

Структура и фазовый состав высокоэнтропийных керамических покрытий (HfZrMgCeY)O₂ после воздействия компрессионными плазменными потоками

С.П. Зенкин¹, В.В. Узлов², В.М. Асташицкий³, В.А. Булах¹, П.А. Сивцова^{2,*}, А.М. Кузьмицкий³,
С.А. Линник¹, П.Н. Шоронов³, К.В. Иваницкий², А.Н. Новиков², М.С. Горбач²

¹Томский политехнический университет, Томск, Россия

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

³Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
*sivtsova@bsu.by

Аннотация. В статье представлены результаты исследования структуры и фазового состава тонких пленок высокоэнтропийного оксида (HfZrMgCeY)O₂, полученных методом магнетронного напыления, в исходном состоянии и после воздействия компрессионными плазменными потоками. Показана высокая стабильность сформированной в процессе напыления структуры.

Ключевые слова. Высокоэнтропийный оксид, компрессионные плазменные потоки, многокомпонентный твердый раствор.

1. Введение

В последние годы большое внимание уделяется разработке и исследованию такого отдельного класса высокоэнтропийных материалов, как высокоэнтропийные металлические стекла. В их число входят карбиды, оксиды, бориды, нитриды [1, 2]. Кроме того, наряду с объемными высокоэнтропийными материалами, важную роль в технике играют пленочные структуры. К настоящему времени остается нерешенным до конца вопрос о возможности синтеза высокоэнтропийных оксидов (ВЭО) в виде тонких пленок, и не изучено в полной мере их структурно фазовое состояние.

2. Материалы и методы исследований.

Пленки высокоэнтропийного оксида (HfZrMgCeY)O₂ были нанесены на две ситалловые пластины методом, приведенным в работе [3]. Пластинам были присвоены обозначения Z-1 и Z-2 соответственно. Каждая пластина была поделена на 10 равных частей 10×10 мм², пронумерованных от 1 до 10.

Изучение топографии поверхности исследуемых образцов осуществлялось на растровом электронном микроскопе марки LEO1455VP фирмы «Карл Цейсс». Рентгеноспектральный микроанализ проводился с использованием энергодисперсионного спектрометра Atzec Energy.

Рентгеноструктурный анализ образцов проводился на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием медного излучения при малых углах (угол 1°) падения рентгеновского пучка.

Обработка образцов компрессионными плазменными потоками (КПП) осуществлялась с помощью магнитоплазменного компрессора компактной геометрии тремя последовательными импульсами при следующих условиях: предварительное остаточное давление воздуха в камере $p_{ост} = 1.33$ Па, давление рабочего газа (азот) $p_{N_2} = 399.97$ Па, диапазон начального напряжения на накопительной батарее $U_0 = (2.0-3.0)$ кВ, что соответствует уровню запасаемой в накопителе энергии $E = (2.4-5.4)$ кДж. Образец устанавливался по оси разрядного устройства на расстоянии 10 см от среза центрального электрода.

3. Результаты и обсуждение

3.1 Исследование структуры и фазового состава тонких пленок высокоэнтропийного оксида (HfZrMgCeY)O₂ в исходном состоянии

Исследование торцевой поверхности полученных образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показало, что толщина сформированного в результате магнетронного напыления на ситалловую подложку слоя ВЭО не превышает 2 мкм.

