

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОКРЫТИЙ, НАНЕСЕННЫХ НА ТИТАНОВЫЕ МИШЕНИ С ПОМОЩЬЮ КУМУЛЯТИВНОЙ СТРУИ

С. А. Громилов, А. В. Алексеев*, С. А. Кинеловский**, И. Б. Киренко

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, 630090 Новосибирск, grom@che.nsk.su

*Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

**Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск

В условиях кумулятивного взрыва на титановых мишенях получены покрытия, содержащие карбиды титана кубической и гексагональной модификаций. В эксперименте использована коническая облицовка с углом раствора 30° , изготовленная из смеси мелкодисперсных порошков бора и аммиачной селитры. Проведен количественный рентгенофазовый анализ разных участков покрытия. Значения параметров элементарных ячеек свидетельствуют об образовании сложных фаз. Микротвердость в некоторых участках мишени достигает 3800 кг/мм^2 .

Ключевые слова: кумулятивный взрыв, покрытие, титан, бор, рентгенофазовый анализ, микротвердость.

Нанесение покрытий на поверхности металлов в ряде случаев приводит к значительному улучшению их технических характеристик. Так, например, образование оксида на поверхности титана повышает его коррозионную устойчивость, а введение углерода и азота — его твердость и износостойкость [1]. Для получения таких покрытий разработан метод [2–7], в котором используется удар распыленной кумулятивной струи по металлическим мишеням. В [6] было показано, что при создании кумулятивных потоков, содержащих углерод (облицовка изготовлена из мелкодисперсного графита или сажи), реакция может протекать непосредственно на поверхности мишени, например, титановой. Установлено, что образование карбидов титана в таком процессе существенно зависит от характеристик кумулятивного устройства, в частности от угла раствора конической облицовки (α). Так, использование облицовки с $\alpha = 90^\circ$ не создает условий, достаточных для протекания реакции. Уменьшение угла облицовки сопровождается увеличением скорости кумулятивной струи и повышением температуры и давления в зоне реакции. В опытах с графитовыми облицовками при $\alpha = 45^\circ$, на поверхности титановой мишени обнаружены кубическая и гексагональная модификации TiC_{1-x} [7]. Причем

значения параметров гексагональных ячеек заметно выше известного в литературе узкого интервала значений для $\text{Ti-TiC}_{0,016}$ (см. далее табл. 3). При введении в облицовку азота и кислорода (к графиту подмешивали аммиачную селитру или мочевины) наблюдалось еще большее изменение параметров элементарных ячеек указанных фаз. Если в опытах с использованием только графита значения параметров кубической ячейки лежали в интервале $4,28 \div 4,31 \text{ \AA}$, то при добавлении аммиачной селитры (1 : 1 по объему) они заметно уменьшились — $4,23 \div 4,26 \text{ \AA}$. Такие значения не попадают в известный в литературе интервал $4,33 \div 4,30 \text{ \AA}$ для $\text{TiC-TiC}_{0,48}$. Средние значения параметров элементарных ячеек гексагональной фазы в опытах с графитом $\langle a \rangle = 2,96 \text{ \AA}$, $\langle c \rangle = 4,71 \text{ \AA}$. При использовании в качестве материала облицовки смеси графита и аммиачной селитры $\langle a \rangle = 2,98 \text{ \AA}$ и $\langle c \rangle = 4,79 \text{ \AA}$, что однозначно свидетельствует об участии в построении фаз не только углерода, но и азота, кислорода и водорода.

Согласно фазовой диаграмме Ti-C [8] гексагональная фаза TiC_x существует в достаточно узкой области составов ($x < 0,016$). Выход значений параметров элементарной ячейки за известные пределы в опытах с использованием только углеродсодержащих облицовок может свидетельствовать либо об увеличении x , либо о вхождении в состав фазы и других легких элементов, которые могут, напри-

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номера проектов 01-03-32873 и 03-03-32288).

