

УДК 676.46.029

**ФОРМИРОВАНИЕ ТУГОПЛАВКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЛЕТУЧИХ Hf-СОДЕРЖАЩИХ ПРЕКУРСОРОВ НА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНАХ**© 2011 Н.Б. Морозова<sup>1\*</sup>, Н.В. Гельфонд<sup>1</sup>, С.В. Сысоев<sup>1</sup>, Н.И. Бакланова<sup>2</sup>, Н.З. Ляхов<sup>2</sup><sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 11 мая 2011 г.

Исследована возможность модифицирования поверхности углеродных волокон тугоплавкими соединениями гафния методом химического осаждения из паров его летучих металлоорганических соединений. Методом термодинамического моделирования рассчитана CVD диаграмма системы  $Hf-C-O-F-H$  в интервале температур 25–1200 °С, давлений  $10^{-1}$ –10 Торр и отношения входной концентрации газа-носителя ( $H_2$ ) и потока паров прекурсора в диапазоне 0–2000. Показано, что процесс осаждения необходимо проводить при максимальном потоке водорода и минимальном общем давлении в системе. Методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) изучены морфологические и топографические особенности покрытий на волокнах. Получены сплошные покрытия, равномерные по длине и диаметру монофиламентов, прочно связанные с ними.

**Ключевые слова:** модифицирование поверхности УВ, МОСVD процессы, летучие  $\beta$ -дикетонаты гафния(IV).

Для нового поколения летательной техники необходимы композиционные материалы, противостоящие мощному эрозионному воздействию при высоких температурах [ 1, 2 ]. Перспективными кандидатами могут стать композиты с керамическими матрицами, армированные углеродными волокнами (УВ) с покрытиями на основе тугоплавких оксидов или карбидов металлов IV–V групп.

Обзор литературных данных показывает, что наиболее распространенным способом получения оксидных покрытий на УВ является золь-гель метод [ 3 ]. Для получения покрытий из карбидов тантала, циркония, гафния на УВ используются несколько подходов, которые включают восстановление оксидов металлов углеродом или углеродсодержащими соединениями [ 3 ], прямой синтез из элементов, в том числе из интерметаллических растворов [ 4 ], и метод химического осаждения из паровой фазы (CVD — Chemical Vapour Deposition) [ 5–9 ]. В методе CVD в качестве исходных веществ (прекурсоров) выступают галогениды металлов, водород, углеводороды, а в качестве газов-носителей — инертные газы. Так, в работе [ 5 ] описано получение TaC покрытий на УВ методом CVD, а в работе [ 6 ] — получение HfC в виде покрытий на плоских подложках при взаимодействии тетрахлорида гафния со смесью водорода и метана. Для получения однофазных продуктов процесс необходимо проводить при температуре выше 1000 °С в присутствии водорода.

Недавно был предложен способ модифицирования углеродных волокон, основанный на разложении летучих металлоорганических соединений (МОСVD) [ 8, 9 ]. Его привлекательность

---

\* E-mail: mor@niic.nsc.ru

для решения задачи нанесения тугоплавких покрытий на волокна связана, прежде всего, с возможностью осуществлять процесс в непрерывном режиме при более низких температурах. Отличительной особенностью метода MOCVD является тесная взаимосвязь между природой летучего металлоорганического прекурсора и условиями его разложения, с одной стороны, и характеристиками получаемых покрытий, с другой стороны, что дает возможность влиять на фазовый состав, микроструктуру и функциональные свойства покрытий.

На данном этапе работы в качестве летучего прекурсора был выбран пивалоилтрифторацетонат гафния  $\text{Hf}(\text{ptac})_4$ . Ранее была изучена его структура, термическая устойчивость и применимость для формирования тонких слоев диоксида гафния на  $\text{SiO}_2$  подложках [ 10, 11 ]. Целью настоящей работы было (i) проведение термодинамических расчетов для определения условий, при которых могут образовываться карбидные конденсированные фазы в зоне осаждения, а также (ii) экспериментальное изучение осаждения гафнийсодержащих тугоплавких соединений на углеродные волокна конструкционного назначения методом MOCVD с использованием летучего  $\beta$ -дикетонатного производного гафния(IV).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Исходные вещества.** В качестве исходных веществ были использованы отечественные углеродные волокна конструкционного назначения в виде жгута марки УКН-5000 (ГОСТ 28008-88). Перед нанесением покрытий с волокон был удален аппрет.

