

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОКРЫТИЙ ИЗ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ СОЛИ ВОЛЬФРАМА И КОБАЛЬТА, ПРИ ИХ КУМУЛЯТИВНОМ НАНЕСЕНИИ НА ТИТАНОВЫЕ ПОДЛОЖКИ*

С.С. КУЛЬКОВ, канд. физ.-мат. наук

*А.А. КОЗУЛИН, канд. физ.-мат. наук
(ТГУ, г. Томск)*

*С.А. КИНЕЛОВСКИЙ, доктор физ.-мат. наук, профессор
(ИГиЛ СО РАН, НГУ, г. Новосибирск)*

*С.Н. КУЛЬКОВ, доктор физ.-мат. наук, профессор
(ТГУ, ИФПМ СО РАН, г. Томск)*

*А.С. ГОНТАРЕНКО, аспирант
(НГТУ, г. Новосибирск)*

Статья поступила 3 сентября 2012 г.

Кульков С.С. – 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, Национальный исследовательский
Томский государственный университет, e-mail: kulkov@academ.tsc.ru

Исследуются покрытия, полученные методом кумулятивного синтеза на поверхностях титановых подложек. Кумулятивный синтез проводился на основе смесей со специально синтезированными комплексными солями, содержащими вольфрам и кобальт. Исследования включали в себя рентгеноструктурный фазовый анализ, рентгенофлуоресцентный элементный анализ и измерение микротвердости покрытий.

Ключевые слова: кумулятивный синтез, наноструктурные покрытия, фазовый анализ, микротвердость.

Введение

Исследование возможностей получения новых композиционных материалов на основе ранее не использованных соединений и структурно-фазовых состояний в экстремальных условиях – одна из наиболее актуальных задач физики и современного материаловедения. Перспективным направлением в получении таких композитов является применение кумулятивного синтеза с использованием энергии взрыва для получения высокопрочных покрытий на преградах – подложках. В работах [1–4] подтверждается возможность получения сверхтвердых покрытий с помощью кумулятивного взрыва. Показано, что в процессе кумулятивного синтеза возможно использование смесей широкого спектра химических элементов и их композиций, включая совмещение тяжелых и легких элементов, что недостижимо в рамках известных динамических методов.

Ориентируясь на получение сверхтвердых покрытий, большие перспективы представляет использование специально синтезированных комплексных солей, содержащих W и Co – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$. При-

менение комплексных солей в смесях для кумулятивного синтеза оправдано не только тем, что атомы металлов в них перемешаны на молекулярном уровне, но и их низкой плотностью. Таким образом, можно попытаться отказаться от использования мелкодисперсных металлических и оксидных порошков и значительно упростить процесс изготовления смесей для нанесения покрытий. При традиционном смешивании порошков с большой разницей плотностей достаточно трудно достичь гомогенности по всему объему смеси, кроме того, происходит быстрое оседание более плотной компоненты.

Цель настоящей работы – исследование особенностей формирования структуры покрытий, полученных методом кумулятивного синтеза смесей наноструктурного порошка состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{ClWO}_4$, технического углерода марки УТ100 и аморфного бора (В) в равных пропорциях, на поверхностях титановых подложек.

Методика проведения исследований

Для получения наноструктурного покрытия на титановых подложках был использован метод кумулятивного синтеза, разработанный в Институте ги-

* Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, соглашение № 14.В37.21.0136.

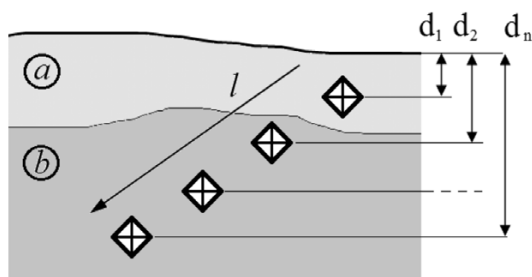
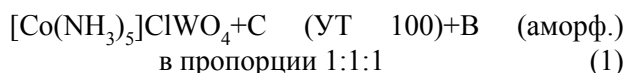


Рис. 1. Схема измерения микротвердости

динамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН. С целью поиска перспективных высокодисперсных и высокоэнергетических исходных материалов и композиций для кумулятивного синтеза отрабатывались режимы получения различных смесей, которые использовались в качестве прекурсоров при кумулятивном нанесении покрытий. На первом этапе были приготовлены образцы смесей наноструктурного порошка, содержащие соли вольфрама (W) и кобальта (Co), технического углерода марки УТ100 и аморфного бора (В) в равных пропорциях:



Приготовленная смесь была использована для кумулятивного напыления покрытий на трех титановых подложках (Химический состав материала подложек ВТ1-0, масс. %: Ti 98,61 – 99,70; Fe до 0,18; С до 0,07; Si до 0,1; N до 0,04; О до 0,12; Н до 0,01; прочие – 0,3). В экспериментах применялись кумулятивные заряды с конической облицовкой с углом раствора $2\alpha = 30^\circ$. Для увеличения толщины покрытия таблеток-подложек диаметром 20 мм и толщиной 10 мм их поверхность подвергали воздействию кумулятивного потока трижды. Два первых выстрела проводились техническим углеродом УТ100, третий выстрел смесью (1). Титановые подложки в реакторе были размещены таким образом, что по центру кумулятивной струи располагался образец № 1, а образцы № 2 и 3 на ее периферии на равном удалении от центра.

На следующем этапе работы проводились рентгеноструктурные исследования и измерение микротвердости полученных покрытий.

Рентгеноструктурное исследование покрытий, полученных методом кумулятивного синтеза, осуществлялось с помощью дифрактометра ARL X'TRA с фильтрованными CuK_α или CoK_α излучениями. Съемка велась по точкам с шагом $0,05^\circ$. Определение параметров решетки проводилось по отражениям в интервале углов $20^\circ < 2\theta < 85^\circ$. Разделение перекрывающихся рентгеновских максимумов выполнялось с помощью компьютерной программы на основе минимизации отклонения суммарного аппроксимирующего профиля от экспериментального. Параметры тонкой кристаллической структуры определялись по

уширению рентгеновских линий. Для расшифровки рентгенограмм и более подробного фазового анализа покрытий рентгеноструктурному анализу предшествовал элементный анализ покрытий на оптическом эмиссионном спектрометре «ARL 3460 Quantis».

Измерения микротвердости образцов проводились на поперечной поверхности с использованием автоматического микротвердомера Wolpert Wilson Instruments 402 MVD с нагрузкой 50...100 г, выдержка при индентировании составляла 5 с. На всех образцах проведено более 100 измерений, диагонали каждого отпечатка измерялись в автоматическом режиме. Предварительно образцы запрессовывались в заливку для полировки шлифа в зоне осевого разреза с использованием прессы SimpliMet 1000. Подготовка велась по стандартной методике с использованием шлифовки и полировки на корундовой пластине до $Ra 0,025$ и $Rz 0,1$ мкм на автоматическом полировальном станке LaboPol-5 до зеркальной бездефектной поверхности.

Схема измерения приведена на рис. 1. Выбор направления l обоснован минимальным расстоянием между областями измерения и в соответствии с требованием ГОСТ 9450-76 [5] – не менее двух длин диагоналей отпечатков. Измерения проводились в направлении от поверхности под углом 45° .

Результаты исследований и их обсуждение

Рентгеноструктурные исследования показали, что профили всех образцов практически идентичны (рис. 2). Отклонения возможны из-за различного расположения подложек относительно кумулятивной струи и, как следствие, неоднородного высокоэнергетического воздействия.

При расшифровке рентгенограмм выявлено, что в процессе кумулятивного синтеза смеси состава (1) образуется карбидная фаза TiC_x нестехиометрического состава. Вероятно, происходит образование оксикарида, поскольку по данным микрорентгено-спектрального анализа покрытия содержат большое

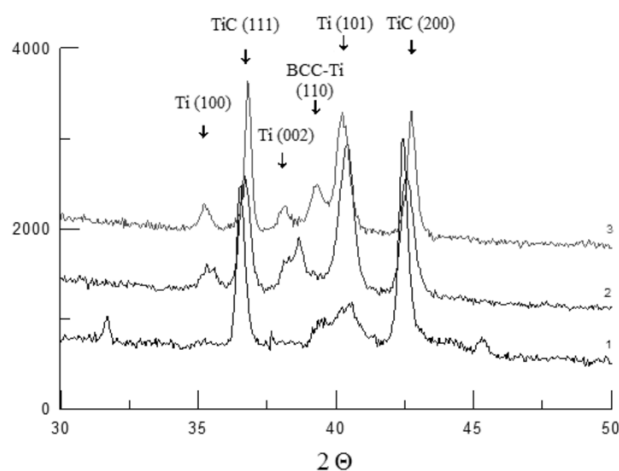


Рис. 2. Рентгенограммы исследуемых покрытий (Номера линий соответствуют номерам образцов)

