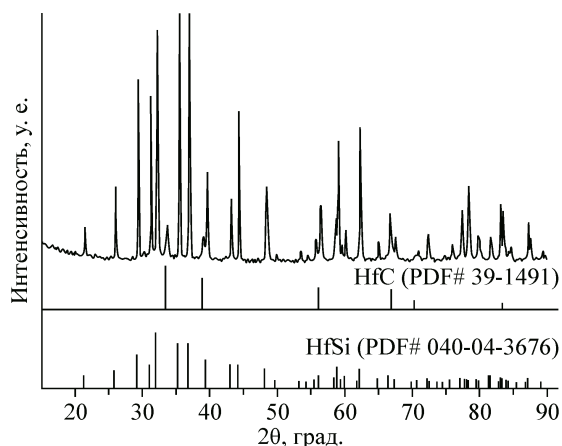


Рис. 4. Рентгенограмма продуктов, образующихся на гафниевой стружке в условиях RCVD процесса

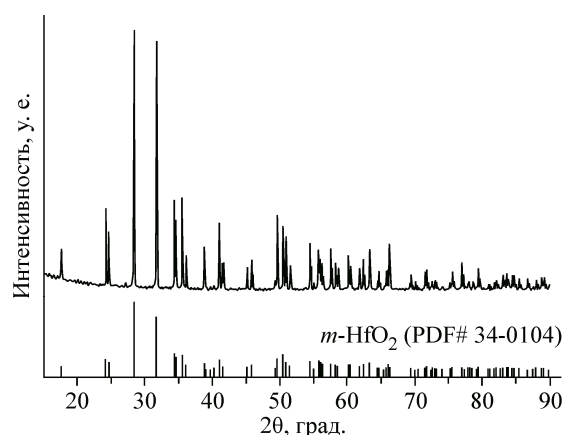
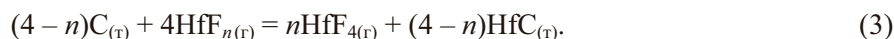


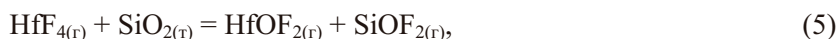
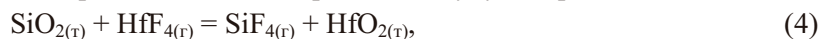
Рис. 5. Рентгенограмма конденсата, образовавшегося на стенках кварцевого реактора при проведении RCVD процесса в системе Hf—C—F



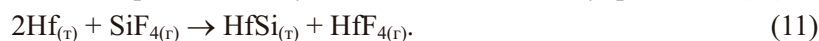
Хотя в литературе практически отсутствуют сведения о газообразных низших фторидах гафния, обнаруженный нами ранее перенос гафния через газовую фазу в системе Hf—C—F, где C — углеродное волокно [19], позволяет сделать предположение об их существовании в газовой фазе. Газообразный тетрафторид гафния может реагировать с металлическим гафнием с образованием фторидов гафния низкой валентности (реакция (2)), которые, в свою очередь, реагируют с углеродом, образуя карбид гафния (реакция (3)):



Отметим, что при проведении RCVD процесса по осаждению карбида гафния на углеродную подложку в проточном, а не в замкнутом кварцевом реакторе, на холодных частях реактора обнаружен конденсат, состав которого отвечает моноклинному тетрафториду гафния. Его образование можно описать реакцией (1). Несколько другая картина наблюдается, если процесс осуществлять в замкнутом реакторе, весь объем которого находится в горячей зоне. В этом случае тетрафторид гафния не выводится из реакционной зоны путем конденсации на холодных частях реактора, а остается в горячей зоне реактора и реагирует с его кварцевыми стенками. Нарастание большого количества кристаллов HfO<sub>2</sub> свидетельствует о том, что, наряду с реакцией твердое — газ (4), возможны и реакции газообразных кислородсодержащих реагентов, приводящие к осаждению твердого моноклинного диоксида гафния, например, реакции (6), (8) и (10). Следует отметить, что вопрос о химизме протекающих в системе Hf—C—F—Si—O процессах требует специального рассмотрения и является предметом будущей работы.



