

УДК 548.736

СТРУКТУРА КУМУЛЯТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ КАРБИДЫ
МОЛИБДЕНАС.А. Громилов^{1,2}, А.В. Алексеев^{1,2}, С.А. Кинеловский^{2,3}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, e-mail: grom@niic.nsc.ru²Новосибирский государственный университет, Научно-образовательный комплекс "Наносистемы и современные материалы"³Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 9 декабря 2011 г.

Изучены особенности структуры и фазового состава покрытий, полученных в условиях кумулятивного взрыва. В качестве предшественников использованы различные молибденсодержащие соединения.

Ключевые слова: молибден, карбид, кумулятивный синтез, покрытие, рентгенофазовый анализ.

Данная работа является продолжением работ по изучению новых тугоплавких и сверхтвердых фаз, в том числе покрытий, полученных с помощью кумулятивного взрыва [1—12]. Ее цель — изучение фазового состава молибденсодержащих покрытий, синтезированных на различных металлических мишенях. Карбиды молибдена имеют широкое применение (в производстве сталей, как антикоррозионные и жаростойкие материалы, как катализаторы), обычно их получают прокаливанием при высоких температурах смеси порошков молибдена (или его окислов) с углем в атмосфере инертного или восстановительного газа. В настоящей работе для получения карбидных фаз использованы смеси порошков MoO_3 (или H_2MoO_4) и сажи (или сибунита).

Основные характеристики использованных кумулятивных устройств и условия проведения эксперимента аналогичны описанным в [11]. Угол раствора конуса облицовки составлял 30° . При заполнении облицовок были использованы смеси мелкокристаллических порошков MoO_3 , H_2MoO_4 , сажи (УТ100) и сибунита. Обозначения образцов даны в таблице. При нанесении покрытий **В1** и **В2** использован порошок аморфного молибдена, полученный в результате длительной обработки H_2MoO_4 гидразином. Во всех случаях объемные соотношения порошков, содержащих Mo и C , были 1:1. В качестве мишеней использованы шайбы (диаметр 20 мм, толщина 5 мм), изготовленные из титана ВТ1-0 (химический состав, 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) и стали Ст20 (химический состав, мас. %: Fe 98,94—99,43; C 0,17—0,24; Si 0,05—0,17; Mn 0,35—0,65). Другой тип использованных мишеней — металлические сетки — никелевые и стальные (ГОСТ 3187-76, 12Х18Н10Т, тип С160). Цвет покрытий в основном серый, в отдельных участках почти черный. Во всех случаях можно отметить хорошую адгезию покрытий — их практически невозможно сбить с поверхности. Микрофотографии поверхности образцов, полученные на электронном микроскопе ТМ-1000 НИТАСНИ, демонстрируют характерную кратерную микроструктуру покрытий (рис. 1, 2).

Результаты рентгенофазового анализа

Образец	Исходная смесь	$a, \text{Å}^a$ $Fm-3m$	$a, c; \text{Å}^b$ $P6_3/mmm$	$a, \text{Å}$ $Im3m$
Покрытия на титановых мишенях				
A	MoO ₃ +сибунит	4,262(6)	2,950(3), 4,734(6)	3,223(4) ^b
Б	H ₂ MoO ₄ +сажа	4,253	2,945, 4,731	3,238
B1	Mo _{аморф} +сажа	4,273	2,935, 4,648	3,230
Г1	MoO ₃ +H ₂ MoO ₄ +сажа	4,261	2,928, 4,615	3,225
Данные [12]	Графит+аммиачная селитра	4,223—4,261	2,960—2,975 4,695—4,790	—
Покрытия на стальных мишенях				
B2	Mo _{аморф} +сажа	4,255 (3,640 ^д)	—	2,866(3) (α -Fe ^г)
Г2	MoO ₃ +H ₂ MoO ₄ +сажа	4,230 (3,645 ^д)	—	2,866 (α -Fe)
Д (Сетка)	MoO ₃ +H ₂ MoO ₄ +сажа	4,255 (3,628 ^д)	—	2,875 (α -Fe)

^a MoC: $a = 4,270 \text{ Å}$, пр. гр. $Fm-3m$ [13, № 01-089-2868].

^b MoC: $a = 3,011, c = 4,771 \text{ Å}$, пр. гр. $P6_3/mmm$ [15, № 77159].

^b Mo: $a = 3,1472 \text{ Å}$, пр. гр. $Im3m$ [13, № 00-042-1120].