В качестве летучего гафнийсодержащего прекурсора был использован  $\text{Hf}(\text{ptac})_4$  ( $\text{ptac}$ =2,2-диметил-6,6,6-трифтор-3,5-гександионато). Это соединение имеет молекулярную структуру, термически устойчиво в конденсированной и газовой фазах, обладает высоким давлением насыщенного пара при относительно низких температурах. Расшифрованная структура комплекса приведена в работе [ 11 ].

На основании данных по температурной зависимости давления насыщенного пара  $\text{Hf}(\text{ptac})_4$ , измеренной двумя независимыми методами — методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом состава газовой фазы и методом потока, было получено уравнение  $\lg(P, \text{Торр}) = 16,5 - 7160/T$  [ 10 ]. При проведении MOCVD экспериментов температуру испарителя поддерживали 140 °С, чтобы создать начальную концентрацию паров  $\text{Hf}(\text{ptac})_4$  порядка 0,15 Торр.

**Термодинамическое моделирование процесса.** Для выбора условий проведения MOCVD процессов был использован метод термодинамического моделирования. Моделирование проводили с использованием программы расчета равновесий Банка данных о свойствах материалов электронной техники (БнД СМЭТ) [ 12, 13 ]. В расчетах учитывали до 100 молекулярных форм газовой фазы. Рассчитана CVD диаграмма системы  $\text{Hf}-\text{C}-\text{O}-\text{F}-\text{N}$  в интервале температур 25—1200 °С, давлений  $10^{-1}$ —10 Торр и отношения входной концентрации газа-носителя ( $\text{H}_2$ ) и паров прекурсора ( $\text{Hf}(\text{ptac})_4$ ) в диапазоне 0—2000. При этом предполагали, что в реакторе происходит полное превращение прекурсора. На основе таких диаграмм возможно прогнозирование составов осаждаемых фаз в зависимости от типа реагента, условий проведения процесса и среды, в которой происходит осаждение.

**Нанесение покрытий.** Осаждение тугоплавких гафнийсодержащих покрытий на углеродные волокна осуществляли в проточном MOCVD реакторе горизонтального типа при температуре испарителя 140 °С, температуре осаждения 900 °С, общем давлении в реакторе 10 Торр, расход газа-носителя (водорода) поддерживали на уровне 9 л/ч.

**Характеризация образцов.** Фазовый состав покрытий изучали методом рентгенофазового анализа в интервале углов  $2\theta = 5$ —90° (ДРОН-3, Россия и D8Advance, Bruker, излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ). Морфологию, микроструктуру и текстуру исходных и модифицированных волокон изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM LEO 1430VP). На волокна наносили тонкий проводящий слой золота. Элементный анализ покрытий проводили с помощью энергодисперсионного анализа, при этом на волокна напыляли углерод. Топографию поверхности изучали с помощью атомно-силовой микроскопии (SolverP47Bio, НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Термодинамическое моделирование процесса и MOCVD эксперименты.** На предварительном этапе выбора прекурсора и определения параметров осаждения важно знать, какие конденсированные фазы и при каких условиях могут образовываться в зоне реакции. Метод термодинамического моделирования позволяет оценить равновесный состав осаждаемых фаз и парциальные давления газообразных компонентов системы при варьировании условий проведения процесса (температура, давление) в широких пределах и соотношений входных газовых потоков. Метод основан на минимизации отношения свободной энергии Гиббса проточной системы к количеству неосаждаемого элемента (например, водорода или инертного газа) в условиях термодинамического равновесия.

Результаты расчетов представлены на рис. 1, где показаны температурные границы существования основных фазовых систем в зависимости от соотношения количеств прекурсора и водорода, а также общего давления. В низкотемпературной области должен осаждаться оксид гафния с углеродом. При повышении температуры возможна очень узкая (10—15 °C) область осаждения фаз  $HfO_2 + HfC + C$ . При более высоких температурах прогнозируется соосаждение карбида гафния и углерода. Температуры фазовых границ резко падают с увеличением концентрации  $H_2$  и уменьшением общего давления в системе. Вид диаграммы практически не зависит от состава  $\beta$ -дикетонатного производного гафния(IV), используемого в качестве прекурсора.

Таким образом, с целью получения карбида гафния и понижения температуры его осаждения необходимо проводить процесс при максимально возможной концентрации  $H_2$  и минимально возможном общем давлении в системе. Во всех областях рассчитанных CVD диаграмм отмечается образование углерода совместно с другими фазами.