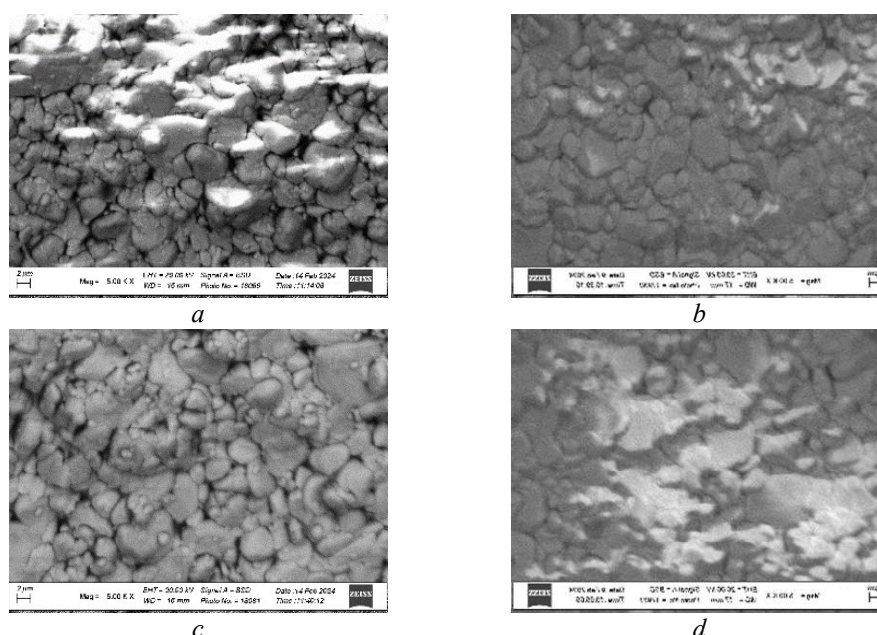


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности поверхности образцов в исходном состоянии: *a* – Z-1-9; *b* – Z-2-9; *c* – Z-1-10; *d* – Z-2-10.

На фотографиях поверхности образцов со стороны нанесенного покрытия (Рис. 1*a–d*) видно, что при напылении сформировалась неоднородная микрокристаллическая структура. Размер кристаллитов составляет от 6 до 0.5 мкм. Формирование подобной структуры покрытия может быть обусловлено гранулярной структурой ситалловой подложки.

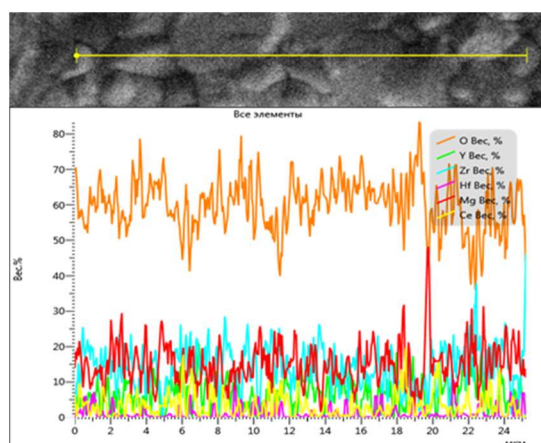


Рис. 2. Распределение элементов покрытия вдоль линии сканирования при РСМА.

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводился в целях определения элементного состава исследуемых покрытий и характера распределения элементов, входящих в состав покрытия. Было подтверждено наличие всех элементов, составляющих ВЭО покрытие. Распределение элементов (Рис. 2) при сканировании вдоль линии однородное, что свидетельствует о формировании многокомпонентного твердого раствора – высокоэнтропийного оксида. Об однородности сформированной системы также

свидетельствуют данные СЭМ. На СЭМ-изображениях поверхности (Рис. 1а–d) отсутствует элементный контраст.

Рентгеноструктурный анализ образцов в исходном состоянии был проведен как со стороны нанесенного покрытия, так и с противоположной стороны, в целях определения материала подложки. Анализ дифрактограмм исследуемых образцов в исходном состоянии подтвердил результаты, полученные СЭМ. На всех дифрактограммах регистрируются интенсивные линии, принадлежащие оксиду алюминия, который является основным компонентом ситалла, т.е. при заданных условиях съемки дифрактограмм глубина проникновения рентгеновского излучения больше толщины покрытия.

Кроме дифракционных линий, относящихся к подложке, на дифрактограммах регистрируются пики, относящиеся к оксиду циркония (ZrO_2) и/или оксиду гафния (HfO_2) в кубической модификации с гранецентрированной кубической (ГЦК) кристаллической решеткой типа флюорита. На всех дифрактограммах присутствует линия (111) ГЦК фазы (Рис. 3а, 3b), кроме того, на дифрактограммах присутствуют линии (220) и (311) (Рис. 3а).

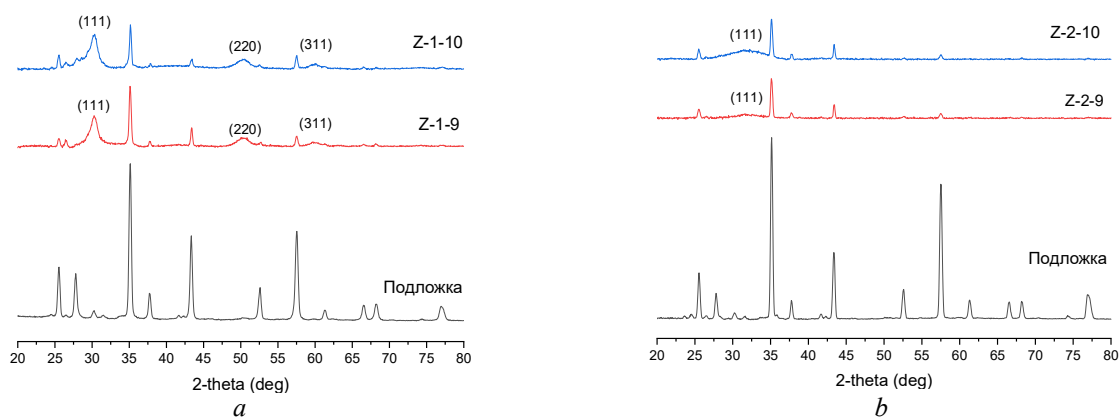


Рис. 3. Дифрактограммы исследованных образцов в сравнении с дифрактограммами подложки.

Следует отметить, что отдельные дифракционные линии кубических модификаций данных оксидов совпадают с дифракционными линиями подложки и не подлежат идентификации.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что в процессе получения тонких пленок ВЭО сформировался многокомпонентный твердый раствор замещения с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой типа флюорита с параметром элементарной ячейки $a = (0.512 \pm 0.004)$ нм.

3.2 Исследование структуры и фазового состава тонких пленок высокоэнтропийного оксида ($HfZrMgCeY$) O_2 после обработки компрессионными плазменными потоками

После обработки образцов КПП СЭМ-изображения поверхности показали, что произошло полное расплавление покрытия и верхних слоев подложки. Расплав материала покрытия перераспределился по поверхности с частичным проявлением областей расплавленной подложки (Рис. 4а–d). Подобное перераспределение обусловлено стремлением жидкой фазы принять форму капли, что может свидетельствовать о достаточно высоком поверхностном натяжении присущем расплаву. Помимо перераспределения материала поверхностная структура характеризуется наличием трещин и пор. Трещины свидетельствуют о протекании процессов сверхбыстрой закалки расплава, когда процессы термического отпуска, компенсирующие напряжения, возникающие при кристаллизации, не успевают произойти. Пористые области свидетельствуют о кипении материала покрытия при обработке КПП.

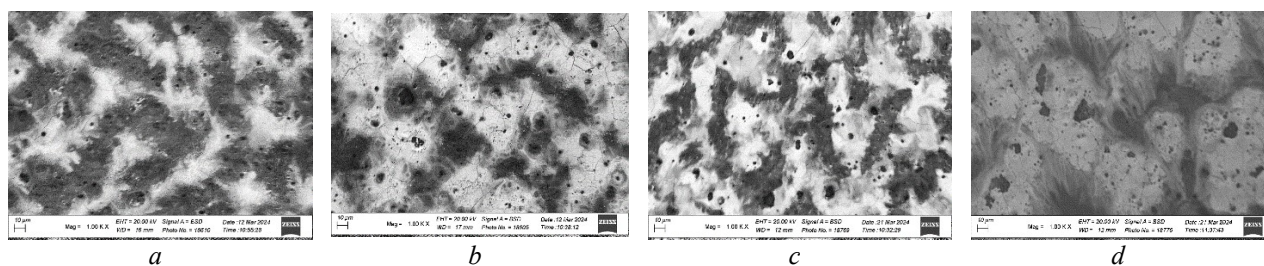


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности образцов после обработки КПП:
a – Z-1-9; *b* – Z-2-9; *c* – Z-1-10; *d* – Z-2-10.

На Рис. 5 видно, что в результате воздействия КПП произошло затекание части расплава на торцевую поверхность обработанного образца, что связано с вытеснением части расплава с поверхности образца под действием давления в плазменном потоке [4], а также с растеканием расплава. Размер и форма затекания свидетельствуют о достаточно высокой вязкости материала расплава. Трещины, связанные с существованием высоких градиентов температур, присутствуют и на торцевой поверхности.

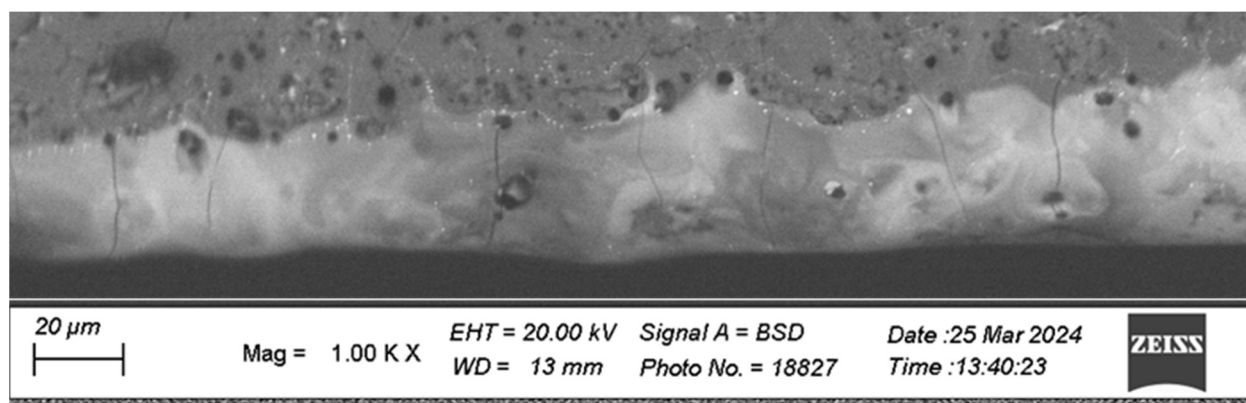


Рис. 5. СЭМ-изображения торцевой поверхности после обработки КПП.

Данные РСМА свидетельствуют, что светлые области соответствуют преимущественно материалу ВЭО, в то время как темные – преимущественно материалу подложки (Рис. 6). При этом стоит отметить, что в пределах каждой области распределение элементов остается однородным. Полученный результат свидетельствует о высокой стабильности исходно-сформированного многокомпонентного твердого раствора замещения, под действием КПП с заданными параметрами.

На дифрактограммах после КПП в сравнении с дифрактограммами, снятыми в исходном состоянии, наблюдается рост линий, принадлежащих ГЦК решетке ВЭО (Рис. 7). Следует отметить, что на дифрактограммах образцов, у которых в исходном состоянии кроме линии (111), иные линии не регистрировались, после воздействия КПП проявились линии (220) и (311), а линия (111) стала существенно интенсивнее. Таким образом, можно утверждать, что сформированный при получении ВЭО-покрытий, многокомпонентный твердый раствор замещения с ГЦК решеткой типа флюорита является стабильным и сохраняется даже после расплавления и сверхбыстрого затвердевания расплава в условиях обработки КПП при указанных ранее параметрах. Рассчитанный параметр элементарной ячейки ГЦК решетки, после воздействия КПП, составляет $a = (0.508 \pm 0.004)$ нм, что по сравнению с исходным состоянием находится в пределах погрешности.

