

ФОРМИРОВАНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МИШЕНИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С КУМУЛЯТИВНЫМ ПОТОКОМ ИЗ БОРСОДЕРЖАЩИХ ОБЛИЦОВОК

С. А. Кинеловский*, А. В. Алексеев, С. А. Громилов, И. Б. Киренко

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, 630090 Новосибирск

*Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск, skin@hydro.nsc.ru

В условиях кумулятивного взрыва на титановых мишенях получены покрытия, максимальная микротвердость которых в некоторых участках мишени достигает 4000 кг/мм^2 . В эксперименте использована коническая облицовка с углом раствора 20° , изготовленная из смеси мелкодисперсных порошков аморфного бора и аммиачной селитры. Проведен сравнительный количественный рентгенофазовый анализ разных участков покрытия. Значение параметров элементарных ячеек свидетельствуют об образовании сложных фаз. Показана динамика результатов рентгенографического исследования при уменьшении угла раствора конуса облицовки с 45° до 20° .

Ключевые слова: кумулятивный взрыв, покрытие, титан, бор, рентгенофазовый анализ, микротвердость.

Данная работа является продолжением экспериментов по нанесению покрытий на титановые пластины с помощью кумулятивного взрыва [1–4]. 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 существенно влияет 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 серии экспериментов с облицовкой из смеси графита и аммиачной селитры при $\alpha = 90^\circ$ образование карбидов титана не отмечено. При уменьшении угла облицовки до 45° в результате взрыва на поверхности титановой мишени образуются кубическая и гексагональная модификации фазы TiX (X = N, C, O, H) с параметрами элементар-

ных ячеек $\langle a \rangle = 4.29 \text{ \AA}$ для кубической (β -TiX) и $\langle a \rangle = 2.96 \text{ \AA}$, $\langle c \rangle = 4.71 \text{ \AA}$ для гексагональной фазы (α -TiX). Массовое содержание α -TiX заметно выше, чем β -TiX. В образцах отмечено присутствие непрореагировавшего графита. В экспериментах с $\alpha = 30^\circ$ поверхностный слой также представлен этими фазами, можно лишь указать на перераспределение их количеств и изменение параметров элементарной ячейки.

Несмотря на разный материал облицовки, обработка титановой поверхности кумулятивным потоком всегда приводит к заметному ее упрочнению. Результаты рентгенофазового анализа показывают наличие кубической и гексагональной фаз, состав которых невозможно указать точно. С уверенностью можно говорить лишь о том, что это фазы переменного состава TiX, которые характеризуются твердостью до 3000 кг/мм^2 [5].

В данной работе продолжено исследование изменения фазового состава покрытий на титане при переходе от облицовок с $\alpha = 30^\circ$ к облицовкам с $\alpha = 20^\circ$. Особый интерес представляло продолжение экспериментов с борсодержащими облицовками, которые привели в [1] к существенному повышению твердости покрытия.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Основные характеристики использованных кумулятивных устройств и условия про-

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-32288) и фонда Министерства образования по программе «Фундаментальное естествознание в области естественных наук» (№ E02-5.0-33).

Таблица 1
Краткое обозначение образцов
и их описание

Образец	2θ , град	Состав (1:2)
A1	30	C+AC
A2	30	C+AC
B1	20	C+AC
B2	20	C+AC
C1	30	AB+AC
C2	30	AB+AC
D1	20	AB+AC
D2	20	AB+AC

ведения эксперимента аналогичны описанным в [2]. В настоящей работе были использованы смеси: графит (С) и аммиачная селитра (АС), аморфный бор (АВ) и аммиачная селитра с объемным соотношением компонентов 1:2. После тщательного перемешивания смесь засыпали в зазор между двумя соосными конусами, изготовленными из тонкой фильтровальной бумаги. Угол раствора конуса облицовки $\alpha = 20^\circ$. В экспериментах с участием бора для увеличения толщины покрытия титановая пластина подвергалась воздействию кумулятивного потока дважды — два последовательных взрыва по одной мишени.

