

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Лозанов Виктор Васильевич

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТУГОПЛАВКИХ
СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ГАФНИЯ,
ТАНТАЛА И ИРИДИЯ**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Доктор химических наук
Бакланова Наталья Ивановна

Новосибирск-2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	17
1.1. Карбиды гафния и тантала	17
1.1.1. Структура и физико-химические свойства.....	17
1.1.2. Окислительная и абляционная стойкость карбидов гафния и тантала	20
1.1.3. Методы получения карбидов гафния и тантала.....	25
1.1.3.1. Способы получения порошков карбидов	25
1.1.3.2. Способы получения карбидных покрытий	30
1.2. Иридий	40
1.2.1. Структура и физико-химические свойства.....	40
1.2.2. Система иридий – углерод	43
1.2.3. Методы получения иридиевых покрытий	48
1.2.4. Интерметаллиды на основе иридия	51
1.3. Заключение	55
ГЛАВА 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ.....	56
2.1. Термодинамическое моделирование гетерогенных систем $M - C - F$ ($M = Hf, Ta$).....	56
2.1.1. Расчёт гетерогенных равновесий в системе $Ta - C - F$	58
2.1.2. Расчёт гетерогенных равновесий в системе $Hf - C - F$	61
2.1.3. Сравнение систем $Ta - C - F$ и $Hf - C - F$	63
2.2. Термодинамическое моделирование гетерогенных систем $M - C - Si - O - F$ ($M =$ Hf, Ta)	64
2.2.1. Расчёт гетерогенных равновесий в системе $Ta - C - Si - O - F$	65
2.2.2. Расчёт гетерогенных равновесий в системе $Hf - C - Si - O - F$	68
2.2.3. Сравнительный анализ гафний- и танталсодержащих систем	70
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	74
3.1. Исходные вещества.....	74
3.2. Методики экспериментов.....	74
3.2.1. Осаждение карбидов гафния и тантала RCVD методом	74
3.2.2. Осаждение иридиевых покрытий MO CVD методом	76
3.2.3. Реакционное осаждение тугоплавких соединений тантала и гафния на углеродные подложки с предварительно нанесенным на них покрытием из иридия	76

3.2.4. Твердофазное взаимодействие иридия с карбидами гафния и тантала.....	78
3.2.5. Проведение испытаний образцов в высокоскоростном потоке плазмы.....	79
3.3. Физико-химические методы исследования	80
ГЛАВА 4. КОМПЛЕКСНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА УГЛЕРОДНЫХ ПОДЛОЖКАХ, ОСАЖДЁННЫЕ В ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ «RCVD ПОКРЫТИЕ ИЗ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (ГАФНИЯ И ТАНТАЛА) – ИРИДИЕВОЕ ПОКРЫТИЕ, ПОЛУЧЕННОЕ МОСVD МЕТОДОМ».....	84
4.1. RCVD покрытие из тугоплавких соединений переходных металлов (гафния и тантала) на углеродных подложках	84
4.1.1. Процессы реакционного осаждения в системе Hf – C – F	84
4.1.2. Процессы реакционного осаждения в системе Hf– C – Si – O – F	88
4.1.3. Процессы реакционного осаждения в системе Ta – C – F	98
4.1.4. Процессы реакционного осаждения в системе Ta– C – Si – O – F	105
4.1.5. Выводы по разделу 4.1	109
4.2. Комплексные покрытия «МОСVD иридий/RCVD тугоплавкий карбид» на углеродных подложках	110
ГЛАВА 5. КОМПЛЕКСНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА УГЛЕРОДНЫХ ПОДЛОЖКАХ, ОСАЖДЕННЫЕ В ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ «ИРИДИЕВОЕ ПОКРЫТИЕ, ПОЛУЧЕННОЕ МОСVD МЕТОДОМ – RCVD ПОКРЫТИЕ ИЗ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ ГАФНИЯ И ТАНТАЛА».....	113
5.1. МОСVD иридиевые покрытия на углеродных подложках	113
5.1.1. Иридиевые покрытия на массивных углеродных подложках	113
5.1.2. Иридиевые покрытия на углеродных волокнах	115
5.2. Комплексные покрытия «RCVD тугоплавкие соединения, полученные из систем M – C – Si – O – F (M = Hf, Ta)/ МОСVD иридий» на углеродных подложках	120
5.3. Выводы по Главе 5	126
ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТУГОПЛАВКИХ КАРБИДОВ ТАНТАЛА И ГАФНИЯ С ИРИДИЕМ.....	128
6.1. Твердофазное взаимодействие в системе HfC – Ir	129
6.2. Твердофазное взаимодействие в системе TaC – Ir	136
6.3. Заключение по Главе 6	142

ГЛАВА 7. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ И АБЛЯЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ Hf, Ir – И Ta, Ir – СОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ.....	143
7.1. Физико-химическое исследование Hf, Ir и Ta, Ir – содержащих материалов	143
7.2. Изучение абляционной устойчивости Hf, Ir и Ta, Ir – содержащих материалов ..	146
7.2.1. Физико-химическое исследование гафнийсодержащего материала после абляции	147
7.2.2. Физико-химическое исследование танталсодержащего материала после абляции	148
7.3. Выводы по Главе 7	151
ВЫВОДЫ.....	153
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	155
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	157
Приложение 1	197
Приложение 2	204

Список основных сокращений и условных обозначений

КТР – коэффициент термического расширения

РФА – рентгенофазовый анализ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

КР – спектроскопия комбинационного рассеяния

ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

ГЦК – гранецентрированная кубическая (кристаллическая решётка)

CVD – chemical vapor deposition (химическое осаждение из газовой фазы)

МОСVD – metalorganic chemical vapor deposition (химическое осаждение из газовой фазы металорганических соединений-предшественников)

RCVD – reactive chemical vapor deposition (реакционное осаждение из газовой фазы)

УУКМ – углерод-углеродный композиционный материал

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Высокотемпературные системы на основе тугоплавких соединений переходных металлов (карбидов, боридов и нитридов) представляют большой интерес для современной химии твёрдого тела. Одной из причин является способность этих соединений (особенно карбидов) содержать в своей структуре большое число вакансий, вследствие чего меняются физико-химические свойства вещества и его реакционная способность. Область применения таких соединений включает, но не ограничивается износостойкими покрытиями, компонентами в инструментальных сплавах, а также огнеупорными материалами [1–4]. В последние годы тугоплавкие карбиды (особенно, тантала, гафния и циркония) изучаются как потенциальные материалы для создания преобразователей солнечной энергии [5–10].

Отдельной интенсивно развивающейся областью является разработка материалов для экстремальных условий эксплуатации. Под экстремальными подразумевают условия эксплуатации, состоящие из больших механических нагрузок, сверхвысоких (2000°C и выше) температур и агрессивной газовой среды [11–15]. Необходимость эксплуатации материала в экстремальных условиях диктует жёсткие физико-химические критерии отбора составляющих компонентов по температуре плавления, твёрдости и прочности, трещиностойкости, теплопроводности, термоэмиссионным свойствам, каталитической способности, окислительной и эрозионной стойкости, удельному весу [16–28]. К сожалению, практически ни одно известное в настоящее время химическое соединение не способно полностью удовлетворить всем критериям одновременно.

Степень разработанности темы исследования. В настоящее время существуют три основных концепции конструирования материалов для экстремальных условий эксплуатации. Одной из концепций, получившей широкое распространение, стала концепция самозалечивания. В качестве предлагаемых материалов чаще всего выступают композиции на основе $\text{HfB}_2 - \text{SiC}$ и $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$ [29–33]. Исследование механизмов окисления таких композиций показало, что до 1800°C формируется оксидный слой, состоящий из оксидного (ZrO_2 или HfO_2) каркаса и окружающей его аморфной фазы на основе $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ [34]. Однако, при увеличении температуры до 2000°C и выше происходит активное испарение стеклофазы за счёт образования летучих оксидов SiO и BO_x [35–37], и остаётся хрупкий пористый каркас из тугоплавких оксидов с малой скоростью испарения. Таким образом, материал становится нестабильным при

температурах 2000°C и выше, что ограничивает его применение в экстремальных условиях. Для повышения стабильности работы $MB_2 - SiC$ (где $M = Zr, Hf$) систем в экстремальных условиях было предложено вводить дополнительные компоненты – карбиды и силициды циркония и гафния, бориды и силициды тантала, молибдена, вольфрама, соединения РЗЭ и некоторые другие компоненты [38–45]. Механизм воздействия таких компонентов двоякий и основан на (а) получении стеклофаз, стабильных при более высоких температурах, чем $SiO_2 - B_2O_3$ (за счет повышения температуры ликвидуса и вязкости стекла, уменьшения скорости испарения и скорости диффузии кислорода через стеклофазу), (б) на уменьшении содержания или исключении углерода как компонента в материале, чтобы предотвратить образование большого количества газообразных CO/CO_2 , имеющих высокое парциальное давление [37,46–48].

Вторая концепция основана на формировании так называемых «высокоэнтروпийных систем» [49–53]. В качестве материалов для реализации этой концепции используются твёрдые растворы боридов, нитридов, карбидов или карбоборидов, в металлической подрешетке которых содержится, по меньшей мере, четыре различных элемента – переходных металлов из ряда $Hf, Zr, Ti, Ta, Nb, V, Cr, Mo, W$, редкоземельных металлов. Увеличение термодинамической стабильности таких фаз по сравнению с бинарными соединениями $M - X$ (M – переходный металл, $X = B, C, N$), объясняется значительной величиной энтропии смешения. Предполагается, что при окислении таких систем будут формироваться высокоэнтропийные тугоплавкие оксидные фазы, обладающие малой скоростью испарения при температурах выше 2000°C [49–53], а также оксикарбидные фазы типа MC_xO_y , играющие роль диффузионного барьера для кислорода [37,49,52,54–58]. Согласно литературным данным, коэффициент диффузии кислорода в вышеописанных случаях уменьшается минимум в ~ 10 раз по сравнению с простыми оксидными системами [37,49,52,54–58].

Третья концепция, разрабатываемая многими исследовательскими группами, предполагает использование веществ, обладающих низкой скоростью рецессии в кислороде. Наиболее ярким примером является иридий, который имеет очень низкую проницаемость по кислороду и малую скорость рецессии даже при таких высоких температурах как 2000 – 2200°C (проницаемость по кислороду при 2200°C составляет $1 \cdot 10^{-14}$ г/см·с, против $1 \cdot 10^{-9}$ г/см·с при 1400°C для тугоплавких оксидов) [33,59–61]. Вследствие этого, иридий рассматривается как перспективный высокоэффективный

диффузионный барьер для кислорода в экстремальных условиях эксплуатации. Его добавляют в смеси на основе тугоплавких соединений переходных металлов [12,62]; на его основе разрабатывают суперсплавы, которые представляют интерес в качестве конструкционных материалов (где второй компонент – тугоплавкий переходный металл: гафний, цирконий, тантал, ниобий или вольфрам) [63–66]; создаются покрытия для защиты углеродных конструкционных материалов от окисления при высоких температурах [67–73].

Установлено, что применимость монокристаллических систем в экстремальных условиях ограничена из-за их низкой трещиностойкости и низкой устойчивости к термошоку [31,74–77]. Единственные из известных в настоящее время материалов, способные решать конструкционные задачи в условиях экстремальных нагрузок при температурах свыше 2000°С являются углерод-углеродные композиты [78–92]. Однако, ввиду исключительно малой окислительной стойкости углеродных материалов, существует проблема поиска защитных покрытий. Все три рассмотренные выше концепции являются востребованными для дизайна защитных конструкций на основе углеродных материалов. К сожалению, если в случае монокристаллической керамики, методы формирования являются хорошо изученными, то в случае конструирования защитных покрытий требуется разработка иных подходов, что связано, главным образом, с: а) – различием коэффициентов термического расширения между углеродной подложкой и покрытием; б) – отсутствием сильного взаимодействия химической природы между покрытием и подложкой; в) – необходимостью формировать покрытия на подложках сложной геометрической формы.

В настоящее время получение покрытий на углерод-углеродных конструкциях решается комплексным подходом. В случае первой и второй концепций между керамическим покрытием и углеродной подложкой формируют SiC слой, который уменьшает разницу между КТР, а затем проводят нанесение последующего керамического слоя. Используемые методы включают химическое осаждение из газовой фазы, газодинамическое распыление, инфильтрацию расплавом, высокотемпературное спекание порошковых композиций [52,78,93–99] либо комбинацию вышеперечисленных методов. Методы инфильтрации и высокотемпературного спекания порошковых композиций являются исключительно энергозатратными, так как предполагают использование температурного интервала 1800 – 2000°С. Метод газодинамического

напыления имеет ограничения в случае использования подложек сложной формы и размера используемых частиц. Метод химического осаждения из газовой фазы позволяет получать покрытия при таких низких температурах, как 1000 – 1200°C, однако толщина покрытий не превышает десятки микрон. Использование третьей концепции для дизайна защитных систем сопряжено с проблемой поиска подходящего промежуточного слоя между иридием и углеродом. Использование карбида кремния в этом случае оказывается невозможным, так как он реагирует с иридием уже при температуре 1000°C с образованием легкоплавких продуктов [100]. В качестве альтернативного подхода предлагалось использование вольфрама [68], рения [101,102] и карбида гафния [85,103,104]. Однако предлагаемые варианты решения оказались недостаточно эффективны.

Таким образом, поиск эффективных подходов к решению проблемы защиты углеродных материалов от окисления в области сверхвысоких температур, включающих выбор подходящих компонентов покрытий, удовлетворяющим многочисленным и строгим критериям отбора, определение порядка чередования слоев, их толщины, способов формирования, фазообразования, морфологии, является актуальным.

Анализ опубликованных работ показал, что практически неизученным является поведение систем, состоящих из тугоплавких соединений переходных металлов и иридия. В рамках диссертационной работы в качестве объектов исследования были выбраны системы на основе Hf – C – Ir и Ta – C – Ir. Выбор этих систем был обусловлен их уникальностью с точки зрения тугоплавкости. Действительно, тантал, гафний, карбиды этих металлов, углерод, иридий, интерметаллические соединения тантала и гафния с иридием, оксиды гафния и тантала являются тугоплавкими соединениями и первоочередными кандидатами для сверхвысокотемпературных приложений. К сожалению, несмотря на значительный интерес и перспективу, пути и механизмы химических превращений в многокомпонентных системах на основе Hf – C – Ir и Ta – C – Ir до сих пор остаются малоизученной областью. В литературе практически не освещены вопросы твердофазного взаимодействия компонентов вышеуказанных систем (карбидов Ta и Hf с иридием) и взаимодействия через газовую фазу с участием транспортных агентов, отсутствует исследование структуры и фазового состава получаемых продуктов в зависимости от метода и условий получения, отсутствует понимание фундаментальной связи «состав – структура – свойства», до настоящего

времени отсутствуют сведения об окислительной и абляционной стойкости – этих важнейших характеристик сверхвысокотемпературных материалов. Между тем, понимание причин и следствий процессов фазообразования, изучение влияния условий синтеза (температуры, давления и т.д.) и исследование стабильности фазовых границ приводит к возможности управления химическими процессами и целенаправленному созданию материалов и покрытий, отвечающим строгим критериям отбора для экстремальных условий эксплуатации. Эти задачи входят в область исследований химии твердого тела, так как их решение приводит к пониманию реакционной способности фаз, образующихся в системах гафний – углерод – иридий и тантал – углерод – иридий, что является ключевым вопросом для высокотемпературных приложений.

Таким образом, актуальность темы диссертационной работы обусловлены прикладными и фундаментальными аспектами.

Целью настоящей работы является синтез, комплексное физико-химическое исследование тугоплавких соединений, образующихся в системах Hf – C – Ir и Ta – C – Ir, а также исследование поведения тугоплавких материалов, полученных на их основе, в экстремальных условиях.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

- термодинамическое моделирование процессов фазообразования в системах M – C – F (M = Hf, Ta) в условиях реакционного осаждения из газовой фазы, в том числе в присутствии SiO₂, как материала реактора, в широком диапазоне температур (1000 – 1600 К с шагом в 100 градусов) и давлений (1 – 1000 торр с шагом в 1 порядок); выявление оптимальных условий, способствующих получению карбидов тантала и гафния на углероде;

- физико-химическое исследование закономерностей образования тугоплавких соединений в (Hf, Ir)– и (Ta, Ir)–содержащих системах, в условиях реакционного химического осаждения из газовой фазы; изучение влияния материала реактора на механизмы фазообразования;

- изучение закономерностей твердофазных взаимодействий в системах иридий – карбид гафния и иридий – карбид тантала в интервале температур 1000 – 1600°C;

- изучение поведения тугоплавких (Hf, Ir)– и (Ta, Ir)– содержащих материалов в условиях воздействия высокоскоростных потоков плазмы; физико-химическое

исследование микроструктуры, элементного и фазового состава материалов до и после окислительных испытаний.

Выполнение поставленных задач необходимо для понимания процессов формирования и реакционной способности твёрдых фаз в системах Hf – C – Ir и Ta – C – Ir (карбидов, углерода, иридия и интерметаллических соединений), что является предметом исследования химии твёрдого тела [105–109].

Научная новизна работы.

Впервые было проведено термодинамическое моделирование процессов фазообразования в системах M – C – F и M – C – Si – O – F (где M = Hf, Ta) в широком диапазоне температур (1000 – 1600 К с шагом в 100 градусов) и давлений (1 – 1000 торр с шагом в 1 порядок), теоретически обоснована возможность проведения реакционного осаждения из газовой фазы в этих системах, показано влияние SiO₂, как материала реактора, на процессы осаждения, выявлены оптимальные условия для переноса через газовую фазу тугоплавкого металла на углерод.

Разработаны способы получения многослойных покрытий на углеродных подложках, на основе (Hf, Ir)– и (Ta, Ir)–содержащих систем с использованием метода химического осаждения из газовой фазы при температурах, не превышающих 1000°C. Впервые экспериментально показана принципиальная возможность получения интерметаллических соединений на основе иридия (TaIr₃ и HfIrSi) посредством реакционного осаждения тугоплавкого металла (Ta или Hf) на иридий при температурах ниже 1000°C.

Впервые экспериментально показано, что в процессе реакционного осаждения в системах M – C – Si – O – F (M = Hf, Ta) возможно получение высокочистых кристаллов оксидов и оксифторидов металлов, обладающих люминесцентными свойствами.

Проведено детальное изучение твердофазного взаимодействия в системах MC – Ir (где M = Hf, Ta) в диапазоне температур 1000 – 1600°C. Установлено образование в системах твердых растворов на основе структур MIr₃ с областями гомогенности 70.8 – 77.1 ат. % Ir для HfIr_{3±x} и 74.1 – 75.9 ат. % Ir для TaIr_{3±x}.

Разработан способ получения (Hf, Ir)– и (Ta, Ir)–содержащих материалов, обладающих высокой окислительной и абляционной стойкостью при температурах 2000°C и выше в высокоскоростных потоках плазмы.

Практическая значимость работы.

Результаты, полученные в теоретической части работы, содержащей термодинамическое моделирование систем $M - C - F$ и $M - C - Si - O - F$ ($M = Hf, Ta$) могут быть использованы при разработке технологических процессов получения тугоплавких соединений гафния и тантала методом химического осаждения из газовой фазы.

Разработанные методики синтеза систем $M - C$ и $M - C - Ir$ ($M = Hf, Ta$) могут быть использованы для формирования многослойных покрытий на углеродсодержащих подложках со сложной геометрией.

Разработана и запатентована методика получения монокристаллов моноклинного HfO_2 . Экспериментальные результаты, полученные для системы $Ta - C - Si - O - F$ могут быть использованы для получения Ta_2O_5 и оксифторидных соединений тантала. Полученные результаты могут быть востребованы в оптической отрасли.

Результаты, полученные при исследовании высокотемпературного взаимодействия в системах тугоплавкий карбид – иридий, представляют интерес для создания высокотемпературной антиокислительной защиты. Разработанная методика получения материала с высокой окислительной стойкостью в экстремальных условиях (более $2000^\circ C$ в окислительной среде) адаптирована для применения в промышленности. Разработаны Технологическая инструкция и Директивный технологический процесс. Получено Ноу-хау (2016 г.).

Методология и методы диссертационного исследования. В работе использовалось два принципиально разных подхода к формированию и исследованию тугоплавких соединений систем $M - C - Ir$ ($M = Hf, Ta$). Первый подход – осаждение из газовой фазы. В рамках подхода было проведено предварительное термодинамическое моделирование гетерогенных систем $M - C - F$ и $M - C - Si - O - F$ ($M = Hf, Ta$). Для экспериментального получения тугоплавких соединений переходных металлов и иридия были разработаны способы, основанные на последовательном осаждении карбидов или интерметаллидов гафния или тантала методом RCVD и осаждении иридия методом MOCVD на углеродную подложку. Второй подход – высокотемпературный твердофазный синтез. Для достоверной характеристики полученных соединений в работе использовался комплекс современных методов исследования, включающий:

рентгенофазовый анализ (РФА) с использованием программного комплекса для качественного и количественного определения фаз, а также определение структурных параметров фаз на основе полнопрофильного анализа дифрактограмм; сканирующую электронную микроскопию высокого разрешения (СЭМ) с элементным анализом, проводимым с использованием метода энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС); спектроскопию комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия). Изучение абляционных свойств полученных систем проводили с использованием плазмотрона.

На защиту выносятся следующие положения:

– В гетерогенной системе $M - C - F$ ($M = Hf, Ta$) осуществляется односторонний химический транспорт тугоплавкого металла в форме низших фторидов через газовую фазу с образованием карбидной фазы MC , что вытекает из экспериментальных результатов и данных термодинамического моделирования в интервале температур $T = 1100 - 1600$ К и давлений $P_{общ} = 1 - 1000$ торр;

– Участие материала реактора (SiO_2) приводит к возникновению в системе $M - C - Si - O - F$ ($M = Hf, Ta$) ряда дополнительных последовательно-параллельных процессов химического транспорта, приводящих к формированию конденсированных фаз оксидов, оксифторидов и силицидов переходных металлов;

– Механизм формирования конденсированных фаз $TaIr_3$, $HfIrSi$ и $IrSi$ в условиях реакционного осаждения из газовой фазы в гетерогенных системах $M - Ir - C - Si - O - F$ ($M = Hf, Ta$), предложенный на основе данных термодинамического моделирования и экспериментального осуществления процесса;

– Твердофазное взаимодействие иридия с тугоплавкими карбидами гафния и тантала приводит к формированию твёрдых растворов на основе $MIr_{3\pm x}$ ($M = Hf, Ta$) с выделением свободного графитизированного углерода. Границы области гомогенности интерметаллических твердых растворов составляют для $HfIr_{3\pm x}$ 70.8 – 77.2 % ат. Ir, а для $TaIr_{3\pm x}$ 74.1 – 75.9 % ат. Ir;

– Результаты испытаний окислительной устойчивости материалов Hf, Ir – и Ta, Ir – содержащих систем в условиях скоростного потока плазмы ($T = 2000 - 2200^\circ C$).

Личный вклад автора.

Поиск, анализ и обобщение литературных данных были проведены автором самостоятельно. Термодинамическое моделирование многокомпонентных гетерогенных систем, обработка и анализ полученных в процессе моделирования данных были выполнены лично автором или при его непосредственном участии. Подготовка и проведение большей части химических экспериментов проводилось лично автором или при его непосредственном участии. Разработка плана исследования, анализ полученных результатов, подготовка публикаций по теме диссертации, формулировка выводов выполнены совместно с научным руководителем. Подготовка материалов к публикации автором проводилась совместно с соавторами.

Апробация работы. Результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на научных семинарах ИХТТМ СО РАН, а также на различных российских и международных конференциях: Школе-конференции, посвящённой памяти проф. С.В. Земскова (Новосибирск, 2013), LI Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2014), Ежегодной науч. Конференции ИХТТМ СО РАН на конкурсе работ молодых учёных (Новосибирск, 2014), Международной конференции по применению технологической поверхности в науке и промышленности INTERFINISH-2014 (Новосибирск, 2014), 9 семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и Материаловедение» (Новосибирск, 2014), 16-й ежегодной конференции YUCOMAT-2014 (Herceg-Novi, Montenegro, 2014), Всероссийской научной конференции молодых учёных «Наука Технологии Инновации» (Новосибирск, 2014), Japan-Russia Joint Seminar “Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure” (Sendai, Japan, 2015), международной конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надёжных конструкций» (Томск, 2015), II Всероссийской конференции с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов» (Новосибирск, 2015), X Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии» (Троицк, Москва, 2016), объединённой конференции Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016 и XI семинаре «Термодинамика и материаловедение» (Екатеринбург, 2016), Russia-Japan Conference “Advanced materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures” (Новосибирск, 2016), XXI Международной Черняевской

конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Екатеринбург, 2016), 4-м семинаре по проблемам химического осаждения из газовой фазы «Кузнецовские чтения-2017» (Новосибирск, 2017), XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов с международным участием «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2017).

Публикации по теме диссертации.

По теме диссертации опубликовано 26 работ. Из них 7 статей в российских и зарубежных рецензируемых изданиях, входящих в список ВАК РФ и международную систему научного цитирования Web of Science, и 19 тезисов и статей в сборниках трудов российских и международных конференций. Получен патент РФ № 2631080 (приоритет 24.03.2016) и Ноу-Хау (2016 г.).

Степень достоверности результатов исследований.

Достоверность результатов диссертационной работы определяется следующими факторами: 1) воспроизводимость экспериментальных результатов осаждения из газовой фазы и согласованность с данными термодинамического моделирования; 2) воспроизводимость экспериментальных результатов твердофазного синтеза; 3) согласованность данных исследования, полученных независимыми современными методами рентгенофазового и элементного анализа, сканирующей электронной микроскопии, КР-спектроскопии. Полученные различными методами результаты не противоречат друг другу и согласуются с ранее опубликованными теоретическими и экспериментальными данными. Основные результаты исследований прошли апробацию на российских и международных конференциях и опубликованы в международных рецензируемых научных журналах.

Соответствие специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Диссертационная работа соответствует п. 1 «Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов», п. 2 «Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов», п. 3 «Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также

топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов», п. 7 «Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов», п. 8 «Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов» паспорта специальности 02.00.21 –химия твердого тела.

Структура и объём работы.

Диссертационная работа состоит из введения и семи глав (литературный обзор, термодинамическое моделирование, экспериментальная часть и четыре главы обсуждение результатов), выводов по диссертационной работе, списка цитируемой литературы, содержащего 437 наименований, и приложения. Работа изложена на 205 страницах, содержит 7 таблиц (в том числе 2 таблиц Приложения) и 83 рисунка.

Диссертационная работа была выполнена в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН в лаборатории химического материаловедения в соответствии с государственным заданием, а также при поддержке гранта РФФИ № 16-33-00613 «мол_а», гранта РНФ № 18-19-00075, гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-2938.2014.3, программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН № И-5.2.1, программы фундаментальных исследований РАН № И-38, договоров между АО «ЦНИИСМ» и ИХТТМ СО РАН шифр "Прочность", АО «ЦНИИСМ» и ИХТТМ СО РАН шифр «Бурьян».

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Карбиды гафния и тантала

Карбиды переходных металлов, особенно монокарбиды тантала и гафния, обладают самыми высокими температурами плавления, среди всех известных на сегодняшний день соединений [110]. Для того, чтобы оценить возможность их использования для разработки материалов, устойчивых в экстремальных условиях эксплуатации, следует рассмотреть физико-химические свойства этих соединений.

1.1.1. Структура и физико-химические свойства

На рисунке 1 представлены фазовые диаграммы систем Hf – C (а) и Ta – C (б).

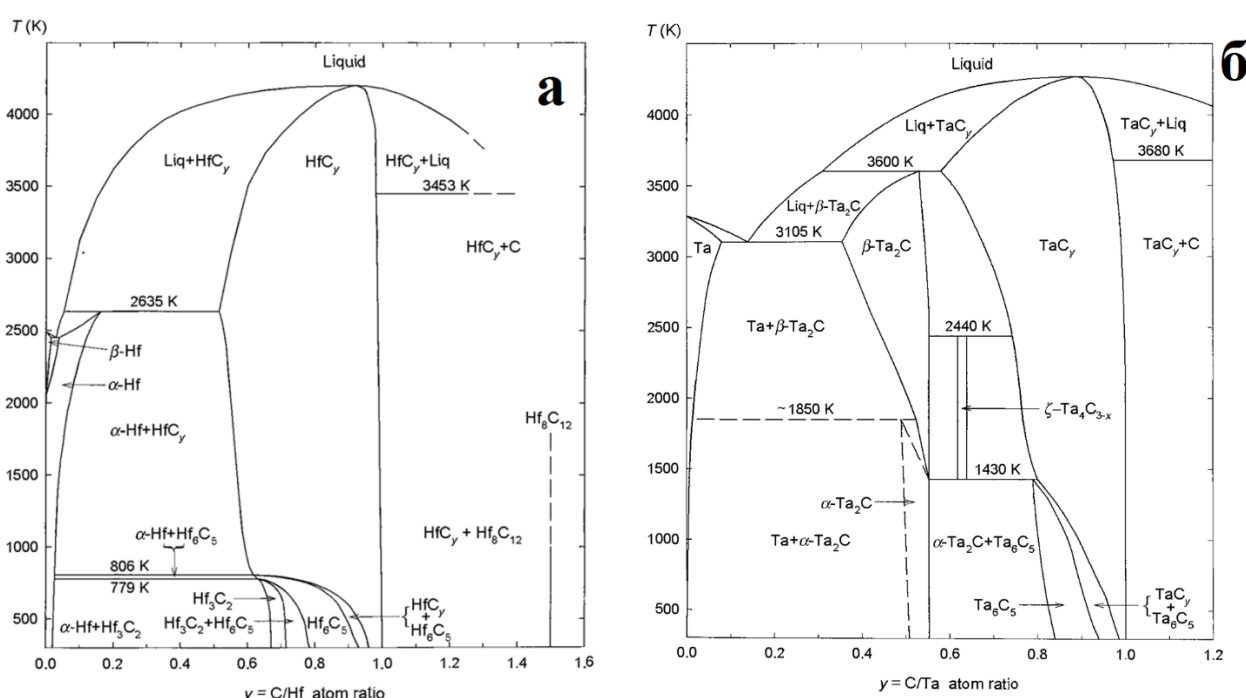


Рисунок 1. Фазовые диаграммы Hf – C системы (а) и Ta – C системы (б) [111]

Согласно фазовой диаграмме (рисунок 1а), в системе гафний – углерод обнаруживается только фаза HfC, имеющая широкую область гомогенности в диапазоне составов HfC_y, где $y \approx 0.65 - 1.00$ при температуре до 500°C и при увеличении температуры до 2360°C нижняя граница смещается до $y \approx 0.54$. Состав HfC_{1.0} является верхней границей области гомогенности [111]. При наличии в структуре карбида гафния большой концентрации углеродных вакансий, может возникать упорядочение и формирование сверхструктур типа Hf₆C₅ и Hf₃C₂ при температурах ниже 750 – 800°C

[111–113], причём область существования первой определяется в пределах состава $y \approx 0.80 - 0.87$, а второй $y \approx 0.62 - 0.71$. В пределах $y \approx 0.71 - 0.80$ и $y \approx 0.87 - 0.95$ предполагается сосуществование фаз $\text{Hf}_3\text{C}_2 + \text{Hf}_6\text{C}_5$ и $\text{Hf}_6\text{C}_5 + \text{HfC}_y$, соответственно.

Система тантал – углерод отличается от системы гафний – углерод наличием на фазовой диаграмме двух типов карбидов гексагонального $\alpha\text{-Ta}_2\text{C}$ и кубического TaC_y при температуре ниже 1150°C (рисунок 16). Также, существует фаза $\zeta\text{-Ta}_4\text{C}_{3-x}$, характеризующаяся очень узкой областью гомогенности ($\sim 38 - 39$ ат. % углерода) и существующая в диапазоне температур $1150 - 2170^\circ\text{C}$ [111]. Карбид $\alpha\text{-Ta}_2\text{C}$ имеет область гомогенности в диапазоне составов $\sim 33 - 35$ ат. %. Выше 1550°C $\alpha\text{-Ta}_2\text{C}$ переходит в фазу $\beta\text{-Ta}_2\text{C}$, характеризующуюся более широкой областью гомогенности (от 26 до 35 ат. %) при 2830°C , а температура плавления этого соединения достигает 3327°C . Следует отметить, что у низшего карбида тантала существует, по-видимому, некоторая область надстехиометрии по углероду, но не более 2 ат. %. В то же время кубическая фаза TaC_y , имеющая структуру типа NaCl , не имеет надстехиометрического состава также, как и аналогичная фаза HfC_y . Однако, область существования монокарбида тантала при низких температурах несколько меньше, чем у аналога ($y = 0.82 - 1.00$) при температуре до 500°C . Выше 2000°C область гомогенности сильно увеличивается и при 3327°C нижняя граница может смещаться до $y \approx 0.58$, что соответствует ~ 37 ат% углерода. В более ранних работах [3,114–116] отмечается, что нижняя граница области гомогенности у карбида тантала предполагается до $y = 0.68 - 0.74$. Вероятно, это можно объяснить кинетическими затруднениями при распаде разупорядоченного состава TaC_y . Это предположение также может объяснять получение $\zeta\text{-Ta}_4\text{C}_{3-x}$ фазы и её стабильность при комнатной температуре, однако авторы в работах [116–118] полагают, что фаза является термодинамически стабильной в температурном интервале $300 - 2400$ К. Авторы [111,117–119] подчёркивают, что $\zeta\text{-Ta}_4\text{C}_{3-x}$ не является вариантом упорядоченной структуры для разупорядоченного TaC_y , что подтверждается результатами теоретического моделирования. Тем не менее, как и в случае с HfC_y , у TaC_y ниже температуры 1150°C наблюдается формирование упорядоченной структуры типа Ta_6C_5 . Других типов упорядоченных структур не наблюдается. Появление двухфазной зоны $\text{Ta}_6\text{C}_5 + \text{TaC}_y$ предполагается при смещении состава y до 0.98 и ниже. А ниже 0.92 и до границы области гомогенности Ta_6C_5 упорядоченная структура является единственной. Ниже, вплоть до y

= 0.55 предполагается наличие двухфазной области $\alpha\text{-Ta}_2\text{C} + \text{Ta}_6\text{C}_5$, так как именно такой состав является наиболее стабильным, согласно результатам моделирования [111].

Кристаллическая структура монокарбидов тантала и гафния схожая. Атомы переходного металла образуют ГЦК подрешётку. Структурный тип B1 (NaCl), параметры решётки HfC и TaC зависят от состава (стехиометричности) образцов и меняются в пределах 4,606 – 4,641 Å [113] и 4,410 – 4,457 Å [114] соответственно. Фактически, область гомогенности монокарбидов тантала и гафния можно рассматривать как твёрдые растворы вычитания на основе структуры MC (M = Hf, Ta). Следует, однако, отметить, что исследование наличия или отсутствия сверхструктурного упорядочения в монокарбидах гафния и тантала представляет собой нетривиальную задачу [112,120]. Ввиду того, что сверхструктурные рефлексы обладают чрезвычайно малой интенсивностью, использование методов рентгеновской и нейтронной дифракции малоэффективно, в том числе ввиду сильного поглощения нейтронов тяжёлыми атомами Ta и Hf [112]. Также существует сложность в использовании метода ЯМР. Авторы работ [112,120] предложили использование метода магнитной восприимчивости, как наиболее чувствительного к составу и структурному упорядочению.

Монокарбиды тугоплавких металлов тантала и гафния относятся к металлоподобным соединениям, у которых проявляются свойства, характерные как для металлов (высокие электро- и теплопроводность), так и для «керамики» (высокие температура плавления и твёрдость). Основная причина, характеризующая металлоподобные свойства, заключается в наличии связи металл – металл, наряду со взаимодействием металл – углерод [121]. Согласно предположению, высказанному в [122,123], в карбидах металлов IV группы связь металл-углерод является более сильной, чем металл-металл; а в карбидах металлов V группы обе связи имеют сильный характер взаимодействия, что подтверждается экспериментальными и расчётными данными [121,124,125].

Следует особо подчеркнуть, что свойства карбидов могут заметно меняться от состава. Так, электропроводность карбида гафния увеличивается в 4 раза при изменении состава от HfC_{0,62} до HfC_{0,98}. Минимальное удельное сопротивление для состава HfC_{0,98} (39 мкОм·см [3]) сравнимо с таковым для металлического гафния (32.2 мкОм·см [126]). Теплопроводность монокарбидов этих металлов также сильно зависит от стехиометрии: для TaC увеличивается почти в 2 раза при изменении состава от TaC_{0,7} до TaC_{0,97} [3,127]. Тем не менее, монокарбиды тантала и гафния обладают типичными для керамики

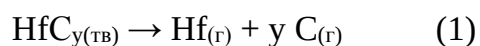
свойствами. Они имеют высокую твёрдость, которая достигает значений 25 ГПа (по Виккерсу) при комнатной температуре, и характеризуются хрупкостью. Экспериментально была изучена микротвёрдость образцов карбидов в зависимости от состава. Так, при изменении состава от $\text{HfC}_{0,62}$ до $\text{HfC}_{0,98}$ микротвёрдость меняется от 18 до 28.3 ГПа. В случае TaC_y микротвёрдость имеет максимум 24 ГПа ($\text{TaC}_{0,85}$), а к границам области гомогенности падает до ~ 20 ГПа для составов $\text{TaC}_{0,7} - \text{TaC}_{1,0}$ [3,118,127].

Температуры плавления кубических карбидных фаз представляют собой один из самых дискуссионных вопросов. Все исследователи сходятся во мнении, что именно монокарбиды тантала и гафния, а также их композиции являются самыми тугоплавкими веществами из всех известных на текущий момент. Согласно работам [3,127–137], значения температур плавления варьируются для карбида гафния в пределах 3750 – 3960°C, а для карбида тантала: 3768 – 3984°C. Температуры эвтектического плавления оцениваются в 3180°C ($\text{HfC} - \text{C}$) и 3400 – 3445°C ($\text{TaC} - \text{C}$) соответственно [111,123,134].

Таким образом, монокарбиды тантала и гафния являются наиболее перспективными для использования в сверхвысокотемпературном ($T = 2000^\circ\text{C}$ и более) материаловедении с точки зрения температуры плавления.

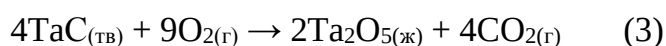
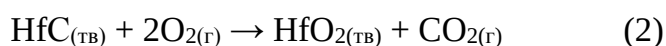
1.1.2. Окислительная и абляционная стойкость карбидов гафния и тантала

Важными параметрами, характеризующими применимость монокарбидов тантала и гафния в экстремальных условиях эксплуатации, являются данные об окислительной и абляционной стойкости. Известно, что испарение карбидов протекает с заметной скоростью только при температурах выше 2000°C и зависит от состава [135]. Так, для HfC_y наблюдаемая равновесная скорость испарения сильно растёт с увеличением температуры (в пределах 2000 – 2400°C скорость увеличивается на 2 – 3 порядка). Следует отметить, что при приближении состава карбида к стехиометрическому, скорость испарения карбида немного уменьшается: при 2400°C, $\text{HfC}_{0,62} - 6,8 \cdot 10^{-7}$ г/см²·с, а $\text{HfC}_{1,0} - 1,8 \cdot 10^{-7}$ г/см²·с, т.е. в ~ 4 раза [135]. Однако, TaC_y в интервале температур 2000 – 2400°C испаряется медленнее, чем HfC_y . Так, при 2400°C скорость испарения для карбида с первоначальным составом $\text{TaC}_{0,94}$ составляет $4,0 \cdot 10^{-8}$ г/см²·с [135]. Необходимо отметить, что HfC_y испаряется конгруэнтно в диапазоне всей области гомогенности по реакции 1:



В то же время, состав TaC_y изменяется в процессе испарения до тех пор, пока не достигнет неизменного периода кристаллической решётки. После чего, испарение происходит конгруэнтно по реакции, аналогичной реакции 1. Этот предел смещается к нижней границе области гомогенности TaC_y с увеличением температуры (для сравнения, при $2200^\circ C$ конгруэнтно испаряющийся состав будет $TaC_{0.874}$, а при $2400^\circ C$ – $TaC_{0.735}$) [135]. При температурах $2700 - 3100^\circ C$ конгруэнтно испаряющийся состав составляет $TaC_{0.71}$ и практически не меняется. Напротив, карбид Ta_2C испаряется конгруэнтно в диапазоне составов $TaC_{0.47} - TaC_{0.53}$ вплоть до температур $\sim 3100^\circ C$ (скорость испарения не превышает $1,0 \cdot 10^{-4}$ г/см²·с) [135].

Изучение абляционных свойств карбидов переходных металлов в средах, содержащих кислород, осложняется тем, что параллельно процессу абляции происходит окисление и образование внешнего конденсированного оксидного слоя, который имеет бóльшую молярную массу, чем соответствующий карбид, по реакциям 2 и 3 ($T > 2000^\circ C$).



Следует отметить, что среди известных оксидов HfO_2 ($T_{пл} = 2799^\circ C$) и Ta_2O_5 ($T_{пл} = 1877^\circ C$) являются одними из самых нелетучих при высоких температурах. Так, при $2027^\circ C$ равновесная скорость испарения $HfO_{2(ТВ)}$ составляет $2,33 \cdot 10^{-7}$ г/см²·с, а $Ta_2O_{5(Ж)}$ – $3,83 \cdot 10^{-5}$ г/см²·с, что существенно выше, чем для соответствующих карбидов (на 2 и 4 порядка, соответственно) [138]. Известно, что при высоких температурах в газовой фазе над HfO_2 содержатся, главным образом, частицы HfO и O , а над $Ta_2O_5 - TaO_2$ и TaO .

Окисление карбида гафния изучалась во многих работах. В работе [139] изучали окисление карбида состава $HfC_{0.952}$, полученного методом дуговой плавки. Обнаружено, что при $P_{O_2} = 11.5$ торр и температурах 1517 и $1617^\circ C$ наблюдается выделение газов CO и CO_2 в мольном соотношении примерно 1:1, а также образование пористого HfO_2 [139]. В работе [140] образцы HfC , полученные методом горячего прессования с пористостью менее 1%, окисляли на воздухе в течение 5 часов в температурном интервале $500 - 1200^\circ C$. В процессе исследования было обнаружено, что изменение массы и фазового состава начинается при температуре $600 - 700^\circ C$. При температуре от $700^\circ C$ наблюдали формирование фаз моноклинного и тетрагонального HfO_2 , а также HfN золотистого цвета, который при температуре выше $900^\circ C$ исчезал [140]. Продукт окисления имел пористую структуру. Предполагалось, что фаза тетрагонального HfO_2 стабилизируется

свободным углеродом, выделяющимся в процессе окисления. Также, на основании данных РФА и измерения микротвёрдости авторы предположили существование промежуточной фазы оксикарида гафния [140]. Окисление плёнок состава $\text{HfC}_{0,5}$, полученных методом CVD, в условиях высоких температур (содержание O_2 – 7 %, $T = 1400 - 2060^\circ\text{C}$, $t = 240 - 2400$ с) было проведено в работах [54,55,141]. Было показано, что в процессе окисления формировался промежуточный слой между HfC и HfO_2 , содержащий большое количество кислорода и некоторое количество углерода. Авторы предположили, что переходный слой представляет собой оксикарид состава $\text{HfO}_{2-x}\text{C}_x$. Более поздние работы [142–145] по окислению монокристаллического HfC и порошка в контролируемых условиях ($P_{\text{O}_2} = 0.08 - 80$ кПа, $T = 500 - 1500^\circ\text{C}$) показали, что в процессе окисления формируется переходная зона, состоящая из оксикарида гафния $\text{HfC}_{1-x}\text{O}_x$ с кубической кристаллической решёткой. На границе HfC -оксикарид окисление происходит вследствие растворения кислорода в фазе $\text{HfC}_{1-x}\text{O}_x$. При достижении $x \sim 0.4$ происходит выделение свободного углерода и формирование HfO_2 . Дальнейшее окисление углерода до CO_2 на границе оксикарид- HfO_2 происходит, главным образом, вследствие диффузии кислорода через трещины и поры в HfO_2 .

Образование оксикаридной фазы приводит к замедлению процессов окисления вследствие того, что коэффициент диффузии кислорода в этой фазе на порядок меньше, чем в HfO_2 , что позволяет рассматривать наличие переходной зоны как положительный фактор [55,79,110]. Для предотвращения проникновения кислорода через поры и трещины в слое HfO_2 к оксикаридному слою и, соответственно, замедления окисления, получают керамику $\text{HfC} - 30$ % об SiC , который в процессе окисления при 2000°C и выше формирует жидкую фазу SiO_2 , заполняющую дефекты в HfO_2 -каркасе. Таким образом, удаётся добиться стабильности материала при температурах до 2800°C на поверхности образца в течение 1800 секунд [146]. Следует отметить, что толщина окисленного слоя при таких условиях достигала 260 мкм в среднем. К сожалению, образец, изготовленный в виде таблетки методом горячего прессования, в условиях эксперимента растрескивался.

Окисление TaC в виде порошка с размером частиц ~ 10 мкм начинается при температуре 600°C (после 25 ч выдержки) на воздухе [147]. Однако, с увеличением температуры скорость окисления резко возрастает и при 700°C после 1 ч наблюдаются только малоинтенсивные рефлексы TaC на фоне основного продукта ($\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ с орторомбической кристаллической структурой). Дальнейшее увеличение температуры

приводит к полному исчезновению рефлексов TaC [147]. В работе [148] проводилось изучение окисления образцов TaC и Ta₂C, полученных методом горячего прессования (относительная плотность 98%), в контролируемых условиях. Было показано, что при 800°C окисление происходит линейно с увеличением времени, а при 850°C в течение 5 ч образец TaC полностью окисляется с образованием β-Ta₂O₅ [148]. В то же время, для образца Ta₂C наблюдали образование промежуточного слоя на границе раздела Ta₂O₅ – Ta₂C, в результате чего окисление Ta₂C происходит медленнее, по сравнению с TaC. На основании данных измерения микротвёрдости, элементного анализа и РФА, было сделано предположение о том, что переходная фаза представляет собой оксикарбид на основе структуры Ta₂C [148]. Авторы отмечают, что образующийся Ta₂O₅ имеет хорошую адгезию к карбидному слою и столбчатую пористую структуру, которая не препятствует проникновению O₂ к границе раздела и диффузии газообразного СО наружу.

Окислительная стойкость углерод-углеродного композиционного материала с многослойной C-TaC интерфазой при температурах 700 – 1400°C (время окисления 2 – 60 мин) изучалась в работе [149]. При температуре 700 – 800 °C наблюдается частичное окисление интерфазы TaC до гексагональной δ-Ta₂O₅ фазы. При более высокой температуре (900 – 1300°C) TaC окисляется полностью до β-Ta₂O₅ фазы по всему объёму материала. Авторы отмечают, что продукт окисления пористый и не препятствует дальнейшей деградации углеродного каркаса [149]. При повышении температуры до 1400°C наблюдается формирование двух зон: окисленной, состоящей из слоя β-Ta₂O₅ и неокисленного материала, что свидетельствует о переходе механизма окисления от объёмного к диффузионно-контролируемому. Несмотря на низкую окислительную стойкость, в экстремальных условиях (T ~ 2000°C и выше) TaC обеспечивает хорошую защиту от окисления в результате образования жидкой фазы Ta₂O₅, которая изолирует поверхность от внешней среды, и дальнейшее окисление происходит посредством растворения и диффузии кислорода через жидкую фазу [150–152]. Дальнейшее охлаждение приводит к кристаллизации жидкости и формированию фаз триклинной α-Ta₂O₅ и орторомбической β-Ta₂O₅. Включение в состав покрытий и материалов SiC приводит к образованию жидкой фазы Ta₂O₅-SiO₂, также имеющей хорошие защитные свойства [153,154].

Изучение абляционных свойств материалов, полученных на основе углерод-углеродных композитов и содержащих HfC в количестве 3,5 – 11,5 % (масс.) в

неравновесных условиях (горелка с оксиацетиленовым пламенем) показало, что массовая скорость рецессии материала составляет $\sim 1 - 2 \cdot 10^{-4}$ г/см²·с при температуре поверхности образца 1900 – 2200°С [155]. Следует подчеркнуть, что авторы предполагали в качестве постоянных начальных условий температуру пламени (3000°С), расстояние до поверхности (10 мм) и время проведения испытания (60 с), а температура поверхности менялась вследствие высокой теплопроводности образца [155]. Необходимо отметить, что значения скорости потери массы материала в результате абляции выше, чем равновесная скорость испарения для HfO₂ и HfC. Однако для углерод-углеродного композита без HfC скорость абляции больше в 30 раз [155].

На основании ряда работ по абляционной стойкости HfC покрытий и углеродных материалов, содержащих HfC, можно заключить, что абляционная скорость при начальных условиях, аналогичных описанным выше, варьируется от $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ г/см²·с [81,89,97,156–159]. Различие в скорости абляции обусловлено влиянием нескольких факторов, например, теплопроводность материала, наличие в составе материала SiC (HfC-SiC керамика) и т.д.

Для материалов и покрытий, содержащих TaC, скорости потери массы сравнимы с таковыми для HfC, однако температуры и длительность испытаний несколько меньше. Так, для многослойного покрытия TaC-SiC скорость потери массы при 60 с испытания и температуре поверхности 2000°С составляет $\sim 7 \cdot 10^{-4}$ г/см²·с [160]. Для ориентированного покрытия TaC на углерод-углеродном материале скорость абляции может быть в пределах $5 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-4}$ г/см²·с ($T_{\text{пламени}} = 2800^\circ\text{C}$, время испытания 60 с) [150].

Однако, следует отметить, что совместное использование в составе покрытий HfC и TaC приводит к более эффективной защите углерод-углеродных материалов, по сравнению с покрытиями на основе HfC. Так, в работе [90] было отмечено, что для покрытия HfC–Hf(Ta)C скорость потери массы образца при температуре пламени 3000°С в течение 60 с составляет $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ г/см²·с. Сравнение проводится с покрытием HfC, полученным и испытанным авторами в работе [58], при этом скорость потери массы была $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ г/см²·с, что свидетельствует о быстром окислении и приросте массы за счёт HfO₂. Улучшение защитных свойств покрытия HfC–Hf(Ta)C объясняется образованием жидкой фазы Hf₆Ta₂O₁₇, которая заполняет поры и трещины, препятствуя дальнейшему окислению [90]. Аналогично, при использовании защитных покрытий на основе HfC-

TaC-SiC также наблюдали малую скорость потери массы ($3 \cdot 10^{-6}$ г/см²·с при T = 1930°C, t = 60 с) [96].

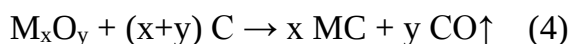
Таким образом можно отметить, что карбиды тантала и гафния успешно применяются для формирования керамических материалов и покрытий для экстремальных условий эксплуатации. Однако, существует несколько недостатков, ограничивающих применение материалов и покрытий из карбидов. Одним из них является малая устойчивость карбидов к термошоку, в результате чего происходит растрескивание керамических образцов. В случае HfC возникает сложность в формировании газоплотного и трещиностойкого оксидного слоя на поверхности, препятствующего проникновению кислорода и активному окислению карбида. В случае TaC при температурах 2000°C и выше формируется подвижная жидкая оксидная фаза, что существенно ограничивает длительность и температуру эксплуатации.

1.1.3. Методы получения карбидов гафния и тантала

1.1.3.1. Способы получения порошков карбидов

А. Карботермическое восстановление

Карботермическое восстановление оксидов – один из самых распространённых методов синтеза порошков карбидов гафния и тантала в промышленности [3,122,123,161–163]. Восстановление происходит, как правило, при очень высоких температурах (1500 – 2000°C) в атмосфере водорода либо в вакууме по реакции 4:



В некоторых случаях, в качестве источника углерода используют метан [3].

Взаимодействие диоксида гафния с углеродом происходит через промежуточную стадию образования оксикарбида сложного состава HfC_xO_y [164]. Вследствие этого, возникает необходимость использовать высокие температуры и избыток углерода, чтобы получить продукт, не содержащий кислорода. Чтобы увеличить выход реакции карботермического восстановления (образование HfC_xO_y) при низких температурах (1600°C), в работе [165] предложили использовать небольшие добавки кремния (до 5 моль. %). Как показали исследования, формирование оксикарбида, вероятно, осуществляется взаимодействием через газовую фазу HfO и CO [164,165]. Тем не менее, согласно исследованиям работы [166], для образования бескислородного HfC достаточно

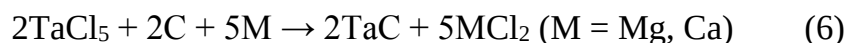
температура $\sim 1930^{\circ}\text{C}$ в широком интервале парциальных давлений CO (20 – 700 торр). Также отмечается, что в диапазоне температур $\sim 1830 - 2330^{\circ}\text{C}$ и давлений CO 20 – 700 торр формируется карбид гафния с содержанием углерода близким к стехиометрическому.

Взаимодействие Ta_2O_5 с углеродом происходит при меньших температурах, чем в случае HfO_2 . Впервые монокарбид тантала получили по реакции Ta_2O_5 с углеродом в расплаве Na_2CO_3 при 1500°C [123]. Как отмечается в работе [123], продукты системы Ta – C проще освободить от примесей кислорода, чем продукты системы M (IV) – C (M = Ti, Zr, Hf). В работе [167] был использован микроволновой нагрев для реакции карботермического восстановления. Было показано, что в результате термической обработки при температуре 1500°C в течение 1 часа содержание остаточного кислорода в продукте реакции Ta_2O_5 с углеродом составляет 20 масс. %. Тем не менее, вследствие медленной диффузии углерода в продукте, получить однородный по составу продукт представляется затруднительным [123]. Авторы работы [168] предлагают использование метода SPS (spark plasma sintering, электроискровое спекание) для получения однородного твёрдого раствора $\text{Ta}_{0.8}\text{Hf}_{0.2}\text{C}$. Для этого смесь оксидов (HfO_2 и Ta_2O_5) и сажи смешивали в мельнице, изготовленной из WC, в течение 2 часов. Далее, из полученной смеси формировали таблетки и проводили спекание при температурах $1600 - 2200^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа со скоростью нагрева $100^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ в вакууме.

Оригинальный способ получения карбидов тугоплавких металлов IV и V групп посредством карботермического восстановления описан в [3]. В качестве исходных металлсодержащих соединений используют гидриды. Гидриды смешивают с сажей расчётного состава и в виде брикетов опускают в алуновы тигли с расплавами фторидов, хлоридов или карбонатов щелочных металлов. Реакцию осуществляют при температуре $850 - 950^{\circ}\text{C}$. После охлаждения смесь обрабатывают водой для удаления растворимых продуктов реакции.

Б. Металлотермическое восстановление

В работе [169] проводили получение карбида тантала металлотермическим методом в присутствии сажи. Данный способ основан на восстановлении тантала из хлорида активным металлом (литий, магний или кальций), с последующим его взаимодействием с углеродом с образованием карбида тантала по брутто-реакциям 5-6.

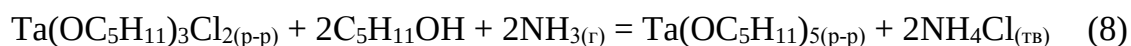


Процесс осуществляется в среде аргона при температурах 275°C (M = Li) и 600°C (M = Mg, Ca). После взаимодействия продукт промывали водой и подвергали ультразвуковой обработке, затем центрифугировали. Для удаления гидроксидов Ca и Mg суспензию обрабатывали концентрированной азотной кислотой (15.8 N). Далее образцы промывали этанолом и сушили на воздухе в течение 24 часов [169]. Авторы работы [169] отмечают, что данным способом можно получить однофазный карбид TaC. Однако, не исключено наличие примесей кислородсодержащих фаз, Ta и Ta₂C.

В работе [170] показана возможность синтеза HfC металлотермическим восстановлением частично гидролизованного HfCl₄ магнием в присутствии углерода. Особенностью синтеза является предварительная механическая активация в планетарной мельнице в течение 2-х часов в атмосфере аргона с дальнейшей термической обработкой при температуре 1100°C в течение 1 часа также в инертной атмосфере. Исследователи отмечают, что в полученном таким методом образце содержится только HfC и 28 % вес. MgO. Очищение полученного продукта от MgO не проводилось.

В. Золь-гель синтез

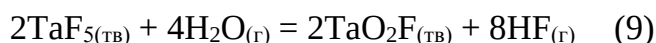
Золь-гель метод получения карбидов гафния или тантала основан на использовании металлоорганических соединений-предшественников [32,131,171]. Суть метода, на примере тантала, заключается в получении тантал-углерод содержащего геля путём гидролиза алкоксидов тантала в присутствии фенолформальдегидной смолы в этиловом спирте [171]. Получение алкоксида тантала происходит путём взаимодействия пентахлорида тантала с 1-пентанолом (н-амиловым спиртом) по реакциям 7 и 8 [171]:



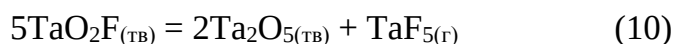
Гидролиз проводят 5%-м раствором воды в этаноле в присутствии фенолформальдегидной смолы ЛБС-1, растворённой в этаноле. Затем, полученный гель

сушат и подвергают предварительной карбонизации при 400 – 450°C в условиях динамического вакуума, а потом проводят синтез карбида при 850 – 1200°C в вакууме [171]. Последняя стадия процесса, по сути, является карботермическим восстановлением оксида тантала, но ввиду того, что исходные вещества являются наноразмерными, восстановление проходит при существенно более низких температурах. Таким методом можно получить мелкодисперсные порошки карбидов тантала или гафния. Следует, однако, подчеркнуть, что в работе [131] отдельно отмечается возможность присутствия до 5% кислородсодержащих фаз, которые не могут быть обнаружены методом РФА. Аналогичным способом были получены карбиды гафния, тантала-гафния, циркония и т.д.[32].

Альтернативный способ был предложен в работе [172] для получения композиционного материала C/C – TaC. В качестве исходного компонента авторы использовали TaF₅-содержащую смолу. Как было показано, в процессе сушки при 100°C происходил гидролиз пентафторида до TaO₂F по реакции 9:



В процессе гидролиза происходило затвердевание смолы. В процессе дальнейшей термической обработки в вакууме при 800°C происходило разложение TaO₂F до Ta₂O₅ и TaF₅ по реакции 10:



Одновременно с этим процессом происходила карбонизация смолы. Конечный продукт TaC получали при температуре 1000°C в результате карботермического восстановления Ta₂O₅ углеродом [172].

Необходимо подчеркнуть, что описанные способы предполагают использование существенно более низких температур, чем простое карботермическое восстановление оксидов. Более того, метод удобен для формирования волокон из карбидов. В работе [173] показан синтез HfC и TaC волокон из геля, содержащего алкоксиды (Hf(i-OC₃H₇)₄) или Ta(OC₂H₅)₅) и ацетат целлюлозы. Было показано, что продукт, практически не содержащий примесных оксидов, может быть получен при термической обработке

1600°C в течение 1 часа в инертной среде (Ar). Аналогичный результат был получен в работе [174]. Авторы использовали многостадийный синтез, в котором из HfCl_4 получали $\text{Hf}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$, затем смешивали продукт с избытком ацетилаcetона. Полученный продукт гидролизировали раствором HNO_3 при 45°C в течение 1 ч, высушивали и прокаливали при различной температуре (800 – 1600°C) в течение 2 часов. В результате было показано, что рефлексы HfO_2 полностью исчезают при 1600°C.

Следует отметить, что преимуществами золь-гель метода являются разнообразие подходов к созданию прекурсоров и возможность получать наноразмерные порошки тугоплавких карбидов.

Г. Синтез из простых веществ

Для получения карбидов без следов кислорода, можно использовать в качестве исходных смесей порошки металлов и сажу. При этом взаимодействие элементов может происходить напрямую в жёстких условиях, либо посредством физико-химического транспорта через расплав или газовую фазу. Напрямую взаимодействие осуществляется в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) – горение смеси $\text{M} + \text{C}$ в атмосфере аргона, а также при нагревании смеси заданного состава при 1600-1900°C и давлении 160 атмосфер [3]. Аналогичный подход был использован для получения двойного карбида состава Ta_4HfC_5 в работе [175]. Стехиометрическую смесь из металлов и углерода, полученного пиролизом ацетилена, смешивали в мельнице в течение 24 часов. В дальнейшем, смесь нагревали до 2100°C со скоростью 100°C/мин и давлении 20 МПа и выдерживали при максимальной температуре 2100°C в течение 20 мин при давлении 60 МПа. В некоторых работах показана возможность синтеза карбидов TaC и HfC из простых веществ с применением предварительной механической активации смеси порошков в мельнице и дальнейшим прогревом при температурах 800 – 1500°C, либо в мельницах при высокоэнергетической механоактивации (так называемый, взрывной механохимический синтез) [176–178].

Д. Плазмохимический синтез

Этот процесс получения карбидов тантала и гафния основан на восстановлении газовыми смесями ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$) галогенпроизводных (хлоридов, реже фторидов, комплексных фторидных солей, например, K_2TaF_7), состоящими из углеродородов и

водорода, в дуговой аргоновой или аргоно-водородной плазме [3,162]. Температура плазмы достигает 2600 – 3300°C. Для карбида тантала состав порошков варьируется в диапазоне TaC_{0.81} – TaC_{0.92} [3].

Все рассмотренные выше методы имеют некоторые недостатки, что приводит к ограничениям в их использовании. Основными недостатками большинства методов является необходимость использования исключительно гигроскопичных и реакционноспособных соединений-предшественников (алкоксиды и/или галогениды, щелочные и щелочноземельные металлы). Работа с такими соединениями требует использования боксов с инертной средой. Ряд методов (карботермическое восстановление оксидов, синтез из простых веществ, плазмохимический синтез) требует использования жёстких условий получения (1600 – 2000°C и выше, давление) и специфического оборудования, что делает такие методы энергозатратными. Дополнительно, возникает проблема в получении продуктов, однородных по составу и не содержащих примесных оксикарбидных и оксидных фаз. Наконец, многие методы являются многостадийными и длительными. Недостатки рассматриваемых методов получения создают ограничения в получении карбидных покрытий на углеродных подложках. Таким образом, существует необходимость в развитии методов получения карбидов в качестве покрытий.

1.1.3.2. Способы получения карбидных покрытий

А. Физические методы

Многообразие методов получения карбидных покрытий можно условно разделить на физические, физико-химические и химические. Для физических методов нанесения в качестве источника используют, главным образом, мишень из карбида, который необходимо нанести на подложку. Один из используемых в литературе физических методов – это распыление с помощью плазмы в вакууме [179,180]. Распыление проводится в стальной камере в атмосфере аргона ($P = 26.6$ кПа). Порошки карбидов подаются в сопло и затем распыляются плазмой. Плазма создаётся с помощью вольфрамового катода ($U = 33$ кВ) в газовой смеси, состоящей из аргона и водорода в объёмном соотношении 70:1. В дальнейшем полученную заготовку прогревают при

температуре около 2000°C в вакууме для спекания частиц карбида и уменьшения пористости (плотность увеличивается до 95%). Для дальнейшего уменьшения пористости предлагается использовать метод горячего изостатического прессования под давлением аргона 200 МПа (~ 2000 атм). Таким способом можно увеличить плотность до 98%. Метод пригоден для синтеза покрытий большой толщины, однако дальнейшее спекание требует существенных энергозатрат. Аналогично применение метода детонационного напыления, в котором порошки карбидов разгоняются в сопле взрывной волной [181–183].

Альтернативный метод – магнетронное распыление [184]. В качестве источников используются мишени из карбидов гафния или тантала. Осаждение проводится в атмосфере аргона (скорость потока газа $10\text{ см}^3/\text{мин}$, общее давление в камере 0.4 Па). Температура подложки составляет $500 - 700^{\circ}\text{C}$. Держатель подложки вращался с частотой 1 Гц и напряжении смещения до -100 В. Получаемые покрытия имеют вариативность по составу $x = 0.66 - 0.76$ для HfC_x (при использовании мишени $\text{HfC}_{0.89}$) и $x = 0.61 - 0.81$ для TaC_x с небольшой долей Ta_2C (при использовании мишени $\text{TaC}_{0.97}$) в зависимости от используемого напряжения смещения. В качестве подложки для покрытий авторы использовали монокристаллические Si и Al_2O_3 , а также поликристаллический Al_2O_3 . Однако отмечается, что получаемые покрытия могут быть использованы в сверхвысокотемпературных приложениях, которые подразумевают использование подложек иной химической природы. Для этого исследовалась термическая стабильность порошков полученных покрытий в течение 10 мин при 2400°C со скоростью нагрева $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ [184]. Исследования показали, что состав материала покрытий HfC_x остаётся неизменным, в тоже время состав TaC_x смещается в сторону меньшего содержания углерода. Результаты согласуются с данными монографии [135] по высокотемпературному испарению карбидов TaC_x и HfC_x .

Б. Физико-химические методы

Данная условная группа методов содержит комбинированный подход к синтезу покрытий. В частности, в работе [185] проводилось осаждение покрытий HfC_x ($x = 0.16 - 0.98$) с использованием метода магнетронного распыления, однако в качестве мишени использовали металлический гафний. Осаждение проводили в атмосфере $\text{Ar} + \text{CH}_4$ при общем давлении 0.8 Па и потоках газа Ar $70\text{ см}^3/\text{мин}$, CH_4 $2 - 30\text{ см}^3/\text{мин}$. Напряжение

смещения составило -150 В. Толщина получаемых покрытий составила 2 – 3 мкм. В качестве подложки использовали монокристаллический Si на который предварительно наносили слой металлического гафния толщиной ~ 100 нм. Аналогичный метод использовали в работе [186] для получения покрытий TaC, HfC и (Ta, Hf)C. Метод отличается использованием в качестве источника углерода – твёрдой углеродной мишени.

В. Химические методы

(1) Химическое осаждение из газовой фазы (CVD).

Метод осаждения карбидов на углеродную подложку из газовой фазы (CVD) основан на восстановлении газообразных галогенидов металла (чаще всего хлориды, например, HfCl_4 , TaCl_5) водородом и углеводородами [3,131,187–192]. Пары галогенида подаются в реакционную камеру потоком газа-носителя, где и происходит контролируемое восстановление металла на нагреваемой углеродной подложке (температура подложки варьируется от 850 до 1300°C). При этом предполагается, что карбид формируется на графитовом субстрате вследствие взаимодействия углеродсодержащего газа с галогенидом металла. Данный метод широко используется в лабораторной практике. Следует отметить, что для анализа процессов карбидообразования широко применяется метод термодинамического моделирования. На основании расчётных данных можно делать выводы об эффективности выбранных экспериментальных условий и исходных реагентов, предполагать вероятный механизм процесса. Например, в работе [188] проведены термодинамические расчёты систем ZrHal_4 ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) – (CH_4 , C_2H_2 или C_3H_6) – H_2 – Ar с целью изучения химических закономерностей процесса формирования ZrC . Экспериментальное изучение восстановления ZrCl_4 газовой смесью, содержащей водород, аргон и пропан проводилось для наиболее эффективных параметров CVD процесса, определённых по данным теоретического моделирования. В работе [189] проведено термодинамическое моделирование системы $\text{Hf} - \text{Cl} - \text{C} - \text{H}$ с целью определить влияние CVD параметров (температура, концентрация и состав входящего газа) на возможность формирования карбидной фазы и стехиометрического состава HfC_x , эффективность осаждения, состав и концентрацию выходного газа.

