

С. А. Ерёмин<sup>1</sup> (✉), к. т. н. В. Н. Аникин<sup>1</sup>, Д. Ю. Сеницын<sup>1</sup>,  
д. х. н. В. Н. Гуськов<sup>2</sup>, А. Г. Юдин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСЦ», Москва, Россия

<sup>2</sup> ФГБУН «Институт общей и неорганической химии имени  
Н. С. Курнакова РАН», Москва, Россия

УДК 621.3.049.77, 621.793.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ КАРБИДА ГАФНИЯ НА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОМ КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ В СИСТЕМЕ $\text{HfCl}_4\text{--CH}_4\text{--Ar}$

Представлен первый этап отработки методики создания тонких покрытий карбида гафния на поверхности углерод-углеродного композиционного материала (УУКМ) при относительно небольших температурах синтеза для снижения возникающих термических напряжений. Исследован процесс образования карбида гафния на поверхности УУКМ в системе  $\text{HfCl}_4\text{--CH}_4\text{--Ar}$  при 1050 °С и атмосферном давлении. Изучена скорость процесса сублимации хлорида гафния (IV) при различных расходах газ-носителя. Построены гистограммы распределения частиц карбида гафния по размерам, в результате чего установлено полидисперсное распределение частиц на поверхности УУКМ с двумя максимумами по средним диаметрам 5,4 мкм и 295 нм.

**Ключевые слова:** карбид гафния, хлорид гафния (IV), химическое осаждение из газовой фазы, углерод-углеродный композиционный материал.

### ВВЕДЕНИЕ

Армированный 2D УУКМ, выступающий в роли подложки, представляет собой углеродные волокна, введенные в углеродную матрицу [1]. Углерод-углеродный композиционный материал, который получил большое распространение в авиационной технике, обладает низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) и высокой теплопроводностью, что позволяет снизить возникающие в нем термические напряжения и использовать его при работе в режимах быстрого нагрева и охлаждения. Но при нагреве более чем на 400 °С в условиях окислительной среды скорость абляции УУКМ значительна [2, 3].

Для защиты композиционного материала от окисления применяют различные ультра высокотемпературные керамические (УВТК) покрытия, такие как  $\text{HfC}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{SiC}$ , что позволяет эффективно применять материал в среде диссоциированного воздуха.

Карбид гафния имеет гранецентрированную кубическую решетку, относится к ультравысокотемпературной керамике с температурой плавления 3890 °С. Карбид гафния обладает высокими твердостью (26,1 ГПа), модулем упругости (350–510 ГПа), а также стойкостью к окислению

[4]. Подобные исследования высокотемпературной абляции представлены в работах [5, 6].

В процессе нанесения покрытий необходимо учесть разность ТКЛР покрытия и подложки, что приводит к возникновению термических напряжений и, как следствие, трещин (ТКЛР УУКМ  $(3 \cdot 10^{-6} \text{--} 2,5 \cdot 10^{-6})$  град<sup>-1</sup>, ТКЛР карбида гафния около  $5,9 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>). Наиболее перспективным методом для синтеза карбида гафния является химическое осаждение из газовой фазы. Поэтому предлагается изготовить очень тонкий слой, который доступно получить при использовании данного метода химического осаждения из газовой фазы, что позволит нивелировать имеющуюся разницу ТКЛР и нанести целостное однородное покрытие без трещин и пор.

В работах [7, 8] получены покрытия карбида гафния различной толщины на УУКМ при давлении 5 кПа и температуре реактора 1600 и 1300 °С в системе  $\text{HfCl}_4\text{--CH}_4\text{--H}_2\text{--Ar}$ . В работах [9, 10] показано, что на скорость роста карбида гафния значительно влияет увеличение концентрации углерода. Водород в системе необходим для предотвращения распада метана. Проведено исследование процесса роста частиц карбида гафния на поверхности УУКМ в системе  $\text{HfCl}_4\text{--CH}_4\text{--Ar}$  при температуре реактора 1050 °С и отношении метана к хлориду гафния (IV) 16:1.

