

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ MgO НА СТРУКТУРУ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОЙ КЕРАМИКИ HfZrCeYO

С.П. Зенкин, А.В. Гайдайчук, В.А. Булах, С.А. Линник
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
пр. Ленина 30, Томск 634050, Россия,
zen@tpu.ru, gaydaychuk@tpu.ru, vladabulakh@tpu.ru, linniksa@tpu.ru

Исследована эквимольная система $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ с добавлением MgO в качестве пятого компонента. Обнаружено, что система HfZrCeY(Mg)O сохраняет единую кристаллическую структуру ГЦК вплоть до концентрации MgO = 31.9 мол.%. Кроме того, показано, что добавление MgO в близком к эквимольному составу HfZrCeY(Mg)O снижает его механические свойства, такие как твердость и устойчивость к образованию трещин.

Ключевые слова: высокоэнтропийный оксид; магнетронное распыление; тепловые свойства; механические свойства.

EFFECT OF THE MgO ADDITION ON THE STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF THE HIGH ENTROPY HfZrCeYO CERAMICS

Sergei Zenkin, Alexander Gaydaychuk, Vlada Bulakh, Stepan Linnik
National research Tomsk polytechnic university,
30 Lenina Ave., 634050 Tomsk, Russia,
zen@tpu.ru, gaydaychuk@tpu.ru, vladabulakh@tpu.ru, linniksa@tpu.ru

One of the most promising applications of high entropy ceramics is their use as high temperature protective materials. Due to the additional entropic stabilization of the crystal structure, four- and five-element high entropy ceramics exhibit enhanced thermal and mechanical properties. For these applications, one of the most promising high entropy protective oxides are ZrO_2 - and HfO_2 -based protective HEOs. In this article, we study the $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ equimolar system with the addition of MgO as a fifth component. We found that the HfZrCeY(Mg)O system maintains a single FCC crystalline structure up to the MgO concentration = 31.9 mol.%. Additionally, we determined that an addition of MgO at the close-to-equimolar HfZrCeY(Mg)O composition reduces the mechanical properties such as hardness and resistance to crack formation. The synthesized coating can be used as a protective material for high temperature applications, such as the protection of turbine parts.

Keywords: high entropy oxide; magnetron sputtering; thermal properties; mechanical properties.

Введение

На сегодняшний день высокоэнтропийные керамические материалы находят все большее применение в промышленности. Одним из наиболее перспективных применений этих материалов является защита от высоких температур. Благодаря дополнительной энтропийной стабилизации кристаллической структуры они проявляют превосходное сочетание свойств [1]. 4- и 5-элементная высокоэнтропийная керамика обладает повышенными термическими и механическими свойствами, устойчивостью фазовой структуры по

сравнению с традиционной высокотемпературной керамикой [2, 3]. Высокоэнтропийная керамика на основе оксидов (ВЭО) является одним из наиболее перспективных материалов среди многообразия высокоэнтропийной керамики, особенно ZrO_2 и HfO_2 [4]. Однако описанные в литературе ВЭО на основе ZrO_2 и HfO_2 часто представляют собой «высокоэнтропийные», а не «энтропийно-стабилизированные» системы. Обычно эти системы имеют нулевую энтальпию смешения $\Delta H_{\text{mix}} = 0$, что означает образование идеального твердого раствора без

какой-либо дополнительной стабилизации. Представлено несколько работ о высокоэнтропийной системе $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, которая кристаллизуется в твердый раствор с простой кубической ГЦК-структурой флюорита [4,5]. Однако теплофизические свойства этой системы до сих пор не изучены. Кроме того, неясно, является ли эта система энтропийно-стабилизированной. Поэтому в данной работе проведено исследование влияния эффекта добавления MgO к $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$. При нормальных условиях MgO кристаллизуется в структуру, подобную NaCl , и его кристаллизация в твердом растворе со структурой флюорита означала бы энтропийную стабилизацию 5-компонентной системы HfZrCeY(Mg)O . Кроме того, было определено возможное отклонение молярной концентрации MgO , при котором эта стабилизация будет сохраняться.

