

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ СИСТЕМЫ W–C–N В КУМУЛЯТИВНОМ ПРОЦЕССЕ

С. А. Кинеловский, С. А. Громилов*

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

* Институт неорганической химии СО РАН, 630090 Новосибирск

Приведены результаты рентгендифрактометрических исследований покрытий и порошков системы W–C, W–N, W–N–C, полученных в условиях кумулятивного взрыва. Исследована зависимость фазового состава от условий проведения эксперимента. Показано наличие диффузии азота в исходный поликристаллический вольфрам.

ВВЕДЕНИЕ

При изготовлении облицовки кумулятивного заряда из пористого материала при определенных условиях вместо компактной кумулятивной струи образуется разуплотненный поток частиц материала облицовки, который вместо пробивания преграды может быть использован для нанесения покрытия на преграду-подложку [1, 2]. Ранее было показано, что реализуемые в кумулятивных течениях уровни давлений и температуры позволяют проводить синтез карбидов, нитридов и более сложных соединений из механических смесей порошков металла и соответствующего неметаллического элемента [3, 4]. В [5] была изучена зависимость состава карбидов и карбонитридов титана от условий проведения опытов. Кроме того, эти эксперименты показали, что степень превращений и состав полученных покрытий существенно зависят от характеристик кумулятивного устройства.

В данной работе проведено рентгенографическое изучение слоев и порошков, полученных в результате взаимодействия механических смесей порошков вольфрама, графита (или сажи) и аммиачной селитры в кумулятивных потоках при использовании конических облицовок с разными углами раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Основные характеристики примененных в экспериментах кумулятивных устройств аналогичны использованным в [3, 5]. Порошки

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-32328).

вольфрама, графита (или сажи) и аммиачной селитры брали в массовых соотношениях, соответствующих стехиометрическим формулам WC и WN. После тщательного перемешивания смеси засыпали в зазор между двумя соосными конусами, изготовленными из тонкого картона. Углы раствора конусов (α) составляли 45, 60, 75 и 90°. При подрыве заряды располагались на расстоянии 400 ÷ 500 мм от мишени. Были проведены две серии опытов с титановыми и стальными мишенями, представляющими собой пластинки толщиной 5 ÷ 7 мм. В результате проведенных экспериментов на подложках получены достаточно прочные покрытия толщиной до 200 мкм.

В отдельных опытах продукты синтеза улавливали в ловушку. Ловушка представляла собой заполненный водой массивный стальной стакан диаметром \approx 200 мм и высотой 400 мм. Заряд располагался достаточно далеко от ловушки (до 0,5 м), чтобы большая часть воды не выплескивалась из сосуда при взрыве и ударе кумулятивного потока о воду. После опыта сохранившуюся в ловушке взвесь процеживали через бумажный фильтр. Осадок высушивали, сухой остаток просеивали через сито 100 мкм и подвергали дальнейшим рентгендифрактометрическим исследованиям.

Для проведения рентгендифрактометрических исследований покрытий 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 (\approx 26 мм). В случае больших неровностей поверхность шайбы слегка шлифовали. Шайбу устанавливали в кольцо с помо-

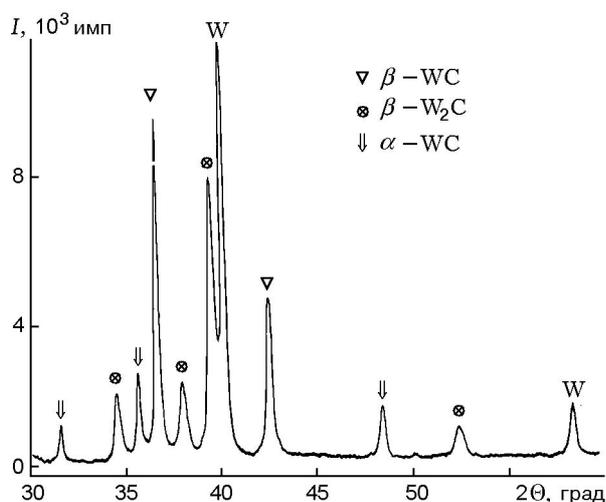


Рис. 1. Участок дифрактограммы образца, полученного кумулятивной обработкой смеси порошков вольфрама и графита (соотношение 1 : 1, $\alpha = 45^\circ$):

обозначения обнаруженных фаз даны возле их сильнейших линий

стью стеклянной пластинки с мелкошлифованной плоскостью 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. Порошок из ловушки готовили традиционным способом — тонкий слой на гладкой стороне стандартной кварцевой кюветы.