Результаты элементного анализа поверхности с покрытием

Элемент	Весовой %	Атомный %
C	3,61	8,17
O	35,16	59,75
Al	3,02	3,04
Ti	40,44	22,95
Fe	10,23	4,98
W	7,54	1,11

количество кислорода (см. таблицу). Титан представлен двумя фазами: исходным ГПУ-титаном и высокотемпературной фазой ОЦК-титана, которая формируется вследствие закалки от высокой температуры в кумулятивной струе.

Средний размер кристаллитов покрытий, оцененный по формуле Шеррера, составил:

- кристаллиты TiC – 33 нм,
- кристаллиты ГПУ-титана – 16 нм,
- кристаллиты ОЦК-титана – 7 нм.

Результаты измерения микротвердости представлены на рис. 3, микротвердость по Виккерсу (ГПа). Точки на графике для каждой кривой – среднее значение между тремя величинами, равноудаленными от края поверхности. Все три образца показали повышение микротвердости в покрытии и приповерхностных слоях. Синтезированное кумулятивное покрытие имеет микротвердость 8...9 ГПа. Микротвердость подложки плавно снижается от поверхности внутрь. Микротвердость материала подложки (титановый сплав BT1-0) составляет 1,84 ГПа. Таким образом, величина микротвердости в покрытии и приповерхностных слоях превышает исходный уровень микротвердости титановых подложек в 4,5 – 5 раз.

Заключение

Результаты проведенных исследований показали, что использование смесей на основе солей, содержащих вольфрам и кобальт – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{ClWO}_4$, при формировании покрытий на титановых подложках с использованием кумулятивного синтеза эффективно для получения высокопрочных покрытий и упрочнения приповерхностных слоев образцов.

Formation of the coatings obtaining from mixtures of cobalt and tungsten salts with the using cumulative treatments on the titanium substrates

S.S. Kulkov, A.A. Kozulin, S.A. Kinelovsky, S.N. Kulkov, A.S. Gontarenko

In this paper it have been investigated the coatings obtained by the cumulative synthesis on surfaces of titanium substrates. Cumulative synthesis was carried out using mixtures with a specially synthesized complex salts containing W and Co. Studies included X-ray analysis, X-ray fluorescent analysis, microhardness of coatings.

Key words: Cumulative synthesis, nanostructured coatings, phase analysis, microhardness.



Рис. 3. Распределение микротвердости на шлифе образца (Номера линий соответствуют номерам образцов)

С помощью результатов рентгеноструктурного анализа и исследований микротвердости установлена взаимосвязь механических свойств покрытий с их структурным состоянием. Высокие значения микротвердости покрытия и ее увеличение в приповерхностных слоях титановых подложек связаны с образованием большого количества карбидной фазы в материале покрытия и закалкой приповерхностных слоев, о чем свидетельствует присутствие метастабильной ОЦК-фазы титана.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-02-90803-мол_рф_нр).

Список литературы

1. Громилов С.А., Алексеев А.В., Кинеловский С.А., Киреев И.Б. Фазовый состав покрытий, нанесенных на титановые мишени с помощью кумулятивной струи // Физика горения и взрыва. – 2004. – № 3(40). – С. 125–131.
2. Громилов С.А., Алексеев А.В., Кинеловский С.А., Киреев И.Б. Исследование слоев, полученных при улавливании кумулятивной струи на титановую мишень // Физика горения и взрыва. – 2003. – № 6(39). – С. 131–136.
3. Громилов С.А., Кинеловский С.А., Киреев И.Б. Рентгенографическое исследование карбидов вольфрама, полученных в условиях кумулятивного взрыва // Журн. структур. химии. – 2003. – № 3(44). – С. 486–493.
4. Кинеловский С.А., Алексеев А.В., Громилов С.А., Киреев И.Б. Формирование специфического слоя на поверхности металлической мишени при взаимодействии с кумулятивным потоком из борсодержащих облицовок // Физика горения и взрыва. – 2006. – № 2(42). – С. 121–127.
5. ГОСТ 9450-76 Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников.