

ОБРАЗОВАНИЕ ФАЗ ПРИ СОУДАРЕНИИ КУМУЛЯТИВНОГО ПОТОКА ЧАСТИЦ С ТИТАНОВОЙ МИШЕНЬЮ

С. А. Громилов, С. А. Кинеловский*

Институт неорганической химии СО РАН, 630090 Новосибирск, grom@che.nsc.ru

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

Показана возможность химического взаимодействия кумулятивного потока, содержащего углерод, с титановой мишенью. Проведено рентгенодифрактометрическое исследование верхних слоев мишеней, полученных в серии опытов. Исследована зависимость фазового состава от условий проведения эксперимента и состава исходной пористой облицовки.

ВВЕДЕНИЕ

Облицовка кумулятивного заряда, изготовленная из пористого материала, при определенных условиях взамен компактной кумулятивной струи образует разуплотненный поток частиц, который вместо пробивания преграды может быть использован для нанесения покрытия на преграду-подложку [1]. Ранее было показано, что реализуемые в кумулятивных течениях уровни давлений и температуры позволяют проводить синтез двойных и более сложных соединений из механических смесей мелкокристаллического металла и порошка, содержащего легкие элементы [2, 3]. В [4] была изучена зависимость состава карбидов и карбонитридов титана, синтезированных в процессе обжата кумулятивной облицовки, от условий проведения опытов, в частности от характеристик кумулятивного устройства.

В работе [5] представлены результаты опытов с механическими смесями порошков вольфрама и графита (или сажи). При использовании титановых мишеней несколько неожиданно было зафиксировано образование кубической модификации карбида титана. Это свидетельствовало о том, что в момент встречи кумулятивного потока с поверхностью мишени условия таковы, что углерод способен реагировать с титановой подложкой. Контрольные опыты с использованием механических смесей Ni+C и Cu+C подтвердили протекание такой реакции — во всех случаях было зафиксировано образование карбида титана. Надо отметить, что это фаза переменного состава TiC_x , где x

может изменяться от 1 до 0,48, а параметр элементарной ячейки a — от 4,328 до 4,295 Å [6, 7].

В данной работе приведены результаты опытов по улавливанию углеродсодержащих кумулятивных струй на титановые мишени в разных условиях. Представлялось интересным оценить влияние кинематических характеристик струйного потока на процессы, происходящие на поверхности мишени, а также проследить за протеканием реакций в присутствии других элементов, в частности азота и кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Основные характеристики примененных в экспериментах кумулятивных устройств, аналогичны описанным в [2, 4, 5]. Порошки графита, сажи, аммиачной селитры и мочевины, а также их смеси в различных соотношениях компонентов, засыпали в зазор между двумя соосновными конусами, изготовленными из тонкого картона. Углы раствора конусов (α) составляли 45 и 90°. При подрыве заряды располагались на расстоянии 400 ÷ 500 мм от титановых мишеней, представляющих собой пластинки толщиной 1 ÷ 5 мм. В результате проведенных экспериментов на подложках были получены прочные сплошные покрытия толщиной до 200 мкм.

Для проведения рентгенодифрактометрических исследований визуально выбирали наиболее ровные и однородные участки мишеней, а образцы готовили в виде шайб диаметром меньше внутреннего диаметра стандартного латунного кольца из комплекта гониометра ГУР-8 (≈ 26 мм). В случае больших неровностей шайбу вначале рихтовали, а затем слег-

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-01-00844).

ка шлифовали ее поверхность. Шайбу устанавливали в кольцо с помощью мелкошлифованной плоскости стеклянной пластинки путем совмещения их рабочих поверхностей, а фиксировали с обратной стороны с помощью пластилина. Такое крепление позволило, несмотря на неидеально ровную поверхность, в среднем вывести плоскость образца на ось гониометра.