^г α -Fe: $a = 2,8664 \text{ Å}$, пр. гр. $Im3m$ [13, № 00-006-0696].

^д γ -Fe: $a = 3,6486 \text{ Å}$, пр. гр. $Fm-3m$ [13, № 01-089-4185].

Образцы, полученные на металлических шайбах, были изучены на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (CuK α -излучение, Ni-фильтр, область углов 2 θ от 20° до 160°). При исследовании покрытия, полученного на стальной сетке, был применен следующий прием. Сетку мелко порезали и отсеяли отлетевший порошок покрытия через сито 100 мкм. Затем его дополнительно истерли в ступке с гептаном и полученную суспензию нанесли на гладкую сторону стандартной кюветы. В случае покрытия на никелевой сетке была применена методика, описанная в [12], т.е. отдельную проволочку изучали на дифрактометре Bruker X8 APEX (MoK α -излучение, двухкоординатный CCD-детектор, время накопления 15 мин) в схеме Дебая—Шеррера. Рентгенофазовый анализ (РФА) всех дифрактограмм проведен с использованием картотеки PDF [13] и программы Powder Cell [14]. Для описания профилей отражений использо-

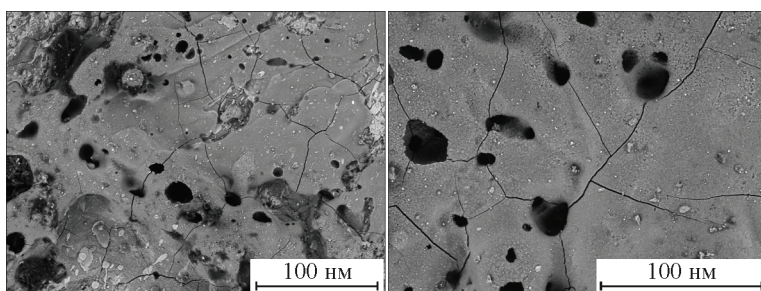


Рис. 1. Микрофотографии образцов **A** (слева) и **B** (справа), полученных при кумулятивном нанесении смесей "MoO₃ + сибунит" и "H₂MoO₄ + сажа" на титановые мишени

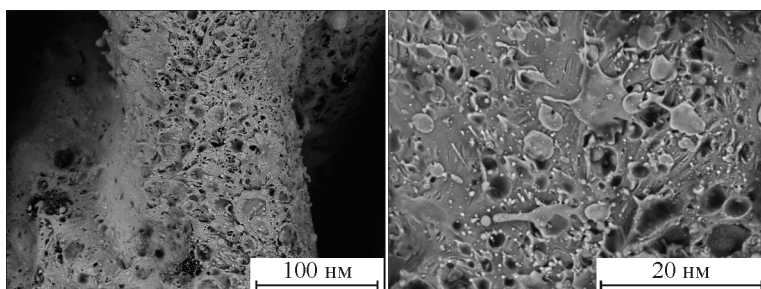


Рис. 2. Микрофотографии образца **Д**, полученного кумулятивным нанесением смеси MoO₃, H₂MoO₄ и сажи на стальную сетку

