

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВОЙ МИШЕНИ ПОСЛЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С КУМУЛЯТИВНЫМ ПОТОКОМ ЧАСТИЦ

С. А. Громилов, С. А. Кинеловский\*, И. Б. Киреенко

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, 630090 Новосибирск, grom@che.nsk.su  
\*Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск

В условиях кумулятивного взрыва на титановых мишенях получены покрытия, содержащие карбиды вольфрама —  $\beta$ -WC<sub>1-x</sub> и W<sub>2</sub>C<sub>1-x</sub>. В эксперименте использованы конические облицовки с углом раствора 30°, изготовленные из смеси мелкодисперсных порошков вольфрама, графита и аммиачной селитры. Проведен сравнительный количественный рентгенофазовый анализ верхних и нижних слоев покрытия. Значение параметра элементарной кубической ячейки фазы  $\beta$ -WC<sub>1-x</sub> в нижнем слое выходит за пределы известного в литературе интервала. Изучена микротвердость в разных участках мишени.

Ключевые слова: кумулятивный взрыв, покрытие, рентгенофазовый анализ, карбиды вольфрама, микротвердость.

Изготовление облицовки кумулятивного заряда из пористого материала при определенных условиях приводит к тому, что вместо компактной кумулятивной струи образуется разуплотненный поток частиц исходного материала. Этот поток может быть использован для нанесения покрытия на мишень [1, 2]. В работах [3, 4] было показано, что реализуемые в кумулятивных течениях уровни давления и температуры позволяют проводить синтез некоторых фаз (карбидов, нитридов и др.) непосредственно в процессе схлопывания облицовки. Для этого используют механические смеси различных мелкодисперсных порошков, например, металла и графита или металла и аммиачной селитры. В работах [5–7] было установлено, что образование карбидов и карбонитридов титана и вольфрама существенно зависит от характеристик кумулятивного устройства, в частности от угла раствора конической облицовки. Уменьшение этого угла приводит как к повышению температуры кумулятивной струи, так и к увеличению ее скорости.

Настоящее исследование посвящено изучению образцов, полученных в результате взаимодействия механических смесей мелкодисперсных порошков вольфрама, графита и аммиачной селитры в кумулятивной струе. Ранее нами было показано [7], что при использовании облицовок с углом раствора  $\alpha = 90^\circ$  усло-

вия в кумулятивной струе недостаточны для образования карбидов вольфрама. Переход на облицовки с углом  $\alpha = 75^\circ$  привел к синтезу W<sub>2</sub>C. При дальнейшем уменьшении угла конической облицовки до 60° образуется смесь W<sub>2</sub>C и  $\alpha$ -WC, а при  $\alpha = 45^\circ$  появляется еще и высокотемпературная фаза  $\beta$ -WC. Было показано, что введение азота и кислорода (использовали аммиачную селитру) в зону реакции приводит к значительным изменениям фазового состава. При этом практически полностью исчезает фаза  $\beta$ -WC и значительно снижается количество других фаз карбидов вольфрама [7].

В настоящей работе температура синтеза была увеличена за счет уменьшения угла облицовки до 30°, проведено сравнение результатов опытов с использованием титановых мишеней и ловушек, заполненных водой, а также выполнен количественный рентгенофазовый анализ образцов, полученных с использованием аммиачной селитры и без нее. Исследовано изменение фазового состава по глубине покрытия, и определена его микротвердость.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Основные характеристики использованных кумулятивных устройств аналогичны описанным в [3–7]. В качестве взрывчатки брали смесь тринитротолуола (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>) с гексогеном (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>) в соотношении 1 : 1 по объему (масса заряда 200 г). При подрыве заряды располагали на расстоянии 40 ÷ 50 см от мишени — титановой пластинки толщиной 1 ÷ 2 мм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 01-03-32873).

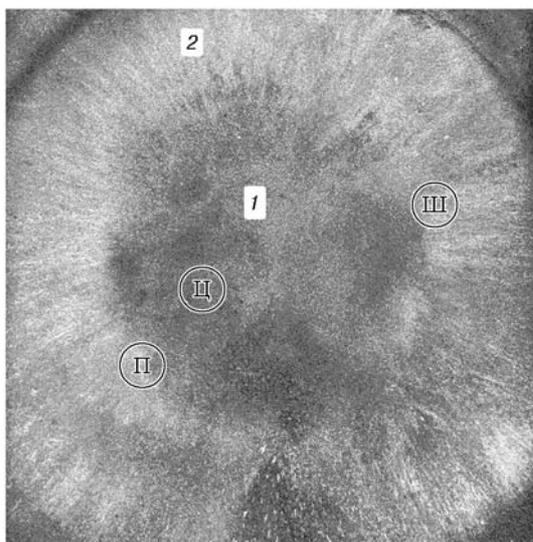


Рис. 1. Общий вид мишени:

1 — центральная зона, 2 — кольцевая зона, закрытая в момент взрыва стальным стаканом; буквами обозначены участки, из которых были приготовлены образцы для исследования

На пластине стояло массивное стальное кольцо с внутренним и наружным диаметрами 70 и 130 мм соответственно, которое предохраняло пластину от значительных деформаций при взрыве заряда. Внутренняя часть кольца ограничивала зону прямого воздействия потока частиц на мишень. В области, находящейся под стенками кольца, соударение частиц по нормали, наоборот, отсутствовало, а имелось поперечное движению струи растекание частиц под кольцом по поверхности пластины.

В первом опыте объемное соотношение вольфрама и графита в смеси равнялось 1 : 1, во втором опыте к ним подмешивали аммиачную селитру ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) и общее соотношение компонентов составляло 1 : 1 : 1. Размер частиц всех компонентов  $\approx 100$  мкм. После тщательного перемешивания указанную смесь засыпали в зазор между двумя соосными бумажными конусами ( $\alpha = 30^\circ$ ).

В результате двух экспериментов со смесями 1 : 1 и 1 : 1 : 1, где в качестве мишени выступала титановая подложка, были получены слои из продуктов реакции толщиной до 200 мкм. Визуально слои неоднородны (рис. 1). Хорошо выделена центральная зона 1 мишени, куда попадала кумулятивная струя. Диаметр центрального пятна  $\approx 70$  мм. В прилегающей к нему кольцевой зоне 2 отчетливо видны сле-



Рис. 2. Вид образца, вырезанного из зоны III, после шлифования

ды радиального растекания кумулятивного потока по поверхности мишени.

Третий эксперимент был проведен со смесью 1 : 1 в условиях, максимально приближенных к описанным ранее. Отличие заключалось в том, что продукты реакции улавливались в специальную ловушку, заполненную водой. После взрыва содержимое ловушки процеживали через бумажный фильтр, осадок сушили на воздухе. Далее, для отделения бумажных волокон (оставшихся от использованных бумажных конусов) порошок просеивали через сито с ячейками 100 мкм.

Для проведения рентгендифрактометрических исследований полученный в опыте с ловушкой продукт наносили (с использованием гептана) на полированную поверхность стандартной кварцевой кюветы (далее образец Л). Из мишени (опыт 1 : 1 : 1) вырезали три участка — один из центра напыленного пятна (рис. 1, образец Ц), два других из прилегающей периферийной области. Все образцы готовили в виде шайб диаметром  $\approx 26$  мм. Одна шайба из периферийной области была слегка отшлифована (рис. 1, образец Ш), другая не обрабатывалась (образец П). Вид поверхности образца Ш приведен отдельно на рис. 2. Из центральной зоны мишени (опыт 1 : 1) был вырезан образец А. Для установки шайб на прибор было использовано стандартное кварцевое кольцо из комплекта гониометра ГУР-8. Рабочие поверхности шайбы и кольца совмещали с

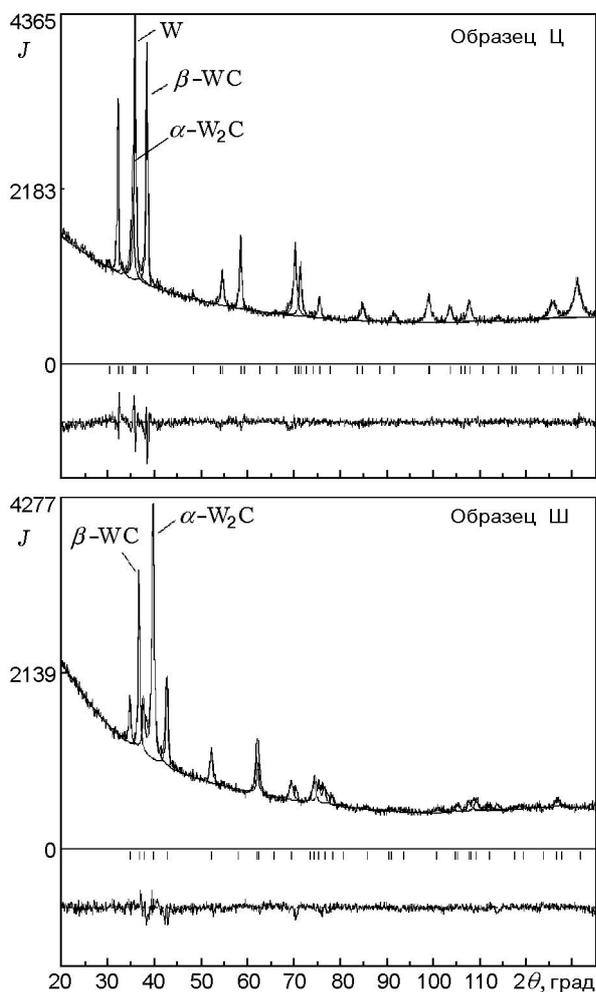


Рис. 3. Дифрактограммы образцов

помощью мелкошлифованной стеклянной пластинки. Это состояние фиксировали с помощью пластилина. Описанное крепление позволило, несмотря на некоторые неровности шайбы, в среднем вывести исследуемую поверхность на ось гониометра и применить съемку с вращением образца в собственной плоскости.

Образцы изучались на рентгеновском аппарате ДРОН-SEIFERT-RM4 ( $R = 192$  мм,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией, щели Соллера на первичном и отраженном пучках  $2,5^\circ$ ) при комнатной температуре. Ширина щели, определяющей расходимость первичного пучка в экваториальной плоскости, составляла 2 мм. Высота щели, ограничивающей высоту пучка в аксиальном направлении, 12 мм. Таким образом, в районе  $2\theta \approx 40^\circ$

(область наиболее сильных дифракционных отражений) размер облучаемой поверхности был  $\approx 13 \times 13$  мм. Дифрактограммы (рис. 3) были сняты в области углов  $2\theta = 20 \div 140^\circ$  с шагом  $0,1^\circ$  и временем накопления 60 с. Во всех изученных образцах обнаружена большая доля аморфной составляющей. Рентгенофазовый анализ всех образцов проведен с применением программы PowderCell [8]. Для описания профилей отражений была использована функция Лоренца. Полученные результаты — параметры элементарных ячеек ( $a$ ,  $c$ ), объемное содержание фаз, характеристики профилей дифракционных отражений ( $u$ ,  $v$ ,  $w$ ) и факторы расходимости дифрактограмм ( $R_{exp}$  — экспериментальный,  $R_p$  — профильный,  $R_{wp}$  — профильный весовой) — приведены в таблице.

Микротвердость покрытия (образец Ш) определяли по Виккерсу на микротвердомере ПМТ-3 методом вдавливания алмазной пирамиды с углом при вершине  $136^\circ$  [9, 10]. На пирамиду действовала сила 200 г с выдержкой по нагрузке в течение 15 с. Было сделано восемь отпечатков, диагональ каждого измеряли не менее трех раз.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Сравним результаты опытов (1 : 1) с улавливанием кумулятивной струи на титановую подложку (образец А) и в ловушку с водой (образец Л). Очевидно, что условия закаливания образцов в этих случаях совершенно разные. Действительно, наибольшее отличие (см. таблицу) наблюдается в параметрах элементарной ячейки высокотемпературной фазы  $\beta\text{-WC}$  [8, № 20-1309]. Обнаружены также другие фазы —  $\text{W}_2\text{C}$  [8, № 35-776], металлический вольфрам и графит. Относительное содержание обнаруженных кристаллических фаз в образцах А и Л достаточно близко по объему. Основная доля приходится на графит. При добавлении в исходную смесь аммиачной селитры картина заметно меняется: объемная доля графита уменьшается с 70 % до нуля.

Состав образцов Ц и П (опыт 1 : 1 : 1) в целом похож: основными кристаллическими фазами являются  $\beta\text{-WC}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$  и  $\text{W}$ . Графит отсутствует. Дифрактограмма образца Ц приведена на рис. 3. Как видно из таблицы, количественный фазовый состав указанных образцов заметно отличается. Это можно связать с неоднородностью кумулятивной струи, растеканием ее по поверхности мишени и отличием

