

УДК 548.734:621.793:621.7.044.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАЗ W_2B И β -WB,
ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ КУМУЛЯТИВНОМ НАНЕСЕНИИ ПОКРЫТИЙ**© 2010 С.А. Громилов^{1*}, С.А. Кинеловский², А.В. Алексеев¹, И.Б. Киреенко¹¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Учреждение Российской академии наук Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 24 декабря 2009 г.

В условиях кумулятивного взрыва на титановых и стальных мишенях получены покрытия, содержащие высокотемпературные фазы боридов вольфрама — W_2B и β -WB. Микротвердость в некоторых участках мишени достигает ≥ 42 ГПа. Проведен рентгенофазовый анализ разных участков покрытий. Значения параметров элементарных ячеек свидетельствуют об образовании фаз переменного состава. Проведено уточнение кристаллической структуры β -WB.

Ключевые слова: кумулятивный синтез, покрытие, борид вольфрама, W_2B , β -WB, рентгенофазовый анализ, микротвердость.

Настоящая работа является продолжением экспериментов по получению сверхтвердых покрытий на титановых пластинах 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 α конической облицовки кумулятивной выемки. Это оказывает влияние на скорость движения кумулятивного потока и, как следствие, на температуру и давление в зоне реакции. Другим важным аспектом является присутствие легких элементов В, С, N, O, H — участников реакции взаимодействия с титановой мишенью. Их источником может служить материал взрывчатки (гексоген, ТНТ), либо специально изготовленная облицовка, наполненная графитом, аммиачной селитрой, аморфным бором или их смесями. В работе [5] были использованы борсодержащие облицовки и получены покрытия на титане с микротвердостью до 40 ГПа.

Целью данной работы является рентгенографическое исследование фаз, образующихся при использовании многокомпонентных облицовок, которые кроме аморфного бора содержат мелкодисперсные порошки вольфрама и титана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основные характеристики использованных кумулятивных устройств и условия проведения эксперимента аналогичны описанным в [2]. Используются смеси мелкокристаллических порошков TiB_2 , B_4C , W, Ti и "черного" аморфного бора. Проведено три опыта (А, В, С), объемные соотношения компонентов, материал мишени и положение мишени относительно оси распространения кумулятивной струи (центр или периферия) указаны в таблице. После тщательного перемешивания смесь засыпали в зазор между двумя соосными конусами, изготовленными из тонкой фильтровальной бумаги. Угол раствора конуса облицовки (α) составлял 30° . Для увели-

* E-mail: grom@niic.nsc.ru

Результаты рентгенофазового анализа*

Опыт, материал мишени	Исходная смесь, объемные соотношения	β -WB $a, b, c, \text{Å}$ Смсм	W_2B $a, c, \text{Å}$ I4/mcm	TiB_2 $a, c, \text{Å}$ P6/mmm
A Ti (BT1-0)	$TiB_2:B_4C:W:Ti:B$ 1:1:2:1:1/2:1/2	3,190(6) 8,40(2) 3,072(6)	5,561(9) 4,756(8)	3,036(6) 3,232(6)
B Ti (BT1-0)**	W:B 1:1	3,175 8,42 3,055	5,553 4,723	—
C1 Ti (BT1-0)	$TiB_2:B_4C:W$ 1:2:2 золотистый	3,184 8,409 3,077	5,564 4,743	3,035 3,219
C1 после шлифования	»	3,187 8,408 3,073	5,550 4,741	3,031 3,221
C1 частица серого цвета	»	3,18(1) 8,44(4) 3,04(1)	5,55(3) 4,74(2)	3,03(1) 3,23(1)
C2 Сталь G-20***	$TiB_2:B_4C:W$ 1:2:2	3,161 8,400 3,071	5,553 4,724	3,033 3,195

* Во всех образцах присутствует металлический вольфрам (см. рис. 2, 3, 4).

** Химический состав BT1-0, мас. %: Ti 98,61—99,70; Fe до 0,18; C до 0,07; Si до 0,1; N до 0,04; O до 0,12; H до 0,01; прочие — 0,3.