Как было отмечено выше, на металлическом гафнии обнаружен не только карбид гафния (реакция (3)), но и силицид гафния HfSi. Его образование обусловлено, по-видимому, реакцией (11)





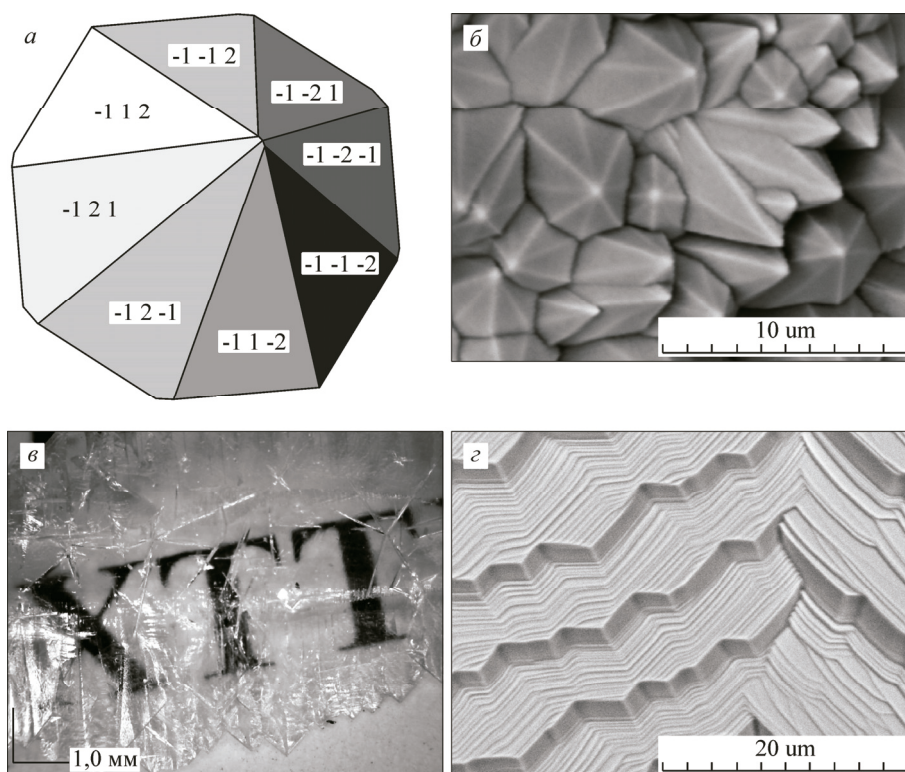


Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки конденсированного  $m\text{-HfO}_2$ : модель габитуса  $m\text{-HfO}_2$  кристалла (а); пирамидальные кристаллы, растущие на поверхности реактора (б); ступени роста на гранях пирамиды (в); прозрачные пластины — ступени роста на пластинах (г)

Исследование кристаллов моноклинного диоксида гафния, растущего непосредственно на поверхности реактора, показывает, что они принимают форму восьмигранных пирамид, размеры которых от основания до вершины достигают 15 мкм. Моделирование морфологии кристалла показывает, что в образовании такого типа структур, вероятно, принимают участие плоскости с индексами  $hkl$   $(-112)$  и  $(-121)$ , имеющие межплоскостные расстояния  $d = 2,2010$  и  $2,1678 \text{ \AA}$  соответственно (рис. 6, а, б). На пирамидальных кристаллах росли прозрачные пластинчатые кристаллы моноклинного  $\text{HfO}_2$ , которые достигали макроскопических размеров (см. рис. 6, в). И на пирамидальных, и на пластинчатых кристаллах отчетливо наблюдаются ступени роста (см. рис. 6, г).

Оценка толщины покрытия из карбида гафния, образующегося на углеродной подложке в результате взаимодействия газообразных субфторидов гафния с углеродом, показывает, что толщина незначительно увеличивается со временем. Можно полагать, что реакция образования карбида гафния тормозится из-за затрудненного доступа газообразных субфторидов гафния к углеродной подложке через слой образующегося довольно плотного покрытия (см. рис. 4). В пользу этого свидетельствуют и данные рентгенофазового анализа. Действительно, для времени выдержки 24 ч состав  $\text{HfC}_x$  покрытия сдвинут к нижней границе области гомогенности. При больших временах выдержки состав покрытия постепенно приближается к стехиометрическому.

**Комплексное покрытие карбид гафния—иридий на углеродном материале.** Образцы комплексного покрытия  $\text{HfC—Ir}$  на углеродном материале после нанесения иридиевого слоя приобретают блестящий металлический цвет. РФА образцов регистрирует пики, принадлежащие только карбиду гафния и металлическому иридию (рис. 7). Иридиевое покрытие на образцах довольно толстое, что приводит к экранированию карбидного слоя, пики которого проявляются слабо.

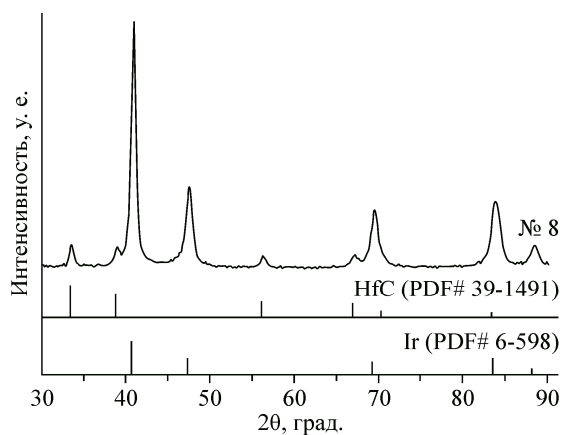


Рис. 7. Дифрактограмма комплексного HfC—Ir покрытия на углероде

Строение покрытия хорошо видно на рис. 8. Внутренний карбидный слой очень плотный и состоит из наноразмерных частиц, внешний иридиевый слой состоит из более крупных зерен слегка вытянутой формы. Как видно из электронно-микроскопических снимков, иридиевое покрытие имеет столбчатую структуру, практически не содержит трещин, пор и отслоений. Слой иридия довольно плотный и слабо текстурирован (см. рис. 8). Слои HfC и Ir хорошо сцеплены друг с другом, между ними существует четкая граница. Согласно данным СЭМ, общая толщина комплексного покрытия HfC—Ir составляет 1,2—1,5 мкм. Нанесение иридиевого слоя приводит к частичному отслаиванию многослойного покрытия HfC—Ir.

Таким образом, методами RCVD и MOCVD проведены эксперименты по получению карбидных и комплексных HfC—Ir покрытий на углеродные материалы. Покрытие HfC равномерное, повторяет сложный рельеф углеродной подложки, размеры зерен составляют несколько десятков нанометров. При осаждении HfC покрытий в замкнутой системе по данным РФА на стенках реактора обнаружена фаза моноклинного HfO<sub>2</sub>, на исходном металлическом Hf — силицида гафния HfSi и HfC. Общая толщина комплексного HfC—Ir покрытия составляет 1—1,5 мкм. Между внутренним карбидным слоем и внешним иридиевым слоем существует четкая граница и наблюдается хорошее механическое сцепление. Нанесение иридиевого слоя приводит к частичному отслаиванию комплексного покрытия.

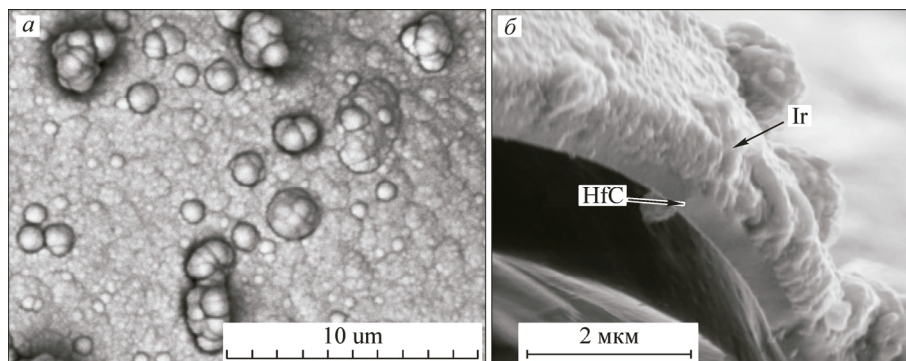


Рис. 8. Электронно-микроскопические снимки комплексного HfC—Ir покрытия на углероде: общий вид (а); сечение покрытия (б)

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. Н.В. Булиной (ИХТТМ СО РАН) за съемку рентгенограмм.