Материалы и методы

В качестве подложек применялись монокристаллические кремниевые (100) и медные пластины. Перед помещением в вакуумную камеру образцы очищались в кислоте HNO_3 (30%) в течение 5 мин, затем в растворе ацетона и изопропилового спирта под ультразвуковым воздействием, и в деионизированной воде. Пленки ВЭО напылялись с использованием двух круглых несбалансированных магнетронов, оснащенных мишенями HfZr (50/50 ат.%) и CeY (33/66 ат.%). Концентрация Mg контролировалась добавлением дисков Mg в зону эрозии мишени CeY . Электропитание магнетронов осуществлялось импульсным источником постоянного тока частотой 40 кГц (Applied Electronics, Россия). Перед напылением образцы очищались источником ионов Ar^+ с ускоряющим напряжением 3500 В. Базовое давление p_0 в вакуумной камере составляло $8 \cdot 10^{-4}$ Па. Пленки ВЭО напылялись на подложку при следующих условиях: напряжение 300-400 В, расстояние от подложки до мишени $d_{s-t} = 100$ мм, давление аргона 0.3

Па и давление CO_2 0,5 Па. Структурные характеристики покрытий изучались с помощью рентгеновского дифрактометра (Shimadzu XRD 6000) с $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.154$ нм) излучением. Механические свойства пленок измерялись с помощью Nanoindenter G200 (MTS-Agilent). Кривизну образцов измеряли оптическим профилометром (Micro Measure 3D Station, STIL), а напряжение пленки рассчитывали на основе измерений кривизны с использованием формулы Стоуни.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены молярные составы пленок HfZrCeY(Mg)O . Концентрация MgO существенно зависит от количества дисков Mg в зоне эрозии. Сочетание количества дисков Mg в мишени CeY с изменением тока на мишени позволяет настроить элементный состав пленки.

Таблица 1. Полученные составы пленок HfZrCeY(Mg)O

| № | HfO_2 , % | ZrO_2 , % | CeO_2 , % | Y_2O_3 , % | MgO , % |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------------|------------------|
| 1 | 23.1 | 25.8 | 24.1 | 23.8 | 3.2 |
| 2 | 19.2 | 22.0 | 21.3 | 19.1 | 18.4 |
| 3 | 18.2 | 21.7 | 12.5 | 15.7 | 31.9 |
| 4 | 15.2 | 17.9 | 14.8 | 17.6 | 34.5 |

Рентгеновские спектры синтезированных пленок представлены на рисунке 1.

Пленки HfZrCeY(Mg)O с концентрацией MgO 3.2 % имеют ту же структуру, что и чистый HfZrCeYO [6], который характеризуется простой кубической структурой Fm-3m с 4 характерными пиками XRD при $2\theta = 29.28^\circ$, 34.42° , 49.08° и 58.92° , относящимися к кристаллическим ориентациям (111), (200), (220) и (311), соответственно (рис. 1, красная линия). Дальнейшее увеличение концентрации MgO до 18.4 % приводит к исчезновению пика (200) без изменения взаимных интенсивностей других пиков (рис. 1, синяя линия). При более высокой концентрации MgO (31.9 %) обнаруживается асимметрия (111), которая может быть обусловлена остаточными (200) кристаллитами (рис. 1, желтая линия). При 34.5 % MgO обнару-

живается только широкий пик при $2\theta = 31.02^\circ$, относящийся к гексагональному MgO (рис. 1, зеленая линия). Это может быть результатом аморфизации пленки. Для всех синтезированных пленок не удается обнаружить никаких других пиков, относящихся к структурам тройных оксидов (таких как $\text{Ce}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ или $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$).

