

## СИНТЕЗ И СТОЙКОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ КАРБИДНЫХ ПЛЕНОК HfZrAlCrTaC, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

С.П. Зенкин, В.А. Булах, А.С. Митулинский, А.В. Гайдайчук, С.А. Линник  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

пр. Ленина 30, Томск 634050, Россия,  
*zen@tpu.ru, mitulinsky@tpu.ru, gaydaychuk@tpu.ru, linniksa@tpu.ru*

Сверхвысокотемпературные керамики на основе HfC и ZrC обладают уникальными свойствами: температура плавления >3000 °C, высокая твердость (20-25 ГПа) и модуль Юнга (400-500 ГПа). Однако их применение ограничено катастрофическим окислением выше 500 °C. Введение легирующих элементов (Al, Ta) для формирования защитных оксидов традиционным легированием ухудшает механические свойства из-за образования вторичных фаз. Применение энтропийной стабилизации позволяет подавлять вторичные фазы за счет высокой конфигурационной энтропии. В настоящее время исследования высокоэнтропийных карбидов на базе HfC/ZrC в основном сосредоточены на легировании Ti, Ta или Nb, в то время как потенциал Al и Cr, формирующих плотные защитные оксиды  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  изучен слабо из-за существенных различий в карбидных решетках. В данной работе покрытия близкой к эквимолярной системы HfZrCrAlTaC были синтезированы методом реактивного магнетронного распыления в среде Ar+CH<sub>4</sub>. Система сочетает тугоплавкую матрицу Hf-Zr с добавками Al, Cr и Ta. Полученные покрытия HfZrCrAlTaC показали повышенную окислительную стойкость при 1100 °C с удельным привесом в 20 раз ниже, чем у нелегированного HfZrC.

**Ключевые слова:** высокоэнтропийная керамика; реактивное магнетронное распыление; окислительная стойкость; карбиды; защитные покрытия.

## SYNTHESIS AND OXIDATION RESISTANCE OF THE HIGH-ENTROPY CARBIDE HfZrAlCrTaC FILMS PREPARED BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING

Sergei Zenkin, Vlada Bulakh, Aleksandr Mitulinsky,  
Aleksandr Gaydaychuk, Stepan Linnik

*National Research Tomsk Polytechnic University,  
30 Lenina Ave., 634050 Tomsk, Russia,  
mitulinsky@tpu.ru, linniksa@tpu.ru, gaydaychuk@tpu.ru, zen@tpu.ru*

Ultra-high-temperature ceramics based on hafnium carbide and zirconium carbide are a unique class of materials that combine extreme thermomechanical properties with chemical stability, making them indispensable for use in ultra-high temperatures and aggressive environments. These materials exhibit a melting point exceeding 3000 °C, which exceeds most modern refractory compounds, as well as exceptional hardness (20-25 GPa) and Young's modulus (400-500 GPa). However, a key limitation of the widespread use of HfC and ZrC ceramics remains their tendency to catastrophic oxidation at temperatures above 500 °C. The introduction of elements such as aluminum or tantalum leads to the formation of glassy or fine-crystalline oxides during the oxidation process, characterized by low diffusion permeability for oxygen. The traditional alloying (5-10 at.%) often worsens the mechanical properties of the main carbide layer due to the formation of secondary phases and boundary defects. The conception of entropic stabilization of multicomponent carbides, where the introduction of five or more cations in equimolar ratios, leads to the formation of solid solutions with increased configurational entropy and suppression of secondary phases. However, existing works are mostly focused on alloying of ZrC and HfC with groups IV and V transition metals such as Ta, Nb, Ti, forming simple cubic carbide lattices, while the potential of alloying with aluminum and chromium, capable of forming protective  $Al_2O_3$  and  $Cr_2O_3$ , remains poorly studied due to significant differences in their carbide lattices, requiring additional efforts to stabilize a single high-entropy lattice. Here we report the reactive magnetron sputtering synthesis of the high-entropy system HfZrCrAlTaC, combining a refractory master carbide matrix Hf-Zr with oxidizing additives Al, Cr and Ta in close-to-equimolar compositions. We found that HfZrCrAlTaC show increased oxidation resistance at 1100 °C, with the specific weight gain by 20 times compared to unalloyed HfZrC.

**Keywords:** high entropy ceramics; reactive magnetron sputtering; oxidation resistance; carbides; protective coatings.

## Введение

Сверхвысокотемпературные керамики на основе HfC и ZrC обладают уникальными термомеханическими свойствами (температура плавления  $>3000$  °C, твердость 20-25 ГПа, модуль Юнга 400-500 ГПа) и химической стабильностью, что делает их незаменимыми для экстремальных условий. Однако их применение ограничено катастрофическим окислением выше 500 °C. Традиционное легирование (Si, Al, Ta) часто ухудшает свойства из-за образования вторичных фаз. Прорывным направлением в данной области стало применение метода энтропийной стабилизации многокомпонентных карбидов (5+ эквимолярных катионов). Этот подход успешно применяется в том числе в тонкопленочных покрытиях для многослойных термобарьерных систем. Однако карбидные системы, включающие в себя Al и/или Cr, изучены слабо из-за метастабильности и комплексного строения их карбидов. В данной работе исследованы покрытия высокоэнтропийного карбida HfZrCrAlTaC, синтезированные методом реактивного магнетронного распыления.

## Методика эксперимента

Покрытия системы HfZrCrAlTaC были синтезированы методом реактивного магнетронного распыления. Параметры процесса включали расстояние мишень-подложка 100 мм, общее давление газа 1 Па, плавающий потенциал подложки и отсутствие нагрева подложкодержателя. Углерод покрытие вводился с помощью метана (CH<sub>4</sub>), при этом парциальное давление CH<sub>4</sub> поддерживалось на уровне 10-20% от общей смеси Ar + CH<sub>4</sub>. Элементный состав покрытий регулировался изменением тока на магнетронных мишенях.