*** Химический состав G-20, мас. %: Fe 98,94—99,43; C 0,17—0,24; Si 0,05—0,17; Mn 0,35—0,65.

чения толщины покрытия шайбы (диаметр 20 мм, толщина 5 мм) подвергались воздействию кумулятивного потока дважды. Цвет покрытий в основном серый, в отдельных участках почти черный. Исключение составляет образец **C1** с золотистой окраской, но под микроскопом видны отдельные вкрапления серого цвета. Снимок поверхности образца **B**, сделанный на электронном микроскопе JEOL JSM-6700F, демонстрирует характерную микроструктуру покрытия (рис. 1).

Образцы были изучены на рентгеновских аппаратах ДРОН-3М и ДРОН-УМ1 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр) в области углов 2θ от 20 до 130° при комнатной температуре. Дополнительно к этому отдельные микроучастки образца **C1** были исследованы в геометрии Дебая—Шеррера на монокристалльном дифрактометре Bruker X8APEX по методике, аналогичной [6]. Рентгенофазовый анализ (РФА) был проведен с использованием картотеки PDF [7] и программы Powder Cell [8]. Дифрактограммы образцов **A**, **B** и **C** приведены на рис. 2—4. Для описания профилей отражений использовали функцию Лоренца. Координаты атомов и тепловые факторы были заданы в соответствии с известными в литературе данными [9]. При расчетах уточняли следующие факторы: количественные соотношения фаз, параметры элементарных ячеек и профильные параметры (u , v , w). Кристаллографические характеристики обнаруженных фаз приведены в таблице.

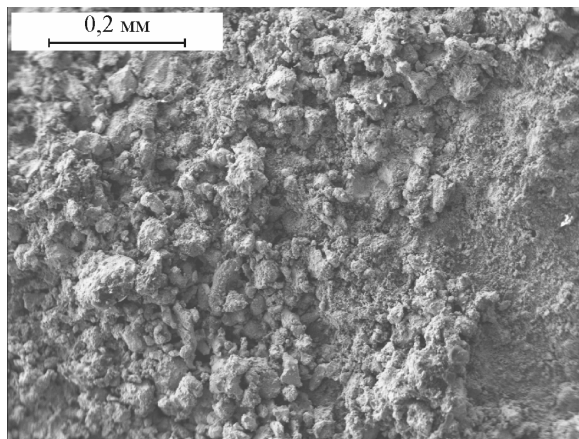
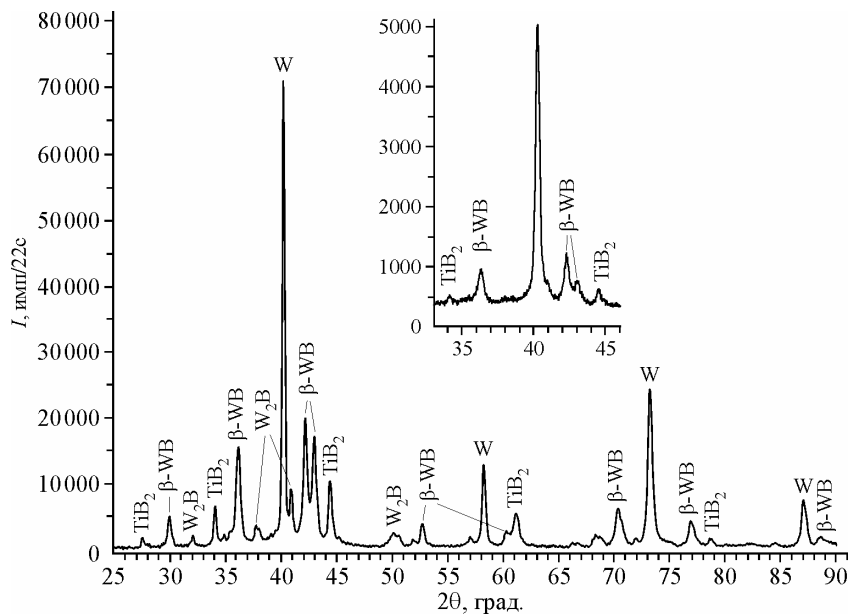


Рис. 1. Микрофотография образца **B1**

Рис. 2. Дифрактограмма образца А с расшифровкой фазового состава. На вставке показано изменение дифракционной картины после шлифования образца