В работе [193] проведено осаждение методом CVD, в котором в качестве источника тантала использовали раскалённую до 2200°C танталовую нить. Пары тантала в камере реагировали с CH_4 , который подавался со скоростью $300\text{ см}^3/\text{мин}$. Давление в камере варьировалось от 25 до 100 торр, температура подложки поддерживалась $850 - 950^{\circ}\text{C}$.

(2) Химическое осаждение из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений-предшественников (MOCVD).

Разновидностью осаждения из газовой фазы является MOCVD метод – получение покрытий различного состава при разложении металлоорганических соединений-предшественников. В работе [194] на основе термодинамического моделирования показана принципиальная возможность образования HfC при разложении β -дикетонатного комплекса пивалоилтрифторацетоната гафния (IV) $\text{Hf}(\text{ptac})_4$ ($\text{ptac} = 2,2$ -диметил-6,6,6-трифтор-3,5-гександионата) в потоке газа-восстановителя – водорода. Была рассчитана CVD-диаграмма системы $\text{Hf} - \text{C} - \text{O} - \text{F} - \text{H}$ ($\text{Hf}(\text{ptac})_4 - \text{H}_2$) в интервале температур $300 - 1500\text{K}$, давлений $0,1 - 10$ торр (рисунок 2). Авторами отмечено, что вид CVD-диаграммы практически не зависит от выбора соединения-предшественника. Из диаграммы следует, что при $P_{\text{общ}} = 1$ торр в температурном диапазоне от 900°C и выше может осаждаться карбид гафния и углерод. При увеличении давления в 10 раз нижняя температурная граница образования карбида гафния возрастает на 100°C . К преимуществам данного метода можно отнести управляемость и низкие температуры синтеза. Существенными недостатками метода является малая производительность процесса и использование больших количеств водорода для восстановления.

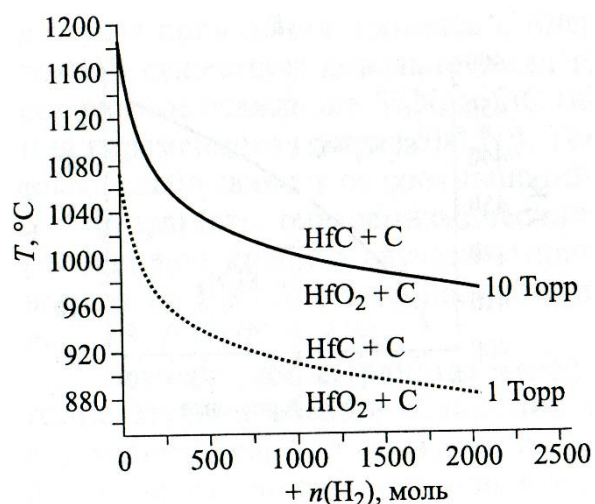


Рисунок 2. CVD-диаграмма системы $\text{Hf}(\text{ptac})_4 - \text{H}_2$ в зависимости от потока водорода и общего давления [194].

В работах [195,196] проведено осаждение карбидных покрытий с использованием $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_4$ и $(\text{CH}_3)_3\text{CCN}=\text{Ta}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_3$ в качестве соединений-предшественников посредством пиролиза при температурах до $650 - 850^\circ\text{C}$. Таким образом, возможности и разнообразие металлоорганических соединений позволяет успешно получать карбидные покрытия различного состава при низких температурах. К сожалению, сновным недостатком метода является сложность и многостадийность метода получения экзотических соединений-предшественников.

(3) Электрохимическое осаждение

Покрытия из карбида тантала можно получить путём электролиза расплава смеси, состоящей из $(\text{Li}, \text{Na}, \text{K})\text{F}$ и нескольких процентов K_2TaF_7 и K_2CO_3 [197,198]. При этом на никелевом электроде соосаждаются тантал и углерод, которые образуют карбид тантала при температурах $750 - 900^\circ\text{C}$. Добавление карбоната необязательно, если использовать в качестве источника углерода электрод из графита, стеклоуглерода или углеродного волокнистого материала, на котором происходит восстановление гептафтортанталат-аниона до металла (рисунок 3) [198].

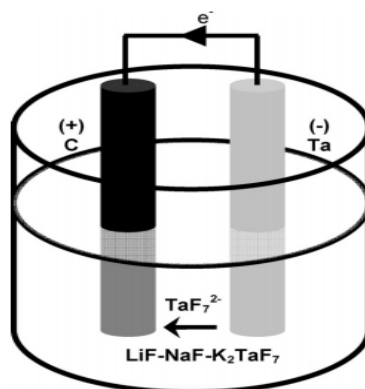
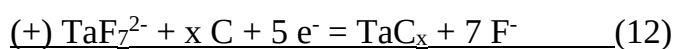
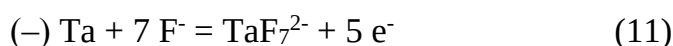


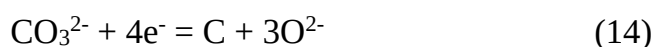
Рисунок 3. Схема гальванической ячейки (+)C/TaC_x/LiF-NaF-K₂TaF₇/Ta(-) [198]

Процесс получения покрытия на углеродных материалах проводили в течение 22 часов. В результате было получено покрытие TaC + Ta₂C.

Реакции, происходящие в гальванической ячейке, можно описать уравнениями (11 – 13):



В случае использования в качестве источника углерода карбонат калия K₂CO₃, образование углерода происходит на аноде по реакции 14 [197]:



В работе [199] показано, что в качестве побочных продуктов, в случае использования карбоната калия, образуются Li₂O, Ta₂O₅, LiTaO₃ и Li₃TaO₄.

Аналогичный подход был использован при осаждении карбида гафния на графитовый анод. В этом случае, в качестве гафний-содержащего сырья использовали K₂HfF₆ или HfO₂ [200–202].

(4) Метод раствора-расплава

В работе [162] описан способ получения карбидного покрытия на углеродном материале путём погружения последнего в расплав легкоплавкого металла-растворителя

(Mg, Al, Sn или металлов группы железа), в котором предварительно растворён тугоплавкий металл IV или V группы. Так называемый процесс раствора-расплава проводят в графитовом тигле, при 1300 – 1500K под экранирующим потоком инертного газа с длительностью от нескольких минут, до нескольких часов. При изучении закономерностей карбидообразования в системе Ta – Mg – C было сделано предположение, что в процессе принимают участие нестабильные карбиды магния MgC_2 и Mg_2C_3 , вначале образующиеся, а затем в процессе нагревания до высоких температур разлагающиеся (873 и 1013 – 1033K, соответственно) с выделением активного углерода, который затем и реагирует с растворённым в расплаве танталом [162]. По завершении процесса изделие обрабатывают раствором соляной кислоты для удаления металла-растворителя.

Иногда в качестве растворителя для тугоплавкого металла используется эвтектическая легкоплавкая смесь солей галогенидов (в основном, хлоридов) щелочных металлов [203–205], в качестве источника металла – порошок тугоплавкого металла, в качестве источника углерода – углеродные волокна, углеродные нанотрубки и т.д. Процесс происходит в инертной атмосфере в температурном диапазоне 850 – 1200°C в течение нескольких часов. Как отмечено в работе [203], тугоплавкий металл растворяется в солевой ванне в небольшом количестве и переносится на углерод с образованием карбида. После синтеза, волокна с карбидным покрытием кипятили в дистиллированной воде для удаления солей, затем сушили в течение 2 часов при 80°C. Механизм растворения металла в солевой ванне не изучен, однако предполагается, что растворение и перенос металла на углерод может быть связан с образованием комплексов атомов либо кластеров металла с хлорид-анионами [203]. Следует, однако, отметить, что в работе [206] также наблюдали образование TaC и Ta₂C в расплаве солей LuCl₃ или YCl₃ в танталовом контейнере в присутствии графита (молярное соотношение хлорида к графиту 1:1). Исследователи отмечали, что процесс, по-видимому, происходит вследствие химического транспорта углерода через расплав посредством образования $Lu_2Cl_2C_{2-x}$ соединения. Тантал, предположительно, в расплаве не растворялся. В работе [207] использовали одновременно галогениды щелочных металлов и никель для получения карбида тантала из Ta₂O₅ и углерода. Синтез проводили в схожих условиях. Образующийся TaC_y имел форму нитевидных кристаллов и нестехиометрический состав ($y = 0.907 - 0.943$).

(5) Метод реакционного осаждения из газовой фазы (RCVD)

Метод реакционного осаждения из газовой фазы (RCVD) успешно применяется для получения карбидных покрытий на углеродных подложках сложной формы. Особенностью метода является формирование карбидной фазы за счёт транспорта реагента через газовую фазу и химических реакций, протекающих на границе твёрдое-газ [208]. Схематически механизм химического транспорта представлен на рисунке 4 и подробно описывается в различных источниках [209–213].

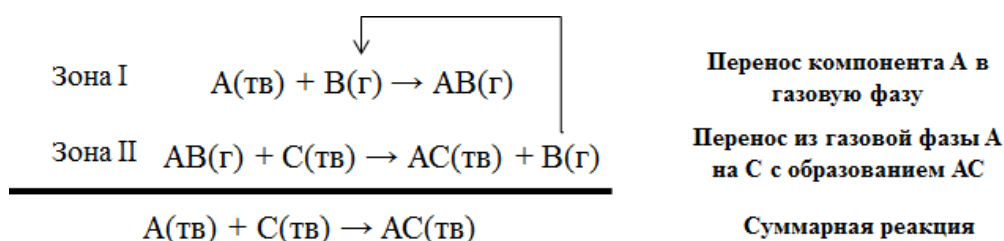
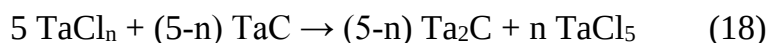
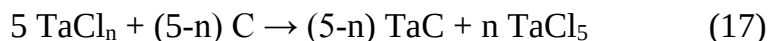
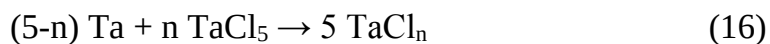


Рисунок 4. Схема процесса химического транспорта через газовую фазу [209,213]

Следует отметить, что движущей силой процессов химического транспорта является градиент химических потенциалов между зонами I и II. Чаще всего, градиент химических потенциалов создаётся разностью температур, но в случае реакционного осаждения это необязательно: в результате разности химической природы веществ в зонах I (источник) и II (осаждение) химический перенос может происходить и в изотермических условиях. На рисунке 6 в процессе существуют два потока: первый – поток АВ из зоны I в зону II, а второй – поток В из зоны II в зону I.

Для получения карбидных покрытий на углеродсодержащих материалах в качестве исходного компонента А используют металл, а в качестве реагента В – галоген, либо галогенсодержащий газ [208,213–223]. В работах [213,215–217] описано получение карбидов тантала RCVD методом в системе Ta – C – Cl. Процесс карбидообразования происходит по реакциям (15-18) и представляет собой вариант химического транспорта, в котором транспортной парой является $TaCl_n$ ($n < 5$) / $TaCl_5$:





Предполагается, что процессы переноса аналогично работают и в случае таких металлов, как ванадий, ниобий, титан, цирконий и гафний, в том числе при замене хлора на фтор или иод. В работе [213] описано, что перенос тантала, титана, циркония и гафния происходит в замкнутой системе, в которой находятся в разных концах реактора металл-источник и графитизированный углерод (графит, углеродные волокна и т.д.).

В работе [223] описано получение покрытий SiC, TiC, ZrC, VC, Cr₃C₂, Ta₂C/TaC, WC на алмазах толщиной 1 – 6 мкм с использованием в качестве исходных веществ – природные или синтетические алмазы, металлы и Br₂. Давление галогена в реакторе составляло 100 торр. Температура процесса в зависимости от системы составляла 900 – 1400°C, время от 6 до 24 часов. В работе [222] изучено осаждение тантала на графит в системе Ta – C – I. Было показано, что на подложке происходит образование покрытия серого цвета, содержащего Ta₂C и TaC фазы. Температура процесса варьировалась в пределах 800 – 1200°C, однако, экспериментально было установлено, что наиболее оптимальными условиями осаждения являются 1000°C в течение 1 часа. Используя термодинамические расчёты, авторы установили, что наиболее термодинамически выгодные реакции – это реакции взаимодействия низших иодидов с углеродом с образованием карбидов тантала и TaI₅ [222].

В работе [208] описывается получение карбидов SiC, TiC и B₄C на углеродных волокнах при использовании в качестве исходных веществ смеси H₂ / ЭCl_x (Э = B, Si, Ti). Фактически, описанный процесс не является разновидностью химического транспорта, поскольку происходит непрерывная подача смеси газов в потоке аргона и удаление продуктов реакции без присутствия зоны-источника, но является реакционным осаждением, поскольку подложка (углеродное волокно) непосредственно вступает в реакцию с газовой фазой. Авторы этой работы отмечают, что впервые использовали термин *реакционное осаждение из газовой фазы*. Аналогичным образом получали TiC и Ti₃SiC₂ в работах [219–221].

Реакционное осаждение с участием химических транспортных реакций также возможно проводить в реакторах проточного типа, как показано в работе [213]. В работе

осаждали TaC на углеродные волокна в потоке CF₄, однако, в качестве переносчиков на углерод тантала выступала транспортная пара TaF₄ / TaF₅. В зоне осаждения могут быть использованы не только графитоподобные подложки, но и SiC, как было показано в [213].

Главные достоинства метода реакционного осаждения состоят в том, что для инициации процесса, идущего по типу химического транспорта, можно использовать потенциально безопасные при нормальных условиях галогенсодержащие источники, такие как CF₄, I₂ и т.д. Также, существует возможность проводить процесс при относительно низких температурах 900 – 1100°C.

Следует отметить, что методом реакционного осаждения из газовой фазы возможно формирование карбида посредством переноса углерода на металл или оксид. Как показано в работах [209,224], процесс осуществляют в атмосфере водорода при температурах ~2000°C. Таким образом можно получить карбиды TiC, ZrC, HfC, NbC и TaC.

Несмотря на преимущества использования метода, изучение механизмов переноса вещества через газовую фазу и определение оптимальных условий осаждения является исключительно сложной задачей, так как в процессе возможно протекание нескольких параллельно-последовательных реакций [194,225]. Для получения информации используют термодинамический анализ системы, если известны участвующие в реакциях вещества, известны образующиеся промежуточные продукты и определены из термодинамические параметры [194,225]. В данном методе реакционную систему рассматривают как совокупность равновесных реакций.

На основании проведённого обзора следует отметить многообразие способов получения монокарбидов как в виде порошка, так и в виде покрытий. Основными проблемами известных в литературе подходов к получению карбидов тантала и гафния являются сложность в получении продукта без примеси кислородсодержащих соединений (оксидов и оксикарбидов) и неоднозначность химического состава получаемого карбида. Для получения однородных карбидных покрытий на углеродных подложках и последующего физико-химического изучения комплексных покрытий иридий-тугоплавкий карбид в качестве оптимального нами был выбран метод реакционного осаждения из газовой фазы. Метод позволяет проводить синтез при относительно низких температурах, использовать в качестве исходных вещества, не

содержащие кислород, а также регулировать состав карбида в зависимости от условий синтеза. Однако, следует подчеркнуть, что ввиду высокой чувствительности химических процессов в газовой фазе и на границе твёрдое-газ к параметрам системы (температура, давление, химический состав) необходимо применение методологии термодинамического моделирования для прогнозирования различных вариантов CVD-процессов [194,209,211,225].

1.2. Иридий

1.2.1. Структура и физико-химические свойства

А. Физические свойства

Иридий – серебристо-белый тугоплавкий металл, относящийся к группе тяжёлых платиновых металлов. Его содержание в земной коре оценивается как $10^{-7}\%$ (масс.) [226]. В природе встречается, в основном, в минералах невянскит, сысертскит и ауросмирид [226]. Кристаллическая решётка иридия – гранецентрированная кубическая (ГЦК) с параметром $a = 3,8387\text{\AA}$ и пространственной группой Fm-3m, а температура плавления равна 2443°C [226–228].

Наряду с высокой тугоплавкостью, иридий является относительно малолетучим металлом. Так, в точке плавления равновесное давление пара над чистым иридием составляет $9,85 \cdot 10^{-6}$ атм [138]. Кроме того, в отличие от многих других металлов с ГЦК решёткой, обладающих высокой пластичностью, иридий – хрупкий металл при комнатной температуре, что осложняет получение и обработку изделий из него. В температурном диапазоне $700 - 1000^{\circ}\text{C}$ в нём происходит хрупко-вязкий переход, и металл становится пластичным [227,229]. Разрушение чистого беспримесного иридия происходит по внутризёренному механизму. Однако при наличии примесей разрушение переходит на межзёренный механизм [227]. Иридий имеет очень высокую плотность ($22,56 \text{ г/см}^3$), уступающую только осмию, а также прочность, твёрдость и предел текучести, значения которых выше, чем у других металлов с ГЦК решёткой [227,230–232]. Он имеет большой модуль Юнга ($538,3 \text{ ГПа}$) и объёмный модуль упругости (366 ГПа) [227,228]. Необходимо отметить, что величина объёмного модуля упругости иридия лишь на 17% меньше таковой для алмаза (442 ГПа) – незаменимого материала при создании ячеек высокого и сверхвысокого давления.

Теплопроводность металлического иридия при комнатной температуре составляет 147 Вт/м·К [126,228], что более чем в 6 раз выше, чем у металлического гафния и в 2,5 раза выше, чем у тантала. С увеличением температуры теплопроводность понижается, однако даже при температуре 1700 – 2000°С составляет не ниже 100 Вт/м·К [228]. Коэффициент термического расширения металлического иридия при комнатной температуре составляет $6,3 - 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [126,228,233]. При увеличении температуры КТР растёт и при 2000°С достигает $12 - 13,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что является относительно небольшой величиной среди металлов. Для сравнения, наименьшим КТР среди металлов обладает вольфрам (при комнатной температуре – $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, при 2000°С величина составляет $5,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а при 3000°С – $6,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [126], а наибольшим – щелочные металлы: уже при комнатной температуре, например, КТР натрия – $71 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

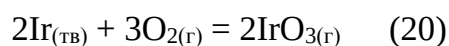
Излучательная способность металлического иридия изучена мало. Известно, что при комнатной температуре с увеличением длины волны от 0,5 мкм до 14 мкм спектральная излучательная способность уменьшается в ~15 раз (от 0,37 до 0,024) [234]. При этом, отражательная способность резко увеличивается и при $\lambda > 2,5$ мкм составляет $R > 90\%$ [228]. Существуют ограниченные данные зависимости излучательной способности от температуры. Так, согласно источнику [228], спектральная излучательная способность иридия по отношению к излучению с длинами волн 0,66, 1 и 2 мкм при температуре ~2100°С составляет 0,215, 0,24 и 0,19 соответственно. В работе [23,24] изучалась излучательная способность различных покрытий в зависимости от температуры. Было показано, что покрытия вида Ir/HfO₂ имеют интегральную излучательную способность не более 0,6 при температуре ~2450°С. Согласно недавним исследованиям, излучательная способность интерметаллических покрытий на основе иридия (Ir-X, X = Cr, Al) существенно больше, по сравнению с чистым иридием: 0,433 и 0,465 по сравнению с 0,017 [235]. Также исследователи отмечают, что после предварительного окисления, излучательная способность покрытия увеличивается (Cr₂O₃ – 0.723, Al₂O₃ – 0.759, ZrO₂ – 0.547, Ta₂O₅ – 0.57) [235]. Исследования были проведены в диапазоне длин волн 2,5 – 25 мкм при комнатной температуре. Следует отметить, что значения излучательной способности для окисленных образцов (кроме тех, которые имеют слой Al₂O₃) меньше, чем справочные значения для оксидов [234,236].

Термоэмиссионные свойства иридия также изучены слабо. На основании данных [228,237,238], работа выхода для монокристалла иридия составляет 4,83 – 5,8 эВ в

зависимости от грани, что больше на 1,5 – 2 эВ значений для карбидов и боридов Zr, Hf и Ta [3,237], а для поликристаллического иридия рекомендуемая величина составляет 4,7 эВ [237]. Однако, при добавлении молибдена до 30 % ат. работа выхода понижается до 4,33 эВ, а добавление РЗЭ (до 12 % ат.) или тория (до 2 % ат.) понижает работу выхода на 2 – 2,5 эВ [228,237]. В работе [239] экспериментально было показано существенное увеличение (практически на порядок величины) тока термоэмиссии в смеси ZrC – 10% вес. Ir по сравнению с чистым ZrC при 1400°С, что свидетельствует об уменьшении работы выхода. К сожалению, теоретическое обоснование наблюдаемого эффекта приводится без учёта химического взаимодействия между карбидом и иридием.

Б. Химические свойства.

Иридий – стойкий к агрессивным средам металл. При температурах до 100°С с ним не взаимодействуют все известные кислоты и их смеси, в том числе и царская водка [226,228]. При прокаливании порошка металла в потоке кислорода при 600 – 1000°С образуется IrO₂ черного цвета. При повышении температуры (Т > 1100°С) оксид иридия распадается на элементы. В работе [240] рассчитывали термодинамическую стабильность IrO₂ и показали, что при температуре уже 1200°С давление кислорода должно быть больше 1000 торр. При нагревании выше 1200°С в кислороде иридий испаряется в виде IrO₃ [60,61,138,241–243]. Однако, термодинамическая стабильность IrO₃ мала даже при высоких температурах (вплоть до Т плавления металла) и равновесие реакций 19 и 20 смещено в сторону исходных веществ [37,60,243–250]. Константы равновесия реакций 19 и 20, определённые в работе [250], при 2000°С равны 2,9·10⁻⁴ и 1,3·10⁻³ соответственно.



В результате, скорость рецессии иридия мала и составляет при 2260°С и давлении воздуха 1 атм около 5·10⁻⁶ см/с [61,229]. В среде чистого кислорода скорость рецессии иридия увеличивается не более, чем в 10 раз. Наряду с этим, проницаемость иридия по кислороду при 2200°С составляет, по разным данным, 1·10⁻¹⁴ – 1·10⁻¹⁸ г/см·с, против 1·10⁻⁹ г/см·с при 1400°С для тугоплавких оксидов [33,235,251]. Таким образом, иридий может

применяться в экстремальных условиях эксплуатации не только в качестве стойкого к окислению материала, но и как диффузионный барьер для кислорода.

В работе [252] изучалась кинетика адсорбции-десорбции кислорода на поверхности иридия. На основании экспериментальных данных было показано, что кислород сорбируется на иридии в атомарном виде, а десорбируется в виде молекул O_2 , что также свидетельствует о высокой каталитичности поверхности. Необходимо отметить, что иридий и его соединения являются катализаторами для многочисленных превращений в неорганической и органической химии [253–256]. В частности, особое внимание уделяется каталитическому окислению углерода в присутствии иридия [255–259] при высоких температурах. Тем не менее, возможности рекомбинации атомов на поверхности металла в условиях высокотемпературного газового потока практически не изучены. Известно, что при температуре около 1800°C для атомов азота коэффициент рекомбинации на поверхности иридия составляет около 0,5 [260], а для кислорода коэффициент составляет 0,65 при 1200°C [235,252]. В работе [235] показано, что значение коэффициента рекомбинации для интерметаллических покрытий на основе иридия меньше, чем для чистого иридия. Так, для интерметаллического покрытия Ir-Al значение коэффициента рекомбинации составляет 0,004 при комнатной температуре. В то же время при температуре 1400°C значение увеличивается до 0,47, что, тем не менее, меньше значения для чистого иридия (0,65 при 1200°C). При изучении каталитичности окисленных поверхностей, было показано незначительное увеличение коэффициента рекомбинации для Ir- Al_2O_3 [235]. Измерения проводились при $P = 20$ Па.

1.2.2. Система иридий – углерод

А. Иридиевые покрытия как способ защиты углеродных материалов от окисления.

Одними из первых заинтересованность в иридии, как материале со свойствами диффузионного барьера, проявили США ещё в 1964 году [59,67,251,261–263]. В то время начался интенсивный поиск защитных покрытий для графита, который рассматривался как перспективный конструкционный материал [264]. Уже тогда стало известно, что иридий практически не растворяет углерод вплоть до температуры плавления, а также имеет высокую температуру эвтектики (2298°C), что является привлекательным для использования металла в качестве двустороннего диффузионного барьера (кислорода

внутри и углерода наружу) [261,265–267]. Был разработан патент на способ получения иридиевого покрытия на графите, работоспособного при 2000°C [67]. В процессе тестирования скорость газового потока оксиацетиленового пламени достигала сверхзвуковых величин [59,67]. В настоящее время интенсивно изучаются иридиевые покрытия на углеродных волокнах и углерод-углеродных композиционных материалах в различных вариациях: без или с добавлением таких металлов как W, Re; варьируются методы получения [68,69,101,102,235,242,268–270]. Преимуществом углеродных конструкционных материалов перед керамическими на основе MB_2-SiC является высокая трещиностойкость углерод-углеродных композитов и существенно меньший удельный вес наряду с исключительной термостойкостью и прочностью.

Работоспособность третьей концепции высокотемпературной антиокислительной защиты – применение иридия как покрытия для углеродных конструкционных материалов, была показана многими авторами [59,67,251,261–263]. Однако, практически в то же время (1964-67 гг.) начали исследоваться многокомпонентные системы на основе карбидов, боридов и силицидов переходных металлов, содержащие и не содержащие иридий [271–278]. Причинами, послужившими дальнейшему изучению систем, в том числе не содержащим иридия, стали: высокая стоимость иридия как благородного металла, отсутствие связей химической природы между углеродной подложкой и иридием. [70–72].

Отдельного внимания заслуживают работы [85] и [87]. В первой [85] предлагается получение покрытия из смеси карбида гафния и иридия, которые при взаимодействии образуют $HfIr_3$ фазу. Предполагалось, что карбид гафния является химически совместимым с углеродом, что позволит увеличить прочность связи покрытие-подложка. В то же время, при окислении гафний-содержащего соединения образуется диоксид гафния на поверхности, что приводит к уменьшению скорости испарения иридия [229]. Однако, исследователи столкнулись с тем, что контакт покрытие-подложка остаётся достаточно слабым, так как у карбида гафния отсутствует возможность надстехиометрического состава по углероду. Также оказалось, что при взаимодействии иридия с карбидом гафния образуется пористый продукт, уязвимый для окисления при высоких температурах.

В работе [87] была применена иная концепция. Проблема межфазной границы иридий-углерод решалась технологически, а затем на иридий наносился слой $La_2Hf_2O_7$

для минимизации эрозии и испарения иридиевого защитного слоя. Упрочнение контакта на межфазной границе иридий-углерод проводилось посредством модификации поверхности углеродной подложки (углерод-углеродный композиционный материал). Рассматривалось три подхода: ионное травление (плазма $\text{Ar}:\text{O}_2 = 50:50$, $P = 10^{-2}$ торр), анодное окисление в разбавленной серной кислоте и термическое окисление на воздухе при $500 - 550^\circ\text{C}$. Исследователи отмечают, что наиболее оптимальным методом модификации поверхности является термическое окисление, так как происходит селективное окисление углеродной матрицы на поверхности композита с контролируемой глубиной $10 - 100$ мкм, в то же время окисление углеродных волокон не наблюдается [87].

К сожалению, окислительные тесты полученных покрытий при температурах 2000°C в работах не проводились. Максимальная температура окислительной среды при тестировании была 1600°C . Однако обе концепции в дальнейшем не получили развития.

Б. Взаимодействие в системе иридий – углерод.

На основании ряда работ по изучению системы $\text{Ir} - \text{C}$ установлено, что в системе присутствует одна эвтектика (рисунок 5) при содержании углерода $\sim 20.4 - 20.8$ % ат (около 1.6% масс.) [251,266,279–286]. Температура плавления эвтектического состава определяется в пределах $\sim 2285 - 2295^\circ\text{C}$. Также известно, что при температуре кипения иридия ($T_{\text{кип}} = 4428^\circ\text{C}$) растворимость углерода увеличивается до 2.8% вес. (~ 31.6 % ат.) [279].

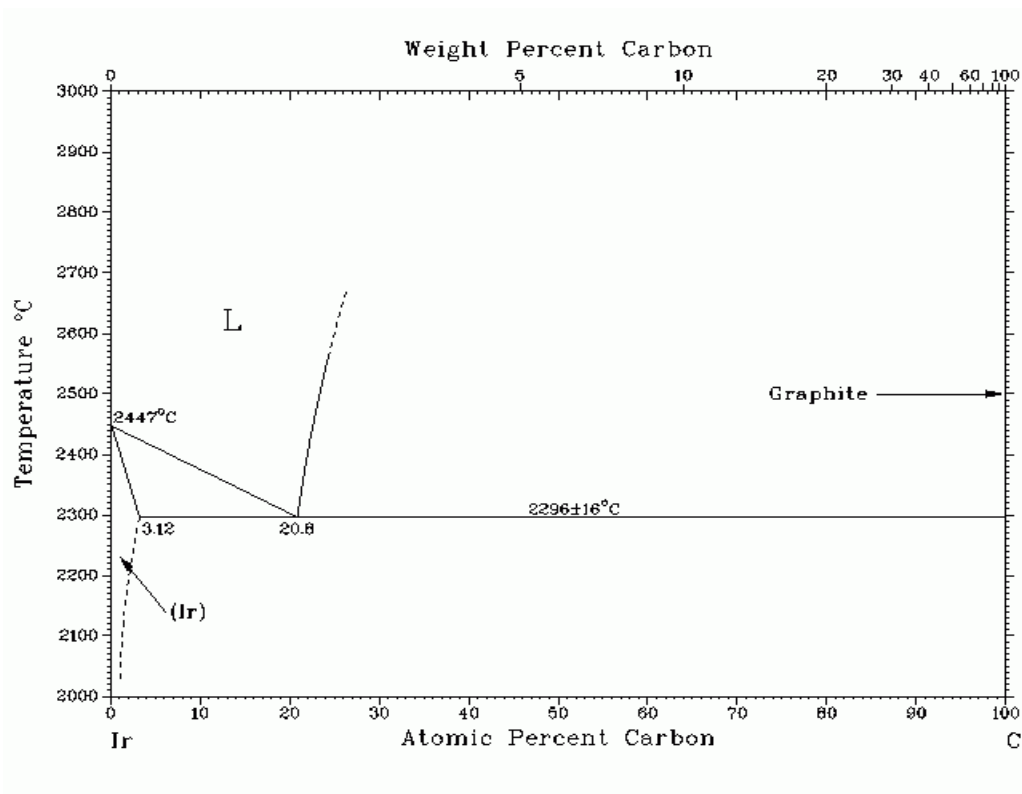


Рисунок 5. Фазовая диаграмма Ir-C [285].

Растворимость углерода в твёрдом иридии мала. При температуре эвтектики максимальная растворимость оценивается в $\sim 1,5 - 3 \%$ ат, но при понижении температуры резко падает: в диапазоне температур $1300 - 1900^\circ\text{C}$ содержание углерода оценивается в $\sim 0,7\%$ ат [251,267,282,284,287]. Проницаемость иридия для углерода оценивается по формуле $P = A \cdot e^{-E/RT}$ г/см·с ($A = 2.75 \cdot 10^{-4}$ г/см·с, $E = 56400$ кал/моль) и для температуры 2200°C составляет $\sim 3,1 \cdot 10^{-9}$ г/см·с [251]. Столь малая растворимость и низкая проницаемость углерода для твердого иридия даёт основания полагать, что металл является диффузионным барьером для углерода.

В то же время, согласно работам [238,288–294], углерод не растворится в иридии даже будучи в атомарном состоянии до температур $\sim 1700^\circ\text{C}$, а сразу формирует островки графена на поверхности. Теоретический анализ, основанный на оценке энергии внедрения углерода в кристаллическую решётку благородного металла показал, что у иридия наибольшая положительная величина энергии внедрения среди всех благородных металлов (около $+6$ эВ) [295]. На основании теоретических и экспериментальных работ можно заключить, что ожидать образование твёрдых растворов внедрения углерода в иридии не следует.

Вопрос о природе возможной связи между углеродом и иридием, тем не менее, остаётся дискуссионным. В теоретических и экспериментальных работах [288,292–294,296–302] было показано, что связь между иридием и графеновым слоем обеспечивается, главным образом, Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями с небольшой долей химической составляющей (слабая ковалентная), появляющейся при температурах, сравнимых с комнатной. Современные работы отмечают также вероятное влияние эффекта Казимира (эффект взаимного притяжения проводящих незаряженных тел, имеющий электромагнитную природу) на взаимодействие графена и/или графита с поверхностью металла [303–306].

Отсутствие сильного химического взаимодействия между иридием и углеродом приводит к тому, что при температурах выше 1000°C иридий формирует на поверхности углерода каплеобразные структуры, что свидетельствует об эффекте несмачиваемости [69–72,257]. Действительно, согласно работе [307] угол смачиваемости графита иридием до 950°C больше 90°, но при прогреве в водороде при температурах 965°C и выше угол смачиваемости уменьшается вплоть до 60 – 70°, что свидетельствует о больших адгезионных взаимодействиях. Предполагается, что происходит процесс «чистки» поверхности графита от адсорбированных атомов, в результате распада молекулярного водорода на атомы на поверхности частиц иридия [307]. При этом каких-либо химических соединений водород с иридием при этих температурах не образует, а также практически не растворяется в металле ($\sim 10^{-5}$ % ат при 1100°C и давлении 0,1 МПа) [286]. Большая подвижность высокодисперсных иридиевых частиц на поверхности углерода при таких малых температурах объясняется низкой температурой Таммана для иридия, которая составляет 1110°C [258,307,308].

Ввиду экспериментально наблюдаемых эффектов и проведённых оценочных расчётов, следует заключить, что адгезионное взаимодействие на границе C – Ir достаточно велико, но не является следствием химического взаимодействия и образования поверхностных карбидных фаз. Объёмные карбиды иридия по настоящее время неизвестны, однако в газовой фазе с помощью масс-спектропии обнаружено существование частиц типа IrC_x , где $x = 1 - 4$ [134,135,309]. Согласно данным [134], в системе C – Ir концентрация частиц IrC превышает концентрацию Ir в газовой фазе при температурах больше 2110°C, однако общее равновесное давление над системой C – Ir составляет не более $1 \cdot 10^{-6}$ атм.

В литературе приводятся теоретические расчёты возможной структуры и физико-химических свойств карбидов иридия [310–312]. Так, согласно DFT расчётам, IrC в конденсированном состоянии предположительно представляет собой ионное соединение Ir^+C^- , отличающееся высоким значением модуля всестороннего сжатия. Однако проверить теоретические результаты в настоящее время не представляется возможным.

1.2.3. Методы получения иридиевых покрытий

Совокупность методов нанесения иридиевых покрытий можно условно разделить на две больших группы: физические и химические методы.

А. Физические методы

Группа физических методов получения покрытий объединяет способы нанесения металлического иридия без химических превращений. Из литературных данных известен способ нанесения плавлением [313]. При этом порошок иридия переносится потоком инертного газа и спекается с поверхностью образца, попадая в фокус лазерного луча высокой мощности. Было обнаружено, что при плавлении и последующем затвердевании металла формировалась пористая структура. Метод плазменного распыления позволяет получать плотное покрытие [313].

Методы физического осаждения из газовой фазы (PVD) объединяют термическое испарение металла в газовую фазу и осаждение его на образец. Осаждение из газовой фазы под действием электронного пучка (electron beam vapor deposition, EBVD) использовалось для нанесения тонких покрытий на зеркала для инфракрасного телескопа [313]. Также изучалось испарение иридия под действием импульсного лазерного излучения [313]. Широкое распространение получил метод радиочастотного магнетронного распыления иридиевой мишени (r.f. magnetron sputtering) и распыление при постоянном токе (d.c. sputtering) [70,72,73,313,314]. Например, радиочастотное магнетронное распыление проводится в атмосфере аргона при давлении ~ 1 Па. Используемая мощность составляет 200 Вт. При этом скорость осаждения составляет 1 нм/с [72]. Нанесение на подложку металла проводится с мишени, которая представляет собой металлический иридий. После распыления проводят прогрев образца при 1700°C в течение 30 минут.

Б. Химические методы

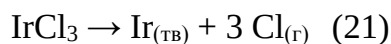
(1) Электрохимическое осаждение иридия

Электролизом из растворов солей можно нанести покрытия до 25 мкм толщиной. В качестве исходных материалов используют растворы хлорида иридия (III) с сульфаминовой кислотой, бромида иридия (III), хлороиридатов (III) либо бромоиридатов (III) щелочных металлов. Однако при достижении толщины покрытия более чем в несколько мкм начинают появляться трещины [87,313].

Электроосаждение из расплава солей позволяет получать покрытия из иридия, толщиной до 0,4 мм. Для этого используют расплав смеси солей $\text{NaCl-KCl-CsCl-IrCl}_3$ в мольном соотношении 30:24,5:45:0,5. Иридий используется в виде электродов, которые в процессе электролиза растворяются с переходом металла в расплав. Электролиз проводится при температуре 575 – 590°C и плотности тока 10 – 30 мА/см². Одним из недостатков данного метода может служить тот факт, что данная смесь очень гигроскопична [87,101,313–315]. Кроме того, главной проблемой всех методов электроосаждения является возможность проникновения солей в подложку, что является нежелательным процессом.

(2) Химическое осаждение из газовой фазы.

Наиболее обширную категорию в группе химических методов представляют процессы химического осаждения из газовой фазы (CVD). Эти процессы основаны на восстановлении либо разложении соединения-предшественника, находящегося в газовой фазе, до металлического иридия. В качестве неорганического соединения-предшественника используют карбонильные комплексы иридия $\text{IrCl}_2(\text{CO})_2$ и $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ [59,67], гидридо-трифторфосфиновый комплекс иридия $(\text{IrH}(\text{PF}_3)_4)$ [316], галогениды иридия: IrCl_3 , IrCl_4 , IrF_6 , IrBr_3 [317]; которые восстанавливаются водородом или другими соединениями до металлического иридия. Процесс проводится при температуре около 700°C. Для разложения предшественников, например, IrCl_3 может применяться лазерное излучение [318]. В этом случае будет происходить фотолитический процесс по реакции 21:



(3) Химическое осаждение из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений-предшественников.

Метод химического осаждения из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений-предшественников (MOCVD) получил широкое распространение благодаря возможности контролировать толщину и текстуру иридиевых покрытий, путем варьирования природы органического лиганда, а также параметров процесса – давления, температуры и газа-реагента (H_2 или O_2). С помощью MOCVD можно получать равномерные плотные покрытия. Осаждать иридий можно на подложки любого типа – проводящие образцы, полупроводники или диэлектрики. Данным методом можно наносить покрытия даже на пористые подложки, такие как пучки углеродных волокон. Газообразные реагенты при низких температуре и давлении проникают внутрь пористой подложки на достаточно далекие расстояния от поверхности, обеспечивая равномерность. Большой вклад в развитие химии летучих соединений металлов, включая иридий, с органическими лигандами внесла школа, сложившаяся в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск). В частности, были разработаны эффективные подходы к выбору соединений-предшественников и установлены физико-химические закономерности формирования функциональных покрытий методом MOCVD, в том числе на основе иридия [319–325].

В качестве предшественников используются, в основном, металлоорганические соединения иридия (III), реже иридия (I). В составе соединения-предшественника могут быть β -дикетонатные, карбонильные, аллильные, циклооктадиенильные лиганды, а также этилен и др. [257,319–321,326–328]. Давление может варьироваться от вакуума, до атмосферного, температура осаждения может меняться от комнатной до $700^\circ C$, в качестве газа-реагента можно использовать H_2 или O_2 . Диапазон скоростей осаждения покрытия очень широк – от 1,7 нм/с до 7 нм/с. Наиболее высокие скорости осаждения покрытия достигаются при использовании в качестве предшественника – ацетилацетоната иридия (III) [194,313,317,320,321,324,325,329,330].

Все вышеперечисленные методы позволяют проводить нанесение покрытия при достаточно низкой температуре (меньше $1000^\circ C$). Однако, толщина получаемого покрытия, как правило, не превышает ~ 50 мкм [314].

В. Получение массивных покрытий комплексным методом.

Для получения массивных иридиевых покрытий авторами [67] был разработан комплексный способ, основанный на трёх последовательных стадиях. Первая стадия

заключается в нанесении массивного слоя методом нанесения суспензий (шликерный метод, slurry). Вначале авторы используют суспензию иридия, приготовленную посредством измельчения порошка металла в ксилоле с добавлением циклопентадиеновой смолы в качестве дефлокулянта в шаровой мельнице в течение 2-х часов. Полученную суспензию наносят на графитовую подложку слоем толщиной до 80 мкм. В дальнейшем, заготовку нагревают со скоростью 100°C/ч до 400°C и выдерживают при постоянной температуре в течение 1 часа. Данное действие необходимо для удаления органических компонентов суспензии. Данный метод требует дополнительного прогревания полученного покрытия при температурах около 2000°C для спекания частиц порошка и получения однородного слоя. Для заполнения оставшихся пор применяется метод CVD (вторая стадия) [67]. Толщина покрытия, получаемого этим методом, может достигать 15 мкм. Дальнейшее уплотнение полученного покрытия (третья стадия) проводится с использованием электролиза из расплава смеси солей NaCN и KCN. Авторы утверждают, что иридиевое покрытие на графите, полученное таким способом, защищает материал от окисления при 2000°C. Тестирование проводилось с использованием пламени на основе смеси $O_2 + CH_4$ с избытком кислорода в течение 10 минут.

1.2.4. Интерметаллиды на основе иридия

А. Структура и физико-химические свойства.

Как ранее было показано, в качестве улучшения физико-химических параметров антиокислительной защиты на основе иридия, актуальным направлением является переход от металлического иридия к сплавам и интерметаллидам на его основе. Основное внимание исследователей привлекают интерметаллические соединения со структурой $L1_2$ (пространственная группа $Pm\bar{3}m$, структурный тип Cu_3Au , химический состав MIr_3 , где $M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$), образующиеся в смесях иридий – переходный металл IV или V группы [64,331,332]. Эти фазы имеют высокую твёрдость, прочность, плавятся при температурах выше, чем 2000°C (Рисунок 6), а также среди остальных интерметаллидов обладают наибольшей термодинамической стабильностью. Вследствие этого, различные авторы [63–66,333–336] предполагают применение интерметаллических соединений MIr_3 , в качестве компонентов суперсплавов типа $L1_2 (MIr_3)/ fcc (Ir)$, которые рассматриваются в качестве аналогов авиационных сплавов на основе никеля со

структурой γ' (Ni_3Al)/ γ (Ni). Интерметаллиды типа MIr_3 также имеют название фаз Энгеля-Брюэра, поскольку предполагалось, что они удовлетворяют одноимённому эмпирическому правилу, согласно которому структура вещества связана с электронным строением. Эта теория была высказана впервые Н. Энгелем в 1949 году и позже расширена Л. Брюэром [337–347].

Отличительная особенность интерметаллических соединений типа MIr_3 – высокая термодинамическая стабильность, наблюдалась в ряде работ [85,103,104,251,345,347–352]. Как было показано, при взаимодействии тугоплавкого карбида переходного металла, такого как гафний или тантал, с иридием, образуется интерметаллид только одного состава – MIr_3 и выделяется углерод в свободном состоянии (рисунок 7). Как следует из рисунка 6, в системах $\text{Ir} - \text{Hf}$ и $\text{Ir} - \text{Ta}$ существует ряд интерметаллических фаз другого состава, отличного от MIr_3 . Чтобы объяснить наблюдаемое явление, проводился расчёт термодинамической активности переходного металла в карбиде и интерметаллических фазах [85,345,348,351]. Было показано, что в случае интерметаллических соединений HfIr_3 и TaIr_3 , активность гафния и тантала в соответствующих интерметаллидах меньше, чем в монокарбидах (при 2200K). Также, следует отметить, что никаких тройных соединений с системах тугоплавкий карбид – иридий экспериментально обнаружено не было, хотя в работе [353] приведено теоретическое обоснование возможности существования карбидов вида Ir_3MC , где $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}$ и Ta , а также рассчитаны некоторые физико-химические свойства таких карбидов со структурой антиперовскита.

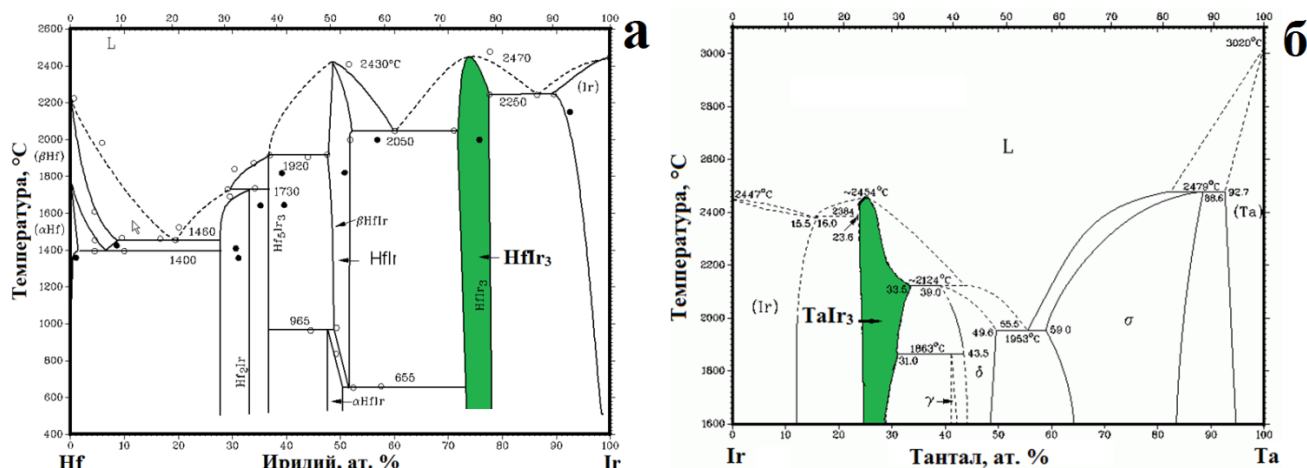


Рисунок 6. Фазовые диаграммы $\text{Hf} - \text{Ir}$ (а) [332] и $\text{Ir} - \text{Ta}$ (б) [285]. Цветом выделены области MIr_3 ($\text{M} = \text{Hf}, \text{Ta}$).

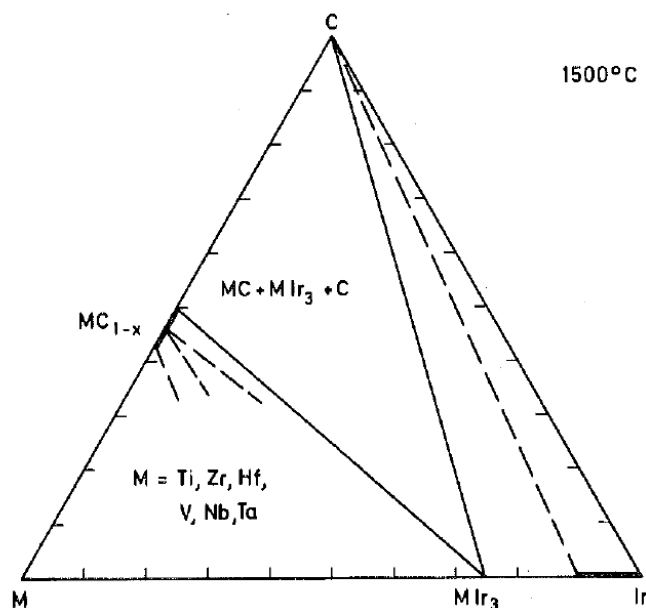


Рисунок 7. Фазовая диаграмма системы М – Ir – С по данным Х. Холлека [349,350]. Изотермическое сечение при 1500°C.

Согласно фазовым диаграммам бинарных систем (рисунок 6), интерметаллические соединения типа MIr_3 обладают областью гомогенности в диапазоне составов ~73 – 79% ат. иридия для $HfIr_3$ [354,355] и ~70 – 75% ат. для $TaIr_3$ [356]. В то же время, особенности взаимодействия тугоплавких карбидов и иридия, а также механизм процесса подробно не изучались.

Применимость интерметаллидов типа MIr_3 как конструкционных материалов для экстремальных условий эксплуатации рассматривалась различными авторами [85,235,333,334,357]. Теплофизические параметры, такие как теплопроводность и КТР были определены в работе [335]. Как показывают исследования, теплопроводность $TaIr_3$ и $HfIr_3$ при температуре 700°C приблизительно одинакова и составляет ~70 Вт/м·К, что меньше, чем у иридия (125 Вт/м·К при 700°C) [228,335]. В то же время, коэффициент термического расширения интерметаллидов сравним с таковым для иридия и при температуре 500°C составляет $8,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($HfIr_3$), $7,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($TaIr_3$), $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Ir) [228,335]. Коррозионная стойкость интерметаллидов при высоких температурах (2000 – 2500°C) исследовалась в работе [357]. Было показано, что при температуре ~2200°C линейная скорость рецессии для $TaIr_3$ и $HfIr_3$ составляет не более 25 мкм/мин в таких средах, как 6,5% об. F_2 ; 10% об. HF; 6,5% об. F_2 + 5,5% об. O_2 ; 10% об. HF + 2,3% об. O_2 . Авторы также проводили испытания образцов на основе карбидов HfC, TaC; боридов

ZrB₂, HfB₂ и композиций на основе HfB₂-SiC и ZrB₂-SiC. Согласно исследованиям, линейная скорость потери массы в аналогичных условиях в 2 и более раз выше, чем для интерметаллидов HfIr₃ и TaIr₃ [357]. Следует подчеркнуть, что авторы обратили особое внимание на температуры эвтектики смесей MIr₃-MC-C (M = Hf, Ta) и предположили, что для экстремальных условий эксплуатации (2000°C и выше в окислительной среде) использование данных систем является целесообразным и ограничивается температурой эвтектики ~2300°C (система с гафнием) и ~2500°C (система с танталом) [357].

Б. Методы получения интерметаллидов на основе иридия.

Методы получения интерметаллических соединений на основе иридия являются малочисленными.

(1) Метод прямого взаимодействия металлов.

Взаимодействие металлов является наиболее распространённым методом получения интерметаллических соединений. Синтез интерметаллидов на основе иридия происходит при исключительно высокой температуре (сплавление в дуговой печи) [332,334,355]. В дальнейшем проводится длительный отжиг при средних температурах для получения гомогенного состава (в течение недели), либо многократное измельчение и повторное спекание в плазменной дуге. Метод является энергозатратным, но практически незаменимым для получения тугоплавких сплавов и интерметаллидов.

(2) Метод твердофазного взаимодействия карбидов с иридием.

В ряде работ [85,348,349,352] было показано, что иридий взаимодействует с карбидами тугоплавких металлов с образованием интерметаллических соединений. В ряде случаев, конечным продуктом взаимодействия является интерметаллид состава MIr₃, независимо от состава исходной смеси. В работах, в которых получали интерметаллиды, описывается, что синтез происходил при температурах 1500 – 2000°C.

(3) Метод осаждения из газовой фазы.

В работе [254] описано получение ГЦК сплава Hf-Ir с параметрами решётки 3,97Å при распылении мишеней ионами Ar⁺. В работе не описывается, является ли эта фаза интерметаллидом, однако указывается, что соотношение объёмного содержания иридия

к гафнию составляет $\text{Ir:Hf} = 3:1$. На основании данных о параметрах решётки интерметаллида HfIr_3 ($3.935\text{\AA}$) и чистого иридия ($3,840\text{\AA}$) можно предположить, что авторы получили разупорядоченный твёрдый раствор на основе кристаллической решётки HfIr_3 . Аналогичный метод был применён в отношении системы Ir-Ta . В работе [358] проводили осаждение Ir-Ta покрытия на никелевую подложку методом магнетронного напыления. Методом РФА авторы показали, что при содержании тантала 16,2 – 23,9% ат. в Ir-Ta покрытии формируется только одна фаза TaIr_3 . Для состава с содержанием тантала 23,9% ат. параметр решётки составил $a = 3.882\text{\AA}$.

1.3. Заключение

Анализ литературных данных показывает, что

- Тугоплавкие карбиды тантала и гафния являются перспективными кандидатами для использования в сверхвысокотемпературных приложениях. Существующие методы синтеза карбидов применимы, в том числе, для получения карбидных покрытий. Одним из наиболее подходящих методов является метод реакционного осаждения из газовой фазы.
- Физико-химические свойства иридия позволяют рассматривать его как исключительно важный компонент сверхвысокотемпературных защитных систем. Применение иридия в качестве покрытия ограничивает его химическая инертность по отношению к углероду.
- Синтез интерметаллических соединений на основе иридия и переходных металлов (гафния и тантала) является перспективным направлением развития третьей концепции антиокислительной защиты. Однако требуется развитие подходов к синтезу покрытий на основе интерметаллидов.
- В литературе информация по тройным системам $\text{M} - \text{C} - \text{Ir}$ ($\text{M} = \text{Hf}, \text{Ta}$) ограничена. Существуют единичные данные о фазообразовании при высоких температурах, однако, практически не освещены вопросы реакционной способности и механизма взаимодействия компонентов систем. Таким образом, возникает необходимость проведения фундаментальных исследований с целью получения представлений о формировании тугоплавких соединений в системах $\text{Hf} - \text{C} - \text{Ir}$ и $\text{Ta} - \text{C} - \text{Ir}$, их реакционной способности и поведения материалов, полученных на их основе, в экстремальных условиях.

ГЛАВА 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

2.1. Термодинамическое моделирование гетерогенных систем $M - C - F$ ($M = Hf, Ta$)

Ранее было показано, что для формирования покрытий из карбидов переходных металлов на углеродной подложке одним из наиболее удобных методов является метод реакционного осаждения из газовой фазы, в котором используется принцип химического транспорта для переноса элемента (переходного металла) на углеродную подложку с образованием нового соединения (карбида). Однако, процессы реакционного осаждения предполагают одновременное протекание нескольких параллельно-последовательных реакций как в газовой фазе, так и на границе «твёрдое-газ», что делает очень сложным экспериментальное исследование и практически невозможным решение полного уравнения массообмена [209,211,225]. Таким образом, для оценки термодинамической вероятности протекания химического транспорта, изучения механизма на границе «твёрдое-газ», а также определения наиболее эффективных параметров процесса необходимо проведение термодинамического моделирования реакционных систем [209,211,225].

Для реакционного осаждения карбидов тугоплавких металлов на углероде нами рассматривались системы $M - C - F$ ($M = Ta, Hf$). В качестве безопасного фторсодержащего химического реагента был рассмотрен тетрафторметан (CF_4). Как следует из литературных данных, CF_4 может быть успешно использован в качестве источника галогена для реакций химического транспорта [213]. Введение в систему фторсодержащих соединений, отличающихся высокой химической стойкостью и инертностью при нормальных условиях, но при нагревании запускающих процессы химического транспорта, является перспективным и безопасным вариантом. Однако, до настоящего времени оставались непонятны процессы, происходящие при формировании карбидов в условиях реакционного осаждения. Предполагалось, что процесс происходит аналогично хлоридным и иодидным системам [213,217,222].

В настоящей работе методом термодинамического моделирования гетерофазных многокомпонентных систем было проведено исследование гетерогенных систем $M - C - F$ ($M = Ta, Hf$). Расчёт проводили в предположении, что все фторсодержащие компоненты находятся в газовой фазе, а количество вводимого в систему фтора 4 моль (1 моль CF_4).

Предполагали, что в системе М – С – F находились зоны-источники металла (“М”) и углерода (“С”). Металл в зоне “М” и углерод в зоне “С” присутствуют в избытке по отношению ко фтору. Согласно правилу фаз Гиббса, в равновесии с газовой фазой могут находиться две конденсированные. Таким образом, расчёты молекулярного состава газовой фазы проводились над предполагаемыми конденсированными М + МС в зоне “М” и МС + С в зоне “С”. Полагали, что карбидные фазы являются стехиометрическими. Над каждой зоной рассчитывали состав газовой фазы, предполагая, что термодинамическое равновесие устанавливается быстро. Моделирование газовой фазы учитывало наличие: F, F₂, CF_x (x = 1 – 4), C₂F_y (y = 1 – 6), C_i (i = 1 – 5), а также Ta, TaF_n (n = 1 – 5) в случае тантала или Hf, HfF_n (n = 1 – 4) в случае гафния.

При рассмотрении молекулярного состава газовой фазы все компоненты условно делились на три группы. Основной состав газовой фазы представлял собой те частицы, парциальные давления которых превышали 10⁻⁸ торр во всём рассчитанном диапазоне температур и давлений. Не учитывалось влияние частиц, парциальные давления которых составляли менее 10⁻⁸ торр во всём рассчитанном интервале условий. Выбор границы 10⁻⁸ торр обусловлен тем, что это значение является верхней границей для сверхвысокого вакуума (концентрация ~10⁷ частиц в 1 см³) [359]. На основании данных по молекулярному составу газовой фазы над различными зонами можно рассчитать константы равновесия предполагаемых химических реакций и, соответственно, оценивать вероятное сопряжение химических процессов, в которых участвуют основные компоненты газовой фазы, так как в условиях термодинамического равновесия справедливо равенство (1):

$$\Delta_r G = -RT \ln K_p \quad (1)$$

Где $\Delta_r G$ – изобарно-изотермический потенциал Гиббса для реакции, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура в К, K_p – константа равновесия (в атмосферах). В работе расчёты константы равновесия рассчитаны в *атм*, парциальные давления компонентов газовой фазы приводятся в *торр* (760 торр = 1 атм). Таким образом, основываясь на результатах термодинамического анализа, возможно объяснить экспериментально наблюдаемые явления и определить оптимальные

параметры системы (температуру и общее давление) для осуществления процесса реакционного осаждения.

Термодинамическое моделирование всех систем проводилось в диапазоне температур 1000 – 1600°C с шагом в 100 градусов и давлений 1 – 1000 торр с шагом в 1 порядок. Метод расчёта основан на минимизации функции изобарно-изотермического потенциала системы [194]. Расчёт проводился с использованием Банка данных по свойствам материалов электронной техники (СМЭТ) и прикладной программы, разработанных в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН [194]. Банк данных СМЭТ разрабатывался на основе согласованных термодинамических данных, опубликованных в справочных изданиях [360,361]. Термодинамические данные газообразных фторидов металлов были взяты из работы [362]. Результаты термодинамического моделирования систем М – С – F были опубликованы в работах [363–370].

2.1.1. Расчёт гетерогенных равновесий в системе Ta – C – F

Термодинамический расчёт системы Ta – C – F в широком диапазоне температур (1000 – 1500 K) и давлений (1 – 1000 торр) подтвердил, что в зоне-источнике тантала равновесными с газовой фазой являются две конденсированные Ta (основная фаза) и Ta₂C. Основным компонентом газовой фазы над зоной “Ta” в состоянии термодинамического равновесия является TaF₅ (рисунок 8). Основные низшие фториды TaF₄ и TaF₃, содержание которых на порядки меньше TaF₅. Содержание TaF₂ и TaF в газовой фазе пренебрежимо мало даже при высоких температурах.

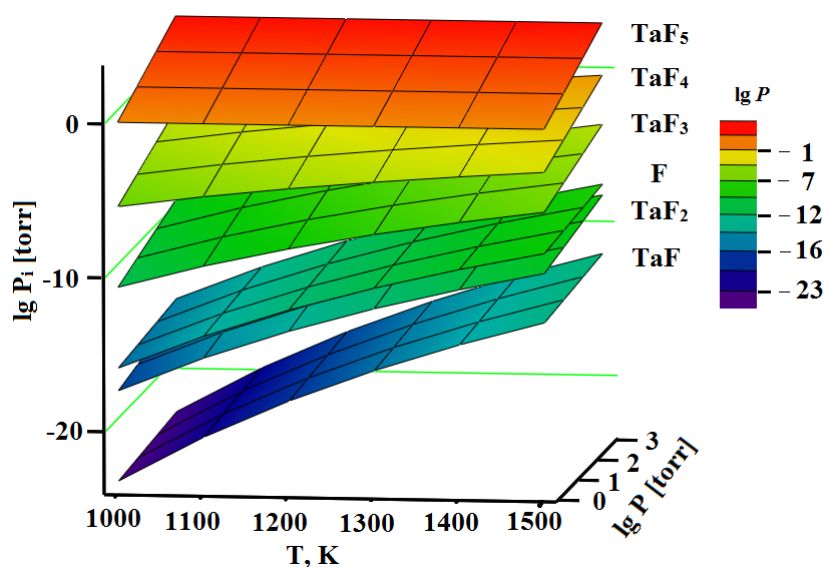


Рисунок 8. Равновесное содержание TaF_n ($n = 1 - 5$) и F в газовой фазе в зоне “Ta” в зависимости от температуры и общего давления в системе.

В зоне-источнике углерода, согласно термодинамическим расчётам, термодинамически равновесными с газовой фазой являются C и TaC. В газовой фазе основным компонентом также является TaF_5 , причём его парциальное давление выше, чем в газовой фазе над зоной “Ta”. Следует отметить существенное различие в содержании низших фторидов в зонах “Ta” и “C”. Так, при общем давлении 1000 торр и температуре 1500 К парциальные давления TaF_4 и TaF_3 в газовой фазе над $TaC + C$ на 1 и 2 порядка, соответственно, меньше, чем в газовой фазой над $Ta + Ta_2C$ (рисунок 9). Различие в парциальных давлениях между зонами свидетельствует о наличии потока вещества из зоны “Ta” в зону “C” и, соответственно, возможности протекания химического транспорта. Таким образом, переносчиками тантала являются низшие фториды TaF_n , $n \neq 5$, с долей TaF_4 99.7 об.% (при 1500 К и 1 торр).

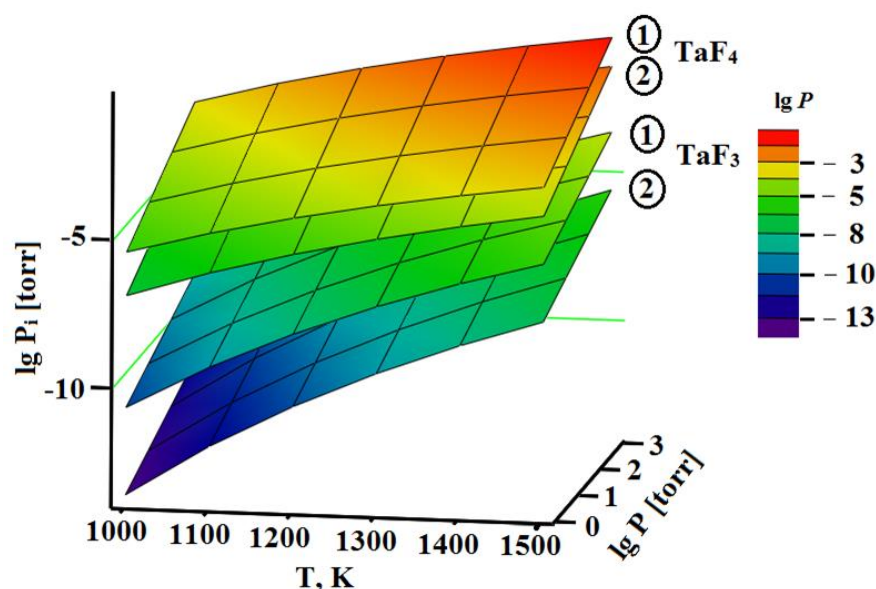
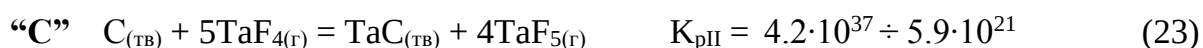


Рисунок 9. Сопоставление равновесного содержания TaF_4 и TaF_3 в газовой фазе в зоне “Ta” (1) и в зоне “C” (2).

Основываясь на результатах термодинамического моделирования молекулярного состава газовой фазы, основные реакции (22 – 24), происходящие на границе «твёрдое-газ» можно записать следующим образом (указан диапазон K_p для температур 1000 – 1500 К):



Как следует из результатов термодинамического моделирования, брутто-процесс, представленный реакцией 24, является термодинамически выгодным.

На основе термодинамического расчёта возможно определить наиболее эффективные экспериментальные условия. Скорость осаждения зависит от парциального давления соединений-переносчиков (низших фторидов) в газовой фазе [209,211,225]. Как показывают расчёты, наибольшее парциальное давление соединений переносчиков

наблюдаются при 1500K и 1000 торр. Однако, экспериментальные условия ограничены температурой 1000 – 1100°C (~ 1300 K), так как выше 1100°C при длительном нагревании кварцевое стекло – материал реактора, кристаллизуется с образованием α -кристобалита, что приводит к последующему разрушению [371]. Таким образом, максимальная температура проведения процесса в кварцевом реакторе ограничена 1300K. При 1300K максимальное парциальное давление низших фторидов тантала в зоне “Ta” соответствует $\sim 5.98 \cdot 10^{-2}$ торр ($\sim 0,00598$ об. %) при общем давлении 1000 торр. Доля TaF₄ составляет 99,99 об. %.

2.1.2. Расчёт гетерогенных равновесий в системе Hf – C – F

Термодинамический расчёт системы Hf – C – F в широком диапазоне температур (1200 – 1600 K) и давлений (1 – 1000 торр) подтвердил, что в зоне “Hf” термодинамически равновесными с газовой фазой являются конденсированные Hf (основная фаза) и HfC. Основными компонентами газовой фазы в состоянии термодинамического равновесия являются фториды гафния, основными из которых являются HfF₄ и HfF₃ (рисунок 10). Как следует из расчетных данных, соотношение мольных долей HfF₃ и HfF₄ увеличивается с увеличением температуры и уменьшением общего давления в системе.

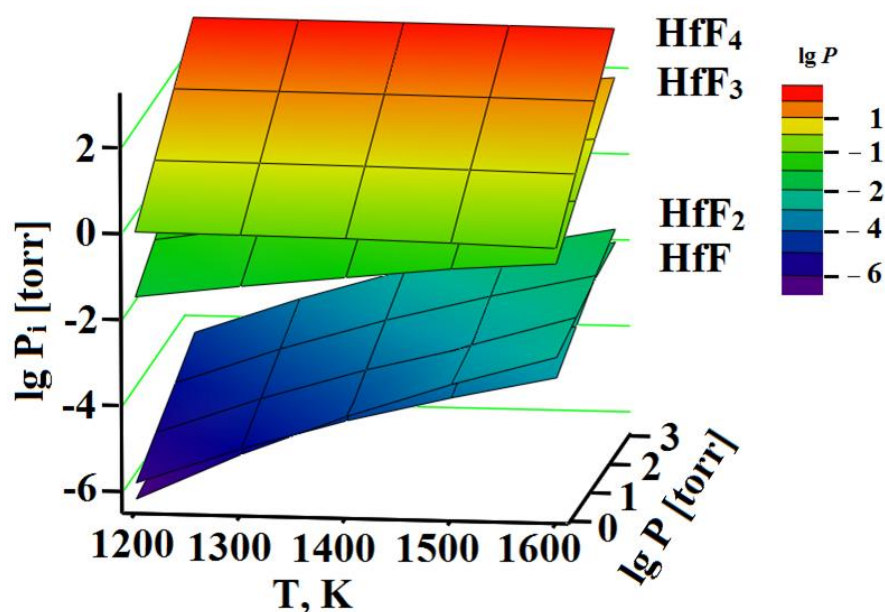


Рисунок 10. Парциальные давления фторидов гафния в газовой фазе зоны “Hf”.