## Результаты и их обсуждение

Пленка HfZrAlC характеризуется выраженной кубической кристаллической решеткой, идентичной кубической решетке

основного карбida HfZrC, что подтверждается наличием отражений от плоскостей (111), (200), (220) и (311) в диапазоне углов  $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$  с доминирующим пиком (111). Сохранение кубической симметрии свидетельствует об успешной энтропийной стабилизации системы, несмотря на введение значительного количества Al ( $\approx 11$  ат.%).

Анализ рентгенограмм образцов HfZrAlCrC и HfZrAlCrTaC (рис. 1) выявляет наличие широких малоинтенсивных пиков, что свидетельствует о наличии в их структуре рентгеноаморфных или нанокристаллических фаз. В отличие от образца HfZrAlC, пики HfZrAlCrC и HfZrAlCrTaC демонстрируют размытие и снижение интенсивности. Формирование аморфной структуры связано с нарушением кристаллического порядка из-за введения большого количества Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, поскольку кристаллическая решетка TaC идентична решетке карбida HfC/ZrC. Хром, имея ионный радиус и электронные свойства, отличные от Hf, Zr и Al, может создавать локальные искажения решетки, препятствуя формированию дальнего порядка.

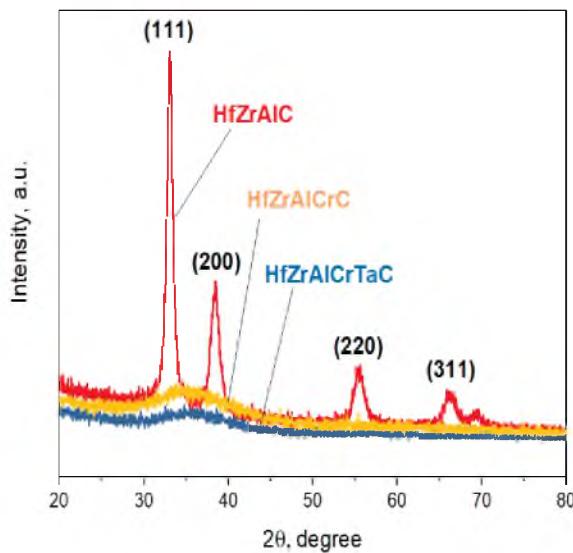


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы эквимолярных покрытий системы HfZrAlCrTaC

Анализ кинетики окисления карбидных покрытий представлен на рис. 2. Окисление проводили при температуре 1100 °C в течение 120 минут. Результаты показывают, что наибольшим приростом массы, достигающим  $\sim 40$  мг/см<sup>2</sup> за 120 минут, характеризуется HfZrC. Кривая имеет параболический характер, типичный для неконтролируемого роста оксидов с низкой защитной способностью. Эти результаты согласуются с образованием оксидов HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> на поверхности HfZrC, прозрачной для кислорода воздуха, что приводит к непрерывному окислению объема материала.

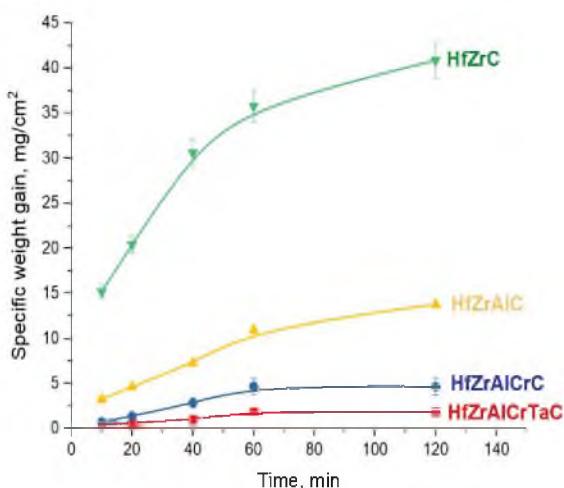


Рис. 2. Удельный прирост веса HfZrC (зеленый), HfZrAlC (желтый), HfZrAlCrC (синий) и HfZrAlCrTaC (красный) в зависимости от времени окисления при 1100 °C

В процессе окисления HfZrAlC прирост массы снижается до  $\sim 15$  мг/см<sup>2</sup> за 120 минут, но остается значительным. Начальный

участок (0-40 минут) демонстрирует линейную кинетику, что связано с быстрым окислением алюминия с образованием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для HfZrAlCrC характерно существенное снижение прироста массы, который за 120 мин уменьшается до  $\sim 4$  мг/см<sup>2</sup>. Линейная кинетика с меньшим наклоном по сравнению с HfZrAlC свидетельствует о быстром образовании плотных защитных оксидов Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Добавление тантала приводит к снижению прироста массы до  $\sim 2$  мг/см<sup>2</sup> за 120 мин.

### Заключение

Изучено влияние добавления легирующих элементов Al, Cr и Ta в матричный карбид HfZrC. Добавление алюминия сохраняет равномерную кубическую кристаллическую решетку HfZrC, однако, значительные концентрации хрома и тантала, несмотря на близкое структурное сродство HfC/ZrC и TaC, приводят к переходу системы в аморфное состояние. Это объясняется конкуренцией фаз: Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, имеющий орторомбическую решетку, не способен встраиваться в кубическую матрицу HfZrC, что подавляет рост зерен даже при стехиометрически сбалансированном составе и отсутствии свободного углерода.

Легирование Al, Cr и Ta радикально повышает стойкость покрытий к окислению при 1100 °C, снижая удельный привес в 20 раз по сравнению с нелегированным HfZrC.