Микротвердость образцов по Виккерсу (H_V) измерена на ПМТ-3 (нагрузка 50—100 г, выдержка 5 с) методом восстановленного отпечатка четырехгранной пирамиды с квадратным основанием [10, 11]. Образцы перед измерением полировали на корундовой пластине до $R_a = 0,025$ и $R_z = 0,1$ мкм. Во всех случаях было сделано более 40 отпечатков, диагональ каждого из них измеряли не менее трех раз. Результаты измерения образцов А, В и С1 представлены на рис. 5.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Основным результатом проведенных экспериментов является образование W_2B [7, № 73-1767] и $\beta-WB$ [7, № 6-541]. Согласно данным [12], W_2B образуется в температурном диапазоне 1200—1600 °С, а $\beta-WB$ — 1850—1960 °С. При обработке дифрактограмм для описания профилей отражений фазы W_2B мы использовали следующие структурные характеристики:

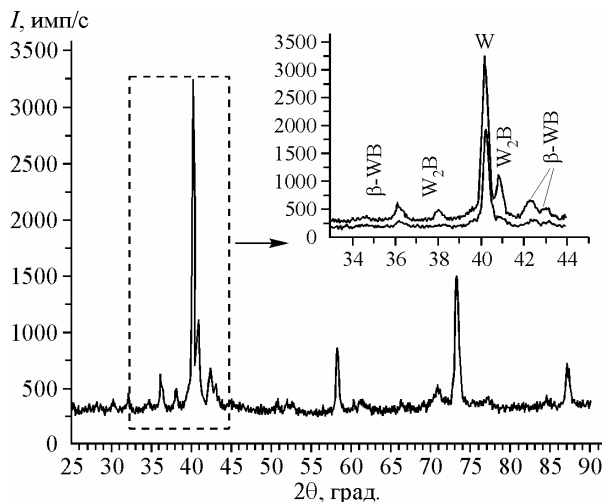


Рис. 3. Дифрактограмма образца В1.

На верхней кривой вставки показано отнесение основных дифракционных линий обнаруженным фазам, на нижней — изменение фазового состава по глубине образца (т.е. после шлифовки образца)