Результаты анализа термодинамических расчётов в зоне “С” подтвердили, что термодинамически равновесными с газовой фазой являются конденсированные С (основная фаза) и HfC (рассчитанная). Основным компонентом газовой фазы также является HfF₄, причём его парциальное давление несколько выше, чем в газовой фазе зоны “Hf” (Рисунок 11). Следует отметить существенное различие в содержании низших фторидов над HfC + С и Hf + HfC. Так, при P_{общ.} = 1000 торр и T = 1600 К парциальное давление HfF₃ в газовой фазе над HfC + С на один порядок меньше, чем в газовой фазой над Hf + HfC (рисунок 11).

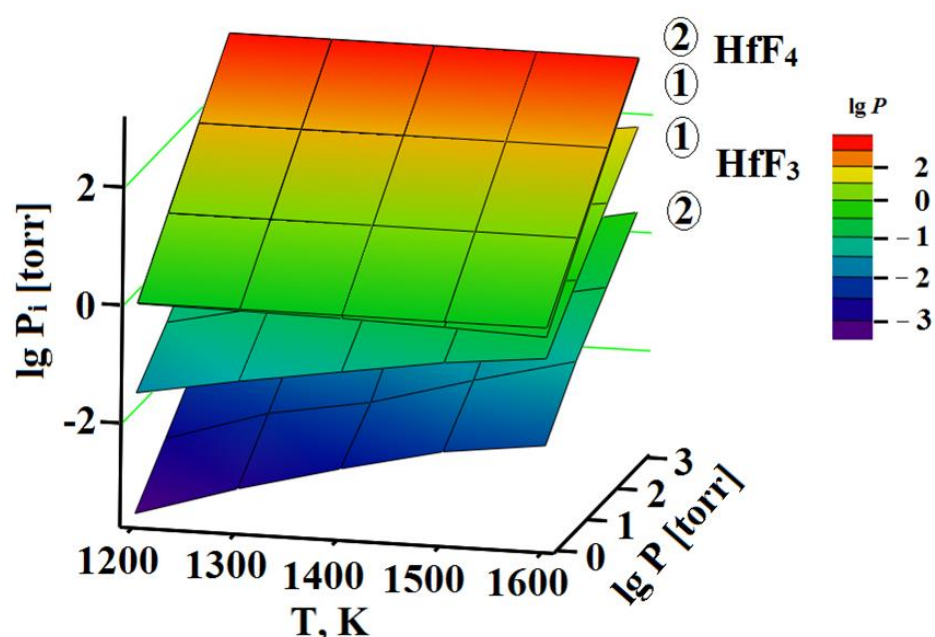
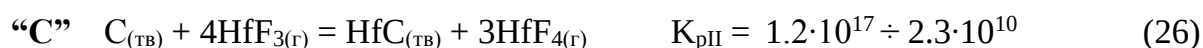


Рисунок 11. Сопоставление равновесного содержания HfF₄ и HfF₃ в газовой фазе в зоне “Hf” (1) и в зоне “С” (2).

Основываясь на результатах термодинамического моделирования, основные реакции (25 – 27), происходящие на границе «твёрдое-газ» можно записать следующим образом (указан диапазон K_p для температур 1200 – 1600 К):



Как следует из результатов термодинамического моделирования, брутто-процесс, представленный реакцией 27, является термодинамически выгодным. Как и в случае моделирования системы $Ta - C - F$, была оценена концентрация соединений-переносчиков гафния в газовой фазе при предполагаемых экспериментальных условиях. При 1300 К максимальное парциальное давление низших фторидов гафния в зоне “Hf” соответствует ~10.7 торр (~ 1.07 об. %) при общем давлении 1000 торр. Доля HfF_3 составляет ~99,997 об. %.

2.1.3. Сравнение систем $Ta - C - F$ и $Hf - C - F$.

Из термодинамического моделирования систем $M - C - F$ ($M = Ta, Hf$) можно сделать следующие выводы:

- Химический транспорт металла через газовую фазу на углерод с образованием карбидных фаз возможен и осуществляется посредством низших фторидов. Основным переносчиком в системе с танталом является TaF_4 , а в системе с гафнием HfF_3 . Движущей силой процесса является градиент концентраций низших фторидов между зонами “М” и “С”.
- С увеличением температуры и уменьшением общего давления в системе доля низших фторидов в газовой фазе возрастает (рисунок 12; Приложение 1). Однако, при увеличении давления в системе уменьшение относительного содержания низших фторидов компенсируется резким ростом парциального давления компонентов-переносчиков (рисунки 9 и 11), что приводит к увеличению выхода в результате химического транспорта [209]. Следует особо подчеркнуть, что относительное содержание компонентов-переносчиков в газовой фазе в зоне “Hf” существенно больше, чем в зоне “Ta”.
- Определены оптимальные параметры для обеих систем с учётом экспериментальных ограничений: температура составляет 1300 К, общее давление в системе – 1000 торр. При одинаковых условиях процесса (при температуре 1300 К и общем давлении 1000 торр) градиент концентраций соединений-переносчиков в газовой фазе между зонами “Hf” и “С” в 190 раз больше, чем между зонами “Ta”

и “С”. Соответственно, эффективность химического транспорта (поток вещества к зоне “С”, скорость осаждения и выход) в системе Hf – C – F выше.

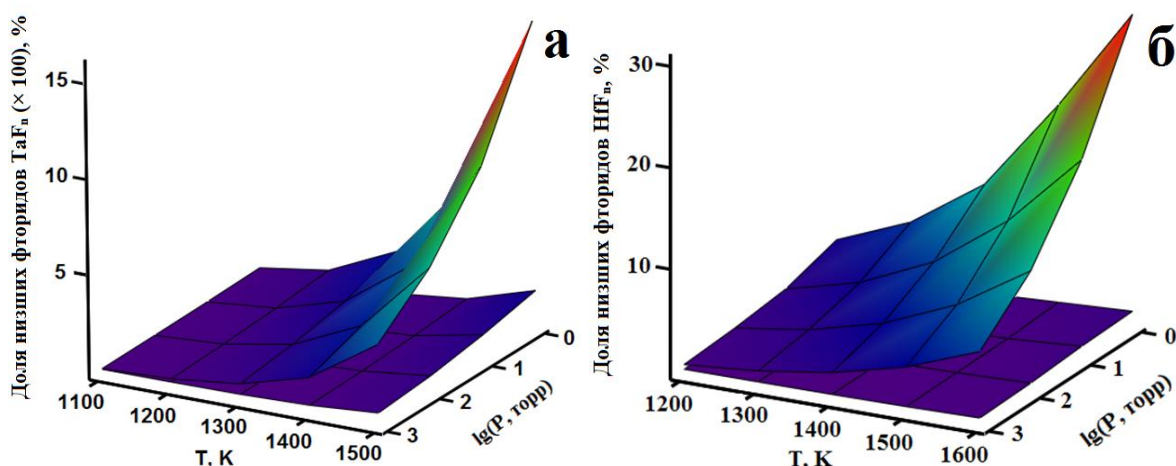


Рисунок 12. Относительное содержание (в %) низших фторидов в газовой фазе для систем Ta – C – F (а) и Hf – C – F (б).

Таким образом, на основании термодинамического моделирования можно сделать вывод, что фторсодержащие системы M – C – F (M = Hf, Ta) могут быть использованы для получения карбидных покрытий на углеродных подложках. Для проведения эффективного процесса целесообразно использовать высокие температуры и давления. Использование кварцевого реактора ограничивает температуру проведения процесса химического осаждения до 1300К. Следует отметить, что моделирование проводилось без учёта возможного влияния материала кварцевого реактора на химический транспорт.

2.2. Термодинамическое моделирование гетерогенных систем M – C – Si – O – F (M = Hf, Ta)

Чтобы оценить влияние оксида кремния (материала реактора) на процессы химического транспорта было проведено дополнительное исследование систем M – C – Si – O – F (M = Ta, Hf). Ранее отмечалось, что при использовании фторсодержащей системы возможно образование Ta₂O₅ на карбидном покрытии вследствие взаимодействия с материалом реактора – кварцем [213], однако изучение этого процесса не проводилось. Предполагалось, что процесс происходит аналогично ранее проведённым исследованиям по хлор- и иодсодержащим системам [213,218,372], в

которых осуществлялся химический транспорт кремния и кислорода через газовую фазу на тантал посредством TaOCl_3 (TaOI_3) и SiCl_4 (SiI_4) с образованием Ta_2O_5 и Ta_2Si . Возможность образования TaOF_3 в реакции TaF_5 с SiO_2 экспериментально была показана в работе [373].

Чтобы учесть влияние оксида кремния, предварительно был проведён расчёт молекулярного состава газовой фазы системы $\text{C} - \text{Si} - \text{O} - \text{F}$, предполагая, что вначале в системе находился CF_4 в количестве 1 моль, а соотношение $\text{Si}:\text{O} = 1:2$ (SiO_2) и находятся в избытке. Было показано, что в диапазоне температур 1000 – 1600 К и давлений 1 – 1000 торр равновесный состав газовой фазы соответствует соотношению $\text{SiF}_4:\text{CO}_2 = 1:1$. Было обнаружено, что при высоких температурах в газовой фазе содержание O_2 и CO молекул растёт и достигает 0,26 и 0,53 % об. соответственно при 1600 К и 1 торр. Соотношение между компонентами даёт основание полагать, что протекает процесс частичной термической диссоциации CO_2 на CO и O_2 . Однако на общее соотношение компонентов $\text{Si}:\text{F}:\text{C}:\text{O}$ этот процесс влияния не оказывает. Таким образом, для учитывания Si и O при моделировании систем $\text{M} - \text{C} - \text{Si} - \text{O} - \text{F}$ в качестве начальных условий состава газовой фазы следует принять мольное соотношение $\text{Si}:\text{F}:\text{C}:\text{O} = 1:4:1:2$.

Далее рассчитывали равновесный состав газовой фазы над конденсированными зонами “М”, “С” и новой зоной “ SiO_2 ”. При моделировании газовой фазы проводился учёт влияния дополнительных частиц: Si_k ($k = 1 - 3$), O_j ($j = 1 - 3$), C_3O_2 , C_2O , CO_2 , CO , Si_2C , SiC , SiC_2 , COF , COF_2 , OF , OF_2 , SiO , SiO_2 , SiOF_2 , SiF_m ($m = 1 - 4$), а также оксиды и оксифториды металлов TaO , TaO_2 , TaOF , TaO_2F , TaOF_2 , TaOF_3 в случае тантала или HfO , HfO_2 , HfOF , HfOF_2 в случае гафния. Термодинамические данные по газообразным фторидам и оксифторидам были взяты из источника [362]. Также в качестве дополнительных конденсированных фаз рассматривались оксиды и силициды металлов. Результаты термодинамического моделирования систем $\text{M} - \text{C} - \text{Si} - \text{O} - \text{F}$ были опубликованы в работах [367,374–378].

2.2.1. Расчёт гетерогенных равновесий в системе $\text{Ta} - \text{C} - \text{Si} - \text{O} - \text{F}$

Основной состав газовой фазы в зоне “Та” представлен на рисунке 13. Согласно результатам моделирования в широком диапазоне температур (1100 – 1600 К) и давлений (1 – 1000 торр), в равновесии с газовой фазой в зоне “Та” находятся конденсированные

фазы Ta, TaO, Ta₂C, Ta₉Si₂. Основным компонентом газовой фазы в зоне “Ta” во всем рассчитанном интервале температур и давлений является SiF₄ (более 90% об.). Содержание TaF₅ в 10 раз меньше содержания SiF₄. Максимальная доля низших фторидов TaF_n ($n \neq 5$) составляет 0,014% (основной компонент – TaF₄ с долей 98,8 %) при T = 1600 К и P = 1 торр. При этом, содержание TaOF₃ достигает $\sim 9,3 \cdot 10^{-4}$ % (об.).

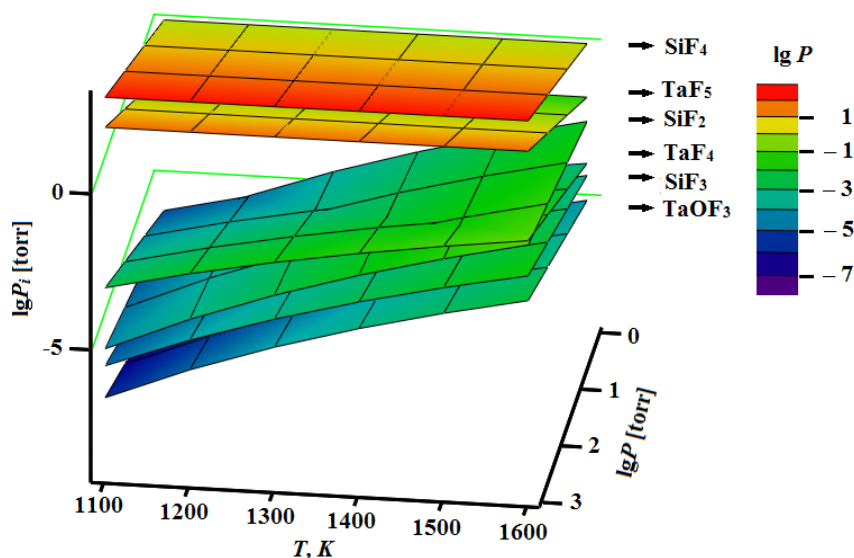


Рисунок 13. Основной ($P_i > 10^{-8}$ торр) состав газовой фазы в зоне “Ta” в зависимости от температуры и общего давления в системе.

В зоне “C” в термодинамическом равновесии с газовой фазой находятся конденсированные TaC и C. Парциальное давление низших фторидов в зоне “C” на 1 – 2 порядка меньше, чем в зоне “Ta”. Следовательно, в качестве переносчиков тантала выступают низшие фториды. Из рисунка 13 следует, что в качестве основного компонента в газовой фазе, равновесной с танталом, присутствует также оксифторид тантала TaOF₃. В зоне “C” равновесное парциальное давление TaOF₃ уменьшается на несколько порядков по сравнению с зоной “Ta”, одновременно содержание CO в газовой фазе над углеродом возрастает (рисунок 14). Следовательно, оксифториды (главным образом, TaOF₃) участвуют в процессе переноса металла на углерод с образованием карбида и CO.

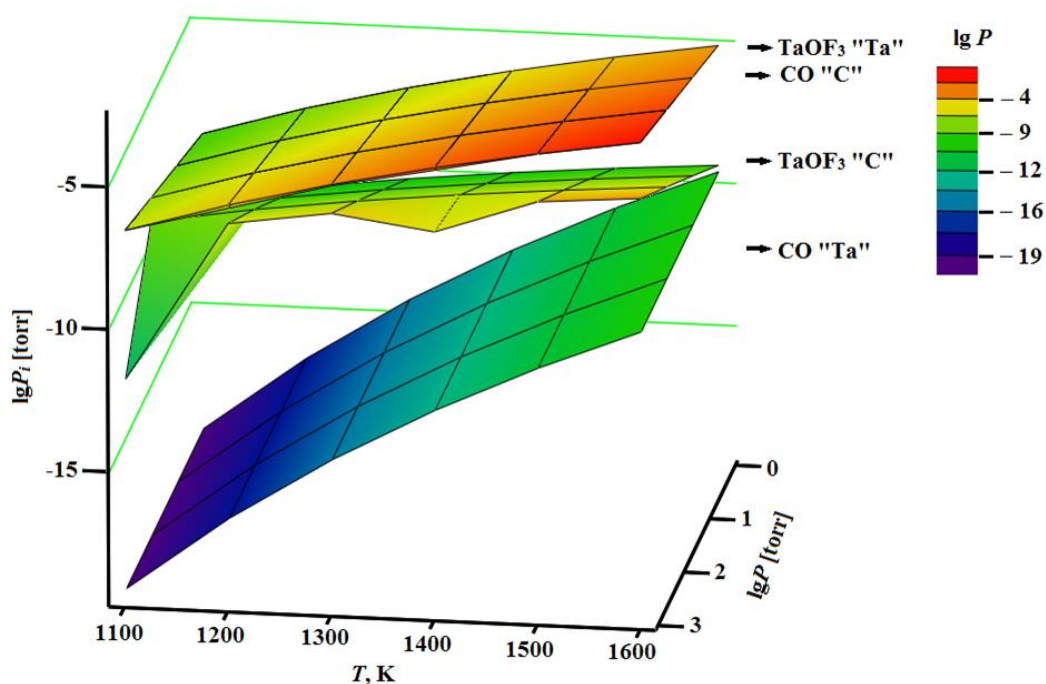
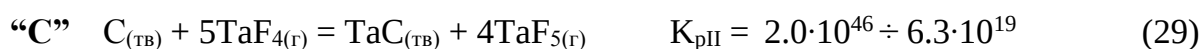
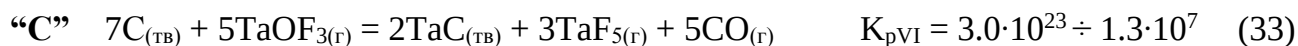


Рисунок 14. Парциальные давления TaOF_3 и CO в зонах “Ta” и “C” в зависимости от температуры и общего давления в системе.

Основываясь на результатах термодинамического моделирования, основные реакции (28 – 30), приводящие к образованию карбида и происходящие на границе «твёрдое-газ», можно записать следующим образом (указан диапазон K_p для температур 1100 – 1600 K):



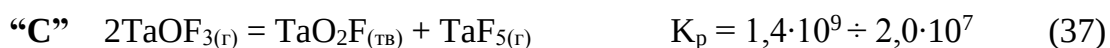
Образование в системе TaOF_3 и участие в карбидообразовании можно описать реакциями (31 – 36), приведёнными ниже:





Как следует из результатов термодинамического моделирования, концентрация TaOF₃ в газовой фазе с увеличением температуры растёт, так как константа равновесия реакции разложения (32) уменьшается с увеличением температуры. На основании результатов термодинамического моделирования сделано предположение о возможном протекании реакций (33 – 35), которые также приводят к формированию карбидов, однако в качестве соединения-переносчика тантала выступает TaOF₃. Было обнаружено, что брутто-процесс (реакция 36) также является термодинамически выгодным, как и представленный реакцией 30.

Следует также обратить внимание, что при переносе из зоны “SiO₂” в зону “C” TaOF₃ может разлагаться по реакциям 37 и 38 с высокой вероятностью, сравнимой с таковой для реакции 33 (K_p рассчитаны для T = 1100 – 1600 K). Таким образом, можно ожидать химический перенос кислорода с образованием Ta₂O₅ и TaO₂F.



При предполагаемых экспериментальных условиях (1300K, 1000 торр) максимальное парциальное давление низших фторидов и оксифторидов тантала в зоне “Ta” соответствует $\sim 9,2 \cdot 10^{-3}$ торр ($\sim 9,2 \cdot 10^{-4}$ %). Доля TaF₄ составляет $\sim 99,79$ %, доля TaOF₃ – 0.19%.

2.2.2. Расчёт гетерогенных равновесий в системе Hf – C – Si – O – F

Согласно термодинамическому моделированию, в зоне “Hf” равновесными с газовой фазой являются конденсированные Hf, HfO₂, HfSi и HfC. Основной состав газовой фазы приведён на рисунке 15 и состоит из фторидов гафния. Общее содержание фторидов гафния в газовой фазе превышает 99.999 об.% во всём рассчитанном диапазоне

температур и давлений. Растворимость гафния в газовой фазе увеличивается с ростом температуры и уменьшением общего давления в системе, что соответствует увеличению концентрации низших фторидов гафния в газовой фазе (HfF_n , $n \neq 4$).

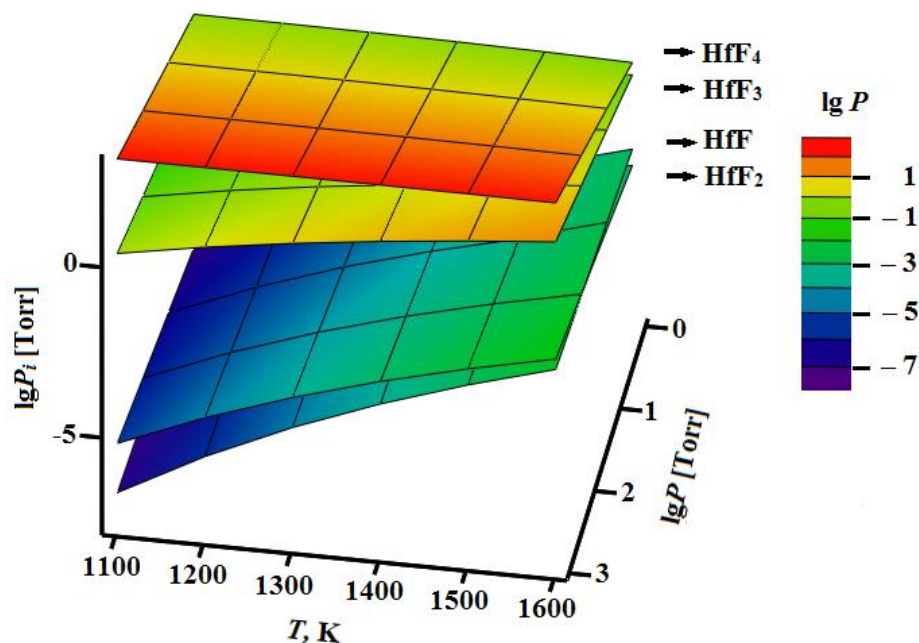
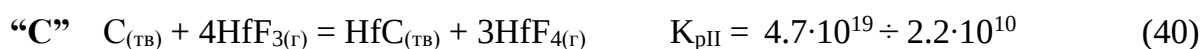


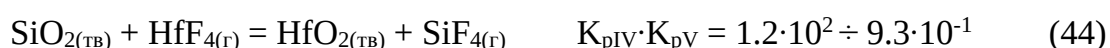
Рисунок 15. Основной состав газовой фазы в зоне “Hf” в зависимости от температуры и общего давления в системе.

В зоне “С” равновесными с газовой фазой оказались только конденсированные С и HfC . Основной состав газовой фазы состоит только из компонентов HfF_4 и HfF_3 . Различия в парциальных давлениях низших фторидов между зонами “Hf” и “С” свидетельствует о наличии потока вещества из одной зоны в другую, в котором основными переносчиками гафния являются низшие фториды.

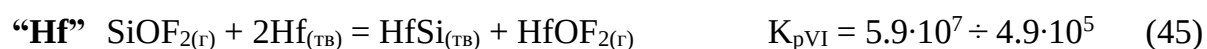
Основываясь на результатах термодинамического моделирования, основные реакции (39 – 41), происходящие на границе «твёрдое-газ» можно записать следующим образом (указан диапазон K_p для температур 1100 – 1600 К):



В системе также присутствует HfOF_2 , образующийся по реакции травления SiO_2 тетрафторидом гафния (реакция 42). Однако, он не является основным компонентом в газовой фазе и, соответственно, не оказывает существенного влияния на процесс карбидообразования в зоне “С”, так как обладает малой стабильностью и быстро распадается на диоксид и тетрафторид гафния в зоне “ SiO_2 ” по реакции 43:



Следует отметить, что несмотря на то, что брутто-процесс по реакции 44, описывающий травление SiO_2 , имеет малую вероятность при больших температурах, парциальное давление HfOF_2 в зоне “ SiO_2 ” меньше, чем в зоне “Hf” в 2 – 10 раз во всем диапазоне температур и давлений. Таким образом, следует подчеркнуть, что из зоны “ SiO_2 ” химический перенос HfOF_2 не происходит. Образование HfOF_2 в зоне “Hf” осуществляется вследствие поступления частиц SiOF_2 из зоны “ SiO_2 ” (является одним из основных компонентов газовой фазы в зоне “ SiO_2 ”), которые взаимодействуют с металлическим гафнием по реакции 45. Однако оксифторид также не становится основным компонентом газовой фазы в зоне “Hf” так как быстро распадается по реакции 46.



При предполагаемых экспериментальных условиях (1300K, 1000 торр) максимальное парциальное давление низших фторидов и оксифторидов гафния в зоне “Hf” соответствует ~10.7 торр (~ 1.07 %) при общем давлении 1000 торр. Доля HfF_3 среди соединений-переносчиков составляет ~99,997 %, доля HfOF_2 ~ 10^{-6} %.

2.2.3. Сравнительный анализ гафний- и танталсодержащих систем

Из термодинамического моделирования систем $M - C - Si - O - F$ ($M = Ta, Hf$) можно сделать следующие выводы:

- Химический транспорт металла через газовую фазу на углерод возможен и осуществляется посредством низших фторидов и оксифторидов. Основным переносчиком в системе с танталом является TaF_4 , а в системе с гафнием HfF_3 . Движущей силой процесса является градиент концентраций соединений-переносчиков между зонами “М” и “С”.

- С увеличением температуры и уменьшением общего давления в системе доля соединений-переносчиков в газовой фазе возрастает (рисунок 16). Следует отметить, что для системы $Ta - C - Si - O - F$ доля переносчиков в газовой фазе существенно меньше (в 6.5 раз), по сравнению с системой $Ta - C - F$ и почти не зависит от общего давления в системе (рисунок 16а). В то же время, доля переносчиков в системе $Hf - C - Si - O - F$ практически совпадает со значениями для системы $Hf - C - F$ (рисунок 16б).

- В системах возможен химический транспорт углерода из зоны “С” в зону “М”. Перенос осуществляется соединением CO , который образуется в зоне “С” в результате взаимодействия оксифторидов (главным образом, $TaOF_3$ или $HfOF_2$) с углеродом.

- Оптимальные параметры проведения химического транспорта для обеих систем были выбраны по аналогии с ранее рассмотренными системами $M - C - F$ ($M = Hf, Ta$): 1300 К и 1000 торр. При одинаковых условиях процесса (при температуре 1300 К и общем давлении 1000 торр) градиент концентраций между зонами “Hf” и “С” более чем в 1000 раз больше, чем между зонами “Ta” и “С”. Соответственно, эффективность химического транспорта в системе $Hf - C - Si - O - F$ выше.

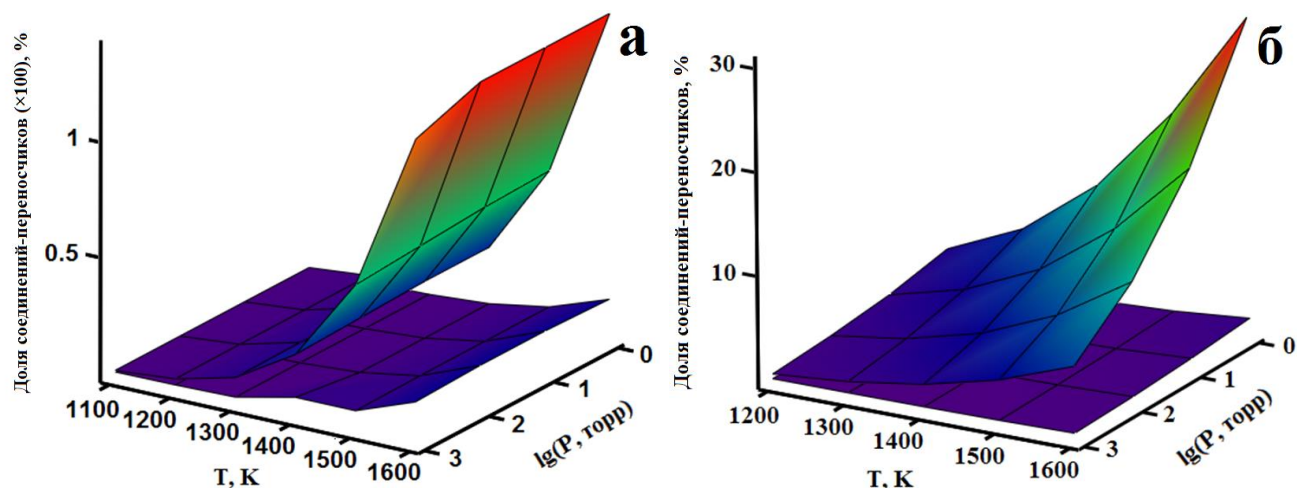


Рисунок 16. Относительное содержание (в %) низших фторидов в газовой фазе для систем Ta – C – Si – O – F (а) и Hf – C – Si – O – F (б).

С использованием метода термодинамического моделирования показано, что в системах M – C – F (M = Hf, Ta) возможно осуществить химический транспорт через газовую фазу на углерод с образованием тугоплавкого карбида. Согласно результатам моделирования, образование карбидов TaC и HfC на углероде возможно в широком интервале температур и давлений ($T = 1100 - 1600$ К, $P = 1 - 1000$ торр). Формирование карбидов осуществляется посредством взаимодействия низших фторидов металлов (главным образом TaF₄ или HfF₃) с углеродом с образованием высшего фторида и карбида. Схематически, процесс химического транспорта в системе M – C – F представлен на рисунке 17а.

Поскольку процессы химического транспорта зачастую осуществляются в реакторах, изготовленных из кварцевого стекла, было осуществлено термодинамическое моделирование системы M – C – Si – O – F с целью определить возможное влияние материала реактора на химические процессы. Методом моделирования было показано, что в газовой фазе появляются Si – и O – содержащие компоненты, которые участвуют в процессах переноса и влияют на карбидообразование. Было обнаружено, что система с танталом оказалась более чувствительной к присутствию SiO₂, что привело к снижению эффективности процесса карбидообразования, которая заключается в снижении массопереноса в зону “С” не только вследствие уменьшения градиента концентраций соединений-переносчиков между зонами “Та” и “С”, но и общего снижения равновесной концентрации компонентов в газовой фазе каждой зоны. В свою очередь, система с гафнием демонстрирует высокую устойчивость к влиянию SiO₂ на процессы переноса.

Следует подчеркнуть, что в присутствии SiO_2 становится возможным химический перенос углерода через газовую фазу посредством образования CO в зоне “С”. Была рассмотрена возможность формирования карбидов посредством восстановления углеродом оксифторидов (главным образом TaOF_3 и HfOF_2). Показано, что процессы карбидообразования с участием оксифторидов имеют место, однако вносят заметный вклад только в системе $\text{Ta} - \text{C} - \text{Si} - \text{O} - \text{F}$, так как в системе с гафнием концентрация оксифторидов незначительна. На основании термодинамического моделирования была предложена схема основных процессов химического транспорта, протекающая в системах $\text{M} - \text{C} - \text{Si} - \text{O} - \text{F}$ (рисунок 17б).

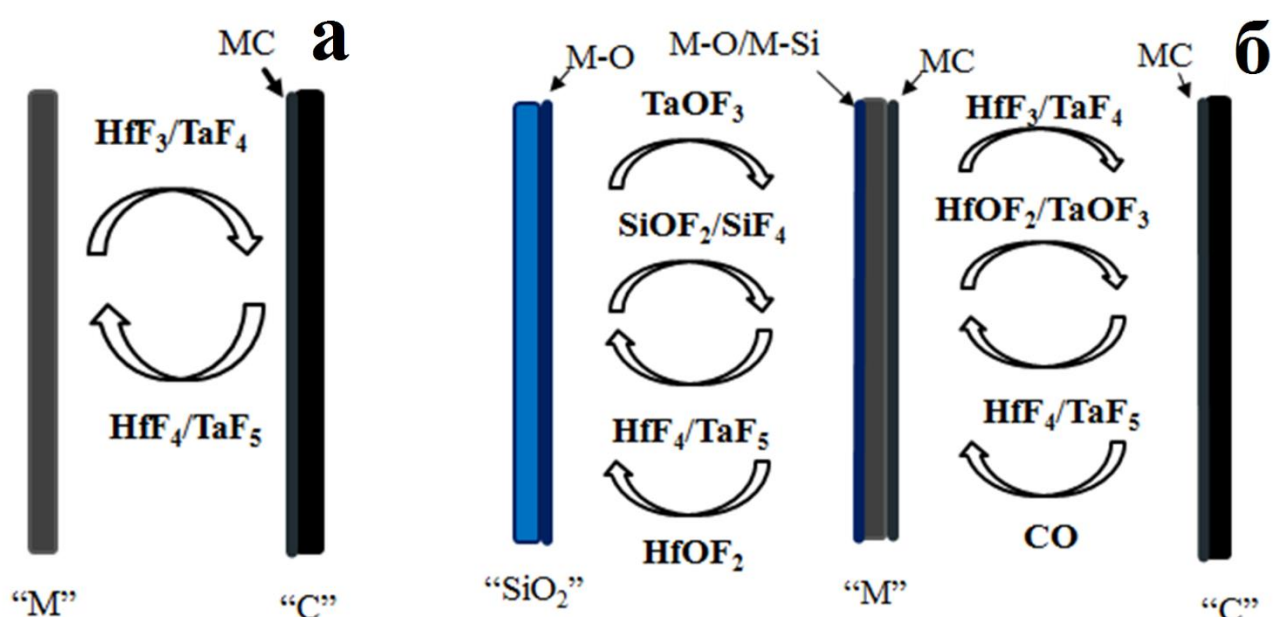


Рисунок 17. Схемы основных процессов химического транспорта, протекающих в системах $\text{M} - \text{C} - \text{F}$ (а) и $\text{M} - \text{C} - \text{Si} - \text{O} - \text{F}$ (б).

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Исходные вещества

В работе были использованы следующие реактивы и материалы:

1. Металлы: тантал прутковый марки ТВЧ-1 (ТУ 95.234-74) с содержанием основного компонента более 99,68% и стружка, изготовленная из прутка; гафний иодидный марки ГФИ-1 (ГОСТ 22517-77) (содержание Hf не менее 98,8%) и стружка, изготовленная из прутка, иридий порошок марки ИА-1 (ГОСТ 12338-81) с содержанием иридия не менее 99,96%.
2. Тетрафторметан (Хладон-14), ГОСТ 301-14-78-92, объёмная доля CF_4 не менее 99,3%.
3. Углеродные материалы: углеродные волокна марки УКН-5000 (ГОСТ 28008-88) на основе полиакрилонитрила, предварительно обработанные от аппрета в смеси растворителей этанол/ацетон с соотношением 50:50 и прогреты при температуре 700°C в вакууме; углеродный волокнистый материал с содержанием углерода не менее 99% (ГОСТ 28005-88); фольга из терморасширенного графита марки ГФ-200-0,3/1,0-400 (ТУ 5728-003-93978201-2008) с содержанием углерода не менее 99,5%.
4. Трубы кварцевые (ТУ 5932-014-00288679-01).
5. Карбиды: карбид гафния квалификации Ч (ТУ 6-09-03-361-78), карбид тантала квалификации ХЧ (ТУ 6-09-03-443-77).

3.2. Методики экспериментов

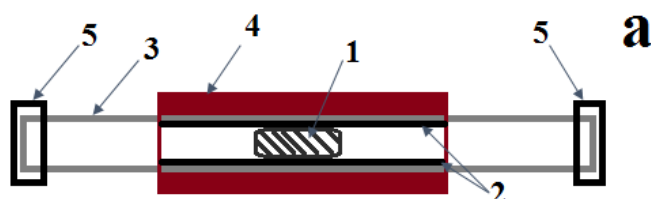
3.2.1. Осаждение карбидов гафния и тантала RCVD методом

Эксперименты по реакционному осаждению из газовой фазы карбидов гафния и тантала были проведены в замкнутом реакторе в двух вариантах (рисунок 18 а, б). В первом варианте (рисунок 18 а) металлическая стружка плотно упаковывается в цилиндр из металлической фольги, который в свою очередь помещали в цилиндр из терморасширенного графита. Длина цилиндра из терморасширенного графита составляла ~ 50 см. Подложки для осаждения (углеродный волокнистый материал) помещали внутрь металлического цилиндра со стружкой. В качестве металлов использовали тантал или

гафний. Коаксиально расположенные цилиндры помещали в центральную часть трубчатого кварцевого реактора длиной 1 метр таким образом, чтобы цилиндр из металлической фольги находился в изотермической зоне (~12 см). Реактор предварительно вакуумировали и прогревали при температуре эксперимента не менее 3 часов. В качестве транспортного агента использовали газообразный CF_4 . Эксперименты проводились при температуре 1250 К в течение 6, 12, 24 и 36 часов при общем давлении CF_4 760 торр.

На основе данных, полученных в результате термодинамического моделирования (глава 2) и литературных данных о физико-химических свойствах высших фторидов тантала и гафния [379–381] можно заключить, что описанная конфигурация эксперимента позволяет минимизировать попадание О-содержащих компонентов в реакционную зону и обеспечивает условия, приближенные к условиям $\text{M} - \text{C} - \text{F}$ ($\text{M} = \text{Hf}, \text{Ta}$) системы.

Второй вариант (рисунок 18 б) заключался в том, что экспериментальный цилиндр из терморасширенного графита помещался в кварцевую ампулу. Затем, ампулу вакуумировали и прогревали при температуре 1273 К с выдержкой не менее 3 часов. После охлаждения, ампулу заполняли CF_4 до давления 200 торр, запаивали и помещали в вертикальную печь. Изотермическая зона совпадала с размером ампулы. Эксперименты проводились при температуре 1273 К в течение 24 и 48 часов. Поскольку кварцевая ампула полностью находится в изотермической зоне, фториды металлов могут беспрепятственно взаимодействовать со стенкой кварцевого реактора. Образующиеся Si- и О-компоненты диффундируют в реакционный цилиндр и могут влиять на процессы реакционного осаждения, обеспечивая условия $\text{M} - \text{C} - \text{Si} - \text{O} - \text{F}$ системы.



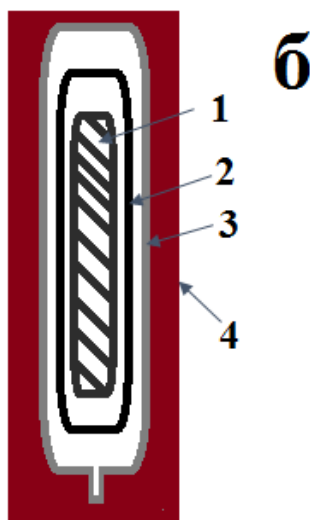


Рисунок 18. Конфигурация реакторов для реакционного осаждения из газовой фазы: а – система М – С – F, б – система М – С – Si – O – F; 1 – цилиндр из металлической фольги, содержащий стружку и углеродный образец в центре, 2 – цилиндр из терморасширенного графита; 3 – кварцевый реактор с холодными стенками (а) / кварцевая ампула (б), 4 – трубчатая печь, 5 – фланцы.

3.2.2. Осаждение иридиевых покрытий МО CVD методом

Для осаждения иридиевых покрытий был использован *трис*-ацетилацетонат иридия (III) $\text{Ir}(\text{acac})_3$, полученный по оригинальной методике в ИНХ СО РАН из порошка металлического иридия [330]. Осаждение проводилось на углеродные подложки и на подложки, предварительно покрытые карбидным слоем по методу реакционного осаждения из газовой фазы. Процессы осаждения иридиевых покрытий из паров $\text{Ir}(\text{acac})_3$ проводили на установке (реактор вертикального типа с холодными стенками) при давлении 760 торр. В качестве газа-реагента использовали водород (2 л/ч), газа-носителя – аргон (1 л/ч). При осаждении иридия на углеродные волокна варьировалась температура осаждения и общее давление в реакторе. Время осаждения составило 2 часа.

3.2.3. Реакционное осаждение тугоплавких соединений тантала и гафния на углеродные подложки с предварительно нанесенным на них покрытием из иридия

Эксперименты по осаждению иридия на углеродные подложки методом МОСVD были проведены д.х.н. Н.Б. Морозовой (ИНХ СО РАН). Часть образцов с иридиевым

покрытием (Таблица 1) далее подвергалась высокотемпературной термообработке в вакууме при 1600°C в течение 1 часа. Скорость нагрева составляла 640°C/ч, скорость охлаждения 300°C/ч. Затем, в соответствии с последовательностью, описанной в разделе 3.2.1 (рис. 18 б), проводили осаждение тугоплавких соединений тантала или гафния методом RCVD на иридиевые покрытия (1000°C, 48 часов).

Таблица 1. Типы образцов, полученных на углеродных материалах с предварительно нанесенным иридиевым покрытием

Исходная подложка	Термообработка, T, °C	Система RCVD	Обозначение образцов
Ir/ УМ	1600°C	Hf – C – Si – O – F	М-1
Ir/ УМ	Нет	Hf – C – Si – O – F	М-2
Ir/ УМ	1600°C	Ta – C – Si – O – F	М-3
Ir/ УМ	нет	Ta – C – Si – O – F	М-4

Таким образом, совокупность описанных выше экспериментальных вариантов осуществления процессов осаждения комплексных покрытий на углеродные подложки можно описать схемой, представленной на рисунке 19.

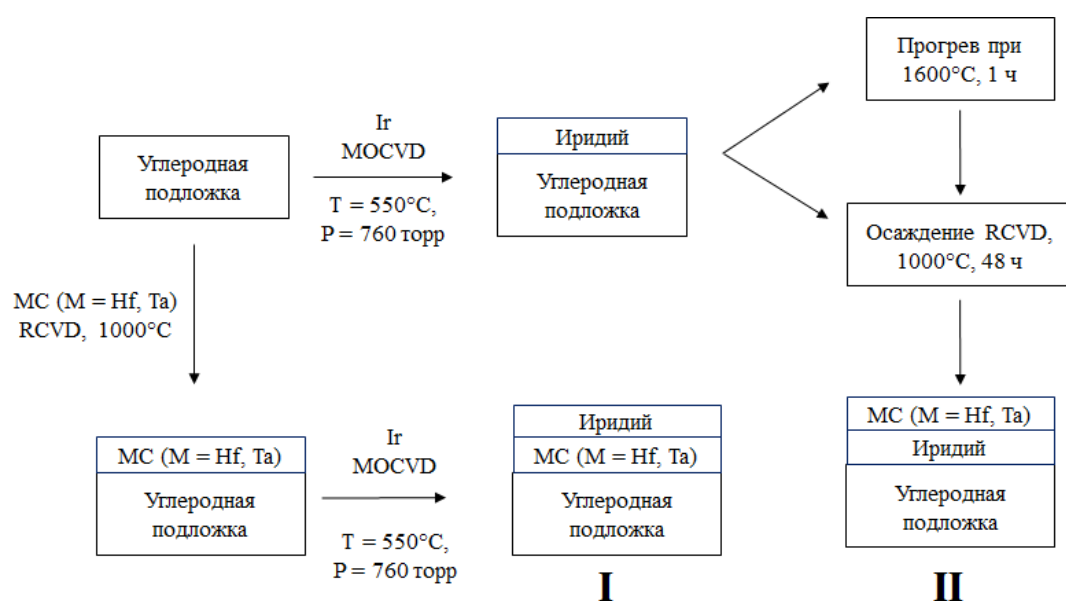


Рисунок 19. Совокупность экспериментальных вариантов осуществления процессов осаждения комплексных покрытий на углеродные подложки.

Путь **I** отражает последовательность осаждения комплексных покрытий: углеродная подложка – RCVD покрытие из тугоплавких соединений переходных металлов (гафния или тантала) – иридиевое покрытие, полученное MOCVD методом. Результаты и их обсуждение представлены в **Главе 4** настоящей работы.

Путь **II** отражает последовательность осаждения комплексных покрытий: углеродная подложка – иридиевое покрытие, полученное MOCVD методом – RCVD покрытие из тугоплавких соединений переходных металлов (гафния или тантала). Результаты и их обсуждение представлены в **Главе 5** настоящей работы.

3.2.4. Твердофазное взаимодействие иридия с карбидами гафния и тантала

Исходные вещества

Исходный карбид гафния растирали в агатовой ступке в течение 5 минут. Затем, исходный карбид гафния и растёртый в ступке были упакованы в фольгу из терморасширенного графита и прогреты при 1600°C в высокотемпературной вакуумной печи СНВЭ-1,7.3.1,7/20 (“ПРИЗМА”, Россия). Нагрев проводили со скоростью 640°C/ч. Длительность термической обработки составила 4 часа. Охлаждение печи проводилось со скоростью 300°C/ч. Исходный порошок иридия был подвергнут аналогичной обработке (растирание в агатовой ступке и термическая обработка при 1600°C).

Взаимодействие монокарбидов HfC и TaC с иридием.

Для изучения механизма взаимодействия монокарбидов с иридием было приготовлено несколько смесей исходных порошков MC – Ir (M = Hf, Ta), которые затем прошли термическую обработку при различных условиях. Продукты, полученные в системах MC – Ir были исследованы в зависимости от температуры термической обработки, времени, состава исходной смеси (MC:Ir = 1:1 или 1:3) и типа предварительной обработки (с или без растирания смеси порошков в агатовой ступке). Смеси были упакованы в фольгу из терморасширенного графита и прогреты в вакууме 10⁻⁵ торр со скоростью нагрева 640°C/ч. Температура и время термической обработки смесей представлены в таблице 2.

Таблица 2. Экспериментальные параметры термической обработки смеси порошков монокарбида металла и иридия.

T, °C	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
τ , ч	1	1	1	1	1	1	1, 2, 3, 4

3.2.5. Проведение испытаний образцов в высокоскоростном потоке плазмы

Для испытаний абляционной стойкости систем М – Ir – С (М – Hf, Ta), были получены компактные образцы. Для этого, порошки компонентов смешивались для получения смеси с мольным соотношением переходного металла к иридию как 1:1.2. Дополнительно в смесь было добавлено малое количество кремния (~ 15 об. %) в качестве спекающей добавки. Спекание компонентов проводили в течение 2 часов при 1600°C. Скорость нагрева составила 640°C/ч, скорость охлаждения 300°C/ч.

Абляционную стойкость образцов тестировали с использованием плазматрона ЭДГ-200М (АО «ЦНИИСМ», г. Хотьково). Диапазон силы тока составил 120 – 400 А, напряжение в плазматроне равнялось 120 В. Скорость струи составляла 300 м/с. Образцы закреплялись на испытательном стенде перпендикулярно потоку в держателе из силицированного УУКМ (рисунок 20). Температура поверхности образца достигала 2200°C, время тестирования составляло не более 1000 с при максимальной температуре.

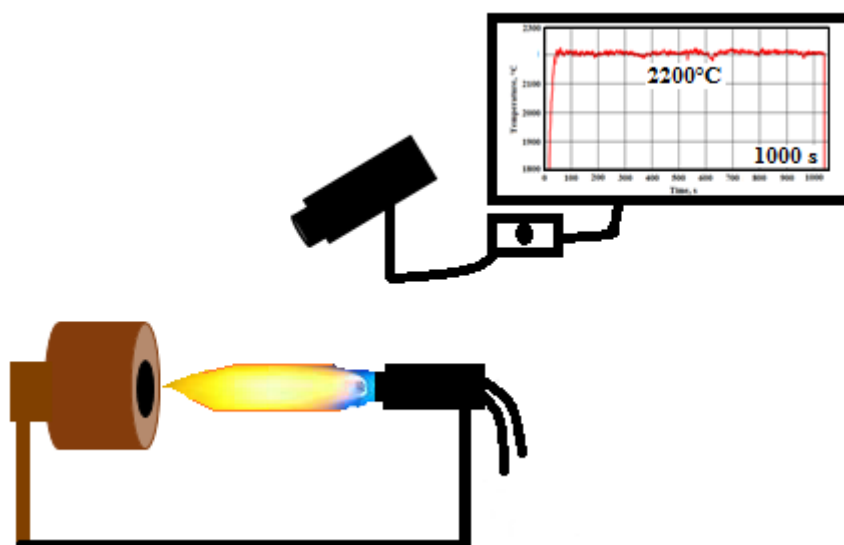


Рисунок 20. Схема проведения абляционных испытаний.

3.3. Физико-химические методы исследования

Морфология и элементный состав

Морфология образцов изучалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующих микроскопов ТМ-1000 (Hitachi Ltd., Япония) и MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия). Для проведения электронно-микроскопического анализа высокого разрешения на образцы напыляли слой хрома. Микроскопы оснащены оборудованием для проведения энергодисперсионного анализа (ЭДС, energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) SwiftED-TM и INCA Energy 450 XMax 80 (Oxford Instruments Analytical Ltd., Великобритания), соответственно. Для определения элементного состава были приготовлены шлифы образцов. Образцы фиксировали в эпоксидной смоле, разрезали и шлифовали алмазной суспензией (MonoSyn Duo, Synercon, Германия). Коэффициент вариации для ЭДС анализа, характеризующий воспроизводимость одного определения, оценивается $\sim 1\%$ в случае содержания компонентов более 10%.

Рентгенофазовый анализ

Регистрация дифрактограмм проводилась на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS, Германия) в геометрии $\Theta - \Theta$ с использованием излучения CuK_α ($\lambda_1 = 1.54056 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.54439 \text{ \AA}$). Дифрактометр оснащён одномерным детектором Lynx-Eye и K_β фильтром. Съёмка обзорных дифрактограмм проводилась в диапазоне $2\Theta = 10 - 90^\circ$. Для изучения твердофазного взаимодействия в смесях монокарбидов с иридием съёмка проводилась в диапазоне $2\Theta = 30 - 130^\circ$. Фазовый анализ (РФА) проводился при помощи программного комплекса DIFFRAC^{plus} с использованием базы данных ICDD PDF 2 (2010 г). Уточнение параметров элементарных ячеек и размеров кристаллитов проводили по полнопрофильному методу Ритвельда с помощью программы TOPAS 4.2. Данные о структурах фаз были взяты из базы данных ICSD (1998 г). Инструментальный вклад был рассчитан с использованием метода фундаментальных параметров [382].

Состав карбидов определяли по правилу Вегарда [383], предполагая выполнение линейного закона. По литературным данным [114,115] были построены зависимости параметров решётки TaC_x , а также зависимость объёма элементарной ячейки Ta_2C_x от состава (x). Для HfC_x по литературным данным [113] были построены зависимости параметра решётки HfC_x от его состава для областей $x = 0.83(0) - 1.00$ и $x = 0.62 - 0.83$, соответственно. Построенные зависимости были аппроксимированы соответствующими

прямыми $y = A + B \cdot x$ по методу наименьших квадратов. Далее, из экспериментальных дифрактограмм с помощью программы TOPAS 4.2 были определены параметры решетки карбидов. Из уравнений зависимости $y = A + B \cdot x$ были получены значения x для карбидных фаз.

На основе данных о параметрах решётки твёрдых растворов $M\text{Ir}_{3\pm x}$ ($M = \text{Hf}, \text{Ta}$) и др. были рассчитаны составы. Для ГЦК элементарной ячейки объём рассчитывается по формуле 2:

$$V_{\text{эя}} = 4 \times \frac{4}{3k} \pi R_{\text{ат}}^3 \quad (2)$$

В формуле: k – коэффициент упаковки, $V_{\text{эя}}$ – объём ГЦК ячейки, $R_{\text{ат}}$ – атомный радиус. Коэффициент упаковки для ГЦК ячейки составляет $\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0.74$. Объём элементарной кубической ячейки равен a^3 , где a – параметр решётки. Для иридия можно рассчитать объём элементарной ячейки (V_1) по формуле 2, используя радиус изолированного атома ($R_{\text{ат}} = 1.80 \text{ \AA}$), который составляет $131.963 \text{ \AA}^3$. Из данных о параметре ячейки ($a = 3.840 \text{ \AA}$), объём ГЦК решётки иридия (V_2) рассчитан как $56.623 \text{ \AA}^3$. Коэффициент корреляции (q) для ГЦК решётки иридия составляет $V_2/V_1 = 0.429$.

Аналогично рассчитывается, используя данные радиусов изолированных атомов $2.08 \text{ \AA}$ и $1.80 \text{ \AA}$ для гафния и иридия соответственно, объём элементарной ячейки стехиометрического HfIr_3 , который составляет $149.878 \text{ \AA}^3$ (формула 3).

$$V_1(\text{HfIr}_3) = 4 \times \frac{4}{3 \times 0.74} \pi (0.25 \times R_{\text{Hf}}^3 + 0.75 \times R_{\text{Ir}}^3) = 149.878 \text{ \AA}^3 \quad (3)$$

Из данных о параметре ячейки ($a = 3.935 \text{ \AA}$) для стехиометрического HfIr_3 , объём кристаллической решётки составляет $60.390 \text{ \AA}^3$. Коэффициент корреляции (q) для фазы HfIr_3 равен 0.407 .

Принимая во внимание данные о максимальном и минимальном параметре решётки для $\text{HfIr}_{3\pm x}$ фазы (3.961 and $3.921 \text{ \AA}$, соответственно), можно рассчитать диапазон составов по формуле (4):

$$V_{\text{эя}}(\text{HfIr}_{3\pm x}) = 0.407 \times 4 \times \frac{4}{3 \times 0.74} \pi ((0.25 + x)R_{\text{Hf}}^3 + (0.75 - x)R_{\text{Ir}}^3) \quad (4)$$

Таким образом, диапазон составов для фазы $\text{HfIr}_{3\pm x}$ меняется от $\text{HfIr}_{2.43}$ до $\text{HfIr}_{3.39}$ (70.8 ат. % и 77.2 ат. % иридия, соответственно).

Аналогичным образом рассчитывается состав $\text{Ir}(\text{Hf})$ твёрдого раствора (формула 5).

$$V_{\text{я}}(\text{Ir}(x\text{Hf})) = 0.429 \times 4 \times \frac{4}{3 \times 0.74} \pi((x)R_{\text{Hf}}^3 + (1-x)R_{\text{Ir}}^3) \quad (5)$$

Таким образом, максимальная растворимость гафния в иридии составляет 1.3 ат. % (максимальный параметр решётки 3,849Å) в экспериментальных условиях. Для определения предельной растворимости углерода в иридии с образованием метастабильного твёрдого раствора замещения Ir(C) в формуле 4 используются радиусы изолированных атомов углерода и иридия (0,67Å и 1,80Å соответственно). Таким образом, максимальная растворимость углерода в иридии составляет 1.4 ат. % (минимальный параметр решётки 3,823Å). Расчёты для системы TaC – Ir проводили аналогичным образом, используя радиус изолированного атома тантала 2.00Å, параметр решётки TaIr₃ стехиометрического состава а = 3.886Å [356].

Спектроскопические методы анализа

Спектры комбинационного рассеивания (КР) записывали с использованием спектрометра RFS 100/S (Bruker), оснащённый Nd-YAG лазером с длиной волны 1064 нм. Мощность лазерного излучения 100 мВт. Образцы порошков составов MC:Ir (Hf, Ta) = 1:3 предварительно смешивались с KBr в соотношении 1:50. Обработка спектров проводилась с использованием программного обеспечения Fityk 0.9.8 [384]. Пики описывались профилями функций Войта [385,386]. Накопление спектров проводилось 7 часов для увеличения отношения сигнал/шум.

Измерение механических свойств волокон

Измерение диаметра углеродных волокон с иридиевым покрытием проводилось с использованием метода лазерной интерферометрии с использованием красного лазера с $\lambda = 650$ нм. Выборка волокон для каждого образца составила не менее 120 штук. Таким образом, погрешность измерения диаметра не превышала 0,7 – 1 %.

Для того, чтобы измерить прочность углеродных волокон с иридиевым покрытием был использован испытательный комплекс Instron 5944. Образцы углеродных волокон клеивались в бумажные рамки и закреплялись, как показано на рисунке 21. Испытуемая длина составляла 10 мм. Скорость растяжения составляла 1 мм/мин.

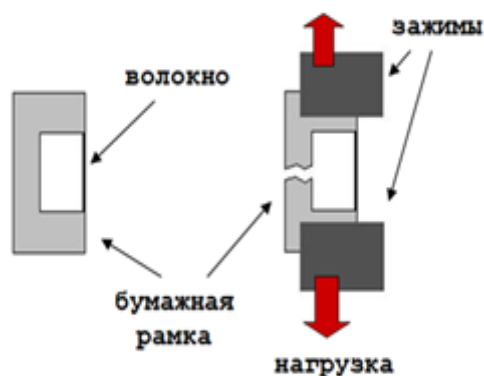


Рисунок 21. Схема закрепления бумажной рамки с волокном в зажимах установки Instron 5944.

Полученные результаты по прочности одиночных волокон были обработаны с использованием бимодального распределения Вейбулла. Распределение Вейбулла использует модель наислабейшего звена [387]. Бимодальный закон по формуле 6 предполагает наличие двух типов независимых (непересекающихся) совокупностей дефектов [387,388],

$$P(x) = f \left(1 - \exp \left(- \left(\frac{x}{\sigma_1} \right)^{m_1} \right) \right) + (1 - f) \left(1 - \exp \left(- \left(\frac{x}{\sigma_2} \right)^{m_2} \right) \right) \quad (6)$$

Где P – вероятность разрушения, σ_1 и σ_2 – параметры масштаба (напряжение (характеристическая прочность), при которой разрушение будет составлять 63,2%), m_1 и m_2 – параметры формы (модули Вейбулла), f – доля волокон в выборке, содержащие совокупность дефектов только одного типа.

ГЛАВА 4. КОМПЛЕКСНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА УГЛЕРОДНЫХ ПОДЛОЖКАХ, ОСАЖДЁННЫЕ В ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ «RCVD ПОКРЫТИЕ ИЗ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (ГАФНИЯ И ТАНТАЛА) – ИРИДИЕВОЕ ПОКРЫТИЕ, ПОЛУЧЕННОЕ МОСVD МЕТОДОМ»

Как упоминалось ранее, одной из концепций защитных систем для экстремальных условий эксплуатации является использование многослойных защитных покрытий на углеродных материалах [85,103,104]. Основным компонентом многослойной защиты является иридий или интерметаллиды на его основе, которые сочетают свойства диффузионного барьера для кислорода и углерода, а также имеют низкую скорость рецессии в окислительной среде. К сожалению, иридиевые покрытия имеют слабую адгезию к углеродной подложке, что может приводить к деламинации покрытий от углеродного субстрата (**раздел 1.2.2**). В работе [389] сформулированы общие подходы к предотвращению деламинации покрытий, которые заключаются в следующем: 1) минимизация различий КТР и предотвращение накопления нескомпенсированных механических напряжений на границе раздела покрытие – подложка; 2) использование покрытий малой толщины; 3) достижение прочной связи между покрытием и подложкой. В качестве возможного решения проблемы предлагается использование промежуточного слоя из тугоплавкого карбида [85,103,104,389]. Химическая стабильность на границах MC/C и MC/MIr₃, изученная на примере соединений гафния, способствовала развитию этого подхода в нескольких работах (**раздел 1.2.4**). Таким образом, первая последовательность, рассмотренная нами для получения комплексных покрытий, была «RCVD покрытие из карбидов переходных металлов – иридиевое покрытие, полученное методом МОСVD».

4.1. RCVD покрытие из тугоплавких соединений переходных металлов (гафния и тантала) на углеродных подложках

4.1.1. Процессы реакционного осаждения в системе Hf – C – F

В ходе эксперимента (раздел 3.2.1, рисунок 18а) исходные вещества меняли цвет, что свидетельствует о протекании химической реакции. Гафниевая стружка почернела и стала хрупкой. Согласно данным РФА, основной состав стружки – монокарбид гафния (86 масс. %). Как показано на рисунке 16, в качестве дополнительных примесных фаз на

стружке обнаружены HfO_2 моноклинной модификации и Hf в количестве 6 и 8 масс. % соответственно. Кремнийсодержащие компоненты отсутствуют, что свидетельствует о достаточной изоляции стенок кварцевого реактора. Образование незначительных количеств моноклинного HfO_2 можно объяснить взаимодействием остаточного кислорода и паров воды с металлом в процессе предварительного вакуумирования и прогрева.

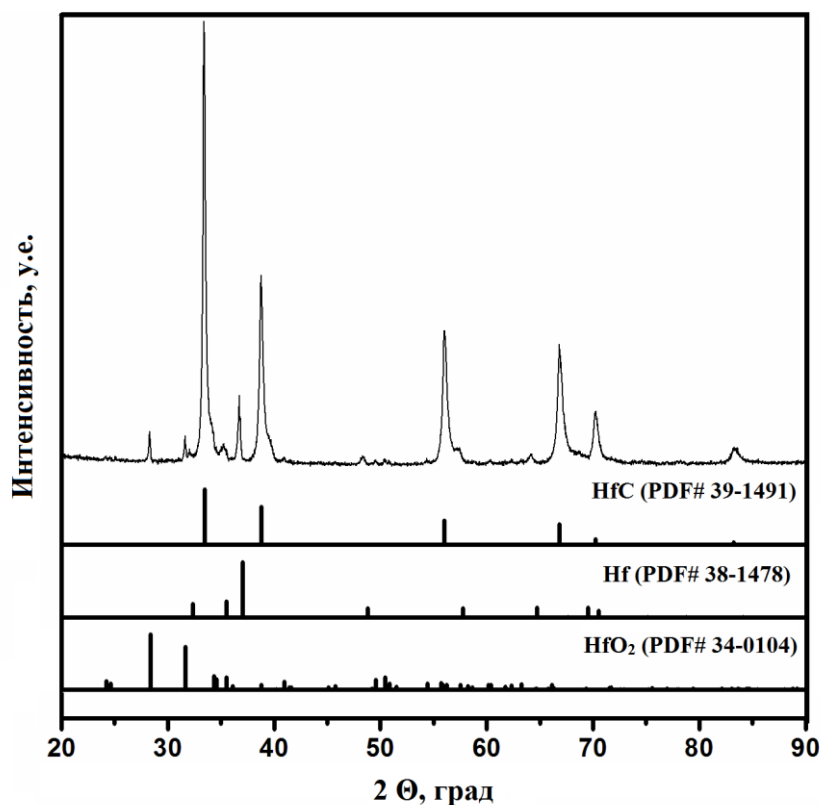


Рисунок 22. Рентгенофазовый анализ гафниевой стружки после 24 ч эксперимента.

Углеродная подложка, помещённая в реакционную зону меняет цвет с чёрного на серебристо-серый. Согласно данным РФА, покрытие серебристо-серого цвета на углеродных подложках представляет собой карбид гафния (рисунок 23). С увеличением времени эксперимента с 24 до 36 ч состав покрытия изменяется от $\text{HfC}_{0.98}$ до $\text{HfC}_{0.80}$. (рисунок 23).

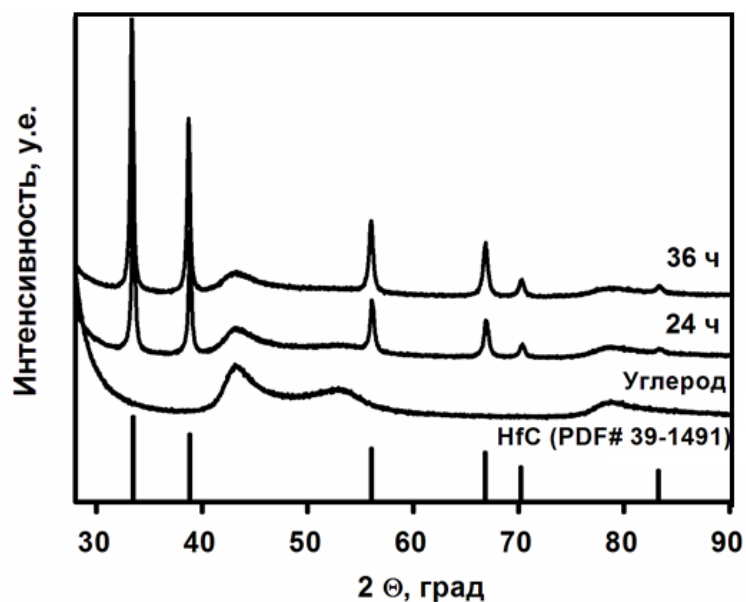


Рисунок 23. Рентгенофазовый анализ углеродных подложек до и после эксперимента.

В холодных зонах реактора осаждался конденсат в виде белого кристаллического налёта, устойчивый на воздухе. Согласно данным РФА (рисунок 24), конденсат состоит из моноклинной (87 %) и тетрагональной (13 %) модификаций HfF_4 . Малоинтенсивные дополнительные рефлексы ($2\Theta \approx 21.9, 27.2, 27.8, 35.2, 35.7^\circ$) могут относиться к HfOF_2 , образующемуся в результате частичного гидролиза тетрафторида гафния [390]. Следует особо подчеркнуть, что наличие в составе конденсата тетрафторида гафния, а также отсутствие силицидов гафния в зоне металлического гафния свидетельствует о достаточной изоляции кварцевого реактора.

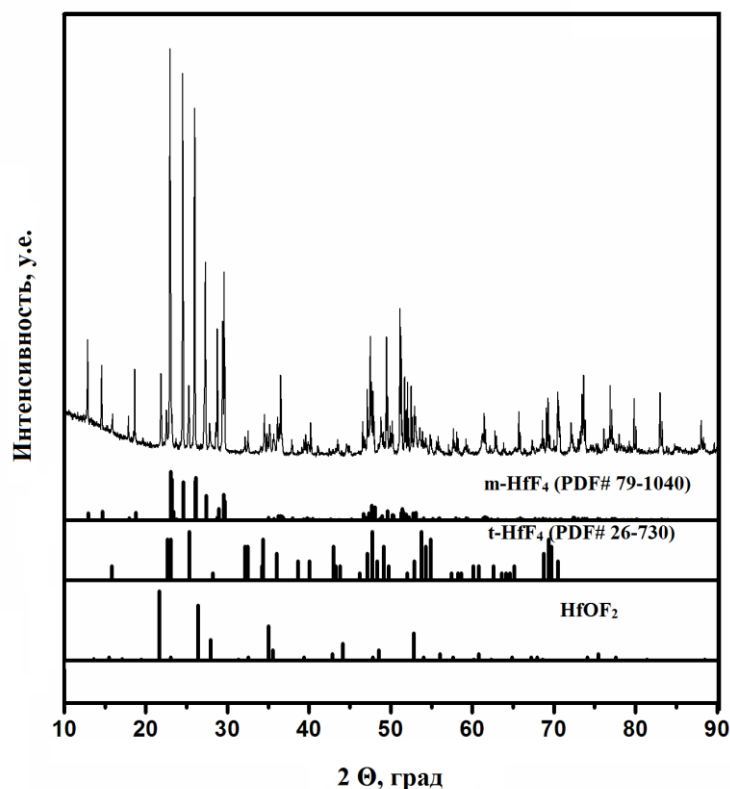
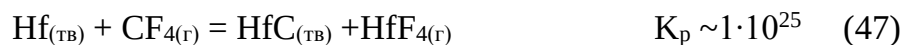


Рисунок 24. Рентгенофазовый анализ конденсата после 24 ч эксперимента.

Данные по HfOF_2 взяты из работы [390]

Образование продуктов реакций в различных частях реактора хорошо согласуется с результатами термодинамического моделирования. Формирование HfC в зоне “Hf” связано с начальным взаимодействием CF_4 с металлическим гафнием по реакции 47 (K_p указана для 1300К и рассчитана на основании данных Главы 2):



Дальнейшее взаимодействие HfF_4 с металлическим гафнием с образованием низших фторидов и взаимодействие низших фторидов с углеродной подложкой с образованием монокарбида гафния и HfF_4 может быть описано реакциями взаимодействия, представленными в разделе 2.1.2. (реакции 25 и 26).

Исследование морфологии покрытия показало, что оно состоит из наноразмерных кристаллов размером 100 – 200 нм вытянутых перпендикулярно поверхности подложки (рисунок 25 а,б). На некоторых участках покрытия эти кристаллы собраны в довольно крупные агрегаты округлой формы размером 1 – 2 мкм (рисунок 25 а). Толщина покрытия

составляет ~ 800 нм. Анализ сечения покрытия показывает, что оно беспористое (рисунок 25 б).

По поверхности покрытия наблюдаются сетки трещин. Появление трещин в карбидном покрытии может быть связано с различием коэффициентов термического расширения карбида гафния ($\sim 7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и углеродного материала ($\sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [3,87]. При охлаждении в карбидном покрытии возникают напряжения растяжения, приводящие к растрескиванию.