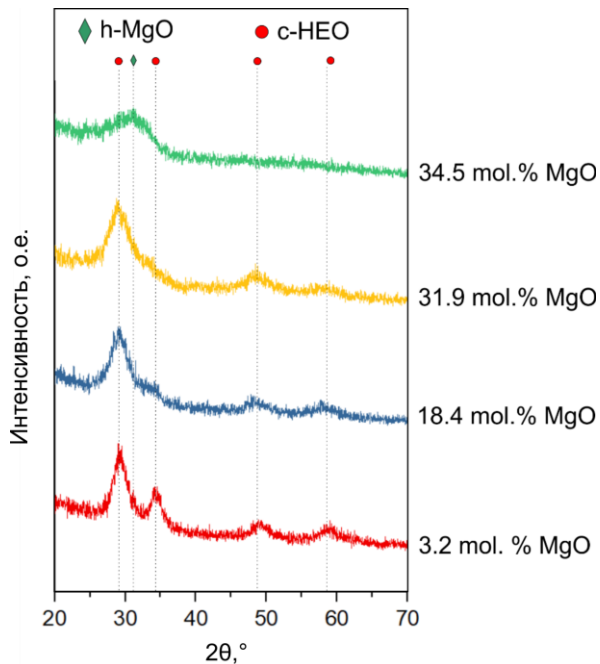


Рис. 1. Рентгеноструктурные спектры высокоэнтропийных пленок HfZrCeY(Mg)O в зависимости от молярной концентрации MgO

Таблица 2. Механические свойства HfZrCeY(Mg)O

| № | H, ГПа | E*, ГПа | W _e | σ, ГПа |
|---|--------|---------|----------------|--------|
| 1 | 20.4 | 198.7 | 65 | -1.2 |
| 2 | 18.2 | 193.4 | 62 | -0.8 |
| 3 | 16.7 | 185.7 | 57 | -0.9 |
| 4 | 12.9 | 176.2 | 55 | -0.5 |

Твердость и модуль Юнга HfZrCeY(Mg)O уменьшаются с увеличением концентрации MgO (табл. 2). Максимальное значение твердости 20.4 ГПа близко к твердости чистого HfZrCeYO [4]. Твердость состава HfZrCeY(Mg)O (18.4 % MgO) примерно на 25 % ниже по сравнению с эквимольным HfZrCeYO [4]. Добавление Mg также снижает устойчивость системы HfZrCeY(Mg)O к образованию трещин из-за уменьшения соотношения H/E^* и упругого восстановления W_e [7].

Все синтезированные пленки имеют относительно низкие напряжения сжатия (меньше 1.2 ГПа), возможно, за счет нанокристаллической структуры.

Заключение

Система HfZrCeY(Mg)O образует твердый раствор с простой кубической (Fm-3m) структурой без образования бинарных оксидов и отсутствием фазового расслоения. Система HfZrCeY(Mg)O сохраняет единую кристаллическую структуру до концентрации MgO = 31.9 %, если другие составляющие оксиды взяты в близком к эквимольному составу. Механические свойства HfZrCeY(Mg)O пропорционально уменьшаются с концентрацией MgO.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-79-10069.

Библиографические ссылки

- Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia* 2017; 122: 448-511.
- Gild J., Zhang Y., Harrington T., Jiang S., Hu T., Quinn M.C., et. al. High-entropy metal diborides: a new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics. *Scientific Reports* 2016; 6: 37946.
- Pogrebnjak A.D., Postolnyi B.A., Kravchenko Y.A., Shipilenko A.P., Sobol O.V., Beresnev V.M., et. al. Structure and properties of (Zr-Ti-Cr-Nb)N multielement superhard coatings. *Journal of Superhard Materials* 2015; 37: 101-111.
- Zenkin S., Gaydaychuk A., Mitulinsky A., Linnik S. Tailoring of optical, mechanical and surface properties of high-entropy Hf-Zr-Ce-Y-O ceramic thin films prepared by HiPIMS sputtering. *Surface and Coatings Technology* 2022; 433: 128164.
- Gild J., Samiee M., Braun J.L., Harrington T., Vega H., Hopkins P.E., et al. High-entropy fluorite oxides. *Journal of the European Ceramic Society* 2018; 38: 3578-3584.
- Pak A.Y., Sotskov V., Gumovskaya A. A., Vassilyeva Y.Z., Bolatova Z.S., Kvashnina Y.A., et al. Machine learning-driven synthesis of TiZrNbHfTaC5 high-entropy carbide. *Npj Computational Materials* 2023; 9(1): 7.
- Musil J. Hard nanocomposite coatings: thermal stability, oxidation resistance and toughness. *Surface and Coatings Technology* 2012; 207: 50-65.