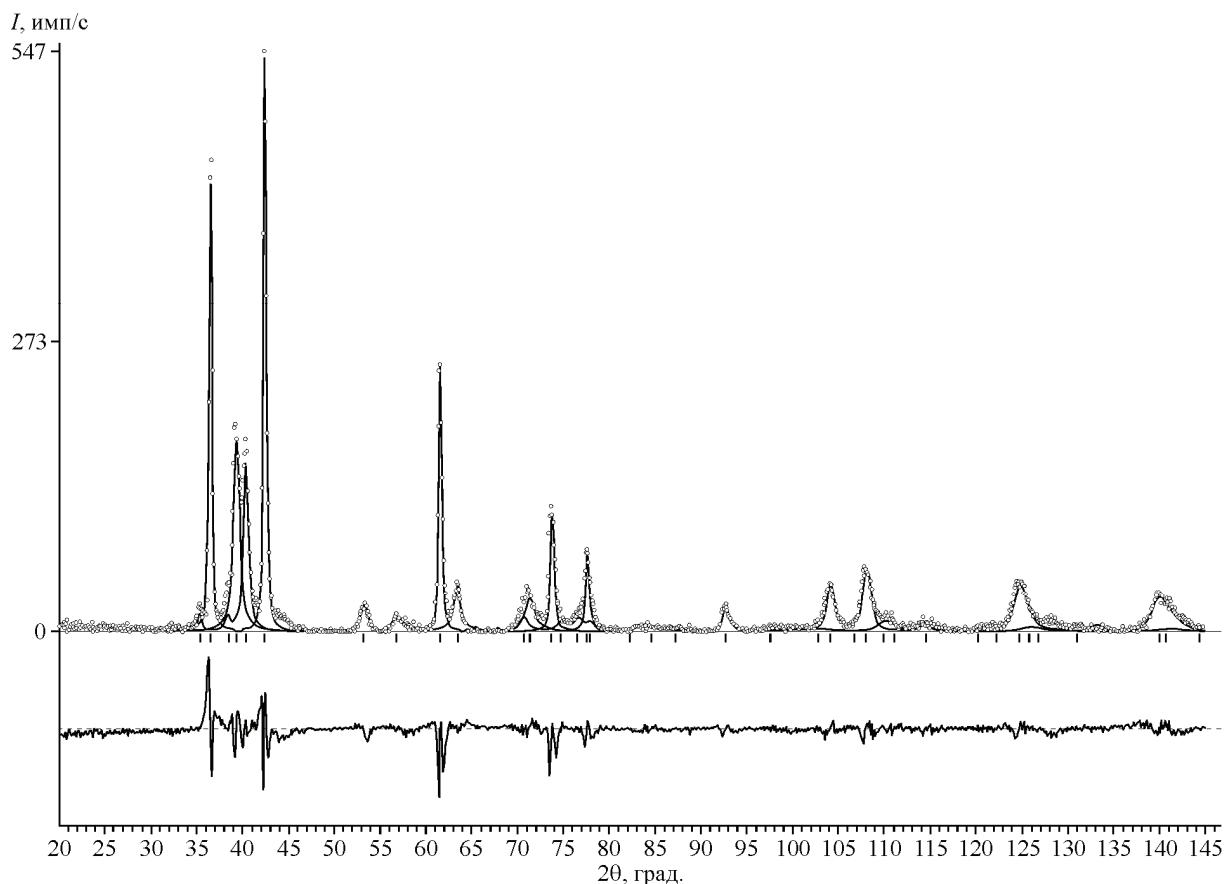


Рис. 3. Результат полнопрофильного уточнения дифрактограммы образца **V1**.

Показаны: экспериментальные точки, результирующая теоретическая дифрактограмма, положения линий (штрихи) и разностная кривая. Параметры элементарных ячеек обнаруженных фаз даны в таблице

вали функцию Лоренца. Координаты атомов и тепловые факторы заданы в соответствии с известными в литературе данными [15]. При расчетах уточняли следующие факторы: количественные соотношения фаз, параметры элементарных ячеек (ПЭЯ) и профильные параметры (u , v , w). Кристаллографические характеристики обнаруженных фаз приведены в таблице.

Анализируя результаты рентгенофазового анализа покрытий, полученных на титановых шайбах (образцы **A**, **B**, **V1** и **G1**), можно отметить их схожесть; характерная дифрактограмма приведена на рис. 3. При обсуждении составов покрытий необходимо учитывать результаты работы [16], в которой было установлено, что на поверхности мишеней, обработанных кумулятивной струей, содержащей только легкие атомы, преобладают фазы на основе β -TiC_x (пр. гр. $Fm-3m$). Нижние слои, т.е. слои прилегающие к мишени, представлены преимущественно фазами на основе α -TiC_x (пр. гр. $P6_3/mmm$). В литературе [13, 15] известны изоструктурные им карбиды молибдена, поэтому обнаруженные на поверхности мишеней **A**, **B**, **V1** и **G1** фазы (α и β) можно рассматривать как твердые растворы типа Ti(Mo)X, где X = C, N, O. Для сравнения в таблице даны интервалы значений ПЭЯ фаз, полученных в аналогичных условиях, но без участия атомов молибдена. С учетом погрешностей измерений отличий нет. Можно говорить лишь о несколько увеличенном ПЭЯ фазы α -Ti(Mo)X в образце **V1**, полученном с использованием аморфного порошка молибдена и сажи. Во всех покрытиях, полученных на титановых мишенях, присутствует фаза Mo(C_x), представляющая собой твердый раствор внедрения на основе объемно-центрированной кубической элементарной ячейки молибдена. Согласно данным [17, с. 115], максимальная растворимость углерода в молибдене при температуре 2780 °C составляет 1,07 ат.% C. Данных о соответствующем изменении (увеличении) параметра a_{Mo} мы в доступной литературе не обнаружили. В наших экспериментах наибольшее увеличение ПЭЯ

(на 0,09 Å) зафиксировано для образца **В1**. Исходя из соотношения атомных объемов $V_{\text{Mo}} = 15,6$ и $V_{\text{Ti}} = 17,6 \text{ Å}^3$, увеличение параметра a может быть связано не только с внедрением легких атомов, но и с замещением части атомов молибдена атомами титана.