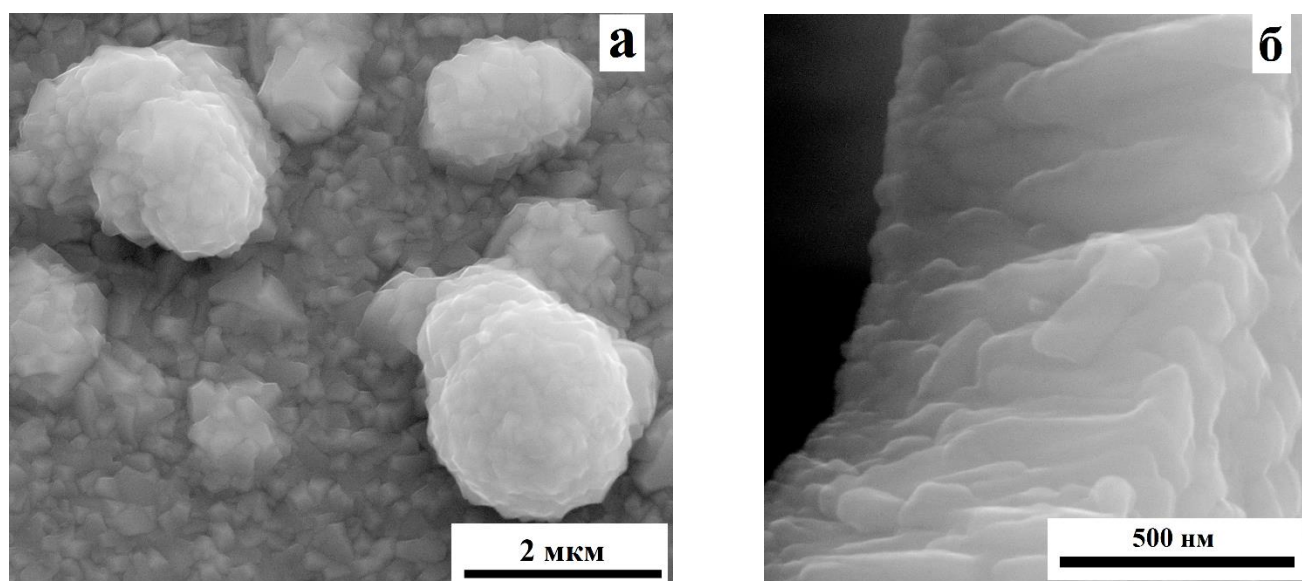


Рисунок 25. Морфология HfC покрытия на углеродной подложке: а – поверхность, б – сечение.

Результаты опубликованы в работах [364,365,367–369].

4.1.2. Процессы реакционного осаждения в системе Hf–C–Si–O–F

Получение покрытия карбида гафния на углеродной подложке

В процессе эксперимента, осуществлённого в конфигурации, которая описана в разделе 3.2.1 и представлена на рисунке 18б, углеродная подложка меняет цвет на серебристо-серый, как и в случае системы Hf – C – F. По данным РФА на подложке формируется покрытие, состоящее из HfC фазы (рисунок 26).

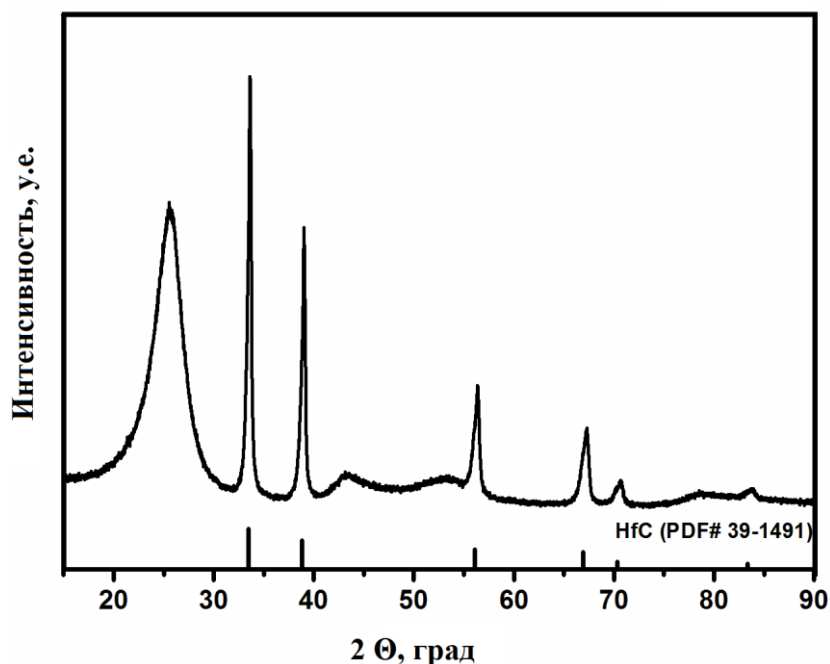
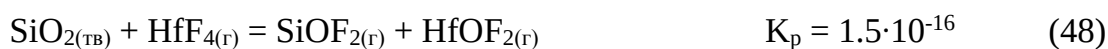


Рисунок 26. РФА углеродной подложки с HfC покрытием

Гафниевая стружка после реакции приобретает тёмно-серый цвет и становится хрупкой. В соответствии с данными РФА на ней обнаружены фазы HfSi (90% и более), HfC и HfO₂ кубической модификации (рисунок 27). Присутствие фазы HfC на металлической стружке объясняется взаимодействием исходного газообразного CF₄ с металлическим гафнием по реакции, аналогичной реакции 47. Формирование силицида и диоксида гафния свидетельствует о химическом транспорте кремния и кислорода через газовую фазу, что хорошо согласуется с результатами термодинамического моделирования (**раздел 2.2.2** и Приложение 1). Брутто-реакцию 42, представленную в **разделе 2.2.2**, можно представить, как последовательно-параллельные сопряжённые реакции 48 – 50. Образующиеся частицы SiF₄ и SiOF₂ диффундируют к металлическому гафнию через газовую фазу и вступают в химические реакции 45,46 (**раздел 2.2.2**) и 51. Следует подчеркнуть, что образование HfO₂ в системе Hf – C – Si – O – F происходит вследствие распада малоустойчивого HfOF₂ (реакции 43 и 46).





Формирование кубической модификации диоксида гафния при таких низких температурах как 1000°C сообщалось ранее другими исследователями [391–393]. Полагают, что стабилизация этой модификации в условиях реакционного осаждения может обеспечиваться малым размером частиц.

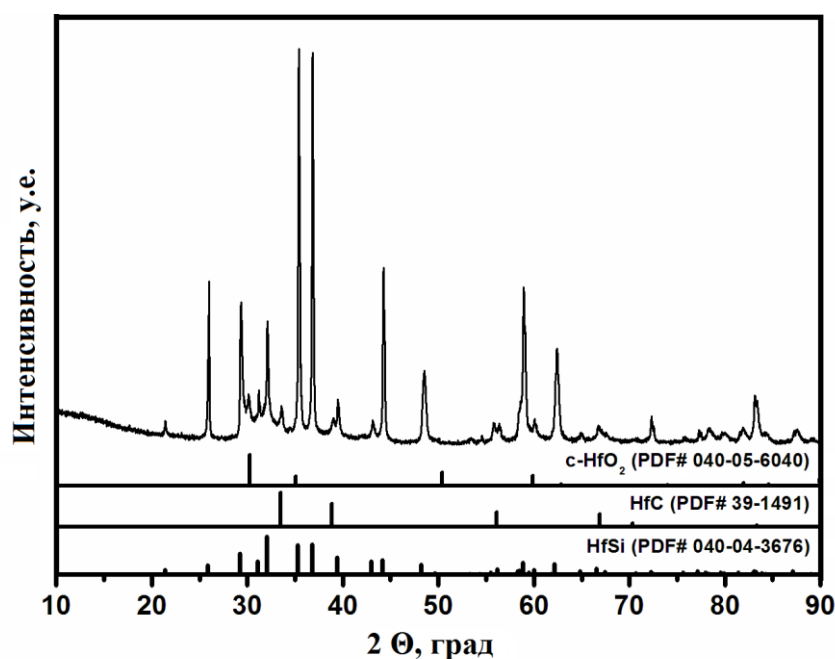


Рисунок 27. РФА продукта, образовавшегося на месте металлического гафния после реакции.

Морфология покрытия схожа с таковой для образцов, полученных в системе Hf – C – F (рисунок 28). На поверхности подложки формируются поликристаллические непористые слои карбида (рисунок 28 а). С увеличением времени эксперимента может происходить отслоение покрытия (рисунок 23 б,в). Толщина слоя достигает 1 мкм.

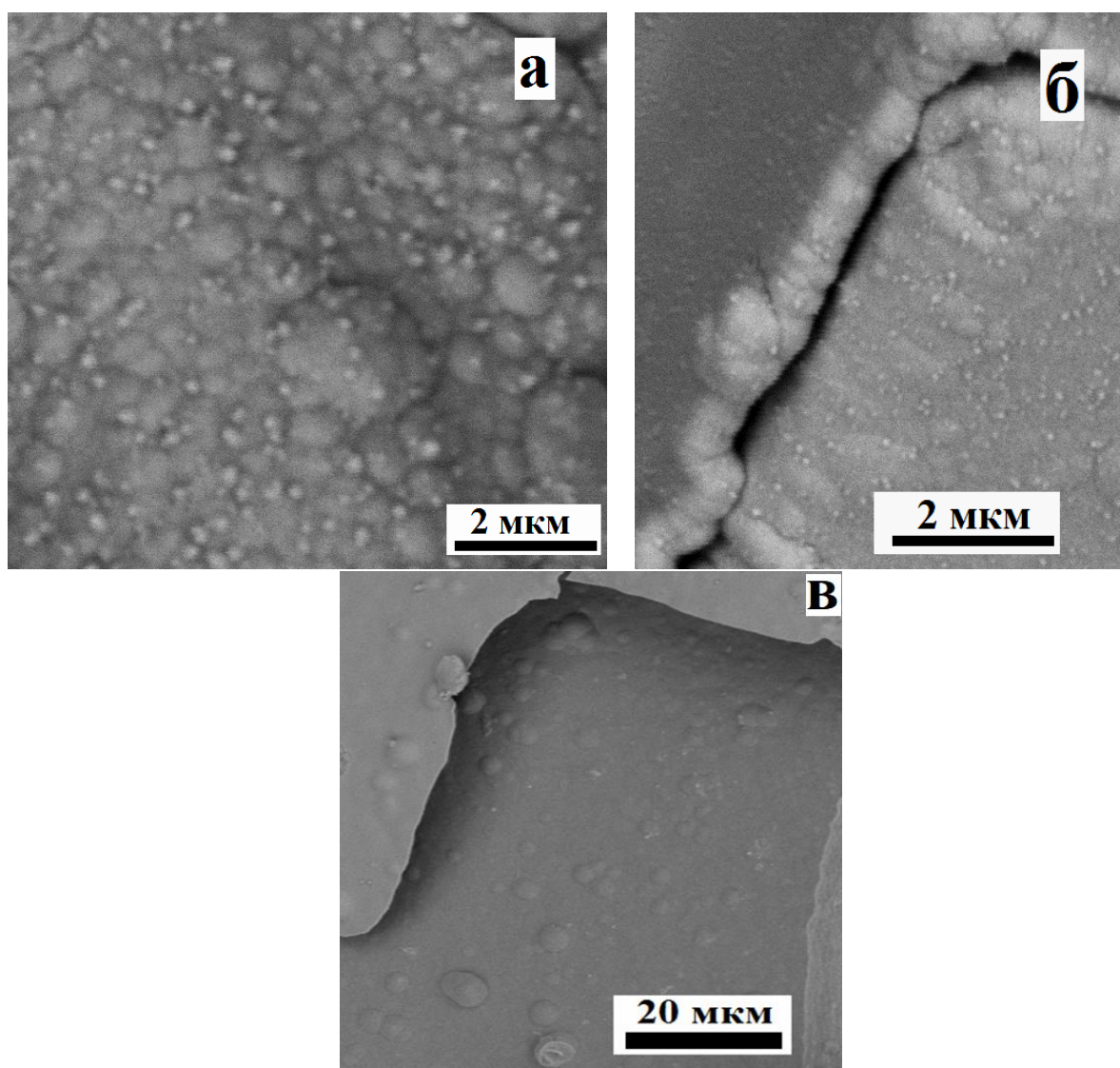


Рисунок 28. Морфология HfC покрытия после 24 ч (а) и 48 ч (б) эксперимента; в – расслоение покрытия.

Было обнаружено осаждение белого поликристаллического конденсата на стенках ампулы. При этом, конденсат «прорастает» в стенки ампулы, что свидетельствует об активных процессах травления (рисунок 29 а). Согласно данным РФА (рисунок 29 б), конденсат состоит из HfO_2 моноклинной модификации (~33%) и HfSiO_4 (~67%). Образование HfO_2 и силиката гафния подтверждает результаты термодинамического моделирования, представленные в Приложении 1.

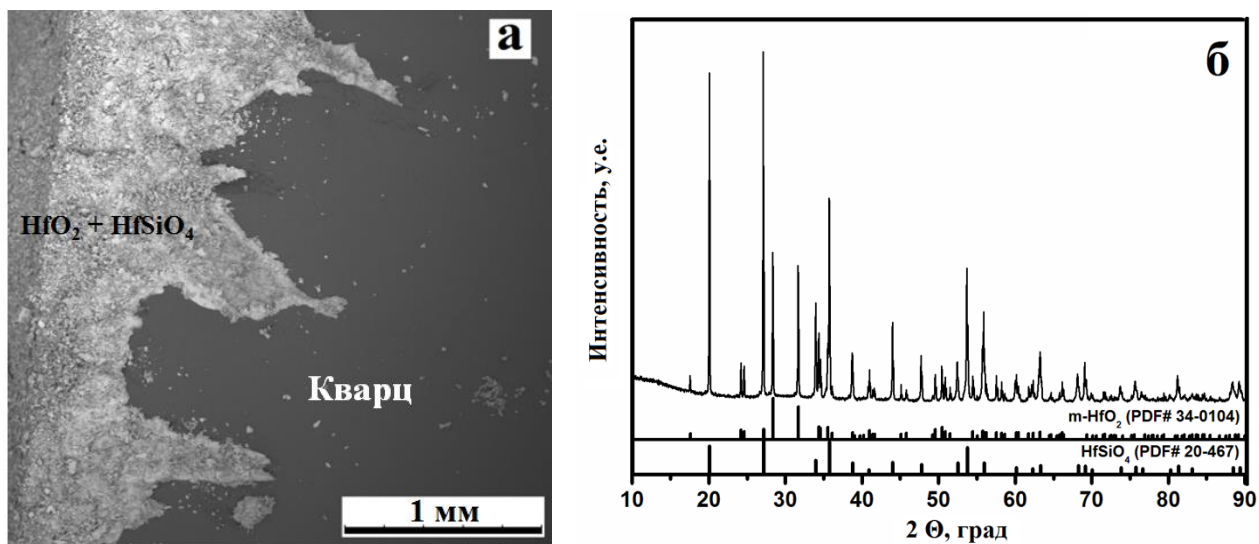


Рисунок 29. СЭМ (а) и РФА (б) конденсата, формирующегося на кварцевом стекле.

Формирование монокристаллов $m\text{-HfO}_2$ в системе $\text{Hf} - \text{C} - \text{Si} - \text{O} - \text{F}$

Отличительной особенностью системы является формирование в пространстве между стенками кварцевой ампулы и патроном из металлического гафния монокристаллов моноклинного HfO_2 . Кристаллы представляют собой прозрачные бесцветные пластинки толщиной около 150 мкм, достигающие в длину до 2 см (рисунок 30).

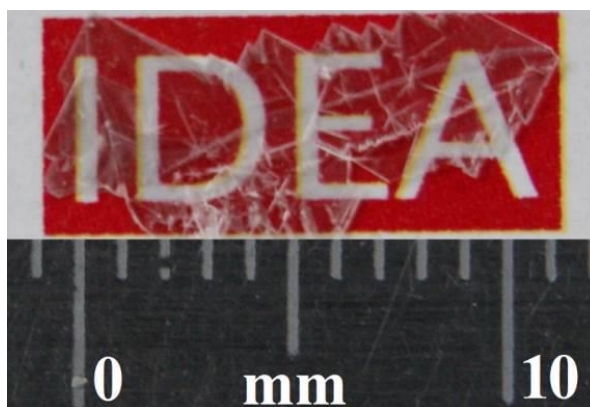


Рисунок 30. Фотография прозрачного пластинчатого кристалла моноклинного диоксида гафния, полученного в системе $\text{Hf} - \text{C} - \text{Si} - \text{O} - \text{F}$.

Согласно термодинамическому моделированию, образование HfO_2 в зонах “ SiO_2 ” и “ Hf ” объясняется распадом оксифторида HfOF_2 на HfO_2 и HfF_4 по реакциям 43 и 46, имеющим одинаковую величину K_p .

РФА растёртых пластинчатых кристаллов показал, что они состоят из фазы моноклинного диоксида гафния (рисунок 31а). Рост пластинок осуществляется перпендикулярно направлению $[001]$ (рисунок 31б). Съёмка на монокристалльном дифрактометре (проведено в ИНХ СО РАН Пирязевым Д.А.) показала, что пластинчатые кристаллы имеют монокристаллическую структуру (рисунок 31 в)

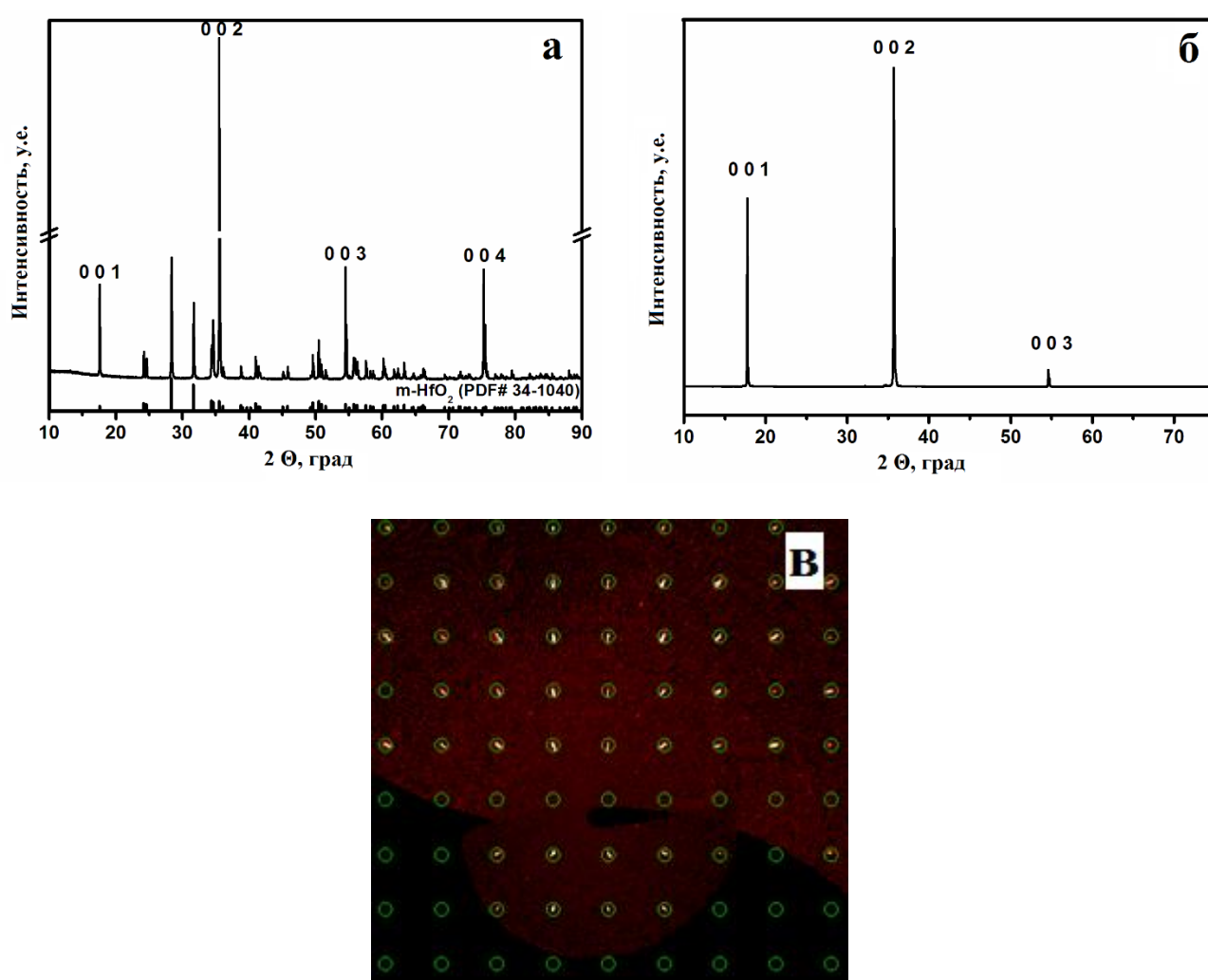


Рисунок 31. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ монокристаллов $m\text{-HfO}_2$: (а) – порошок растёртых пластинок; (б) – поверхность пластинчатого кристалла, снятая при вращении образца; (в) – лауэграмма, полученная при 30 кВ, 50 мА. Зелёные кружки – позиции рефлексов $hk3$ для $m\text{-HfO}_2$.

Спектроскопия комбинационного рассеяния является чувствительным методом для идентификации моноклинной, тетрагональной и кубической модификаций диоксида гафния [394]. КР спектры представлены на рисунке 32. Все наблюдаемые частоты соответствуют полосам моноклинного HfO_2 , описанным в литературе [395–397]. Основываясь на данных РСА и КР спектроскопии можно предположить, что кристаллы имеют однородную структуру и являются монокристаллами.

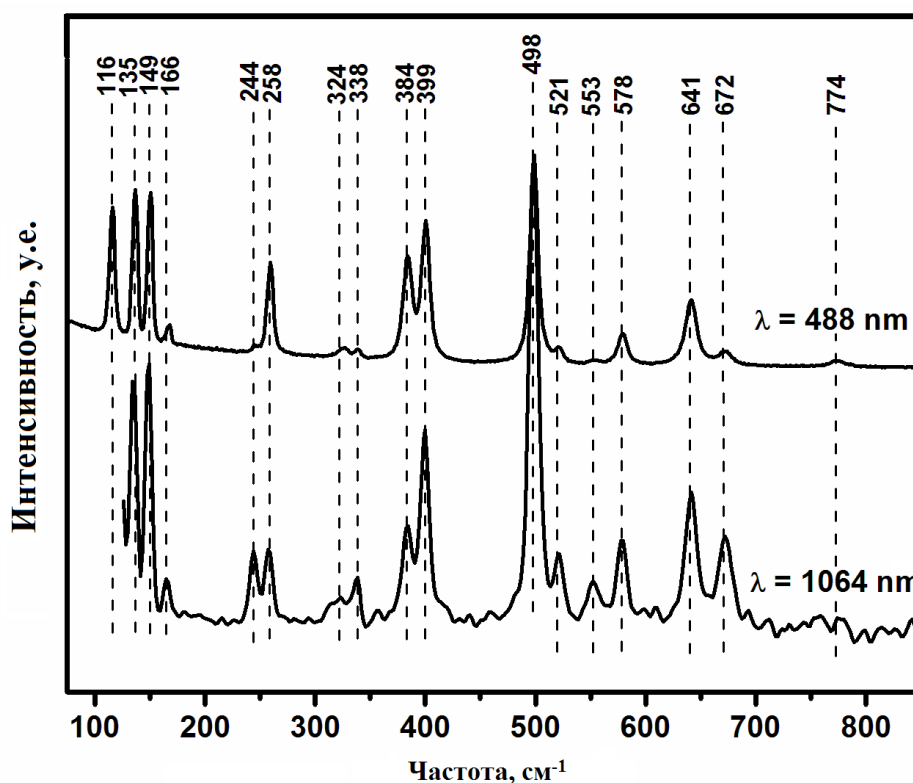


Рисунок 32. КР спектры пластинок HfO_2 . Длина волны лазерного возбуждения составила 1064 нм и 488 нм.

С помощью методов энергодисперсионного анализа и масс-спектропии лазерным источником ионов (ЭМАЛ-2, ИНХ СО РАН), было показано, что кристаллы имеют высокую чистоту не менее 99,99%. Основными примесями являются: С ($7 \cdot 10^{-4}$ %), F ($2 \cdot 10^{-3}$ %), Na ($2 \cdot 10^{-3}$ %), Mg ($1 \cdot 10^{-3}$ %), Si ($5 \cdot 10^{-3}$ % (масс.)). Появление натрия и магния в составе кристаллов объясняется тем, что они входят в состав кварцевого стекла, которое принимает участие в реакциях переноса через газовую фазу. Ориентированные

монокристаллы моноклинного HfO_2 высокой чистоты при такой низкой температуре как 1000°C были получены впервые, что подтверждено патентом РФ №2631080 [398].

Особенности роста кристаллов моноклинного диоксида гафния можно проследить, изучая морфологию поверхности. Так, следует отметить, что поверхность является развитой, присутствуют ступени роста (рисунок 33). Ступени роста располагаются, главным образом, параллельно направлению $[001]$ и не имеют четкой формы. Вероятно, это связано с особенностями роста, на который влияют примеси. На поверхности кристаллов не было обнаружено областей спирального роста (признаков участия винтовых дислокаций). Вследствие этого можно заключить, что рост пластинчатых кристаллов преимущественно обеспечивается присоединением атомов к ступеням роста [399]. Также, следует отметить, что на гранях кристалла можно наблюдать, так называемые, кинематические волны – волны плотности ступеней (рисунок 33 б). Согласно современным представлениям о росте кристаллов, наблюдение волн плотности ступеней роста свидетельствует о нестабильности процесса [399,400]. Кинематические волны особенно отчётливо видны в поляризованном свете (Рисунок 34).

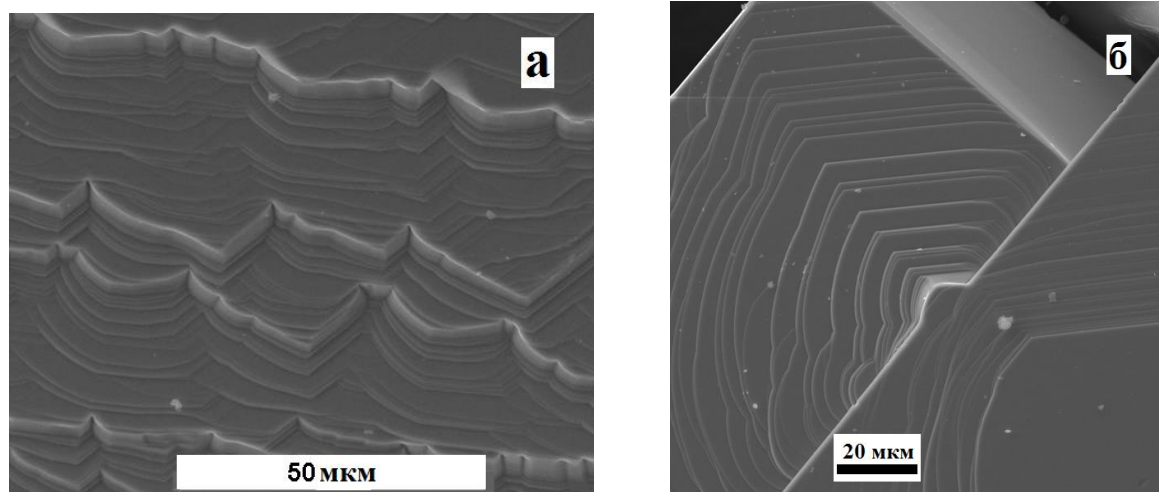


Рисунок 33. СЭМ снимки поверхности кристаллов $m\text{-HfO}_2$: а – ступени роста, б – кинематические волны. Ориентация кристалла в направлении $[001]$.

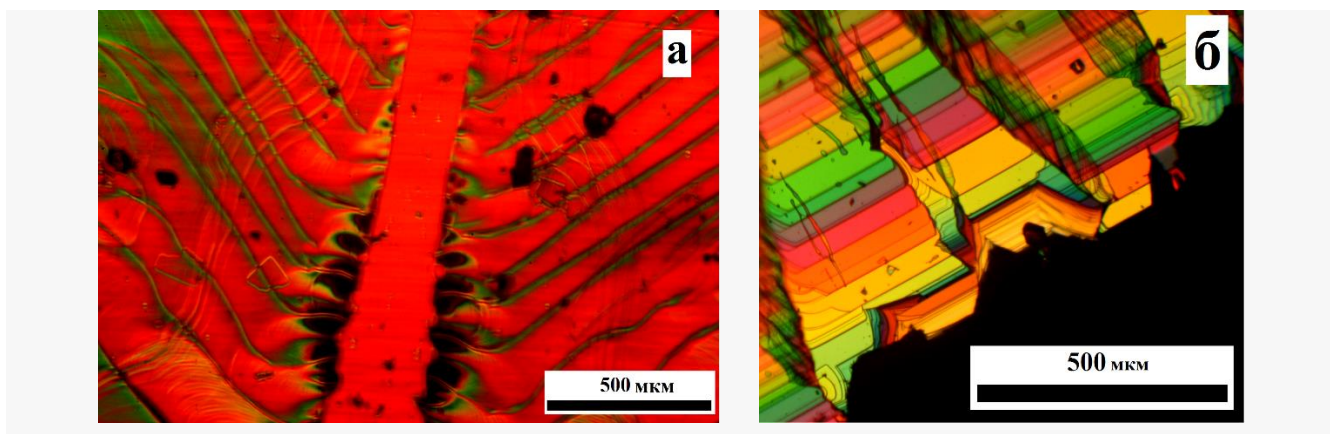


Рисунок 34. Оптические снимки кристаллов в поляризованном свете.

При измерении оптических свойств пластинчатых кристаллов было обнаружено, что кристаллы имеют примерно одинаковую прозрачность в диапазоне $\sim 250 - 800$ нм (рисунок 35). В области 210 – 230 нм было обнаружено сильное поглощение, что связано с наличием запрещённой зоны. Методом Таука были определены два типа переходов – прямой разрешённый (direct allowed) при 5,89 эВ и непрямой разрешённый (indirect allowed) 5,54 эВ [401–404].

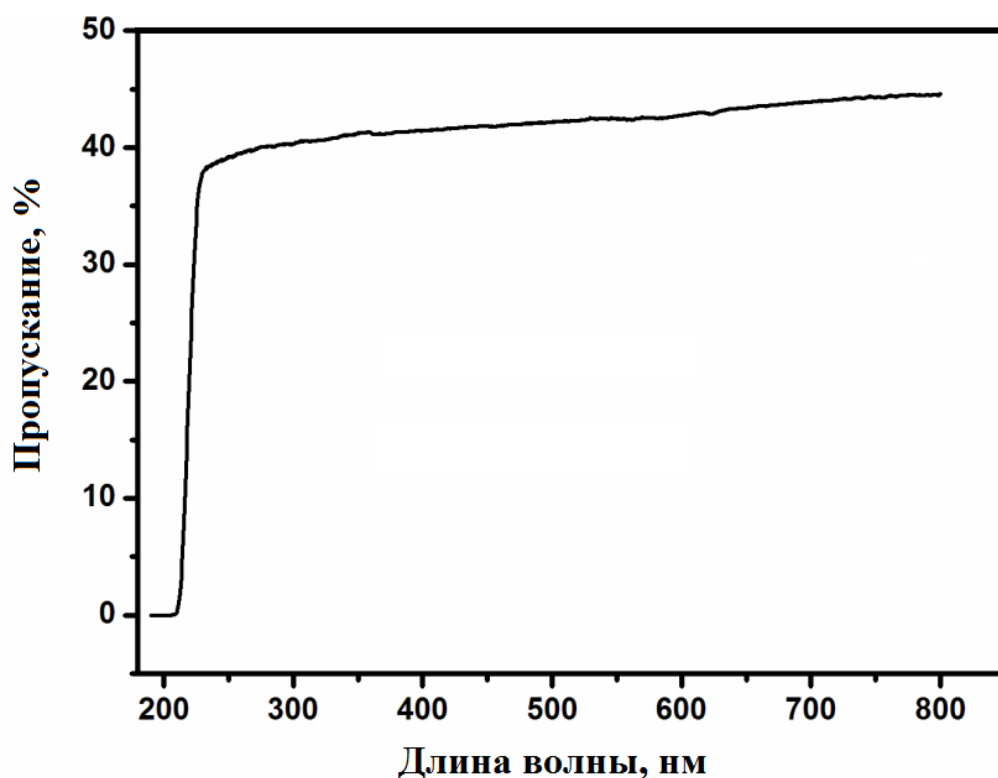


Рисунок 35. Спектр пропускания в видимой и УФ области для кристаллов $m\text{-HfO}_2$ в направлении [001].

Отличительной особенностью кристаллов моноклинного HfO_2 является способность к фотолюминесценции в видимом диапазоне при возбуждении УФ излучением (рисунок 36). Отмечено, что наибольшая интенсивность люминесценции при ~ 2.7 эВ, что соответствует синему свету, в случае возбуждения УФ излучением с длиной волны 4,43 эВ. При увеличении энергии возбуждающего излучения до 5,17 эВ, кристаллы начинают светиться в красной области спектра с наибольшей интенсивностью при ~ 2.0 эВ.

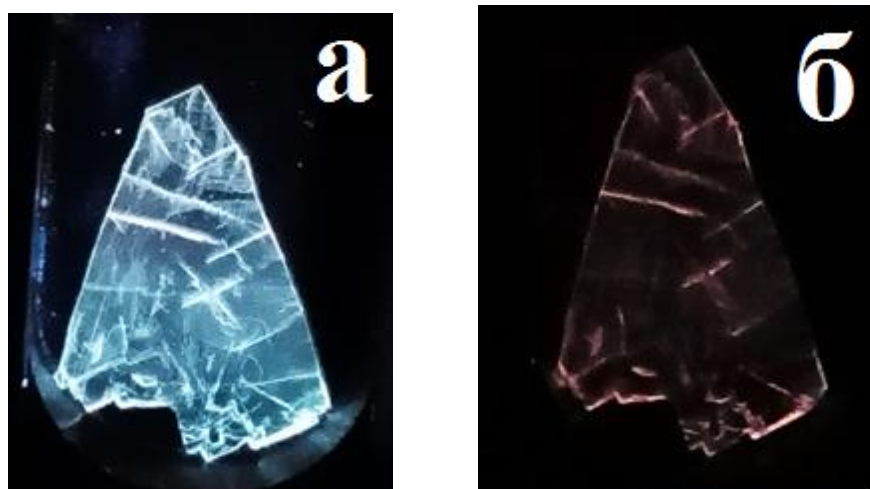


Рисунок 36. Люминесценция кристаллов $m\text{-HfO}_2$: а – при возбуждении УФ светом с длиной волны 4.43 эВ, б – при возбуждении УФ светом с длиной волны 5.17 эВ.

На основании расчётных и экспериментальных литературных данных, было предложено объяснение наблюдаемому явлению. Предположительно, за свечение в синей области спектра ответственны, главным образом, однозаряженные кислородные вакансии [405]. Свечение в красной области спектра может быть связано с переходом из ^1D в ^3P состояние атомарного кислорода, который, предположительно, может образовываться на поверхности кристалла или в междоузлиях кристаллической структуры при облучении жёстким УФ светом [406,407].

Результаты работы были опубликованы в [328,367,375–378], а также был получен патент РФ № 2631080 «Способ получения монокристаллов моноклинного HfO_2 » [398].

4.1.3. Процессы реакционного осаждения в системе Ta–C–F

В процессе эксперимента, осуществленного в конфигурации, описанной в **разделе 3.2.1** и представленной на рис. 18 а, было обнаружено, что металлическая стружка поменяла цвет на золотистый с чёрными вкраплениями и стала хрупкой, что свидетельствует о протекании химической реакции. Согласно РФА, стружка состоит, главным образом, из TaC (>90%). Также присутствует непрореагировавший тантал. Кремнийсодержащие компоненты отсутствуют, что свидетельствует о достаточной изоляции кварцевого реактора и приближении условий к системе Ta – C – F.

Углеродные подложки также меняют цвет с чёрного на золотистый или серебристый, в зависимости от времени эксперимента. Согласно данным РФА (рисунок 37а), в составе карбидных покрытий при 12 и 24 часах экспозиции наряду с TaC присутствует Ta₂C, что, по-видимому, придаёт покрытиям серебристо-серый цвет. Состав монокарбида был оценен для 6, 12, 24 и 36 часов как TaC_{0.96}, TaC_{0.87}, TaC_{0.86}, TaC_{1.0}, соответственно (см. **раздел 3.3.2** настоящей работы). Следует напомнить, что состав покрытий из карбида гафния также сдвигался к нижней границе области гомогенности с увеличением времени экспозиции (**раздел 4.1.1**). Образец для 36 часов экспозиции выбивается из ряда, что может объясняться потерей пентафторида тантала вследствие осаждения на холодных концах реактора и взаимодействия с SiO₂ с образованием TaOF₃, что нарушает и замедляет транспортный процесс и приводит к выравниванию состава до верхней границы области гомогенности вследствие диффузии тантала вглубь углеродной подложки.

Снимки сканирующего электронного микроскопа (рисунок 37 б) показывают, что получающиеся карбидные покрытия состоят из наноразмерных кристаллитов. Отдельно наблюдаются глобулы. На поверхности карбидного покрытия также формируются сетки трещин, как и в случае систем с гафнием, что объясняется разницей коэффициентов термического расширения углеродной подложки и карбидного покрытия.

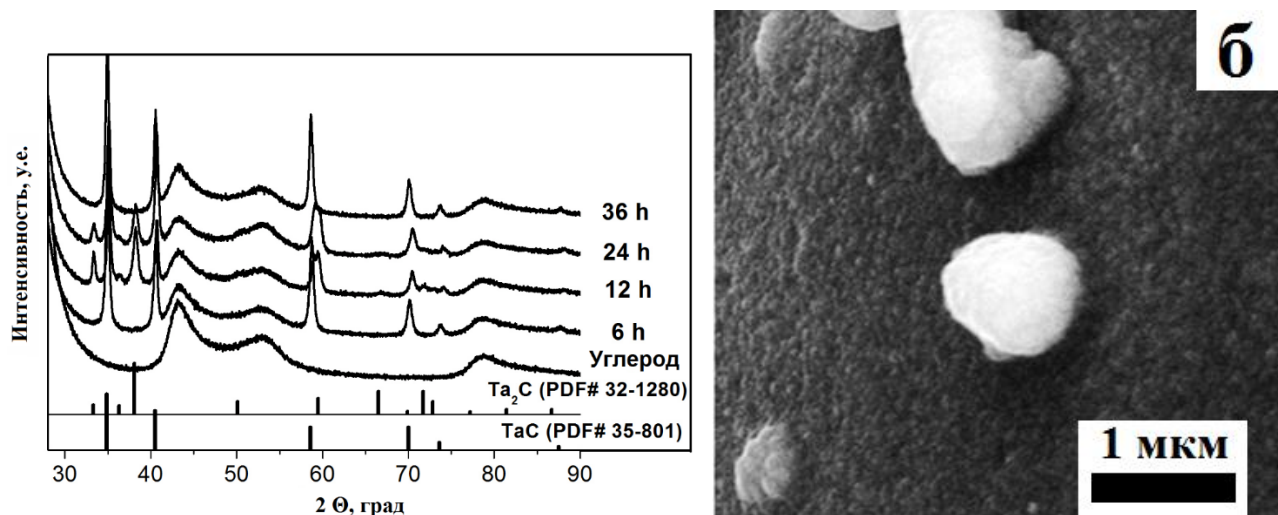


Рисунок 37. РФА карбидных покрытий (а) и детали морфологии карбидного покрытия (б).

На холодных частях реактора осаждался конденсат нескольких разных типов. На расстоянии примерно 40 см от центра (в наиболее холодной области) наблюдалось образование крупных прозрачных бесцветных кристаллов, которые, после вскрытия реактора, начинали медленно «расплываться» на воздухе (рисунок 38). На дифрактограмме кристаллов присутствуют несколько интенсивных узких рефлексов в малых углах 2θ (11.0 , 19.8 , 20.5 , 21.6 и 22.2°), которые могут быть отнесены к фазе TaF_5 . Интенсивные уширенные рефлексы 17.3 и 24.6° свидетельствуют о возможном частичном гидролизе TaF_5 , который, согласно литературным данным [408] и экспериментальным наблюдениям, быстро протекает на воздухе.

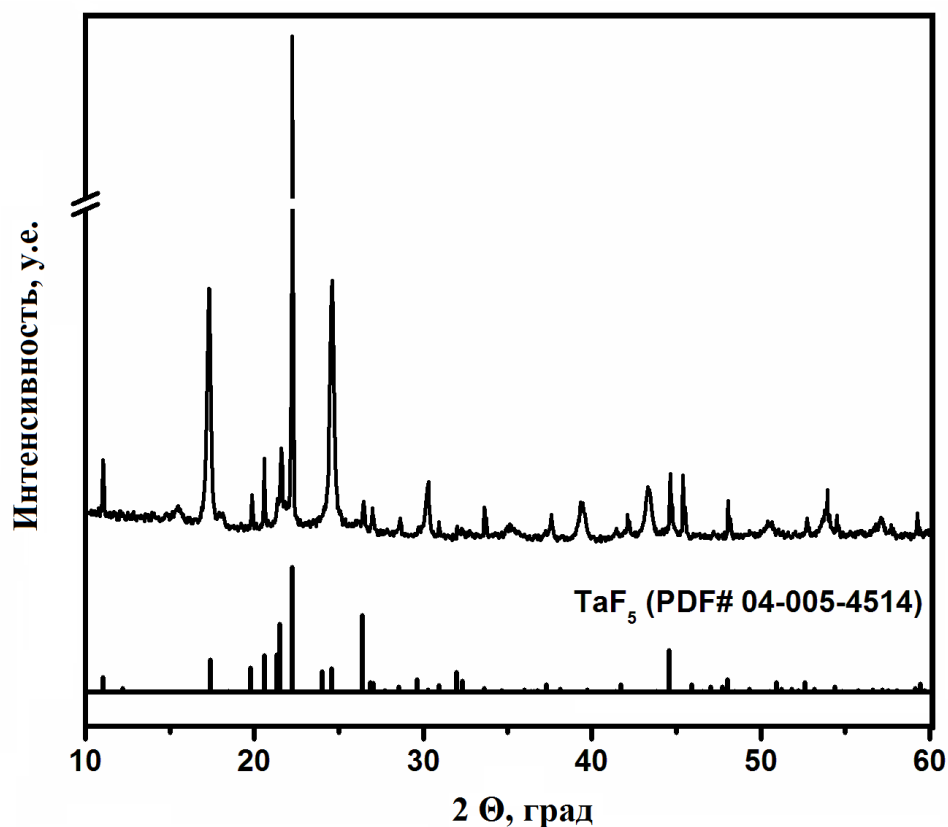
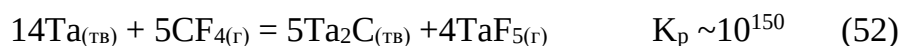


Рисунок 38. РФА конденсата в виде бесцветных прозрачных кристаллов

Согласно термодинамическому моделированию, образование TaF_5 происходит вследствие взаимодействия CF_4 с металлическим танталом по реакции 52. K_p реакции имеет большую величину, так как в равновесном состоянии концентрация CF_4 в зоне “Ta” не превышает 10^{-27} торр при 1300 К и 1000 торр.



Дальнейший процесс карбидообразования описывается реакциями, представленными в **разделе 2.1.1** (реакции 22 и 23). Согласно реакциям, пентафторид тантала частично реагирует с металлическим танталом с образованием низших фторидов, которые, в свою очередь, диффундируют к углеродной подложке через газовую фазу и взаимодействуют с ней, образуя монокарбид.

Особенности RCVD процесса в системе Ta – C – F

Следует отметить некоторые особенности, которые сопровождают RCVD процессы в системе Ta – C – F. На стенках реактора в температурной зоне 400 – 800°C

наблюдалось образование мелкокристаллического белого налёта. Согласно данным РФА (рисунок 39), налёт состоит, преимущественно, из TaO_2F (~61%), а также $\text{Ta}_3\text{O}_7\text{F}$ (10%) и Ta_2O_5 орторомбической модификации (29%).

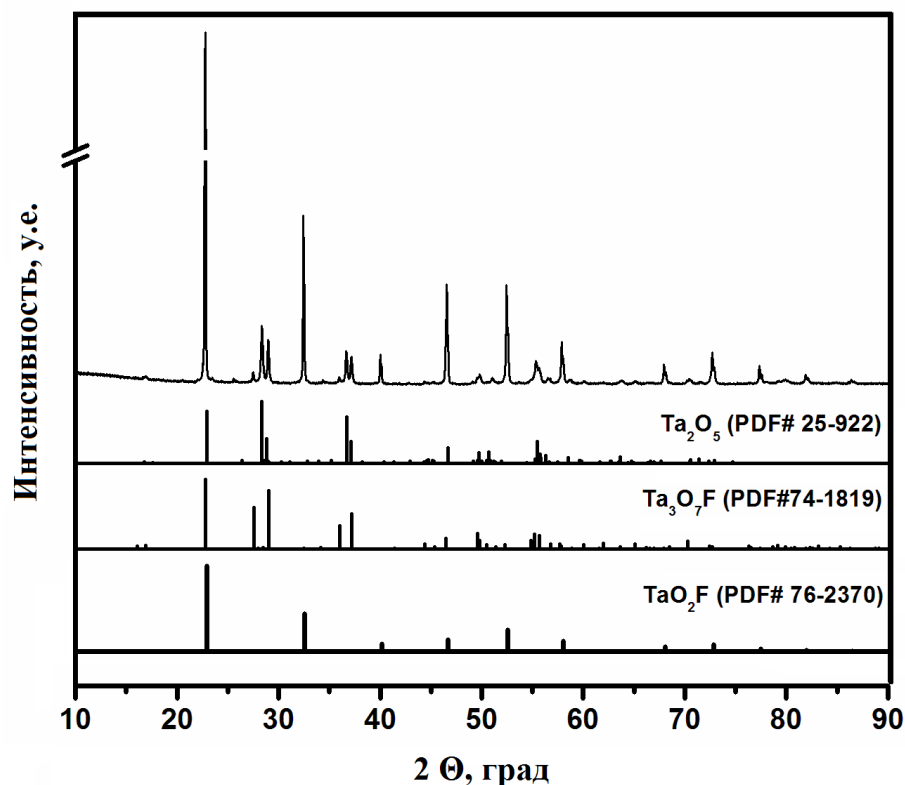


Рисунок 39. РФА конденсата образующегося на стенках реактора в температурной зоне 400 – 800°C.

Дополнительно, на цилиндре из терморасширенного графита в температурной области 900 – 950°C наблюдалось образование мелких кристаллов синего цвета (рисунок 40а). Согласно РФА (рисунок 40б), они состоят преимущественно из $\text{Ta}_3\text{O}_7\text{F}$. Также, в качестве дополнительной фазы присутствует Ta_2O_5 , однако его рефлекссы имеют намного меньшую интенсивность и значительно уширены по сравнению с рефлекссами $\text{Ta}_3\text{O}_7\text{F}$.

Данные сканирующей электронной микроскопии и снимки с оптического микроскопа показали (рисунок 40 в,г), что кристаллы столбчатые, имеют сложную огранку и разориентированно расположены на подложке из терморасширенного графита. Метод монокристалльной дифракции (проведено в ИНХ СО РАН Пирязевым Д.А.) с образца размером ~50 мкм (рисунок 41а) показал, что из 110 рефлекссов, полученных на лауэграмме, 73 рефлексса соответствуют фазе $\text{Ta}_3\text{O}_7\text{F}$ (рисунок 41б). Оксифторид имеет

орторомбическую ячейку с параметрами решётки $a = 6,42 (7) \text{ \AA}$, $b = 10,58 (13) \text{ \AA}$, $c = 3,97 (4) \text{ \AA}$, что находится в хорошем согласии с данными [409]. Обнаружено, что оксифторид имеет люминесцентные свойства (рисунок 41 в). При облучении образца УФ-излучением ($\lambda = 300 \text{ нм}$) происходит переизлучение в зелёной области спектра (проведено в ИНХ СО РАН к.ф.-м.н. Берёзиным А.С.).

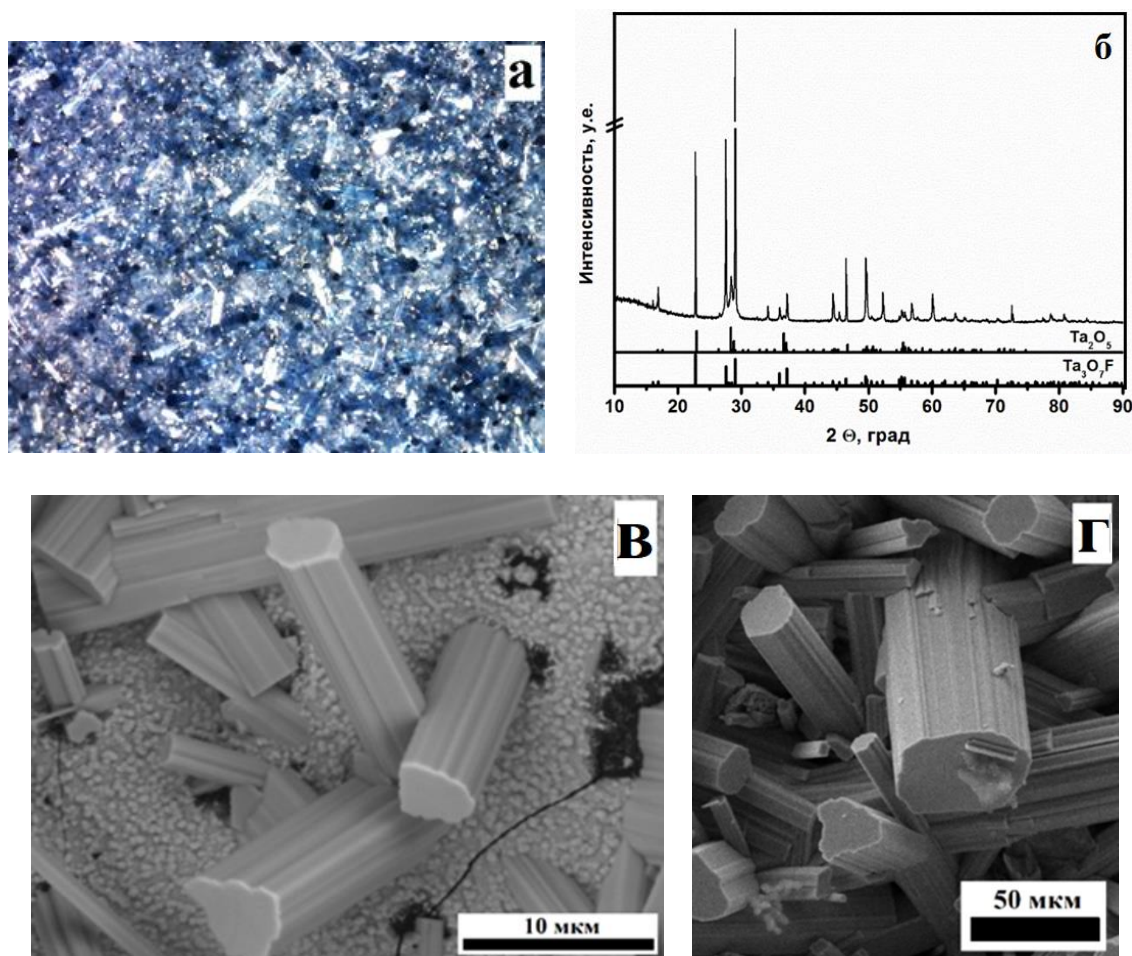


Рисунок 40. Фотография кристаллов синего цвета (а); данные РФА конденсата (б); (в, г) – СЭМ-снимки кристаллов синего цвета на подложке из терморасширенного графита.

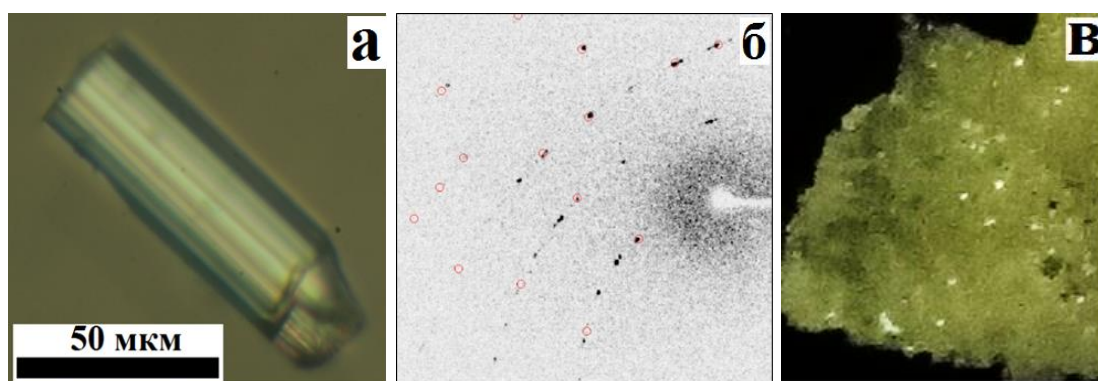
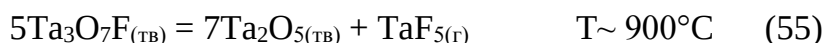
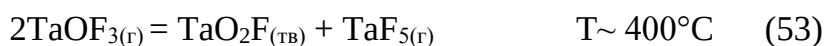
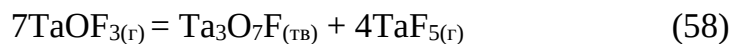


Рисунок 41. Фотография кристалла с оптического микроскопа, полученная в поляризованном свете (а) и лауэграмма образца (б); фотография люминесценции кристаллов $\text{Ta}_3\text{O}_7\text{F}$ на подложке из терморасширенного графита, полученная при облучении образца УФ-излучением с длиной волны $\lambda = 300$ нм (в).

Образование оксифторидов TaO_2F , $\text{Ta}_3\text{O}_7\text{F}$ и пентаоксида тантала, вероятно, можно объяснить взаимодействием TaF_5 с кварцем в холодных частях реактора по реакциям (31, 53 – 55). Согласно справочным данным [226], реакции 53 – 55 происходят в диапазоне температур 400 – 900°C. Это свидетельствует о более высокой реакционной способности TaF_5 по сравнению с HfF_4 в аналогичных условиях.



Разложение оксифторидов TaOF_3 , TaO_2F и $\text{Ta}_3\text{O}_7\text{F}$ ($\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{TaO}_2\text{F}$) по реакциям 53 – 55 протекает ступенчато образованием TaF_5 [226], что свидетельствует о возможности химического транспорта посредством пары $\text{TaOF}_3/\text{TaF}_5$. На основании данных, полученных в результате термодинамического моделирования системы $\text{Ta} - \text{C} - \text{Si} - \text{O} - \text{F}$, можно рассмотреть ряд химических реакций 56 – 58, происходящих с образованием оксифторидов и Ta_2O_5 в диапазоне 1100 – 1600К и проанализировать их константы равновесия в зависимости от реакционной зоны.



Таким образом, осуществление процесса в описанных условиях соответствует системе Ta – C – F лишь отчасти и соблюдается только в самой горячей зоне реактора. Наблюдаемые отклонения (образование оксифторидов и пентаоксида тантала) находят разумное объяснение, если принять во внимание участие кварца (стенки реактора) в процессах переноса через газовую фазу.

Результаты были опубликованы в работах [363,365–367,369,370,374,377].

Получение ориентированных кристаллов Ta_2O_5 на подложках различной природы

Транспортные свойства системы с танталом были подтверждены экспериментально. В изотермическую зону реактора были помещены: полосы из танталовой фольги, раздробленное кварцевое стекло и кристаллы HfO_2 , полученные в **разделе 4.1.2**. Температура в изотермической зоне поддерживалась 940°C в течение 24 часов. Реакция проводилась в атмосфере CF_4 при $P \sim 10$ торр. После завершения эксперимента реактор вакуумировали ($P \sim 10^{-2}$ торр) и прогревали при температуре 980°C в течение 1,5 часов.

После реакции поверхность танталовой фольги и кристаллов HfO_2 стали матовыми. Согласно данным РФА, на поверхности танталовой фольги содержится TaC и орторомбический Ta_2O_5 (рисунок 42а). На поверхности кристаллов HfO_2 также формируется орторомбическая модификация Ta_2O_5 (рисунок 42б). Согласно данным СЭМ, на танталовой подложке наблюдается преимущественный рост кристаллов Ta_2O_5 в направлении, перпендикулярном подложке, в то же время на пластинке HfO_2 наблюдается преимущественный рост в направлении, параллельном подложке. Особенность ориентированного роста (эпитаксия) связана с влиянием химической природы подложки.

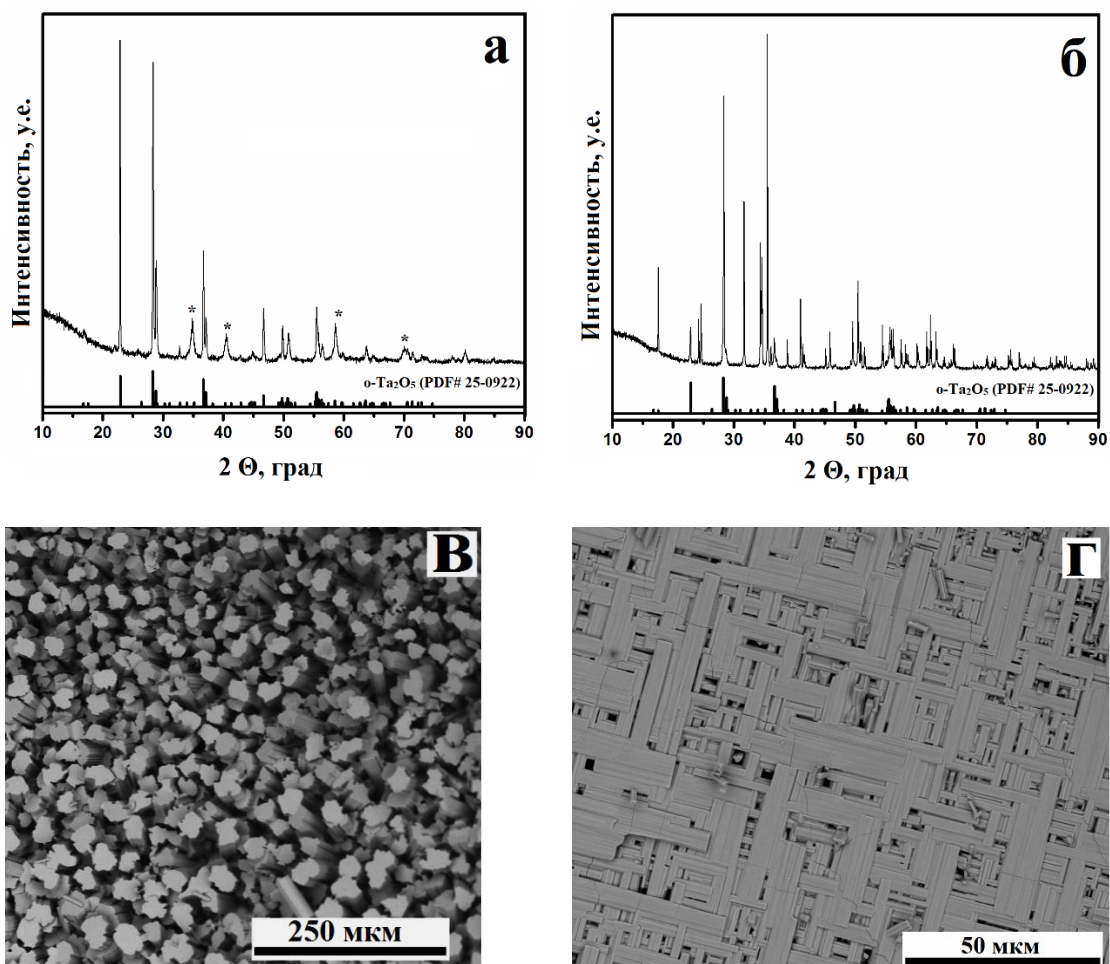


Рисунок 42. РФА порошковых образцов танталовой фольги (а) и кристаллов HfO_2 (б) после эксперимента. Рефлексы TaC отмечены (*). СЭМ-снимки поверхности танталовой фольги (в) и пластины HfO_2 (г) с преимущественно ориентированными кристаллами Ta_2O_5 .

4.1.4. Процессы реакционного осаждения в системе $\text{Ta}-\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{F}$

Эксперименты осуществлялись в конфигурации, описанной в разделе 3.2.1 и представленной на рисунке 18б. После 24 часов экспозиции на углеродной подложке наблюдается формирование монокарбида тантала (рисунок 43). Также присутствуют малоинтенсивные рефлексы Ta_2O_5 . Рефлексы Ta_2C отсутствуют, что объясняется более низкой скоростью процесса карбидообразования. После 48 часов экспозиции рефлексы фазы Ta_2C проявляются. Присутствие Ta_2O_5 в составе покрытия объясняется тем, что в процессе эксперимента в зоне углерода концентрация TaOF_3 была выше равновесной

(раздел 2.2.1), что привело к осаждению Ta_2O_5 по реакции 57. Как было показано, в зоне углерода равновесие реакции 57 сильно смещено в сторону продуктов реакции.

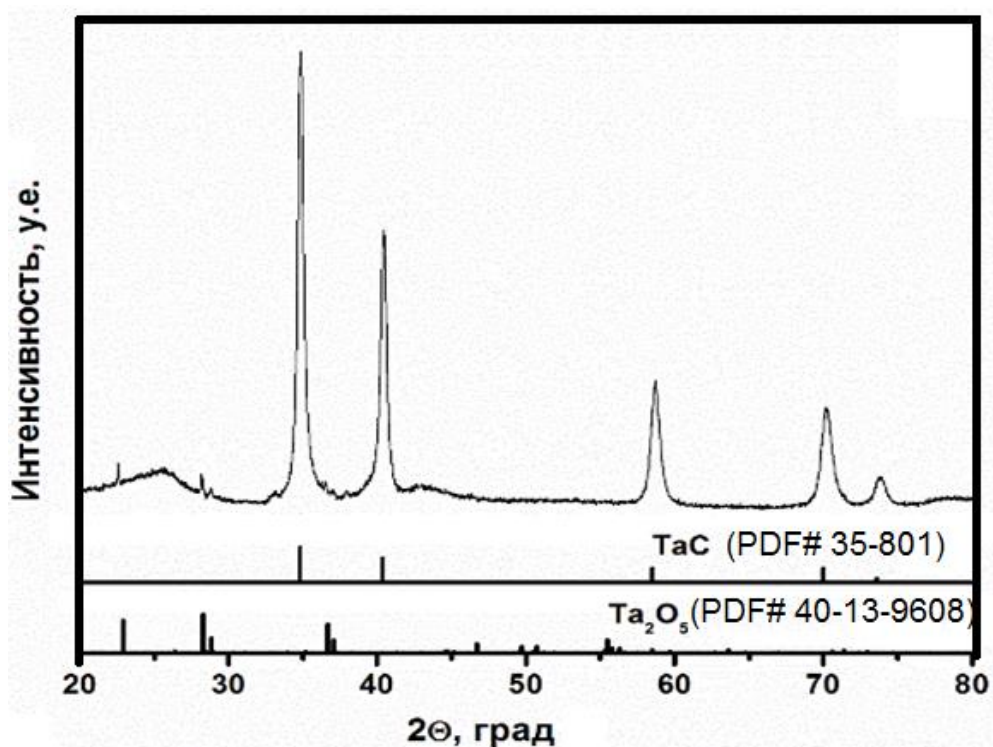


Рисунок 43. РФА карбидного покрытия на углеродной подложке после 24 часов экспозиции.

Было обнаружено, что танталовая стружка, используемая в эксперименте, стала матовой. Со стружки отшелушивался небольшой слой продуктов реакции. Согласно данным РФА (рисунок 44), в составе продукта присутствуют, главным образом, TaO (~31%), Ta_2C (22%), орторомбический Ta_2O_5 (29%), Ta_2Si (12%) и небольшое количество непрореагировавшего тантала (6%). Присутствие значительных количеств кислород- и кремнийсодержащих компонент свидетельствует об активном взаимодействии со стенками кварцевой ампулы. Их появление может объясняться протеканием реакций 28,29,33-35, 57 а также реакций 59 – 61.



Предполагаемые реакции, описывающие процессы фазообразования, предложены на основании результатов термодинамического расчёта молекулярного состава газовой фазы в системе Ta – C – Si – O – F в зоне “Ta” (раздел 2.2.1). Константы равновесия (K_p) рассчитаны для температуры 1300К. Следует подчеркнуть, что предполагаемые реакции аналогичны таковым, предложенным для объяснения процессов фазообразования в системах Ta – C – Si – O – Cl и Ta– C – Si – O – I, изученных экспериментально [213,218].

Образование SiF_4 в системе объясняется осуществлением реакции травления SiO_2 , которая происходит по реакции 31. Однако, реакция 31 является брутто-процессом, в котором происходит образование и разложение SiOF_2 по реакциям 62 и 63.

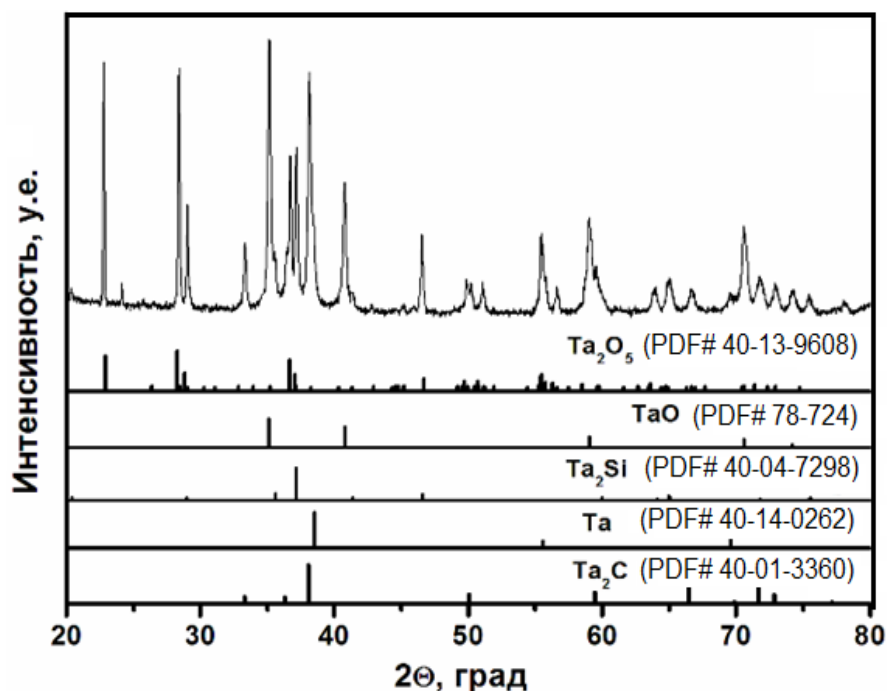
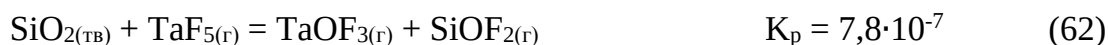


Рисунок 44. РФА продуктов реакции на тантале.

