

УДК 548.734+621.793:621.7.044.2

**РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ МИКРОУЧАСТКОВ КУМУЛЯТИВНОГО ПОКРЫТИЯ НА ТИТАНЕ**© 2008 А.В. Алексеев<sup>1\*</sup>, С.А. Громилов<sup>1</sup>, И.Б. Киреенко<sup>1</sup>, Т.Н. Дребушак<sup>2,3</sup>, С.А. Кинеловский<sup>4</sup><sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск<sup>3</sup>НОЦ "Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии" при Новосибирском государственном университете<sup>4</sup>Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 27 июня 2007 г.

С доработки — 7 ноября 2007 г.

Проведен сравнительный количественный рентгенофазовый анализ разных участков покрытия на титане, полученного в условиях кумулятивного взрыва. В результате исследования микроучастков покрытия с размерами от 1 до 0,1 мм было установлено, что в верхних слоях преобладает фаза, построенная на основе кубической ячейки нитрида титана. Преобладание этой фазы в отдельных участках покрытия обуславливает их повышенную микротвердость. Кристаллохимический и энергодисперсионный анализ свидетельствуют об образовании сложных по составу нестехиометрических фаз. Обсуждается проблема оценки заселенности позиций легких атомов при полнопрофильном уточнении дифрактограмм.

**Ключевые слова:** титан, нитрид титана, полнопрофильное уточнение, рентгенофазовый анализ, микротвердость.

Данная работа является продолжением исследований покрытий на титане, полученных с помощью кумулятивного взрыва [1—5]. Ранее было показано, что в образовании сверхтвердых фаз и упрочнении поверхности подложки существенную роль играет устройство кумулятивного заряда, а именно, угол раствора  $\alpha$  конической облицовки кумулятивной выемки. Этот фактор существенно влияет на скорость движения кумулятивного потока и, как следствие, на температуру и давление в зоне реакции. В использованной установке только при углах  $\alpha \leq 45^\circ$  в кумулятивной струе реализуются условия, необходимые для протекания реакции легких элементов с поверхностью титановой мишени. При использовании облицовок, содержащих порошки различных составов, можно добавлять в реакцию другие элементы, например, бор, вольфрам и т.д.

В работе [5] был исследован образец, полученный в результате кумулятивной обработки титановой мишени смесью мелкодисперсных порошков графита и аммиачной селитры (в соотношении 1:2 по массе,  $\alpha = 20^\circ$ ). При визуальном наблюдении была отмечена неоднородность покрытия по цвету — центральная область мишени имела преимущественно темную окраску (черный, коричневый, серый), а периферийная — золотистую. Рентгенофазовый анализ этих областей показал в обоих случаях наличие кубической и гексагональной фаз TiX (X = C, N, O), их количественные соотношения и параметры элементарных ячеек (ПЭЯ) заметно отличались. Отличались и значения микротвердости, причем даже в пределах одной области. Так, для образца из центральной зоны мишени **B1** (сохранено обозначение, введенное в [5]) значения, из-

\* E-mail: alexeyev@che.nsk.su

меренные в разных участках мишени, лежали в широком интервале: 560—2670 кг/мм<sup>2</sup>. Представлялось интересным понизить локальность рентгенографических исследований и проследить за связью фазового состава с микротвердостью.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгенографические данные образца **B1**, полученные в работе [ 5 ], представлены в таблице и на рис. 1. После рентгенографического исследования перед измерениями микротвердости он был отполирован: новое состояние образца в дальнейшем будем называть **B1'**. Исследование **B1'** проведено на ДРОН-RM4 (CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр, размер облучаемой области ~13×13 мм), дифрактограмма **B1'** показана на рис. 1. Методика крепления образца и условия съемки подробно описаны в [ 3 ]. Уточнение ПЭЯ обнаруженных кристаллических фаз проведено методом Ритвельда по программе PCW [ 6 ]. Для описания профилей отражений была использована функция Лоренца. Результаты уточнения — параметры профилей пиков (*u*, *v*, *w*) и значения *R*-факторов — приведены в таблице.