Результаты рентгенографического исследования

Характеристика	Образцы				
	А	Л	Ц	П	Ш
$a(W)$ , Å	3,168 (5)	3,161 (5)	3,163 (5)	3,160 (5)	—
$u, v, w(W)$	0,07; 0; 0,10	-0,35; 1,11; -0,31	0,49; 0,01; 0,08	0,19; 0,28; 0,12	—
$a(\beta-W_2C)$ , Å	4,251 (6)	4,229 (6)	4,230 (6)	4,262 (6)	4,225 (6)
$u, v, w(\beta-W_2C)$	0,50; 0,02; 0,08	0,22; 0,06; 0,03	0,39; 0; 0,04	0,50; 0; 0,11	0,50; 0,02; 0,24
$a(\alpha-W_2C)$ , Å	2,978 (5)	2,989 (5)	2,984 (5)	2,975 (5)	2,972 (5)
$c(\alpha-W_2C)$ , Å	4,713 (6)	4,729 (6)	4,731 (6)	4,714 (6)	4,758 (6)
$c/a$	1,58	1,58	1,59	1,58	1,60
$u, v, w(\alpha-W_2C)$	0,50; 0,12; 0,07	0,26; 1,56; -0,44	0,48; 0; 0,33	0,50; 0,06; 0,04	-0,36; 1,35; -0,26
$W_2C$ , % (по объему)	10	3	37	13	64
$\beta-W_2C$ , % (по объему)	18	6	33	51	36
$W$ , % (по объему)	2	1	30	36	—
Графит, % (по объему)	70	90	—	—	—
$R_p$ , %	3,84	2,37	3,63	3,79	3,39
$R_{wp}$ , %	5,04	3,41	4,74	4,90	4,49
$R_{exp}$ , %	3,16	1,97	3,46	3,39	3,43

Примечание. Цифры в скобках — погрешности измерения.

условий закаливания и распада фаз в разных участках мишени. Очевидно, что такая неоднородность должна иметь место и по глубине слоя.

Еще раз подчеркнем, что поверхность образца Ш была только слегка отшлифована, сохранились бороздки растекания кумулятивной струи. Тем не менее соотношение фаз в сравнении с образцом П, наиболее близким по условиям получения, заметно изменилось. Прежде всего, полностью исчез вольфрам. Это прямо свидетельствует о том, что он был сосредоточен в основном в верхних слоях мишени. Нижние (приповерхностные) слои представлены высокотемпературными фазами  $\beta-W_2C$  и  $W_2C$ . Дифрактограмма образца Ш приведена на рис. 3.

Остановимся отдельно на условиях образования высокотемпературной кубической фазы  $\beta-W_2C$  в статических условиях. Согласно [11] при нормальном давлении она образуется по перитектической реакции при температуре

2875 °С, устойчива вплоть до 2525 °С и далее распадается на  $W_2C$  и  $\alpha-W_2C$ . В действительности,  $\beta-W_2C$  является фазой переменного состава  $\beta-W_2C_{1-x}$  и имеет достаточно широкую область гомогенности. В литературе описаны такие фазы, у которых индекс  $x$  меняется от 0 до 0,41. Уменьшение содержания углерода в фазе  $\beta-W_2C_{1-x}$  от 1 до 0,59 приводит к уменьшению параметра элементарной кубической ячейки  $a$  от 4,266 до 4,241 Å. В [12] рассматривалось получение  $\beta-W_2C$  при высоком давлении. Было показано, что при давлениях 30 ÷ 70 кбар эта фаза образуется в очень узком диапазоне температур (в районе 1800 °С) и только при использовании стабилизатора TiC (в количестве 0,1 ÷ 2 ат. %). При этом параметр кубической ячейки равен  $a = 4,336$  Å. Авторы [12] связали это с растворением TiC в  $\beta-W_2C$  и образованием твердого раствора типа (Ti, W)C. Однако приведенное значение  $a$  заметно больше, чем в известных фазах  $TiC_{1-x}$  с  $a = 4,295 \div 4,327$  Å. В [8, № 20-1309] описана

фаза  $(W, Ti)C_{1-x}$ , в которой параметр  $a$ , наоборот, заметно меньше и равен  $4,235 \text{ \AA}$ . Учитывая трудности с определением химического состава карбидных фаз, в обоих случаях можно сомневаться в правильности формул, приписываемых составам фаз.