На СЭМ снимках сканирующего электронного микроскопа видно (рисунок 45 а), что покрытие однородное и состоит из мелких кристаллитов. Морфология покрытия

схожая с таковой для системы Ta – C – F. Дополнительно, встречаются огранённые кристаллические образования, величиной в 2 – 4 мкм (рисунок 45 б) на поверхности карбидного слоя. Они представляют собой кристаллиты Ta_2O_5 , формирующиеся на поверхности карбидного слоя по реакции 57.

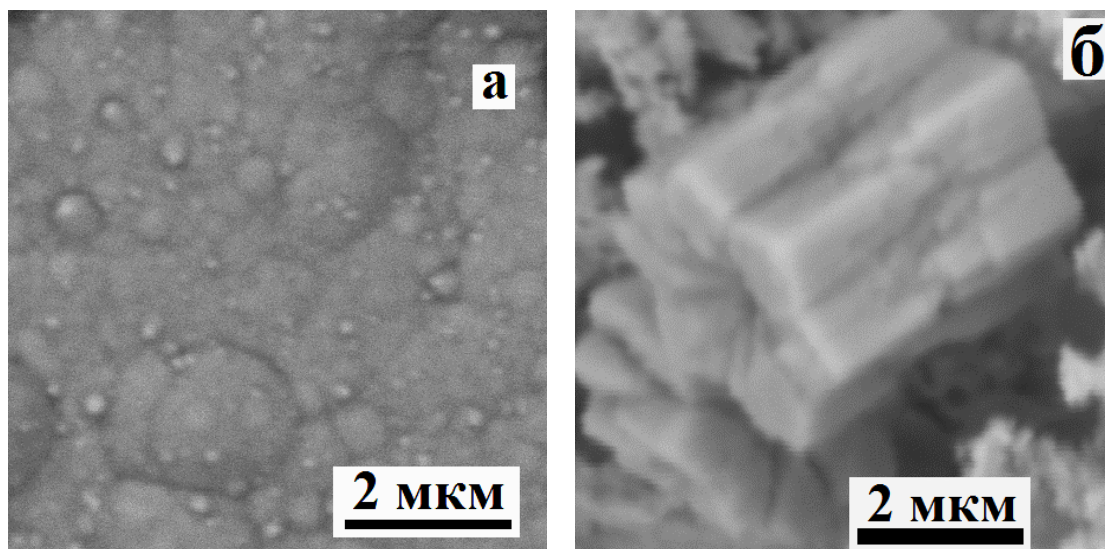


Рисунок 45. СЭМ снимки карбидного покрытия (а) и кристаллического образования на поверхности (б)

От стенки кварцевой ампулы отслаивался конденсат в виде белой, хрупкой плёнки. Согласно данным РФА (рисунок 46а), в составе плёнки присутствует, главным образом, кристобалит (~86%), некоторое количество кварца (12%) и небольшая примесь Ta_2O_5 (около 2 %). Из СЭМ-снимков видно, что конденсат состоит из сросшихся огранённых кристаллитов (рисунок 46 б). Перекристаллизация SiO_2 объясняется реакцией разложения $SiOF_2$ в газовой фазе, происходящей по реакции 63. Следует подчеркнуть, что все экспериментальные результаты находятся в хорошем согласии с результатами термодинамического моделирования и литературными данными.

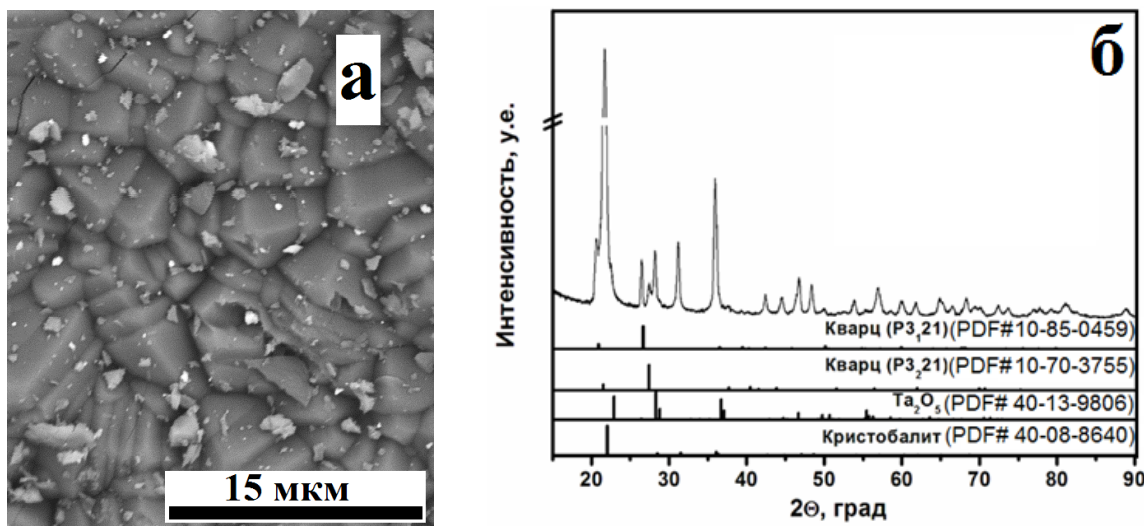


Рисунок 46. СЭМ-снимок (а) и РФА (б) конденсата, полученного на стенках кварцевой ампулы

Результаты были опубликованы в работах [367,374,377].

4.1.5. Выводы по разделу 4.1

- Экспериментально доказана возможность реакционного осаждения гафния и тантала в системах $M - C - F$ и $M - C - Si - O - F$ ($M = Hf, Ta$) с образованием карбидов. Показано, что в процессе реакционного осаждения происходит формирование однородных, зернистых покрытий на всей поверхности углеродной подложки. Толщина покрытий достигает нескольких сотен нанометров. Состав карбидов HfC_x и TaC_x смещается к нижней границе области гомогенности с увеличением времени процесса. В системе $Ta - C - F$ может происходить образование Ta_2C .
- Установлено, что в системе $Hf - C - Si - O - F$ параллельно процессу карбидообразования происходит образование и рост ориентированных монокристаллов моноклинного HfO_2 в результате разложения $HfOF_2$. В системах $Ta - C - F$ и $Ta - C - Si - O - F$ происходит образование кристаллов TaO_2F и Ta_3O_7F , а также Ta_2O_5 в различных областях реактора в результате разложения $TaOF_3$.
- Экспериментальные результаты находятся в удовлетворительном согласии с результатами термодинамического моделирования. Установлено, что в процессах химического транспорта принимают участие фториды гафния и тантала.

Химический перенос гафния и тантала осуществляется из зоны “М” в зону “С”. В системах $M - C - Si - O - F$ ($M = Hf, Ta$) параллельно процессам карбидообразования происходит химический перенос металла из зоны “М” в зону “SiO₂” с образованием оксидов переходных металлов. Дополнительно установлено, что происходит перенос кремния и кислорода через газовую фазу в зону “М” с образованием силицидов и оксидов на металлической стружке.

- Результаты проведенного исследования могут быть использованы при синтезе функциональных материалов и покрытий на основе карбидов, оксидов и оксифторидов гафния и тантала.

4.2. Комплексные покрытия «MOCVD иридий/RCVD тугоплавкий карбид» на углеродных подложках

Для формирования комплексного тугоплавкого покрытия было осуществлено послойное осаждение на углеродную подложку сначала карбидного слоя (RCVD методом), а затем иридиевого покрытия. Осаждение иридиевого покрытия было проведено методом химического осаждения из газовой фазы металлоорганических соединений-предшественников (MOCVD) в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева в лаборатории д.х.н. Н.Б. Морозовой.

На рисунке 47 представлены СЭМ снимки комплексного покрытия иридий/МС ($M = Ta, Hf$). Наблюдается хорошая адгезия между иридием и карбидным покрытием. Граница между слоями в случае Ir/TaC практически не заметна (рисунок 47а,б), и слой комплексного покрытия является достаточно однородным. В случае Ir/HfC (рисунок 47 в,г) наблюдается граница между зернистым иридиевым слоем и более плотным карбидным слоем. При подготовке сечения покрытие отслаивается от углеродной подложки, что свидетельствует о слабых адгезионных силах на границе «карбид-углерод». Расслаивание комплексного покрытия «иридий-карбид» не происходит. Методом РФА было показано (рисунок 48), что при температуре осаждения иридиевых покрытий на карбид химического взаимодействия с образованием интерметаллических соединений не происходит.

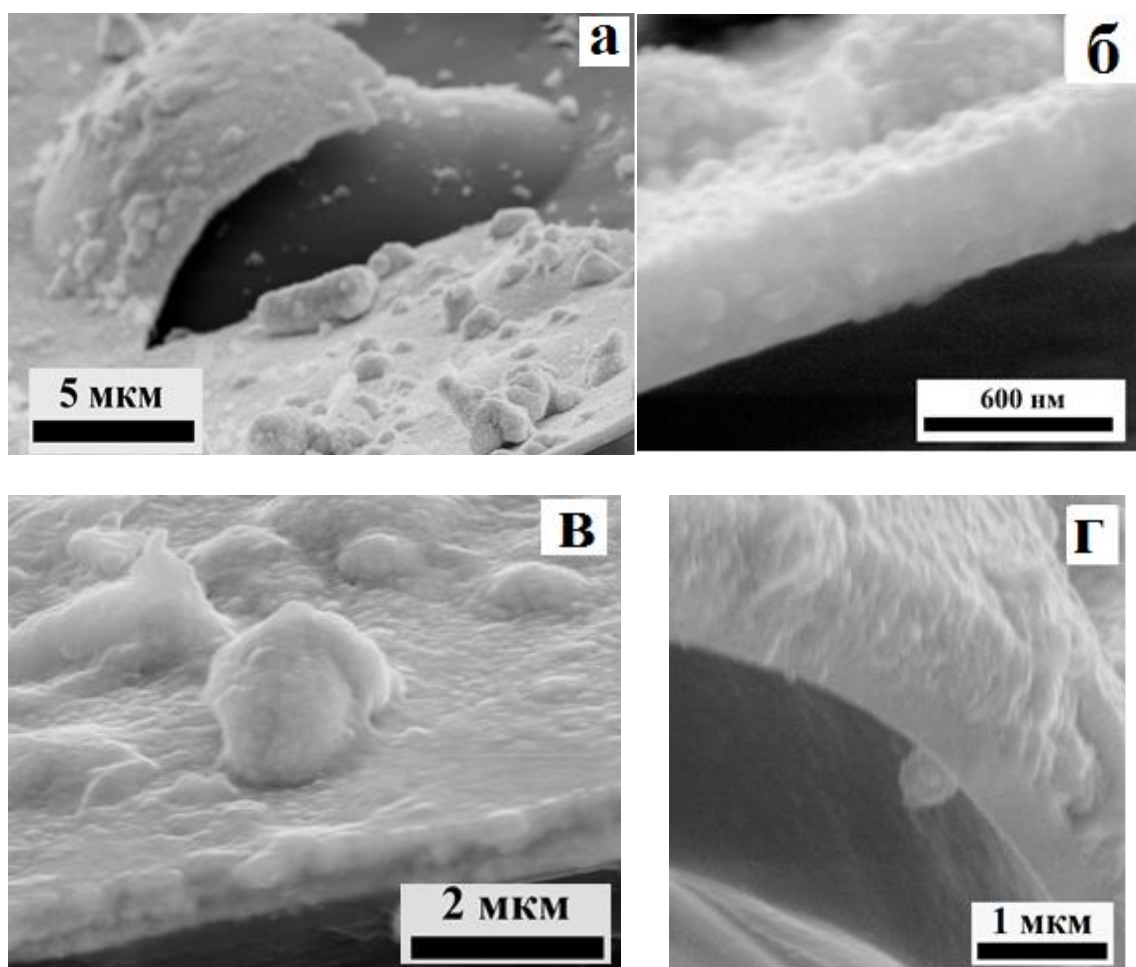


Рисунок 47. СЭМ снимки комплексного покрытия Ir/МС на углеродной подложке (общий вид и сечение покрытия): а, б – Ir/TaC; в, г – Ir/HfC.

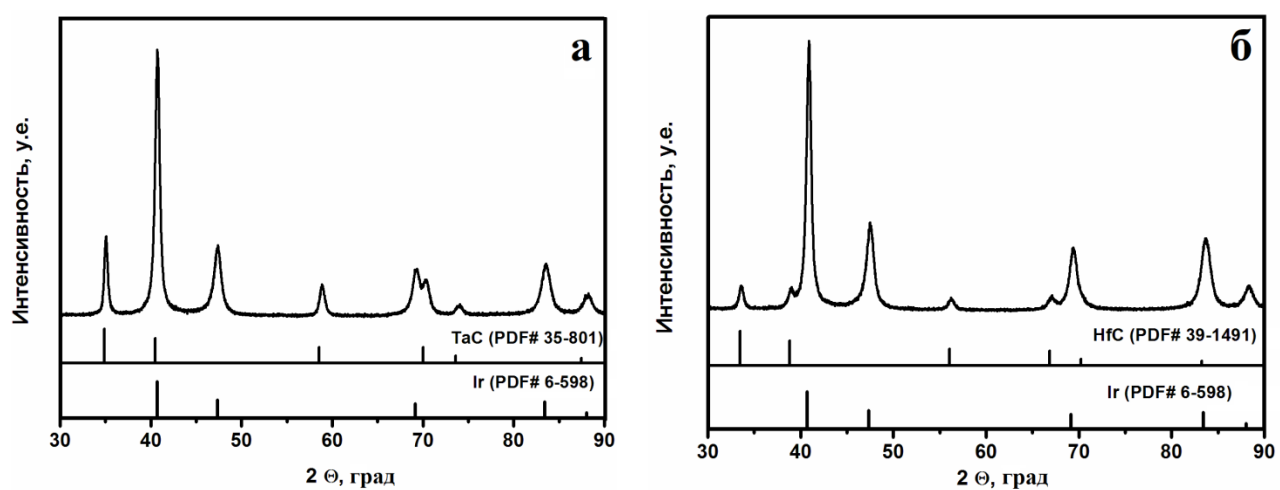


Рисунок 48. РФА с поверхности комплексного покрытия Ir/МС на углеродной подложке: а – Ir/TaC, б – Ir/HfC.

Одно из возможных объяснений слабого взаимодействия между карбидом и углеродной подложкой – это отсутствие надстехиометрического состава по углероду для карбидов. На рисунке 49 представлено сравнение термического расширения иридия, карбидов (КТР HfC и TaC $\sim 6.5 - 7.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [410,411]) и углеродной подложки. Как следует из рисунка, после осаждения иридия на углеродную подложку при 500°C (точка А) охлаждение до комнатной температуры приводит к накоплению напряжений растяжения в покрытии и, следовательно, к растрескиванию и деламинации покрытия. Осаждение карбидных покрытий на углеродную подложку при 1000°C (точка Б) также приводит к накоплению напряжений в карбидном покрытии и, соответственно, растрескиванию, вследствие малой трещиностойкости карбидов. Это приводит к ослаблению контакта карбид-подложка. Если иридий осаждается на карбидный слой (точка В), то дальнейшее охлаждение практически не приводит к различиям в поведении карбидного слоя и иридия, так как КТР иридия и карбидов TaC и HfC имеют меньшее различие, по сравнению с углеродом. Следовательно, контакт карбид-иридий не ослабляется.

Результаты работы были опубликованы в [328].

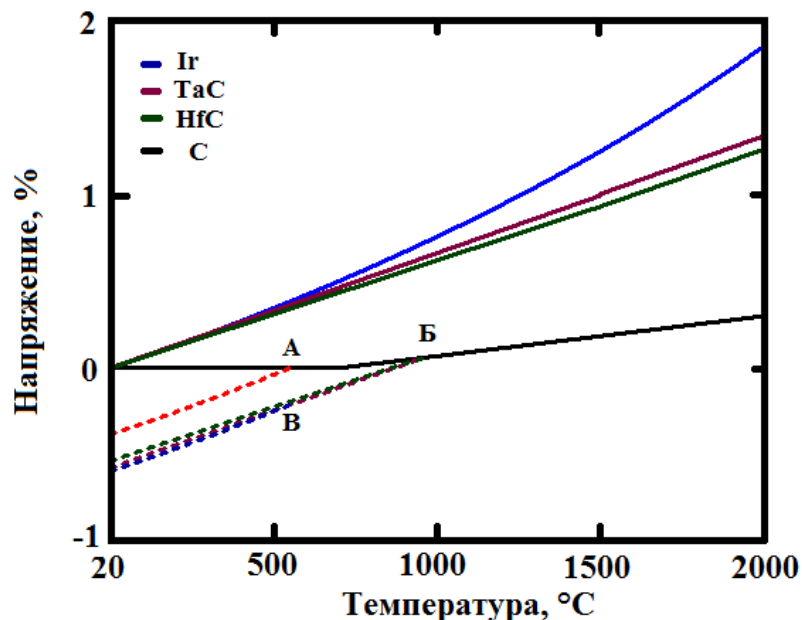


Рисунок 49. Сравнение термического расширения иридия, TaC, HfC и углеродной подложки. Пунктирные линии – напряжения в иридиевом и карбидном покрытиях и охлаждении.

ГЛАВА 5. КОМПЛЕКСНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА УГЛЕРОДНЫХ ПОДЛОЖКАХ, ОСАЖДЕННЫЕ В ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ «ИРИДИЕВОЕ ПОКРЫТИЕ, ПОЛУЧЕННОЕ МОСVD МЕТОДОМ – RCVD ПОКРЫТИЕ ИЗ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ ГАФНИЯ И ТАНТАЛА»

На основании литературных данных о свойствах иридиевых покрытий на углеродных подложках в условиях термоциклирования [70,71], а также о способах увеличения механического сцепления углеродной подложки и иридиевого покрытия [87], было выдвинуто предположение, что сцепление между углеродной подложкой и иридиевым покрытием можно увеличить, если проводить получение комплексных покрытий в обратной последовательности, т.е. «МОСVD иридиевое покрытие – RCVD покрытие из соединений переходных металлов»).

5.1. МОСVD иридиевые покрытия на углеродных подложках

Для изучения поведения системы иридий-углерод в работе был использован метод химического осаждения из паров металлоорганических соединений-предшественников. Ранее, в работах И.К. Игуменова, Н.Б. Морозовой и др. [319–321,324,330,412] были разработаны и изучены возможности метода с использованием в качестве предшественника $\text{Ir}(\text{acac})_3$. Разложение соединения-предшественника осуществляется в атмосфере водорода или кислорода. Было показано, что температурная зависимость давления насыщенного пара над $\text{Ir}(\text{acac})_3$, полученная по методу Кнудсена в интервале 110 – 160°C, составляет $\ln(P, \text{атм}) = 27.0 - 15701/(T, \text{К})$ [412]. Преимущества метода: возможность осаждения при таких низких температурах, как 500°C; в процессе осаждения получают химически чистые, однородные покрытия.

5.1.1. Иридиевые покрытия на массивных углеродных подложках

Эксперименты по осаждению иридиевых покрытий на углеродные подложки были проведены в ИНХ СО РАН. На рисунке 50 представлены СЭМ снимки деталей морфологии иридиевых покрытий. В процессе эксперимента получают однородные зернистые покрытия. Размеры зёрен достигают 1 мкм. Также, на поверхности покрытия

наблюдаются сrostки зёрен, трещины и, в некоторых случаях, отслаивания и поры. Толщина покрытия оценивается ~500 нм.

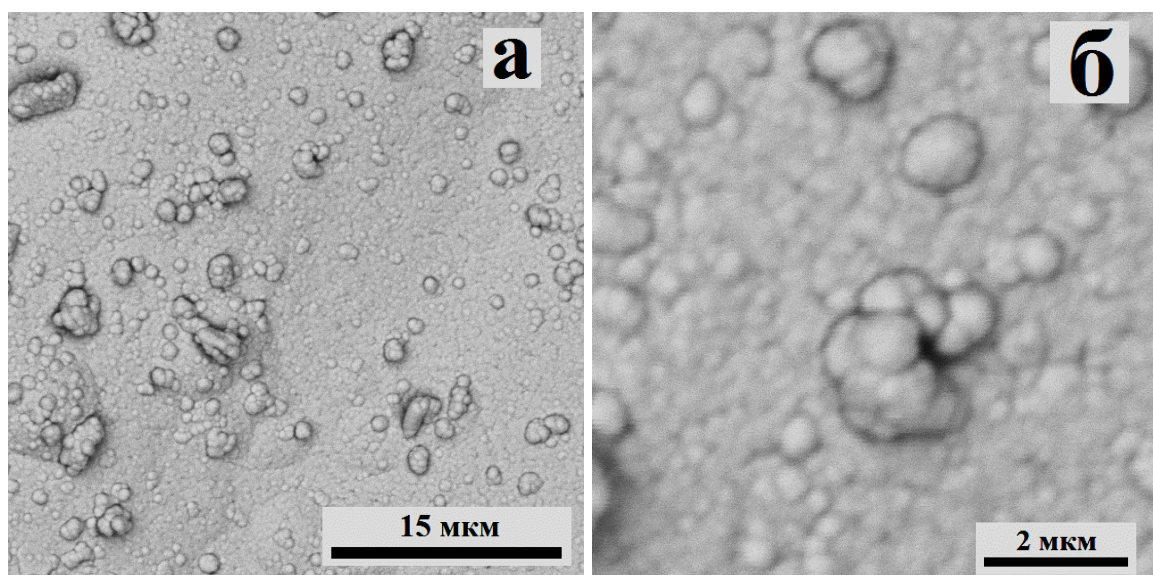


Рисунок 50. Иридиевое покрытие на плоской углеродной подложке: а – общий вид, б – сrostки зёрен.

Согласно литературным данным [59,67,70], чтобы усилить контакт иридиевого покрытия и углеродной подложки, а также уменьшить количество пор необходимо проводить высокотемпературную обработку полученных покрытий. Поскольку покрытия в методе МО CVD осаждаются при таких низких температурах, как 500 – 550°C, полученные иридиевые покрытия были прогреты при 1600°C в течение 1 часа. Снимки со сканирующего электронного микроскопа представлены на рисунке 51. Наблюдается укрупнение и коалесценция иридиевых частиц в агрегаты неправильной формы. Также на поверхности наблюдается образование округлых крупных частиц, на поверхности которых можно наблюдать ступени роста. Наблюдаемые явления объясняются несмачиваемостью углерода иридием, так как температура обработки превышает температуру Таммана (1100°C) [227,258,308].

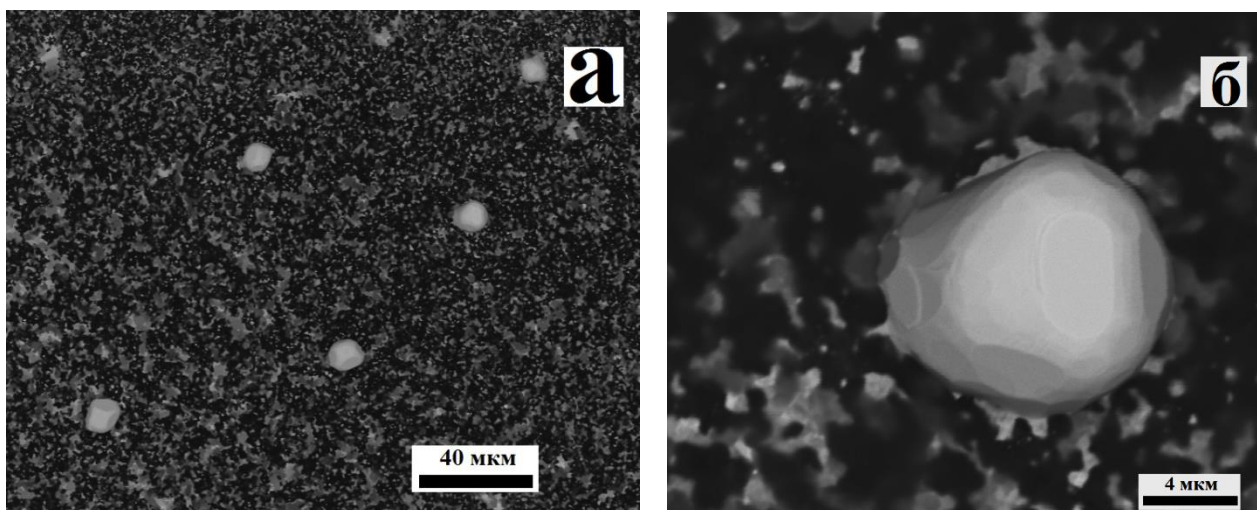


Рисунок 51. Иридиевое покрытие на плоской углеродной подложке после 1600°C: а – общий вид, б – образование округлой формы после коалесценции иридиевых зёрен

5.1.2. Иридиевые покрытия на углеродных волокнах

Как следует из литературных данных, адгезия иридия к углеродной подложке слабая, что является проблемой при эксплуатации углеродных материалов с иридиевым покрытием. Одним из вариантов решения проблемы механической совместимости иридия с углеродом является нанесение иридия непосредственно на углеродный волокнистый каркас, что увеличивает механическое сцепление иридиевого покрытия с углеродной подложкой [87]. К сожалению, влияние иридиевого покрытия на механические свойства углеродных волокон, в том числе при высоких температурах, ранее не исследовалось. Однако, данные являются необходимыми для формирования целостного представления и прогнозирования свойств материалов с покрытием в экстремальных условиях эксплуатации.

В работе были синтезированы иридиевые покрытия различной толщины на углеродных волокнах конструкционного назначения при варьировании температуры и общего давления в камере осаждения. Условия осаждения представлены в таблице 3. Согласно данным СЭМ, толщина покрытий оценивается для Ir-1 около 20 нм, для образцов Ir-2 и Ir-3 около 100 – 150 нм, а для Ir-4: 200 – 250 нм. На рисунке 52 представлены снимки исходного углеродного волокна и с иридиевым покрытием.

Покрытие однородно по длине волокна, состоит из мелких наноразмерных зёрен. В некоторых местах наблюдаются трещины и отслаивание покрытия.

Таблица 3. Условия осаждения иридиевых покрытий на углеродные волокна

Образец	Ir-1	Ir-2	Ir-3	Ir-4
Температура осаждения, °С	550	550	600	500
Давление в реакторе, торр	10	760	760	760

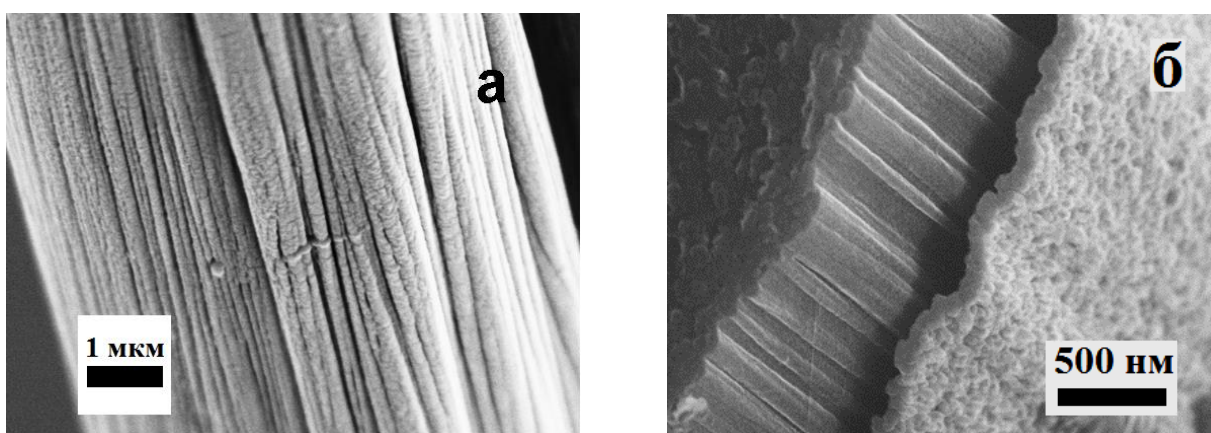


Рисунок 52. Углеродное волокно исходное (а) и с иридиевым (Ir-2) покрытием (б).

При измерении диаметров углеродных волокон с иридиевым покрытием методом лазерной интерферометрии была обнаружена корреляция между средним диаметром волокна с покрытием и определённой методом СЭМ толщиной покрытия. Исключение составляет образец Ir-1, так как малая толщина покрытия (20 нм) находится в пределах ошибки измерения методом лазерной интерферометрии.

Метод исследования прочности на растяжение с последующей статистической обработкой результатов измерения позволяет оценить наличие дефектов в структуре, ответственных за разрушение, и определить, как скажется наличие покрытия на свойства системы в целом. Методология испытания и статистическая обработка результатов измерений подробно описаны в **разделе 3.3.4**. Исходным объектом для сравнения являются углеродные волокна без покрытия, обладающие высокой характеристической прочностью. В выборке углеродных волокон присутствует два типа дефектов, которые

могут быть статистически определены с использованием бимодального распределения Вейбулла для непересекающихся совокупностей дефектов [387,388]. Следует отметить, что разница в критической прочности между двумя типами дефектов, в среднем, 25% (Таблица 4).

Таблица 4. Значения среднего диаметра углеродных волокон в выборке (d_{cp}), параметры модуль (m) и характеристическая прочность (σ) функции бимодального распределения Вейбулла, f – доля высокопрочных волокон. Образец C_f – углеродные волокна без иридиевого покрытия (образец сравнения).

Образец	d_{cp} , мкм	σ_1 , ГПа	m_1	σ_2 , ГПа	m_2	f
C_f	$8,01 \pm 0,06$	$3,07 \pm 0,02$	$6,0 \pm 0,2$	$2,308 \pm 0,008$	$10,7 \pm 0,6$	$0,69 \pm 0,03$
Ir-1	$7,96 \pm 0,06$	$2,77 \pm 0,02$	$3,77 \pm 0,08$	$1,980 \pm 0,007$	$10,6 \pm 0,7$	$0,74 \pm 0,02$
Ir-2	$8,2 \pm 0,1$	$2,87 \pm 0,02$	$3,43 \pm 0,05$	$2,28 \pm 0,01$	$7,9 \pm 0,4$	$0,70 \pm 0,02$
Ir-3	$8,15 \pm 0,06$	$2,87 \pm 0,01$	$3,82 \pm 0,06$	$2,00 \pm 0,02$	11 ± 2	$0,87 \pm 0,01$
Ir-4	$8,47 \pm 0,06$	$3,18 \pm 0,07$	$6,2 \pm 0,7$	$2,25 \pm 0,02$	$6,4 \pm 0,2$	$0,47 \pm 0,06$

При исследовании прочности на растяжение углеродных волокон с иридиевым покрытием, было обнаружено, что прочность волокон с тонким покрытием (Ir-1) уменьшается на 10-14% (Таблица 4, рисунок 53 а). При этом, модуль Вейбулла для совокупности дефектов с высоким критическим напряжением уменьшается примерно на 40%. В то же время модуль Вейбулла для дефектов с низким критическим напряжением не меняется. Это обстоятельство позволяет предполагать, что дефекты с высоким критическим напряжением являются малыми по размеру и располагаются, преимущественно, на поверхности волокон [413]. Осаждение тонкого иридиевого покрытия приводит к большей неоднородности распределения (меньшему модулю Вейбулла для высокопрочных волокон). В то же время дефекты с низким критическим напряжением являются крупными образованиями – надрезами, раковинами, обрывами и петлями фибрил и т.п. [413], на распределение которых осаждение тонкого иридиевого покрытия влияния не оказывает.

Более массивные покрытия Ir-2 и Ir-3 оказывают чуть меньшее влияние на высокопрочные волокна (уменьшение не более чем на 7%). Однако, для образца Ir-3 доля высокопрочных волокон (f) в выборке на ~20% больше, по сравнению с образцом

сравнения. Таким образом можно предположить, что в случае образца Ir-3 сила взаимодействия чатиц иридия в покрытии больше, чем покрытия с подложкой, в отличие от образца Ir-2 при сравнимой толщине покрытий, что согласуется с условиями эксперимента (температура осаждения Ir-2 – 550°C, а Ir-3 – 600°C). Дальнейшее увеличение толщины покрытия (Ir-4) практически не оказывает влияние на прочность углеродных волокон.

При термической обработке углеродных волокон с иридиевым покрытием при температуре 1000°C (90% от температуры Таммана – для иридия 1110°C [258]) в форвакууме ($\sim 10^{-2}$ торр) наблюдается сильное падение прочности на 75% в среднем (для образца Ir-2: 0.73 ± 0.03 ГПа против 2.87 ± 0.01 ГПа для непрогретого, рисунок 53б). На рисунке 54 представлены снимки углеродного волокна с иридиевым покрытием после высокотемпературной обработки при 1000°C и 1400°C. Уже при 1000°C наблюдается рекристаллизация и коалесценция иридиевых зёрен в крупные агломераты. В покрытии образуются поры, появляются участки углеродного волокна, не покрытые иридием, в то же время трещины и отслоения отсутствуют.

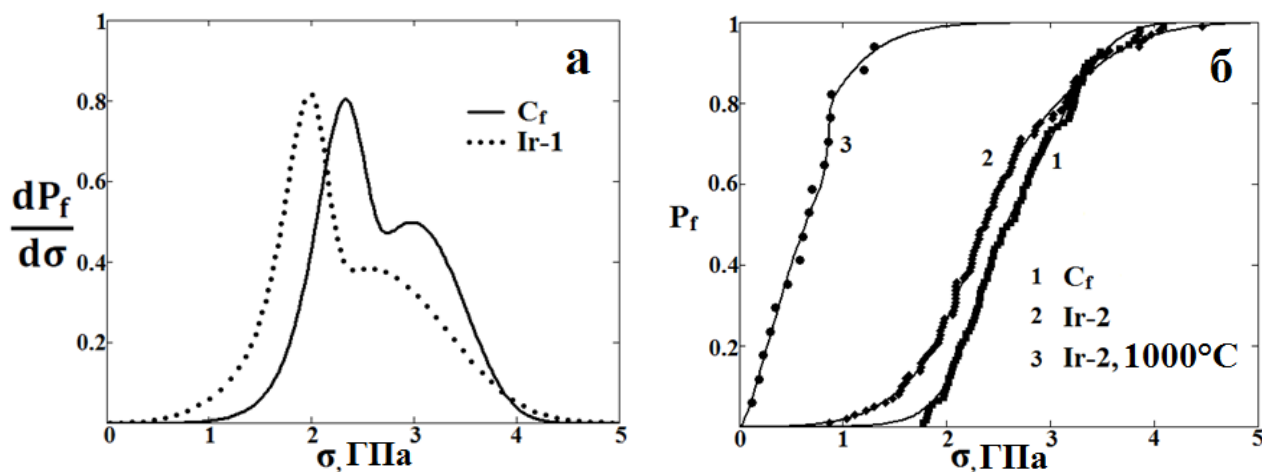


Рисунок 53. Зависимость плотности вероятности разрушения от прочности (а) углеродного волокна с тонким иридиевым покрытием (Ir-1) по сравнению с непокрытым волокном (C_f). Зависимость вероятности разрушения от прочности углеродного волокна с иридиевым покрытием (Ir-2) до и после термической обработки (б).

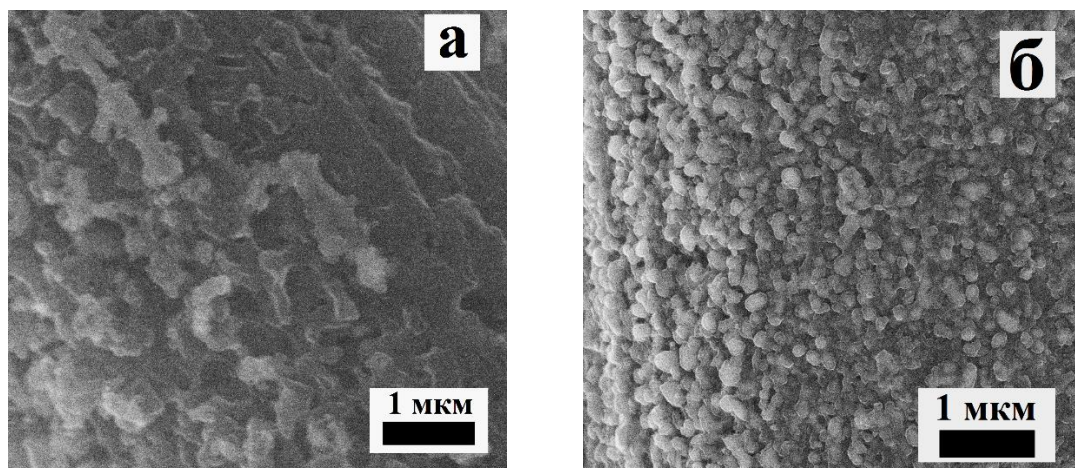


Рисунок 54. СЭМ снимки высокотемпературной обработки углеродных волокон с иридиевым покрытием: а – 1000°C, б – 1400°C

Для объяснения наблюдаемого эффекта на рисунке 55 представлено сравнение КТР для иридия ($\sim 6.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и углеродной подложки ($\sim 2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ после 700°C) по данным [87,233,414]. При нанесении иридия на углеродную подложку (температура 500-600°C) в иридиевом покрытии не наблюдаются напряжения (точка А, рисунок 46). В результате охлаждения до комнатной температуры иридиевое покрытие сжимается быстрее, чем подложка, что приводит к накоплению напряжений растяжения в покрытии и образованию трещин и участков отслаивания от подложки. При дальнейшем нагреве до более высоких температур (Б – 1000°C, Г – 1400°C, Е – 1600°C) в результате процессов рекристаллизации и коалесценции иридиевых зёрен происходит отжиг напряжений в иридии (В, Д и Ж). В результате, при охлаждении до комнатной температуры в покрытии накапливаются существенно большие напряжения растяжения. Так как трещин и отслаиваний после прогрева не наблюдается, следует предположить, что напряжения не скомпенсированы. Это приводит к падению прочности волокон с покрытием при испытании. Результаты работы были опубликованы в [257,415–417].

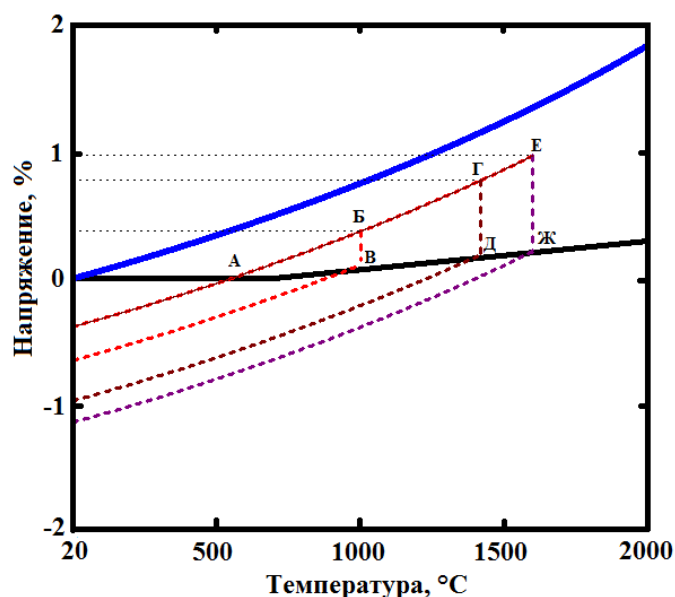


Рисунок 55. Сравнение термического расширения иридия (синяя линия) и углеродной подложки (чёрная линия). Пунктирные линии – напряжения в иридиевом покрытии при нагреве и охлаждении.

Таким образом, исследование системы иридий-углерод показало, что получаемые методом MOCVD покрытия однородны по всей поверхности и практически не влияют на механические свойства углеродной подложки. В то же время при высокотемпературной обработке в результате рекристаллизационных процессов в иридиевом покрытии механические свойства системы существенно деградируют. Следует подчеркнуть, что данные результаты обеспечивают понимание физико-химических процессов, происходящих при эксплуатации углеродных материалов с иридиевым покрытием при высоких температурах, а также являются основой для разработки дизайна высокотемпературных защитных систем на основе иридия.

5.2. Комплексные покрытия «RCVD тугоплавкие соединения, полученные из систем М – С – Si – O – F (М = Hf, Ta)/ MOCVD иридий» на углеродных подложках

В системах М – Ir – C – Si – O – F (М = Hf, Ta) были проведены эксперименты по реакционному осаждению из газовой фазы при 1000°C тантала и гафния на углеродные подложки, покрытые иридием. Для проведения эксперимента использовали

конфигурацию реактора, описанную в разделе 3.2.1 и представленную на рисунке 18б. Необходимость рассмотрения системы с учётом Si- и O-компонент газовой фазы обусловлено тем, что существует возможность формирования промежуточных соединений-силицидов систем Ir – Si, Ir – Si – C, Hf – Ir – Si и Ta – Ir – Si [100,418–420]. Как известно, расплавы, содержащие кремний и переходный металл смачивают углеродные материалы [421]. Смачивание, в свою очередь, способствует образованию более прочного контакта на межфазной границе покрытие – подложка. Также известно, что в системах Hf – Ir – C и Ta – Ir – C формируются тугоплавкие интерметаллические соединения типа MIr_3 , перспективные для экстремальных условий эксплуатации (**раздел 1.2.4**). Для сравнения, были использованы углеродные подложки с осаждённым методом МОСVD иридиевым покрытием при 550°C (М-2 и М-4, таблица 2, раздел 3.2.3) и подложки с покрытием, прошедшие термическую обработку при 1600°C (М-1 и М-3, таблица 2, раздел 3.2.3).

Согласно данным РФА (рисунок 56) на углеродных подложках, покрытых иридием (М-1 и М-2) в системе Hf – C – Si – O – F происходит формирование новых фаз: HfIrSi и HfC в соотношении 77 и 23 % (М-1); HfC, HfIrSi и IrSi в соотношении 52, 33 и 15 % соответственно (М-2). Широкий малоинтенсивный рефлекс на $2\Theta \sim 26^\circ$ соответствует углеродной подложке. РФА продуктов реакции, образовавшихся на металлах, и конденсата, осаждённого на стенках ампулы, зафиксировал отсутствие иридий-содержащих продуктов. Эти результаты свидетельствуют, что химического транспорта иридия через газовую фазу не происходит. Различие в химическом составе образцов М-1 и М-2 объясняется тем, что образец М-1 был предварительно прогрет при температуре 1600°C, что привело к коалесценции иридиевых зёрен на поверхности углеродного субстрата. Дальнейшее взаимодействие с газовой фазой иридиевых частиц протекало одновременно с процессом взаимодействия углеродной подложки с низшими фторидами гафния по реакции 40 с образованием HfC, что привело к большей концентрации HfC в покрытии М-1. Формирование HfIrSi и IrSi в условиях реакционного осаждения на углеродной подложке свидетельствует о том, что в системе происходит эффективный перенос кремния. На основе данных термодинамического анализа системы Hf – C – Si – O – F можно предложить основные реакции 64 и 65, описывающие, что основными переносчиками кремния являются низшие фториды, главным образом, SiF_2 . Низшие фториды кремния и гафния взаимодействуют с иридием с образованием IrSi и HfIrSi.

Образование карбида гафния происходит по реакции 40. Наличие IrSi в составе покрытия на образце М-2 также может объясняться тем, что может происходить взаимодействие HfIrSi с углеродом по реакции 66.

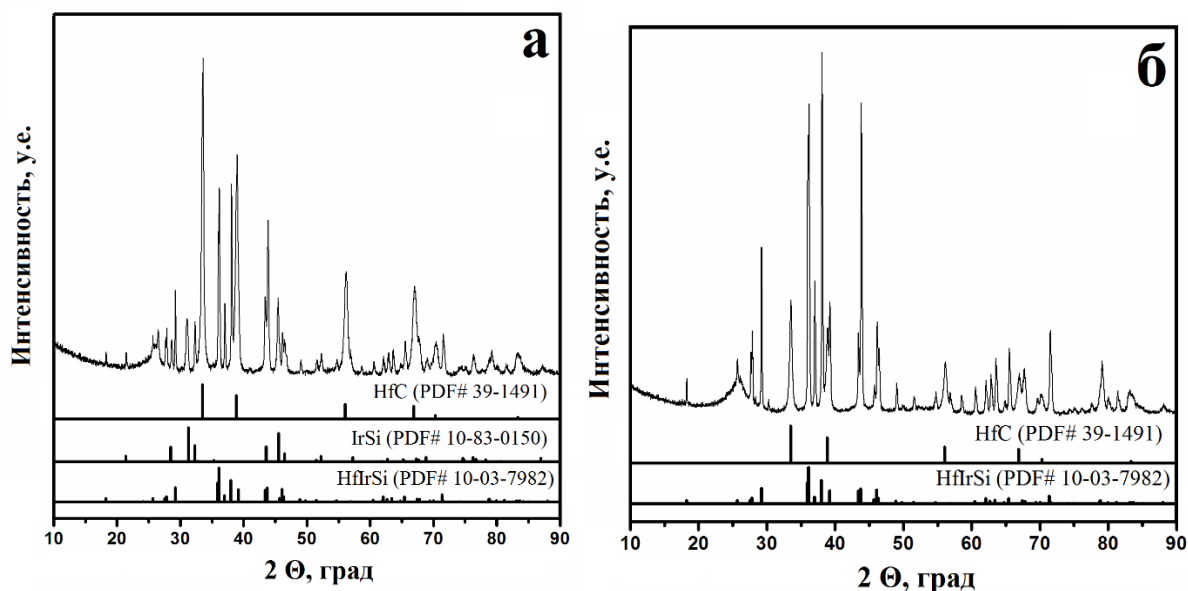
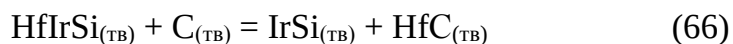
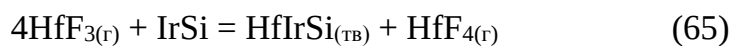
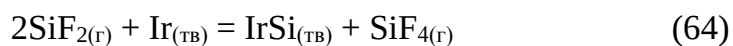


Рисунок 56. РФА комплексного тугоплавкого покрытия, полученного в системе Hf – C – Si – O – F: а – подложка со свежесажённым иридиевым слоем (М-2), б – подложка с иридием, прошедшим термическую обработку при 1600°С (М-1)

На рисунке 57 представлены СЭМ снимки комплексного покрытия, полученного в системе Hf – Ir – C – Si – O – F. Видны образования округлой формы, состоящие из зёрен размером не более 200 – 400 нм. Морфология образцов на подложках М-1 и М-2 схожая. Округлые образования располагаются на всей поверхности подложки со стороны, покрытой иридием.

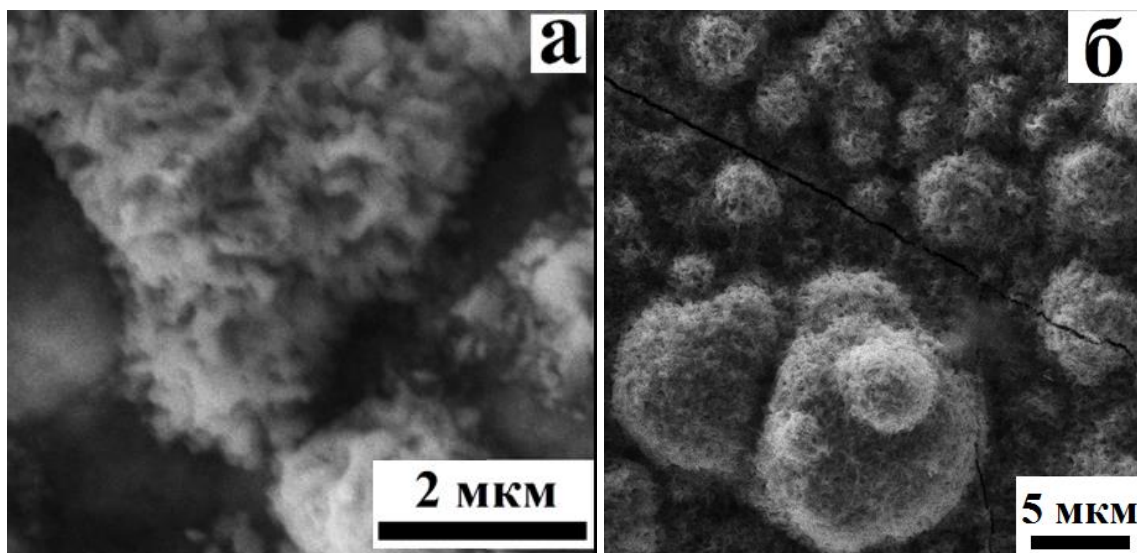
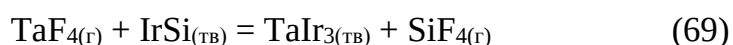
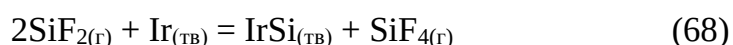
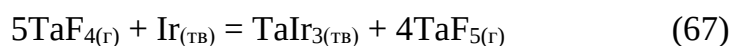


Рисунок 57. СЭМ снимки в режиме SE комплексного тугоплавкого покрытия, полученного в системе $\text{Hf} - \text{C} - \text{Si} - \text{O} - \text{F}$: а – подложка со свежесозданным иридиевым слоем (М-2), б – подложка с иридием, прошедшим термическую обработку при 1600°C (М-1).

В результате осаждения в системе $\text{Ta} - \text{C} - \text{Si} - \text{O} - \text{F}$ на подложках М-3 и М-4, согласно данным РФА (рисунок 58), происходит формирование новых фаз: TaC и TaIr_3 в соотношении 94 и 5 % (М-3), дополнительно обнаруживаются малоинтенсивные рефлексы IrSi (менее 1 %); TaC , Ta_2C и TaIr_3 в соотношении 65, 23 и 12 % соответственно (М-4). Широкий рефлекс на $2\Theta \sim 26^\circ$ соответствует углеродной подложке. На дифрактограммах присутствует рефлекс при $2\Theta \sim 22,7 - 22,8^\circ$, который может быть соотнесён с фазой орторомбического Ta_2O_5 (PDF# 25-0922, 40-13-9608), образование которого ранее наблюдалось в системе $\text{Ta} - \text{C} - \text{Si} - \text{O} - \text{F}$ (разделы 4.1.3, 4.1.4). Методом РФА исследованы продукты реакции, формирующиеся на металлическом тантале, а также конденсат, образовавшийся на стенках ампулы. Никаких иридий-содержащих соединений обнаружено не было, что свидетельствует об отсутствии химического транспорта иридия в экспериментальных условиях. Образование IrSi объясняется наличием в газовой фазе фторидов кремния, которые приводят к химическому транспорту и образованию силицидов. Однако, в соответствии с термодинамическим моделированием, в системе $\text{Ta} - \text{C} - \text{Si} - \text{O} - \text{F}$ следовало ожидать большее парциальное давление фторидов кремния, чем в системе $\text{Hf} - \text{C} - \text{Si} - \text{O} - \text{F}$, и, соответственно,

возможность образования TaIrSi. Отсутствие двойного силицида тантала-иридия и малое количество IrSi в продуктах реакции свидетельствует о том, что TaIr₃ термодинамически более стабилен, чем HfIr₃. Таким образом, образование фазы TaIr₃, на основании термодинамического моделирования системы Ta – C – Si – O – F, может быть описано реакциями 67 – 69.



Также следует отметить схожее поведение системы с танталом и системы с гафнием в случае фазообразования на образцах М-1 и М-3, предварительно прогретых при 1600°C. Следует отметить большое содержание TaC в покрытии М-3, что объясняется одновременным процессом взаимодействия газовой фазы с иридиевыми частицами и открытой углеродной подложкой. Образование TaC фазы происходит преимущественно по реакции 26. Существенное отличие фазового состава на подложке М-4 свидетельствует о том, на первом этапе процесса происходило формирование TaIr₃ посредством взаимодействия газовой фазы с иридием по реакциям 67-69. Отсутствие силицида иридия свидетельствует о том, что размер частиц иридия меньше и дальнейшее взаимодействие IrSi с фторидами тантала протекает быстрее.

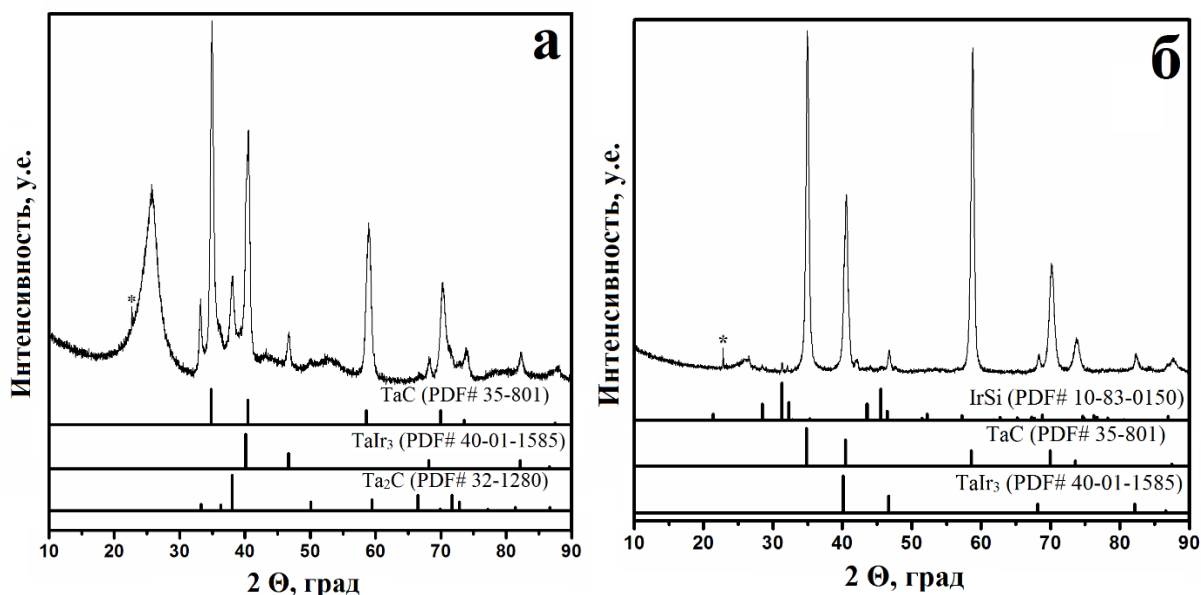


Рисунок 58. РФА поверхности комплексного тугоплавкого покрытия, полученного в системе Ta – C – Si – O – F: а – подложка со свежесаждѣнным иридиевым слоем (М-4), б – подложка с иридием, прошедшим термическую обработку при 1600°C (М-3).

Рефлекс, соотнесѣнный с фазой о-Ta₂O₅, отмечен (*).

На рисунке 59 представлены СЭМ снимки комплексного покрытия, полученного в системе Ta – C – Si – O – F. Видны образования округлой формы, состоящие из зѣрен и кристаллов игольчатой формы размером не более 200 – 400 нм. Морфология образцов на подложках М-3 и М-4 схожая.

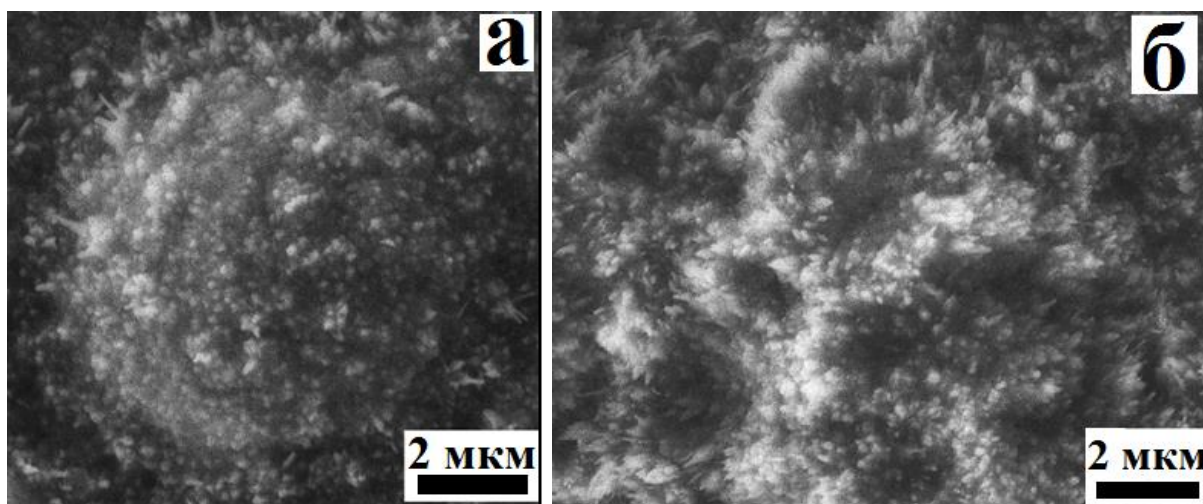


Рисунок 59. СЭМ снимки в режиме SE комплексного тугоплавкого покрытия, полученного в системе Ta – C – Si – O – F: а – подложка со свежесаждѣнным иридиевым слоем (М-4), б – подложка с иридием, прошедшим термическую обработку при 1600°C (М-3).

В заключение следует отметить, что фазообразование в системе $M - Ir - C - Si - O - F$ ($M = Hf, Ta$) протекает по схожим механизмам, что даёт возможность представить процесс схематически в общем виде (рисунке 60). Отличие системы с танталом заключается в том, что параллельно процессу осаждения протекает реакция разложения $TaOF_3$ с образованием Ta_2O_5 (реакция 57). Следует отметить, что интерметаллические соединения иридия $HfIrSi$ и $TaIr_3$ получены методом реакционного осаждения из газовой фазы впервые. Результаты были опубликованы в работах [422–424].

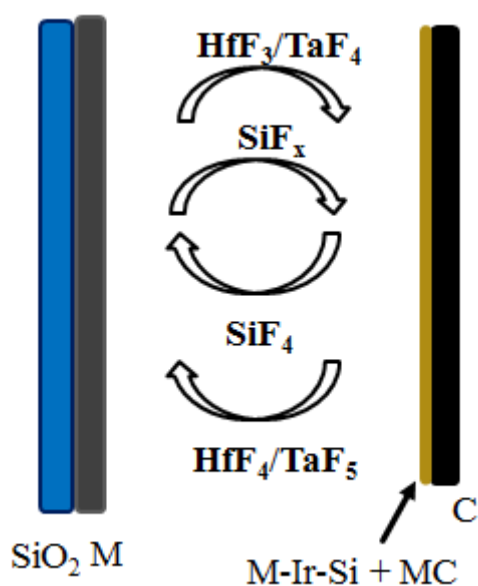


Рисунок 60. Общая схема фазообразования в системе $M - Ir - C - Si - O - F$ ($M = Hf, Ta$).

SiF_x – низшие фториды кремния, $x \neq 4$.

5.3. Выводы по Главе 5

- Иридиевые покрытия, получаемые методом MOCVD на углеродных подложках однородные и состоят из зёрен. При температурах, близких или выше температуры Таммана (1110°C), происходит рекристаллизация покрытия и коалесценция иридиевых зёрен в результате несмачивания поверхности углерода иридием, что приводит к проявлению углеродной подложки.

- Толщина иридиевого покрытия влияет на прочность углеродных волокон и распределение дефектов в выборке. Совокупность данных по прочности волокон описываются бимодальным распределением Вейбулла, что позволяет разделить дефекты по величине критического напряжения на мелкие поверхностные и крупные структурные.
- Методом реакционного осаждения из газовой фазы впервые были получены комплексные покрытия на основе карбидов переходных металлов и интерметаллических соединений иридия $TaIr_3$ и $HfIrSi$. Особенности фазообразования получают удовлетворительное объяснение на основе данных термодинамического моделирования систем $M - C - Si - O - F$ ($M = Hf, Ta$).

ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТУГОПЛАВКИХ КАРБИДОВ ТАНТАЛА И ГАФНИЯ С ИРИДИЕМ

Карбиды, бориды и нитриды переходных металлов 4-6 групп, а также тугоплавкие оксиды являются предпочтительными материалами для экстремальных условий эксплуатации [425]. Следует отметить, что многие интерметаллиды сравнимы по температуре плавления с тугоплавкой керамикой (рисунок 61), а такие свойства, как теплопроводность, значительно больше, чем у керамики. Кроме того, интерметаллические соединения иридия (в частности HfIr_3 и TaIr_3) обладают высокой коррозионной стойкостью при экстремальных температурах (2000°C и выше) [357]. В работах [85,103,104] исследовалась возможность использования HfC-HfIr_3 комплексного покрытия для экстремальных условий эксплуатации. К сожалению, авторы не смогли получить газоплотное покрытие, что приводило к объёмному окислению образцов[85].

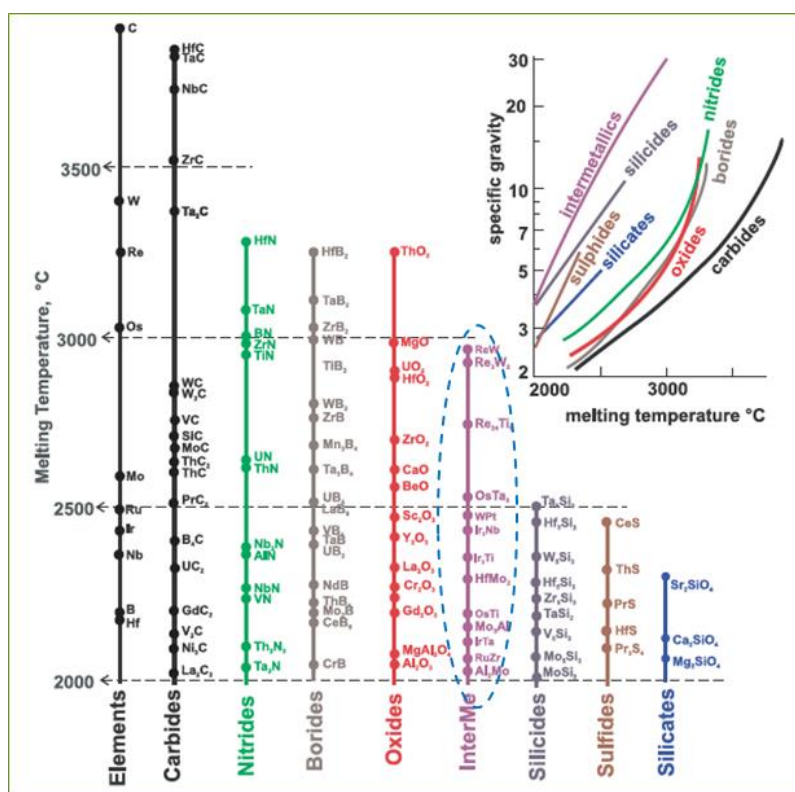
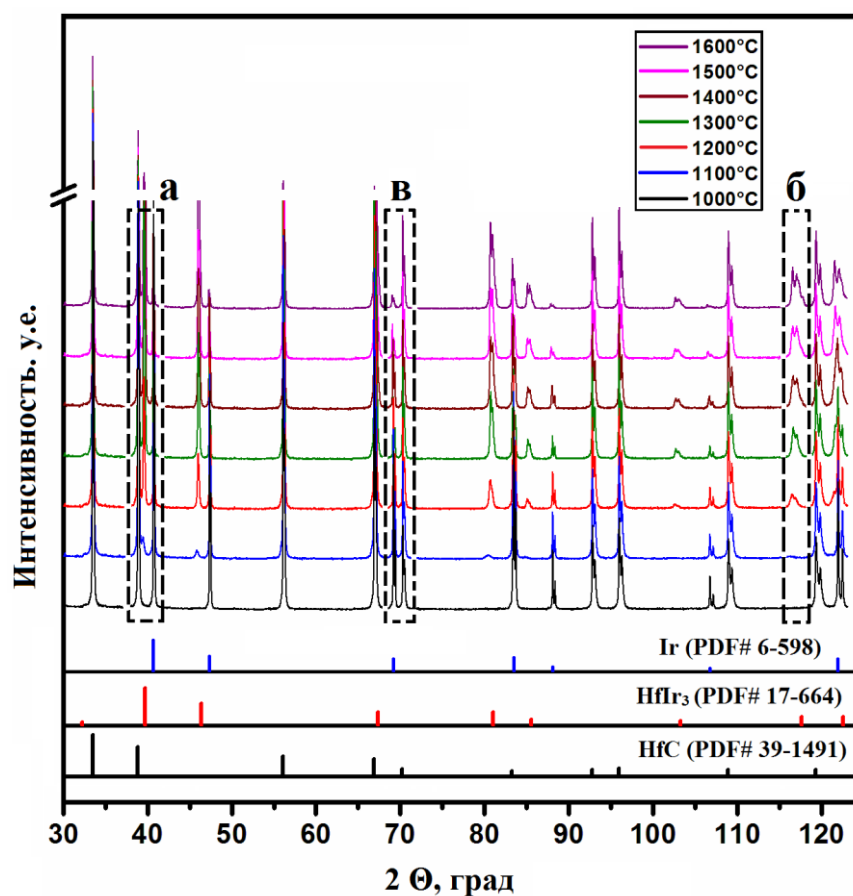


Рисунок 61. Избранные материалы с высокой температурой плавления [425]. Пунктиром выделены интерметаллические соединения. На вставке диаграмма «удельный вес – температура плавления» для различных групп веществ.

Из литературных данных было известно, что тугоплавкие карбиды переходных металлов разлагаются иридием с образованием интерметаллических соединений [349,350]. При этом, такие карбиды, как HfC и TaC образуют с иридием интерметаллиды только одного типа – MIr_3 ($M = Hf, Ta$) независимо от состава исходной смеси. К сожалению, детально особенности твердофазного взаимодействия карбидов HfC и TaC с иридием ранее не были изучены.

6.1. Твердофазное взаимодействие в системе HfC – Ir

На рисунках 62 и 63 представлены данные РФА смесей HfC и Ir в соотношениях 1:1 и 1:3, соответственно, после высокотемпературной термической обработки при 1000 – 1600°C. По данным РФА (рисунок 62), в продукте, полученном в смеси 1:1, содержатся фазы: интерметаллид $HfIr_3$, HfC и Ir. Других интерметаллических фаз, существующих в бинарной системе гафний – иридий [354,355], обнаружено не было. Первые свидетельства появления фазы $HfIr_3$ регистрируются уже при 1100°C (рисунок 62 а).



