

УДК 548.734+621.793:621.7.044.2

ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХТВЕРДЫХ КУМУЛЯТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ  
ПУТЕМ РАЗЛОЖЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙС. А. Громилов<sup>1,2</sup>, С. П. Храненко<sup>1</sup>, Е. Ю. Семитут<sup>1</sup>, И. Б. Киреев<sup>1</sup>,  
С. А. Кинеловский<sup>2,3</sup><sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, 630090 Новосибирск, grom@niic.nsc.ru<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск<sup>3</sup>Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск

Исследовано поведение двух новых комплексных солей, содержащих атомы кобальта и вольфрама, при различных термических воздействиях. Установлено, что при нагревании на воздухе соль  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{WO}_4)\text{NO}_3$  взрывается при  $260^\circ\text{C}$ , а при дальнейшем нагревании до  $800^\circ\text{C}$  образуется смесь оксидных фаз. Нагревание  $[\text{CoEn}_3]_2(\text{W}_7\text{O}_{24}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  проходит без взрыва и также с образованием оксидов кобальта и вольфрама. Комплексные соли использованы при получении сверхтвердых (микротвердость по Виккерсу до 35.8 ГПа) кумулятивных покрытий на титановых шайбах. Высокие значения микротвердости связываются с образованием на поверхности мишеней карбонитридных кристаллических фаз.

Ключевые слова: взрыв, кумулятивный синтез, вольфрам, кобальт, комплексная соль, рентгенофазовый анализ, покрытие, микротвердость.

Данная работа является продолжением экспериментов по получению новых тугоплавких и сверхтвердых фаз с помощью кумулятивного взрыва [1–12]. Ее цель — образование карбидов, нитридов и боридов вольфрама и титана на поверхности мишеней. Указанные соединения имеют самое широкое применение (антикоррозионные и жаростойкие материалы, катализаторы и пр.). Ранее было описано получение карбонитридоборидов вольфрама путем использования пористых облицовок, изготовленных из смесей мелкокристаллических порошков металлического вольфрама и сажи (графита, сибунита, аморфного бора и др.). При использовании многокомпонентных облицовок, содержащих аморфный бор и мелкодисперсные порошки вольфрама и титана, были получены покрытия с микротвердостью (по Виккерсу) до 42 ГПа [13]. В настоящей работе для получения подобных покрытий использованы новые биметаллические комплексные соли (КС), в том числе содержащие атомы углерода и азота, необходимые для образования сверхтвердых фаз.

Комплексную соль  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{WO}_4)\text{NO}_3$

(далее КС-1) синтезировали путем сливания растворов  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Аналогично при синтезе  $[\text{CoEn}_3]_2(\text{W}_7\text{O}_{24}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (далее КС-2) сливали растворы, содержащие гептавольфрамат-анион (получен по методике [14]) и  $[\text{CoEn}_3]\text{Cl}_3$  (En — этилендиамин). Выделившуюся мелкокристаллическую фазу отфильтровывали, промывали и высушивали на воздухе. Выход продуктов: КС-1  $\approx 90\%$ , КС-2  $98 \div 99\%$ .

Полученные КС изучали методами рентгеновской дифрактометрии поликристаллов, элементного анализа и ИК-спектроскопии. Термогравиметрические измерения проводили на термовесах TG 209 F1 Iris фирмы «Netzsch» в инертной и окислительной средах (масса навесок  $15 \div 25$  мг, корундовый тигель, скорость нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ). Для обработки результатов использовали стандартный пакет программного обеспечения Proteus Analysis [15]. Термолиз в среде водорода проводили в кварцевом реакторе при скорости нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  и скорости потока  $80$  мл/мин (масса  $150 \div 300$  мг).

Основные характеристики кумулятивных устройств и условия эксперимента аналогичны описанным в [11]. Угол раствора конуса облицовки составлял  $30^\circ\text{C}$ . В качестве мишеней использованы шайбы диаметром  $20$  мм и толщиной  $5$  мм, изготовленные из титана ВТ-01 (химический состав (по массе), %: Ti —

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-00527-а).

© Громилов С. А., Храненко С. П., Семитут Е. Ю., Киреев И. Б., Кинеловский С. А., 2013.