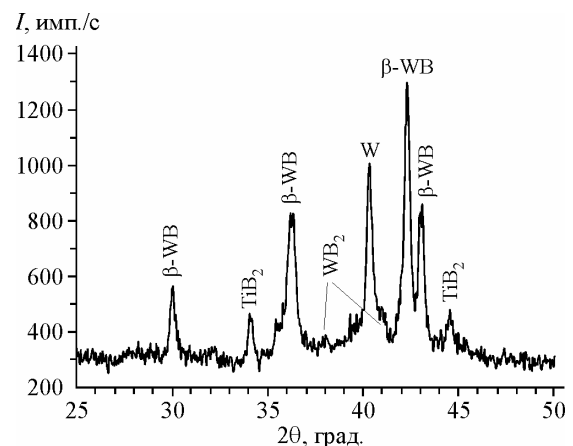


Рис. 4. Дифрактограмма образца С1 с расшифровкой фазового состава

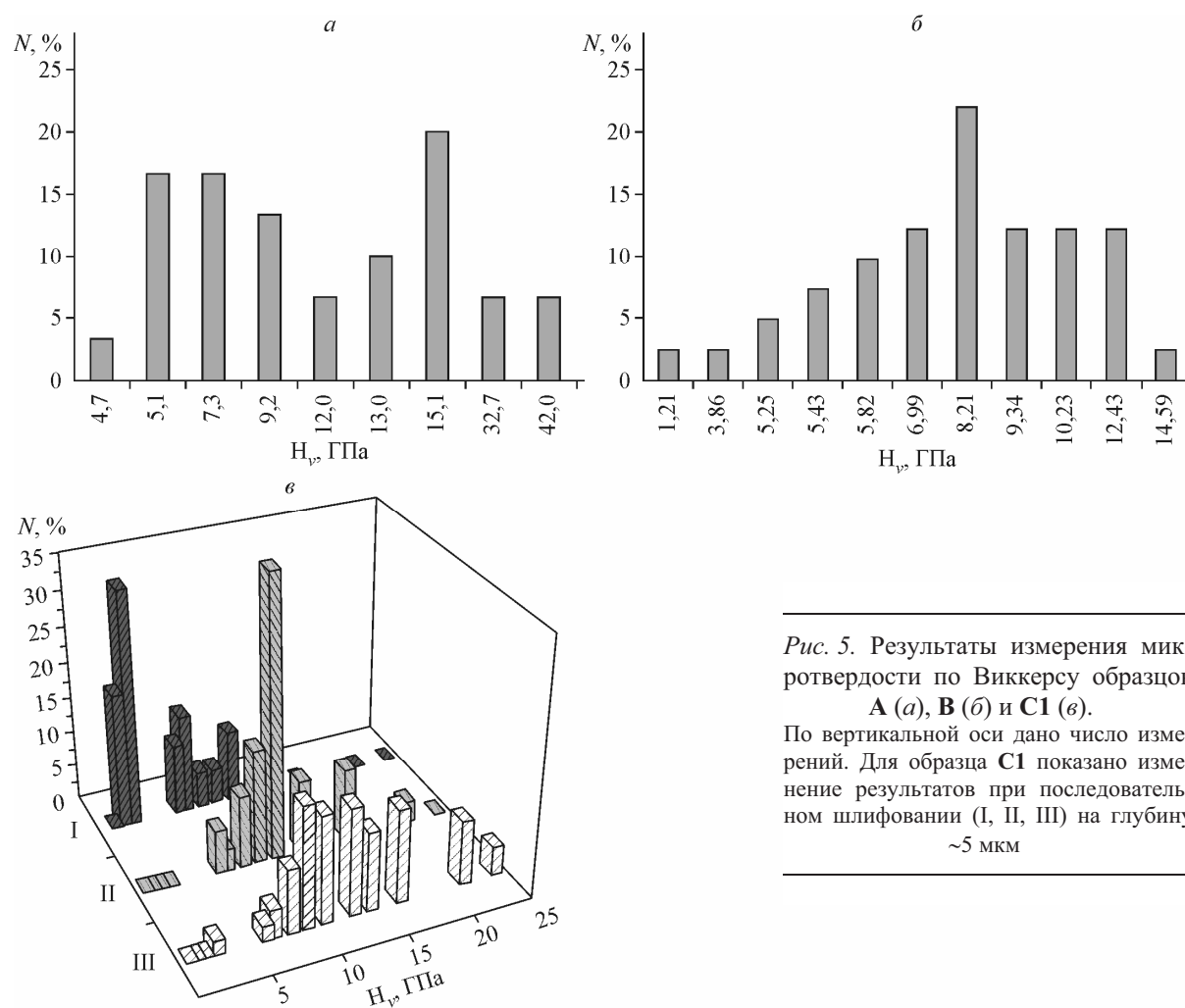


Рис. 5. Результаты измерения микротвердости по Виккерсу образцов А (а), В (б) и С1 (в).

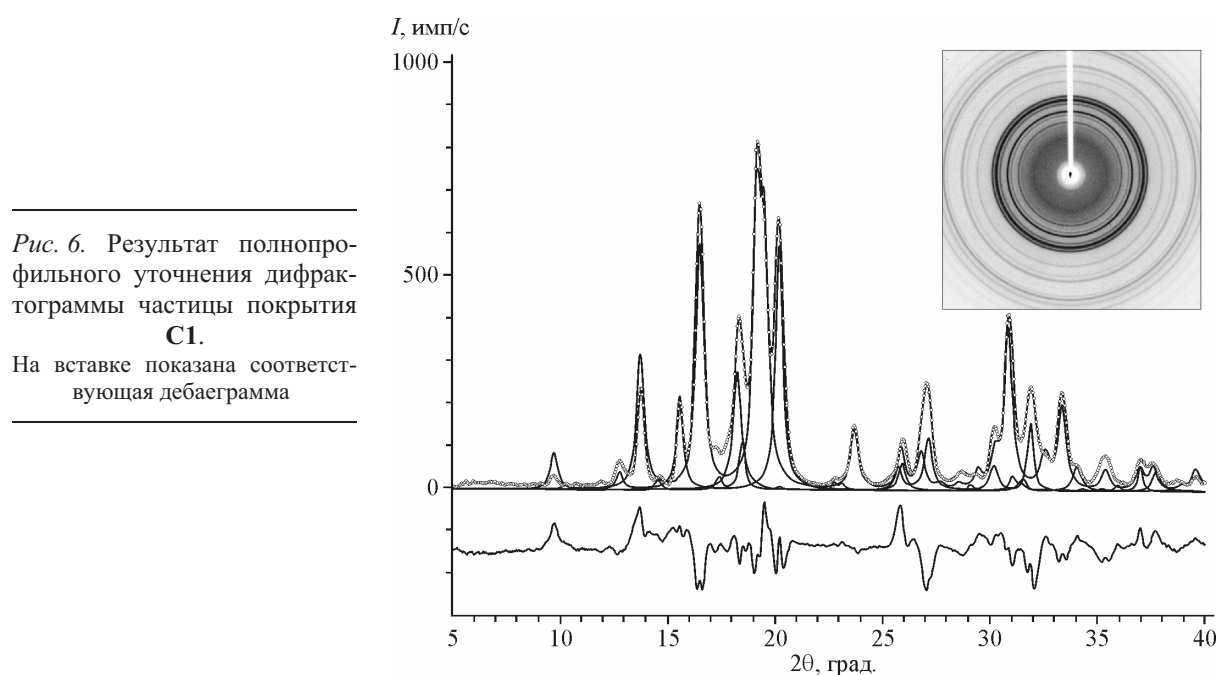
По вертикальной оси дано число измерений. Для образца С1 показано изменение результатов при последовательном шлифовании (I, II, III) на глубину ~ 5 мкм