В табл. 1 даны обозначения и краткое описание исследованных образцов.

Как и в предыдущих экспериментах [1, 2], характер поверхности мишеней неоднородный — с почти черными центральными зонами, куда непосредственно пришелся удар струи, и золотистыми периферийными участками. Также хорошо видны следы радиального растекания кумулятивного потока по поверхности мишени.

Для проведения рентгендифрактометрических исследований из центральной и периферийной зон мишени были вырезаны участки (соответствуют цифрам 1 и 2 в обозначениях образцов). Образцы готовили в виде шайб диаметром ≈ 26 мм. Шайбу устанавливали в стандартное кварцевое кольцо из комплекта гониометра ГУР-8. Рабочие поверхности шайбы и кольца совмещали с помощью мелкошлифованной стеклянной пластинки. Это состояние фиксировали с помощью пластилина. Такое крепление позволило, несмотря на некоторые неров-

ности шайбы, в среднем вывести исследуемую поверхность на ось гониометра.

Образцы изучали на рентгеновских аппаратах ДРОН-3М и ДРОН-РМ4 ($R = 192$ мм, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией, щели Соллера на первичном и отраженном пучках 2.5°) при комнатной температуре. Щель, определяющая расходимость первичного пучка в экваториальной плоскости, имела ширину 2 мм. Высота щели, ограничивающей высоту пучка в аксиальном направлении, 12 мм. Таким образом, в районе $2\theta = 40^\circ$ (область наиболее сильных дифракционных отражений) размер облучаемой поверхности был $\approx 13 \times 13$ мм. Все образцы изучали в области углов 2θ от 20 до 130° . Съемки проводили по точкам — шаг по углу 0.1° , время накопления $30 \div 60$ с. Количественный рентгенофазовый анализ выполнен с использованием программы Powder Cell 2.4 [6]. Для описания профилей отражений использовалась функция Лоренца. Координаты атомов и тепловые факторы заданы в соответствии с известными в литературе данными. При расчетах уточняли следующие факторы: количественные соотношения фаз, параметры элементарных ячеек (a , c), профильные параметры (u , v , w), заселенности позиций, факторы расходимости дифрактограмм (R_p — профильный, R_{wp} — профильный весовой, R_{exp} — экспериментальный). На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов В1, D1 и обозначены наиболее сильные рефлексы обнаруженных кристаллических фаз — кубической и гексагональной фаз TiX ($X = \text{B, N, C, O, H}$). Указать точный состав этих фаз не представляется возможным, так как в области реакции кроме углерода присутствуют и другие легкие элементы. Полученные кристаллоструктурные характеристики сведены в табл. 2, 3.

Микротвердость образцов В1 и D1 была измерена на микротвердомере ПМТ-3 (нагрузка 100, 200 г) методом восстановленного отпечатка четырехгранной пирамиды с квадратным основанием (по Виккерсу) [7, 8]. Перед испытанием образец с покрытием притирали на корундовом круге и полировали с применением алмазной пасты до зеркальной поверхности (косой шлиф).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

На рис. 1, а представлена дифрактограмма образца В1, на которой отмечены наиболее ин-