Изучение образцов 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 на первичном и отраженном пучках $2,5^\circ$, экваториальная расходимость первичного пучка $\approx 2,5^\circ$) в области углов $2\theta = 5 \div 80^\circ$, скорость 1 град/мин. Отдельные отражения записывали в пошаговом режиме. Значительная толщина покрытий в ряде случаев не позволила использовать подложку в качестве внутреннего эталона, поэтому был использован лишь внешний эталон Si.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен с использованием литературных кристаллографических данных [6–8]. На рис. 1 показан участок наиболее представительной дифрактограммы покрытия, полученной в опыте со смесью порошков $W + C$ 1 : 1 ($\alpha = 45^\circ$), и указаны обнаруженные фазы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система W–C. Анализ дифрактограмм слоев, полученных при $\alpha = 90^\circ$, показал отсутствие карбидов вольфрама в покрытиях. Отмечены значительное уширение и небольшие сдвиги линий металлического вольфрама от теоретических значений. Последнее можно объяснить неидеально ровной поверхностью образцов, а также диффузией углерода в металлический вольфрам. Так как опыты проводились на воздухе, то в образование таких фаз помимо углерода из исходной шихты могут быть вовлечены атмосферные кислород и азот. Интересно, что во всех опытах, где в шихту закладывали графит (даже в избыточном количестве), в полученных слоях видны лишь его следы. Это может быть связано и с его частичным окислением, и с выносом вместе с газообразными продуктами. Не исключено также и превращение графита в рентгеноаморфную сажу.

При переходе на облицовки с углом $\alpha = 75^\circ$ в покрытии наряду с металлическим вольфрамом появляется β -фаза W_2C [6, N 20-1315], а при дальнейшем уменьшении этого угла до 60° ее количество возрастает. Становятся заметными и линии другого карбида — α -WC (N 25-1047), интенсивность сильнейших отражений которого в наших опытах не превышала 3 %. Образцы, приготовленные из разных участков мишени, заметно отличаются относительным содержанием β - W_2C и W, что, скорее всего, связано с неравномерностью потока частиц. Отсутствие данных о корундовых числах указанных фаз и о кристаллической структуре β - W_2C делает невозможным проведение количественного фазового анализа в рамках данного исследования, поэтому ограничимся здесь лишь описанием качественной картины.

Исходя из закладываемого (эквивалентного) состава исходной шихты по результатам РФА был проведен анализ фазовой диаграммы системы W–C, приведенной в работе [7]. Отметим, что диаграмма получена для нормального атмосферного давления, а данных о фазах этой системы, образованных при высоких давлениях, мы в доступной справочной литературе не обнаружили. Поэтому приводимые ниже оценки реализуемой в процессе температуры следует рассматривать как эквивалентные статическим условиям. Фазовая диаграмма характеризуется наличием ряда областей существования гомогенных твердых растворов на основе карбидов вольфрама (W_3C , W_2C и WC) и их поли-

морфных модификаций. Отсутствие характерных высокотемпературных фаз β -WC и γ -W₂C в опытах с $\alpha = 60$ и 75° позволяет значительно ограничить область фазовой диаграммы — это составы, обедненные углеродом, и температуры ниже 2400°C . Отсутствие карбидов вольфрама в опытах с $\alpha = 90^\circ$ указывает на еще меньшие температуры (заметим, что время реакции здесь больше). Наоборот, уменьшение α до 45° приводит к увеличению температуры в зоне реакции, о чем свидетельствует появление фазы β -WC, наряду с фазами W, β -W₂C и α -WC (см. рис. 1). Согласно [7] эта высокотемпературная фаза возникает по перитектической реакции при температуре 2875°C , устойчива до 2525°C и существует в области концентраций между W₂C и α -WC. На эти фазы и распадается β -WC при температурах ниже 2525°C .

Увеличение массы исходной смеси путем изменения соотношения исходных компонентов в сторону обеднения углеродом в два раза (W–C 2 : 1) при прочих равных условиях приводит к понижению температуры. Зафиксированная в предыдущем опыте высокотемпературная фаза β -WC здесь не проявляется (видны лишь ее следы во внутренних слоях покрытия): основные линии дифрактограммы относятся к фазам W, β -W₂C и α -WC.

Неоднородность покрытия по глубине была исследована на ряде образцов. Для этого с шайб тупым скальпелем счищали верхний слой. Сравнение результатов РФА выявило общую закономерность: нижние слои покрытий богаче карбидами, чем верхние. При проведении полуколичественного анализа мы ориентировались на соотношение сильнейшей линии карбида (неважно какого) с сильнейшим отражением вольфрама.

В работе [5] отмечалось, что использованные нами металлические мишени достаточно массивны и имеют комнатную температуру, поэтому после образования фаз можно рассматривать и следующий этап — их закалывание. Наличие высокотемпературной фазы β -WC в опыте с $\alpha = 45^\circ$ подтверждает это. Опыты с улавливанием продуктов реакции в ранее описанную водяную ловушку не выявили существенной разницы фазовых составов. Кроме всего прочего, это позволило исключить стадию взаимодействия потока частиц с поверхностью мишени и сделать более корректные выводы.

Следует особо отметить, что начиная с углов $\alpha = 60$ и 75° в опытах с использованием титановых мишеней, наряду с указанными ранее кристаллическими фазами карбидов вольфрама, неожиданно было зафиксировано наличие монокарбида титана TiC. Это свидетельствовало, 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 — в обоих случаях было зафиксировано образование TiC. Интересно, что использование графита или сажи в идентичных опытах не всегда приводит к одинаковым результатам. Так, при нанесении графита на титановую подложку ($\alpha = 45^\circ$) основной фазой в покрытии является карбид титана. Отражений исходного графита на дифрактограмме практически нет. Наоборот, при использовании сажи дифрактограмма в основном представлена линиями графита. Это означает, что в данных условиях произошел фазовый переход сажа — графит.

Система W–N–C. В [9] было отмечено, что «... присутствие азота в атмосфере карбидизации приводит к замедлению процесса диффузии углерода в вольфрам». Для проверки справедливости этого утверждения в наших условиях была приготовлена смесь W + C + N в соотношении 1 : 1 : 1, т. е. к смеси вольфрама и графита добавили одну часть аммиачной селитры. Сравнивая результаты этого опыта с опытом со смесью W + C 1 : 1 (см. рис. 1), можно сказать, что высокотемпературная фаза β -WC в данном случае не образуется, значительно снижается количество карбидных фаз и повышается количество непрореагировавшего графита. На дифрактограмме не обнаружено «лишних» линий, которые можно было бы отнести к нитридам или карбонитридам вольфрама. Аналогичные результаты получены в опыте ($\alpha = 60^\circ$), где вместо аммиачной селитры была использована мочеви́на. Исходные компоненты — вольфрам и мочеви́ну — брали в соотношении 1 : 1 по объему. На дифрактограмме полученного образца заметен значительный сдвиг отражений, относящихся к вольфраму. Подробная запись профиля отражения (211) показала, что профиль раздвоен — один максимум соответствует металлическому вольфраму, другой заметно сдвинут в область больших углов. Такой участок ди-

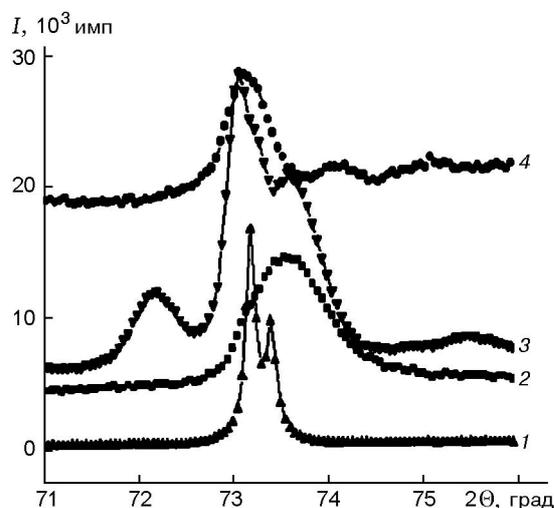


Рис. 2. Профили отражения (211) вольфрама: 1 — исходный порошок, 2–4 — после кумулятивного синтеза для смесей: 2 — вольфрам — аммиачная селитра, 3 — вольфрам — мочеви́на, 4 — вольфрам — углерод

фрактограммы (кривая 3) в сравнении с аналогичными участками для исходного вольфрама (кривая 1) и системы W–C (кривая 4) представлен на рис. 2. Так как в опыте с углеродом такой картины не наблюдалось, логично связать появление второго максимума с диффузией азота в вольфрам. Для проверки такого вывода был поставлен опыт без участия углерода.

Система W–N. В [9] была изучена реакция вольфрама с азотом в среде аммиака, и авторы отмечали, что она идет с заметной скоростью при температуре 1000 °C и следует параболическому закону вплоть до температуры устойчивости нитридов в этой среде (< 1200 °C).

На дифрактограмме образца, приготовленного из смеси вольфрама и аммиачной селитры (соотношение 1 : 1, $\alpha = 45^\circ$), основные линии принадлежат металлическому вольфраму. Однако они смещены и значительно уширены в сравнении с исходным порошком вольфрама (см. рис. 2, кривая 2). Полуширина пика (211) равна $1^\circ 2\theta$ (это соответствует размеру области когерентного рассеяния $\approx 100 \text{ \AA}$), максимум сдвинут от истинного (теоретического) положения на $0,4^\circ 2\theta$ в сторону больших углов. Такое смещение соответствует изменению параметра элементарной ячейки вольфрама от 3,165 до 3,150 Å. Судя по результатам опытов с углеродом, в подобных условиях температура может достигать 2525 °C, что зна-

чительно больше температуры устойчивости нитридов. Кроме того, аммиачная селитра помимо азота содержит и кислород. Оба эти обстоятельства затрудняют однозначные выводы относительно их вхождения в вольфрам и требуют проведения дополнительных исследований.

ВЫВОДЫ

В опытах по кумулятивному нанесению смесей порошков вольфрама и углерода (взятых в эквиатомных соотношениях) на металлические мишени прослежена зависимость фазового состава полученных покрытий от угла конической облицовки. При использовании облицовок с углом раствора конусов 90° карбидных фаз не обнаружено. Уменьшение угла до 60° приводит к созданию условий для образования фаз $\beta\text{-W}_2\text{C}$ и $\alpha\text{-WC}$, что на фазовой диаграмме соответствует области составов, обедненных углеродом. При дальнейшем уменьшении угла до 45° в заметном количестве образуется фаза $\beta\text{-WC}$, образующаяся при температурах выше 2525 °C и существующая в области концентраций между фазами W_2C и $\alpha\text{-WC}$.

Показано, что содержащиеся в кумулятивном потоке графит и сажа способны реагировать с титановой подложкой, причем в последнем случае установлено превращение сажи в графит. В ряде опытов зафиксирована неоднородность покрытий по толщине: нижние слои оказываются более богаты карбидами.

Полученные в данной работе результаты в совокупности с предыдущими результатами авторов являются основой физико-химических принципов синтеза фаз в условиях кумулятивного взрыва.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. 1729035, СССР. Устройство для нанесения покрытий / В. Г. Кабулашвили, С. А. Кинеловский, Ю. Н. Попов, Ю. А. Тришин. БИ. 1992, № 15.
2. Пат. RU 2144574 Cl. 7 C 23 24/00. Способ нанесения покрытий тугоплавких металлов и их соединений с легкими неметаллами / С. А. Громилов, С. А. Кинеловский, Ю. Н. Попов, Ю. А. Тришин (РФ). № 98104886. Решение от 03.09.99 г. Заявл. 16.03.98. Оpubл. 20.01.2000 // 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 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). № 98101073. Заявл. 21.01.98. Оpubл. 20.09.99 // 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. Powder Diffraction File. Inorganic Phases. Alphabetical Index. ICDD. Newton Square, USA, 1995.
 7. Самсонов Г. В., Упадхя Г. Ш., Нешпор В. С. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наук. думка, 1974.
 8. Тонков Е. Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении: Справочник. М.: Металлургия, 1988. Т. 1.
 9. Герасимов А. Ф., Конев В. Н., Тимофеева Н. Ф. Исследование реакционной диффузии в системах «металл — сложный газ». VI. Система вольфрам — углерод — азот // Физика металлов и металловедение. 1961. Т. 11, вып. 4. С. 596–600.

Поступила в редакцию 25/XII 1999 г.