Исследование отдельных зон образца **B1'** проведено на порошковом дифрактометре Bruker-D8 DISCOVER-GADDS (CuK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор, коллиматор диаметром 0,5 мм, размер облучаемой области ~1×1 мм). Дифракционные картины (дебаграммы) регистрировали в режиме "на отражение" с помощью двухкоординатного газонаполненного детектора HI-STAR (диаметр 115 мм, максимальное разрешение 1024×1024 пикселей, размер пикселя 105 мкм). Детектор был установлен на расстоянии 250 мм от образца (угловое разрешение 0,02°). В качестве внешнего эталона использована керамическая корундовая пластинка (SRM-1976). Были исследованы две области, отличающиеся цветом: **G1** — неполированная область золотистого цвета и **G2** — полированный участок темно-серого цвета. Для каждого образца было получено по 4 фрейма (экспозиция 300 с, сканирование по ω на 5° от исходного по-

Т а б л и ц а 1

Результаты рентгенографического исследования

Характеристика	<b>B1</b> [ 5 ]	<b>B1'</b>	<b>G2</b>	<b>G1</b>	<b>A3</b>	<b>A1</b>	<b>A2</b>
$a(\beta\text{-TiC}), \text{Å}^*$	4,233(6)	4,229(6)	4,228(5)	4,223(5)	4,236(8)	4,261(8)	4,243(8)
$I(111)/I(002)$	1,85	1,91	1,64	1,69	1,36	0,84	0,43
$u, v, w (\beta\text{-TiC})$	-0,28; 0,88; -0,26	3,29; 0,13; -0,49	4,73; -2,32; 0,50	4,34; -2,00; 0,31	-2,00; 1,90; -0,10	-2,66; -0,30; 0,18	0,00; 0,70; -0,02
$a(\alpha\text{-TiC}), \text{Å}^{**}$	2,973(4)	2,969(4)	2,963(5)	2,974(5)	2,975(6)	2,974(6)	2,960(6)
$c(\alpha\text{-TiC}), \text{Å}$	4,767(6)	4,729 <sub>ср</sub>	4,695(7)	4,773(7)	4,758(8)	4,790(8)	4,781(8)
$c/a$	1,603	1,593	1,585	1,605	1,599	1,610	1,615
$u, v, w (\alpha\text{-TiC})$	0,46; 0,75; -0,29	0,13; 1,94; -0,47	-0,16; 2,87; -0,50	1,62; -0,20; 0,04	7,70; -2,25; 0,35	5,50; -1,70; 0,27	0,00; 2,60; -0,30
$\beta\text{-TiC}, \%$ (мас.)	28	28	23	40	21	72	72
$\alpha\text{-TiC}, \%$ (мас.)	72	72	77	60	79	28	28
$R_p, \%$	2,86	4,19	6,13	6,44	2,65	1,88	1,73
$R_{wp}, \%$	4,09	2,32	8,00	9,47	3,47	2,59	2,70
$R_{exp}, \%$	2,98	3,23	0,07	0,12	5,26	4,66	6,22

\* Кристаллографические данные для некоторых известных кубических фаз (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ): TiN [ 9, № 38-420 ]:  $a = 4,242 \text{ Å}$ ; TiC [ 9, № 32-1383 ]:  $a = 4,328 \text{ Å}$ .

\*\* Кристаллографические данные для некоторых известных гексагональных фаз (пр. гр.  $P6_3/mmm$ ,  $Z = 2$ ): Ti [ 9, № 44-1294 ]:  $a = 2,9505$ ,  $c = 4,6826 \text{ Å}$ ,  $c/a = 1,587$ ; TiO<sub>0,325</sub> [ 9, № 73-1581 ]:  $a = 2,9700$ ,  $c = 4,7751 \text{ Å}$ ,  $c/a = 1,587$ ; TiN<sub>0,3</sub> [ 9, № 41-1352 ]:  $a = 2,9737$ ,  $c = 4,7917 \text{ Å}$ ,  $c/a = 1,587$ .

ложения). При обработке экспериментальных данных (интегрирование каждого фрейма и сшивка в единую одномерную дифрактограмму) использованы программы GADDS 4.11 и EVA. Общий вид дифрактограмм показан на рис. 1, а результаты полнопрофильного уточнения приведены в таблице.

Далее из области **G1** были выделены и исследованы три частицы (**A1**, **A2**, **A3**) размером  $\sim 0,1$  мкм. Частицы **A1** и **A2** визуально выглядели как капельки металла, застывшего на поверхности покрытия, имеющие золотистый (близкий к оранжевому) цвет. С помощью стальной иглы их удалось отделить от поверхности. Частица **A3** отслоилась в результате механического воздействия на эту часть покрытия. Все указанные частицы были изучены на монокристалльном дифрактометре Bruker X8APEX (острофокусная рентгеновская трубка KFF-Mo-2K\90, графитовый монохроматор, фокусирующий коллиматором 0,35 мм). Прибор оснащен четырехкратным гониометром и CCD-детектором (размер матрицы 62×62 мм, максимальное разрешение 4096×4096 пикселей, размер пикселя — 15 мкм). В экспериментах детектор располагался на расстоянии 35 мм, что позволило фиксировать картины до  $50^\circ 2\theta$ . В качестве внешнего эталона использована частица корундовой керамики SRM-1976 размером  $\sim 0,1$  мкм. Частицы **A1**, **A2** и **A3**

приклеивали на стеклянные палочки, во время съемки образец совершал полный оборот вокруг оси  $\varphi$  за 900 с. Дебаграмма образца **A1** приведена в оглавлении. Приведение полученных дебаграмм к одномерному виду  $I(2\theta)$  выполнено с помощью программы Fit2D [7].

Количественный РФА всех изученных образцов проведен с использованием программы PCW2.5. Координаты атомов и тепловые факторы были заданы в соответствии с известными рентгеноструктурными данными для TiN (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 4,2442 \text{ \AA}$  [8, № 105128]) и TiO<sub>0,48</sub> (пр. гр.  $R\bar{6}_3/mmm$ ,  $a = 2,9702$ ,  $c = 4,7910 \text{ \AA}$  [8, № 43734]). На рис. 2 показано их строение, а в сноске к таблице приведены данные для некоторых изоструктурных фаз. Заселенность позиций легких атомов в структуре TiN будет обсуждена ниже. При полнопрофильном уточнении экспериментальных дифрактограмм уточняли следующие факторы: количественные соотношения фаз, ПЭЯ и профильные параметры ( $u$ ,  $v$ ,  $w$ ). Полученные результаты сведены в таблице.

Электронно-микроскопическое исследование области **G1** проведено на приборе JEOL JSM-6700F (рис. 3). Элементный анализ (микронзонд, энергодисперсионная приставка EX-23000BU) по всей представленной области показывает наличие следующих элементов: C, N, O, Ti.

Микротвердость (по Виккерсу) участков **G1** и **G2** была измерена на твердомере ПМТ-3 методом вдавливания алмазной пирамиды с углом при вершине  $136^\circ$  (нагрузка 200 г, выдержка

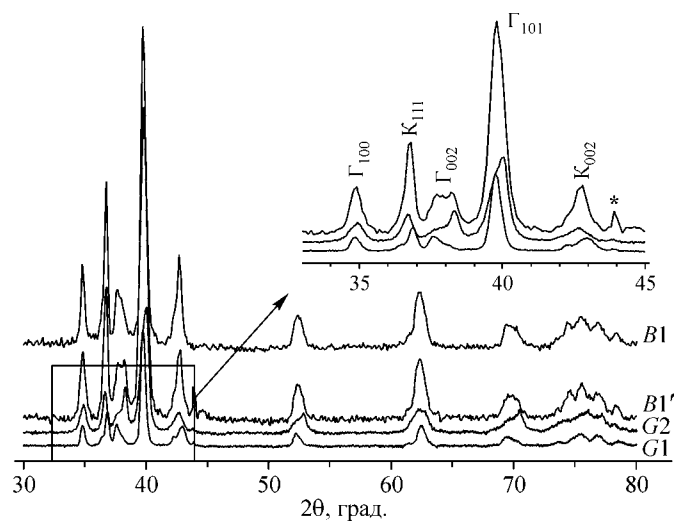


Рис. 1. Дифрактограммы образцов: **B1** (съемка 2004 г.); **B1'** (съемка 2007 г.); **G1** (желтый неполированный участок, GADDS); **G2** (полированный участок, GADDS). Обозначения К и Г на вставке указывают на принадлежность пиков к кубической и гексагональной фазе соответственно

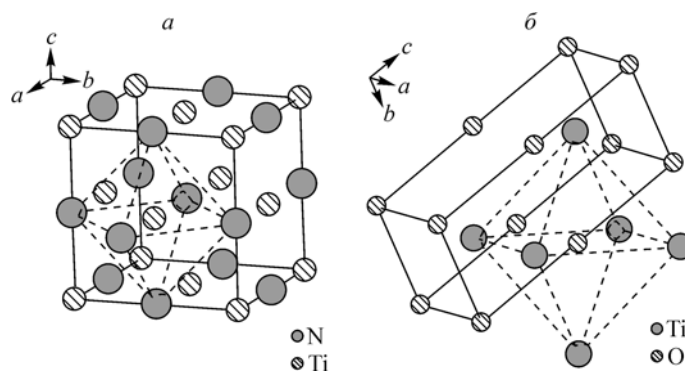


Рис. 2. Строение кубической фазы TiN (а) и гексагональной фазы TiO<sub>0,48</sub> (б)

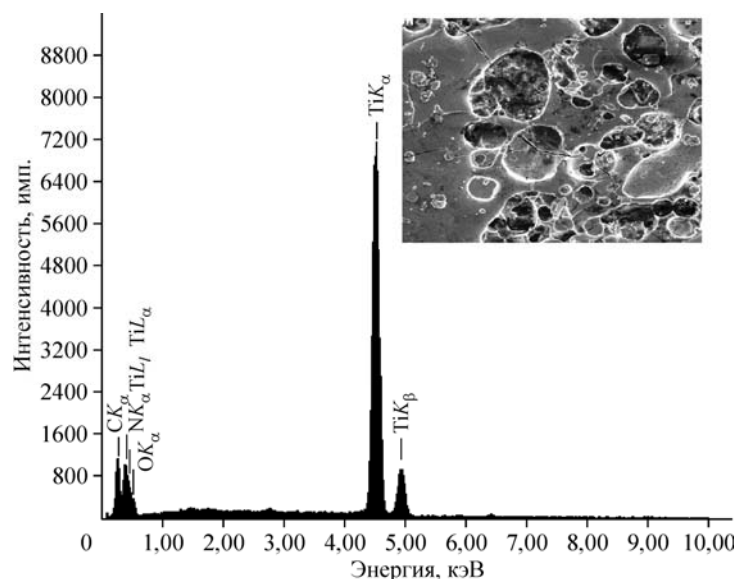


Рис. 3. Результаты энергодисперсионного анализа.

На вставке показано электронно-микроскопическое изображение участка образца **B1'** (зона **G1**)

15 с). Значения микротвердости (МТ) **G1** лежат в диапазоне 500—2000 кг/мм<sup>2</sup> (среднее значение 1443 кг/мм<sup>2</sup>), верхняя граница соответствует МТ TiN ~2000 кг/мм<sup>2</sup>. Значения МТ в области **G2** лежат на уровне 600—800 кг/мм<sup>2</sup>, что заметно меньше МТ TiN, но больше МТ металлического титана. Скорее всего, это связано с недостаточной толщиной покрытия.

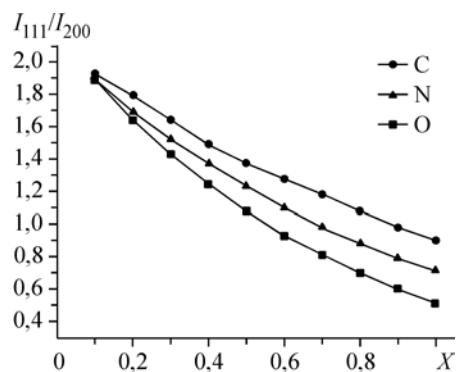
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Сравнивая дифрактограммы образцов **B1** и **B1'** (см. рис. 1), можно утверждать, что по прошествии трех лет дифракционная картина не претерпела значительных изменений. Соотношение интенсивностей гексагональной и кубической фаз сохранилось, первая в количественном соотношении преобладает. Можно отметить появление в области  $2\theta \sim 43,9^\circ$  небольшого по интенсивности пика, принадлежащего использованному при полировке абразивному порошку алмаза [9, PDF № 6-675] с  $a = 3,5667 \text{ \AA}$ . Наличие этой примеси позволило применить ее в качестве внутреннего эталона при уточнении ПЭЯ обнаруженных фаз. Из наиболее существенных изменений дифрактограммы **B1** можно отметить расщепление профиля дифракционного отражения 002 гексагональной фазы. Хорошо видны, по крайней мере, три составляющие. Очевидно, в **B1'** имеется несколько гексагональных фаз, отличающихся параметром  $c_H$  (в таблице приведено среднее значение). Скорее всего, различие связано с тем, что при шлифовании вскрылись и самые нижние слои покрытия, где условия формирования фаз сильно отличались. Это не сказалось на параметре  $a_H$  — расщепления отражения 100 не заметно. Значения  $a_H$  и  $a$  кубической фазы в образцах **B1** и **B1'** в пределах погрешности измерений совпадают.

Обнаруженные отличия  $c_H$  подтверждаются данными исследования областей **G1** и **G2** (см. вставку на рис. 1). Хорошо видно, что профили отражений 002 лежат в пределах соответствующего профиля от всего образца **B1'**. Это однозначно указывает на отличия состава гексагональной фазы в разных участках покрытия. Параметр  $c$  образца **G1** больше, чем в **G2**, что можно связать с большей заселенностью позиций легких атомов в гексагональной решетке. Золотистый цвет области **G1** может свидетельствовать о большем содержании азота, так как такая окраска характерна для нитрида титана. На это указывают и повышенные значения микротвердости и относительно большое количество (в сравнении с **G2**) кубической фазы. Данные микронзондовых исследований свидетельствуют, что, помимо азота, зона **G1** содержит примерно такое же количество углерода и в 2 раза меньшее количество кислорода. Область **G2** (полированный участок) и частица **A3** имеют наибольшее содержание гексагональной фазы с параметрами, близкими к ПЭЯ чистого титана.

Как видно из таблицы, в образцах **A1** и **A2** (золотистые частицы из зоны **G1**) преобладает кубическая фаза. На рис. 4 показано соотношение интенсивностей рефлексов с индексами 111 и 200 ( $I_{111}/I_{200}$ ), вычисленное для разной заселенности позиций легких атомов. Видно, что с ростом заселенности позиций соотношение  $I_{111}/I_{200}$  уменьшается от 2 до 0,5 (кривая заселенности позиции кислорода). Для **A1** и **A2** это соотношение достигает нижней границы. С учетом слож-

Рис. 4. Зависимость соотношения интенсивностей рефлексов с индексами 111 и 200 ( $I_{111}/I_{200}$ ) от заселенности позиций легких атомов в кубической фазе типа TiN



ного состава, однозначно можно говорить лишь о высокой степени заселенности позиций легких атомов. При проведении количественного РФА она задавалась равной 1 (для атома N).

Таким образом, проведенный рентгенофазовый анализ показал, что в верхнем слое исследованного кумулятивного покрытия на титане преобладает фаза, построенная на основе элементарной ячейки нитрида титана. Значения микротвердости также указывают на это.

Авторы выражают благодарность к.х.н. В.С. Даниловичу за проведение исследований на электронном микроскопе JEOL JSM-6700F. Работа выполнена при частичной поддержке грантом Российского фонда фундаментальных исследований, № 06-03-32384.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент RU № 2144574С1. 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.
2. Громилов С.А., Кинеловский С.А., Киреев И.Б. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 3. – С. 486 – 493.
3. Громилов С.А., Алексеев А.В., Кинеловский С.А., Киреев И.Б. // Физика горения и взрыва. – 2003. – **39**, № 6. – С. 131 – 136.
4. Громилов С.А., Алексеев А.В., Кинеловский С.А., Киреев И.Б. // Там же. – 2004. – **40**, № 3. – С. 125 – 131.
5. Кинеловский С.А., Алексеев А. В., Громилов С.А., Киреев И.Б. // Там же. – 2006. – **42**, № 2. – С.121 – 127.
6. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – **29**. – P. 301 – 303.
7. Hammersley A.P., Svensson S.O., Hanfland M. et al. // High Pres. Res. – 1996. – **14**. – P. 235 – 248.
8. Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, 2001.
9. Powder Diffraction File. Inorganic Phases. Alphabetical Index. ICDD. USA. – 1995.