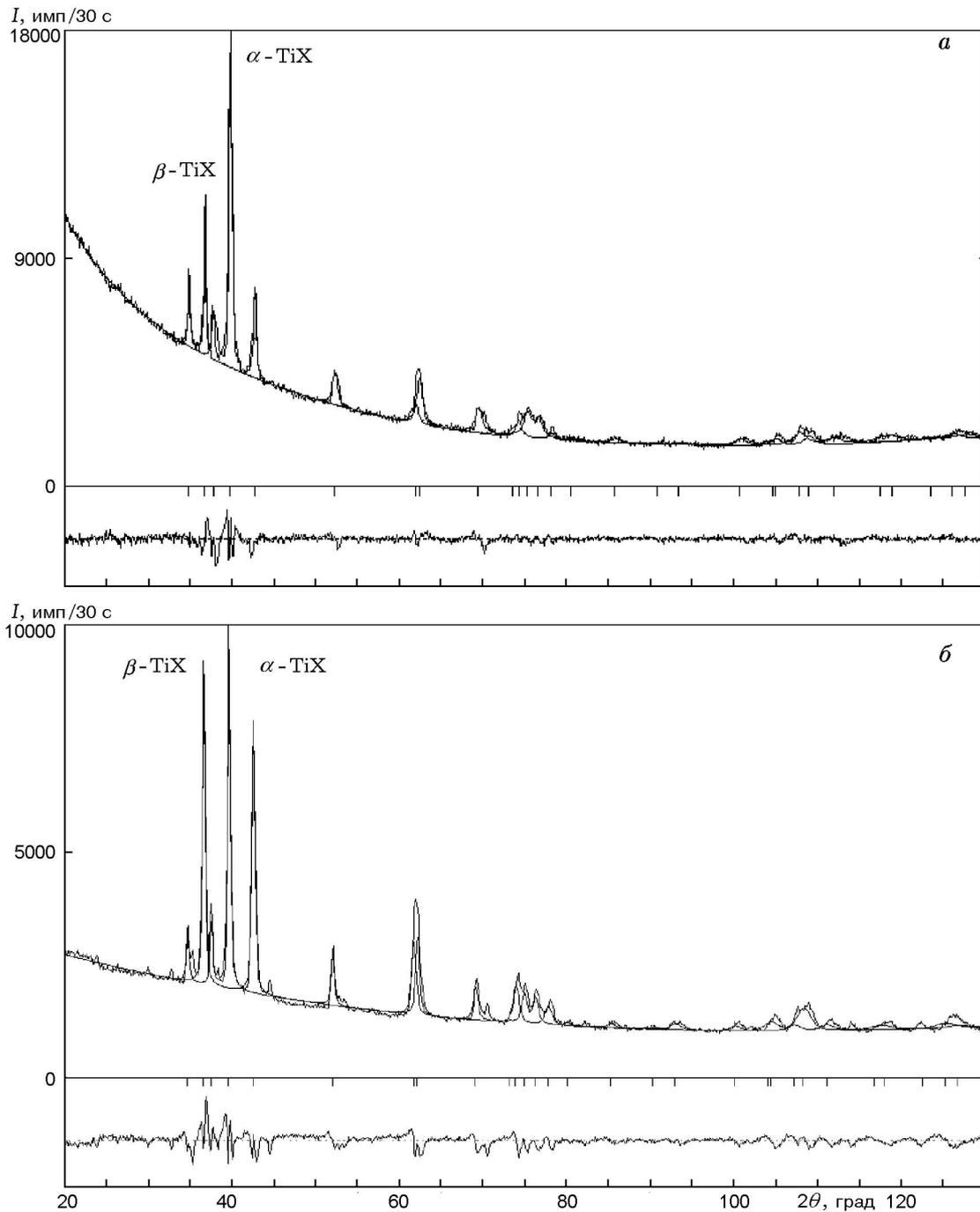


Рис. 1. Дифрактограммы образцов В1 (а) и D1 (б) из центральной области мишени:
а: облицовка — графит и аммиачная селитра (1:2), $\alpha = 20^\circ$; б: облицовка — аморфный бор и аммиачная селитра (1:2), $\alpha = 20^\circ$; штрихами показаны теоретические положения пиков, внизу даны разностные кривые

Таблица 2

Результаты рентгенографического исследования
смесей углерода с аммиачной селитрой

Характеристика	$\alpha = 30^\circ$, C + AC, 1:2		$\alpha = 20^\circ$, C + AC, 1:2	
	A1	A2	B1	B2
a (β -TiX), Å	4.256	4.259	4.233	4.241
u, v, w (β -TiX)	0.11; 0.89; 0.20	0.38; 1.60; -0.49	0.28; 0.88; -0.26	1.77; 0.20; 0.05
a (α -TiC), Å	2.979	2.983	2.973	2.970
c (α -TiC), Å	4.778	4.782	4.767	4.749
c/a	1.604	1.603	1.603	1.559
u, v, w (α -TiC)	0.50; 0.02; 0.08	0.50; 0.05; 0.05	1.29; 0.75; -0.29	0.46; 4.75; 1.43
β -TiC, % (мас.)	82	76	28	35
α -TiC, % (мас.)	14	19	72	65
Графит, % (мас.)	4	5	—	—
R_p , %	2.64	3.87	2.86	4.90
R_{wp} , %	3.81	5.44	4.09	6.62
R_{exp} , %	1.52	2.78	2.98	3.55

Таблица 3

Результаты рентгенографического исследования
смесей бора с аммиачной селитрой

Характеристика	$\alpha = 30^\circ$, B + AC, 1:2		$\alpha = 20^\circ$, B + AC, 1:2	
	C1	C2	D1	D2
a (β -TiX), Å	4.240	4.240	4.249	4.242
u, v, w (β -TiX)	1.98; 0.09; -0.17	0.50; 0.06; 0.04	3.05; -1.94; 0.49	3.15; 1.76; 0.32
a (α -TiX), Å	2.978	2.984	2.985	2.984
c (α -TiX), Å	4.781	4.798	4.790	4.789
c/a	1.605	1.608	1.605	1.605
u, v, w (α -TiX)	0.36; 0; 0.28	0.01; 1.39; 0.44	2.50; -1.98; 0.51	4.81; 1.55; 0.16
β -TiX, % (мас.)	74	85	51	36
α -TiX, % (мас.)	26	15	49	64
R_p , %	2.42	2.60	4.79	6.61
R_{wp} , %	3.42	3.72	6.27	9.53
R_{exp} , %	1.48	1.29	2.86	3.13

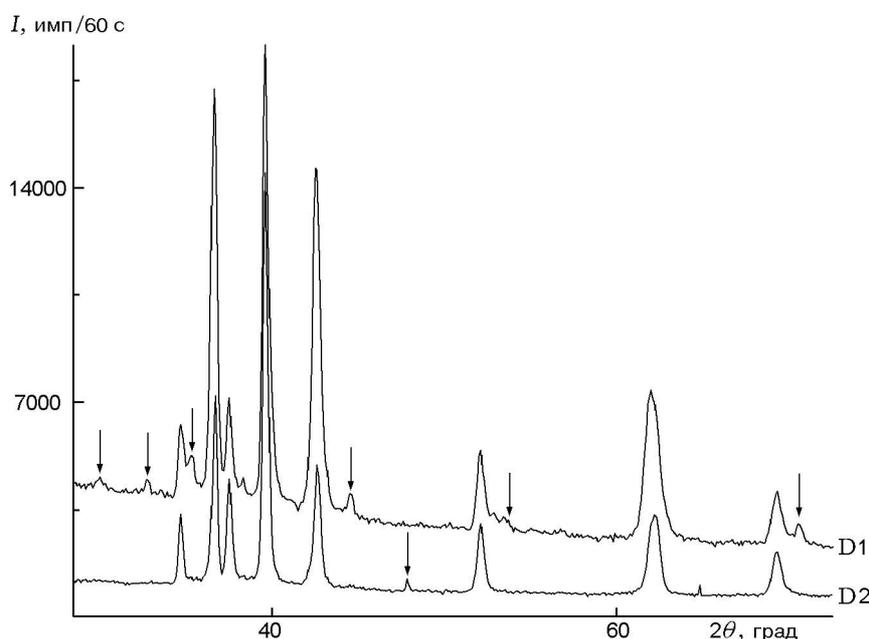


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, полученных в опыте с использованием облицовки из аморфного бора и аммиачной селитры (1:2), $\alpha = 20^\circ$: D1 — из центральной области мишени, D2 — из периферийной; показаны пики, не отнесенные к α -TiX и β -TiX (X = B, C, N, O, H)

тенсивные отражения обнаруженных кристаллических фаз и приведена разностная кривая. Сравнивая результаты рентгенографического исследования образцов из серии экспериментов с углом облицовки 30° и 20° (см. табл. 2), необходимо отметить, что существенно изменилось соотношение количеств кубической и гексагональной фаз. Содержание кубической фазы уменьшилось в 2.5 раза, а графит полностью исчез. Таким образом, полученная дифракционная картина напоминает эксперименты с $\alpha = 45^\circ$ [2].

Измерение микротвердости образца В1 показало следующую закономерность: при нагрузке 100 г средняя микротвердость выше, чем при вдвое большей нагрузке, и равна соответственно 10.42 ГПа (нагрузка 100 г) и 7.29 ГПа (нагрузка 200 г). Мы связываем это с толщиной покрытия: при большей нагрузке пирамида просто продавликает твердую поверхность и «тонет» в титановой подложке.

При рентгенографическом исследовании образцов D1 и D2 удалось обнаружить уже упомянутые фазы α -TiX, β -TiX. Однако при внимательном рассмотрении профиля дифрактограмм (рис. 2) можно увидеть небольшие пики, оставшиеся неотнесенными. Это свидетель-

ствует о наличии малого количества неидентифицированной фазы. Следует сказать, что ничего подобного раньше мы не отмечали. Сравнивая результаты опытов с $\alpha = 30^\circ$ и 20° (см. табл. 3), отметим (как и в предыдущем случае) уменьшение количества кубической фазы и увеличение гексагональной.

Наиболее интересные результаты получены при исследовании микротвердости образца D1. Как отмечалось ранее, исследуемые поверхности характеризуются очень сложным и неоднородным рельефом, что значительно затрудняет процесс полирования и последующее измерение микротвердости. Основная трудность связана с тем, что участки с высокой микротвердостью лежат в верхнем слое покрытия, которое при шлифовании образца (процедуре, предшествующей измерению микротвердости) частично стирается абразивным материалом. По этой причине не удалось добиться идеальной полировки, чтобы не сошлифовать покрытие до титановой мишени. Полированные участки в лучах электролампы микроскопа выглядят по-разному. Наиболее характерные представляют собой коричневые и голубые пятна. На рис. 3 представлена фотография одной из областей, где верхний (окрашен-

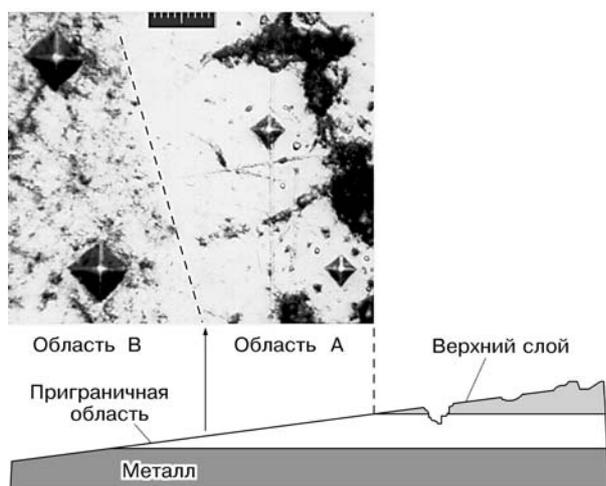


Рис. 3. Схематическое изображение покрытия на титановой мишени после шлифования (косой шлиф):

микрофотография участка образца D1 (облицовка — аморфный бор и аммиачная селитра (1:2), $\alpha = 20^\circ$, центральная область мишени) с отпечатками алмазной пирамиды (нагрузка 200 г); деление шкалы соответствует 3 мкм; лучшие значения (диагональ ≈ 10 мкм) получены на полированных темно-коричневых участках верхнего слоя покрытия

ный) слой уже сошлифован и хорошо виден средний слой покрытия (А) и титановая мишень (В). Показать окрашенный слой не представляется возможным по техническим причинам — на черно-белом фотоснимке (в отличие от цветного) отпечаток трудно различим. Средняя микротвердость покрытия (исключая зоны «чистый титан» и «титан — покрытие») равна 18 ГПа. Максимальное значение, которое было получено на участках темно-коричневого цвета, равно 39.55 ГПа или 4031 кг/мм². Напомним, что лучший результат при использовании облицовки с $\alpha = 30^\circ$ был 3811 кг/мм² [1]. Таким образом, уменьшение угла облицовки привело к синтезу более твердых фаз. При этом, по-видимому, результатом двукратного воздействия кумулятивного потока на преграду явилось увеличение площади тех участков, на которых фиксируются высокие значения микротвердости. С другой стороны, при переходе на облицовки с $\alpha = 20^\circ$ мы, по-видимому, оказываемся вблизи нижней границы области изменения углов раствора конической облицовки, в пределах которой за счет уменьшения угла возможно улучшение условий синтеза высокотвердых фаз. В пользу этого утверждения, в частности, говорит отмечен-

ный выше факт уменьшения в поверхностном слое количества кубической фазы и соответственно увеличения количества гексагональной фазы карбида титана.

Итак, при воздействии кумулятивным потоком, полученным из борсодержащих облицовок с углами раствора 20 и 30°, на поверхность титановой мишени на последней формируется специфический слой, основу которого составляют кубическая и гексагональная фазы TiX. Микротвердость этого слоя порядка 40 ГПа. Специфичность слоя определяется, с одной стороны, тем, что он не является обычным покрытием, а встроен в кристаллическую структуру металлической подложки. С другой стороны, наблюдаемые значения микротвердости обусловлены именно наличием бора в материале облицовки, хотя известных боридных фаз нами не обнаружено. Полученные высокие значения микротвердости на сегодняшний день можно объяснить одним из двух (или их совокупностью) факторов: вхождением бора в состав описанных выше кубической и гексагональной фаз и наличием не идентифицированной пока фазы.

Авторы выражают благодарность А. Г. Тюрину (Новосибирский государственный технический университет) за измерение микротвердости и предоставленный фотоматериал и В. Т. Кузавову (Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН) за помощь в проведении взрывных экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Громилов С. А., Алексеев А. В., Кинеловский С. А., Киреенко И. Б. Фазовый состав покрытий, нанесенных на титановые мишени с помощью кумулятивной струи // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40, № 3. С. 125–131.
2. Громилов С. А., Алексеев А. В., Кинеловский С. А., Киреенко И. Б. Исследование слоев, полученных при улавливании кумулятивной струи на титановую мишень // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 6. С. 131–136.
3. Громилов С. А., Кинеловский С. А., Киреенко И. Б. Исследование поверхности титановой мишени после взаимодействия с кумулятивным потоком частиц // Журн. структурн. химии. 2003. Т. 44, № 3. С. 486–493.
4. Пат. 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. **Самсонов Г. В.** Исследование физико-химической природы металлоподобных и неметаллических тугоплавких соединений методом микротвердости // Методы испытания на микротвердость. Приборы. М.: Наука, 1965. С. 59–71.
 6. **Kraus W., Nolze G.** POWDER CELL — a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // J. Appl. Cryst. 1996. V. 29. P. 301.
 7. **ГОСТ 299-75.** Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. Введ. с 01.07.76.
 8. **ГОСТ 9450-76.** Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. Введ. с 01.01.77.

Поступила в редакцию 13/1 2005 г.