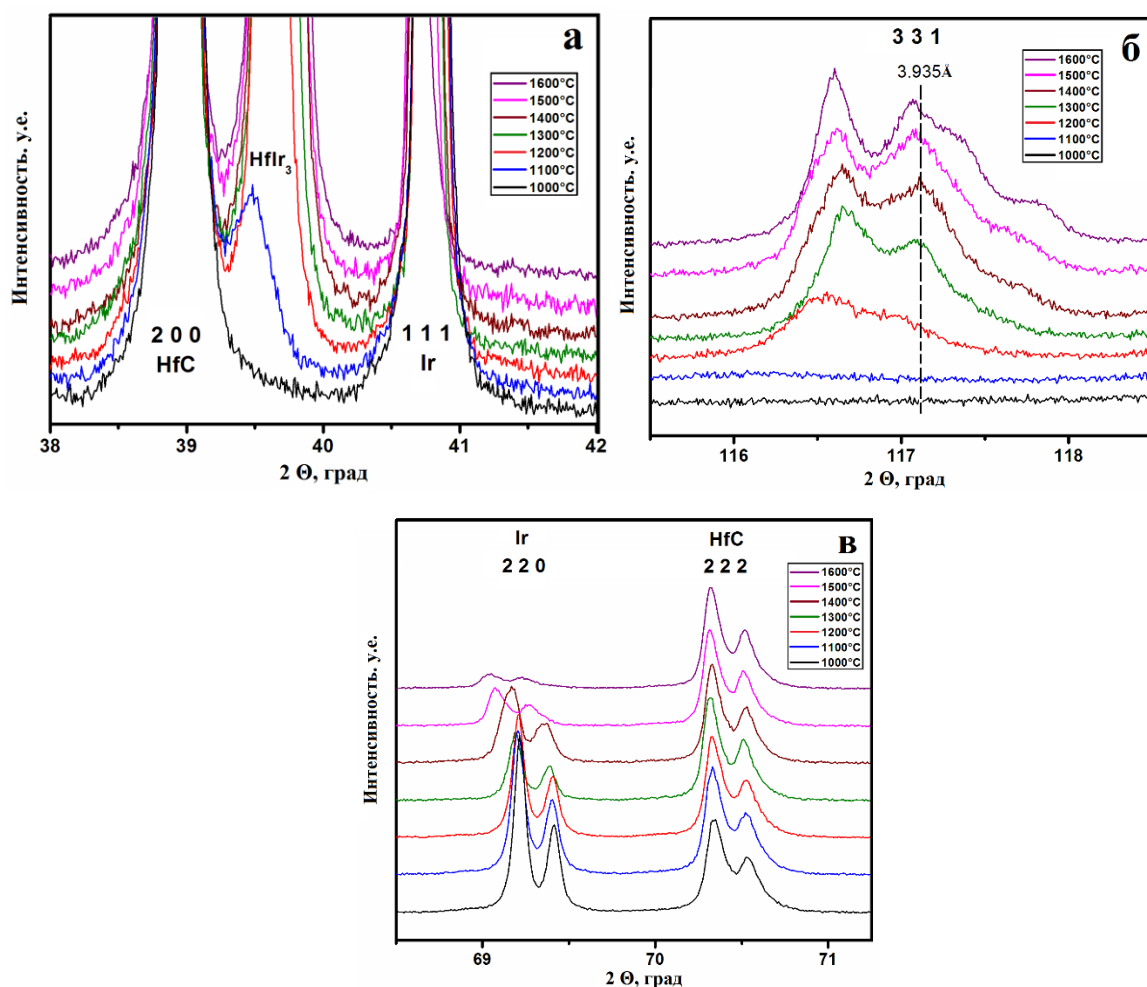
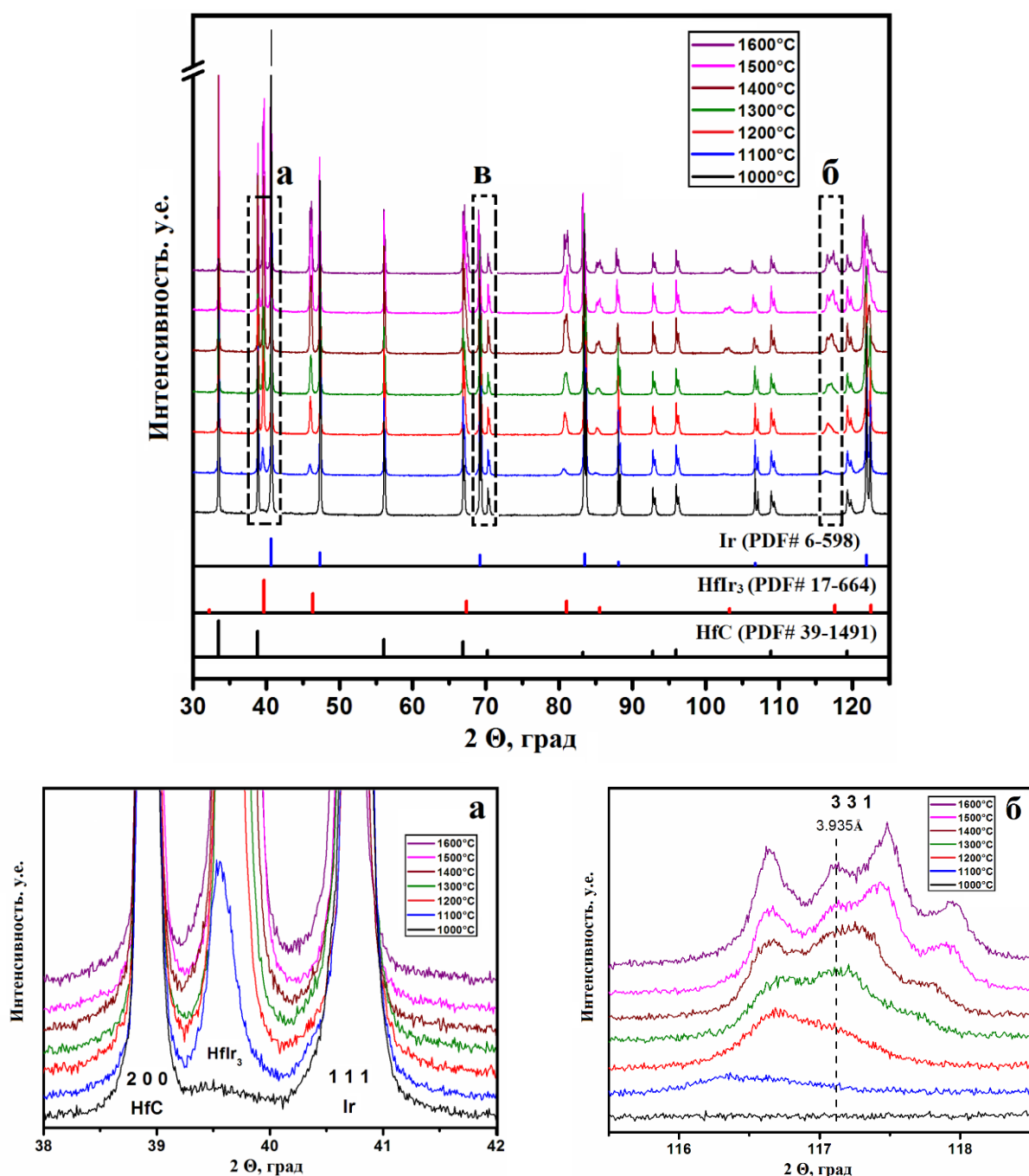


Рисунок 62. Данные РФА смесей HfC:Ir состава 1:1 в зависимости от температуры: а – появление рефлекса 111, имеющего максимальную интенсивность для структуры HfIr₃; б – расщепление рефлекса 331 для фазы HfIr_{3±x} вследствие образования твёрдых растворов. Пунктирная линия соответствует положению пика HfIr₃ стехиометричного состава (параметр решётки 3,935 Å в соответствии с работой [354]); в – K_{α1} и K_{α2} компоненты рефлекса 222 для фазы HfC и смещение положения рефлекса 220 иридия в область меньших углов 2Θ.

Было обнаружено, что рефлексы, относящиеся к фазе HfIr₃ имеют сложную структуру. С увеличением температуры рефлексы фазы HfIr₃ расщепляются (рисунок 62б). Наиболее вероятной причиной наблюдаемых изменений является образование твёрдых растворов на основе структуры HfIr₃. Следует отметить, что положения рефлексов HfC не меняются с увеличением температуры (рисунок 62 в). Следовательно, можно полагать, что иридий не растворяется в кристаллической решётке HfC во всём температурном интервале. Напротив, положения рефлексов иридия сдвигаются в

малоугловую область (рисунок 62 в). Это говорит о том, что параметр решётки иридия увеличивается, что может быть связано с частичным замещением атомов иридия атомами гафния в кристаллической решётке иридия. Это согласуется с правилом Юм-Розери, согласно которому различие радиусов атомов не должно превышать 15% (металлические радиусы атомов гафния ($r_{\text{Hf}} = 1.59 \text{ \AA}$) и иридия ($r_{\text{Ir}} = 1.36 \text{ \AA}$) отличаются на 14,5% [426]). Следует отметить, что наблюдаемые изменения на дифрактограммах для смесей $\text{HfC:Ir} = 1:1$, прогретых при различной температуре, являются хорошо воспроизводимыми. Для смеси состава $\text{HfC:Ir} = 1:3$ наблюдаются аналогичные закономерности (рисунок 63).



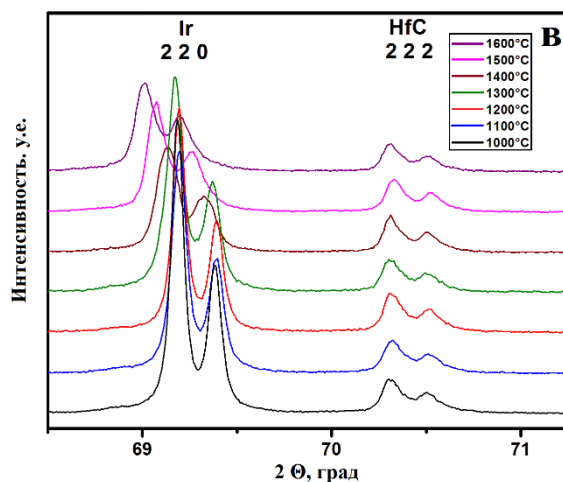


Рисунок 63. Данные РФА смесей HfC:Ir состава 1:3 в зависимости от температуры: а – появление рефлекса 111, имеющего максимальную интенсивность для структуры HfIr₃; б – расщепление рефлекса 331 для фазы HfIr_{3±x} вследствие образования твёрдых растворов. Пунктирная линия соответствует положению пика HfIr₃ стехиометричного состава (параметр решётки 3,935 Å в соответствии с работой [354]); в – K_{α1} и K_{α2} компоненты рефлекса 222 фазы HfC и смещение положения рефлекса 220 иридия в область меньших углов 2Θ.

Тенденция изменений границ параметров решётки, определённых из данных РФА, заключается в том, что разница в значениях увеличивается с увеличением температуры (рисунок 64), что свидетельствует о формировании протяжённого ряда твёрдых растворов на основе HfIr₃. С увеличением времени термической обработки при 1600°C (рисунок 65; Приложение 2, рисунки 82, 83) границы параметров решётки практически не меняются, что свидетельствует о стабильности области гомогенности твёрдого раствора HfIr_{3±x}. В соответствии с данными, опубликованными в работе [355], область гомогенности HfIr_{3±x} фазы равна 73 – 79 ат. % Ir. В соответствии с расчётами, проведёнными на основании данных РФА (**раздел 3.3.2**), диапазон составов варьируется от 70,8 до 77,2 ат. %, что соответствует области составов HfIr_{2.43} – HfIr_{3.39}. Таким образом, величина области гомогенности HfIr_{3±x} фазы (~ 6 ат.%) согласуется с данными работы [355], однако положение диапазона смещено в сторону меньшего содержания иридия.

Согласно данным РФА (Приложение 2, рисунок 83) при длительной выдержке (3 – 4 часа при 1600°C) наблюдается наличие небольшого количества непрореагировавшего иридия с меньшими параметрами решётки, чем у исходного (3,823Å против 3,840Å). Этот факт может быть объяснён замещением атомов иридия в кристаллической решётке

атомами меньшего размера (углерода) и образованием метастабильного твёрдого раствора замещения Ir(C). Максимальная растворимость, оцененная из данных РФА, составляет ~1.4% ат. В литературе наблюдались подобные эффекты на примере других металлов, не образующих стабильных карбидов: Pd, Pt, Cu [427,428].

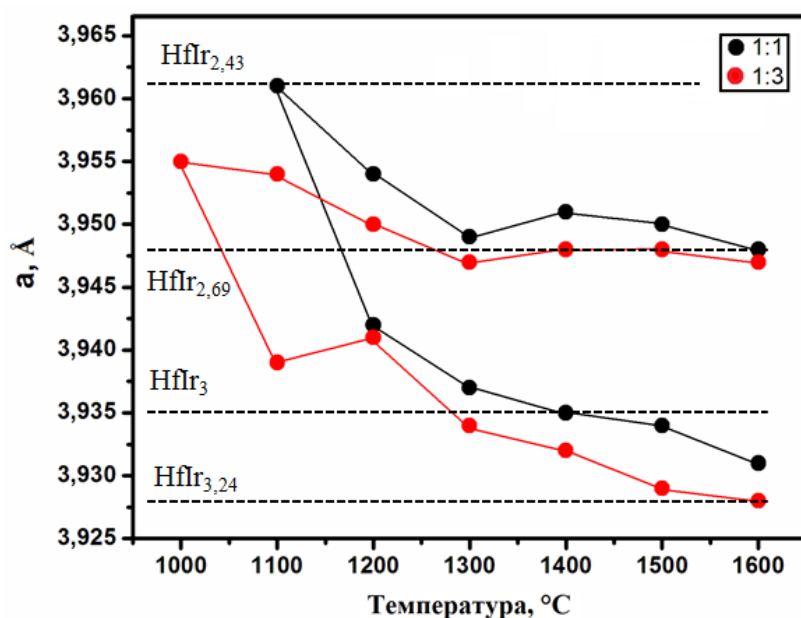


Рисунок 64. Границы параметров решётки для $\text{HfIr}_{3\pm x}$ фазы, определённые из данных РФА для составов $\text{HfC}:\text{Ir} = 1:1$ и $1:3$. Время термической обработки при каждой температуре составляет 1 час.

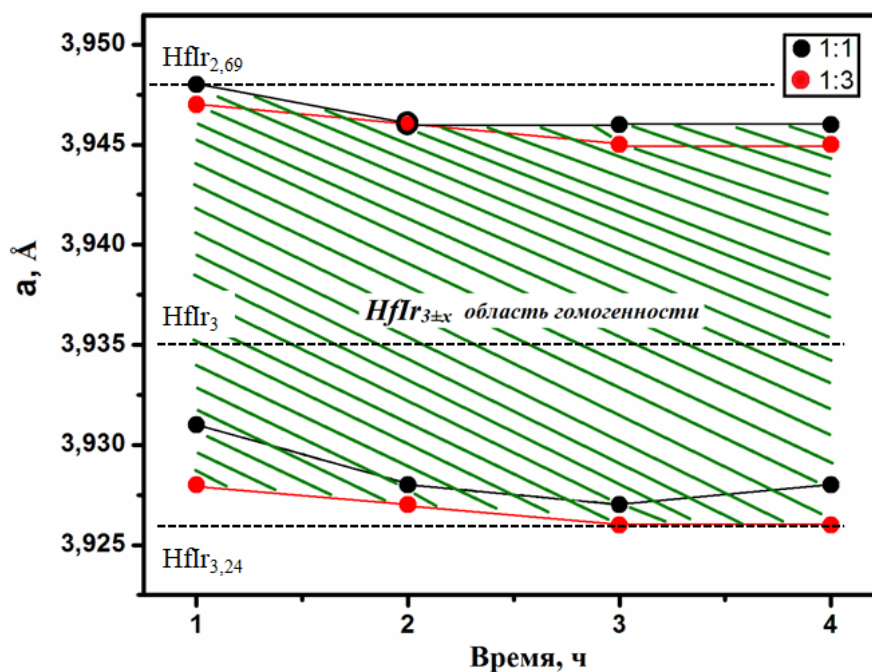


Рисунок 65. Параметры решётки для верхней и нижней границ области гомогенности $\text{HfIr}_{3\pm x}$ фазы, полученные для составов $1:1$ и $1:3$. Температура 1600°C .

Исследование морфологии сечения и элементный анализ показали наличие двух типов частиц (рисунок 66). Пористые и темно-серые частицы содержат в своём составе HfC , а светло-серые, однородные частицы состоят из иридия или твердого раствора $\text{HfIr}_{3\pm x}$. Методом элементного анализа было подтверждено существование твёрдых растворов как с составом HfIr_{3-x} , так и HfIr_{3+x} , при этом диапазон наблюдаемых составов находится в пределах области гомогенности, определённой на основании данных РФА. Относительная погрешность в определении состава x для интерметаллидов HfIr_x составляет $\sim 2\%$.

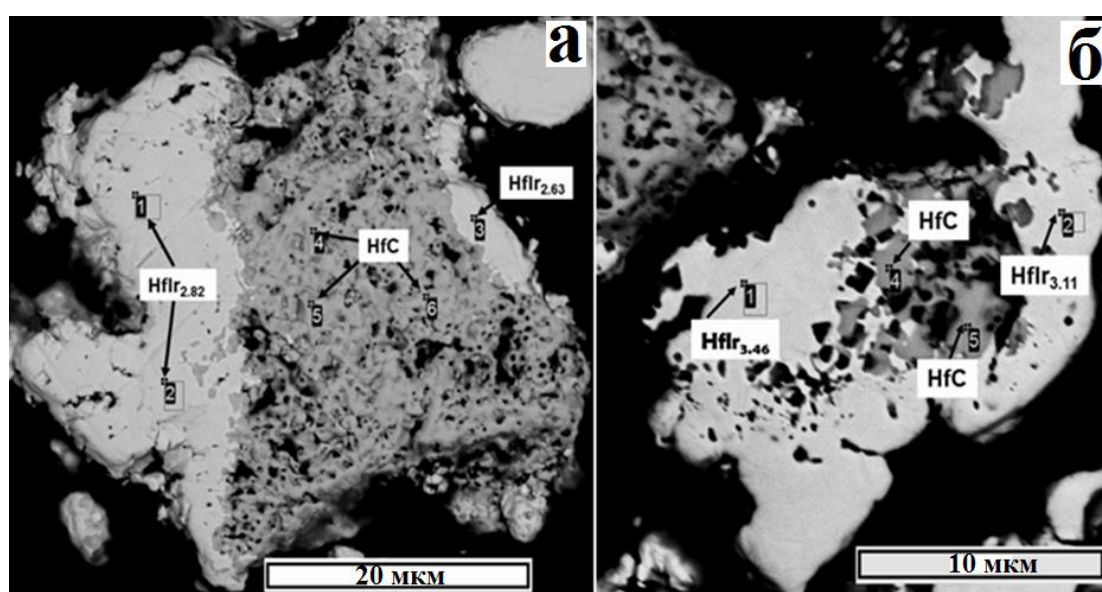


Рисунок 66. СЭМ снимки сечения и элементный анализ частиц продукта, полученного в смеси $\text{HfC}:\text{Ir} = 1:3$ (1600°C): а – частицы с интерметаллидом состава HfIr_{3-x} ; б – частицы с интерметаллидом состава HfIr_{3+x} .

Методами СЭМ высокого разрешения и КР спектроскопии было обнаружено присутствие фазы графитизированного углерода, выделившегося на поверхности интерметаллических частиц в виде тонкой оболочки (рисунок 67). В КР-спектре (рисунок 67а) присутствуют полосы 1280 и 1592 см^{-1} (D и G), а также полосы при ~ 2565 , 2618 и 2858 см^{-1} , которые могут быть соотнесены с полосами 2D_1 , 2D_2 и G+D графитизированного углерода [429–432]. Следует отметить, что хотя КР-спектры отражают изменения в электронной структуре и электрон-фононных взаимодействиях для одно-, многослойных графенов, одно- и многослойных углеродных нанотрубок,

графита и т.д., тем не менее, проведение однозначной идентификации углеродной фазы не всегда возможно. Однако, выделение углерода в свободном состоянии свидетельствует о том, что в системе Hf – C – Ir маловероятно образование тройных соединений, и твердофазное взаимодействие протекает по реакции 70.

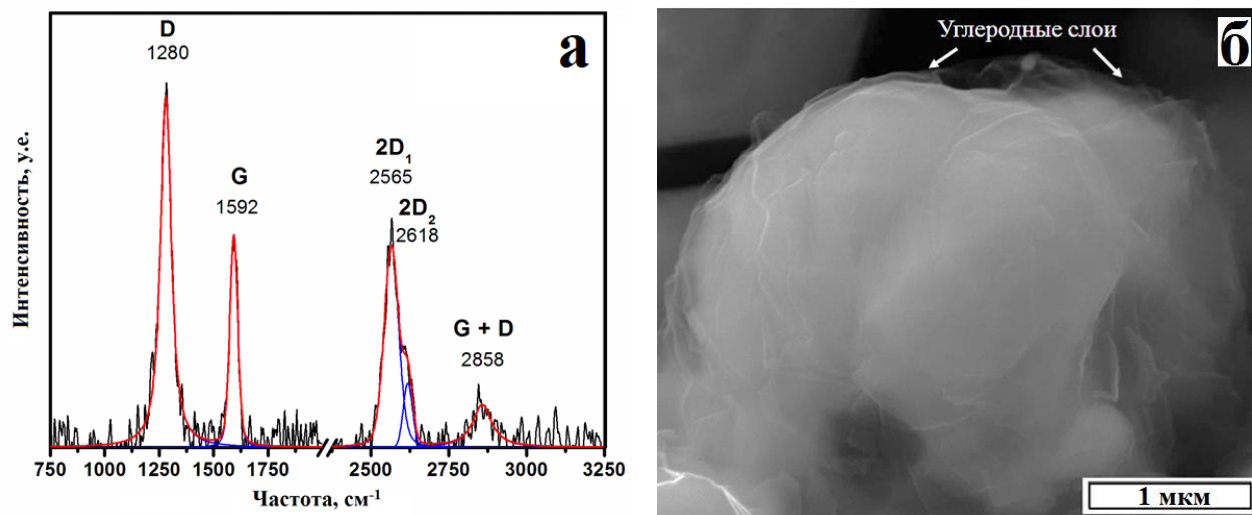


Рисунок 67. КР спектр (а) и СЭМ снимок (б) образца HfC:Ir = 1:3, полученного при 1600°C, $\tau = 1$ ч.

На основании совокупности данных РФА и СЭМ/ЭДС анализа, а также КР-спектроскопии, нами была уточнена фазовая диаграмма системы Hf – C – Ir. На изотермическом сечении, представленном на рисунке 68, выделены две трёхфазные области ($\text{Ir}(\text{Hf}) + \text{HfIr}_{3+x} + \text{C}$ и $\text{HfC} + \text{HfIr}_{3-x} + \text{C}$), а также две двухфазные области твёрдых растворов и углерода ($\text{Ir}(\text{Hf}) + \text{C}$ и $\text{HfIr}_{3 \pm x} + \text{C}$). Область с содержанием Hf:C > 50% в работе не изучалась.

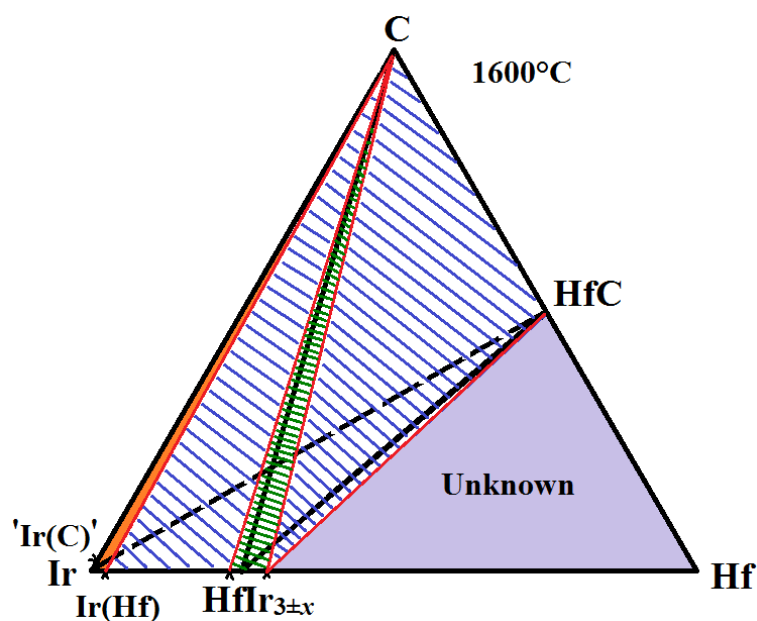


Рисунок 68. Изотермическое сечение тройной системы Hf – C – Ir.

Результаты данного раздела опубликованы в работах [433–435].

6.2. Твердофазное взаимодействие в системе TaC – Ir

На рисунках 69 и 70 представлены данные РФА смесей TaC:Ir в соотношениях 1:1 и 1:3 после высокотемпературной термической обработки при 1000 – 1600°C. По данным РФА продукт содержит фазы интерметаллида TaIr₃, TaC и Ir. Других интерметаллических фаз, существующих в бинарной системе тантал – иридий [356], обнаружено не было. Первые свидетельства появления фазы TaIr₃ обнаружены уже при 1100°C (Рисунки 69а и 70а). При низких температурах положение рефлексов соответствует стехиометрическому, но при увеличении температуры наблюдается смещение рефлексов в зависимости от состава исходной смеси (рисунки 69 б и 70 б).

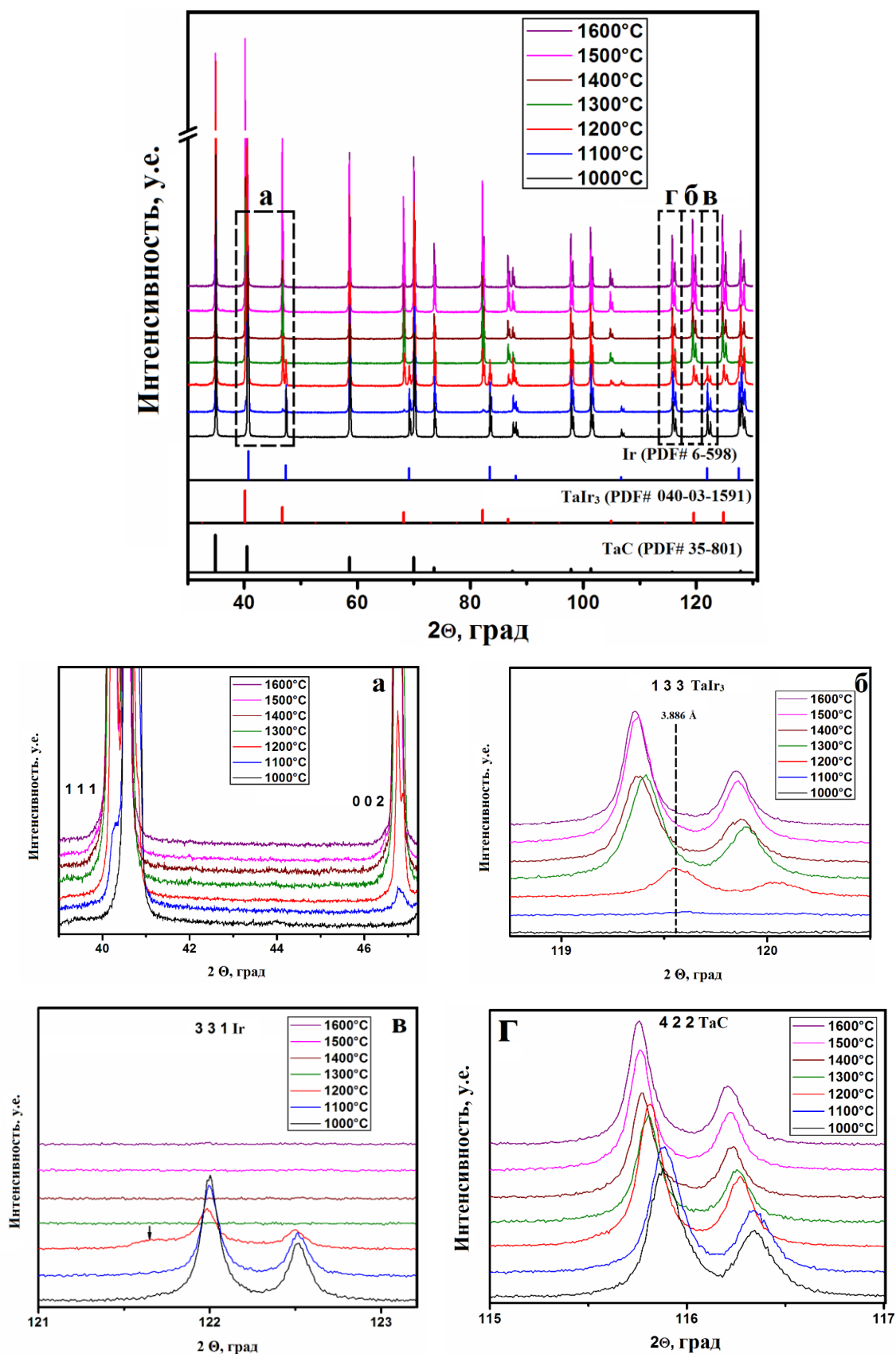
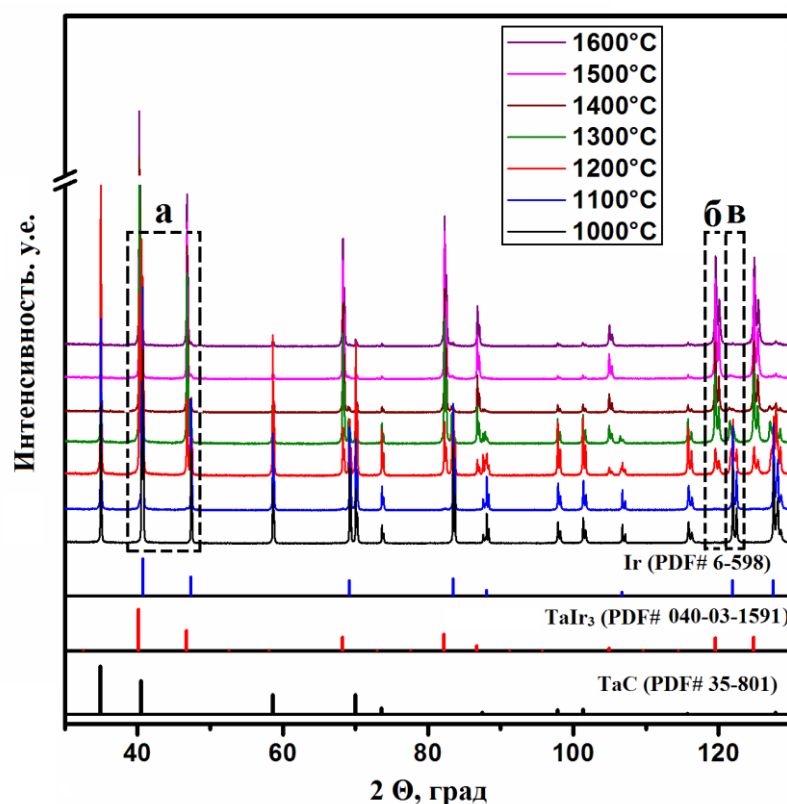


Рисунок 69. Данные РФА смесей TaC:Ir состава 1:1 в зависимости от температуры: а – появление рефлексов 111 и 002, имеющих максимальную интенсивность для структуры

TaIr_3 ; б – смещение рефлекса 133 для фазы $\text{TaIr}_{3\pm x}$ вследствие образования твёрдого раствора. Пунктирная линия соответствует положению пика для TaIr_3 стехиометричного состава (параметр решётки 3,886 Å [356]); в – смещение положения рефлекса 331 иридия в область меньших углов 2Θ при 1200°C (отмечено стрелкой).

Параметры решётки монокарбида тантала увеличиваются незначительно (рисунок 69г) от 4.454Å до 4.457Å, что может быть связано со смещением состава с $\text{TaC}_{0.98}$ до $\text{TaC}_{\sim 1.0}$ [111]. Положение рефлексов иридия смещается в область малых углов (рисунок 69 в и 70 в) в малоугловую область, что свидетельствует об образовании твёрдого раствора замещения $\text{Ir}(\text{Ta})$. Действительно, различие значений металлических радиусов атомов тантала ($r_{\text{Ta}} = 1.46 \text{ Å}$) и иридия ($r_{\text{Ir}} = 1.36 \text{ Å}$) составляет 6.8%, что согласуется с правилом Юм-Розери. Максимальная растворимость тантала в иридии определена на основании данных РФА и составляет ~1.9% ат. При прогреве смеси состава $\text{TaC}:\text{Ir} = 1:1$ при температурах 1300°C и выше рефлексы иридия отсутствуют, что свидетельствует о полном преобразовании иридия в TaIr_{3-x} .



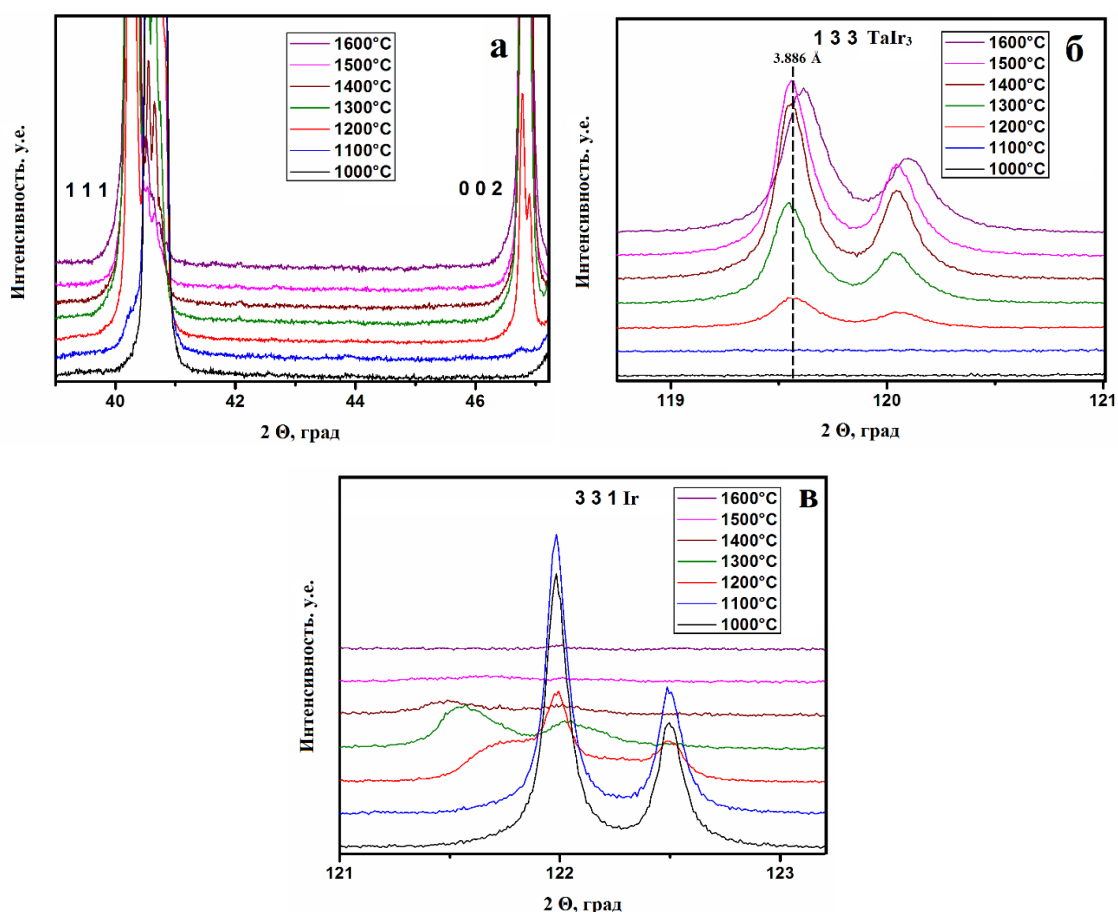
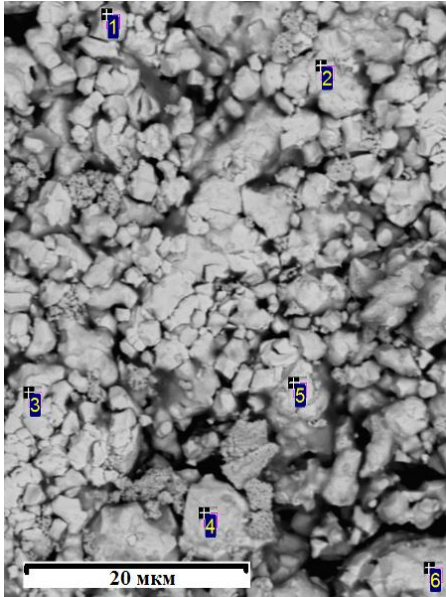


Рисунок 70. Данные РФА смесей TaC:Ir состава 1:3 в зависимости от температуры: а – появление рефлексов 111 и 002, имеющих максимальную интенсивность для структуры TaIr₃; б – смещение рефлекса 133 для фазы TaIr_{3±x} вследствие образования твёрдого раствора при 1600°C. Пунктирная линия соответствует положению пика TaIr₃ стехиометричного состава (параметр решётки 3,886 Å [356]); в – смещение положения рефлекса 331 иридия в область меньших углов 2Θ.

Согласно фазовой диаграмме, опубликованной в работе [356], при температуре 1800°C область гомогенности TaIr_{3±x} составляет от 69 до ~76 ат. % Ir. Результаты, полученные при исследовании систем TaC – Ir в диапазоне температур 1000 – 1600°C, позволяют оценить область гомогенности TaIr_{3±x} как TaIr_{2.86} – TaIr_{3.15} (74.1 – 75.9% ат. Ir, параметр решётки меняется в пределах 3,882 – 3,890Å). Элементный анализ интерметаллических частиц (Таблица 5) подтверждает выводы, полученные по данным РФА. Относительная погрешность в определении состава x для интерметаллидов TaIr_x составляет ~ 2%.

Таблица 5. СЭМ/ЭДС анализ продукта, полученного в смеси TaC:Ir = 1:3 (1600°C)

	Номер спектра	Ta, % (ат.)	Ir, % (ат.)	TaIr _{3±x}
	1	24.9	75.1	TaIr _{3.02}
	2	25.6	74.4	TaIr _{2.91}
	3	25.4	74.6	TaIr _{2.93}
	4	25.2	74.8	TaIr _{2.97}
	5	25.7	74.3	TaIr _{2.89}
	6	25.3	74.7	TaIr _{2.96}

Продукт, полученный для смеси TaC:Ir = 1:3 при 1600°C, состоит из зёрен размером 1 – 10 мкм. Было также обнаружено присутствие фазы графитизированного углерода, выделившегося на поверхности интерметаллических частиц в виде тонкой оболочки (рисунок 71). В КР-спектре (рисунок 71а) присутствуют полосы 1278 и 1596 см⁻¹ (D и G), а также полосы при ~2561, 2861 и 3190 см⁻¹, которые могут быть соотнесены с полосами 2D, G+D и 2G графитизированного углерода [429–432]. Выделение углерода в свободном состоянии свидетельствует о том, что в системе Ta – C – Ir маловероятно образование тройных соединений, и твердофазное взаимодействие протекает по реакции 71.



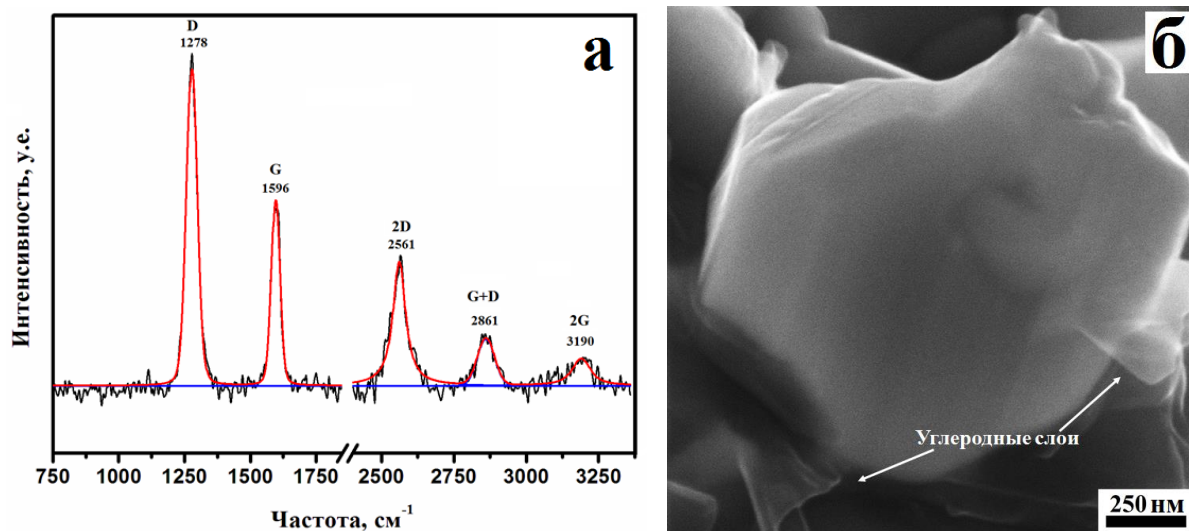


Рисунок 71. КР спектр (а) и СЭМ снимок (б) образца TaC:Ir = 1:3, полученного при 1600°C, $\tau = 1$ ч.

Совокупность экспериментальных данных позволила уточнить фазовую диаграмму тройной системы Ta – C – Ir. На изотермическом сечении, представленном на рисунке 72, выделены две трёхфазные области ($\text{Ir}(\text{Ta}) + \text{TaIr}_{3+x} + \text{C}$ и $\text{TaC} + \text{TaIr}_{3-x} + \text{C}$), а также три двухфазные области, содержащие твёрдые растворы ($\text{Ir}(\text{Ta}) + \text{C}$, $\text{TaIr}_{3\pm x} + \text{C}$, $\text{TaIr}_{3-x} + \text{TaC}_y$). Область с содержанием Ta:C > 50% в работе не изучалась.

Результаты по разделу представлены в работе [434].

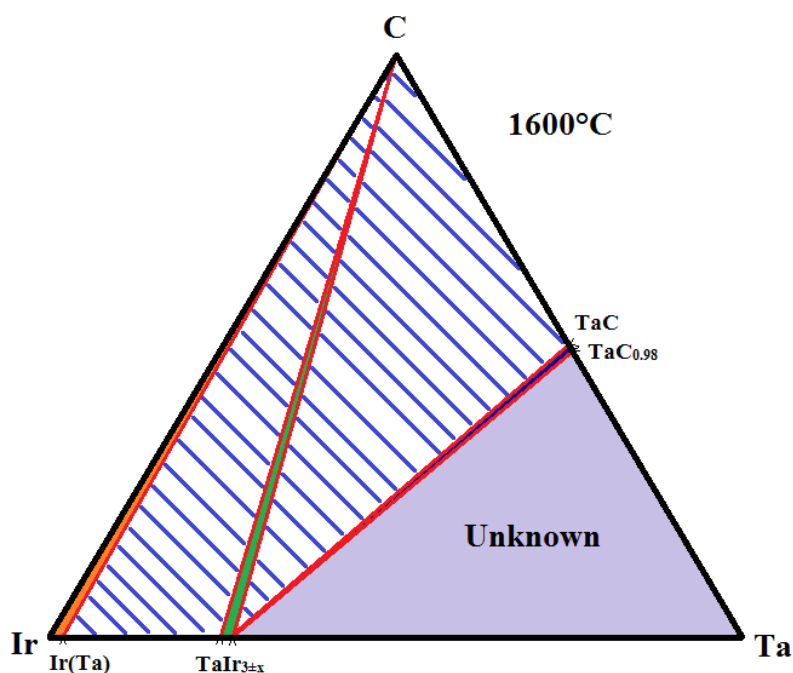


Рисунок 72. Изотермическое сечение системы Ta – C – Ir.

6.3. Заключение по Главе 6.

- В системах HfC-Ir и TaC-Ir независимо от состава исходной смеси происходит формирование твёрдых растворов замещения $M\text{Ir}_{3\pm x}$ ($M = \text{Hf}, \text{Ta}$) при температурах от 1000 – 1100°C. Величина области гомогенности для $\text{HfIr}_{3\pm x}$ составляет ~6% ат. В тоже время $\text{TaIr}_{3\pm x}$ по составу близок к стехиометрическому. Присутствие других интерметаллических соединений, известных в бинарных системах Hf – Ir и Ta – Ir, не обнаружено.
- В процессе твердофазного взаимодействия карбидов с иридием формируются твёрдые растворы замещения на основе иридия Ir(Hf) и Ir(Ta) с увеличенными параметрами решётки. В процессе реакции параметры решётки HfC не меняются, что свидетельствует об отсутствии в системах твёрдых растворов иридия в монокарбиде. Незначительное увеличение параметров решётки TaC (~0,07%) связано со смещением состава от $\text{TaC}_{0.98}$ до $\text{TaC}_{\sim 1.0}$ в результате выделения свободного углерода в процессе реакции и заполнения вакансий в монокарбиде.
- В обеих системах было зафиксировано выделение свободного графитизированного углерода методами КР-спектроскопии и СЭМ. Обнаружение свободного углерода свидетельствует о том, что твердофазное взаимодействие в системах HfC-Ir и TaC-Ir протекает по реакциям 70 и 71. Формирование тройных соединений не происходит. На основе экспериментальных данных были построены фазовые диаграммы систем Hf – C – Ir и Ta – C – Ir.

ГЛАВА 7. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ И АБЛЯЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ Hf, Ir – И Ta, Ir – СОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Испытания комплексных покрытий и материалов в экстремальных условиях являются ключевым показателем результативности поисковых исследований и разработки дизайна защитных систем. В настоящей работе испытания проводились с использованием плазматрона при температуре поверхности материала $\sim 2000^{\circ}\text{C}$ на воздухе в течение длительного времени (**раздел 3.2.5**). Результаты испытаний комплексных покрытий на основе карбидов переходных металлов и иридия, описанных в главах 4 и 5, показали, что покрытия демонстрируют лишь умеренную абляционную устойчивость: уже на первых минутах тестирования происходит деламинация покрытия с углеродной подложки. Это обстоятельство объясняется, главным образом, малой толщиной защитного слоя (до 1.5 мкм) и слабой адгезией комплексного покрытия к углеродной подложке.

Результаты исследования окислительной и абляционной устойчивости материалов, основными компонентами которых являются ирииды гафния и тантала, представлены ниже.

7.1. Физико-химическое исследование Hf, Ir – и Ta, Ir – содержащих материалов

Для изучения окислительной и абляционной устойчивости систем на основе карбидов переходных металлов и иридия были приготовлены образцы с добавлением кремния (**раздел 3.2.5**). Кремний был добавлен для улучшения спекаемости частиц. Согласно данным СЭМ, поверхность материала, полученного в системе HfC-Ir, является газоплотной (рисунок 73а). На поверхности присутствуют складчатые структуры и ограниченные кристаллы кубической формы, которые по данным ЭДС представляют собой HfC (рисунок 73б). Согласно данным СЭМ/ЭДС (рисунок 73в), РФА, образец состоит преимущественно из фаз HfIr_{3-x} , HfC и IrSi. Присутствие незначительных количеств HfO_2 объясняется наличием примеси кислородсодержащих фаз.

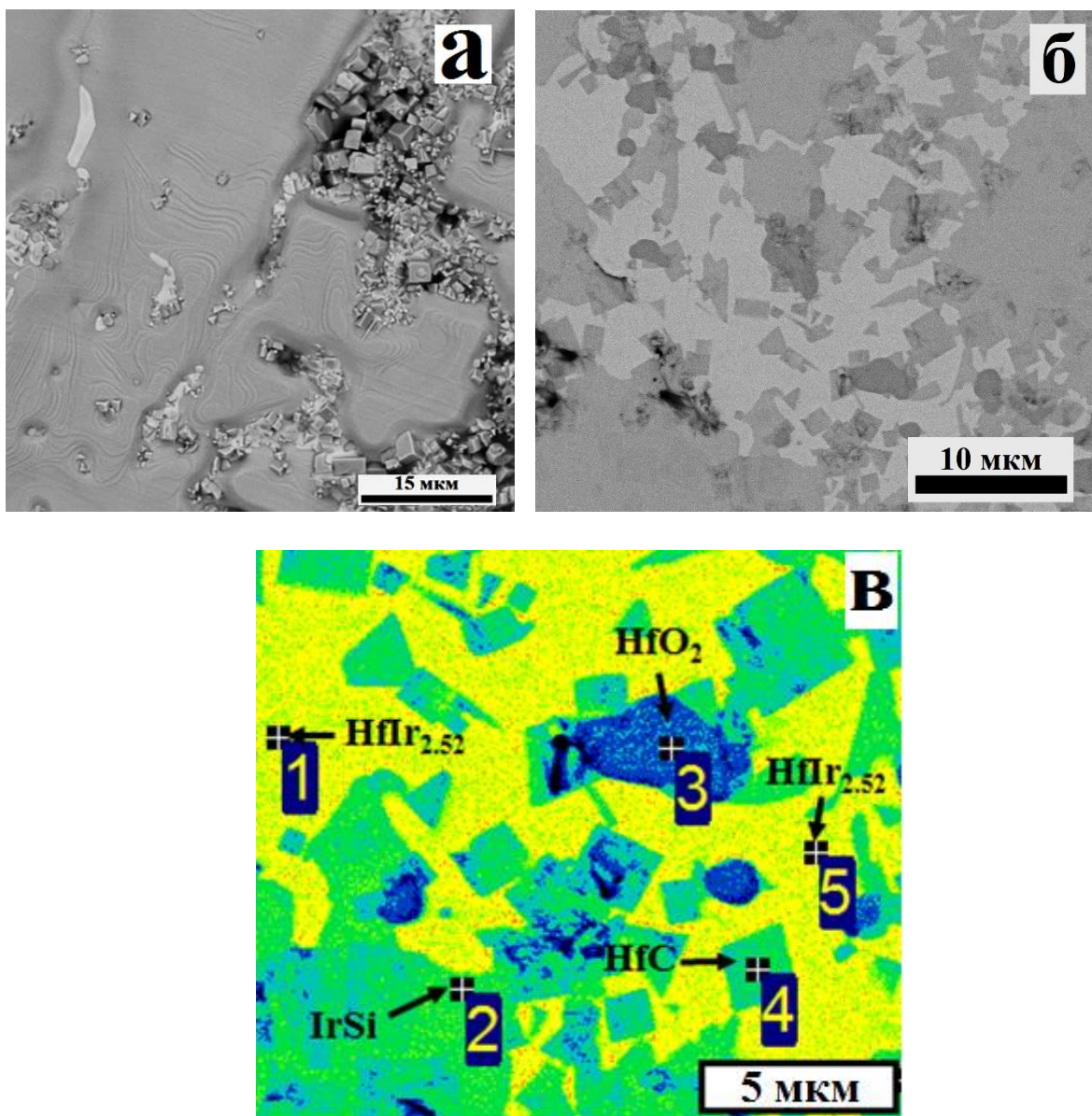


Рисунок 73. СЭМ снимки HfC-Ir материала: а – общий вид поверхности; б – поперечное сечение образца; в – элементный анализ сечения.

Исследования системы TaC-Ir показали схожие морфологические признаки. Морфология поверхности продукта, полученного в системе TaC-Ir, представлена складчатыми структурами, ограниченными кристаллами (рисунок 74а), которые по данным СЭМ/ЭДС представляют собой TaC (рисунок 74 б). Данные СЭМ/ЭДС и РФА свидетельствуют о наличии фаз TaIr₃, TaC и IrSi (рисунок 74в).

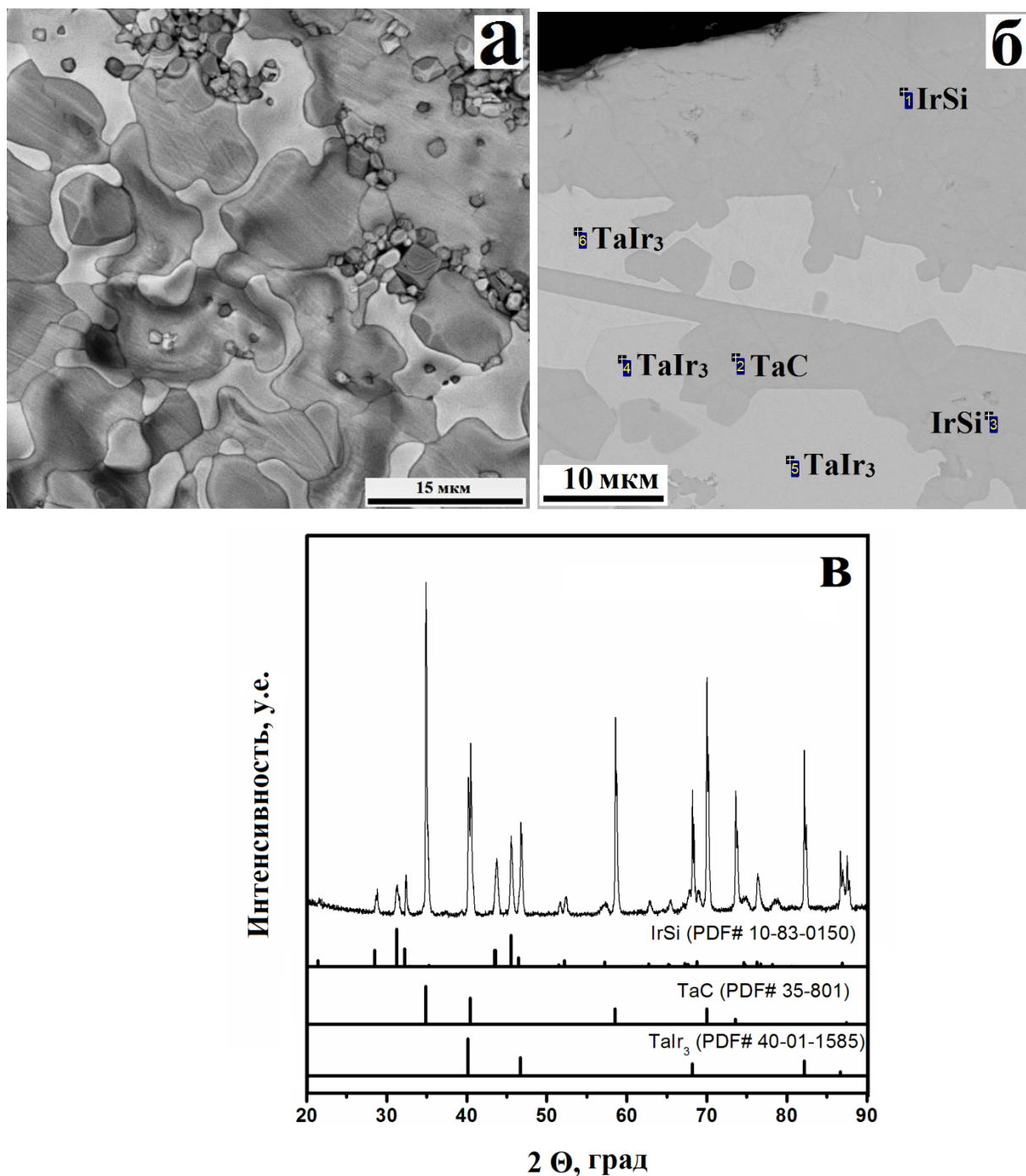


Рисунок 74. СЭМ снимки TaC-Ir материала: а – общий вид поверхности, б – поперечное сечение образца и элементный анализ, в – РФА с поверхности.

Образование IrSi фазы объясняется взаимодействием иридия с кремнием при температуре синтеза по брутто-реакции 72. Известно, что в системе Ir – Si существуют несколько легкоплавких эвтектик [419]. В результате их образования в процессе синтеза, происходит спекание частиц и формирование сплошной газоплотной структуры.



7.2. Изучение окислительной и абляционной устойчивости Hf, Ir и Ta, Ir – содержащих материалов

На рисунке 75 приведены температурные профили центральной части поверхности испытанных образцов. Определение температуры проводилось пирометром. В процессе испытаний материалы на основе HfC – Ir нагревались до температуры 2200°C (рисунок 75 а). Время испытания при максимальной температуре составило 1000 с. Материалы на основе TaC-Ir нагревались до температуры 2000°C (рисунок 75 б). Время при максимальной температуре составило ~120 с. Рассчитанная скорость потери массы за время эксперимента составила $\sim 7 \cdot 10^{-5}$ г/см²·с и $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ г/см²·с для гафний- и танталсодержащих материалов соответственно, что свидетельствует о высокой абляционной стойкости разработанных материалов.

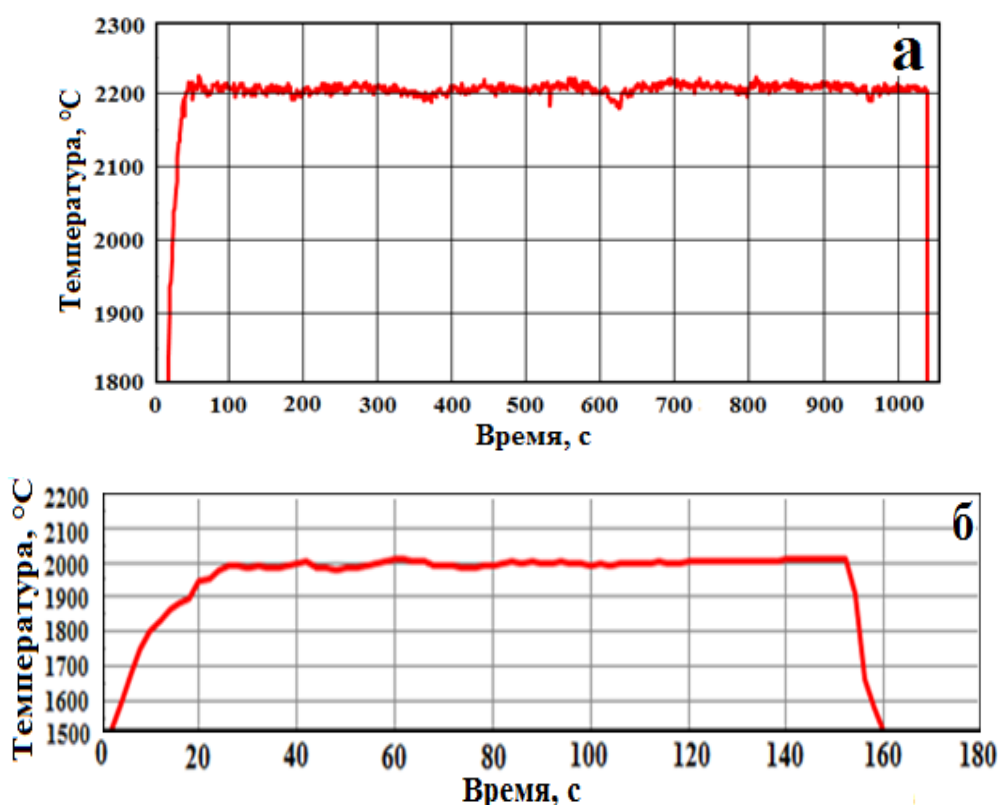


Рисунок 75. Профиль температуры на поверхности образца в зависимости от времени испытания: а – для образца HfC-Ir, б – для образца TaC-Ir.

7.2.1. Физико-химическое исследование гафнийсодержащего материала после абляции

В ходе испытания на поверхности гафнийсодержащего образца образовался хрупкий слой белого цвета (рисунок 76 а). Согласно данным РФА (рисунок 76б), в составе окисленного слоя присутствуют HfO_2 и иридий. СЭМ анализ поперечного сечения образца показал, что поверхностный окисленный слой состоит из параллельно расположенных слоёв HfO_2 (рисунок 77). Толщина окисленного слоя составляет ~ 100 мкм. Микроструктура образца под окисленным слоем отличается от микроструктуры до окисления наличием упорядоченной структуры, содержащей тёмно-серые участки, чередующиеся со светло-серыми (рисунок 77а). Никакого образования пор, сквозных трещин по глубине образца или механических повреждений не наблюдается. Согласно данным энергодисперсионного анализа, тёмно-серые участки содержат IrSi , а светло-серые – твёрдый раствор состава HfIr_{3-x} .

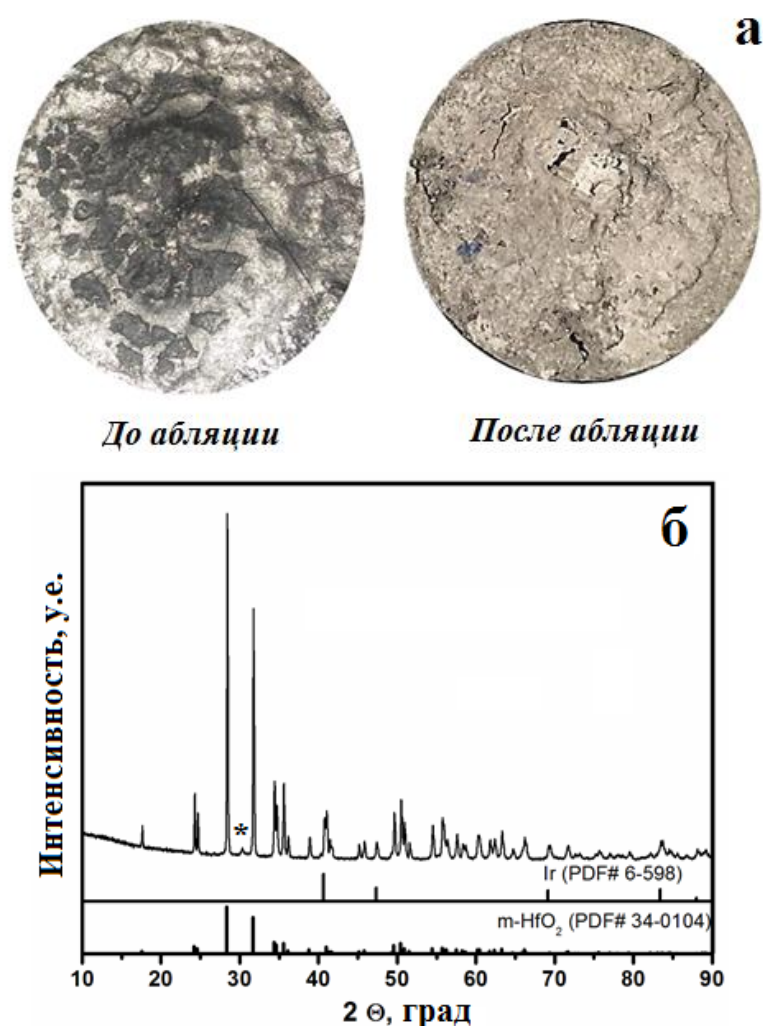


Рисунок 76. Снимки гафнийсодержащего материала до и после окисления (а). РФА порошка, полученного из окисленного слоя (б); звездочкой отмечен рефлекс, принадлежащий с-HfO₂.

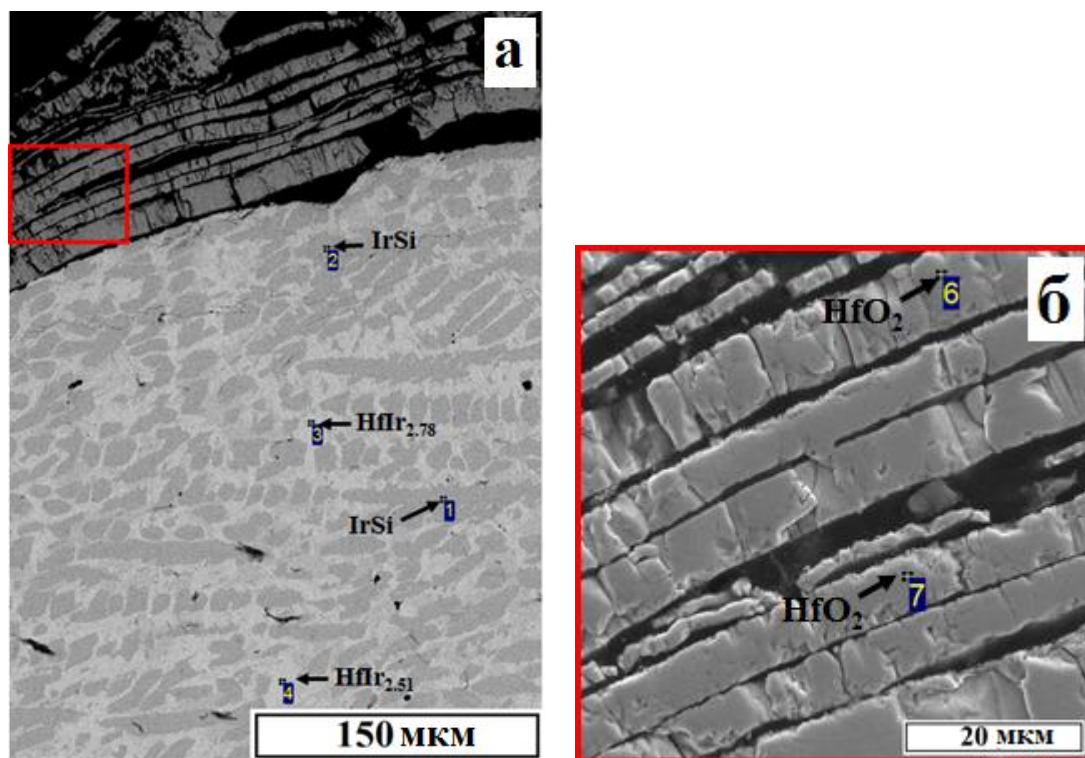
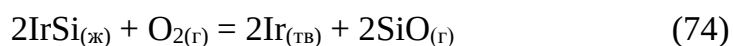
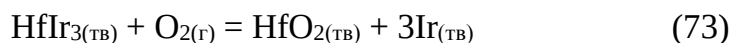


Рисунок 77. Поперечное сечение окисленного гафнийсодержащего образца (а). Детали микроструктуры окисленного слоя (б).

Продукты, полученные при окислении гафнийсодержащего материала, могут быть результатом, например, реакций 73 – 75. Однако исследование механизма окисления этого материала требует отдельного всестороннего исследования.



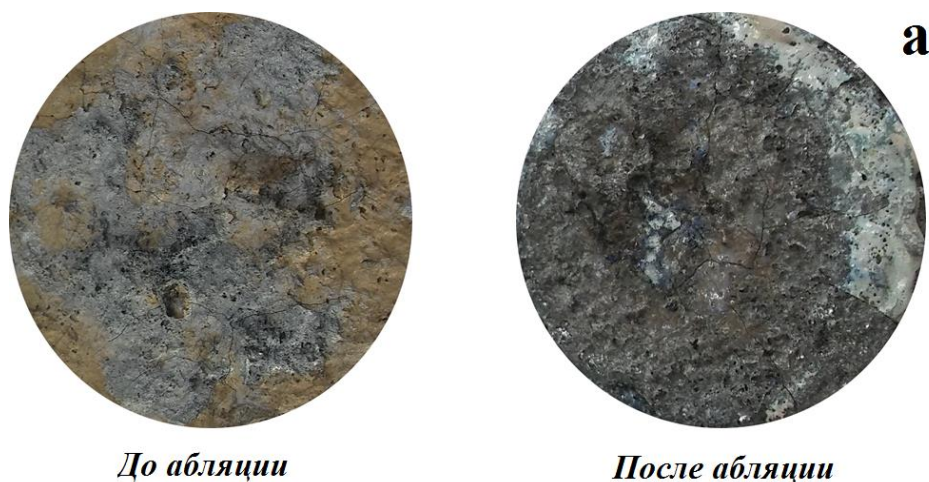
Результаты работы опубликованы в [433,436].

7.2.2. Физико-химическое исследование танталсодержащего материала после абляции

В ходе испытания поверхность танталсодержащего образца изменила цвет (рисунок 78а). На краях произошло образование хрупких наростов белого цвета, а в

центре зафиксировано образование небольшого кратера, что объясняется образованием при температуре 2000°С вязкой жидкости, смещающейся под воздействием плазменной струи на край образца. Следует предположить, что образование жидкой фазы обусловлено плавлением Ta_2O_5 ($T_{\text{пл}} = 1877^\circ\text{C}$), образовавшегося в результате окисления TaC и TaIr_3 . Согласно данным РФА (рисунок 78 б), наросты белого цвета, образовавшиеся на краях образца, состоят преимущественно из Ta_2O_5 орторомбической (β) и триклинной (α) модификаций. Также присутствует незначительное количество металлического иридия. РФА центральной части образца (рисунок 78 в) показал наличие Ta_2O_5 гексагональной (δ) модификации, а также присутствие исходных фаз – TaC и TaIr_3 . Данные СЭМ/ЭДС показали, что в центральной части образца на поверхности присутствуют дендритные образования (рисунок 79 а), располагающиеся в мозаичном порядке. СЭМ-снимки сечения образца (рисунок 79 б) показали, что микроструктура танталсодержащего образца после окисления подобна таковой для гафнийсодержащего образца. Однако заметного упорядочения в структуре не наблюдается.

Морфология хрупкого белого налёта, образовавшегося на краю образца, сложная (рисунок 79 в, г). Наблюдается наличие дендритных образований, а также частиц пластинчатой формы, вытянутых вдоль одного направления и образующих упорядоченные структуры. Промежутки между структурами заполнены серой однородной фазой, по-видимому, являющейся стеклом.



До абляции

После абляции

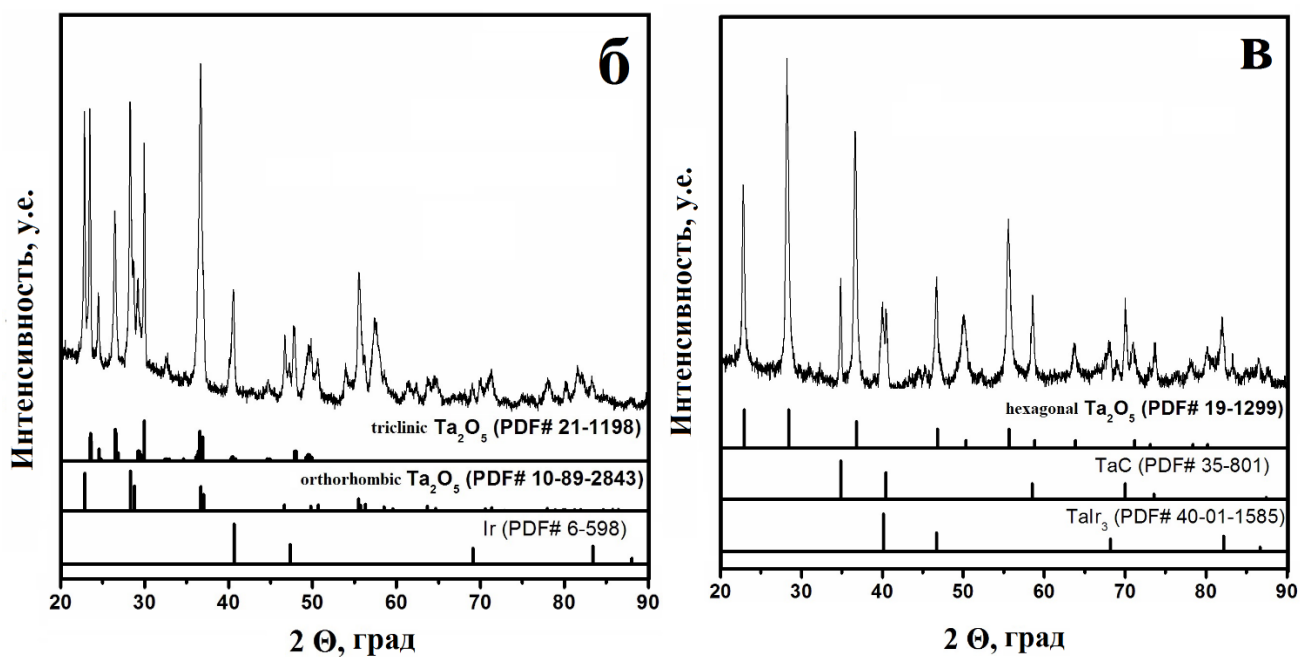
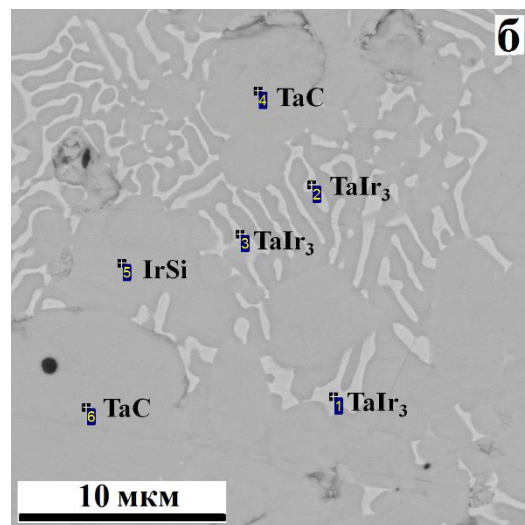
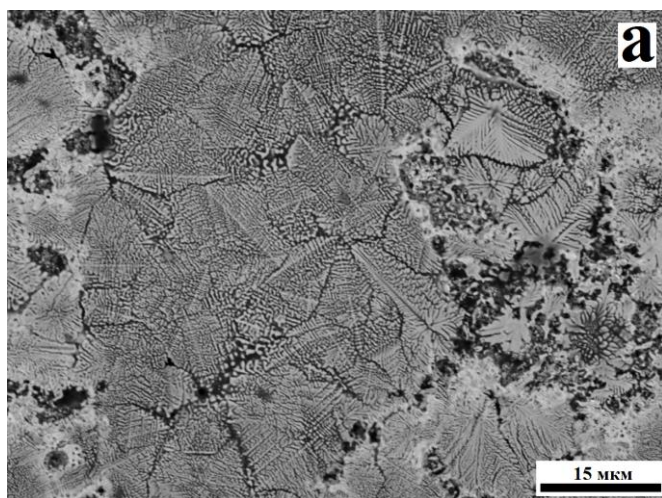


Рисунок 78. Фотография танталсодержащего образца до абляции и после теста (а). РФА порошка белого слоя (б) и центральной части образца после окисления (в).



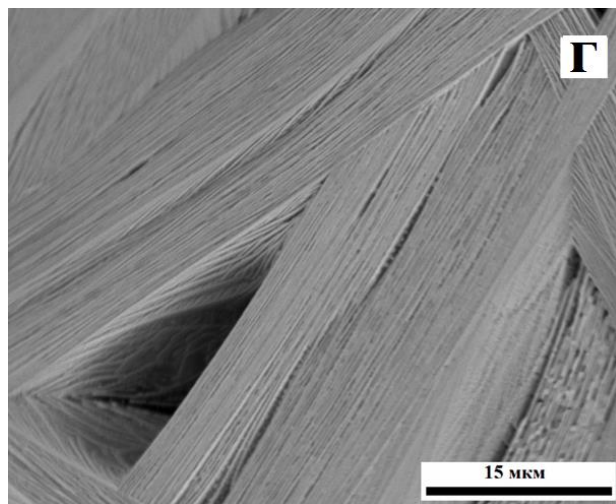
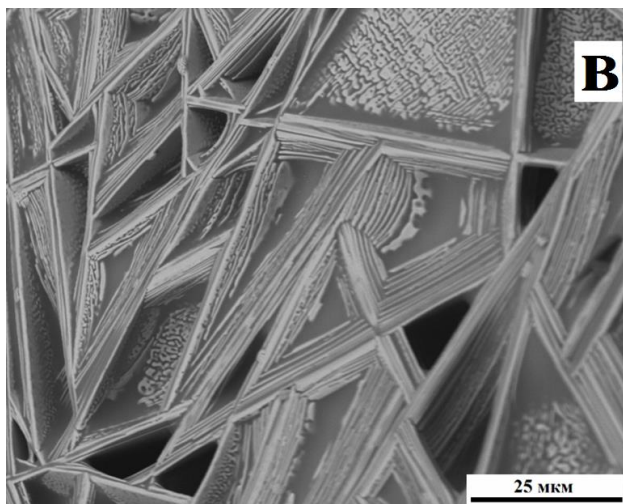
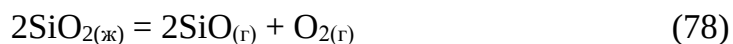
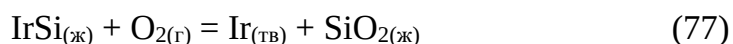


Рисунок 79. Морфология поверхности окисленного образца (а) и сечения (б). СЭМ снимки белого оксидного слоя (в, г).

На основании полученных данных следует предположить, что образование обнаруженных фаз в ходе окисления при 2000°C, возможно, например, по реакциям 76 – 79. Реакция 78 записана на основании данных по испарению SiO₂ при высоких температурах [138].



7.3. Выводы по Главе 7

В процессе формирования материалов на основе систем MC-Ir (M = Hf, Ta) образуется газоплотная структура на основе интерметаллических твёрдых растворов MIr_{3±x} (M = Hf, Ta). Присутствующий в избытке монокарбид перекристаллизовывается и формирует кубические кристаллы. В качестве дополнительного компонента присутствует моносилицид иридия, образовавшийся в результате взаимодействия части иридия с кремнием.

Морфология окисленного слоя гафнийсодержащей системы отличается от морфологии танталсодержащей системы. Гафнийсодержащая система формирует слой, состоящий из параллельных слоев HfO₂. Такая морфология обусловлена тем, что HfO₂ при температуре испытания (2200°C) является твердым и испаряется с малой скоростью

($T_{\text{пл}} = 2799^{\circ}\text{C}$, $v_{\text{исп}} = 1.15 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$ при 2127°C) [138]. При окислении танталсодержащей системы образуется жидкий Ta_2O_5 ($T_{\text{пл.}} = 1877^{\circ}\text{C}$). Из-за низкой скорости испарения ($3.85 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$ при 2027°C) [138] Ta_2O_5 не переходит полностью в газовую фазу, а формирует наплывы на краях образца.

Иридий окисляется с образованием газообразного IrO_3 , а кремний, присутствующий в образце в виде IrSi , окисляется и испаряется, главным образом, в виде SiO . На основании абляционных испытаний гафний- и танталсодержащие материалы можно рекомендовать как перспективные для использования в экстремальных условиях эксплуатации.

ВЫВОДЫ

1. На основании термодинамического моделирования систем $M - C - F$ ($M = \text{Hf}, \text{Ta}$) в широком интервале температур и давлений показано, что (i) возможен химический транспорт тугоплавкого металла через газовую фазу на углерод с образованием карбидов; (ii) химический перенос углерода в системах пренебрежимо мал по сравнению с переносом металла; (iii) перенос осуществляется в форме низших фторидов металлов; (iv) массоперенос тантала через газовую фазу существенно меньше, чем гафния.
2. На основании термодинамического моделирования систем $M - C - \text{Si} - \text{O} - F$ ($M = \text{Hf}, \text{Ta}$) в широком интервале температур и давлений показано, что (i) присутствие SiO_2 оказывает существенное влияние на химический транспорт тантала, но мало влияет на химический перенос гафния через газовую фазу; (ii) в обеих системах осуществляются параллельно протекающие процессы переноса кислорода в виде оксифторидных соединений металлов и CO , кремния в виде фторидов и углерода в виде CO .
3. Экспериментально подтверждены основные результаты термодинамического моделирования $M - C - F$ и $M - C - \text{Si} - \text{O} - F$ ($M = \text{Hf}, \text{Ta}$). Показано, что состав образующихся в процессе RCVD карбидов зависит от времени осаждения и меняется в пределах области гомогенности. Метод RCVD позволяет получать однородные сплошные покрытия из тугоплавких карбидов тантала и гафния на углеродных подложках при температуре 1000°C и ниже. Покрытия имеют толщину до 1 мкм и состоят из зёрен субмикронного размера. Разработан низкотемпературный (1000°C) способ получения монокристаллов HfO_2 моноклинной модификации на основе RCVD процесса, осуществляемого в системе $\text{Hf} - \text{C} - \text{Si} - \text{O} - \text{F}$.
4. Разработаны низкотемпературные (ниже 1000°C) подходы, основанные на RCVD и MOCVD методах, позволяющие получать комплексные покрытия последовательным чередованием слоёв тугоплавкого соединения переходного металла (Ta или Hf) и иридия. Впервые получены комплексные покрытия на углеродных подложках, отличающимися чередованием слоёв: (1) RCVD покрытие из карбидов тантала и гафния – MOCVD покрытие из иридия; (2) MOCVD покрытие из иридия – RCVD покрытие из карбидов и интерметаллидов тантала и гафния. Способ позволяет получать равномерные сплошные покрытия толщиной до 1,5 мкм. RCVD методом

впервые получены интерметаллические соединения на основе иридия, HfIrSi и TaIr_3 , при таких низких температурах, как 1000°C . Установлено, что формирование интерметаллических соединений иридия происходит вследствие взаимодействия иридия с фторсодержащими соединениями кремния и переходных металлов (гафния или тантала)

5. Изучены процессы твердофазного взаимодействия в системах $\text{MC} - \text{Ir}$ в интервале температур $1000 - 1600^\circ\text{C}$. В процессе взаимодействия карбидов с иридием образуются твердые растворы замещения $\text{M}\text{Ir}_{3\pm x}$ ($\text{M} = \text{Hf}, \text{Ta}$) и выделяется свободный графитоподобный углерод. В ходе реакции также формируются твёрдые растворы замещения на основе иридия $\text{Ir}(\text{M})$. Совокупность полученных данных позволила уточнить тройные фазовые диаграммы систем $\text{Hf} - \text{C} - \text{Ir}$ и $\text{Ta} - \text{C} - \text{Ir}$.

6. Разработаны новые сверхвысокотемпературные материалы на основе интерметаллидов TaIr_3 и HfIr_3 . С помощью комплексного физико-химического исследования образцов до и после окисления установлено, что системы проявляют большую устойчивость в потоках плазмы при 2000°C и выше в воздушной среде. Данные материалы могут быть рекомендованы для экстремальных условий эксплуатации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках диссертационной работы была разработана и предложена новая концепция формирования материалов, предназначенных для экстремальных условий эксплуатации. Эта концепция основана на использовании многофазной системы, состоящей из тугоплавких карбидов тантала или гафния и интерметаллических соединений на основе иридия. В рамках концепции были разработаны новые подходы к получению материалов и покрытий, основанные на методах осаждения из газовой фазы и твердофазном взаимодействии. Проведены фундаментальные исследования механизмов формирования гафний- и танталсодержащих карбидов и интерметаллидов, закономерностей фазообразования, морфологии, а также окислительной и абляционной стойкости материалов. Полученные результаты имеют фундаментальное значение, связанное с формированием представлений о реакционной способности тугоплавких карбидов и интерметаллических соединений тантала (гафния) с иридием. Полученные фундаментальные результаты могут быть положены в основу разработки новых высокотемпературных материалов и покрытий для экстремальных условий эксплуатации.

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н. Баклановой Наталье Ивановне.

Автор благодарит сотрудников ИХТТМ СО РАН и других институтов СО РАН: д.х.н. И.Г. Васильеву, д.х.н. Н.В. Гельфонда, д.х.н. Н.Б. Морозову, д.ф.-м.н. И.Ю. Просанова, д.х.н. А.А. Сидельникова, д.т.н. В.Ю. Ульяницкого, к.ф.-м.н. А.С. Берёзина, к.ф.-м.н. Н.В. Булину, к.х.н. А.А. Матвиенко, к.х.н. Р.Е. Николаева, к.х.н. В.Э. Прокипа, к.х.н. В.А. Рыбина, к.х.н. С.В. Сысоева, к.г.-м.н. А.Т. Титова, к.ф.-м.н. В.Р. Шаяпова, к.х.н. А.В. Уткина, И.С. Батраева, С.В. Губкина, К.А. Исакова, В.А. Молчанова, И.Б. Орехова, Д.А. Пирязева, а также ЦКП ИНХ СО РАН.

Отдельное спасибо АО «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения», г. Хотьково, Московской области и, в частности, к.т.н. Е.А. Антипову и С.А. Терехову за предоставление углеродных подложек для проведения экспериментов, а также проведение окислительных испытаний в экстремальных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цыренжапов, Б.Б. Защитные слои боридов и карбидов титана и циркония на железоуглеродистых сплавах: дис. ... канд. техн. наук: 01.04.14 – Улан-Удэ, 2007. – 91 с.
2. Бабкин В.Г., Терентьев Н.А., Перфильева А.И. Литые металломатричные композиционные материалы электротехнического назначения // Журнал Сибирского Федерального Университета. – 2014. – Т. 7. – № 4. – Р. 416–423.
3. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник / под ред. Косолаповой Т.Я. – М.: Металлургия, 1986. – 928 р.
4. Семенов В.Е., Пилипенко Н.Н. Жаропрочные композиционные материалы на основе тугоплавких металлов // Вопросы атомной науки и техники. – 2011. – № 6. – Р. 79–84.
5. Sciti D., Silvestroni L., Trucchi D.M., Cappelli E., Orlando S., Sani E. Femtosecond laser treatments to tailor the optical properties of hafnium carbide for solar applications // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2015. – Vol. 132. – P. 460–466.
6. Coulibaly M., Arrachart G., Mesbah A., Deschanel X. From colloidal precursors to metal carbides nanocomposites MC (M=Ti, Zr, Hf and Si): Synthesis, characterization and optical spectral selectivity studies // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2015. – Vol. 143. – P. 473–479.
7. Malla F.O. Optimisation d'un recepteur solaire haute temperature a polydispersion de particules: PhD Thesis. – Marne-la-Vallee, France: Universite Paris-Est, 2014. – 200 p.
8. Sani E., Mercatelli L., Fontani D., Sans J.-L., Sciti D. Hafnium and tantalum carbides for high temperature solar receivers // Journal of Renewable and Sustainable Energy. – 2011. – Vol. 3. – № 6. – P. 063107.
9. Sani E., Mercatelli L., Meucci M., Balbo A., Silvestroni L., Sciti D. Compositional dependence of optical properties of zirconium, hafnium and tantalum carbides for solar absorber applications // Solar Energy. – 2016. – Vol. 131. – P. 199–207.
10. Sani E., Mercatelli L., Sans J.-L., Silvestroni L., Sciti D. Porous and dense hafnium and zirconium ultra-high temperature ceramics for solar receivers // Optical Materials. – 2013. – Vol. 36. – № 2. – P. 163–168.

11. Hermann R. Hypersonic non-equilibrium flow and its thermodynamic relations: Technical Report NASA-CR-71398. – Huntsville, Alabama, United States: University of Alabama Research Institute, 1965. – 82 p.
12. Johnson S.M. Ultra High Temperature Ceramics: Application, Issues and Prospects. / 2nd Ceramic Leadership Summit. [Электронный ресурс] – Baltimore, MD, United States, 2011. – Режим доступа: <http://ceramics.org/wp-content/uploads/2011/08/applications-uhtc-johnson.pdf>
13. Wuchina E.J. The Next Steps for UHTC Materials. / Ultra-High Temperature Ceramics for Extreme Environment Applications II. [Электронный ресурс] – Hernstein, Austria, 2012. – Режим доступа: <http://dc.engconfintl.org/cgi/viewcontent.cgi?article=1001&context=uhtc>
14. Barbante P.F., Magin T.E. Fundamentals of hypersonic flight - Properties of high temperature gases: Paper RTO-EN-AVT-116. [Электронный ресурс] – Rhode-St-Genese, Belgium: Karman Institute, 2004. – 50 p. – Режим доступа: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?rep=rep1&type=pdf&doi=10.1.1.215.7150>
15. Parthasarathy T.A., Petry M.D., Cinibulk M.K., Mathur T., Gruber M.R. Thermal and Oxidation Response of UHTC Leading Edge Samples Exposed to Simulated Hypersonic Flight Conditions // Journal of the American Ceramic Society. – 2013. – Vol. 96. – № 3. – P. 907–915.
16. Katoh Y. Emerging High Temperature Materials for Potential Application to Fusion/FESAC-TEC PMI Workshop. [Электронный ресурс] – Chicago, IL, USA, 2017. – Режим доступа: https://www.burningplasma.org/activities/uploads_tec/170621_Katoh_FESAC-TEC_Emerging%20Materials.pdf
17. Елисеев В.Н., Товстоног В.А. Теплообмен и тепловые испытания материалов и конструкций аэрокосмической техники при радиационном нагреве. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. – 396 p.
18. Balat-Pichelin M., Bêche E., Sciti D., Alfano D. Emissivity, catalycity and microstructural characterization of ZrB₂-SiC fiber based UHTC at high temperature in a non-equilibrium air plasma flow // Ceramics International. – 2014. – Vol. 40. – № 7. – P. 9731–9742.
19. Scatteia L., Alfano D., Monteverde F., Sans J.-L., Balat-Pichelin M. Effect of the Machining Method on the Catalycity and Emissivity of ZrB₂ and ZrB₂ – HfB₂ – Based

- Ceramics // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – Vol. 91. – № 5. – P. 1461–1468.
20. Francese A. Numerical and experimental study of UHTC materials for atmospheric re-entry: PhD Thesis. – Naples, Italy: Universita degli studi di Napoli Federico II, 2007. – 124 p.
 21. Kolesnikov A.F. Combined Measurements and Computations of High Enthalpy and Plasma Flows for Determination of TPM Surface Catalycity: Report ADP010748. – Moscow, Russia: Institute for Problems in Mechanics RAS, 1999. – 17 p.
 22. Deutschmann O., Riedel U., Warnatz J. Modeling of Nitrogen and Oxygen Recombination on Partial Catalytic Surfaces // Journal of Heat Transfer. – 1995. – Vol. 117. – № 2. – P. 495.
 23. Ohlhorst C.W., Vaughn W.L., Lewis R.K., Milhoan J.D. Acr jet results on candidate high temperature coatings for NASA's NGLT Refractory composite leading edge task: Conference Paper 20040040337. [Электронный ресурс] – Hampton, VA, United States: NASA Langley Research Center, 2004. – Режим доступа: <https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20040040337.pdf>
 24. Ohlhorst C.W., Vaughn W.L., Daryabeigi K., Lewis R.K., Rodriguez A.C., Milhoan J.D., Koenig J.R. Emissivity Results On High Temperature Coatings for Refractory Composite Materials: Conference Paper 20070031768. [Электронный ресурс] – Birmingham, AL, USA, 2007. – 15 p. – Режим доступа: <https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20070031768.pdf>
 25. Никитин П.В., Сотник Е.В. Катализ и излучение космических аппаратов в системах тепловой защиты. – РФФИ № 13-08-07027. Янус-К, 2013. – 332 p.
 26. Hanquist K.M. Modeling of Electron Transpiration Cooling for Leading Edges of Hypersonic Vehicles: PhD Thesis. – Ann Arbor, MI, USA: The University of Michigan, 2017. – 213 p.
 27. Hanquist K.M., Hara K., Boyd I.D. Detailed modeling of electron emission for transpiration cooling of hypersonic vehicles // Journal of Applied Physics. – 2017. Vol. 121. – № 5. – P. 053302.
 28. Uribarri L., Allen E.H. Electron Transpiration Cooling for Hot Aerospace Surfaces. – American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2015. // <http://arc.aiaa.org/doi/10.2514/6.2015-3674>

29. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2007. – Vol. 90. – № 5. – P. 1347–1364.
30. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environments // *Scripta Materialia*. – 2017. – Vol. 129. – P. 94–99.
31. Henderson S., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Marschall J. High-Velocity Impact Resistance of ZrB₂-SiC // *Ceramic Engineering and Science Proceedings* / eds. Tandon R., Wereszczak A., Lara-Curzio E. – Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2006. – Vol. 27. – P. 3–9.
32. Симоненко Е.П. Новые подходы к синтезу тугоплавких нанокристаллических карбидов и оксидов и получению ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборида гафния: дис. ... докт. хим. наук: 02.00.01. – М., 2016. – 219 p.
33. Астапов А.Н. Разработка высокотемпературных защитных покрытий на углеродсодержащие композиционные материалы применительно к особотеплонагруженным элементам конструкций авиакосмической и ракетной техники: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.09. – М., 2011. – 206 p.
34. Parthasarathy T.A., Rapp R.A., Opeka M., Kerans R.J. A model for the oxidation of ZrB₂, HfB₂ and TiB₂ // *Acta Materialia*. – 2007. – Vol. 55. – № 17. – P. 5999–6010.
35. Гращенков Д.В., Щеголева Н.Е., Симоненко Е.Н., Ермакова Г.В. Высокотемпературный керамический композиционный материал, устойчивый при длительной эксплуатации до 2000°C с многоуровневой комплексной системой защиты // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2011. – № 8. // <https://viam.ru/public/files/2011/2011-205758.pdf>
36. Guérineau V., Julian-Jankowiak A. Oxidation mechanisms under water vapour conditions of ZrB₂ - SiC and HfB₂ - SiC based materials up to 2400°C // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38. – № 2. – P. 421–432.
37. Opeka M.M., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Oxidation-based materials selection for 2000°C + hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience // *Journal of Materials Science*. – 2004. – Vol. 39. – № 19. – P. 5887–5904.
38. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Oxidation of ultra-high temperature transition metal diboride ceramics // *International Materials Reviews*. – 2012. – Vol. 57. – № 1. – P. 61–72.

39. Астапов А.Н., Терентьева В.С. Обзор отечественных разработок в области защиты углеродсодержащих материалов от газовой коррозии и эрозии в скоростных потоках плазмы // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2014. – № 4. – P. 50–70.
40. Justin J.F., Jankowiak A. Ultra High Temperature Ceramics : Densification, Properties and Thermal Stability // AerospaceLab. – 2011. – P. 1–11. // <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01183657/>
41. Jayaseelan D.D., Zapata-Solvas E., Carney C.M., Katz A., Brown P., Lee W.E. Microstructural evolution of HfB₂ based ceramics during oxidation at 1600–2000°C // Advances in Applied Ceramics. – 2015. – Vol. 114. – № 5. – P. 277–295.
42. Carney C., Paul A., Venugopal S., Parthasarathy T., Binner J., Katz A., Brown P. Qualitative analysis of hafnium diboride based ultra high temperature ceramics under oxyacetylene torch testing at temperatures above 2100°C // Journal of the European Ceramic Society. – 2014. – Vol. – 34. – № 5. – P. 1045–1051.
43. Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environment applications / ed. Fahrenholtz W. – Hoboken, New Jersey: The America Ceramic Society/Wiley, 2014. – 441 p.
44. Sciti D., Medri V., Silvestroni L. Oxidation behaviour of HfB₂–15 vol.% TaSi₂ at low, intermediate and high temperatures // Scripta Materialia. – 2010. – Vol. 63. – № 6. – P. 601–604.
45. Opila E., Levine S., Lorincz J. Oxidation of ZrB₂ - and HfB₂ -based ultra-high temperature ceramics: Effect of Ta additions // Journal of Materials Science. – 2004. – Vol. 39. – № 19. – P. 5969–5977.
46. Savino R., De Stefano Fumo M., Silvestroni L., Sciti D. Arc-jet testing on HfB₂ and HfC-based ultra-high temperature ceramic materials // Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – Vol. 28. – № 9. – P. 1899–1907.
47. Inoue R., Arai Y., Kubota Y., Kogo Y., Goto K. Initial oxidation behaviors of ZrB₂ -SiC-ZrC ternary composites above 2000 °C // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 731. – P. 310–317.
48. Cissel K.S., Opila E. Oxygen diffusion mechanisms during high-temperature oxidation of ZrB₂ -SiC // Journal of the American Ceramic Society. – 2018. – Vol. 101. – № 4. – P. 1765–1779.

49. Lipke D.W., Ushakov S.V., Navrotsky A., Hoffman W.P. Ultra-high temperature oxidation of a hafnium carbide-based solid solution ceramic composite // *Corrosion Science*. – 2014. – Vol. 80. – P. 402–407.
50. Brenner D., Maria J.-P., Opila E., Hopkins P., Vecchio K., Luo J., Curtarolo S. The Science of Entropy Stabilized Ultra-High Temperature Materials/ Multi-Disciplinary University Research Initiative. [Электронный ресурс] – Office of Naval Research, USA, 2015. – Режим доступа: <https://research.mse.ncsu.edu/entropysciencemuri/wp-content/uploads/sites/7/2016/08/NSMMS-Brenner.pdf>
51. Gild J., Zhang Y., Harrington T., Jiang S., Hu T., Quinn M.C., Mellor W.M. Zhou N., Vecchio K., Luo J. High-Entropy Metal Diborides: A New Class of High-Entropy Materials and a New Type of Ultrahigh Temperature Ceramics // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6, № 1.
52. Zeng Y., Wang D., Xiong X., Zhang X., Withers P.J., Sun W., Smith M., Bai M., Xiao P. Ablation-resistant carbide $Zr_{0.8}Ti_{0.2}C_{0.74}B_{0.26}$ for oxidizing environments up to 3000 °C // *Nature Communications*. – 2017. – Vol. 8. – P. 15836.
53. Mayrhofer P.H., Kirnbauer A., Ertelthaler Ph., Koller C.M. High-entropy ceramic thin films; A case study on transition metal diborides // *Scripta Materialia*. – 2018. – Vol. 149. – P. 93–97.
54. Barger C.B., Benson R.C., Jette A.N., Phillips T.E. Oxidation of hafnium carbide in the temperature range 1400° to 2060°C // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1993. – Vol. 76, № 4. – P. 1040–1046.
55. Barger C.B., Benson R.C., Newman R.W., Jette A.N., Phillips T.E. Oxidation mechanisms of hafnium carbide and hafnium diboride in the temperature range 1400 to 2100°C // *Johns Hopkins APL Technical Digest*. – 1993. – Vol. 14, № 1. – P. 29–36.
56. Gasparri C., Chater R.J., Horlait D., Vandeperre L., Lee W.E. Zirconium carbide oxidation: Kinetics and oxygen diffusion through the intermediate layer // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2018. in press // <http://doi.wiley.com/10.1111/jace.15479>
57. Xu J., Yang T., Yang Y., Qian Y., Li M., Yin X. Ultra-high temperature oxidation behavior of micro-laminated ZrC/MoSi₂ coating on C/C composite // *Corrosion Science*. – 2018. – Vol. 132. – P. 161–169.

58. Wang Y., Xiong X., Zhao X., Li G. Chen Zh., Sun W. Structural evolution and ablation mechanism of a hafnium carbide coating on a C/C composite in an oxyacetylene torch environment // *Corrosion Science*. – 2012. – Vol. 61. – P. 156–161.
59. Criscione J.M., Smith A.W., Volk H.F. Protection of graphite from oxidation at 2100°C. // *AIAA Journal*. – 1966. – Vol. 4, № 10. – P. 1791–1797.
60. Wimber R.T., Kraus H.G. Oxidation of iridium // *Metallurgical Transactions*. – 1974. – Vol. 5, № 7. P. – 1565–1571.
61. Wimber R.T., Hills S.W., Wahl N.K., Tempero C.R. Kinetics of evaporation/oxidation of iridium // *Metallurgical Transactions A*. – 1977. – Vol. 8, № 1. – P. 193–199.
62. Johnson S.M., Gasch M., Lawson J.W., Gusman M.I., Stachpole M.M. Recent Development in Ultra High Temperature Ceramics at NASA Ames: Conference Paper ADC-E-DAA-TN892. [Электронный ресурс] – Bremen, Germany, 2009. P. 52. – Режим доступа: <https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20100023450.pdf>
63. Sha J.B., Yamabe-Mitarai Y. Ir–Hf–Zr ternary refractory superalloys for ultra-high temperatures—Phase and microstructural constitution // *Intermetallics*. – 2013. – Vol. 41. – P. 1–9.
64. Yamabe-Mitarai Y., Ro Y., Harada H., Maruko T. Ir-base refractory superalloys for ultra-high temperatures // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1998. – Vol. 29, № 2. – P. 537–549.
65. Yamabe-Mitarai Y., Gu Y.F., Harada H. Two-Phase Iridium-Based Refractory Superalloys // *Platinum Metals Rev.* – 2002. – Vol. 46, № 2. – P. 74–81.
66. Huang C., Yamabe-Mitarai Y., Harada H. Morphology evolution of Ir–Nb–X (X=Hf, Ta, or Ti) ternary alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – Vol. 428, № 1–2. – P. 220–229.
67. Volk H.F., Mercuri R.A. Iridium coated graphite: pat. US3446607DA USA. Union Carbide Corporation, 1969. – 4 p.
68. Wu W., Chen Z., Cheng H., Wang L., Zhang Y. Tungsten and iridium multilayered structure by DGP as ablation-resistance coatings for graphite // *Applied Surface Science*. – 2011. – Vol. 257, № 16. – P. 7295–7304.
69. Wu W., Chen Z. Ir protective coatings for carbon structural materials // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* – 2012. – Vol. 27, № 4. – P. 652–656.

70. Mumtaz K., Echigoya J., Enoki H., Hirai T., Shindo Y. Thermal cycling of iridium coatings on isotropic graphite // *Journal of Materials Science*. – 1995. – Vol. 30, № 2. – P. 465–472.
71. Mumtaz K., Echigoya J., Taya M. Preliminary study of iridium coating on carbon/carbon composites // *Journal of Materials Science*. – 1993. – Vol. 28, № 20. – P. 5521–5527.
72. Mumtaz K., Echigoya J., Hirai T., Shindo Y. Iridium coatings on carbon-carbon composites produced by two different sputtering methods: a comparative study // *Journal of Materials Science Letters*. – 1993. – Vol. 12, № 18. – P. 1411–1412.
73. Mumtaz K., Echigoya J., Hirai T., Shindo Y. R.f. magnetron sputtered iridium coatings on carbon structural materials // *Materials Science and Engineering: A*. – 1993. – Vol. 167, № 1–2. – P. 187–195.
74. Marschall J., Erlich D.C., Manning H., Duppler W., Ellerby D., Gasch M. Microhardness and high-velocity impact resistance of HfB_2/SiC and ZrB_2/SiC composites // *Journal of Materials Science*. – 2004. – Vol. 39, № 19. – P. 5959–5968.
75. Li W., Li D., Wang R., Fang D. Numerical Simulation for Thermal Shock Resistance of Thermal Protection Materials Considering Different Operating Environments // *The Scientific World Journal*. – 2013. – Vol. 2013. – P. 1–7.
76. Cheng T., Li W., Shi Y., Lu W., Fang D. Effects of mechanical boundary conditions on thermal shock resistance of ultra-high temperature ceramics // *Applied Mathematics and Mechanics*. – 2015. – Vol. 36, № 2. – P. 201–210.
77. Cheng T., Li W., Zhang C., Fang D. Unified Thermal Shock Resistance of Ultra-High Temperature Ceramics Under Different Thermal Environments // *Journal of Thermal Stresses*. – 2014. – Vol. 37, № 1. – P. 14–33.
78. Li H., Wang Y., Fu Q. Ablation resistance of carbides-coated C/C composites // *Surface Engineering*. – 2017. – Vol. 33, № 11. – P. 803–809.
79. Tang S., Hu C. Design, Preparation and Properties of Carbon Fiber Reinforced Ultra-High Temperature Ceramic Composites for Aerospace Applications: A Review // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2017. – Vol. 33, № 2. – P. 117–130.
80. Yano M., Kubota Y., Inoue R., Kogo Y., Goto K. Evaluation of Ablation Property of C/UHTC Composite Materials // *The Proceedings of the Materials and processing conference*. – 2016. – Vol. 2016.24, № 0. – P. 427.
81. Xiong X., Wang Y., Li G., Chen Z., Sun W., Wang Z. HfC/ZrC ablation protective coating for carbon/carbon composites // *Corrosion Science*. – 2013. – Vol. 77. – P. 25–30.

82. Jin X., Fan X., Lu C., Wang T. Advances in oxidation and ablation resistance of high and ultra-high temperature ceramics modified or coated carbon/carbon composites // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – Vol. 38, №1. – P. 1–28.
83. Maahs H.G. Carbon-Carbon composites: Emerging materials for hypersonic flight: Preprint NASA-TM-103472. Hampton, VA, United States: NASA Langley Research Center, 1989. – 18 p. // <https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19900016764.pdf>
84. Yang Y., Yang J., Fang D. Research progress on thermal protection materials and structures of hypersonic vehicles // Applied Mathematics and Mechanics. – 2008. – Vol. 29, № 1. – P. 51–60.
85. Pierre G.S. Explanatory Research on the Protection of Carbon-Carbon Composites Against Oxidation at Very High Temperatures (*3000°F) with Engel-Brewer and Other Intermetallic Compounds: Final Report AD-A207907. Ohio, USA: The Ohio State University, 1988. – 204 p.
86. Glass D.E., Dirling R., Croop H., Fry T.J., Frank G.J. Materials Development for Hypersonic Flight Vehicles: Final Report AIAA Paper 2006-8122. Canberra, Australia: 14th AIAA/AHI International Space Plans and Hypersonics Systems and Technologies Conference, 2006. – 13 p. // <https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20070004792.pdf>
87. Pemsler J.P., Litchfield J.K., Cooke R., Smith M. Oxidation resistant coating for carbon-carbon composites at ultra-high temperatures: Final Report AD-A283323. MA, USA: Castle Technology Corporation, 1994. – 52 p.
88. Manocha L.M. High performance carbon-carbon composites // Sadhana. – 2003. – Vol. 28, № 1–2. – P. 349–358.
89. Wang Y., Xiong X., Li G., Liu H., Chen Z., Sun W., Zhao X. Ablation behavior of HfC protective coatings for carbon/carbon composites in an oxyacetylene combustion flame // Corrosion Science. – 2012. – Vol. 65. – P. 549–555.
90. Wang Y., Xiong X., Li G., Liu H., Chen Z., Sun W., Zhao X. Preparation and ablation properties of Hf(Ta)C co-deposition coating for carbon/carbon composites // Corrosion Science. – 2013. – Vol. 66. – P. 177–182.
91. Ren X., Li H., Fu Q., Chu Y., Li K. Oxidation resistant graded multiphase coating for carbon/carbon composites // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol. 232. – P. 821–826.

92. Ren X., Li H., Fu Q., Li K. $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{B}_2$ –SiC multiphase oxidation protective coating for SiC-coated carbon/carbon composites // Corrosion Science. – 2014. – Vol. 87. – P. 479–488.
93. Jia Y., Li H., Sun J., Li L., Fu Q. Ablation resistance of SiC-modified ZrC coating prepared by SAPS for SiC-coated carbon/carbon composites // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2017. – Vol. 14, № 3. – P. 331–343.
94. Shi X.-H., Huo J.-H., Zhu J.-L., Liu L., Li H.-J., Hu X.-J., Li M.-Y., Guo L.-J., Fu Q.-G. Ablation resistance of SiC–ZrC coating prepared by a simple two-step method on carbon fiber reinforced composites // Corrosion Science. – 2014. – Vol. 88. – P. 49–55.
95. Wang P., Zhou S., Hu P., Chen G., Zhang X., Han W. Ablation resistance of ZrB_2 SiC/SiC coating prepared by pack cementation for graphite // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 682. – P. 203–207.
96. Yang Y., Li K., Liu G., Zhao Z. Ablation-Resistant Composite Coating of HfC-TaC-SiC for C/C Composites Deposited by Supersonic Atmospheric Plasma Spraying // Journal of Ceramic Science and Technology. – 2016. – Vol. 7, № 04. – P. 379–386
97. Yang Y., Li K.Z., Zhao Z.G., Li H.J. Deposition and ablation resistance of HfC-based coatings prepared on SiC-coated C/C composites by supersonic atmospheric plasma spraying // Advances in Applied Ceramics. – 2016. – Vol. 115, № 8. – P. 473–482.
98. Feng T., Li H., Hu M., Lin H., Li L. Oxidation and ablation resistance of the ZrB_2 – CrSi_2 –Si/SiC coating for C/C composites at high temperature // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 662. – P. 302–307.
99. Wang Y., Li H., Fu Q., Wu H., Yao D., Li H. SiC/HfC/SiC ablation resistant coating for carbon/carbon composites // Surface and Coatings Technology. – 2012. – Vol. 206, № 19–20. – P. 3883–3887.
100. Yunfeng H., Zhengxian L., Jihong D., Chunliang H. Solid State Reaction of Ir with SiC and Ir with Y_2O_3 // Rare Metal Materials and Engineering. – 2012. – Vol. 41, № 7. – P. 1149–1152.
101. Zhu L., Bai S., Zhang H., Ye Y., Gao W. Rhenium used as an interlayer between carbon–carbon composites and iridium coating: Adhesion and wettability // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol. 235. – P. 68–74.

102. Zhang H., Zhu L.-A., Bai S.-X., Ye Y.-C. Ablation-resistant Ir/Re coating on C/C composites at ultra-high temperatures // *Rare Metals*. – 2015. – P. 1–10. // <http://link.springer.com/10.1007/s12598-015-0509-2>
103. Kwon J.-W. Formation and Growth of Ir₃Hf layers at Ir/HfC interfaces between 1900°C and 2200°C: PhD Thesis. – Ohio, USA: The Ohio State University, 1989. – 153 p.
104. Hsia C. Mechanisms and rate of solid state diffusion in iridium - hafnium intermetallic compound (Ir₃Hf) and calcium sulfate: PhD Thesis. – Ohio, USA: The Ohio State University, 1993. – 206 p.
105. Болдырев В.В. Реакционная способность твердых веществ (на примере реакций термического разложения). – Новосибирск: Издательство СО РАН, 1997. – 303 с.
106. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: в 2-х ч.: Пер. с англ. – М.: Мир, 1988.
107. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел: Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 360 с.
108. Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела: структура, синтез, свойства, реакционная способность и дизайн материалов. – Новосибирск: Наука, СО РАН, 1990. – 519 с.
109. Косенко Н.Ф. Регулирование реакционной способности твердых фаз: монография. – Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т., 2013. – 224 с.
110. Wuchina E.J., Opila E., Opeka M., Fahrenholtz W.G., Talmy I. UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications // *The Electrochemical Society Interface*. – 2007. – Vol. 16, № 4. – P. 30–36.
111. Gusev A.I., Rempel' A.A., Magerl A.J. Disorder and order in strongly nonstoichiometric compounds: transition metal carbides, nitrides, and oxides. – Berlin ; New York: Springer, 2001. – 607 p.
112. Gusev A.I., Nazarova S.Z. Magnetic susceptibility of nonstoichiometric compounds of transition d-metals // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. – 2005. – Vol. 175, № 7. – P. 681.
113. Gusev A.I., Zyryanova A.N. Ordering and Magnetic Susceptibility of Non-Stoichiometric Hafnium Carbide // *Physica status solidi (a)*. – 2000. – Vol. 177, № 2. – P. 419–437.
114. Bowman A.L. The variation of lattice parameter with carbon content of tantalum carbide // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1961. – Vol. 65, № 9. – P. 1596–1598.

115. Lesser R., Brauer G. Karbidphasen des Tantals // Zeitschrift fur Metallkunde. – 1958. – Vol. 49, № 12. – P. 622–626.
116. Демяшев Г.М. Закономерности формирования структуры тугоплавких металлов, карбидов и нитридов, химически осаждённых из газовой фазы: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 02.00.04. – М., 1985. – 237 с.
117. Липатников В.Н., Гусев А.И. Атомно-вакансионное упорядочение в карбидной фазе Ta_4C_{3-x} // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48, № 9. – С. 1546–1557.
118. Gusev A.I., Kurlov A.S., Lipatnikov V.N. Atomic and vacancy ordering in carbide ζ - Ta_4C_{3-x} ($0.28 \leq x \leq 0.40$) and phase equilibria in the Ta–C system // Journal of Solid State Chemistry. – 2007. – Vol. 180, № 11. – P. 3234–3246.
119. Yu X.-X., Weinberger C.R., Thompson G.B. Ab initio investigations of the phase stability in tantalum carbides // Acta Materialia. – 2014. – Vol. 80. – P. 341–349.
120. Назарова С.З., Гусев А.И. Магнитная восприимчивость как метод исследования ближнего порядка в сильно нестехиометрических карбидах // Журнал структурной химии. – 2001. – Т. 42, № 3. – С. 563–581.
121. Ивановский А.Л., Жуков В.П., Губанов В.А. Электронное строение тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов. – М.: Наука, 1990. – 224 с.
122. Косолапова Т.Я. Карбиды. – М.: Металлургия, 1968. – 300 с.
123. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды. – М.: Атомиздат, 1970. – 304 с.
124. Zeng Q., Peng J., Oganov A.R., Zhu Q., Xie C., Zhang X., Dong D., Zhang L., Cheng L. Prediction of stable hafnium carbides: Stoichiometries, mechanical properties, and electronic structure // Physical Review B. – 2013. – Vol. 88, № 21.
125. Fan C., Sun L., Wei Z., Ma M., Liu R., Zeng S., Wang W. Valence electronic structure of tantalum carbide and nitride // Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy. – 2007. – Vol. 50, № 6. – P. 737–741.
126. Смитлз К.Д. Металлы. Справочник. – М.: Металлургия, 1980. – 447 с.
127. Самсонов Г.В., Веницкий И.М. Тугоплавкие соединения. Справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
128. Cedillos-Barraza O., Manara D., Boboridis K., Watkins T., Grasso S., Jayaseelan D.D., Konings R.J.M., Reece M.J., Lee W.E. Investigating the highest melting temperature materials: A laser melting study of the TaC–HfC system // Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6, № 1.

129. Gaballa O.G.B. Processing development of 4TaC-HfC and related carbides and borides for extreme environments: PhD Thesis. – Ames, Iowa: Iowa State University, 2012. – 125 p.
130. Hong Q.-J., van de Walle A. Prediction of the material with highest known melting point from *ab initio* molecular dynamics calculations // Physical Review B. – 2015. Vol. 92, № 2.
131. Игнатов Н.А. Синтез высокодисперсных и нанокристаллических бинарных и смешанных карбидов тантала и металлов IVБ группы в “мягких” условиях: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. – М., 2011. – 225 с.
132. Knyazkov A.M., Kurbakov S.D., Savvatimskii A.I., Sheindlin M.A., Yanchuk V.I. Melting of carbides by electrical pulse heating // High Temperatures High Pressures. – 2011. – Vol. 40, № 3–4. – P. 349–358.
133. Болгар А.С., Турчанин А.Г., Фесенко В.В. Термодинамические свойства карбидов / под ред. Самсонова Г.В. – Киев: Наукова Думка, 1973. – 271 с.
134. Куликов И.С. Термодинамика карбидов и нитридов. Справочник. – Челябинск: Metallurgy, 1988. – 320 с.
135. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение карбидов. – М.: КРАСАНД, 2017. – 800 с.
136. Arblaster J. Solution to highest melting point challenge // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2015. – Vol. 407, № 22. – P. 6589–6590.
137. Sheindlin M.A., Frolov A., Petukhov S., Valyano G., Vasin A., Falyahov T. Recent advances in study of high-temperature behavior of non-stoichiometric TaC_x, HfC_x and ZrC_x in the domain of their congruent melting point // Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications IV. – London, United Kingdom: ECI Symposium Series, 2017. – P. 42. // http://dc.engconfintl.org/uhtc_iv/42
138. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. – М.: Наука, 1997. – 543 с.
139. Berkowitz-Mattuck J.B. High-Temperature Oxidation // Journal of The Electrochemical Society. – 1967. – Vol. 114, № 10. – P. 1030.
140. Voitovich R.F., Pugach E.A. High-temperature oxidation of ZrC and HfC // Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1973. – Vol. 12, № 11. – P. 916–921.
141. Bargerion C.B., Benson R.C. X-ray microanalysis of a hafnium carbide film oxidized at high temperature // Surface and Coatings Technology. – 1988. – Vol. 36, № 1–2. – P. 111–115.

142. Shimada S. Interfacial reaction on oxidation of carbides with formation of carbon // Solid State Ionics. – 2001. – Vol. 141–142. – P. 99–104.
143. Shimada S. A thermoanalytical study on the oxidation of ZrC and HfC powders with formation of carbon // Solid State Ionics. – 2002. – Vol. 149, № 3–4. – P. 319–326.
144. Shimada S., Inagaki M., Matsui K. Oxidation Kinetics of Hafnium Carbide in the Temperature Range of 480° to 600°C // Journal of the American Ceramic Society. – 1992. – Vol. 75, № 10. – P. 2671–2678.
145. Shimada S., Nakajima K., Inagaki M. Oxidation of Single Crystals of Hafnium Carbide in a Temperature Range of 600° to 900°C // Journal of the American Ceramic Society. – 2005. – Vol. 80, № 7. – P. 1749–1756.
146. Seong Y.-H., Baek C., Kim J.-H., Kong J.H., Kim D.S., Lee S.-H., Kim D.K. Evaluation of oxidation behaviors of HfC-SiC ultra-high temperature ceramics at above 2500°C via oxyacetylene torch // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44, № 7. – P. 8505–8513.
147. Matsushita J., Takeuchi K. High temperature oxidation of tantalum carbide (TaC) powder. // Journal of Advanced Science. – 1998. – Vol. 10, № 2/3. – P. 100–102.
148. Desmaison-Brut M., Alexandre N., Desmaison J. Comparison of the oxidation behaviour of two dense hot isostatically pressed tantalum carbide (TaC and Ta₂C) Materials // Journal of the European Ceramic Society. – 1997. – Vol. 17, № 11. – P. 1325–1334.
149. Chen Z., Xiong X., Li G., Wang Y. Mechanical properties and oxidation behaviors of carbon/carbon composites with C-TaC-C multi-interlayer // Journal of Materials Science. – 2010. – Vol. 45, № 13. – P. 3477–3482.
150. Zhao-Ke C., Xiang X., Guo-Dong L., Wei S., Ying L. Texture structure and ablation behavior of TaC coating on carbon/carbon composites // Applied Surface Science. – 2010. – Vol. 257, № 2. – P. 656–661.
151. Li G., Xiong X., Huang K. Ablation mechanism of TaC coating fabricated by chemical vapor deposition on carbon-carbon composites // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2009. – Vol. 19. – P. s689–s695.
152. Paul A., Binner J.G.P., Vaidhyanathan B., Heaton A.C.J., Brown P.M. Oxyacetylene torch testing and microstructural characterization of tantalum carbide // Journal of Microscopy. – 2013. – Vol. 250, № 2. – P. 122–129.

153. Nisar A., Ariharan S., Venkateswaran T., Sreenivas N., Balani K. Oxidation studies on TaC based ultra-high temperature ceramic composites under plasma arc jet exposure // *Corrosion Science*. – 2016. – Vol. 109. – P. 50–61.
154. Niu Y.R., Pu H., Huang L.P., Zhao J., Zheng X.B. Microstructure and Ablation Property of TaC-SiC Composite Coatings // *Key Engineering Materials*. – 2016. – Vol. 697. – P. 535–538.
155. Cuiyan L., Kezhi L., Hejun L., Haibo O., Yulei Z., Lingjun G. Ablation resistance and thermal conductivity of carbon/carbon composites containing hafnium carbide // *Corrosion Science*. – 2013. – Vol. 75. – P. 169–175.
156. Yan C., Liu R., Zhang C., Cao Y., Wang Y. Effects of SiC/HfC ratios on the ablation and mechanical properties of 3D C_f/HfC-SiC composites // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 37, № 6. – P. 2343–2351.
157. Xiang L. Cheng L., Fan X., Shi L., Yin X., Zhang L. Effect of interlayer on the ablation properties of laminated HfC-SiC ceramics under oxyacetylene torch // *Corrosion Science*. – 2015. – Vol. 93. – P. 172–179.
158. Ren J., Zhang Y., Zhang P., Li T., Li J., Yang Y. Ablation resistance of HfC coating reinforced by HfC nanowires in cyclic ablation environment // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 37, № 8. – P. 2759–2768.
159. Wang Y., Xiong X., Li G., Zhang H., Chen Z., Sun W., Zhao X. Microstructure and ablation behavior of hafnium carbide coating for carbon/carbon composites // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 206, № 11–12. – P. 2825–2832.
160. Chen Z., Xiong X., Li G., Wang Y. Ablation behaviors of carbon/carbon composites with C-SiC-TaC multi-interlayers // *Applied Surface Science*. – 2009. – Vol. 255, № 22. – P. 9217–9223.
161. The chemistry of transition metal carbides and nitrides. 1. ed / ed. Oyama S.T. – London: Blackie Academic & Professional, 1996. – 534 p.
162. Карбиды и сплавы на их основе / под ред. Самсонова Г.В. и др. – Киев: Наукова Думка, 1976. – 282 с.
163. Мармер Э.Н., Гурвич О.С., Мальцева Л.Ф. Высокотемпературные материалы. – М.: Металлургия, 1967. – 215 с.

164. Réjasse F., Trolliard G., Rapaud O., Maître A., David J. TEM study of the reaction mechanisms involved in the carbothermal reduction of hafnia // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5, № 56. – P. 45341–45350.
165. Weisenseel B., Harris J., Stumpf M., Wolf S.E., Fey T., Greil P. Enhancement of the Carbothermal Reduction of Hafnium Oxide by Silicon: Enhancement of the Carbothermal Reduction of HfO_2 // Advanced Engineering Materials. – 2017. – Vol. 19, № 1. – P. 1600377.
166. Желанкин В.И., Куцев В.С., Ормонт Б.Ф. Условия образования карбида гафния при восстановлении HfO_2 углеродом // Журнал неорганической химии. – 1962. – Т. 7, № 8. – С. 1762–1764.
167. Hassine N.A., Binner J.G.P., Cross T.E. Synthesis of refractory metal carbide powders via microwave carbothermal reduction // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 1995. – Vol. 13, № 6. – P. 353–358.
168. Feng L., Kim J.-M., Lee S.-H., Park S.-J. Synthesis of a Fine $(\text{Ta}_{0.8}\text{Hf}_{0.2})\text{C}$ Powder from Carbide or Oxide Powder Mixtures // Journal of the American Ceramic Society. – 2016. – Vol. 99, № 4. – P. 1129–1132.
169. Kelly J.P., Graeve O.A. Statistical Experimental Design Approach for the Solvothermal Synthesis of Nanostructured Tantalum Carbide Powders: Statistical Approach for the Synthesis of TaC // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – Vol. 94, № 6. – P. 1706–1715.
170. Barraud E., Bégin-Colin S., Le Caër G., Barres O., Villieras F. Mechanically activated solid-state synthesis of hafnium carbide and hafnium nitride nanoparticles // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 456, № 1–2. – P. 224–233.
171. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Игнатов Н.А., Ежов Ю.С., Кузнецов Н.Т. Низкотемпературный синтез TaC через прозрачный тантал-углеродсодержащий гель // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46, № 5. – С. 563–569.
172. Li J.-H., Zhang H.-B., Xiong X., Xiao P., Zhao L., Huang B.-Y. Formation Mechanism of TaC by Tantalum-contained Resin Precursor // Journal of Inorganic Materials. – 2007. – Vol. 22, № 5. – P. 973–978.
173. Kurokawa Y., Kobayashi S., Suzuki M., Shimazaki M., Takahashi M. Preparation of refractory carbide fibers by thermal decomposition of transition metal (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)

- alkoxide-cellulose precursor gel fibers // Journal of Materials Research. 1998. – Vol. 13, № 03. – P. 760–765.
174. Sacks M.D., Wang C.-A., Yang Z., Jain A. Carbothermal reduction synthesis of nanocrystalline zirconium carbide and hafnium carbide powders using solution-derived precursors // Journal of Materials Science. – 2004. – Vol. 39, № 19. – P. 6057–6066.
175. Cedillos-Barraza O. Process development and characterisation of (Ta,Hf)C ultra-high temperature ceramics: PhD Thesis. – London, United Kingdom: Imperial College London, 2015. – 197 p.
176. Blum Y.D., Marshall J., Hui D., Adair B., Vestel M. Hafnium Reactivity with Boron and Carbon Sources Under Non-Self-Propagating High-Temperature Synthesis Conditions // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – Vol. 91, № 5. – P. 1481–1488.
177. Попович А.А., Рева В.П., Василенко В.Н., Попович Т.А., Белоус О.А. Взрывной механохимический синтез тугоплавких соединений // Физика горения и взрыва. – 1989. – № 6. – С. 136–138.
178. Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез в металлических системах. ИХТТМ СО РАН / Под ред. Аввакумова Е.Г. – Новосибирск: Параллель, 2008. – 311 с.
179. Schulz B.C., Wang B., Morris R.A., Butts D., Thompson G.B. Influence of hafnium carbide on vacuum plasma spray processed tantalum carbide microstructures // Journal of the European Ceramic Society. – 2013. – Vol. 33, № 6. – P. 1219–1224.
180. Balani K., Gonzales G., Agarwal A., Hickman R., O'Dell J.S., Seal S. Synthesis, Microstructural Characterization, and Mechanical Property Evaluation of Vacuum Plasma Sprayed Tantalum Carbide // Journal of the American Ceramic Society. – 2006. – Vol. 89, № 4. – P. 1419–1425.
181. Nikolaev Y.A., Vasil'ev A.A., Ulyanitsky V.Y. Gas Detonation and its Application in Engineering and Technologies (Review) // Combustion, Explosion and Shock Waves. – 2003. – Vol. 39, № 4. – P. 382–410.
182. Ульяницкий В.Ю. Физические основы детонационного напыления: дис. ... докт. техн. наук: 01.02.05. – Новосибирск, 2001. – 256 с.
183. Ульяницкий В.Ю., Штерцер А.А., Злобин С.Б., Сриниваса Рао Д., Сундарараджан Г. Структура и трибологические свойства износостойких детонационных покрытий // Физическая мезомеханика. – 2006. – Т. 9, № 4. – С. 87–92.

184. Lasfargues H., Glechner T., Koller C.M., Paneta V., Primetzhofer D., Kolozsvári S., Holec D., Riedl H., Mayrhofer P.H. Non-reactively sputtered ultra-high temperature Hf-C and Ta-C coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – Vol. 309. – P. 436–444.
185. Shuo W., Kan Z., Tao A., Chaoquan H., Quingnan M., Yuanzhi M., Mao W., Weitao Z. Structure, mechanical and tribological properties of HfC_x films deposited by reactive magnetron sputtering // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 327. – P. 68–76.
186. Guzmán P., Yate L., Sandoval M., Caballero J., Aperador W. Characterization of the Micro-Abrasive Wear in Coatings of TaC-HfC/Au for Biomedical Implants // *Materials*. – 2017. – Vol. 10, № 8. – P. 842.
187. Xu Y., Yan X.-T. *Chemical Vapour Deposition*. – London: Springer London, 2010.
188. Wei S., Hua H.Z., Xiang X. Thermodynamic Analysis and Growth of Zirconium Carbide by Chemical Vapor Deposition // *Physics Procedia*. – 2013. – Vol. 46. – P. 88–101.
189. Lackey W.J., Hanigofsky J.A., Freeman G.B. Experimental Whisker Growth and Thermodynamic Study of the Hafnium-Carbon System for Chemical Vapor Deposition Applications // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1990. – Vol. 73, № 6. – P. 1593–1598.
190. Emig G., Schoch G., Wormer O. Chemical vapor deposition of hafnium carbide and hafnium nitride // *Le Journal de Physique IV*. – 1993. – Vol. 03, № C3. – P. C3-535-C3-540.
191. Wunder V.K., Popovska N., Emig G. Hafnium carbide as a barrier in multilayer coatings by chemical vapor deposition (CVD) // *Le Journal de Physique IV*. – 1999. – Vol. 09, № PR8. – P. Pr8-509-Pr8-516.
192. Kim D., Jeong S.M., Yoon S.G., Woo C.H., Kim J.I., Lee H.-G., Park J.Y., Kim W.-J. Chemical Vapor Deposition of Tantalum Carbide from TaCl₅-C₃H₆-Ar-H₂ System // *Journal of the Korean Ceramic Society*. – 2016. – Vol. 53, № 6. – P. 597–603.
193. Ali M., Ürgen M. Tantalum carbide-graphite composite film synthesized by hot-filament chemical vapor deposition // *Pure and Applied Chemistry*. – 2012. – Vol. 84, № 12.
194. Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для наноэлектроники / Под ред. Смирновой Т.П. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2013. – 175 с.
195. Kirss R.U. Novel reagents for chemical vapor deposition of intermetallic alloys: Report AFOSR-91-0207. 1994. – 11 p.

196. Chang Y.-H., Wu J.-B., Chang P.-J., Chiu H.-T. Chemical vapor deposition of tantalum carbide and carbonitride thin films from $\text{Me}_3\text{CE}=\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$ (E = CH, N) // *Journal of Materials Chemistry*. – 2003. – Vol. 13, № 2. – P. 365–369.
197. Massot L., Chamelot P., Taxil P. Preparation of tantalum carbide films by reaction of electrolytic carbon coating with the tantalum substrate // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – Vol. 424, № 1–2. – P. 199–203.
198. Massot L., Chamelot P., Winterton P., Taxil P. Preparation of tantalum carbide layers on carbon using the metalliding process // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 471, № 1–2. – P. 561–566.
199. Song Q., Xu Q., Meng J., Ning Z., Xie H., Yu K. Electrochemical deposition of tantalum carbide coatings in molten $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{CO}_3$ // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 101, № 9. – P. 3808–3816.
200. Kuznetsov S.A., Kuznetsova S.V. Electrochemical Synthesis of Niobium-Hafnium Coatings in Molten Salts // *Zeitschrift für Naturforschung A*. – 2007. – Vol. 62, № 7–8.
201. Hab A.I. High-temperature electrochemical synthesis of coatings of carbides, borides, and silicides of metals of the IV–VI B groups from ionic melts (Review) // *Materials Science*. – 2007. – Vol. 43, № 3. – P. 383–397.
202. Abdelkader A.M., Fray D.J. Electrochemical synthesis of hafnium carbide powder in molten chloride bath and its densification // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 32, № 16. – P. 4481–4487.
203. Dong Z.J., Li X.K., Yuan G.M., Cui Z.W., Cong Y., Westwood A. Synthesis in molten salts and formation reaction kinetics of tantalum carbide coatings on various carbon fibers // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 212. – P. 169–179.
204. Li X., Westwood A., Brown A., Brydson R., Rand B. A convenient, general synthesis of carbide nanofibres via templated reactions on carbon nanotubes in molten salt media // *Carbon*. – 2009. – Vol. 47, № 1. – P. 201–208.
205. Cui Z., Li X., Cong Y., Dong Z., Yuan G., Zhang J. Synthesis of tantalum carbide from multiwall carbon nanotubes in a molten salt medium // *New Carbon Materials*. – 2017. – Vol. 32, № 3. – P. 205–212.
206. Chan J.Y., Kauzlarich S.M. Rare-Earth Halides as Fluxes for the Synthesis of Tantalum and Niobium Carbide // *Chemistry of Materials*. – 1997. – Vol. 9, № 2. – P. 531–534.

207. Chen Y.-J., Li J.-B., Wei Q.-M., Zhai H.-Z. Preparation and growth mechanism of TaC_x whiskers // Journal of Crystal Growth. – 2001. – Vol. 224, № 3–4. – P. 244–250.
208. Bouix J., Vincent C., Vincent H., Favre R. Reactive Chemical Vapor Deposition (R.C.V.D.) as a Method for Coating Carbon Fibre with Carbides // MRS Proceedings. – 1989. – Vol. 168. – P. 305–310
209. Schäfer H. Chemische Transportreaktionen: der Transport anorganischer Stoffe über die Gasphase und seine Anwendungen. – Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie, 1962. – 142 p.
210. Binnewies M. Chemische Transportreaktionen // Chemie in unserer Zeit. – 1998. – Vol. 32, № 1. – P. 15–21.
211. Chemische transportreaktionen / ed. Binnewies M. – Berlin ; New York: De Gruyter, 2011. – 639 p.
212. Feurer R., Constant G., Bernard C. Single crystals with compositions in the range TiB_{1.89} - TiB_{1.96} prepared by chemical transport // Journal of the Less Common Metals. – 1979. – Vol. 67, № 1. – P. 107–114.
213. Бакланова Н.И. Интерфейсные покрытия на армирующих углеродных и карбидокремниевых волокнах для композитов с керамической матрицей: дис. ... докт. хим. наук: 02.00.21. – Новосибирск, 2010. – 380 с.
214. Fukunaga A., Chu S., McHenry M.E. Synthesis, Structure, and Superconducting Properties of Tantalum Carbide Nanorods and Nanoparticles // Journal of Materials Research. – 1998. – Vol. 13, № 09. – P. 2465–2471.
215. Baklanova N.I., Zaitsev B.N., Titov A.T., Zima T.M. The chemistry, morphology, topography of titanium carbide modified carbon fibers // Carbon. – 2008. – Vol. 46, № 2. – P. 261–271.
216. Baklanova N.I., Kulyukin V.N., Korchagin M.A., Lyakhov N.Z. Formation of carbide coatings on Nicalon fiber by gas-phase transport reactions // J. Mater. Synth. Proc. – 1998. – Vol. 6, № 1. – P. 15–20.
217. Бакланова Н.И., Трипольский А.А., Кулюкин В.Н., Арбеков В.Н. Термодинамический анализ изотермического химического транспорта в системе Ta - C - Cl // Известия АН СССР. – 1986. – Т. 22, № 9. – С. 1534–1537.
218. Бакланова Н.И., Кулюкин В.Н. Некоторые особенности химического транспорта в системе Ta-TaC-SiO₂-Cl // Известия АН СССР. – 1990. – Т. 26, № 1. – С. 97–101.

219. Fakih H., Jacques S. Dezellus O., Berthet M.P., Bosselet F., Sacerdote-Peronnet M., Viala J.C. Phase Equilibria and Reactive Chemical Vapor Deposition (RCVD) of Ti_3SiC_2 // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2008. – Vol. 29, № 3. – P. 239–246.
220. Jacques S., Di-Murro H., Berthet M.P., Vincent H. Pulsed reactive chemical vapor deposition in the C-Ti-Si system from $\text{H}_2/\text{TiCl}_4/\text{SiCl}_4$ // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 478, № 1–2. – P. 13–20.
221. Ledain O., Woelffel W., Roger J., Vignoles G., Maillé L., Jacques S. Reactive Chemical Vapour Deposition of Titanium Carbide from $\text{H}_2\text{-TiCl}_4$ Gas Mixture on Pyrocarbon: A Comprehensive Study // Physics Procedia. – 2013. – Vol. 46. – P. 79–87.
222. Егоровский А.Е., Костюхин И.И., Силенко А.Н., Манев Ю.А. Изотермический транспорт в системе тантал - углерод - йод // Деп. ВИНТИ. – 1987. – № 53. – P. 34–46.
223. Nickl J.J., Koukoussas J.D., Mühlratzer A. Untersuchungen über den isothermen chemischen transport // Journal of the Less Common Metals. – 1973. – Vol. 32, № 2. – P. 243–273.
224. Agte C., Moers K. Methoden zur Reindarstellung hochschmelzender Carbide, Nitride und Boride und Beschreibung einiger ihrer Eigenschaften // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1931. – Vol. 198, № 1. – P. 233–275.
225. Евстюхин А.И. Получение чистых металлов и соединений химическим осаждением из газовой фазы // Металлы высокой чистоты. – М.: Наука, 1976.
226. Химическая энциклопедия: в 5-и томах/ Под ред. Кнунянца И.Л., Зефирова Н.С. – М.: Советская энциклопедия, 1990. – Т. 1–5.
227. Панфилов П.Е. Пластическая деформация и разрушение тугоплавкого металла с гранецентрированной кубической решёткой: дисс. ... докт. физ.-мат. наук: 01.04.07. – Екатеринбург: Уральский федеральный университет, 2005. – 225 с.
228. Благородные металлы. Справочник / Под ред. Савицкого Е.М. – М.: Metallurgia, 1984. – 592 с.
229. Ohriner E.K. Rhenium and Iridium: Report CONF-970201--6. – Oak Ridge, Tennessee, USA: Oak Ridge National Laboratory, 1996. – 17 p.
230. Arblaster J.W. Densities of Osmium and Iridium: Recalculations Based upon a Review of the Latest Crystallographic Data // Platinum Metals Review. – 1989. – Vol. 33, № 1. – P. 14–16.