Работа была выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-2938.2014.3, контракта № 779-7-2013 (получение HfO<sub>2</sub> покрытий), а также при финансовой поддержке гранта Минобрнауки России (Соглашение № 14.604.21.0080 от 30 июня 2014 г., уникальный идентификатор ПНИ RFMEFI60414X0080 — получение Ir покрытий).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen Z., Wu W., Cheng H. et al.* // *Acta Astronautica.* – 2010. – **66**, N 5-6. – P. 682.
2. *Wu W., Chen Z., Cheng H. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – **257**. – P. 7295.
3. *Bai S., Zhu L., Zhang H. et al.* // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2013. – **41**. – P. 563.
4. *Wu W., Chen Z.* // *J. Wuhan University of Technology – Mater. Sci. Ed.* – 2012. – **27**, N 4. – P. 652.
5. *Baklanova N.I., Lozanov V.V., Morozova N.B. et al.* // *Thin Solid Films.* – 2015. – **578**. – P. 148.
6. *Wimber R.T., Hills S.W., Wahl N.K. et al.* // *Metall. Trans. A.* – 1977. – **8A**. – P. 193.
7. *Ohriner E.K.* // *Platinum Metals Rev.* – 2008. – **52**, N 3. – P. 186.
8. *Vasilyev V.Yu., Morozova N.B., Basova T.V. et al.* // *RSC Advance.* – 2015. dx.doi.org/10.1039/c5ra03566j.
9. *Strife J.R., Smeggil J.G., Worrel W.L.* // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1990. – **73**, N 4. – P. 838.
10. *Игуменов И.К., Исакова В.Г., Морозова Н.Б. и др.* Способ получения *трис*- $\beta$ -дикетонатов редких металлов. Заявитель: ИНХ. Заявка ЕА N199700172 от 14.08.96 г. Положительное решение от 05.04.99 г. Патент ЕА N000402 от 09.04.99 г.
11. *Morozova N.B., Semyannikov P.P., Sysoev S.V. et al.* // *J. Therm. Anal. and Cal.* – 2000. – **60**. – P. 489.
12. *Igumenov I.K., Gelfond N.V., Morozova N.B. et al.* // *Chemical Vapor Deposition.* – 2007. – **13**. – P. 633.
13. *Denton A.R., Ashcroft N.W.* // *Phys. Rev. A.* – 1991. – **43**. – P. 3161.
14. *Вест А.* Химия твёрдого тела. Теория и приложения: в 2 ч. – М.: Мир, 1988.
15. *Gusev A.I., Zyryanova A.N.* // *Phys. Stat. Sol. A.* – 2000. – **177**. – P. 419.
16. *Миронов И.В.* Введение в оптические методы анализа: Учеб. пособие. – Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2006.
17. *Gusev A.I., Zyryanova A.N.* // *JETP Letters.* – 1999. – **69**, N 4. – P. 324.
18. *Желанкин В.И., Куцев В.С.* // *Журн. структур. химии.* – 1963. – **4**, № 6. – С. 865.
19. *Baklanova N.I., Zima T.M., Boronin A.I. et al.* // *Surf. Coat. Technology.* – 2006. – **201**, N 6. – P. 2313.
20. *Vogt H., Fischer A., Grosser G. et al.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1987. – **551**, N 8. – P. 223.
21. *Baier R.W., Oliver R.C.* Chemical corrosion of rocket liner materials and propellant performance studies. Thermodynamic properties of heavy metal species: Final technical report, N NOW-61-0905-c. – Washington, D. C., 1963. – **2**. – P. 99.