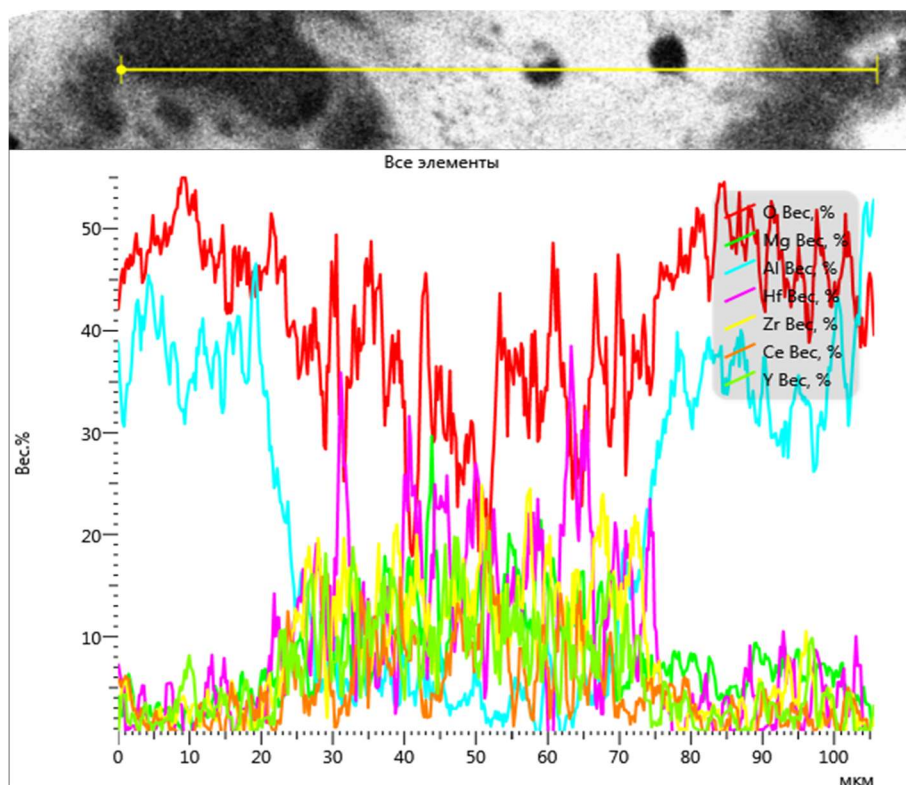
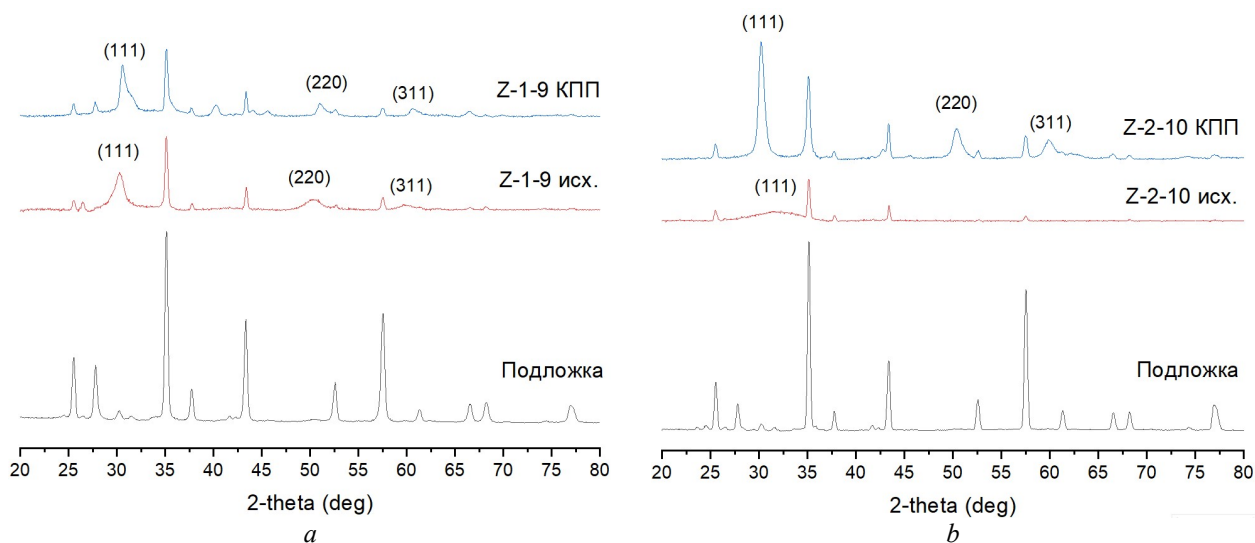


Рис. 6. PCMA-спектр распределения элементов вдоль линии сканирования после воздействия КПП.

Рис. 7. Дифрактограммы исследованных образцов после обработки КПП в сравнении с дифрактограммами исходного состояния и подложки: *a* – образец Z-1-9; *b* – образец Z-2-10.

4. Заключение

Полученное магнетронным напыление тонкопленочное покрытие имеет микрокристаллическую морфологию поверхности с равномерным распределением входящих в него элементов и представляет собой однофазный многокомпонентный твердый раствор замещения с гранцентрированной кубической решеткой типа флюорита с параметром элементарной ячейки $a = (0.512 \pm 0.004)$ нм.

Обработка поверхности образцов компрессионными плазменными потоками с указанными параметрами вызвала полное расплавление покрытия с перераспределением

расплава по поверхности, что вероятно связано с высокой вязкостью расплава и высоким коэффициентом поверхностного натяжения жидкой фазы.

После воздействия на образцы компрессионными плазменными потоками произошло увеличение интенсивности дифракционных линий, принадлежащих многокомпонентному твердому раствору, что свидетельствует о высокой стабильности сформированной при получении структуры. Параметр элементарной ячейки после обработки образцов КПП $a = (0.508 \pm 0.004)$ нм.

5. Список литературы

- [1] R.-Zh. Zhang, M.J. Reece, *Journal of Materials Chemistry A*, vol. **7**, 22148, 2019, doi: 10.1039/c9ta05698jrsc.li/materials-a
- [2] S. Akramia, P. Edalatia, M.i Fujia, K. Edalati, *Materials Science and Engineering R*, vol. **146**, 100644, 2021, doi: 10.1016/j.mser.2021.100644
- [3] S. Zenkin, A. Gaydaychuk, A. Mitulinsky, V. Bulakh, S. Linnik, *Coatings*, vol. **13**, 917, 2023, doi: 10.3390/coatings13050917
- [4] В.В. Углов и др., *Модификация материалов компрессионными плазменными потоками*. Минск: БГУ, 2013.