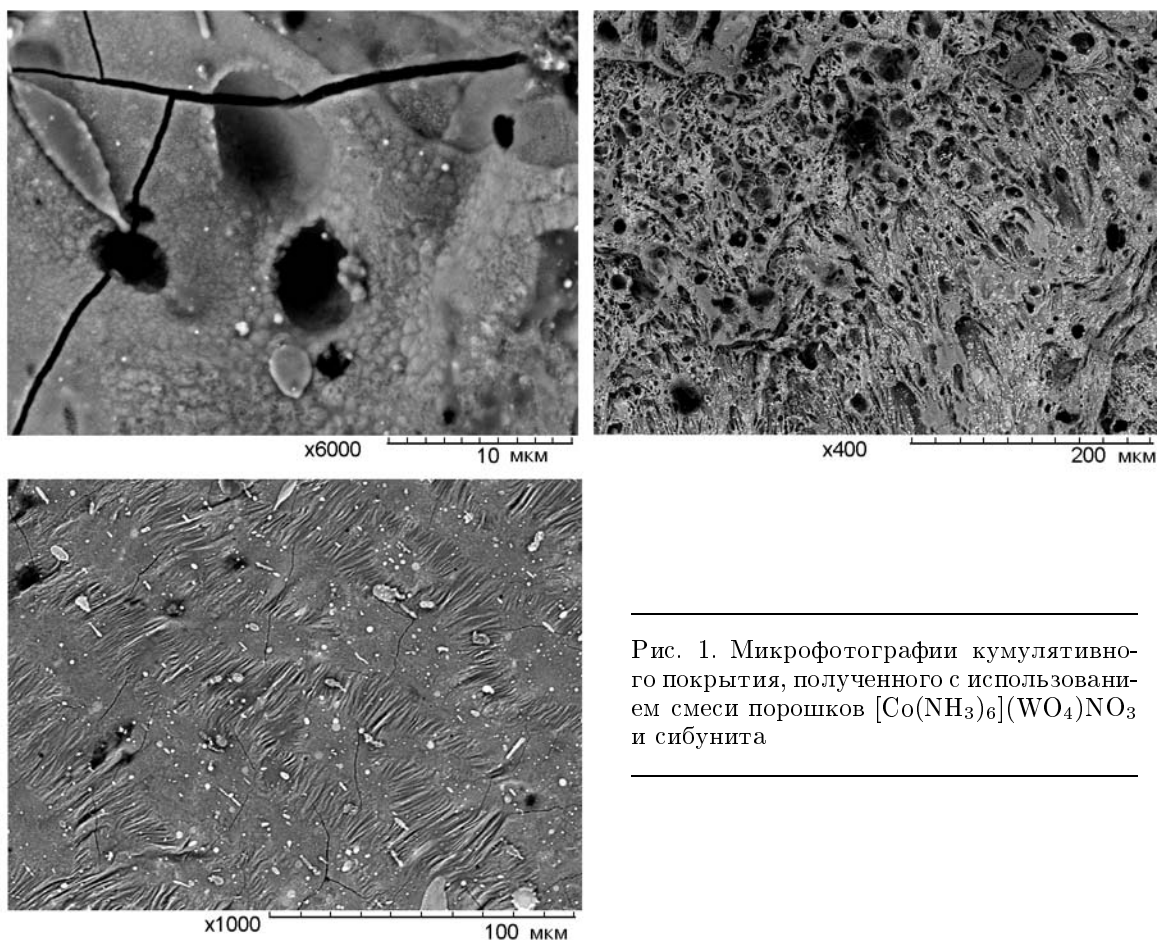


Рис. 1. Микрофотографии кумулятивно-го покрытия, полученного с использованием смеси порошков  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{WO}_4)\text{NO}_3$  и сибунита

Результаты рентгенофазового анализа кумулятивных покрытий на титановых шайбах

Опыт	$a$ , Å $Fm - 3m$	$a$ , Å $Im - 3m$	$a$ , с, Å $P6/mmm$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{WO}_4)\text{NO}_3$ (КС-1) / сибунит	4.255 (4.259)	3.236 (3.240)	2.929 (2.934) 4.671 (4.674)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ / аморфный бор [19]	4.226	3.244	2.937 4.701
$[\text{CoEn}_3]_2(\text{W}_7\text{O}_{24}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (КС-2)	4.246 (4.238)	3.231 (3.232)	2.943 (2.940) 4.717 (4.715)
Графит / аммиачная селитра (1:2) [11]	4.256	—	2.979 4.778
Аморфный бор / аммиачная селитра (1:2) [11]	4.240	—	2.978 4.781

Примечание. В скобках — значения ПЭЯ, полученные после шлифования поверхности покрытия.