Параметры MOCVD экспериментов (температурные режимы и общее давление в реакторе) были выбраны с учетом данных термодинамического моделирования процесса. В динамических условиях проведения MOCVD экспериментов в реакторе с горячими стенками над поверхностью подложки возможно создание условий для образования карбидной фазы.

**Характеристики образцов.** Анализ электронно-микроскопических снимков исходного углеродного волокна УКН-5000 (рис. 2, а) и после обработки его парами  $Hf(ptac)_4$  при температуре 900 °C (см. рис. 2, б—г) показывает, что покрытие сплошное, повторяет рельеф исходных волокон и имеет толщину не более 200 нм. Оно состоит из однородных нанокристаллов изометричной формы (см. рис. 2, г). Такая микроструктура отличается от той, которая обычно наблюдается для тугоплавких покрытий, полученных с помощью других CVD подходов, и которая состоит из столбчатых кристаллов, направленных перпендикулярно поверхности филаментов [ 7, 14 ]. Следует подчеркнуть, что столбчатая микроструктура покрытий способствует снижению трещиностойкости модифицированных волокон и может привести к потере их механической прочности. Наблюдаемые в данной работе для большей части модифицированных филаментов сечения изломов (малый диаметр "зеркала" и протяженная зона долома) обычно характерны для углеродных филаментов с повышенной механической прочностью на растяжение. Таким образом, можно полагать, что используемый в настоящей работе MOCVD подход к нанесению тугоплавких покрытий на углеродные волокна не приводит к сколь-нибудь заметной деградации филаментов и способствует формированию наиболее благоприятной морфологии покрытия.

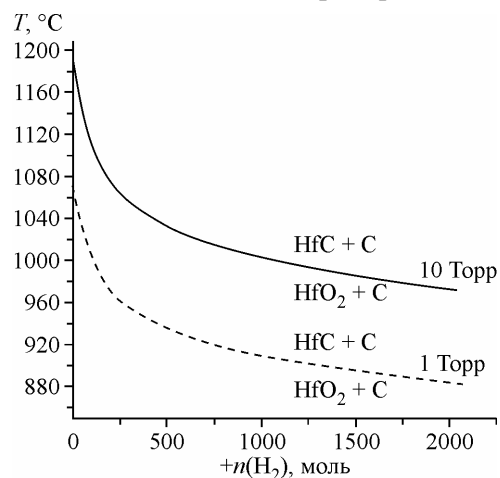


Рис. 1. CVD диаграмма системы  $Hf(ptac)_4-H_2$ , показывающая зависимость температурных границ фаз от количества  $H_2$  на моль реагента  $Hf(ptac)_4$  и общего давления