Рентгенографическое исследование проведено на дифрактометрах ДРОН-3М и ДРОН-SEIFERT-RM4 ($R = 192$ мм, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией, щели Соллера $2,5^\circ$, экваториальная расходимость первичного пучка $\approx 2,5^\circ$) в области углов $2\theta = 5 \div 80^\circ$. Дифрактограммы образцов, приготовленных из разных участков одной и той же мишени, заметно отличаются, что подтверждает визуальную картину неоднородности покрытия. Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен с использованием литературных рентгенографических данных [6–8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Использование конусов с $\alpha = 90^\circ$ не привело к образованию карбида титана при улавливании графитсодержащей кумулятивной струи на титановую подложку. В [5] было показано, что уменьшение угла α приводит к увеличению температуры в зоне образования кумулятивной струи, и в случае $\alpha = 45^\circ$ была получена высокотемпературная фаза $\beta\text{-WC}$, кото-

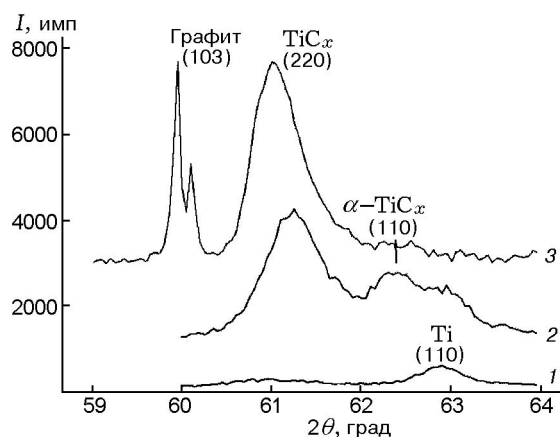


Рис. 1. Участки дифрактограмм исходной титановой подложки (кривая 1) и покрытий, полученных с использованием графита (кривая 2) и сажи (кривая 3)

рая, согласно литературным данным возникает по перитектической реакции при температуре 2875°C . Кроме того, известно, что уменьшение угла раствора конической облицовки приводит к повышению скорости струи и, следовательно, к определенному увеличению температуры при взаимодействии частиц струйного потока с преградой. Учитывая эти данные, а также известный факт, что «содержание углерода в TiC, находящемся в контакте с графитом, повышается с увеличением температуры» [7], мы перешли на облицовки с углом раствора $\alpha = 45^\circ$. В идентичных условиях для облицовок из графита и сажи была проведена серия опытов с титановыми подложками. В первом случае относительная интенсивность сильнейшего отражения графита относительно сильнейшей линии карбида титана составила 13 % (см. ниже данные для образца 2 в табл. 1). Во втором случае было получено покрытие, где проявляются как карбид титана, так и графит (см. рис. 1, кривая 3). Можно утверждать, что в условиях эксперимента кроме взаимодействия углерода с титаном произошло частичное превращение сажи в графит. Этот интересный экспериментальный факт требует дополнительных исследований, которые мы планируем провести в ближайшее время.

На рис. 1 (кривая 2) и рис. 2 (кривая B) по-

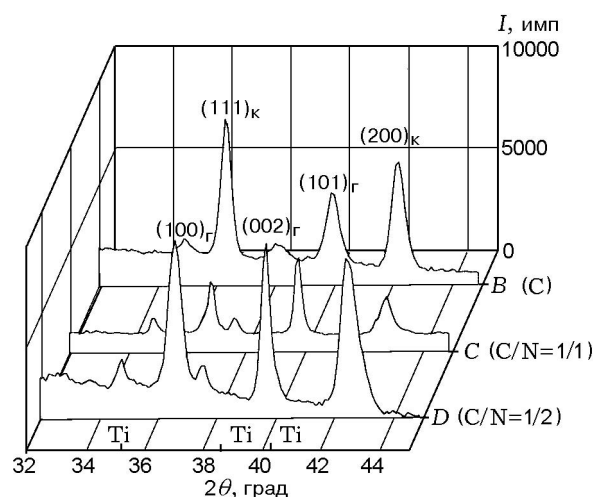


Рис. 2. Участки дифрактограмм образцов, полученных кумулятивной обработкой ($\alpha = 45^\circ$) поверхности титана порошком графита (кривая B), смесью графита и аммиачной селитры в соотношении 1 : 1 (кривая C) и смесью графита и аммиачной селитры в соотношении 1 : 2 (кривая D)