231. Mordike B.L., Brookes C.A. The Tensile Properties of Iridium at High Temperatures // *Platinum Metals Review*. – 1960. – Vol. 4, № 3. – P. 94–99.
232. Liu C.T., Inouye H. Study of Iridium and Iridium-Tungsten Alloys for Space Radioisotopic Heat Sources: Report ORNL_5240. – Oak Ridge, Tennessee, USA: Oak Ridge National Laboratory, 1976. – 60 p.
233. Halvorson J.J., Wimber R.T. Thermal Expansion of Iridium at High Temperatures // *Journal of Applied Physics*. – 1972. – Vol. 43, № 6. – P. 2519–2522.
234. Новицкий Л.А., Степанов Б.М. Оптические свойства материалов при низких температурах: Справочник. – М.: Машиностроение, 1980. – 224 с.
235. Zhang K. et al. Novel Ir-X thermal protection coatings designed for extreme aerodynamic heating environment // *Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications IV, Proceedings*. London, United Kingdom, 2017. // http://dc.engconfintl.org/uhtc_iv/11
236. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Под ред. Самсонова Г.В. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
237. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. – Киев: Наукова Думка, 1981. – 340 с.
238. Зандберг Э.Я., Тонтегоде А.Я., Юсифов Ф.К. Свойства пленочного термоэмиттера Ir (111) - С // *Журнал Технической Физики*. – 1971. – Т. 41, № 11. – С. 2420–2427.
239. Кан Х.С., Кульварская Б.С. Карбидные эмиттеры с повышенной термоэмиссионной способностью // *Журнал Технической Физики*. – 1973. – Т. 43, № 6. – С. 1269–1274.
240. Cha S.Y., Lee H.C. Deoxidization of Iridium Oxide Thin Film // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1999. – Vol. 38, № Part 2, No. 10A. – P. L1128–L1130.
241. Jehn H., Völker R., Ismail M.I. Iridium Losses During Oxidation: Reactions at High Temperatures in Low-pressure Oxygen Atmospheres // *Platinum Metals Review*. – 1978. – Vol. 22, № 3. – P. 92–97.
242. Zhu L., Bai S., Zhang H., Ye Y., Gao W. Long-term high-temperature oxidation of iridium coated rhenium by electrical resistance heating method // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2014. – Vol. 44. – P. 42–48.
243. Schäfer H., Heitland H.-J. Gleichgewichtsmessungen im System Iridium-Sauerstoff Gasförmiges Iridiumtrioxyd // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1960. – Vol. 304, № 5–6. – P. 249–265.

244. Binnewies M., Milke E. Thermochemical data of elements and compounds. 2nd, rev. and extended ed. – Weinheim: Wiley-VCH, 2002. – 928 p.
245. McDaniel C.L., Schneider S.J. Phase relations in the Ru-Ir-O₂ system in air // Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry. – 1969. – Vol. 73A, № 2. – P. 213.
246. Chaston J.C. The oxidation of the platinum metals // Platinum Metals Review. – 1975. – Vol. 19, № 4. – P. 135–140.
247. Chandrasekharaiah M.S., Karkhanavala M.D., Tripathi S.N. The pressure of iridium oxides over iridium at high temperatures in 1 atm of dry oxygen // Journal of the Less Common Metals. – 1981. – Vol. 80, № 1. – P. P9–P17.
248. Carpenter J.H. Equilibrium reaction of iridium and oxygen at high temperatures // Journal of the Less Common Metals. – 1989. – Vol. 152, № 1. – P. 35–45.
249. Bell W.E., Tagami M. Study of Gaseous Oxides, Chloride, and Oxychloride of Iridium // The Journal of Physical Chemistry. – 1966. – Vol. 70, № 3. – P. 640–646.
250. Peterson D.E. Thermodynamics and Transport of Gaseous Iridium Oxides in Multi-Hundred-Watt Thermoelectric Generators: Report LA-6352. – Los Alamos, New Mexico, USA: Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, 1976. – 13 p.
251. Criscione J.M., Mercuri R.A., Schram E.P., Smith A.W., Volk H.F. High temperature protective coatings for graphite, Part II: Technical Documentary Report ML-TDR-64–173, Part II. – Ohio, USA: Air Force Materials Laboratory, 1964. – 156 p.
252. Агеев В.Н., Ионов Н.И. Кинетика хемосорбции кислорода на иридии // Журнал Технической Физики. – 1971. – Т. 41, № 10. – С. 2196–2202.
253. Singh S.B. Iridium chemistry and its catalytic applications: a brief // Green Chemistry & Technology Letters. – 2016. – Vol. 2, № 4. – P. 206.
254. Yang X.F., Xu W., Li M., Koel B.E., Chen J.G. A new class of electrocatalysts of supporting Pt on an Engel–Brewer alloy substrate: a demonstration for oxidation of ethylene glycol // Chem. Commun. – 2014. – Vol. 50, № 85. – P. 12981–12984.
255. Pfeifer V. Identification of reactive oxygen species in iridium-based OER catalysts by in situ photoemission and absorption spectroscopy: genehmigte Dissertation. – Berlin, Germany: Technischen Universität Berlin, 2017. – 162 p.

256. Pfeifer V., Wrabetz S., Massué C., Velasco Vélez J.J., Arrigo R., Scherzer M., Piccinin S., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R. Reactive oxygen species in iridium-based OER catalysts // *Chem. Sci.* – 2016. – Vol. 7, № 11. – P. 6791–6795.
257. Baklanova N.I., Lozanov V.V., Morozova N.B., Titov A.T. The effect of heat treatment on the tensile strength of the iridium-coated carbon fiber // *Thin Solid Films.* – 2015. – Vol. 578. – P. 148–155.
258. Baker R. Catalytic oxidation of graphite by iridium and rhodium // *Journal of Catalysis.* – 1980. – Vol. 61, № 2. – P. 378–389.
259. Агеев В.Н., Потехина Н.Д., Соловьев С.М., Тонтегоде А.Я. Кинетика окисления углерода, адсорбированного на иридии // *Поверхность. Физика, химия, механика.* – 1984. – № 5. – С. 42–48.
260. Halpern B., Rosner D.E. Chemical energy accommodation at catalyst surfaces. Flow reactor studies of the association of nitrogen atoms on metals at high temperatures // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases.* – 1978. – Vol. 74, № 0. – P. 1883.
261. Criscione J.M., Mercuri R.A., Schram E.P., Smith A.W., Volk H.F. High temperature protective coatings for graphite, Part I: Technical Documentary Report ML-TDR-64-173, Part I. – Ohio, USA: Air Force Materials Laboratory, 1964. – 88 p.
262. Criscione J.M., Volk H.F., Nuss J.W., Mercuri R.A., Sarian S., Meszaros F.W. High Temperature Protective Coatings for Graphite, Part III: Technical Documentary Report ML-TDR-64-173, Part III. – Ohio, USA: Air Force Materials Laboratory, 1965. – 218 p.
263. Criscione J.M., Sarian S., Volk H.F., Mercuri R.A., Nuss J.W., Meszaros F.W. High Temperature Protective Coatings for Graphite, Part IV: Technical Documentary Report ML-TDR-64-173, Part IV. – Ohio, USA: Air Force Materials Laboratory, 1966. – 113 p.
264. Schulz D.A., Higgs P.H., Cannon J.D. Research and development on advanced graphite materials. Vol. XXXIV - Oxidation-resistance coatings for graphite: Technical Documentary Report WADD-TR-61-72. – Ohio, USA: Air Force Materials Laboratory, 1963. – 118 p.
265. Wright T.R., Weyand J.D., Kizer D.E., Simmons W.C. Iridium Coatings for the Protection of Graphite Re-Entry Structures / *The Space Congress Proceedings.* [Электронный ресурс] – Cocoa Beach, Florida, USA, 1967. – P. 45–54. – Режим доступа:

<https://commons.erau.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=3526&context=space-congress-proceedings>

266. Nadler M.R., Kempter C.P. Some solidus temperatures in several metal-carbon systems // The Journal of Physical Chemistry. – 1960. – Vol. 64, № 10. – P. 1468–1471.
267. Arnoult W.J., McLellan R.B. The solubility of carbon in rhodium ruthenium, iridium and rhenium // Scripta Metallurgica. – 1972. – Vol. 6, № 10. – P. 1013–1018.
268. Zhu L., Du G., Bai S., Zhang H., Ye Y., Ai Y. Oxidation behavior of a double-layer iridium-aluminum intermetallic coating on iridium at the temperature of 1400°C–2000°C in the air atmosphere // Corrosion Science. – 2017. – Vol. 123. – P. 328–338.
269. Etenko A., McKechnie T., Shchetkovskiy A., Smirnov A. Oxidation-Protective Iridium and Iridium-Rhodium Coating Produced by Electrodeposition from Molten Salts. – ECS [Электронный ресурс], 2007. – Vol. 3. – P. 151–157. – Режим доступа: <http://ecst.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2721466>
270. Huang Y., Bai S., Zhang H., Ye Y. Oxidation of iridium coating on rhenium coated graphite at elevated temperature in stagnated air // Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 328. – P. 436–443.
271. Rudy E. Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems. Part II. Ternary systems. Vol. I. Ta-Hf-C System: AFML-TR-65-2. – Ohio, USA: Air Force Materials Laboratory, 1965.
272. Rudy E. Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems. Part I. Related Binary Systems Volume IV. Hf-C System: Technical Report AFML-TR-65-2. – Ohio, USA: Air Force Materials Laboratory, 1965. – 64 p.
273. Brukl C.E. Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems. Part II. Ternary Systems Volume X. The Zr-Si-C, Hf-Si-C, Zr-Si-B, and Hf-Si-B Systems: Technical Report AFML-TR-65-2. – Ohio, USA: Air Force Materials Laboratory, 1966.
274. Eckert T.E. Ternary Phase Equilibrium in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems. Part II Ternary Systems. Vol XII Ti-Zr-B System. Investigation of Pseudo-Binary Systems ZrB₂, -NbB₂, ZrB₂, TaB₂, and HfB₂ -NbB₂: Technical Report AFML-TR-65-2. – Ohio, USA: Air Force Materials Laboratory, 1966. – 62 p.
275. Rudy E., Windisch S. Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems. Part II. Ternary Systems Volume XIII. Phase Diagrams of the Systems Ti-B-C.

- Zr-B-C, and Hf-B-C: Technical Report AFML-TR-65-2. – Ohio, USA: Air Force Materials Laboratory, 1966. – 234 p.
276. Rudy E., Windisch S. Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems. Part I. Related Binary Systems. Volume VIII. Zr-B System: Technical Report AFML-TR-65-2. – Ohio, USA: Air Force Materials Laboratory, 1966. – 44 p.
277. Brukl C.E., Rudy E. Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems. Part II. Ternary systems. Vol. XIV. The hafnium-iridium-boron system: Technical Report AFML-TR-65-2. – Ohio, USA: Air Force Materials Laboratory, 1967. – 69 p.
278. Rudy E. Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems. Part V. Compendium of phase diagram data: Technical Report AFML-TR-65-2. – Ohio, USA: Air Force Materials Laboratory, 1969. – 732 p.
279. Hansen M. Constitution of binary alloys. – New York, USA: Mc-Graw Hill Book Company, 1958. – Vol. 1. – 309 p.
280. Rhee S.K. A Study of the Eutectics in the Systems Platinum-Carbon and Iridium-Carbon // Platinum Metals Review. – 1967. – Vol. 11, № 3. – P. 112.
281. Harmon D.P. Iridium-base alloys and their behavior in the presence of carbon: Final Technical Report AFML-TR-66-290. – Ohio, USA: Air Force Materials Laboratory, 1966. – 131 p.
282. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. – М.: Наука, 1976. – Т. 3: системы золота, иридия, иттербия и иттрия. – 816 с.
283. Yamada Y., Sakate H., Sakuma F., Ono A. High-temperature fixed points in the range 1150°C to 2500°C using metal-carbon eutectics // Metrologia. – 2001. – Vol. 38, № 3. – P. 213–219.
284. Franke P., Neuschütz D., Scientific Group Thermodata Europe (SGTE). C-Ir (Carbon - Iridium) // Binary Systems. Part 5: Binary Systems Supplement 1 / eds. Franke P., Neuschütz D. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. – Vol. 19B5. – P. 1–3.
285. Binary alloy phase diagrams / eds. Massalski T.B. et al. – Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1986.
286. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Лякишева Н.П. – М.: Машиностроение, 1996.

287. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1980. – 712 с.
288. Locatelli A., Zamborlini G., Menteş T.O. Growth of single and multi-layer graphene on Ir(100) // Carbon. – 2014. – Vol. 74. – P. 237–248.
289. Gall N.R., Lavrovskaya N.P., Rutkov E.V., Tontegode A.Ya. Thermal destruction of two-dimensional graphite islands on refractory metals (Ir, Re, Ni, and Pt) // Technical Physics. – 2004. – Vol. 49, № 2. – P. 245–249.
290. Rutkov E.V., Gall N.R. Role of edge atoms of graphene islands on metals in nucleation, growth, alkali metal intercalation // Physics of the Solid State. – 2009. – Vol. 51, № 8. – P. 1738–1743.
291. Зандберг Э.Я., Назаров Э.Г., Расулев У.Х., Рутков Е.В., Тонтегоде А.Я. Исследование фазового состава субмонослойной пленки углерода на иридии методом определения времен жизни на поверхности частиц зондирующего пучка // Журнал Технической Физики. – 1982. – Т. 52, № 4. – С. 746–752.
292. Kholin N.A., Rut'kov E.V., Tontegode A.Y. The nature of the adsorption bond between graphite islands and iridium surface // Surface Science. – 1984. – Vol. 139, № 1. – P. 155–172.
293. Галль Н.Р., Кобрин М.С., Михайлов С.Н., Рутков Е.В., Тонтегоде А.Я. Взаимодействие углерода с поверхностью иридия: фазовый переход в адслое углерода, десорбция углерода // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1984. – № 9. – С. 21–30.
294. Рутков Е.В., Тонтегоде А.Я. Изучение природы адсорбционной связи между графитовыми островками и иридием // Журнал Технической Физики. – 1982. – Т. 52, № 5. – С. 921–928.
295. Губанов А.И., Дунаевский С.М. О внедрении углерода в металлы // Журнал Технической Физики. – 1978. – Т. 48, № 12. – С. 2583–2584.
296. Busse C., Lazić P., Djemour R., Corraux J., Gerber T., Atodiresei N., Caciuc V., Brako R., N'Diaye A.T., Blügel S., Zegenhagen J., Michely T. Graphene on Ir(111): Physisorption with Chemical Modulation // Physical Review Letters. – 2011. – Vol. 107, № 3.
297. Li L., Wang Y., Meng L., Wu R., Gao H.-J. Hafnium intercalation between epitaxial graphene and Ir(111) substrate // Applied Physics Letters. – 2013. – Vol. 102, № 9. – P. 093106.

298. Pletikosić I., Kralj M., Pervan P., Brako R., Coraux J., N'Diaye A.T., Busse C., Michely T. Dirac Cones and Minigaps for Graphene on Ir(111) // *Physical Review Letters*. – 2009. – Vol. 102, № 5.
299. N'Diaye A.T. Epitaxial Graphene and Cluster Lattice on Iridium (111): PhD Thesis. – Aachen, Germany: RWTH Aachen University, 2010. – 225 p.
300. Pletikosić I. Electronic states of epitaxial graphene on iridium: PhD Thesis. – Zagreb, Croatia: University of Zagreb, 2012. – 100 p.
301. Hattab H., N'Diaye A.T., Wall D., Klein C., Jnawali G., Coraux J., Busse C., van Gastel R., Poelsema B., Michely T., Meyer zu Heringdorf F.-J., Horn-von Hoegen M. Interplay of Wrinkles, Strain, and Lattice Parameter in Graphene on Iridium // *Nano Letters*. – 2012. – Vol. 12, № 2. – P. 678–682.
302. Dangwal Pandey A., Krausert K., Franz D., Grånäs E., Shayduk R., Müller P., Keller T.F., Noei H., Vonk V., Stierle A. Single orientation graphene synthesized on iridium thin films grown by molecular beam epitaxy // *Journal of Applied Physics*. – 2016. – Vol. 120, № 7. – P. 075304.
303. Chen F., Klimchitskaya G.L., Mostepanenko V.M., Mohideen U. Demonstration of the Difference in the Casimir Force for Samples with Different Charge-Carrier Densities // *Physical Review Letters*. – 2006. – Vol. 97, № 17.
304. Rodriguez-Lopez P., Kort-Kamp W.J.M., Dalvit D.A.R., Woods L.M. Casimir force phase transitions in the graphene family // *Nature Communications*. – 2017. – Vol. 8. – P. 14699.
305. Martinez J.C., Jalil M.B.A. Casimir force between metal and graphene sheets // *Journal of the Optical Society of America B*. – 2015. – Vol. 32, № 1. – P. 157.
306. Torricelli G., Pirozhenko I, Thornton S., Lambrecht A., Binns C. Casimir force between a metal and a semimetal // *EPL (Europhysics Letters)*. – 2011. – Vol. 93, № 5. – P. 51001.
307. Derouane E. Direct observation of wetting and spreading of iridium particles on graphite // *Journal of Catalysis*. – 1981. – Vol. 69, № 1. – P. 101–110.
308. Гусаров В.В. Статика и динамика поликристаллических систем на основе тугоплавких оксидов: автореф. дис. ... докт. хим. наук: 02.00.04. – Санкт-Петербург, 1996. – 44 с.
309. Gupta S.K., Nappi B.M., Gingerich K.A. Thermodynamic stabilities of gaseous carbides of iridium and platinum // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1981. – Vol. 85, № 8. – P. 971–976.

310. Ivanovskii A.L. Platinum group metal nitrides and carbides: synthesis, properties and simulation // Russian Chemical Reviews. – 2009. – Vol. 78, № 4. – P. 303–318.
311. Tan H., Liao M., Balasubramanian K. Electronic states and potential energy curves of iridium carbide (IrC) // Chemical Physics Letters. – 1997. – Vol. 280, № 3–4. – P. 219–226.
312. Li X., Du X.P., Wang Y.X. Structural, Mechanical Stability, and Physical Properties of Iridium Carbides with Various Stoichiometries: First-Principles Investigations // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Vol. 115, № 14. – P. 6948–6953.
313. Ohriner E.K. Processing of Iridium and Iridium Alloys // Platinum Metals Review. – 2008. – Vol. 52, № 3. – P. 186–197.
314. Wu W., Chen Z. Iridium Coating: Processes, Properties and Application. Part I // Johnson Matthey Technology Review. – 2017. – Vol. 61, № 1. – P. 16–28.
315. Huang Y., Bai S., Zhang H., Ye Y., Zhu L. Electrocrystallization of iridium on the graphite, rhenium and iridium electrode from the NaCl-KCl-CsCl-IrCl₃ molten salts // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2017. – Vol. 791. – P. 138–151.
316. Bryskin B., Kostylev A., Pokrovsky J. Chemical Vapor Deposition of Iridium and Rhodium Coatings from Hydridotetrakis(trifluorophosphine) Complexes // JOM. – 2012. – Vol. 64, № 6. – P. 682–687.
317. Garcia J.R.V., Goto T. Chemical Vapor Deposition of Iridium, Platinum, Rhodium, and Palladium // Materials Transactions, JIM. – 2003. – Vol. 44, № 9. P. – 1717–1728.
318. Snell L., Nelson A., Molian P. A novel laser technique for oxidation-resistant coating of carbon–carbon composite // Carbon. – 2001. – Vol. 39, № 7. – P. 991–999.
319. Гельфонд Н.В. Физико-химические закономерности формирования наноструктурированных металлических и оксидных слоёв в процессах химического осаждения из паров соединений металлов с органическими лигандами: дис. ... докт. хим. наук: 02.00.04. – Новосибирск, 2010. – 322 с.
320. Морозова Н.Б. Химия летучих координационных и металлоорганических соединений, используемых в процессах химического осаждения металлических и оксидных слоёв из паровой фазы: дис. ... докт. хим. наук: 02.00.01, 02.00.04. – Новосибирск, 2009. – 348 с.

321. Vasilyev V.Y., Morozova N.B., Basova T.V., Igumenov I.K., Hassan A. Chemical vapour deposition of Ir-based coatings: chemistry, processes and applications // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5, № 41. – P. 32034–32063.
322. Коренев С.В. Синтез, строение и физико-химические свойства двойных комплексных солей платиновых металлов с аммиаком и галогенид-ионами: дис. ... докт. хим. наук: 02.00.01. – Новосибирск, 2003. – 280 с.
323. Maury F., Senocq F. Iridium coatings grown by metal–organic chemical vapor deposition in a hot-wall CVD reactor // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 163–164. – P. 208–213.
324. Igumenov I.K., Gelfond N.V., Morozova N.B., Nizard H. Overview of Coating Growth Mechanisms in MOCVD Processes as Observed in Pt Group Metals // Chemical Vapor Deposition. – 2007. – Vol. 13, № 11. – P. 633–637.
325. Gelfond N.V., Morozova N.B., Semyannikov P.P., Trubin S.V., Igumenov I.K., Gutakovskii A.K., Latyshev A.V. Preparation of thin films of platinum group metals by pulsed MOCVD. I. Deposition of Ir layers // Journal of Structural Chemistry. – 2012. – Vol. 53, № 4. – P. 715–724.
326. Xu C., Baum T.H., Rheingold A.L. New Precursors for Chemical Vapor Deposition of Iridium // Chemistry of Materials. – 1998. – Vol. 10, № 9. – P. 2329–2331.
327. Xu C., Dimeo F., Baum T.H., Russell M. Chemical Vapor Deposition (CVD) of Iridium and Platinum Films and Gas-Phase Chemical Etching of Iridium Thin Films // MRS Proceedings. – 1998. – Vol. 541. – P. 129–139.
328. Lozanov V.V., Baklanova N.I., Morozova N.B. Gas-phase deposition of complex high-melting coatings on carbon fiber material // Journal of Structural Chemistry. – 2015. – Vol. 56, № 5. – P. 900–906.
329. Baklanova N.I., Morozova N.B., Kriventsov V.V., Titov A.T. Synthesis and microstructure of iridium coatings on carbon fibers // Carbon. – 2013. – Vol. 56. – P. 243–254.
330. Игуменов И.К., Исакова В.Г., Морозова Н.Б., Шипачев В.А. способ получения трис-бета-дикетонатов редких платиновых металлов: Патент. ЕА N000402 USA. 1999.
331. Dwight A.E., Beck P.A. Close-packed ordered structures in binary AB₃ alloys of transition elements // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. – 1959. – Vol. 215. – P. 976–979.

332. Halevy I., Salhov S., Winterrose M.L., Broide A., Yue A.F., Robin A., Yeheskel O., Hu J., Yaar I. High pressure study and electronic structure of the super-alloy HfIr_3 // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2010. – Vol. 215. – P. 012012.
333. Murakami H., Suzuki A., Wu F., Kuppusami P., Harada H. Application of Ir-Base Alloys to Novel Oxidation Resistant Bond-Coatings. – TMS [Электронный ресурс], 2004. – P. 589–596. – Режим доступа: http://www.tms.org/Superalloys/10.7449/2004/Superalloys_2004_589_596.pdf
334. Yamabe-Mitarai Y., Gu Y., Huang C., Völkl R., Harada H. Platinum-group-metal-based intermetallics as high-temperature structural materials // *JOM*. – 2004. – Vol. 56, № 9. – P. 34–39.
335. Terada Y. Thermophysical Properties of L_{12} Intermetallic Compounds of Iridium // *Platinum Metals Review*. – 2008. – Vol. 52, № 4. – P. 208–214.
336. Yamabe-Mitarai Y. High-Temperature Strength of Ir-Based Refractory Superalloys // *MRS Proceedings*. – 2000. – Vol. 646. – P. N3.6.1–N3.6.12.
337. Hume-Rothery W. A note on the engel-brewer theory of metallic structures // *Acta Metallurgica*. 1965. Vol. 13, № 10. P. 1039–1042.
338. Engel N. A reply to Hume-Rothery's note on the Engel-Brewer theory // *Acta Metallurgica*. – 1967. – Vol. 15, № 3. – P. 565–567.
339. Brewer L. A most striking confirmation of the Engel metallic correlation // *Acta Metallurgica*. – 1967. – Vol. 15, № 3. – P. 553–556.
340. Hume-Rothery W. Comments on papers resulting from Hume-Rothery's Note—1965 // *Acta Metallurgica*. – 1967. – Vol. 15, № 3. – P. 567–569.
341. Darling A.S. Electron concentration as a guide to alloying behaviour: Engel-Brewer and the platinum metals // *Platinum Metals Review*. – 1969. – Vol. 13, № 2. – P. 53–56.
342. Hume-Rothery W. The Engel-Brewer theories of metals and alloys // *Progress in Materials Science*. – 1968. – Vol. 13. – P. 229–265.
343. Hill H.H. Remarks on some exceptions to the engel-brewer rules // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1975. – Vol. 36, № 7–8. – P. 830–831.
344. Raju S., Mohandas E., Raghunathan V.S. Engel-Brewer Electron Correlation Model: A Critical Discussion and Revision of Concepts // *Materials Transactions, JIM*. – 1996. – Vol. 37, № 3. – P. 195–202.

345. Gibson J.K., Brewer L., Gingerich K.A. Thermodynamics of several lewis-acid-base stabilized transition metal alloys // Metallurgical Transactions A. – 1984. – Vol. 15, № 11. – P. 2075–2085.
346. Pecora L.M., Ficalora P. A synthesis of the Brewer-Engel and Samsonov-Pryadko-Pryadko electron correlations for metals // Journal of Solid State Chemistry. – 1979. – Vol. 27, № 2. – P. 239–253.
347. Brewer L., Wengert P.R. Transition metal alloys of extraordinary stability; An example of generalized Lewis-acid-base interactions in metallic systems // Metallurgical Transactions. – 1973. – Vol. 4, № 1. – P. 83–104.
348. Strife J.R., Smeggil J.G., Worrell W.L. Reaction of Iridium with Metal Carbides in the Temperature Range of 1923 to 2400 K // Journal of the American Ceramic Society. – 1990. – Vol. 73, № 4. – P. 838–845.
349. Holleck H. Binäre und ternäre Carbide und Nitride der Übergangsmetalle und ihre Phasenbeziehungen: Habilitationsschrift KfK 3087B. – Kernforschungszentrum Karlsruhe, Germany: Institut für Material- und Festkörperforschung, 1981. – 358 p.
350. Holleck H. Binäre und ternäre Carbid- und Nitridsysteme der Übergangsmetalle. – Berlin: Borntraeger, 1984. – 295 p.
351. Wengert P.R. Thermodynamic stability of certain intermetallic compounds made from transition elements: PhD Thesis UCRL-18727. – Berkeley, USA: University of California, 1969. – 126 p.
352. Raub E., Falkenburg G. Reaktionen von Platinmetallen mit Carbiden der 4. und 5. Gruppe des Periodensystems der Elemente beim Sintern und Schmelzen // Metall. – 1973. – Vol. 27, № 7. – P. 669–679.
353. Bannikov V.V., Shein I.R., Suetin D.V. Structural, elastic and electronic properties of Ir-based carbides-antiperovskites $\text{Ir}_3\text{M C}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}$ and Ta) as predicted from first-principles calculations // Computational Condensed Matter. – 2017. – Vol. 11. – P. 60–68.
354. Copeland M.I., Goodrich D. The hafnium-iridium system // Journal of the Less Common Metals. – 1969. – Vol. 18, № 4. – P. 347–355.
355. Eremenko V.N., Kriklya L.S., Khoruzhaya V.G., Shtepa T.D. Interaction of hafnium with ruthenium and iridium // Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1991. – Vol. 30, № 9. – P. 765–770.

356. Ferguson W.H., Giessen B.C., Grant N.J. The constitution diagram Tantalum-Iridium // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. – 1963. – Vol. 227. – P. 1401–1406.
357. Hill V.L., Malatesta M.J. Investigation of refractory composites for liquid rocket engines: Final Report IITRI-B6102-13. – Chicago, IL, USA: IIT Research Institute, 1970. – 135 p.
358. Kuppusami P., Murakami H., Ohmura T. Microstructure and mechanical properties of Ir–Ta coatings on nickel-base single-crystal superalloy TMS-75 // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2004. – Vol. 22, № 4. – P. 1208–1217.
359. Тренделенбург Э. Сверхвысокий вакуум: Пер. с нем. – М.: Мир, 1966. – 286 p.
360. NIST-JANAF thermochemical tables. 4th ed / ed. Chase M.W., National Institute of Standards and Technology (U.S.). – Washington, DC : New York: American Chemical Society ; American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology, 1998.
361. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: В 4-х томах. Справочное издание / Под ред. Глушко В.П. и др. – М.: Наука, 1982.
362. Baier R.W., Oliver R.C., Sprague R.W. Chemical corrosion of rocket liner materials and propellant performance studies: thermodynamic properties of heavy metal species: Final Technical Report U-2384. – Washington D.C., USA: Department of the Navy Bureau of Naval Weapons, 1963. – 99 p.
363. Lozanov V.V., Sysoev S.V., Baklanova N.I. Microstructure and phase composition of tantalum carbide coatings grown by reactive chemical vapor deposition // Inorganic Materials. – 2015. – Vol. 51, № 7. – P. 679–684.
364. Lozanov V.V., Sysoev S.V., Baklanova N.I. Thermodynamic modeling and preparation of hafnium carbide coatings in the hafnium–carbon–fluorine system // Inorganic Materials. – 2016. – Vol. 52, № 7. – P. 661–668.
365. Лозанов В.В. Получение и физико-химическое исследование покрытий на основе тугоплавких карбидов и иридия на углеродных подложках // Студент и научно-технический прогресс: тез. докл. ЛП Междунар. науч. студ. конф. Новосибирск: Новосибирский государственный университет, 2014. – С. 135.
366. Лозанов В.В. Карбидообразование в системе Ta – C – F // Наука Технологии Инновации: мат. всерос. науч. конф. молод. ученых в 11 ч. Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет, 2014. – Т. 4. – С. 167–171.

367. Лозанов В.В., Сысоев С.В., Бакланова Н.И. Исследование особенностей формирования карбидов тантала и гафния на углероде // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии: Сборник тез. докл. X Междунар. конф. Москва, Троицк: Тровант, 2016. – С. 248.
368. Lozanov V.V., Sysoev S.V., Baklanova N.I. The formation of refractory carbides in the ternary heterogeneous Me-C-F system // Book of abstracts YUCOMAT-2014. – Herceg-Novi, Montenegro: MRS of Serbia, 2014. – P. 59.
369. Lozanov V.V., Baklanova N.I. Microstructure and phase composition of tantalum and hafnium carbide coatings // Book of abstracts INTERFINISH-SERIA 2014. – Novosibirsk: Novosibirsk State Technical University, 2014. – P. 61.
370. Lozanov V.V., Sysoev S.V., Baklanova N.I. The theoretical and Experimental Study of the RCVD-derived TaC coatings // Program and Abstracts JAPAN-RUSSIA Joint Seminar “Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure.” – Sendai, Japan: Tohoku University, 2015. – P. 43.
371. Химическая технология стекла и ситаллов / Под ред. Павлушкин Н.М. – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.
372. Schäfer H., Schibilla E., Gerken R., Scholz H. Beiträge zur chemie der elemente niob und Tantal // Journal of the Less Common Metals. – 1964. – Vol. 6, № 3. – P. 239–243.
373. Nieder-Vahrenholz H.-G., Schäfer H. Die Oxidfluoride des Niobs und Tantals // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1987. – Vol. 544, № 1. – P. 122–126.
374. Lozanov V.V., Baklanova N.I., Piryazev D.A. Thermodynamic simulation and experimental investigation of reactive chemical vapor deposition in the Ta-C-Si-O-F system // Journal of Structural Chemistry. – 2017. – Vol. 58, № 8. – P. 1477–1483.
375. Lozanov V.V., Baklanova N.I., Shayapov V.R., Berezin A.S. Crystal Growth and Photoluminescence Properties of Reactive CVD-Derived Monoclinic Hafnium Dioxide // Crystal Growth & Design. – 2016. – Vol. 16, № 9. – P. 5283–5293.
376. Lozanov V.V., Baklanova N.I., Shayapov V.R., Berezin A.S. Crystal Growth and Photoluminescence Properties of Reactive CVD-Derived Monoclinic Hafnium Dioxide // Program and Abstracts Russia-Japan Conference “Advanced materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures.” – Novosibirsk: Novosibirsk State University, 2016. – P. 52.

377. Лозанов В.В., Бакланова Н.И. Реакционное осаждение оксидов тантала и гафния из фторсодержащей газовой фазы в кварцевом реакторе // 4-й семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы «Кузнецовские чтения-2017»: Программа и сборник тезисов докладов. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2017. – Р. 37.
378. Лозанов В.В., Бакланова Н.И., Шаяпов В.Р., Березин А.С. Формирование монокристаллов $m\text{-HfO}_2$ и их люминесцентные свойства // Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016: Сборник трудов Всеросс. Конф. «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016», XI семинар «Термодинамика и материаловедение». – Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2016. – С. 214.
379. Шека И.А., Карлышева К.Ф. Химия гафния. – Киев: Наукова Думка, 1973.
380. Fairbrother F. The chemistry of niobium and tantalum. – New York, USA: Elsevier, 1967. – 227 p.
381. Горощенко Я.Г. Химия ниобия и тантала. – Киев: Наукова Думка, 1965. – 246 с.
382. Cheary R.W., Coelho A. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting // Journal of Applied Crystallography. – 1992. – Vol. 25, № 2. – P. 109–121.
383. Denton A.R., Ashcroft N.W. Vegard's law // Physical Review A. – 1991. – Vol. 43, № 6. – P. 3161–3164.
384. Wojdyr M. *Fityk*: a general-purpose peak fitting program // Journal of Applied Crystallography. – 2010. – Vol. 43, № 5. – P. 1126–1128.
385. Jones M., Engtrakul C., Metzger W.K., Ellingson R.J., Nozik A.J., Heben M.J., Rumbles G. Analysis of photoluminescence from solubilized single-walled carbon nanotubes // Physical Review B. – 2005. – Vol. 71, № 11.
386. Váci T. A New, Simple Approximation for the Deconvolution of Instrumental Broadening in Spectroscopic Band Profiles // Applied Spectroscopy. – 2014. – Vol. 68, № 11. – P. 1274–1278.
387. Кирюшина В.В. Исследование керамических материалов с применением методов вероятностного анализа при разработке и производстве элементов летательных аппаратов: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11. – Обнинск, 2014. – 227 с.
388. Nyahumwa C. Multiple defect distributions on weibull statistical analysis of fatigue life of cast aluminium alloys // African Journal of Science and Technology. – 2010. – Vol. 6, № 2.

389. Sheehan J.E. Oxidation protection for carbon fiber composites // Carbon. – 1989. – Vol. 27, № 5. – P. 709–715.
390. Пчелкин В.А., Ридная Р.С., Капленкова Г.В., Лаврикова А.С. Термическое исследование фтористых соединений гафния с целью получения оксофторидов гафния // Журнал неорганической химии. – 1984. – Vol. 29, № 9. – P. 2249–2252.
391. Aarik J., Aidla A., Mändar H., Sammelselg V., Uustrate T. Texture development in nanocrystalline hafnium dioxide thin films grown by atomic layer deposition // Journal of Crystal Growth. – 2000. – Vol. 220, № 1–2. – P. 105–113.
392. Xie Y., Ma Z., Su Y., Liu Y., Liu L., Zhao H., Zhou J., Zhang Z., Li J., Xie E. The influence of mixed phases on optical properties of HfO₂ thin films prepared by thermal oxidation // Journal of Materials Research. – 2011. – Vol. 26, № 01. – P. 50–54.
393. Matović B., Babić B., Bučevac D., Čebela M., Maksimović V., Pantić J., Miljković M. Synthesis and characterization of hafnium carbide fine powders // Ceramics International. – 2013. – Vol. 39, № 1. – P. 719–723.
394. Quintard P.E., Barbéris P., Mirgorodsky A.P., Merle-Méjean T. Comparative Lattice-Dynamical Study of the Raman Spectra of Monoclinic and Tetragonal Phases of Zirconia and Hafnia // Journal of the American Ceramic Society. – 2004. – Vol. 85, № 7. – P. 1745–1749.
395. Kim B.-K., Hamaguchi H. Raman spectrum of ¹⁸O-labelled Hafnia // Materials Research Bulletin. – 1997. – Vol. 32, № 10. – P. 1367–1370.
396. Ramadoss A., Krishnamoorthy K., Kim S.J. Novel synthesis of hafnium oxide nanoparticles by precipitation method and its characterization // Materials Research Bulletin. – 2012. – Vol. 47, № 9. – P. 2680–2684.
397. Arashi H. Pressure-Induced Phase Transformation of HfO₂ // Journal of the American Ceramic Society. – 1992. – Vol. 75, № 4. – P. 844–847.
398. Лозанов В.В., Бакланова Н.И. Способ получения монокристаллов моноклинного диоксида гафния: Патент. RU 2631080, 2017.
399. Misbah C., Pierre-Louis O., Saito Y. Crystal surfaces in and out of equilibrium: A modern view // Reviews of Modern Physics. – 2010. – Vol. 82, № 1. – P. 981–1040.
400. Современная кристаллография /Под ред. Вайнштейна Б.К., Чернова А.А., Шувалова Л.А. М.: Наука, 1979. – Vol. 1–4.

401. Rauwel P., Rauwel E. Probing the Electronic Structure of HfO₂ polymorphs via Electron Energy Loss Spectroscopy // Microscopy: advances in scientific research and education / ed. Mendez-Vilas A. – Badajoz, Spain: Formatex Research Center, 2014. – Vol. 2. – P. 875–886.
402. Jiang H., Gomez-Abal R.I., Rinke P., Scheffler M. Electronic band structure of zirconia and hafnia polymorphs from the G W perspective // Physical Review B. – 2010. – Vol. 81, № 8.
403. Aarik J., Mändar H., Kirm M., Pung L. Optical characterization of HfO₂ thin films grown by atomic layer deposition // Thin Solid Films. – 2004. – Vol. 466, № 1–2. – P. 41–47.
404. Кашкаров П.К., Тимошенко. Оптика твердого тела и систем пониженной размерности. – М.: Физический факультет МГУ, 2009. – 190 с.
405. Foster A.S., Lopez Gejo F., Shluger A.L., Nieminen R.M. Vacancy and interstitial defects in hafnia // Physical Review B. – 2002. – Vol. 65, № 17.
406. Sergienko T., Gustavsson B., Brändström U., Axelsson K. Modelling of optical emissions enhanced by the HF pumping of the ionospheric F-region // Annales Geophysicae. – 2012. – Vol. 30, № 5. – P. 885–895.
407. Domesle C., Jordon-Thaden B., Lammich L., Förstel M., Hergenrohn U. Wolf A., Pedersen H.B. Photoelectron spectroscopy of O – at 266 nm: Ratio of ground- and excited-state atomic oxygen production and channel-resolved photoelectron anisotropy parameters // Physical Review A. – 2010. – Vol. 82, № 3.
408. Edwards A.J. 717. The structures of niobium and tantalum pentafluorides // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1964. – P. 3714–3718.
409. Vlasse M., Morilière C., Chaminade J.-P., Pouchard M. Structure cristalline de l'oxyfluorure de tantale Ta₃O₇F alpha // Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. – 1975. – Vol. 98. – P. 325–330.
410. Richardson J.H. Thermal Expansion of Three Group IVA Carbides to 2700°C // Journal of the American Ceramic Society. – 1965. – Vol. 48, № 10. – P. 497–499.
411. Jun C.K., Shaffer P.T.B. Thermal expansion of niobium carbide, hafnium carbide and tantalum carbide at high temperatures // Journal of the Less Common Metals. – 1971. – Vol. 24, № 3. – P. 323–327.

412. Morozova N.B., Semyannikov P.P., Sysoev S.V., Grankin V.M., Igumenov I.K. Saturated Vapor Pressure of Iridium(III) Acetylacetonate // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2000. – Vol. 60, № 2. – P. 489–495.
413. Литвинов В.Б., Кобец Л.П., Токсанбаев М.С., Деев И.С., Бучнев Л.М. Структурно-механические свойства высокопрочных углеродных волокон // *Композиты и наноструктуры*. – 2011. – № 3. – С. 24.
414. Naum R.G., Jun C.K., Shaffer P.T.B. Thermal Expansion of Carbon-Carbon Composites as a Function of Temperature and Orientation // *AIP Conference Proceedings*. – 1972. – Vol. 3. – P. 279–286.
415. Лозанов В.В., Гнидан К.А., Доровских С.И. Микроструктура и механические свойства углеродных волокон с иридиевым покрытием // *Неорганические соединения и функциональные материалы: прогр. и тез. докл. Школы-конф. посвящ. памяти проф. С.В. Земскова*. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2013. – С. 79.
416. Бакланова Н.И., Морозова Н.Б., Лозанов В.В. Высокотемпературные защитные покрытия для углеродсодержащих материалов // *Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов: тез. докл. XX Междунар. науч.-тех. конф.* – Обнинск: ОАО "ОНПП "Технология," 2013. – С. 227–228.
417. Лозанов В.В., Бакланова Н.И., Морозова Н.Б. Исследование влияния высокотемпературной обработки на прочность углеродных волокон с иридиевым покрытием // *Сборник тезисов Междунар. конф. «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надёжных конструкций»*. – Томск: ИФПМ СО РАН, 2015. С. 154.
418. Allevato C.E., Vining C.B. Phase diagram and electrical behavior of silicon-rich iridium silicide compounds // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1993. – Vol. 200, № 1–2. – P. 99–105.
419. Sha J.B., Yamabe-Mitarai Y. Phase and microstructural evolution of Ir–Si binary alloys with fcc/silicide structure // *Intermetallics*. – 2006. – Vol. 14, № 6. – P. 672–684.
420. Benndorf C., Heletta L., Heymann G., Huppertz H., Eckert H., Pöttgen R. NbOsSi and TaOsSi – Two new superconducting ternary osmium silicides // *Solid State Sciences*. – 2017. – Vol. 68. – P. 32–38.
421. Бобковский В.Н., Костиков В.И., Левин В.Я., Маурах М.А. Смачивание углеграфитовых материалов расплавами на основе кремния // *Смачиваемость и*

- поверхностные свойства расплавов и твердых тел. – Киев: Наукова Думка, 1972. – С. 242–246.
422. Лозанов В.В., Бакланова Н.И. Физико-химическое изучение формирования интерметаллидов иридия // Химические проблемы современности: Сборник докл. II Междунар. науч. конф. студ., асп. и мол. учёных. – Ростов-на-Дону: Изд. Южного Федерального университета, 2016. – Т. 7. – С. 66–67.
423. Лозанов В.В., Бакланова Н.И. Получение интерметаллидов на основе иридия методом реакционного CVD // Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016: Сборник трудов Всеросс. Конф. «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016», XI семинар «Термодинамика и материаловедение». – Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2016. – С. 215.
424. Лозанов В.В., Бакланова Н.И. Физико-химическое изучение формирования интерметаллических фаз на основе иридия // XXI Международная черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов: Тезисы докладов. – Екатеринбург: ИНХ СО РАН, 2016. – С. 78.
425. Ushakov S.V., Navrotsky A. Experimental Approaches to the Thermodynamics of Ceramics Above 1500°C // Journal of the American Ceramic Society. – 2012. – Vol. 95, № 5. – P. 1463–1482.
426. Pauling L. Atomic Radii and Interatomic Distances in Metals // Journal of the American Chemical Society. – 1947. – Vol. 69, № 3. – P. 542–553.
427. Raub E., Falkenburg G. Die Reaktionen zwischen Karbiden und Platin bzw. Palladium bei hohen Temperaturen im Hinblick auf das Sintern von Hartmetall // Z. Metallkde. – 1964. – Vol. 55, № 4. – P. 190–192.
428. Миронова Т.В. Особенности взаимодействия Fe, Ni, Ti, Cu с атомами внедрения C, N, O при импульсных воздействиях: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. – Самара, 2011. – 140 с.
429. Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., Geim A.K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers // Physical Review Letters. – 2006. – Vol. 97, № 18.
430. Ferrari A.C., Basko D.M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene // Nature Nanotechnology. – 2013. – Vol. 8, № 4. – P. 235–246.

431. Saito R., Hofmann M., Dresselhaus G., Jorio A., Dresselhaus M.S. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes // *Advances in Physics*. – 2011. – Vol. 60, № 3. – P. 413–550.
432. Wang Y., Alsmeyer D.C., McCreery R.L. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra // *Chemistry of Materials*. – 1990. – Vol. 2, № 5. – P. 557–563.
433. Lozanov V.V., Baklanova N.I., Bulina N.V., Titov A.T. New Ablation-Resistant Material Candidate for Hypersonic Applications: Synthesis, Composition and Oxidation Resistance of HfIr₃ -Based Solid Solution // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – Vol. 10, № 15. – P. 13062–13072.
434. Лозанов В.В., Бакланова Н.И. Твердофазное взаимодействие в системе тугоплавкий карбид – иридий // *Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов: Тез. докл. II Всеросс. конф. (с междунар. участием)*. – Новосибирск: ИХТТМ СО РАН, 2015. – С. 71.
435. Лозанов В.В. Изучение формирования интерметаллических твердых растворов на основе структуры HfIr₃ в системе HfC – Ir // *XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием): Сборник трудов*. – М.: ИМЕТ РАН, 2017. – С. 353–354.
436. Baklanova N.I., Lozanov V.V. Hafnium iridide as a component of materials for extreme applications // *Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications IV, Proceedings* / ed. Binner J. – Edgbaston, United Kingdom Bill Lee, Imperial College, London, United Kingdom, 2017. // http://dc.engconfintl.org/uhtc_iv/20
437. Shin D., Arróyave R., Liu Z.-K. Thermodynamic modeling of the Hf–Si–O system // *Calphad*. – 2006. – Vol. 30, № 4. – P. 375–386.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

1.1. Анализ транспортных возможностей системы Ta – C – F

Для анализа транспортных возможностей системы удобно оперировать понятием относительная «растворимость» металла в газовой фазе. Относительную «растворимость» тантала в газовой фазе можно определить следующим образом:

$$Y = \frac{\sum_i \alpha_{iTa} n_i}{\sum_k \alpha_{kF} n_k} = \frac{\sum_i \alpha_{iTa} P_i}{\sum_k \alpha_{kF} P_k}$$

где α_{iTa} – стехиометрический коэффициент, с которым Ta входит в состав i-го вещества, α_{kF} – коэффициент, с которым F входит в состав k-го вещества, P_i и P_k – парциальные давления i-го и k-го вещества, n_i и n_k – количество молей i-го и k-го вещества, соответственно. Например, если тантал в газовой фазе находится только в виде TaF_5 , тогда его «растворимость» будет составлять $Y_{TaF_5} = 0,2$. Результаты расчётов показывают, что «растворимость» тантала в равновесной газовой фазе в зоне “Ta” увеличивается с повышением температуры и уменьшением общего давления в системе, что означает увеличение содержания низших фторидов в газовой фазе.

Можно ввести понятие «избыточная растворимость» тантала в газовой фазе, находящейся в равновесии с конденсированными ($Ta + Ta_2C$) или ($TaC + C$) фазами, и определить её следующим образом:

$$I = (Y - Y_{TaF_5}) \cdot 10^7$$

Данные по «избыточной растворимости» тантала в газовой фазе, находящейся в равновесии с конденсированными фазами, показывают, что чем выше температура и ниже общее давление в системе, тем выше «избыток» тантала в газовой фазе (таблица 6). Учитывая разницу «растворимости» тантала в газовой фазе над конденсированными фазами, можно сделать вывод, что транспорт тантала будет осуществляться в направлении от зоны “Ta” к зоне “C”. Следует подчеркнуть, что разница «растворимостей» тем выше, чем выше температура и ниже общее давление в системе. Однако эффективность переноса будет больше, чем выше температура и выше общее давление в системе, так как возрастает количество переносимого вещества.

Таблица 6. «Избыточная растворимость» тантала в газовой фазе в системе Ta – C – F.

T, K	«Избыточная растворимость», I							
	1 торр		10 торр		100 торр		1000 торр	
	“Ta”	“C”	“Ta”	“C”	“Ta”	“C”	“Ta”	“C”
1000	1	0	1	0	1	0	0	0
1100	7	0	5	0	3	0	2	0
1200	29	2	18	1	12	1	7	0
1300	95	7	60	4	38	3	24	2
1400	263	24	166	15	104	9	66	6
1500	633	67	399	42	251	27	158	17

Несмотря на существование градиента парциальных давлений углеродсодержащих компонентов, химическим транспортом углерода, который направлен в противоположную сторону, можно пренебречь вследствие малого содержания углеродсодержащих компонентов: парциальные давления CF_x ($x = 1 - 4$), C_2F_y ($y = 1 - 6$), C_n ($n = 1 - 5$) менее 1×10^{-8} торр во всём диапазоне температур и давлений в зонах “Ta” и “C”. Также исчезающе малым парциальным давлением обладают газообразные компоненты Ta и F_2 . В то же время концентрация атомарного фтора может достигать 3.1×10^{-7} торр при температурах 1500 K и выше при общем давлении в системе 100 – 1000 торр в зоне “C” (в зоне “Ta” концентрация атомарного фтора на порядок меньше). Однако, столь малое количество атомарного фтора не оказывает существенного влияния на процессы реакционного осаждения, так как содержание TaF_4 и TaF_3 – основных переносчиков, выше на 5 и 1 порядок соответственно, при аналогичных условиях. Следует особо подчеркнуть, что содержание атомарного фтора становится выше 10^{-8} торр в зоне “C” только при температурах 1400 K и более.

1.2. Анализ транспортных возможностей системы Hf – C – F.

Анализируя «растворимость» гафния в газовой фазе по формуле, представленной в **разделе 1.1**. Приложения 1, можно сделать вывод, что «растворимость» гафния в газовой фазе, находящейся в равновесии с конденсированными Hf + HfC фазами, увеличивается с повышением температуры и уменьшением общего давления в системе, что означает увеличение содержания низших фторидов гафния в газовой фазе. Можно ввести понятие «избыточная растворимость», I, гафния в газовой фазе, находящейся в равновесии с конденсированными Hf + HfC или HfC + C фазами, и определить её следующим образом:

$$I = (Y - Y_{\text{HfF}_4}) \cdot 10^4$$

Где «растворимость» гафния в виде HfF₄ будет составлять $Y(\text{HfF}_4) = 0.25$, если гафний в газовой фазе находится только в виде высшего фторида.

Данные по «избыточной растворимости» гафния в газовой фазе, находящейся в равновесии с конденсированными Hf + HfC или HfC + C фазами (таблица 7), показывают, что чем выше температура и ниже общее давление в системе, тем выше «избыток» гафния в газовой фазе. Учитывая разницу «растворимостей» гафния в газовой фазе над конденсированными фазами Hf + HfC и HfC + C, можно сделать вывод, что транспорт гафния будет осуществляться в направлении от зоны “Hf” к зоне “C”. Следует отметить, что хотя с уменьшением общего давления в системе «растворимость» гафния в газовой фазе (содержание гафния в виде низших фторидов) возрастает, однако само значение массопереноса гафния при низких давлениях невелико, что приводит к аналогичному выводу в случае Ta – C – F системы: эффективность переноса растёт при повышении температуры и общего давления в системе.

Таблица 7. «Избыточная растворимость» гафния в газовой фазе в системе Hf – C – F.

T, K	«Избыточная растворимость», I							
	1 торр		10 торр		100 торр		1000 торр	
	“Hf”	“C”	“Hf”	“C”	“Hf”	“C”	“Hf”	“C”
1200	16	0	9	0	5	0	3	0
1300	37	1	21	0	12	0	7	0

1400	73	2	42	1	24	1	14	0
1500	130	4	77	2	44	1	25	1
1600	210	8	126	5	74	3	43	2

Термодинамический расчет показал, что, несмотря на существование градиента парциальных давлений углеродсодержащих компонентов, химическим транспортом углерода, который направлен в противоположную сторону ($\text{HfC} + \text{C} \rightarrow \text{Hf} + \text{HfC}$), можно пренебречь вследствие малого содержания углеродсодержащих компонентов (менее $1 \cdot 10^{-8}$ торр во всём диапазоне температур и давлений).

1.3. Термодинамическое моделирование гетерогенных равновесий в зоне “SiO₂” системе Ta – C – Si – O – F

Рассмотрим состав газовой фазы, равновесной с SiO₂ (стенка кварцевого реактора). При расчёте полагаем, что газовая фаза, равновесная с танталом, поступает в зону “SiO₂”. Основной состав газовой фазы представлен на рисунке 80. Анализ результатов показывает, что в газовой фазе существенно увеличивается содержание TaOF₃ по сравнению с газовой фазой в зонах “Ta” и “C” (**раздел 2.2.1**), причем с увеличением температуры парциальное давление оксифторида тантала становится больше, чем парциальное давление TaF₅. Конденсированные фазы, кроме SiO₂, включают TaO и Ta₂O₅, однако суммарное содержание оксидов тантала не превышают 5 моль.% во всём рассчитанном интервале температур и давлений. Химические процессы, приводящие к формированию TaOF₃ и Ta₂O₅ описываются реакциями 31 и 32, представленными в **разделе 2.2.1**. На основе термодинамического моделирования системы Ta – C – Si – O – F, были предложены реакции 56 – 63, описывающие наблюдаемые экспериментальные явления в **разделах 4.1.3 и 4.1.4**, и реакции 67 – 69, представленные в **разделе 5.2**.

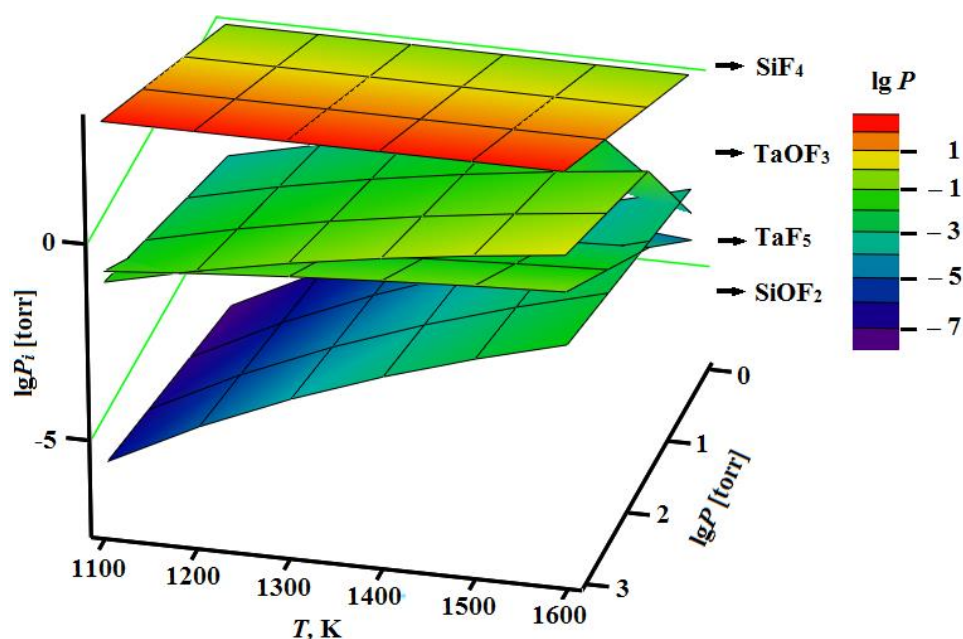
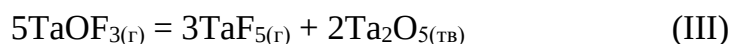


Рисунок 80. Основной равновесный состав газовой фазы в зоне “SiO₂” в зависимости от температуры и общего давления в системе.

На основании термодинамического моделирования можно выделить основные брутто-процессы, происходящие в системе Ta – C – Si – O – F: 1) брутто-процесс I, возможный вследствие химического транспорта тантала парой TaF₄/TaF₅ в направлении “Ta”-“C”; 2) брутто-процесс II, осуществляемый парами TaF₅/SiF₄ и TaF₅/TaOF₃ в направлении “Ta”-“SiO₂”; 3) особенным фактором является то, что пара TaF₅/TaOF₃ может проводить процесс переноса кислорода с осаждением Ta₂O₅ по реакции III между зонами “SiO₂”, “Ta” и “C”.



1.4. Термодинамическое моделирование гетерогенных равновесий в зоне “SiO₂” системе Hf – C – Si – O – F

В качестве конденсированных фаз в зоне “SiO₂” присутствуют HfO₂, HfSiO₄ и Si. Этот результат согласуется с данными термодинамического анализа системы Hf – Si – O, проведёнными при 760 торр и интервале температур 543 – 1600 K [437]. Соотношение

между фазами при 1000 торр и температуре 1300 К составляет $\text{HfO}_2:\text{HfSiO}_4:\text{Si} = 342:9:1$ в молярном соотношении. С уменьшением общего давления до 1 торр состав конденсированных фаз, равновесных с газовой фазой будет $\text{HfO}_2 + \text{HfSiO}_4$ (195:1) при 1400 К и только HfO_2 фаза при 1500 – 1600 К.

Согласно термодинамическому моделированию, основной состав газовой фазы составляют частицы: SiF_4 , SiF_3 , SiF_2 , SiO , HfF_4 , HfF_3 и SiOF_2 (рисунок 81), парциальные давления которых больше 10^{-8} торр во всём рассчитанном интервале температур и давлений. Можно заметить несколько существенных отличий: (а) существенно возрастает концентрация кремнийсодержащих частиц по сравнению с зонами “Hf” и “C”, представленных в разделе 2.2.2 (максимальное содержание 99,2 об. % при 1100 К с долей SiF_4 более 99%), (б) при повышении температуры концентрация кремнийсодержащих частиц уменьшается незначительно (наименьшее содержание 87,4 об.% при 1600 К и 1 торр с долей SiF_4 83.2%), (в) содержание HfF_n существенно падает по сравнению с зоной “Hf” (наибольшее снижение при 1100 К и практически не зависит от общего давления в системе); (г) в заметных количествах появляются Si-O-содержащие частицы (до 10.4 об.% при 1600 К и 1 торр). Таким образом, при 1000 торр и температуре 1300 К, например, основной состав газовой фазы будет представлен: ~ 97.15%(об.) SiF_4 , 2.80% HfF_4 , 0.04% SiF_2 , 9×10^{-4} % HfF_3 , 3×10^{-4} % SiF_3 , 3×10^{-4} % SiO , 2×10^{-5} % SiOF_2 . Следует подчеркнуть, что содержание SiO и SiOF_2 увеличивается примерно на 6 – 8 порядков по сравнению с зоной “Hf”.

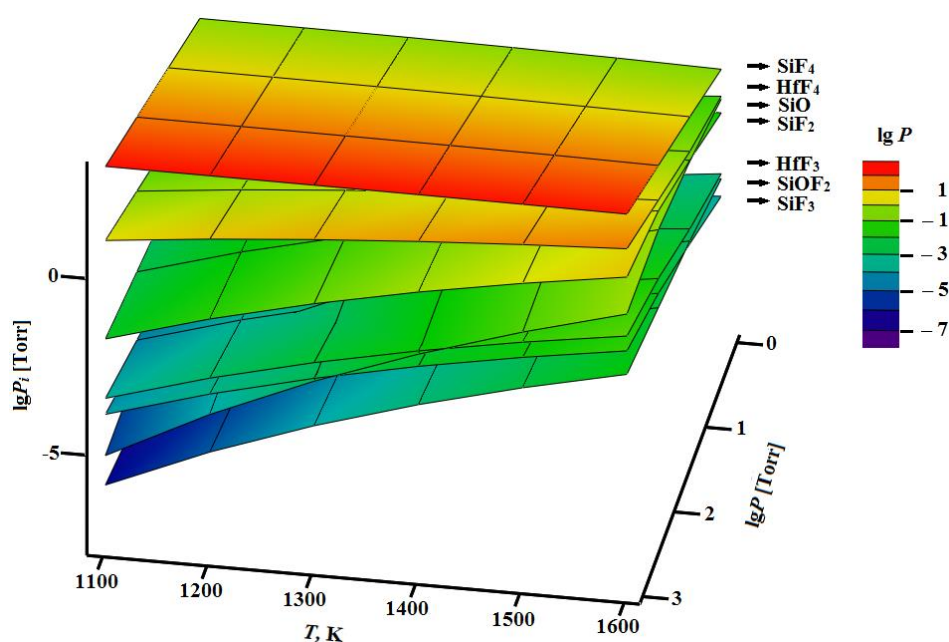
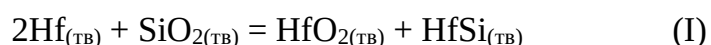


Рисунок 81. Основной состав газовой фазы в зоне “SiO₂” в зависимости от температуры и общего давления в системе.

Следует подчеркнуть, что, согласно данным термодинамического моделирования, в системе Hf – C – Si – O – F происходит активное травление оксида кремния в зоне “SiO₂”, однако существенного влияния на растворимость гафния в зоне “Hf” и, соответственно, процессы карбидообразования в зоне “C” это явление не оказывает (см. **раздел 2.2.2**). Это означает, что процессы, происходящие между зонами “Hf”-“SiO₂” и “Hf”-“C” фактически можно разделить на два условно независимых брутто-процесса I и II, основы которых химический транспорт пар HfF₄/SiF₄ и HfF₃/HfF₄:



На основании теоретического моделирования системы Hf – C – Si – O – F были предложены реакции 48 – 50, объясняющие экспериментальные наблюдения в **разделе 4.1.2** и 64 – 66, представленные в **разделе 5.2**.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Данные РФА

На рисунках представлены данные РФА смесей $\text{HfC}:\text{Ir} = 1:1$ и $1:3$, в зависимости от времени термической обработки.

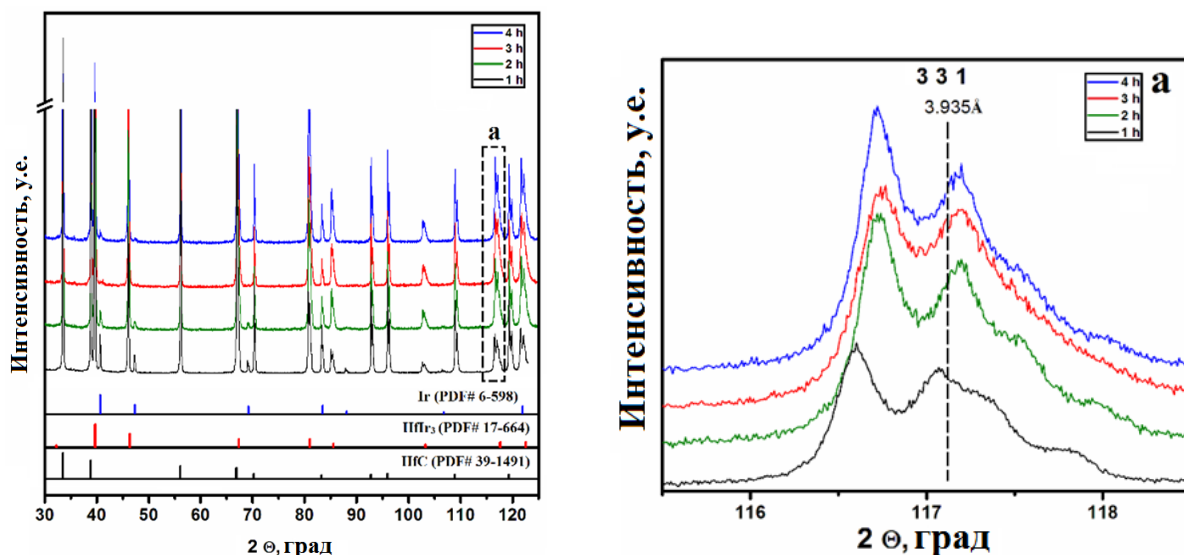
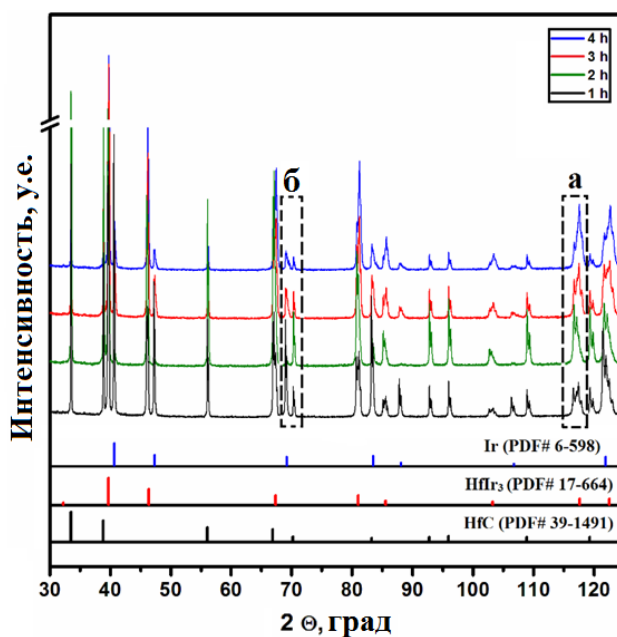


Рисунок 82. Данные РФА смесей $\text{HfC}:\text{Ir}$ состава $1:1$ в зависимости от времени термической обработки при 1600°C : а – расщепление рефлекса 331 для фазы $\text{HfIr}_{3\pm x}$ вследствие образования твёрдых растворов. Пунктирная линия соответствует положению пика HfIr_3 стехиометричного состава (параметр решётки $3,935 \text{ \AA}$ в соответствии с работой [354])



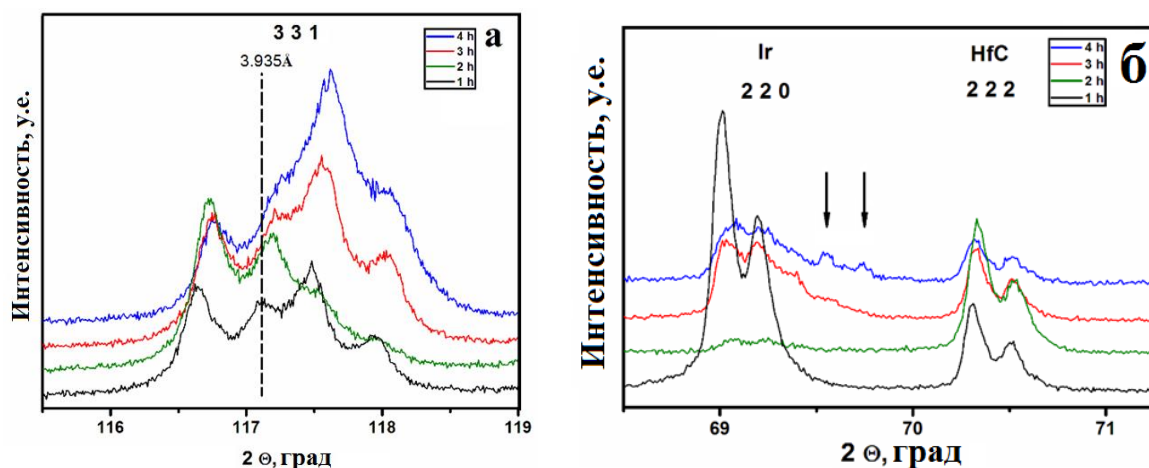


Рисунок 83. Данные РФА смесей HfC:Ir состава 1:3 в зависимости от времени термической обработки при 1600°С: а – расщепление рефлекса 331 для фазы $\text{HfIr}_{3\pm x}$ вследствие образования твёрдых растворов. Пунктирная линия соответствует положению пика HfIr_3 стехиометричного состава (параметр решётки 3,935 Å в соответствии с работой [354]); в – $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ компоненты рефлекса 222 HfC и смещение положения рефлекса 220 иридия в область меньших углов 2Θ . Стрелками показаны дополнительные $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ компоненты рефлекса 220 иридия с меньшими параметрами решётки, по сравнению с исходным.