Цель настоящей работы — создание тонких пленок карбида гафния, не содержащих трещин; такое покрытие будет способствовать защите подложки от окисления в условиях кратко-



С. А. Ерёмин  
E-mail: serega21\_93@mail.ru

временных высокотемпературных воздействий окислительной среды. В процессе работы проведен структурный анализ с использованием сканирующего электронного микроскопа, построены распределения частиц по размеру и дано объяснение механизму образования карбида гафния в системе  $\text{HfCl}_4\text{--CH}_4\text{--Ar}$ . Проведенная работа — первый этап по созданию тонких покрытий на поверхности УУКМ.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

### Определение скорости сублимации хлорида гафния (IV)

Для определения скорости сублимации хлорида гафния (IV) был построен график зависимости насыщенного давления паров от температуры согласно уравнению

$$\lg p = AT^{-1} + B \lg T + CT + D, \quad (1)$$

где  $A = 131,76$  Дж/(моль·К);  $T$  — температура, К;  $B = 0$  Дж/(моль·К);  $C = 0$  Дж/(моль·К);  $D = -9,96 \cdot 10^6$  Дж/(моль·К).

Эксперименты проводили при трех выбранных температурах: 245, 255, 265 °С.

Для проведения опытов по определению скорости сублимации  $\text{HfCl}_4$  была собрана установка, изображенная на рис. 1, представляющая собой печь электросопротивления 1, испаритель 2 с хлоридом гафния, уловитель 3.

При фиксированной температуре печи через трубку 4 подводят аргон, расход которого устанавливали по ротаметру, аргон захватывал пары хлорида, которые затем попадали в холодный уловитель и осаждались на его стенках, малая часть проходила через трубку 5 в систему очистки. После опыта испаритель вынимали из печи, закрывали и взвешивали.

### Подготовка образцов

В качестве подложки был взят углерод-углеродный 2D-армированный композиционный материал плотностью 1,56 г/см<sup>3</sup>, размеры подложки 30×30×10 мм.

В качестве исходного сырья использовали  $\text{HfCl}_4$ , полученный нагреванием нитрида в атмосфере хлора, размер частиц хлорида гафния (IV) от 80 до 100 мкм. В качестве реакционного газа применяли метан ос. ч. 99,9999 %, в качестве газа-носителя — аргон ос. ч. 99,9999 %.

### Исследование структуры и подготовка образцов

Были подготовлены поперечные шлифы УУКМ, для этого использовали наждачную бумагу с частицами SiC, размер которых 40 мкм.

Исследование структуры проводили на сканирующем электронном микроскопе GOL JSM 7600F при ускоряющем напряжении 20 кВ, построение карт распределения элементов по по-

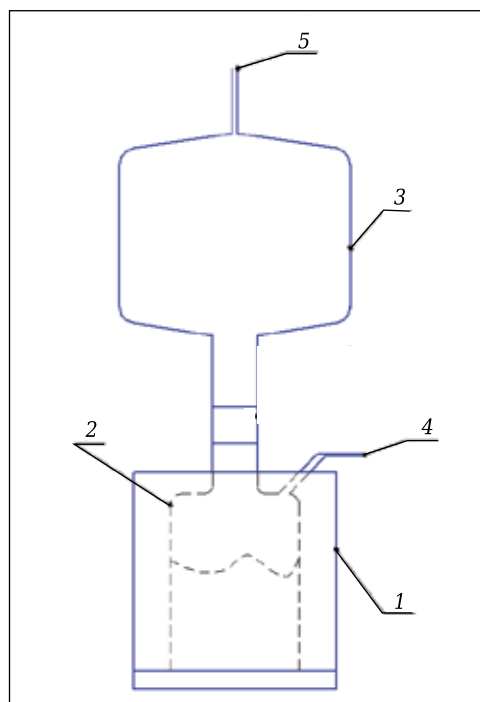


Рис. 1. Установка для проведения опытов по определению испаряемости  $\text{HfCl}_4$

верхности проводили также в GOL JSM 7600F с использованием рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора «Noran System SIX».

### Построение распределения частиц карбида гафния по размерам

После получения микрофотографий образцов были построены гистограммы распределения частиц по размерам и определен тип распределения.

Средний геометрический диаметр частиц рассчитывали по формуле

$$d = 10^{(\sum \lg d_i \cdot n_i) / \sum n_i}, \quad (2)$$

где  $d$  — средний геометрический диаметр частиц, м;  $d_i$  — средний диаметр частиц на  $i$ -м интервале, м;  $n_i$  — число частиц на  $i$ -м интервале.