Таблица 1

Результаты РФА и параметры кубических ячеек TiC

Номер образца	Состав	a , Å	α -TiC _{x} ($I_{отн}$, %)	Графит ($I_{отн}$, %)	Литература
	TiC	4,3280	—	—	№ 2 - 1383 [8]
	TiC _{0,98}	4,327	—	—	[6, с. 80]
	TiC _{0,48}	4,295	—	—	[6, с. 80]
	TiC _{0,64} N _{0,31}	4,315	—	—	[9]
	TiC _{0,3} N _{0,7}	4,2644	—	—	№ 2 - 1488 [8]
	TiC _{0,7} N _{0,3}	4,2971	—	—	№ 2 - 1489 [8]
	TiC _{0,55} O _{0,43}	4,305	—	—	[7, с. 93]
	TiC _{0,4} O _{1,4}	4,202	—	—	[6, с. 93]
	TiN	4,242	—	—	№ 8 - 420 [8]
	TiO	4,177	—	—	№ 8 - 117 [8]
1	TiC _{x} (90°)	—	—	—	—
2	TiC _{x}	4,299	237	13	Настоящая работа
3	TiC _{x}	4,305	290	6	—//—
4	TiC _{x}	4,283	53	—	—//—
5	TiX	4,247	134	3	Настоящая работа
6	TiX	4,261	142	7	—//—
7	TiX	4,233	120	2	—//—
8	TiX*	4,232	140	3	—//—
9	TiX	4,256	86	5	—//—
10	TiX	4,242	105	—	—//—

Примечание. *Данные получены на порошке, соскобленном с титановой подложки.

казаны наиболее информативные участки дифрактограммы покрытия, полученного в опыте «графит по титану» ($\alpha = 45^\circ$) и указаны обнаруженные кристаллические фазы. Индексом «к» (см. рис. 2) обозначены линии, отнесенные к кубической фазе TiC _{x} . Часть линий (обозначены индексом «г») мы проиндексировали в гексагональной ячейке по аналогии с дифрактограммой металлического титана — около горизонтальной оси показано положение его дифракционных линий. Обнаруженную гексагональную фазу мы относим к известной в литературе системе фаз α -TiX, где X — это C, N, O, H.

Результаты уточнения параметра элементарной ячейки кубического TiC _{x} сведены в табл. 1, а гексагонального α -TiC _{x} — в табл. 2.

В обоих случаях для сравнения приведены известные литературные данные для эталонов. В четвертом и пятом столбцах табл. 1 показаны относительные интенсивности дифракционных линий. Значения $I_{отн}$ соответствуют отношению интенсивности сильнейшей линии указанной фазы к интенсивности сильнейшей линии кубического TiC _{x} . Например, на представленном на рис. 2 участке дифрактограммы (кривая B, образец 4) относительная интенсивность отражения (101) фазы α -TiC _{x} составляет 53 % интенсивности отражения (111) TiC _{x} . В целом, образцы демонстрируют разные (даже для одного опыта) типы преимущественной ориентации кристаллитов, когда в качестве сильнейших могут выступать отражения с разными индексами. Такие результаты подтвержда-

Таблица 2
Рентгенографические данные для структур α -TiX, где X — это C, N, O, H

Номер образца	Состав	a , Å	c , Å	Литература
	Ti	2,9505	4,6826	№ 4 - 1294 [8]
	α -TiC _{0,016}	2,9550	4,7025	[7, с. 17]
	α -TiO _{0,012}	2,9515	4,7054	[10]
	α -TiO _{0,102}	2,9610	4,7370	[10]
	α -TiN _{0,26}	2,956	4,765	№ 4 - 1095 [8]
	α -TiN _{0,3}	2,9737	4,7917	№ 1 - 1352 [8]
	α -TiO _{0,337}	2,9702	4,7910	[10]
	α -TiC _{0,5} H _{0,3}	3,075	5,070	[6, с. 94]
	α -TiC _{0,43} H _{1,0}	3,075	5,147	[9]
1	α -TiC _x , (90°)	—	—	—
2	α -TiC _x	2,968	4,700	Настоящая работа
3	α -TiC _x , TiC _x	2,965	4,690	—//—
4	α -TiC _x , TiC _x	2,950	4,724	—//—
5	α -TiX	2,978	4,784	Настоящая работа
6	α -TiX	2,972	4,783	—//—
7	α -TiX	2,972	4,782	—//—
8	α -TiX*	2,973	4,784	—//—
9	α -TiX	2,979	4,794	—//—
10	α -TiX	2,982	4,795	—//—

Примечание. *Данные получены на порошке, соскобленном с титановой подложки.

ют отмеченную ранее неоднородность покрытий. Она связана с тем, что растекание кумулятивного потока по поверхности мишени может происходить неравномерно по разным направлениям. Кроме того, если рассмотреть на поверхности преграды область, в которой осуществляется взаимодействие частиц потока и преграды, то очевидно, что условия взаимодействия, в том числе и химического, в зоне, близкой к оси симметрии кумулятивного потока, и на периферийных участках, будут различными. Правомерность подобных рассуждений подтверждают, в частности, результаты для образцов 3 и 4: оба образца получены в одном опыте, но образец 4 относится к периферийному участку области взаимодействия.

Полученные значения параметра элементарной ячейки кубической фазы TiC_x

(образцы 2–4, табл. 1) лежат в широком интервале: $a = 4,283 \div 4,305$ Å. В этом же интервале находится и значение параметра для образца, полученного с использованием сажи: $a = 4,295$ Å (в таблице данные для этого образца не приведены). Среднее значение $a = 4,294$ Å хорошо совпадает с нижней границей известного в литературе интервала [6]. Можно сказать, что состав полученных покрытий близок к TiC_{0,5}. Такой результат отличен от традиционной картины, когда состав образцов соответствует верхнему пределу растворимости — TiC. Причина этого заключается, по видимому, в повышении растворимости углерода в присутствии кислорода и азота [7]. В нашем случае указанные элементы могли быть вовлечены в реакцию из верхнего оксидного слоя мишени, из атмосферы и из газообраз-

ных продуктов взрыва. Несмотря на благоприятные условия, небольшая часть графита все же осталась непрореагировавшей. Обращаясь к фазовой диаграмме Ti–TiC [7], можно предположить, что свободный углерод мог выделиться при остывании образцов от температур выше 2776 °С. Такой уровень температуры вполне согласуется с данными, полученными нами в работе [4]. Среди других заметно выделяется образец № 4 с аномально низким значением параметра элементарной ячейки фазы TiC_x, равным 4,283 Å, и с полным отсутствием свободного графита (возможная причина этого обсуждалась выше).

Для создания более благоприятных условий для реакции мы искусственно вводили кислород и азот непосредственно в зону реакции путем подмешивания аммиачной селитры (NH₄NO₃) в исходную шихту (в соотношении с графитом 1 : 1 по объему). Опыт был проведен в условиях, идентичных предыдущему ($\alpha = 45^\circ$). Было приготовлено и исследовано три образца (см. табл. 1, образцы 5–7), во всех случаях параметр элементарной ячейки кубической фазы TiC_x уменьшался. На рис. 2 (кривая С) представлен участок дифрактограммы образца 7, для него получено минимальное (в проведенной серии опытов) значение параметра: $a = 4,233 \text{ \AA}$. Для проверки мы провели отдельное исследование поликристаллического образца. Верхний слой мишени соскабливали скальпелем, измельчали в ступке и наносили тонким слоем на полированную сторону стандартной кюветы. Параметр a (образец 8) в пределах погрешности измерений совпадает с измеренным на шайбе.