$a = 5,561$, $c = 4,756$ Å, пр. гр. $I4/mcm$, $W(0,1692; 0,6692; 0)$, $B(0; 0; 0,25)$ [8, № 45258]. Структура β -WB в литературе не описана, согласно данным [6, № 6-541] ее кристаллографические характеристики: $a = 3,19$, $b = 8,40$, $c = 3,07$ Å, пр. гр. $Smcm$. В работе [13] установлено, что β -WB изоструктурна фазе CrB [8, № 30603 и № 44249]. Модель этой структуры использовали при проведении полнопрофильного уточнения с помощью программы GSAS [14]. Стартовая модель выглядела так: $W(0; 0,1453; 0,25)$, $B(0; 0,4360; 0,25)$, тепловые колебания (B) были заданы 1 и 2 соответственно.

Опыт А. Полнопрофильное уточнение дифрактограммы образца А проведено до $R_p = 17,0$ %. Параметры элементарных ячеек (ПЭЯ) обнаруженных фаз даны в таблице. Можно отметить, что в опыте А исходная фаза TiB_2 практически не изменилась, можно говорить лишь об увеличении размеров областей когерентного рассеяния (об этом свидетельствует уширение дифракционных пиков). Шлифование поверхности образца А привело к заметному снижению количества фазы TiB_2 (см. вставку на рис. 2).

Измерения микротвердости H_V показали, что для шайбы А среднее значение $H_V \approx 15,68$ ГПа, при этом на отдельных участках значения достигали 42,01 ГПа (см. рис. 5). Согласно литературным данным [12], микротвердость W_2B составляет 23,72 ГПа, а TiB_2 — 33,32 ГПа. Значения H_V для β -WB мы в доступной литературе не обнаружили, для α -WB (тетрагональная модификация) оно составляет 36,26 ГПа.

Опыт В. Полнопрофильное уточнение дифрактограммы образца В проведено до $R_p = 8,04$ %. На рис. 3 показано отнесение основных дифракционных отражений обнаруженным



кристаллическим фазам. После шлифования образца фазовый состав практически не меняется, об этом свидетельствует сравнение кривых на вставке рис. 3.

В этом же опыте на периферии располагалась стальная мишень, но на ней обнаружены лишь следы фазы $\beta-WB$.

Измерения H_V шайбы **B** показали разброс значений от 3,86 до 14,59 ГПа (см. рис. 5). H_V материала подложки (титановый сплав ВТ1-0) составляет 3,11 ГПа, т.е. после кумулятивной обработки микротвердость поверхности образца **B** увеличилась в 3—4,5 раза.

Таким образом, в настоящей работе в условиях кумулятивного нанесения покрытий на титановые и стальные мишени получены высокотемпературные фазы боридов вольфрама — W_2B и $\beta-WB$. Полнопрофильное уточнение дифрактограмм показало, что полученные фазы имеют переменный состав.