Стандартное геометрическое отклонение рассчитывали по формуле

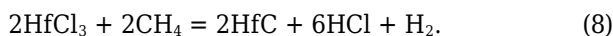
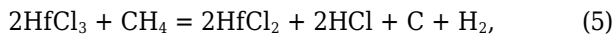
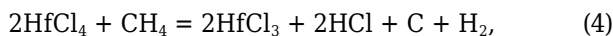
$$\Sigma_g = (\sum n(\lg d_g - \lg d_i)^2) / (\sum (n_i) - 1), \quad (3)$$

где  $\lg d_g$  — десятичный логарифм среднего геометрического диаметра частиц, м;  $\lg d_i$  — десятичный логарифм среднего диаметра частиц на  $i$ -м интервале, м;  $n$  — число частиц.

### Термодинамический расчет образования карбида гафния в системе $\text{HfCl}_4\text{--CH}_4\text{--Ar}$

В реакции образования частиц карбида гафния участвуют лишь метан и хлорид гафния (IV). Аргон выступает в качестве газа-носителя, его роль заключается в доставке паров хлорида гафния (IV) к подложке и уносе газообразных продуктов из реактора. Процесс образования кар-

бида гафния может идти в одну или несколько стадий. Для того чтобы иметь представление о том, как протекает процесс, необходимо произвести термодинамический анализ реакций, представленных ниже:



На рис. 2 представлен график зависимости изменения стандартной энергии Гиббса от температуры. Анализ полученной зависимости позволяет установить, что энергетически прямой процесс образования карбида гафния в система  $\text{HfCl}_4\text{--CH}_4\text{--Ar}$  не происходит.

Образование карбида гафния может идти ступенчато. Так, реакции (4)–(6) имеют от-

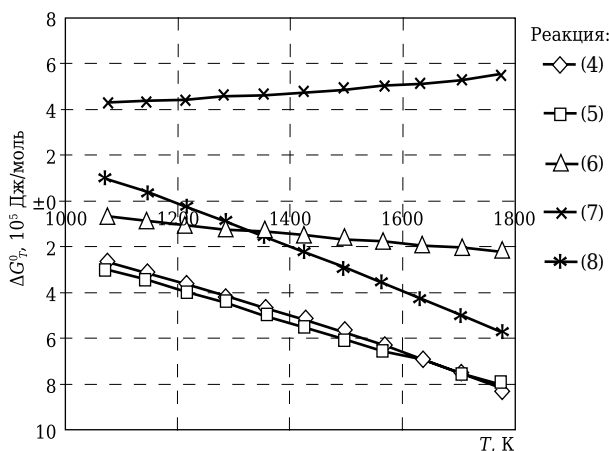


Рис. 2. Зависимость изменения стандартной энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$  от температуры  $T$  из расчета на 1 моль вещества

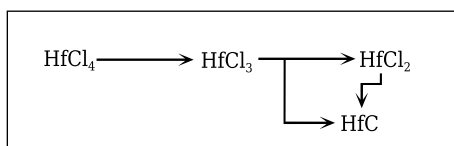


Рис. 3. Схема образования карбида гафния в системе  $\text{HfCl}_4\text{--CH}_4\text{--Ar}$

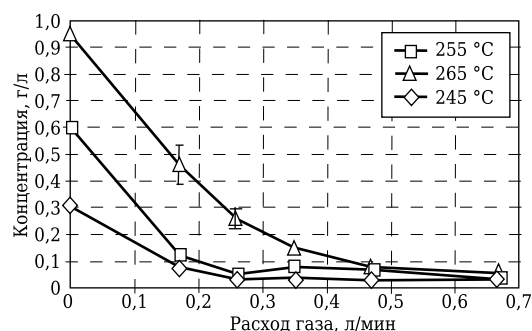


Рис. 4. Зависимость концентрации хлорида гафния от расхода аргона при различных температурах

рицательное значение  $\Delta G^\circ$  на всем интервале температур, реакция (8) изменяет знак  $\Delta G^\circ$  на отрицательный в точке около 1180 К. Реакция (8) обладает меньшей энергией Гиббса, чем реакция (6), начиная с температуры 1320 К. Таким образом, при температуре выше 1320 К процесс образования карбида гафния заключается в переходе хлорида гафния (IV) в хлорид гафния (III) и последующем образовании карбида гафния. В области температур от 1073 до 1180 К энергетически выгодно образование карбида гафния из хлорида гафния (II).

Обобщенная схема процесса образования карбида гафния представлена на рис. 3.

Термодинамический расчет позволяет судить о процессе зародышеобразования карбида гафния как о сложном и многоступенчатом процессе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Определение скорости сублимации хлорида гафния (IV)

В табл. 1 представлены результаты опытов по испаряемости хлорида гафния при различных температурах, на рис. 4 — зависимости концентрации хлорида гафния от расхода аргона при 245, 255 и 265 °С.

На следующем этапе работы проводили химическое осаждение частиц карбида гафния из газовой фазы на УУКМ в установке, ранее описанной в работе [11]. Осаждение проводили в течение 40 мин при 1050 °С. Расход аргона 0,4 л/мин, расход метана 0,08 л/мин. Полученные экспериментальные зависимости отображают концентрацию хлорида в единицу времени при различном расходе аргона.

Таблица 1. Испаряемость хлорида гафния при различных температурах

Расход аргона, л/мин	$m_{\text{исп}}$ , г	$t$ , мин	$\Delta m$ , г	Концентрация, г/л	Погрешность, г/л
Температура 245 °С					
0,00	278,8	15	0	0,30	0,000
0,17	278,6	15	0,2	0,08	0,012
0,26	278,5	15	0,1	0,03	0,004
0,35	278,3	15	0,2	0,04	0,005
0,47	278,1	15	0,2	0,03	0,004
0,67	277,8	15	0,3	0,03	0,003
Температура 255 °С					
0,00	278,08	15	0	0,60	0,000
0,17	277,76	10	0,32	0,12	0,019
0,26	277,56	10	0,20	0,05	0,007
0,35	277,16	10	0,40	0,08	0,010
0,47	276,66	10	0,50	0,07	0,008
0,67	276,26	10	0,40	0,04	0,005
Температура 265 °С					
0,00	283,06	15	0	0,95	0,000
0,17	281,86	15	1,2	0,46	0,071
0,26	280,86	15	1,0	0,26	0,035
0,35	280,06	15	0,8	0,15	0,019
0,47	279,46	15	0,6	0,08	0,010
0,67	278,86	15	0,6	0,06	0,007

### Исследование морфологии структуры

Структуру поверхности УУКМ исследовали с помощью РЭМ. Структура УУКМ при различном увеличении представлена на рис. 5.

Поверхность УУКМ представляет собой углеродные волокна, которые расположены в перпендикулярных направлениях (см. рис. 5, а). На рис. 5, б–г можно видеть большое количество частиц карбида гафния, которые расположены на поверхности углеродных волокон. Частицы имеют разные размеры — от 120 нм до 15 мкм, что хорошо видно на рис. 5, в. Белой рамкой обозначена область с большим скоплением частиц размером около 120 нм и меньше. Частицы карбида гафния имеют шероховатую поверхность, имеют форму, близкую к сферической.

По микрофотографии, полученной при увеличении 5000 (см. рис. 5, в), был проведен обсчет размера частиц с целью определения их среднего размера и типа распределения. При этом в расчет не

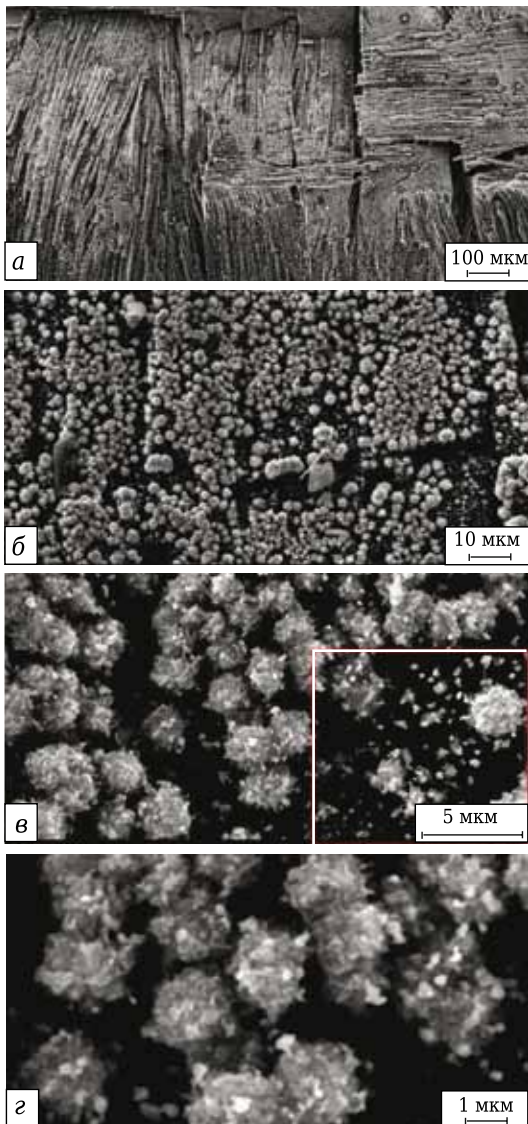


Рис. 5. Поверхность УУКМ при различном увеличении: а — 100; б — 1000; в — 5000; г — 10000