РФА покрытий, полученных на стальных шайбах (образцы **В2** и **Г2**), показывает, что основными образовавшимися фазами являются фазы на основе кристаллических структур γ -Fe и β -MoC_x. Аналогичный фазовый состав имеет покрытие, полученное на стальной сетке (образец **Д**). На дифрактограммах всех указанных образцов присутствуют линии металлического молибдена [13, № 00-042-1120]. Принципиальным отличием образцов, полученных на стальных мишенях, является отсутствие α -MoC_x.

По данным РФА основная, образовавшаяся на никелевой сетке фаза имеет гранцентрированную кубическую ячейку с параметром $a = 3,613 \text{ Å}$. Так как полученное значение заметно больше параметра $a_{\text{Ni}} = 3,5228 \text{ Å}$ [13, № 00-004-0850], но меньше $a_{\text{MoC}} = a = 4,270 \text{ Å}$ [13, № 01-089-2868], можно предполагать образование твердого раствора с участием атомов молибдена. Наличие дополнительных дифракционных пиков малой интенсивности (< 1 %) свидетельствует о присутствии, по крайней мере, еще одной кристаллической фазы.

Авторы выражают благодарность к.х.н. П.Е. Плюснину и с.н.с. Г.Г. Гартвичу за помощь в работе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00527-а) и Междисциплинарного проекта Президиума СО РАН № 112.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громилов С.А., Кинеловский С.А., Попов Ю.Н., Тришин Ю.А. // Физика горения и взрыва. – 1997. – **33**, № 6. – С. 127 – 130.
2. Патент RU № 2137709 С1. Способ получения соединений металл—легкий неметалл. / С.А. Громилов, С.А. Кинеловский, Ю.А. Тришин, Ю.Н. Попов. // Открытия. Изобретения. – 1999. – № 26.
3. Патент RU № 2144574 С1. 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.
4. Громилов С.А., Кинеловский С.А. // Физика горения и взрыва. – 2001. – **37**, № 2. – С. 135 – 139.
5. Громилов С.А., Кинеловский С.А., Тришин Ю.А., Попов Ю.Н., Шубин Ю.В. // Поверхность. – 2001. – № 6. – С. 82 – 84.
6. Громилов С.А., Кинеловский С.А. // Физика горения и взрыва. – 2002. – **38**, № 1. – С. 129 – 134.
7. Громилов С.А., Кинеловский С.А., Киреенко И.Б. // Физика горения и взрыва. – 2003. – **39**, № 5. – С. 127 – 132.
8. Громилов С.А., Алексеев А.В., Кинеловский С.А., Киреенко И.Б. // Физика горения и взрыва. – 2003. – **39**, № 6. – С. 131 – 136.
9. Громилов С.А., Кинеловский С.А., Киреенко И.Б. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 3. – С. 486 – 493.
10. Громилов С.А., Алексеев А.В., Кинеловский С.А., Киреенко И.Б. // Физика горения и взрыва. – 2004. – **40**, № 3. – С. 125 – 131.
11. Кинеловский С.А., Алексеев А.В., Громилов С.А., Киреенко И.Б. // Физика горения и взрыва. – 2006. – **42**, № 2. – С. 121 – 127.
12. Алексеев А.В., Громилов С.А., Киреенко И.Б., Дребущак Т.Н., Кинеловский С.А. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 3. – С. 495 – 499.
13. Powder Diffraction File. PDF-2/Release 2009. // International Centre for Diffraction Data. USA, 2009.
14. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – **29**. – P. 301 – 303.
15. Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, Release 2010, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein—Leopoldshafen, Germany, 2010.
16. Алексеев А.В. // Автореферат дисс. ... канд. хим. наук. ИНХ СО РАН, Новосибирск, 2010. – 18 с.
17. Самсонов Г.В., Упадхя Г.Ш., Нейтор В.С. Физическое материаловедение карбидов. // Киев: Наукова Думка, 1974.