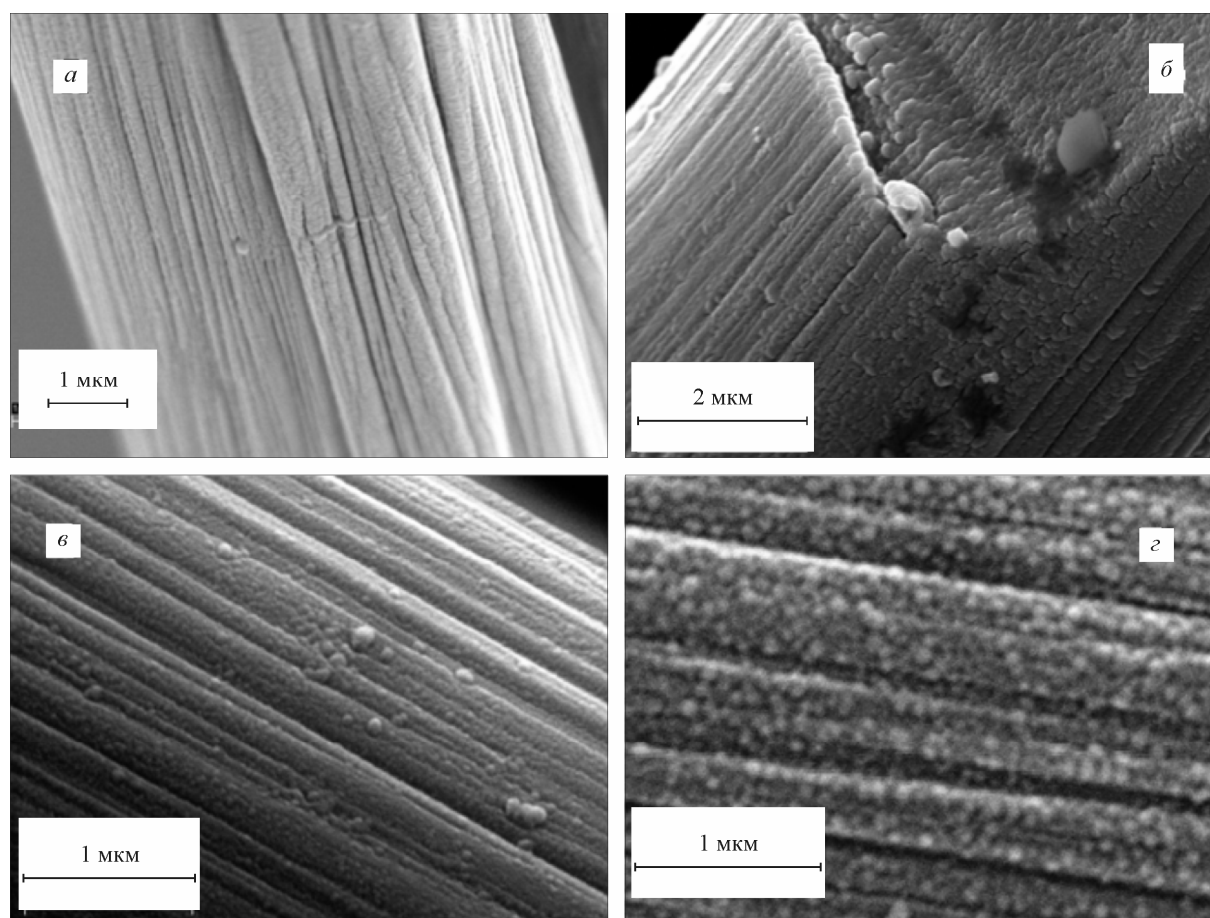


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки углеродного волокна: *а* — исходное, *б–г* — с гафнийсодержащим покрытием

Данные атомно-силовой микроскопии подтверждают электронно-микроскопические наблюдения. Действительно, рельеф модифицированных волокон очень равномерный (рис. 3, б) и никаких поверхностных дефектов не обнаружено. Покрытие сформировано наноразмерными частицами округлой формы (см. рис. 2, б).

Ввиду того, что полученное покрытие было очень тонким, возникли трудности при определении фазового и элементного состава. Так, энерго-дисперсионный анализ обнаружил присутствие, кроме углерода, небольшого количества кислорода, что характерно и для исходного УВ. Данные РФА также не обнаружили каких-либо пиков, кроме тех, которые характерны для исходного волокна. Однако данные атомно-эмиссионного спектрального анализа, проведенного в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН на спектрографе PGS-2 (погрешность определения концентраций характеризуется относительным стандартным отклонением 0,2), обнаружили присутствие гафния в образце, полученном при 900 °С.

Полученные первые результаты свидетельствуют о принципиальной возможности модифицирования УВ тугоплавкими гафнийсодержащими соединениями при термическом разложении его летучих металлоорганических комплексов. Необходимы дополнительные исследования, чтобы выяснить фазовый и элементный состав покрытия, определить механизм реакций взаимодействия прекурсора с УВ, найти условия, при которых образуется монофазное покрытие НfС. Однако полученные уже на первом этапе результаты дают основание говорить о высоком микроструктурном качестве осаждаемых покрытий. Это преимущество, наряду с возможностью осуществления процесса в непрерывном режиме обработки жгута углеродных волокон или в прерывистом режиме обработки углеродного текстиля, позволяют говорить о перспективности данного подхода.

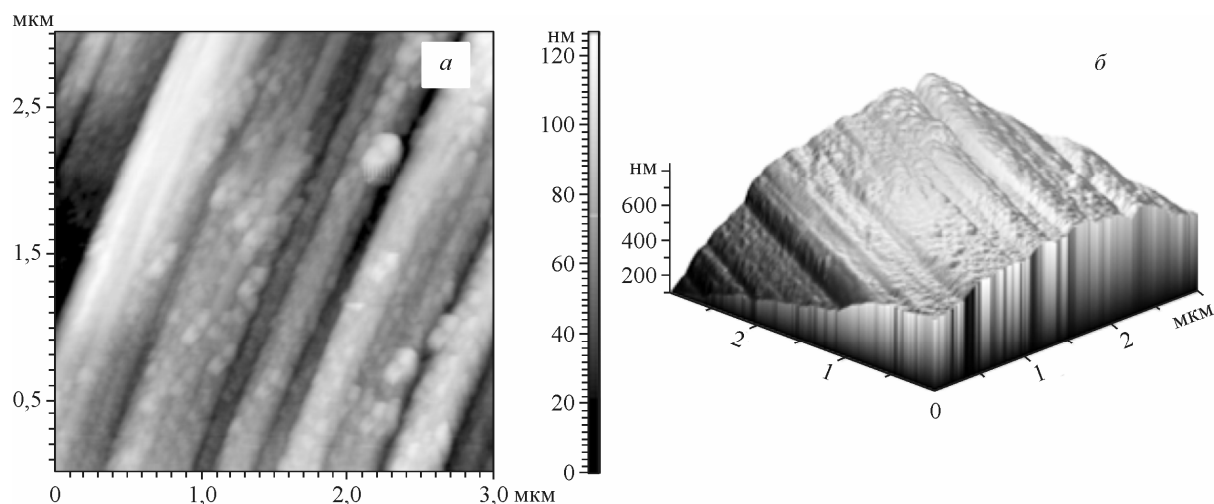


Рис. 3. АСМ изображение волокна УКН-5000 с гафнийсодержащим покрытием: *а* — амплитудное изображение после процедуры вычитания плоскости 2-го порядка; *б* — 3D амплитудное изображение

Таким образом, продемонстрирована возможность модифицирования углеродных волокон тугоплавкими гафнийсодержащими соединениями при термическом разложении летучих металлоорганических прекурсоров гафния. Предварительное термодинамическое моделирование показало необходимость проведения процесса при максимально возможной концентрации  $H_2$  и минимально возможном общем давлении в реакторе. Методами СЭМ, АСМ показано, что получены сплошные покрытия, равномерные по длине и диаметру монофиламентов, прочно связаны с ними.

Авторы считают приятным долгом выразить благодарность к.ф.-м.н. А.Т. Титову (ИГМ СО РАН) за электронно-микроскопические исследования, к.ф.-м.н. Б.Н. Зайцеву (ГНЦ "Вектор") за исследования волокон с помощью атомно-силовой микроскопии, ОАО "Композит" (г. Королев) за финансовую поддержку.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sayir A. // J. Mater. Sci. – 2004. – **39**, N 19. – P. 5995 – 6003.
2. Bellosi A. // Abstr. 6th Intern. Conf. High-Performance Ceramics. – Harbin, 2009. – P. 125.
3. Serverin S., Gibot P., Vix-Guterl C. In: Proc. of Carbon Conference, 2004. [http://acs.omnibooksonline.com/data/papers/2004\\_M061.pdf](http://acs.omnibooksonline.com/data/papers/2004_M061.pdf)
4. Dong Z.J., Li X.K., Yuan G.M. et al. // Appl. Surf. Sci. – 2008. – **254**, N 22. – P. 5936 – 5940.
5. Xiang Xiong, Ya-lei Wang, Zhao-ke Chen, Guo-dong Li. // Solid State Sci. – 2009. – **11**, N 8. – P. 1386 – 1392.
6. Szwedec O., Allemand A., Le Petitcorps Y. et al. In: Proc. the 7th Intern. Conf. High Temp. Ceramic Materials and Composites (HT-CMC7). – Bayreuth, Germany, 2010. – P. 888 – 894.
7. Baklanova N.I., Zima T.M., Boronin A.I. et al. // Surf. Coat. Technology. – 2006. – **201**, N 6. – P. 2313 – 2319.
8. Fiber interphase coatings [http://www.ultramet.com/fiber\\_interface\\_scanning.html](http://www.ultramet.com/fiber_interface_scanning.html).
9. Zou Linhua, Wali N., Yang Jenn-Ming et al. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. – 2011. – **8**, N 2. – P. 329 – 341.
10. Морозова Н.Б. "Химия летучих координационных и металлоорганических соединений, используемых в процессах химического осаждения металлических и оксидных слоев из паровой фазы". Автореф. дис. ... докт. хим. наук. – Новосибирск: Ин-т неорганической химии СО РАН, 2009.
11. Жерикова К.В., Морозова Н.Б., Куратьева Н.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 3. – С. 587 – 592.
12. Kuznetsov F.A., Titov V.A., Borisov S.V., Vertoprakhov V.N. Data Bases for Properties of Electronic Materials // CODATA Bulletin Abstr. 11th Intern. CODATA Conf. – 1988. – № 68. – P. 9.
13. Golubenko A.N., Kosinova M.L., Titov V.A. et al. // Thin Solid Films. – 1997. – **293**. – P. 11.
14. Бакланова Н.И., Зима Т.М., Уткин А.В., Титов А.Т. // Неорган. матер. – 2011. – **47**, № 7. – С. 812 – 817.