мер, находиться на поверхности мишени. Источником азота, кислорода и водорода может быть сама взрывчатка. Обычно мы использовали смесь тринитротолуола ($C_7H_5N_3O_6$) с гексогеном ($C_3H_6N_6O_6$) в соотношении 1 : 1 по объему. Для того чтобы выяснить возможность участия продуктов взрыва в описываемой реакции, представлялось интересным провести эксперимент с кумулятивным зарядом без облицовки. Кроме того, целесообразно попробовать ввести еще один контрольный химический элемент. Мы остановили свой выбор на боре, так как он образует с титаном еще более твердые фазы, чем TiC [9], и при этом не содержится в материале взрывчатки.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Основные характеристики кумулятивного устройства, использованного в опыте А, аналогичны описанным в [10]. Облицовка изготавливалась из мелкодисперсных порошков аморфного бора черного цвета и аммиачной селитры с размером частиц ≈ 100 мкм. После тщательного перемешивания смесь засыпали в зазор между двумя соосными конусами, изготовленными из тонкой фильтровальной бумаги. В опыте В коническая облицовка отсутствовала: тот же самый кумулятивный заряд из литого сплава ТГ 1 : 1 имел необлицованную коническую выемку. Угол раствора конусов в обоих случаях $\alpha = 30^\circ$.

В результате проведенных экспериментов на титановых мишенях были получены слои (покрытия) из продуктов реакции. Толщина покрытий ≈ 200 мкм. Визуально слои неоднородны: хорошо выделены более темные и сильнодеформированные центральные зоны (диаметр $\approx 30 \div 40$ мм) мишеней, куда непосредственно попадала кумулятивная струя. Прилегающие к ним кольцевые зоны имеют отчетливые следы радиального растекания кумулятивного потока по поверхности мишени. Для дальнейших исследований из различных зон титановых мишеней были вырезаны участки, обозначенные в порядке удаления от центра 1, 2, 3. С учетом введенных обозначений опытов образцам присваиваются номера А1, А2, А3 и В1, В2. Процедура их подготовки для исследования на рентгеновском дифрактометре подробно описана в [10]. Вид образца В2 показан на рис. 1.

Большие неровности на поверхности образцов не позволяли корректно вывести исследуемую

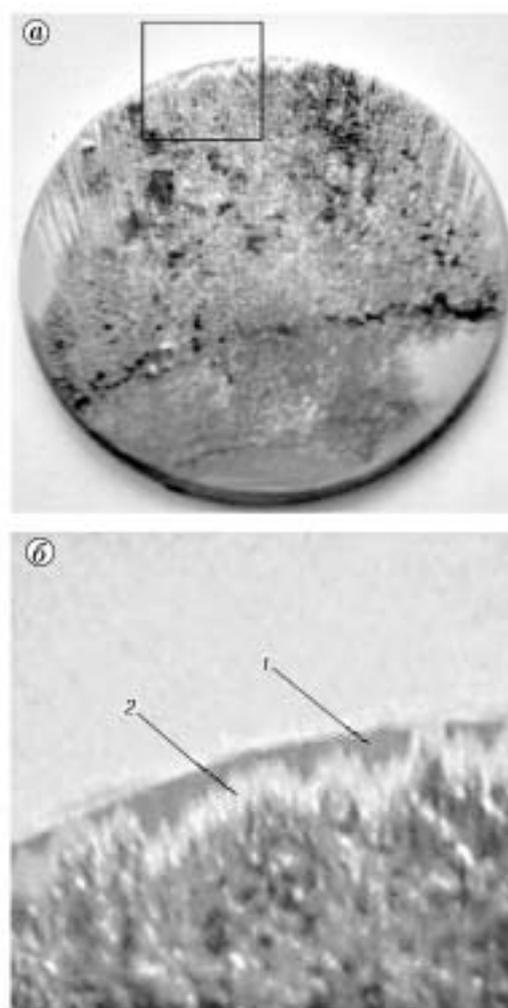


Рис. 1. Фотография образца В2 (а) и увеличенное изображение выделенной зоны (б): описание зон 1, 2 см. в тексте

поверхность на ось гониометра. Для оценки погрешности определения углов дифракции и ее устранения применялась съемка с внутренним эталоном. Рабочую поверхность образца В2 слегка отшлифовали для устранения наиболее выступающих участков. Для установки шайб на прибор использовалось стандартное кварцевое кольцо из комплекта гониометра ГУР-8. Рабочие поверхности шайбы и кольца совмещали с помощью мелкошлифованной стеклянной пластинки и фиксировали это состояние пластилином. При наличии вогнутых участков средняя плоскость покрытия могла смещаться относительно оси гониометра, а дифракционная картина — значительно смещаться в ближнюю область углов 2θ ,

Таблица 1

Результаты рентгенофазового анализа

Характеристика	Образец				
	A1	A2	A3	B1	B2
a (β -TiX), Å	4,240 (6)	4,240 (6)	4,229 (6)	4,256 (6)	4,244 (6)
u, v, w (β -TiX)	1,98; 0,09; -0,17	0,50; 0,06; 0,04	0,48; 1,45; -0,50	0,05; 1,51; -0,42	-0,06; 1,22; -0,29
a (α -TiX), Å	2,978 (5)	2,984 (5)	2,978 (5)	2,981 (5)	2,977(5)
c (α -TiX), Å	4,781 (6)	4,798 (6)	4,785 (6)	4,783 (6)	4,784 (6)
c/a	1,605	1,608	1,607	1,604	1,607
u, v, w (α -TiX)	0,36; 0; 0,04	0,01; 1,39; -0,44	0,29; 0; 0,04	0,50; 0; 0,03	0,22; 0,02; 0,04
α -TiX, % (по массе)	74	85	37	82	85
β -TiX, % (по массе)	26	15	63	18	15
R_p , %	2,42	2,60	2,75	2,42	1,97
R_{wp} , %	3,42	3,72	3,72	3,47	2,70
R_{exp} , %	1,48	1,29	2,01	1,47	1,37

Примечание. Цифры в скобках — погрешности измерения.

поэтому использовали внутренний эталон. Поверхность шайбы смазывали небольшим количеством машинного масла и насеивали на нее (сито 40 мкм) тонкий слой поликристаллического кремния. Образцы изучали на рентгеновских аппаратах ДРОН-3М и ДРОН-РМ4. Условия съемки подробно описаны в [11]. Все образцы исследовались в области углов $2\theta = 5 \div 140^\circ$. Съемки в интервалах $2\theta = 20 \div 140^\circ$ проходили по точкам с шагом $0,1^\circ$, время накопления 20 с.

Количественный рентгенофазовый анализ (РФА) был проведен с использованием программы Powder Cell 2.4 [12]. Профили отражений описывали функцией Лоренца. Координаты атомов и тепловые факторы задавали в соответствии с известными в литературе данными. При расчетах уточняли следующие факторы: количественные соотношения фаз, параметры элементарных ячеек (a , c), профильные параметры (u , v , w), заселенности позиций, смещение образца относительно оси гониометра, факторы расходимости дифрактограмм (R_p — профильный, R_{wp} — профильный весовой, R_{exp} — экспериментальный). Полученные результаты представлены в табл. 1.

Микротвердость образцов A1, B1 и B2 измеряли на установке ПМТ-3 методом вдавливания алмазной пирамиды (по Виккерсу) с уг-

лом при вершине 136° [13, 14]. Из-за неровности поверхности в некоторых областях покрытие осталось незатронутым, а в других было полностью удалено (см. рис. 1, б, зона 1). Микротвердость изучали на пограничных (между указанными областями) полированных участках (см. рис. 1, б, зона 2). Было сделано 10 отпечатков. На пирамиду действовала сила 200 г с выдержкой 15 с. Диагональ каждого отпечатка измеряли не менее трех раз и при расчетах использовали среднее значение.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Экспериментальные профили всех полученных дифрактограмм в общем идентичны и отличаются лишь относительными интенсивностями пиков. Вид экспериментальных дифрактограмм, а также результирующие разностные кривые для образцов A1, A3 и B1 приведены на рис. 2. Буквой «к» обозначены линии, отнесенные к кубической фазе. Все остальные рефлексы принадлежат гексагональной фазе, которую по аналогии с α -Ti будем называть α -фазой. Далее в тексте эти фазы будут фигурировать как β -TiX (кубическая) и α -TiX (гексагональная), где X означает, что все легкие элементы, попадающие в зону реакции (B, C,

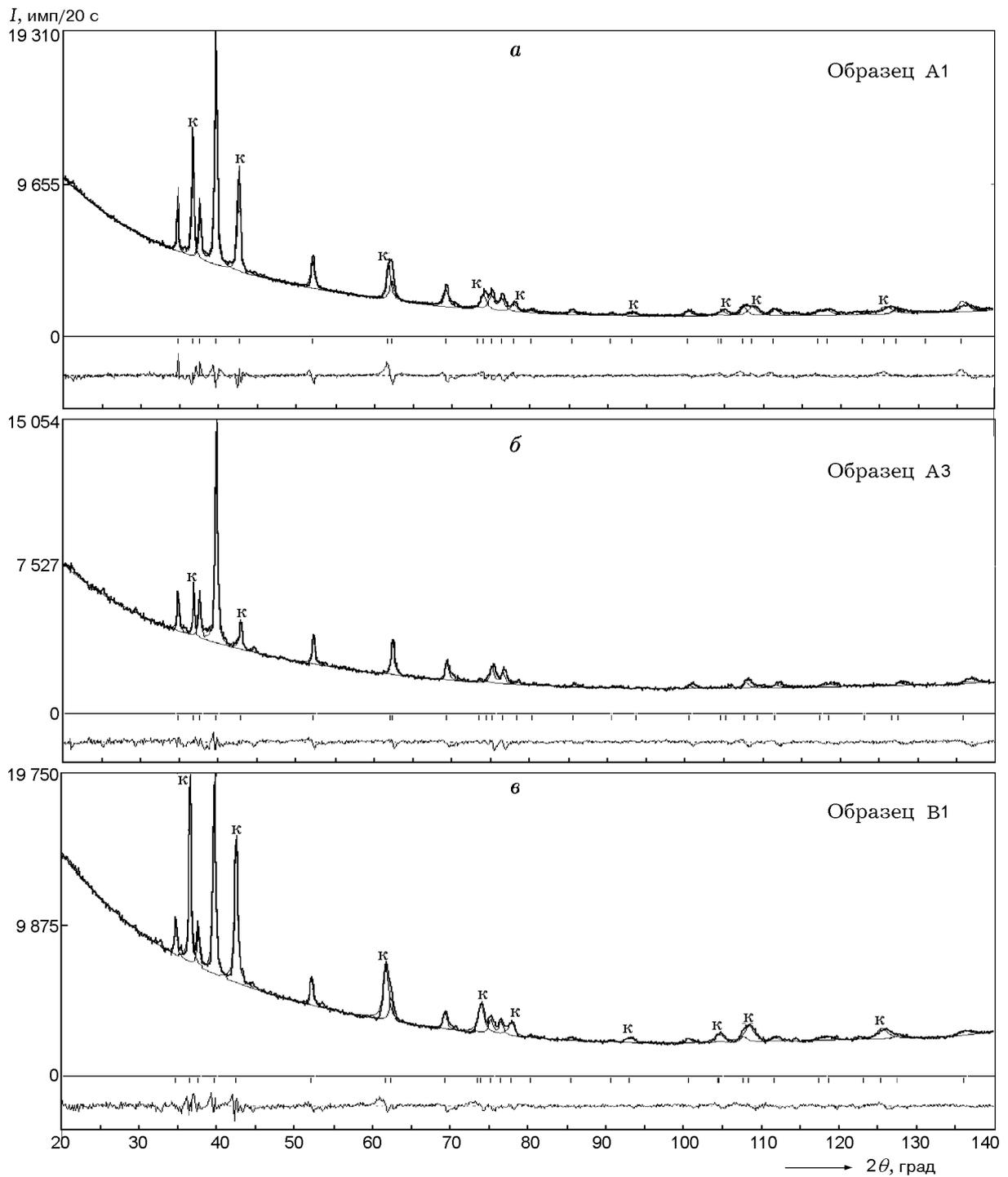


Рис. 2. Дифрактограммы образцов:

толстая линия — эксперимент, тонкая — расчетный профиль, под ними показаны расчетное положение пиков и разностные кривые

Таблица 2
Рентгенографические данные для структур β -TiX

Номер образца и ссылка на источник	Состав	a , Å
[15, N 32-1383]	TiC	4,3280
[16, с. 80]	TiC _{0,98}	4,327
[16, с. 80]	TiC _{0,48}	4,295
[17]	TiC _{0,64} H _{0,31}	4,315
[15, N 42-1488]	TiC _{0,3} N _{0,7}	4,2644
[15, N 42-1489]	TiC _{0,7} N _{0,3}	4,2971
[16, с. 93]	TiC _{0,55} O _{0,43}	4,305
[16, с. 93]	TiC _{0,4} O _{1,4}	4,202
[15, N 38-420]	TiN	4,242
[15, N 8-117]	TiO	4,177
$\alpha = 45^\circ$, C + NH ₄ NO ₃ , 1 : 1 (V) [7]	β -TiX	4,299
$\alpha = 30^\circ$, C + NH ₄ NO ₃ , 1 : 1 (V) [9]	β -TiX	4,269 ÷ 4,306
$\alpha = 30^\circ$, C + NH ₄ NO ₃ , 1 : 2 (V) [9]	β -TiX	4,256 ÷ 4,259
$\alpha = 30^\circ$, C + NH ₄ NO ₃ , 1 : 3 (V) [9]	β -TiX	4,242 ÷ 4,291
$\alpha = 30^\circ$, опыт А, настоящая работа	β -TiX	4,229 ÷ 4,240
$\alpha = 30^\circ$, опыт В, настоящая работа	β -TiX	4,250 ÷ 4,256

N, O, H), могут присутствовать в этих фазах. В [10] подробно обсуждались трудности определения их составов и сделан вывод, что с использованием только метода рентгеновской дифракции точно определить состав достаточно проблематично.

Опыт А. Уточненные значения параметров элементарных кубических ячеек β -TiX лежат в довольно узком интервале — 4,23 ÷ 4,24 Å. Это близко к имеющимся в литературе значениям параметра a для TiN (табл. 2). В пользу преимущественно этой фазы (особенно в центральной области мишени) свидетельствует и золотистый цвет мишени. Согласно данным количественного РФА в образцах А1 и А2 содержание кубической фазы заметно выше, чем в образце А3. Поверхность последнего имеет более темный цвет. Очевидно, что такая неоднородность связана с более «мягкими» условиями реакции в периферийных областях по сравнению с центральной зоной, куда непосредственно попадает кумулятивный поток.

Уточненные параметры элементарных ячеек для α -TiX лежат в интервалах $a = 2,978 \div 2,984$ Å и $c = 4,781 \div 4,798$

(табл. 3). Наиболее близкие параметры ячейки для подобных фаз, приведенные в литературе, $a = 2,9702$ Å, $c = 4,7910$ Å для фазы α -TiO_{0,337}. Для металлического α -Ti эти параметры равны 2,9505 и 4,6826 Å соответственно.

Опыт В. Выше уже отмечалось сходство дифрактограмм образцов из опытов А и В. Сравнивая результаты РФА, можно отметить и близость фазового состава. Особенно близки количественные соотношения фаз в образцах из центров мишеней. Это очень интересный результат, так как раньше мы только предполагали, что в описываемой реакции могут участвовать газообразные продукты взрыва. Теперь это предположение подтверждено экспериментально. Значения параметров элементарных ячеек гексагональных фаз в пределах погрешности совпадают. Наибольшие отличия между образцами А и В наблюдаются в параметрах кубической фазы.

Обнаруженное сходство рентгенографических характеристик образцов из различных опытов можно объяснить следующим образом. Взрывчатка, используемая в обоих опытах, содержит гексоген и тринитротолуол, причем ее

Таблица 3

Рентгенографические данные для структур α -TiX

Номер образца и ссылка на источник	Состав	a , Å	c , Å
[15, N 44-1294]	Ti	2,9505	4,6826
[18, с. 17]	α -TiC _{0,016}	2,9550	4,7025
[15, N 44-1095]	α -TiN _{0,26}	2,956	4,765
[15, N 41-1352]	α -TiN _{0,3}	2,9737	4,7917
[19]	α -TiO _{0,337}	2,9702	4,7910
[16, с. 94]	α -TiC _{0,5} H _{0,3}	3,075	5,070
[17]	α -TiC _{0,43} H _{1,0}	3,075	5,147
$\alpha = 45^\circ$, C + NH ₄ NO ₃ , 1 : 1 (V) [7]	α -TiX	2,968	4,700
$\alpha = 30^\circ$, C + NH ₄ NO ₃ , 1 : 1 (V) [9]	α -TiX	2,966 ÷ 2,978	4,686 ÷ 4,779
$\alpha = 30^\circ$, C + NH ₄ NO ₃ , 1 : 2 (V) [9]	α -TiX	2,979 ÷ 2,983	4,778 ÷ 4,782
$\alpha = 30^\circ$, C + NH ₄ NO ₃ , 1 : 3 (V) [9]	α -TiX	2,978 ÷ 2,982	4,784 ÷ 4,786
$\alpha = 30^\circ$, опыт А, настоящая работа	α -TiX	2,978 ÷ 2,984	4,781 ÷ 4,798
$\alpha = 30^\circ$, опыт В, настоящая работа	α -TiX	2,981 ÷ 2,982	4,783 ÷ 4,789

масса значительно превосходит массу конической облицовки. Таким образом, именно газообразные продукты взрыва являются определяющим (доминирующим) фактором при образовании фаз на поверхности мишени.

Микротвердости полученных покрытий на образцах В1, В2 лежат в диапазонах $H_V = 653 \div 1827$ и $596 \div 1633$ кг/мм² соответственно. Это ниже значений, которые удалось получить ранее (2600 кг/мм²) в экспериментах с облицовкой, изготовленной из смеси сажи и аммиачной селитры [10]. Однако это все равно в 4–8 раз выше, чем микротвердость чистого титана. Нижние границы интервалов соответствуют твердости титановых сплавов ВТ1, ВТ3, ОТ4-1.

Более интересные результаты удалось получить на образцах А1 и А2. Непосредственно перед измерениями их поверхность исследовали под микроскопом. Отмечено существенное различие шлифованных участков по цвету и чистоте. Условно выделено три зоны. Первая из них характеризуется плохим качеством шлифовки поверхности (видны многочисленные царапины, бороздки) и низкими значениями микротвердости (в среднем $H_V \approx 500$ кг/мм²). По всей видимости, эти участки частично или полностью состоят из материала подложки. Промежуточная зона — это собственно само покрытие. Его микротвердость

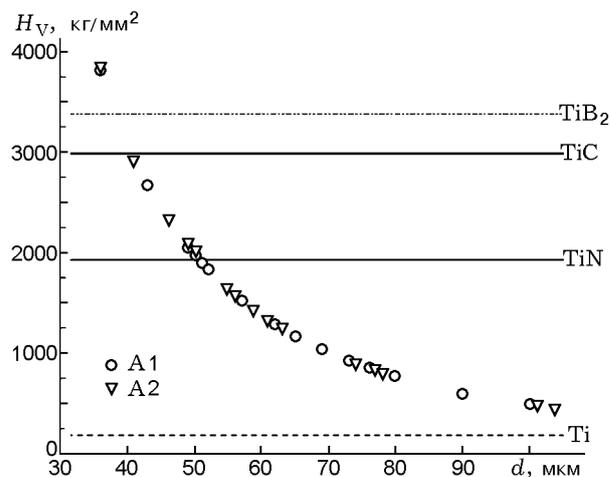


Рис. 3. Номограмма, связывающая размер диагонали d отпечатка алмазной пирамиды с микротвердостью образца H_V

растет в направлении от первой, плохо отшлифованной зоны к нешлифованным областям в интервале $800 \div 1976$ кг/мм². Очевидно, что причиной этого является увеличение толщины слоя покрытия. Внутри этой зоны находятся участки, представляющие наибольший интерес. В лучах электролампы микроскопа они имеют более темную окраску. Среднее значение микротвердости на этих участках $2671 \div$

2938 кг/мм², максимальное — 3811 кг/мм². Полученные значения H_V для образцов А1 и А2 приведены на рис. 3. Значения микротвердости для Ti, TiN, TiC и TiB₂ взяты из [9]. С учетом цвета участков с максимальным значением H_V можно сделать предположение, что они более богаты бором. Следует пояснить, что известные в литературе фазы TiB₂ имеют гексагональную ячейку ($a = 3,026$, $c = 3,313$ Å) и действительно характеризуются одним из наиболее высоких значений микротвердости. Однако в данных экспериментах линий такой фазы не обнаружено. По-видимому, бор входит в состав описанных нами кубической и гексагональной фаз и его количество может меняться.

В дальнейшем планируется продолжение экспериментов с бором. С учетом уже имеющегося опыта предполагается использовать облицовки, изготовленные из смеси мелкодисперсных порошков титана и бора для увеличения толщины покрытий. Также интересно изучить динамику результатов при увеличении скорости кумулятивной струи за счет уменьшения угла раствора конуса облицовки.

ЛИТЕРАТУРА

- Пульцин Н. М. Взаимодействие титана с газами. М.: Металлургия, 1969.
- А. с. 1729035, СССР. Устройство для нанесения покрытий / Кабулашвили В. Г., Кинеловский С. А., Попов Ю. Н., Тришин Ю. А. // Бюл. изобрет. 1992. № 15.
- Пат. RU 2144574С1. Способ нанесения покрытий тугоплавких металлов и их соединений с легкими неметаллами / Громилов С. А., Кинеловский С. А., Попов Ю. Н., Тришин Ю. А. // Открытия. Изобретения. 2000. № 2.
- Громилов С. А., Кинеловский С. А., Попов Ю. Н., Тришин Ю. А. О возможности физико-химических превращений веществ при кумулятивном нанесении покрытий // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 6. С. 127–130.
- Пат. RU 2137709 С1. Способ получения соединений металл — легкий неметалл / Громилов С. А., Кинеловский С. А., Попов Ю. Н., Тришин Ю. А. // Открытия. Изобретения. 1999. № 26.
- Громилов С. А., Кинеловский С. А., Попов Ю. Н., Тришин Ю. А. Рентгенографическое исследование слоев TiC_x, полученных кумулятивным нанесением // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2000. № 6. С. 3–6.
- Громилов С. А., Кинеловский С. А. Образование фаз при соударении кумулятивного потока частиц с титановой мишенью // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 1. С. 129–134.
- Гусев А. И. Фазовые равновесия, фазы и соединения в системе Ti–C // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 6. С. 507–532.
- Самсонов Г. В. Исследование физико-химической природы металлоподобных и неметаллических тугоплавких соединений методом микротвердости // Методы испытания на микротвердость. Приборы. М.: Наука, 1965. С. 59–71.
- Громилов С. А., Алексеев А. В., Кинеловский С. А., Киреевко И. Б. Исследование слоев, полученных при улавливании кумулятивной струи на титановую мишень // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 6. С. 131–136.
- Громилов С. А., Кинеловский С. А., Киреевко И. Б. Исследование поверхности титановой мишени после взаимодействия с кумулятивным потоком частиц // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 5. С. 127–132.
- Kraus W., Nolze G. POWDER CELL — a program for representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // J. Appl. Cryst. 1996. V. 29. P. 301.
- ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. Введ. с 01.01.77.
- ГОСТ 299-75. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. Введ. с 01.07.76.
- Powder Diffraction File. Inorganic Phases. Alphabetical Index. ICDD. USA. 1995.
- Самсонов Г. В., Упадхья Г. Ш., Нешпор В. С. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наук. думка, 1974.
- Соколова Е. И., Мартиросян Н. А., Нерсисян М. Д. Термическая устойчивость карбонидов титана // Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26, вып. 7. С. 1949–1951.
- Стормс Э. Тугоплавкие карбиды. М.: Атомиздат, 1970.
- Макаров Е. С., Кузнецов Л. М. Кристаллическое строение и химическая природа низших окислов титана TiO_{0–0,48} // Журн. структурной химии. 1960. Т. 1, № 2. С. 170–177.

Поступила в редакцию 24/IV 2003 г.