Дальнейшее увеличение доли аммиачной селитры в исходной шихте (соотношение с графитом 2 : 1) слабо отразилось на результатах. Были приготовлены и изучены два образца (см. табл. 1, образцы 9, 10), фазовый состав которых аналогичен составу образцов предыдущего опыта. Близки и параметры элементарной ячейки кубической фазы TiC_x. На рис. 2 (кривая D) представлен участок дифрактограммы образца 10.

Таким образом, полученные значения параметра элементарной ячейки a кубической фазы TiC_x в опытах с использованием мочевины лежат в интервале $4,232 \div 4,261 \text{ \AA}$. Они выпадают из области значений $4,328 \div 4,295 \text{ \AA}$ для TiC–TiC_{0,48} и однозначно указывают на вхождение в структуру кроме углерода и других

элементов: кислорода, азота и водорода. Как видно из табл. 1, все они могут приводить к уменьшению a .

Теперь обратимся к поведению параметра элементарной ячейки гексагонального α -TiC_x (см. табл. 2). Диффузия углерода в титан в опытах с графитом (образцы 2–4) приводит к увеличению параметров последнего. Средние для трех образцов значения параметров $a = 2,961 \text{ \AA}$, $c = 4,705 \text{ \AA}$ близки к приведенным в работе [7] для α -TiC_{0,016}. Присутствие других легких элементов в зоне реакции (опыты со смесями графита и аммиачной селитры) приводит к дальнейшему увеличению метрик, однако их разброс заметно уменьшился: параметр a лежит в интервале $2,972 \div 2,982 \text{ \AA}$, а c — в интервале $4,782 \div 4,795 \text{ \AA}$. Средние значения $a = 2,976 \text{ \AA}$, $c = 4,787 \text{ \AA}$ ближе всего к данным для нитридной (α -TiN_{0,3}) и оксидной (α -TiO_{0,337}) фаз. К сожалению, прямое определение состава образцов, и тем более каждой из выявленных фаз, представляется достаточно проблематичным, поэтому мы ограничиваемся здесь лишь указанием, что все перечисленные элементы в той или иной степени участвуют в обнаруженной нами реакции.

Таким образом, на основании результатов рентгенографического исследования образцов из опытов по кумулятивному нанесению графита на титановые мишени установлено, что при использовании облицовок с углом $\alpha = 90^\circ$ карбидные фазы титана не образуются. Повышение температуры и, по-видимому, давления, при которых происходит взаимодействие, за счет применения облицовок с $\alpha = 45^\circ$, приводит к образованию фаз, принадлежащих двум разным модификациям — кубической и гексагональной. Прослежена динамика изменения параметров элементарных ячеек при использовании смесей графита с аммиачной селитрой в разных пропорциях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. RU № 2144574 Cl. 7 C 23 24/00. Способ нанесения покрытий тугоплавких металлов и их соединений с легкими металлами / С. А. Громилов, С. А. Кинеловский, Ю. Н. Попов, Ю. А. Тришин (РФ) // Открытия. Изобретения. 2000. № 2.
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.

3. Пат. RU № 2137709 Cl. 6 C 01 B 31/30, 21/06. Способ получения соединений металл — легкий неметалл / С. А. Громилов, С. А. Кинеловский, Ю. Н. Попов, Ю. А. Тришин (РФ) // Открытия. Изобретения. 1999. № 26.
4. 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.
5. 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.
6. Самсонов Г. В., Упадхая Г. Ш., Нешпор В. С. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наук. думка, 1974.
7. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды. М.: Атомиздат, 1970.
8. Powder Diffraction File. Inorganic Phases. Alphabetical Index. Newtown Square, USA: ICDD, 1995.
9. Соколова Е. И., Мартирисян Н. А., Нерсисян М. Д. Термическая устойчивость карбонидов титана // Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26, вып. 7. С. 1949–1951.
10. Макаров Е. С., Кузнецов Л. М. Кристаллическое строение и химическая природа низших окислов титана $TiO_{0 \rightarrow 0,48}$ // Журн. структурной химии. 1960. Т. 1. С. 170–177.

Поступила в редакцию 3/1 2001 г.