брали частицы, размер которых был меньше 120 нм (табл. 2). Распределение частиц карбида гафния по размерам показано на рис. 6.

Частицам размером менее 120 нм также было уделено внимание. Для построения распределения частиц по поверхности УУКМ был рассмотрен интервал размеров частиц 116–580 нм. Результаты расчетов представлены в табл. 3. Распределение частиц карбида гафния по размерам представлено на рис. 7.

В работе исследовали поперечный шлиф УУКМ. На рис. 8 отчетливо видно, как частицы карбида гафния проникли в трещину. Такой избирательный процесс зародышеобразования связан с тем, что трещина представляет собой дефект, энергия

Таблица 2. Распределение частиц карбида гафния по размерам в интервале 1,90–16,53 мкм

Интервал, мкм	Число частиц	Средний диаметр, мкм
1,90–3,99	406	2,94
3,99–6,08	689	5,03
6,08–8,17	403	7,12
8,17–10,26	250	9,21
10,26–12,35	42	11,30
12,35–14,40	13	13,39
14,4–16,53	4	15,48

Таблица 3. Распределение частиц карбида гафния по размерам в интервале 116,0–580,0 нм

Интервал, мкм	Число частиц	Средний диаметр, нм
116,0–208,8	29	162,4
208,8–301,6	36	255,2
301,6–394,4	23	348
394,4–487,2	20	440,8
487,2–580,0	18	533,6

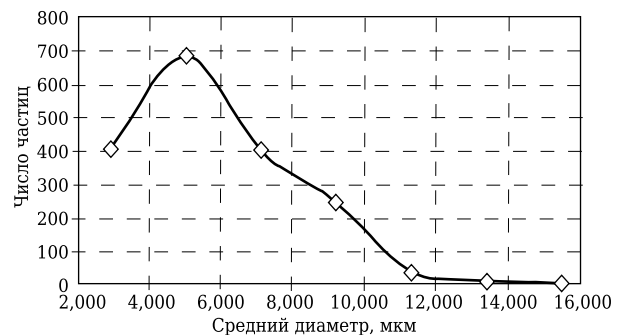


Рис. 6. Распределение частиц карбида гафния по размерам в интервале 1,90–16,53 мкм

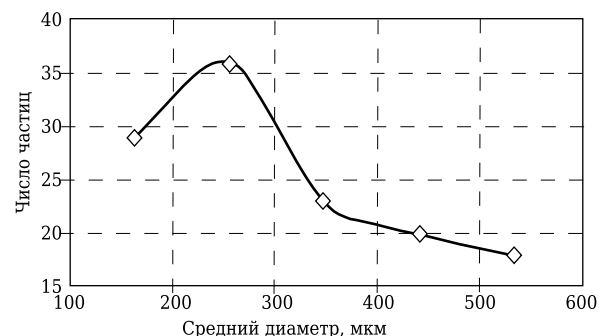
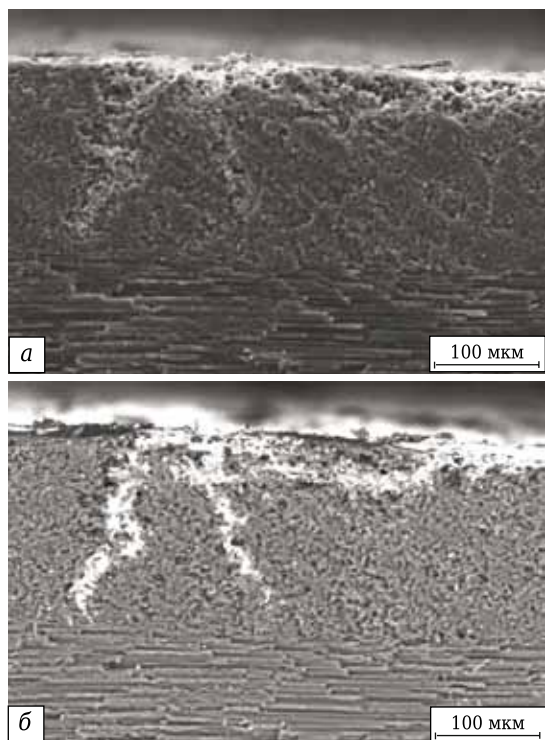


Рис. 7. Распределение частиц карбида гафния по размерам в интервале 116,0–580,0 нм

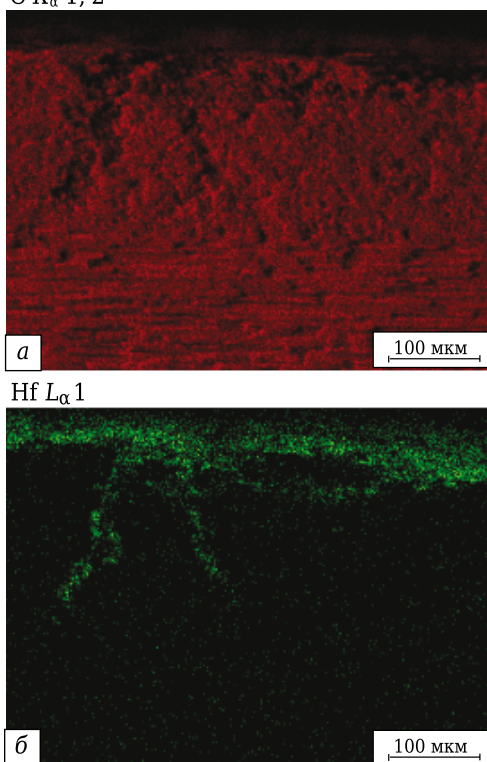


в котором для образования зародыша значительна ниже, чем в бездефектной области. Карта распределения Hf и C на поперечном шлифе образца УУКМ представлена на рис. 9.



**Рис. 8.** Поперечный шлиф УУКМ: а — во вторичных электронах; б — в отраженных

С  $K_{\alpha}$  1, 2



Hf  $L_{\alpha}$  1

**Рис. 9.** Карта распределения С и Hf на поперечном шлифе образца УУКМ

При нагревании порошка хлорида гафния (IV) происходит его постепенное спекание, что влечет за собой уменьшение свободной поверхности и, как следствие, снижение скорости сублимации. Из полученных зависимостей концентрации хлорида гафния (IV) от расхода газа-носителя можно сделать вывод, что постепенно с увеличением расхода газа перенос паров хлорида гафния (IV) выходит на стационарный режим. Скорость процесса сублимации хлорида гафния (IV) лимитируется диффузией хлорида гафния из глубины на поверхность.

Таким образом, увеличение потока газа-носителя не влияет на процесс сублимации, так как скорость процесса определяется скоростью диффузии хлорида гафния к поверхности и десорбции молекулы хлорида гафния (IV).

Проведенный обсчет частиц по фотографии представленной на рис. 5, в, позволил определить средний диаметр частиц, который составил 5,4 мкм. Стандартное геометрическое отклонение  $\sigma_g = 1,49$ . Данное отклонение является полидисперсным. Также была увеличена и рассмотрена область, обведенная белой рамкой на рис. 5, в, при этом средний геометрический диаметр частиц составил 295 нм. Стандартное геометрическое отклонение  $\sigma_g = 1,49$ . Данное отклонение является полидисперсным.

Таким образом, в одном процессе химического осаждения из газовой фазы реализованы две полидисперсные системы распределения частиц, причем средний диаметр частиц в них различается на несколько порядков. Такая большая разница указывает на то, что на поверхности УУКМ есть области, которые являются более энергетически выгодными, и в начальный период времени зарождение и рост частиц карбида гафния идет в них.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы была установлена зависимость концентрации хлорида гафния (IV) от расхода газа-носителя при температурах 245, 255, 265 °С. Показана термодинамическая возможность получения карбида гафния при 1050 °С восстановлением метаном.

Увеличение потока газа-носителя не влияет на процесс сублимации, так как скорость процесса определяется скоростью диффузии хлорида гафния к поверхности и десорбции молекулы хлорида гафния (IV).

В процессе химического осаждения карбида гафния на поверхности УУКМ реализуется полидисперсное распределение частиц. Выделены две системы, средний размер частиц карбида гафния в которых составляет 295 нм и 5,4 мкм соответственно. Такая большая разница указывает на то, что на поверхности УУКМ есть области, которые являются более энергетически выгодными, в начальный период времени зарождение и рост частиц карбида гафния происходит в них.

Результаты проведенной работы могут быть апробированы для получения цельных однородных покрытий для деталей газотурбинных двигателей и обтекателей космических аппаратов.

\*\*\*

Работа была выполнена в рамках проекта Министерства образования и науки RFMEFI57814X0044.

#### Библиографический список

1. **Wang, Ya-lei.** Effect of gas composition on microstructure and growth behavior of HfC coatings prepared by LPCVD / *Ya-lei Wang, Xiang Xiong, Guo-dong Li* [et al.] // *Solid State Sci.* — 2013. — Vol. 20. — P. 86–91.
2. **Xue, Li-Zhen.** Flexural fatigue behavior of 2D cross-ply carbon/carbon composites at room temperature / *Li-Zhen Xue, Ke-Zhi Lin, Yan Jia* [et al.] // *Mater. Sci. & Eng.* — 2015. — Vol. 634, № A. — P. 209–214.
3. **Chen, Wang.** Numerical analyses of ablative behavior of C/C composite materials international / *Wang Chen* // *J. Heat and Mass Transfer.* — 2016. — P. 720–726.
4. **Wang, Ya-lei.** Microstructure and ablation behavior of hafnium carbide coating for carbon/carbon composites / *Ya-lei Wang, Xiang Xiong, Guo-dong Li* [et al.] // *Surf. Coat. Technol.* — 2012. — Vol. 206. — P. 2832–2852.
5. **Зефи́ров, А. П.** Термодинамические свойства неорганических веществ / *А. П. Зефи́ров.* — М.: Атомиздат, 1965. — 340 с.
6. **Gomes, J. R.** The effect of sliding speed and temperature on the tribological behaviour of carbon-

carbon composites / *J. R. Gomes, O. M. Silva, C. M. Silva* [et al.] // *Wear.* — 2001. — Vol. 249. — P. 240–245.

7. **Tian, Song.** Single-crystalline hafnium carbide nanowire growth below the eutectic temperature by CVD / *Song Tian, Hejun Li, Yulei Zhang* [et al.] // *J. Cryst. Growth.* — 2013. — Vol. 384. — P. 44–49.

8. **Tian, Song.** Synthesis and characterization of hafnium carbide microcrystal chains with a carbon-rich shell via CVD / *Song Tian, Hejun Li, Yulei Zhang* [et al.] // *J. Alloys Comp.* — 2013. — Vol. 580. — P. 407–411.

9. **Yang, Xi.** Effect of stress level on fatigue behavior of 2D C/C composites / *Xi Yang, He-jun Li, Kua-hai Yu* [et al.] // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* — 2013. — Vol. 23. — P. 2135–2140.

10. **Cao, Wei-feng.** Fracture mechanism of 2D-C/C composites with pure smooth laminar pyrocarbon matrix under flexural loading / *Wei-feng Cao, He-jun Li, Ling-jun Guo* [et al.] // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* — 2013. — Vol. 23. — P. 2141–2146.

11. **Eremin, S.** Parameters of chemical vapor deposition on a structure and the properties of nanostructured TaC coating on a carbon composite material / *S. Eremin, V. Anikin, I. Burmistrov* [et al.] // *Nanomechanics Sci. and Technol.: an Intern. J.* — 2014. — Vol. 5, № 3. — P. 181–189. ■

Получено 30.01.17

© С. А. Ерёмин, В. Н. Аникин, Д. Ю. Сеницын,  
В. Н. Гуськов, А. Г. Юдин, 2017 г.

#### НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



## 9-я Европейская конференция металлургов

25–28 июня 2017 г. | г. Лейпциг, Германия

#### Тематика

- Алюминий, легкие металлы, медь, свинец, цинк
- Драгоценные металлы
- Редкие металлы
- Стратегические металлы
- Утилизация / переработка отходов
- Пирометаллургия
- Побочные продукты
- ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
- Новые технологические процессы
- Защита окружающей среды
- Стратегия ресурсосбережения
- Аналитика, качество
- Экономические перспективы



[www.emc.gdmb.de](http://www.emc.gdmb.de)