В нашем случае фаза  $\beta\text{-WC}$  образуется в динамических условиях. Полученное на образце III значение параметра  $a = 4,225(6) \text{ \AA}$  существенно выходит за пределы указанного ранее интервала  $4,241 \div 4,266 \text{ \AA}$  [11], причем в отличие от [12] — в сторону уменьшения значений. Очевидно, что здесь нельзя однозначно говорить о понижении содержания углерода в описанной фазе, так как возможно вхождение в ее состав других легких элементов, в первую очередь азота и кислорода. Частичная замена углерода этими элементами приводит именно к уменьшению параметра  $a$  [11]. Кроме того, ранее нами было обнаружено [6] взаимодействие исходных компонентов не только в момент схлопывания облицовки, но и на поверхности мишени-подложки. В образцах, полученных при использовании титановых мишеней и конических облицовок из мелкодисперсного графита ( $\alpha \leq 75^\circ$ ), установлено наличие карбида титана, поэтому мы не исключаем возможность участия титана в образовании зафиксированных кристаллических фаз в приповерхностных слоях мишени.

Вторая зафиксированная фаза — гексагональная модификация  $W_2C$ , так же как и  $\beta\text{-WC}_{1-x}$ , допускает дефицит углерода  $\approx 20\%$ . Здесь также наблюдались значительные изменения параметров элементарной ячейки (особенно параметра  $c$ ) в образцах II и III.

Микротвердость образца III изменяется в широком интервале:  $1240 \div 2240 \text{ кг/мм}^2$ . Этот интервал перекрывает известные в литературе значения  $1300 \div 2200$  и  $1810 \div 2060 \text{ кг/мм}^2$  для  $WC$  и  $W_2C$  соответственно [13]. Микротвердость упоминавшегося ранее образца (содержащего  $\beta\text{-WC}_{1-x}$ ), полученного в статических условиях [12], была несколько ниже  $2138 \text{ кг/мм}^2$ .

Таким образом, в данной работе методом кумулятивного синтеза при использовании облицовок с углом  $\alpha = 30^\circ$  получены высокотемпературные модификации карбидов вольфрама. Использование разных мишеней (титановая мишень или ловушка с водой) заметно не влияет на количество и кристаллографические характеристики этих фаз. Особый интерес вы-

зывают обнаруженные в ряде образцов фазы  $\beta\text{-WC}_{1-x}$  с параметрами кубической гранцентрированной ячейки  $a < 4,24 \text{ \AA}$ , т. е. выходящими за пределы известного в настоящее время интервала. Показано, что введение аммиачной селитры приводит к значительному увеличению доли карбидов вольфрама в образце, а металлический вольфрам сосредоточен в основном на поверхности мишени. Значения микротвердости приповерхностного слоя изменяются в широких пределах, максимальное зафиксированное значение немного выше известного из литературы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. 1729035, СССР. Устройство для нанесения покрытий / В. Г. Кабулашвили, С. А. Кинеловский, Ю. Н. Попов, Ю. А. Тришин. // Бюл. изобрет. 1992. № 15.
2. Пат. RU 2144574C1. Способ нанесения покрытий тугоплавких металлов и их соединений с легкими неметаллами / С. А. Громилов, С. А. Кинеловский, Ю. Н. Попов, Ю. А. Тришин // Открытия. Изобретения. 2000. № 2.
3. 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.
4. Пат. RU 2137709 C1. Способ получения соединений металл — легкий неметалл / С. А. Громилов, С. А. Кинеловский, Ю. Н. Попов, Ю. А. Тришин // Открытия. Изобретения. 1999. № 26.
5. Громилов С. А., Кинеловский С. А., Попов Ю. Н., Тришин Ю. А. Рентгенографическое исследование слоев  $TiC$ , полученных кумулятивным нанесением // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2000. № 6. С. 3–6.
6. Громилов С. А., Кинеловский С. А., Тришин Ю. А. и др. Образование фаз в системе  $W-C$  при кумулятивном нанесении покрытий // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2001. № 6. С. 82–84.
7. Кинеловский С. А., Громилов С. А. Особенности образования кристаллических фаз системы  $W-C-N$  в кумулятивном процессе // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 2. С. 135–139.
8. Powder Diffraction File. Inorganic Phases. Alphabetical Index. ICDD. USA. 1995.
9. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. Введ. с 01.01.77.
10. ГОСТ 299-75. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. Введ. с 01.07.76.

11. Самсонов Г. В., Упадхая Г. Ш., Нешпор В. С. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наук. думка, 1974.
12. Севастьянова Л. Г., Великодный Ю. А., Зубова Е. В. и др. Получение кубического карбида вольфрама при высоком давлении // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229, № 2. С. 357.
13. Ковальченко М. С., Роговой Ю. И. Анизотропия микротвердости поликристаллических карбидов переходных металлов VI группы / Порошковая металлургия. 1971. Т. 2. С. 93.

*Поступила в редакцию 12/XI 2002 г.*

---