98.61 ÷ 99.70, Fe — до 0.18, С — до 0.07, Si — до 0.1, N — до 0.04, O — до 0.12, H — до 0.01, прочие — 0.3). При использовании порошка КС-1 к нему подмешивали сибунит. Микрофотографии поверхности образца (электронный микро-

скоп ТМ-1000 Hitachi) демонстрируют характерную кратерную микроструктуру покрытия (рис. 1). В случае КС-2 было проведено два взрыва с использованием одной и той же мишени, в первом случае облицовка была заполнена

только сажей, во втором — только порошком КС-2.

Рентгенографические исследования продуктов термолиты и кумулятивных покрытий проведены на дифрактометре ARL X'TRA ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, полупроводниковый детектор, область углов  $2\theta = 20 \div 160^\circ$ , комнатная температура). Рентгенофазовый анализ выполнен с использованием картотеки PDF [16] и программы Powder Cell [17]. Для описания профилей отражений использованы функции Лоренца и псевдо-Войта. Координаты атомов и тепловые факторы заданы в соответствии с известными в литературе данными [18]. В расчетах уточняли параметры элементарных ячеек и параметры профилей дифракционных пиков ( $u, v, w$ ). Результаты приведены в таблице, для сравнения даны параметры ячеек фаз, полученные в [19] при использовании смеси порошков  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$  и аморфного бора.

Измерение микротвердости  $H_V$  (по Виккерсу) проводили в соответствии с ГОСТ 9450-76 [20] на ПМТ-3. Из-за значительной деформации поверхность мишени предварительно шлифовали до появления плоских островков (зон), а затем полировали на специальном круге из сплава 2024 с микроплазменным покрытием из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с алмазной пастой до чистоты поверхности  $R_a = 0.025$  мкм и  $R_z = 0.1$  мкм. Многократные измерения ( $50 \div 60$  отпечатков) проводили в нескольких полированных зонах, диагональ каждого отпечатка измеряли по три раза. Нагрузка на пирамиду составляла 100 г, выдержка 5 с. В обоих случаях (покрытия КС-1 и КС-2) минимальные наблюдаемые значения были около 3 ГПа, что соответствует микротвердости самой титановой мишени ВТ1-0. При использовании смеси порошков КС-1 и сибунита получено покрытие с максимальным значением  $H_V$  до 27.6 ГПа, а при использовании КС-2 — до 35.8 ГПа. Согласно данным [21] для карбида титана  $H_V \leq 30$  ГПа, для карбида вольфрама —  $H_V \leq 22$  ГПа. Необходимо учитывать и возможное внедрение в мишень атомов азота, кислорода и водорода из использованного ВВ.

Модельные эксперименты по термическому разложению КС на воздухе показали, что термолит КС-1 на воздухе сопровождается взрывом при  $260^\circ\text{C}$  (рис. 2). Согласно РФА дальнейший нагрев до  $800^\circ\text{C}$  приводит к образованию смеси оксидов  $\text{CoWO}_4$ ,  $\text{WO}_3$  и  $\text{CoO}$ . Нагревание КС-2 на воздухе проходит без