Опыт С. РФА образцов **C1** и **C2** показал идентичность их фазовых составов: отличия заключаются лишь в их количественных соотношениях. На дифрактограмме образца **C1** отражения, отнесенные к $\beta-WB$, имеют самую высокую относительную интенсивность среди всех изученных образцов (см. рис. 4). Полнопрофильное уточнение проведено до $R_p = 4,07\%$. При этом координата y/b атома W в структуре $\beta-WB$ была равна 0,162. Уточнение позиций атомов B не привело к заметным изменениям по сравнению со стартовой моделью. К таким же результатам привело исследование микроучастков отколотых с поверхности образца **C1**, проведенное на дифрактометре Bruker X8APEX. Всего было изучено 4 частицы с размером $\sim 0,2$ мкм, взятых в отличающихся друг от друга по цвету областях. РФА данных частиц показал, что они имеют одинаковый фазовый состав, однако с разным количественным содержанием фаз. Наибольшее содержание интересующей нас фазы $\beta-WB$ было зафиксировано в частице серого цвета. На рис. 6 приведена $2D$ -дебаеграмма и результат полнопрофильного уточнения соответствующей одномерной дифрактограммы. Результаты уточнения ПЭЯ даны в таблице. На рис. 7 показана уточненная модель кристаллической структуры $\beta-WB$.

Проведено послойное измерение микротвердости поверхности образца **C1** (см. рис. 5, в). Каждый

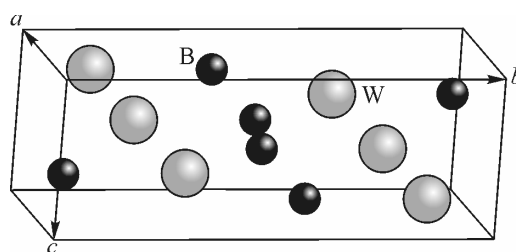


Рис. 7. Кристаллическая структура $\beta-WB$

раз с поверхности образца сошлифовывали ~ 3 —4 мкм и проводили полировку. Значения H_V меняются в широком диапазоне — от 3,24 до 26,10 ГПа, по направлению к металлу в целом твердость поверхности увеличивается. Микротвердость материала подложки (титановый сплав ВТ1-0) составляет 3,11 ГПа. Таким образом, относительно титановой подложки поверхность образца стала тверже не менее чем в 6—8 раз.

Сравнение ПЭЯ фаз W_2B и β -WB, образовавшихся в экспериментах **A**, **B** и **C**, указывает на непостоянство их составов. Указать точный состав этих фаз не представляется возможным, так как в реакциях наряду с металлами участвуют другие легкие элементы — C, N, O.

Работа поддержана Междисциплинарным интеграционным проектом СО РАН № 32 2009 г. "Динамика структурно-фазовых состояний и фундаментальные основы синтеза нанокompозитов в кумулятивных потоках".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громилов С.А., Алексеев А.В., Кинеловский С.А., Киреенко И.Б. // Физика горения и взрыва. – 2004. – **40**, № 3. – С. 125 – 131.
2. Громилов С.А., Алексеев А.В., Кинеловский С.А., Киреенко И.Б. // Физика горения и взрыва. – 2003. – **39**, № 6. – С. 131 – 136.
3. Громилов С.А., Кинеловский С.А., Киреенко И.Б. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 3. – С. 486 – 493.
4. 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.
5. Кинеловский С.А., Алексеев А.В., Громилов С.А., Киреенко И.Б. // Физика горения и взрыва. – 2006. – **42**, № 2. – С. 121 – 127.
6. Алексеев А.В., Громилов С.А., Киреенко И.Б. и др. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 3. – С. 495 – 499.
7. Powder Diffraction File, Inorganic Phases, Alphabetical Index, ICDD, USA, 1995.
8. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Cryst. – 1996. – **29**. – P. 301 – 303.
9. Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein-Leopoldschafen, Germany, 2008.
10. ГОСТ 299-75. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. Введ. 01.07.76.
11. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. Введ. с 01.01.77.
12. Самсонов Г.В., Марковский Л.Я., Жигач А.Ф. и др. Бор, его соединения и сплавы. – Киев: Изд-во АН УССР, 1960.
13. Boller H., Rieger W., Nowotny H. // Mh. Chem. – 1964. – **95**, N 6. – P. 1497 – 1501.
14. Larson A.C., Von Dreele R.B. General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory Report No. LAUR 86-748. – 1994.