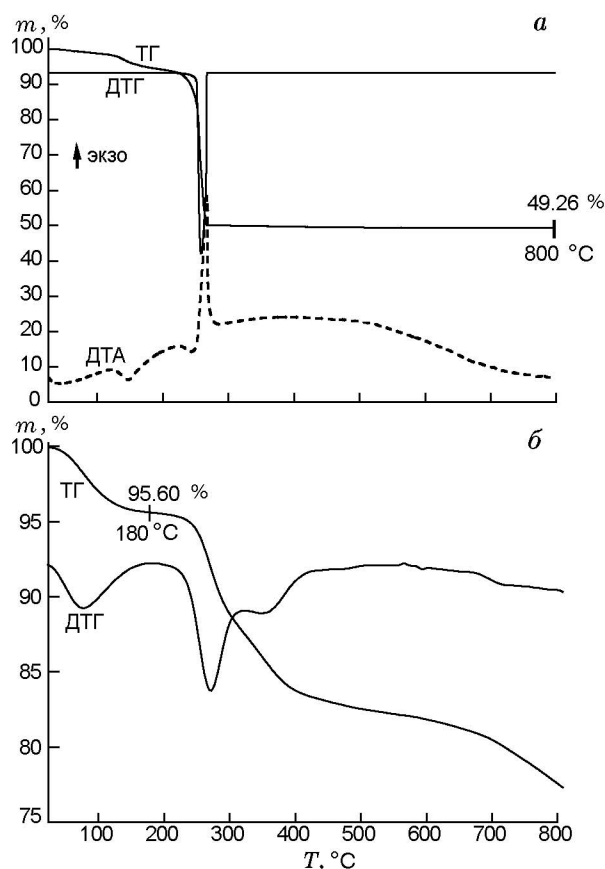


Рис. 2. Кривые термического разложения  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{WO}_4)\text{NO}_3$  на воздухе (а) и  $[\text{CoEn}_3]_2(\text{W}_7\text{O}_{24}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в среде гелия (б)

взрыва, в результате также образуются оксиды кобальта и вольфрама —  $\text{CoWO}_4$  и  $\text{WO}_3$ . Кривые термического разложения КС-2 в среде гелия представлены на рис. 2. Потерю массы в интервале температуры  $150 \div 250^\circ\text{C}$  мы связываем с потерей 5–6 молекул кристаллизационной воды. Конечный продукт представляет собой смесь  $\text{CoWO}_4$  и  $\text{WO}_2$ .

При разложении КС-2 в среде водорода образуются вольфрам и два двойных карбида:  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  и  $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ . Навески КС-2 выдерживали в течение 1 ч при  $300, 500, 600, 700$  и  $800^\circ\text{C}$  (скорость нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ , остывание до комнатной температуры). Рентгенографическое исследование проводилось при комнатной температуре. Установлено, что продукт термолиты, полученный при  $300^\circ\text{C}$ , является рентгеноаморфным. При дальнейшем нагревании появляются кристаллические фазы W и  $\text{WO}_2$ , а при  $800^\circ\text{C}$  (рис. 3) образуется смесь металлического вольфрама и двух карбидов:  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$

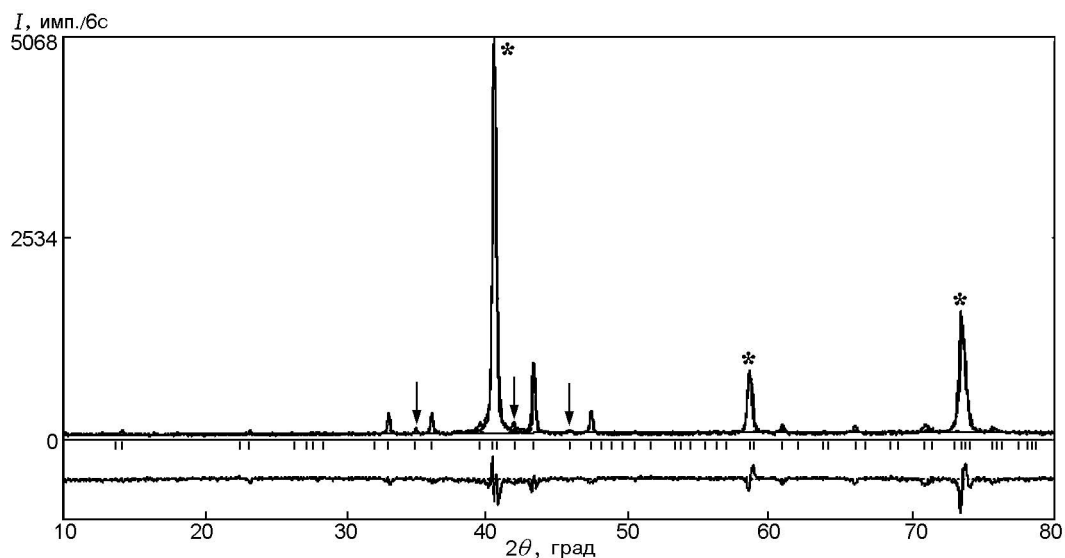


Рис. 3. Дифрактограмма продукта термоллиза  $[\text{CoEt}_3]_2(\text{W}_7\text{O}_{24}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в среде водорода при температуре  $800\text{ }^\circ\text{C}$ :

звездочки — дифракционные линии, соответствующие фазам W, стрелки —  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  и  $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$

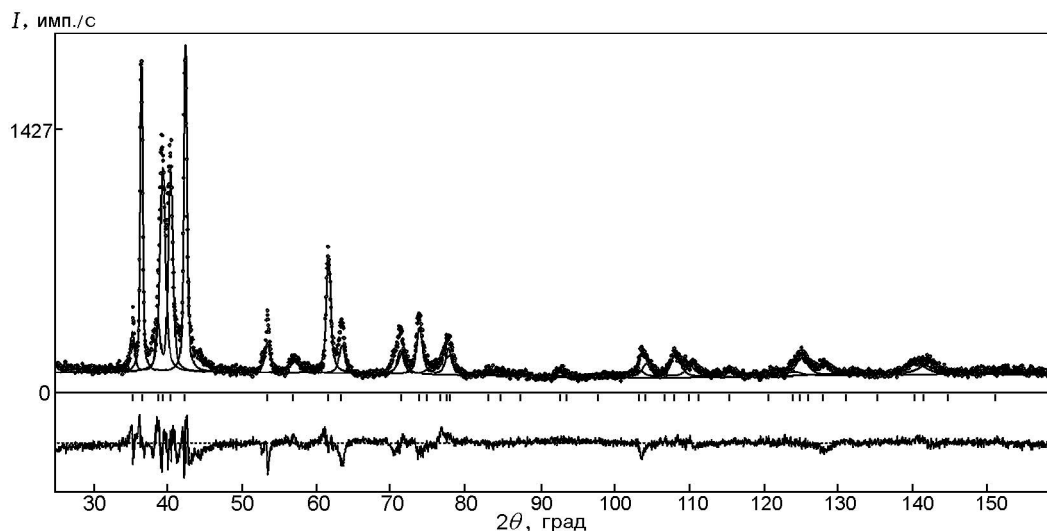


Рис. 4. Результаты полнопрофильного уточнения дифрактограммы покрытия, полученного с использованием  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{WO}_4)\text{NO}_3$ :

кристаллографические характеристики обнаруженных фаз даны в таблице

( $a = 10.897\text{ \AA}$ , пр. гр.  $Fd - 3m$ , PDF 00-023-0939) и  $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$  ( $a = 11.210\text{ \AA}$ , пр. гр.  $Fd - 3m$ , PDF 00-006-0661).

Рентгенофазовый анализ показал, что в обоих случаях (использование КС-1 и КС-2) кумулятивные покрытия являются многофазными. Надежно фиксируются, по крайней мере, три кристаллические фазы: твердый раствор внедрения на основе  $\alpha\text{-Ti}(X)$  (пр. гр.  $R\bar{6}_3/m\bar{m}m$ );  $\beta\text{-Ti}X$  (пр. гр.  $Fm - 3m$ ) ( $X = \text{N}$ ,

$\text{C}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{H}$ ) и твердый раствор замещения (возможно и внедрения) на основе структуры вольфрама (пр. гр.  $Im - 3m$ ). Фазовая диаграмма  $\text{Ti}-\text{C}$  подробно рассмотрена в [22], но в данном случае необходимо учитывать наличие в зоне реакции и других легких атомов, поэтому под  $X$  мы понимаем  $\text{N}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{H}$ . Результаты полнопрофильного уточнения дифрактограммы покрытия КС-1 приведены на рис. 4. Параметры элементарных ячеек фаз на осно-

ве  $\beta$ -TiX хорошо коррелируют с данными работы [11], в которой аналогичная коническая облицовка содержала, кроме указанных легких элементов, еще и бор (использованы графит, аммиачная селитра и аморфный бор). В случае фазы на основе  $\alpha$ -Ti полученные параметры ячеек существенно меньше, чем в [11], и даже меньше параметров чистого титана  $a_{Ti} = 2.9505$ ,  $c_{Ti} = 4.6826$  Å [16]. Учитывая, что отличие заключается в присутствии в зоне реакции атомов кобальта и вольфрама, качественно оценим состав фазы на основе  $\alpha$ -Ti. Для этого воспользуемся соотношением атомных объемов:  $(V/Z)_{Co} = 11.13 < (V/Z)_W = 15.85 < (V/Z)_{Ti} = 17.65$  Å<sup>3</sup>. Таким образом, уменьшение параметров элементарной ячейки  $\alpha$ -Ti(X) можно объяснить частичным замещением атомов титана атомами кобальта и/или вольфрама. Здесь и далее нельзя исключать и внедрение легких атомов, приводящее, наоборот, к увеличению параметров ячейки.

Принципиальным отличием фазового состава покрытий, полученных с использованием КС-1, КС-2 и  $[Co(NH_3)_5Cl]WO_4$ , является наличие фазы на основе кубической объемноцентрированной ячейки вольфрама. Во всех случаях наблюдалось увеличение параметра  $a$  относительно  $a_W = 3.1648$  Å. С учетом соотношения атомных объемов металлов это увеличение можно объяснить частичным замещением атомов W атомами Ti, а также внедрением в структуру W легких атомов неметаллов и образованием карбидов и карбонитридов.

Данные энергодисперсионной спектроскопии показывают, что при последовательном шлифовании покрытий содержание кобальта и вольфрама повышается. Изменение параметров элементарной ячейки фаз приведено в таблице. В случае КС-2 согласно данным РФА появляются линии еще одной кубической фазы на основе  $\beta$ -TiX (пр. гр.  $Fm - 3m$ ) с параметром  $a = 4.328$  Å, на рис. 5 они отмечены стрелками.

В составе КС присутствуют атомы кислорода, и согласно проведенным модельным опытам по разложению в различных газовых средах (воздух, гелий, водород) можно было ожидать образование оксидных фаз. Однако, как и в многочисленных предыдущих кумулятивных экспериментах по титановым мишеням [1–13], мы не зафиксировали образования оксидных фаз. Проведенные измерения микротвердости покрытий позволяют характеризовать их как сверхтвердые. Очевидный путь дальней-

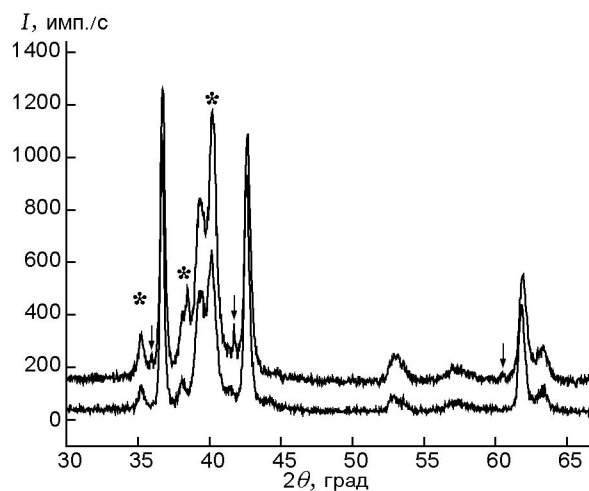


Рис. 5. Результаты рентгенофазового анализа покрытия, полученного с использованием  $[CoEn_3]_2(W_7O_{24}) \cdot nH_2O$ :

нижняя кривая — исходное покрытие; верхняя кривая — после шлифования, возрастает интенсивность линий, отнесенных к  $\alpha$ -Ti(X) (помечены звездочками); стрелки — линии второй кубической фазы типа  $\beta$ -TiX с  $a = 4.328$  Å, кристаллографические характеристики остальных фаз даны в таблице

шего повышения значений  $H_V$  — либо введение бора в состав КС, либо подмешивание его к реакционной смеси.

Как показала практика, подготовка многокомпонентных облицовок из мелкодисперсных порошков [1–13] — задача трудоемкая. При большой разнице плотностей порошков непросто достичь гомогенности по всему объему облицовки, кроме того, достаточно быстро происходит оседание более плотных порошков. Чтобы избежать ряда стадий (измельчение, перемешивание и др.) в настоящей работе предложено использовать КС, содержащие атомы углерода и азота, необходимые для образования сверхтвердых фаз. Таким образом, можно отказаться от приготовления смесей мелкодисперсных порошков и значительно упростить подготовку кумулятивной облицовки.

Таким образом, в настоящей работе продемонстрировано использование комплексных солей для получения сверхтвердых ( $H_V \leq 35.8$  ГПа) кумулятивных покрытий на титановых шайбах. Высокие значения микротвердости связаны с образованием на поверхности мишеней карбонитридных кристаллических фаз титана и вольфрама.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Громилов С. А., Кинеловский С. А., Попов Ю. Н., Тришин Ю. А. О возможности физико-химических превращений веществ при кумулятивном нанесении покрытий // Физика горения и взрыва. — 1997. — Т. 33, № 6. — С. 127–130.
2. Пат. 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. Пат. 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. Особенности образования кристаллических фаз системы W—C—N в кумулятивном процессе // Физика горения и взрыва. — 2001. — Т. 37, № 2. — С. 135–139.
5. Громилов С. А., Кинеловский С. А., Тришин Ю. А. и др. Образование фаз в системе W—C при кумулятивном нанесении покрытий // Поверхность. — 2001. — № 6. — С. 82–84.
6. Громилов С. А., Кинеловский С. А. Образование фаз при соударении кумулятивного потока частиц с титановой мишенью // Физика горения и взрыва. — 2002. — Т. 38, № 1. — С. 129–134.
7. Громилов С. А., Кинеловский С. А., Киреенко И. Б. Исследование поверхности титановой мишени после взаимодействия с кумулятивным потоком частиц // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 5. — С. 127–132.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. Кинеловский С. А., Алексеев А. В., Громилов С. А., Киреенко И. Б. Формирование специфического слоя на поверхности металлической мишени при взаимодействии с кумулятивным потоком из борсодержащих облицовок // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 2. — С. 121–127.
12. Алексеев А. В., Громилов С. А., Киреенко И. Б. и др. Рентгенофазовый анализ микроучастков кумулятивного покрытия на титане // Журн. структурн. химии. — 2008. — Т. 49, № 3. — С. 495–499.
13. Громилов С. А., Кинеловский С. А., Алексеев А. В. и др. Исследование высокотемпературных фаз W<sub>2</sub>B и β-WB, полученных при кумулятивном нанесении покрытий // Журн. структурн. химии. — 2010. — Т. 51, № 6. — С. 1161–1166.
14. Бурцева К. Г., Кочубей Л. А., Воропанова Л. А. и др. Некоторые методы получения гептавольфрамов и идентификация их аниона // Журн. неорган. химии. — 1981. — Т. 26, № 8. — С. 2121–2123.
15. NETZSCH Proteus Thermal Analysis v. 4.8.1. — NETZSCH-Gerätebau, Germany, 2005.
16. Powder Diffraction File. PDF-2/Release 2009. — International Centre for Diffraction Data, USA, 2009.
17. 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. 301–303.
18. Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, Release 2008. — Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, 2008.
19. Громилов С. А., Кинеловский С. А., Храченко С. П. и др. Получение кумулятивных покрытий с использованием облицовок, содержащих комплексные соединения // Докл. IV всерос. конф. «Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине». — Новосибирск: Nonпарель, 2011. — С. 55–59.
20. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. Введ. 01.01.77 (СТ СЭВ 1195-78).
21. Самсонов Г. В., Упадхая Г. Ш., Нешпор В. С. Физическое материаловедение карбидов. — Киев: Наук. думка, 1974.
22. Гусев А. И. Фазовые равновесия, фазы и соединения в системе Ti—C // Успехи химии. — 2002. — Т. 71, № 6. — С. 507–532.

Поступила в редакцию 15/II 2012 г.