

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ / CONDENSED MATTER PHYSICS

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.136.2>

ИССЛЕДОВАНИЕ ЖАРОПРОЧНЫХ ОБЪЕМНЫХ КОМПОЗИТОВ MOTIC И MOTIC-W

Научная статья

Трунов Д.Н.^{1,*}, Аксенов С.Н.², Литвин В.С.³, Энкович П.В.⁴, Мешков И.В.⁵, Лебедь Ю.Б.⁶, Бербенцев В.Д.⁷,
Марин В.Н.⁸, Садыков Р.А.⁹¹ ORCID : 0000-0002-1966-083X;² ORCID : 0000-0002-3702-778x;³ ORCID : 0000-0002-5242-4249;⁴ ORCID : 0000-0002-0874-0535;⁵ ORCID : 0000-0002-0238-9182;⁹ ORCID : 0000-0002-3986-0994;¹ Национальный Исследовательский Центр «Курчатовский институт», Гатчина, Российская Федерация^{1, 2, 3, 6, 8, 9} Институт Ядерных Исследований Российской Академии Наук, Троицк, Российская Федерация^{3, 5} Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Российская Федерация^{4, 7} Институт физики высоких давлений имени Л.Ф. Верещагина Российской Академии Наук, Троицк, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (redmitr[at]yandex.ru)

Аннотация

Описаны исследования жаропрочных сплавов на основе молибден-титана с добавлением углерода и вольфрама методами рентгеновской и нейтронной дифракции, методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) на источнике ИН-06 ИЯИ РАН. Дополнительно проведены исследования поверхности методом растровой электронной микроскопии. Проведены исследования удельного и остаточного сопротивления данных сплавов в диапазоне температур от 10К до 300К. Уточнена структура и фазовый объемный состав методом Ритвелда. Проведено сравнение количества наночастиц в объеме образца со сплавом на основе 40ХНЮ. Показано, что добавление вольфрама в сплав увеличивает однородность и повышает твердость сплава.

Показано, что добавление вольфрама в сплав увеличивает однородность и повышает твердость сплава.

Ключевые слова: жаропрочные сплавы, сплав на основе молибдена, удельное сопротивление, остаточное сопротивление, растровая электронная спектроскопия.

A STUDY OF HEAT-RESISTANT MOTIC AND MOTIC-W VOLUME COMPOSITES

Research article

Trunov D.N.^{1,*}, Aksenov S.N.², Litvin V.S.³, Enkovich P.V.⁴, Meshkov I.V.⁵, Lebed Y.B.⁶, Berbentsev V.D.⁷, Marin V.N.⁸,
Sadikov R.A.⁹¹ ORCID : 0000-0002-1966-083X;² ORCID : 0000-0002-3702-778x;³ ORCID : 0000-0002-5242-4249;⁴ ORCID : 0000-0002-0874-0535;⁵ ORCID : 0000-0002-0238-9182;⁹ ORCID : 0000-0002-3986-0994;¹ National Research Center "Kurchatov Institute", Gatchina, Russian Federation^{1, 2, 3, 6, 8, 9} Institute for Nuclear Research of the Russian Academy of Sciences, Troitsk, Russian Federation^{3, 5} P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation^{4, 7} L.F. Vereshchagin Institute for High Pressure Physics of the Russian Academy of Sciences, Troitsk, Russian Federation

* Corresponding author (redmitr[at]yandex.ru)

Abstract

Studies of heat-resistant alloys based on molybdenum-titanium with the addition of carbon and wolfram by X-ray diffraction, neutron diffraction, and small-angle neutron scattering (SANS) methods at the IN-06 source of the Institute of Nuclear Research of the Russian Academy of Sciences are described. Additionally, surface research by scanning electron microscopy was carried out. The specific and residual resistivity of these alloys in the temperature range from 10K to 300K were examined. The structure and phase volume composition by the Rietveld method were specified. The amount of nanoparticles in the sample volume was compared with the alloy based on 40XNU. It is demonstrated that the addition of tungsten to the alloy increases the homogeneity and hardness of the alloy.

Keywords: heat-resistant alloys, molybdenum-based alloy, specific electrical resistance, residual resistance, scanning electron spectroscopy.

Введение

Жаропрочные сплавы на основе молибдена-титан-углерода используются в высокотемпературных приложениях, где материалы должны сохранять свою прочность и стабильность при повышенных температурах. Эти сплавы широко используются в аэрокосмической, химической и энергетической промышленности. Они обычно используются в

компонентах печей, таких как нагревательные элементы, тигли и кожухи термопар [1]. При высокой температуре молибден сохраняет прочность и сопротивление ползучести [2], а также имеет высокие температуры плавления, хорошую коррозионную стойкость и отличную теплопроводность. Также за счет высокой твердости, малого сечения захвата тепловых нейтронов и немагнитности данные сплавы являются перспективными для создания камер высокого давления типа поршень-цилиндр [3] для проведения различных нейтронографических исследований.

Также одним из областей применения данного сплава является изготовление матриц для газокстружии [4]. Для изготовления матриц для газокстружии потребовались поиски жаропрочного материала. Классический твердый сплав на основе кобальта оказался непригоден, потому что его связующим элементом был кобальт, имеющий низкую температуру плавления и рабочие температуры не превышали 1000°C в то время, как для обработки теплостойких сталей требовались температуры до 1200°C. Такой материал был найден, это сплав, содержащий 10% Ti, 3% C, остальное Mo. Этот сплав изготавливала лаборатория №18 института твердых сплавов путём плавки в высокотемпературной печи и отливки в графитовые изложницы [5]. Отличие этого сплава от классического твердого сплава было то, что связующим элементом был молибден, а твердым наполнителем карбиды титана и молибдена. Рабочие температуры этого сплава достигали 1200°C, твердость до 50 единиц по Роквеллу. Позже частично от 5 до 10% молибдена стали заменять вольфрамом. При этом рабочие температуры поднялись до 1250°C, а твердость повысилась до 57 единиц по Роквеллу [4]. Также за счет замены кобальта на молибден стало возможным применение данного сплава в камерах высоких давлений для нейтронографии, что было невозможно при использовании сплавов на основе кобальта, т.к. кобальт сильно активируется при облучении нейтронов и имеет большое сечение захвата нейтронов (37,18 барн) в отличие от молибдена (8,19 барн) [6].

Цель работы – провести комплексное исследование параметров сплавов на основе молибден-титан с добавлением углерода и молибден-титан с добавлением углерода и вольфрама. В частности, провести исследование поверхности методом растровой электронной микроскопии, фазовый состав методом рентгеновской дифракции и нейтронографические исследования. Дополнительно проведено исследование зависимости сопротивления от температуры и остаточного сопротивления. Это позволит косвенно сравнить структуры сплавов, т.к. остаточное сопротивление в сплавах зависит в первую очередь от дефектов кристаллической структуры, дислокациями и рассеянием на границах зерен. Также это позволит определить температурный коэффициент сопротивления, что важно при использовании данных сплавов в качестве основы для нагревательных элементов.

Описание образцов

Сплав отливали в графитовые изложницы. Отливки имели диаметр 160 мм и длину около метра. Верхняя часть отливок имела большие усадочные раковины, и не использовалась. Отливку разрезали электроискровой резкой на шайбы высотой 60 мм из которых потом вырезались образцы.

Для проведения исследования были вырезаны 2 шайбы: образец 1 (MoTiCW) – диаметр 13,5 мм, толщина 3 мм, состав Mo – основной, Ti – 10%, C – 3%, W – 5%, HRC = 57. Образец 2 (MoTiC) – диаметр 14 мм, толщина 3 мм, состав Mo – основной, Ti – 10%, C – 3%, HRC = 54.

Твердость определялась стационарным твердомер по Роквеллу ТН 500, предварительно поверенному по мерам твердости мтр-1 по Роквеллу. Делалось 12 измерений в различных местах образцов, и определялась как среднее из 12 измерений округленная до целого значения.

Для метода растровой электронной микроскопии образцы обрабатывались соляной кислотой в течение 15 минут.

Растровая электронная микроскопия

Для анализа особенностей поверхности образцов и получения большей информации об их микроструктуре были проведены исследования методом растровой электронной микроскопии. Исследования образцов проводились при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-6390LV фирмы JEOL, снабженного системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy. Молибден-титановые сплавы закрепляли посредством двустороннего электропроводящего углеродного скотча на предметном столе СЭМ, затем сфокусированным электронным пучком изучалась морфология поверхности. Изображения поверхности исследуемых образцов получали во вторичных электронах при ускоряющем напряжении 20 кВ в вакууме $\sim 10^{-4}$ Па. На рис. 1, 2 показаны некоторые из снимков, полученные при различном увеличении для образца №1 MoTiCW.

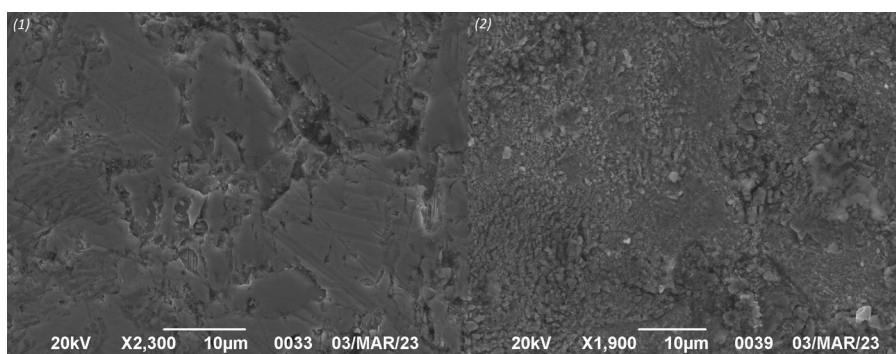


Рисунок 1 - Микрорельеф поверхности образца №1 MoTiCW

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.136.2.1>

Примечание: 1 – до травления, 2 – после травления

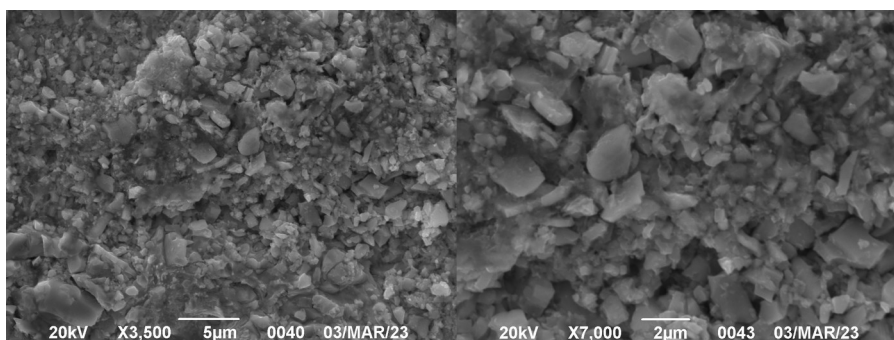


Рисунок 2 - Микрорельеф поверхности образца №2 MoTiCW после травления
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.136.2.2>

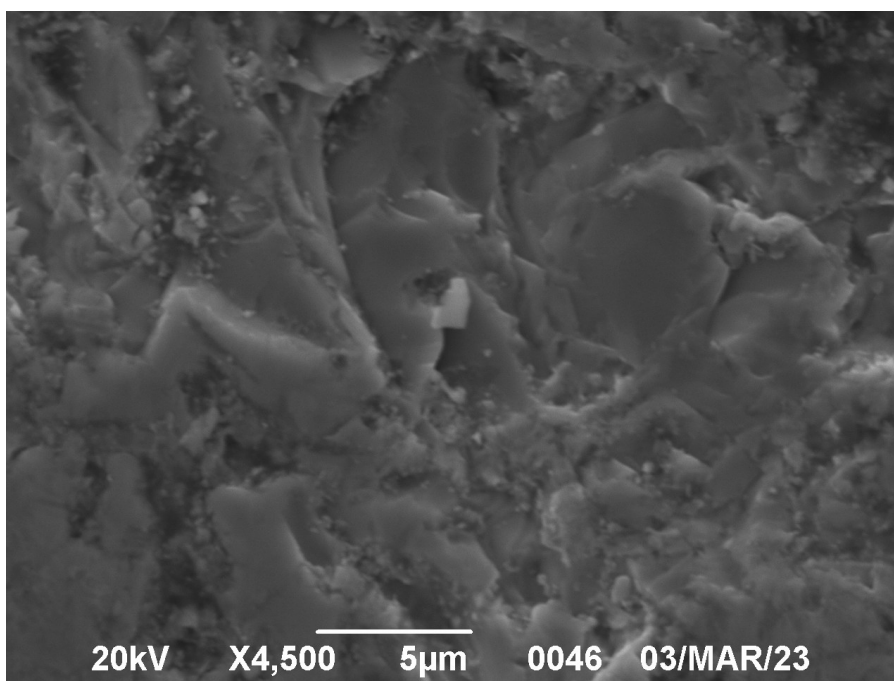


Рисунок 3 - Микрорельеф поверхности образца №2 MoTiC
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.136.2.3>

На рисунке 3 показан микрорельеф поверхности MoTiC. Как видно по сравнению с образцом №1, сплав имеет более однородную структуру. Скорее всего это связано с тем, что Молибден и титан слабо реагирует с соляной кислотой, и позволяет сделать вывод что добавка вольфрама в молибден-титановый сплав позволила получить более мелкозернистую структуру за счет соединений вольфрама (в частности карбида вольфрама) в объеме образца, что в свою очередь объясняет более высокую твердость сплава MoTiCW.

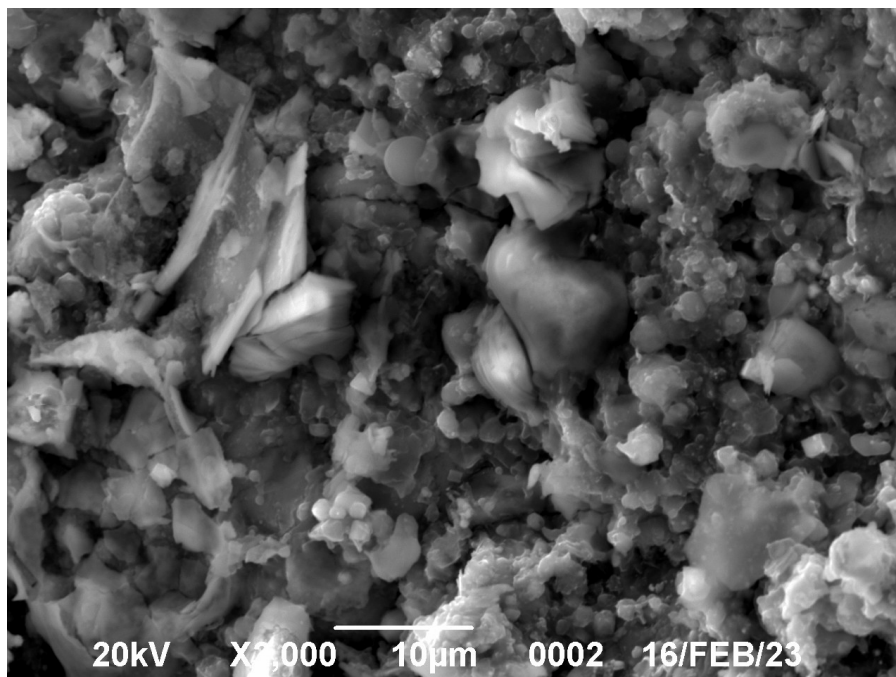


Рисунок 4 - Микрорельеф излома, образец №2 MoTiC
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.136.2.4>

На рисунке 4 показан микрорельеф излома образца №2 MoTiC. На нем также видно присутствие достаточно крупных частиц.

Исследование удельного сопротивления

Дополнительно были исследованы зависимости удельного сопротивления от температуры в диапазоне 10K-300K.

Для исследования образцов был использован 4-точечный метод измерения. Позолоченные щупы для измерения расположены на образце с шагом 2,54 мм. Для измерения используется сверхчувствительный источник тока Keithley 6221 и нановольтметр Keithley 2182A. Для контроля температуры и управления криостатом используется криогенный контроллер Lakeshore 335, а вся установка управляется компьютером через GPIB-шину с помощью разработанной нами программы [7]. Для измерения сопротивления используется Дельта режим. В этом режиме задается максимальный и минимальный ток, задержка между измерениями и количество измерений. В качестве значения сопротивления используется среднее значение, полученное за 1000 измерений. В дальнейшем эти значения пересчитывались в удельное сопротивление.

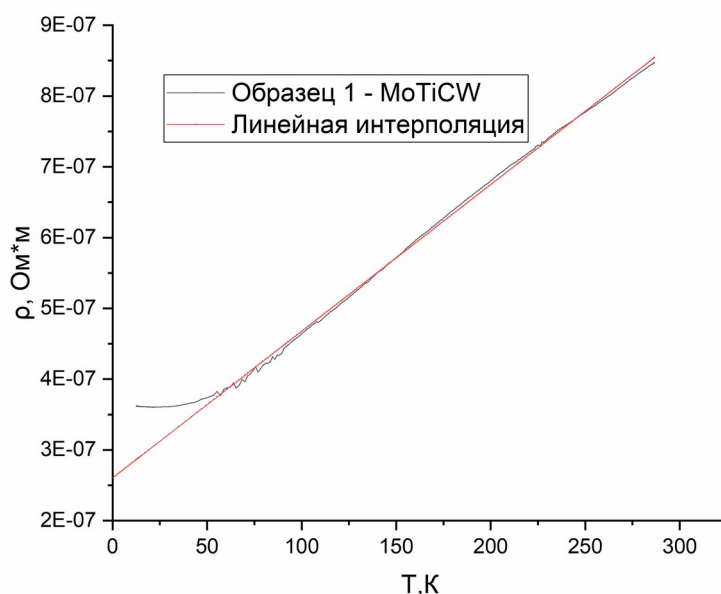


Рисунок 5 - Зависимость удельного сопротивления, образец №1 Mo – основной, Ti – 10%, C – 3%, W – 5%
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.136.2.5>

На рисунке 5 показана зависимость удельного сопротивления образца №1 MoTiCW. Из графика зависимости сопротивления определен температурный коэффициент сопротивления $\alpha = 0,0025$ 1/K, удельное сопротивление $\rho = 0,820566$ мкОм*м (при 0°C) и остаточное сопротивление $\rho_{ост} = 0,3605$ мкОм. Для сплава на основе MoTiC: температурный коэффициент сопротивления $\alpha = 0,00288$ 1/K, удельное сопротивление $\rho = 1,689115$ мкОм*м (при 0°C) и остаточное сопротивление $\rho_{ост} = 0,972889$ мкОм.

Из результатов измерения можно сделать вывод, что добавка вольфрама в молибден-титановый сплав понизила удельное и остаточное сопротивление относительно образца №2 MoTiC. Удельное и остаточное сопротивление в сплавах в первую очередь зависит от рассеяния электронов проводимости статическими дефектами в объеме сплава – в первую очередь пор, дислокаций и границ зерен. Это позволяет сделать вывод, что образец №1 за счет добавки вольфрама позволяет уменьшить количество дефектов кристаллической структуры в объеме сплава, что в свою очередь уменьшило как удельное, так и остаточное сопротивление данного образца.

Рентгеновские и нейтронные исследования

Для исследования фазового состава и структуры сплавов вначале был использован рентгеновский дифрактометр STADI-MP фирмы STOE с медным анодом и с изогнутым германиевым монохроматором, который выделяет только линию $K\alpha_1$ (1,5406 Å), без $K\alpha_2$. Благодаря этому монохроматору прибор имеет высокое разрешение и эффективен для фазового анализа. На рисунке 6 показано сравнение рентгеновской дифракции и нейтронной дифракции образца №1.

Рентгеновская дифракция, по сравнению с нейтронами, дает меньшее количество дифракционных пиков, связано это в первую очередь с низкой проникающей способностью лабораторного рентгеновского излучения (1-2 мм), поэтому оно мало подходит для исследования больших образцов (более 1 куб. см), в которых возможны различные неоднородности по составу в объеме образца. Дальнейшие исследования образцов мы продолжили с помощью метода нейтронной дифракции, т.к. нейтроны за счет слабого взаимодействия с объемом вещества могут проникать на всю глубину исследуемых образцов и таким образом мы можем получить именно объемный состав образца, что особенно важно при исследовании сплавов, т.к. все другие методы (например, Растровая электронная микроскопия и рентгеновская дифракция) не позволяют в полной мере исследовать объем вещества.

Образцы жаропрочных сплавов были исследованы на импульсном источнике нейтронов ИН-06 ИЯИ РАН. Для исследования сплавов были использованы 2 установки ГЕРКУЛЕС и МНС [8]. Для исследования были подготовлены 2 цилиндра размером 13 мм и высотой 100 мм.

На импульсном источнике ИН-06 в Институте ядерных исследований РАН совместно с Физическим институтом им. П.Н. Лебедева создан многофункциональный нейтронный спектрометр [9]. Установка работает как порошковый дифрактометр высокого разрешения: реализованы два блока обратного рассеяния, а также блок дифракции под углами, близкими к 90°. Разрешение многофункционального нейтронного спектрометра не является рекордным, однако идея установки заключается в объединении на одном пучке нейтронов спектрометров неупругого и упругого рассеяния, включая дифрактометр малуглового рассеяния, для одновременного определения динамических и структурных параметров исследуемых материалов.

Дифрактометр обратного рассеяния (ДОР) состоит из двух симметрично расположенных в горизонтальной плоскости блоков, каждый из которых содержит пакет из 13 вертикально ориентированных ^3He -счетчиков СНМ-18. Счетчики левого и, аналогично, правого блока электрически соединены в 2 измерительных канала для упрощения

сбора информации. Такое объединение возможно благодаря размещению каждого счетчика на поверхности, рассчитанной по принципу временной фокусировки рассеянных нейтронов:

$$L_2(\alpha) = L_1 \frac{1 + \frac{L_2(\pi)}{L_1}}{\sin \alpha - 1}, \quad (1)$$

Где, L обозначены длины пролетных баз: L_1 – источник-образец и L_2 – образец-детектор, а $L_2(\pi) = 1,5$ м – константа, выбранная из условия минимизации рассеянного фона от конструкций МНС; α – угол рассеяния нейтронов в диапазоне 156 – 165° , определяемого, в частности, размером счетчиков.

Для снижения доли нейтронов поглощенных и рассеянных в воздухе счетчики расположены внутри вакуумируемой камеры дифрактометра.

Разрешение дифрактометра при определении величины вектора рассеяния $0,3$ – $0,5\%$. Диапазон определяемых размеров структурных параметров $0,05$ – $0,5$ нм.

Также исследование проводилось на времяпролетном дифрактометре «ГЕРКУЛЕС» [10] который имеет обновленную детекторную систему. Детекторная система состоит из 16 сцинтилляционных детекторов, которые обеспечивают высокую эффективность регистрации нейтронов, и используются в других установках, например «СФЕРА» [11]. Детекторная система состоит из 16 сцинтилляционных детекторов, расположенных на углах от 30 до 150 градусов относительно падающего пучка.

Результаты нейтронографии были обработаны методом Ритвельда [11] и представлены ниже. Метод Ритвельда в последние десятилетия является одним из наиболее часто используемых методов количественного фазового анализа поликристаллических (порошковых) образцов, которые также могут содержать аморфную фазу. При использовании качественных данных по рентгеновской и нейтронной дифракции, метод Ритвельда позволяет определить массовые доли кристаллических фаз в образце с точностью до $0,5$ – 1 wt% [12].

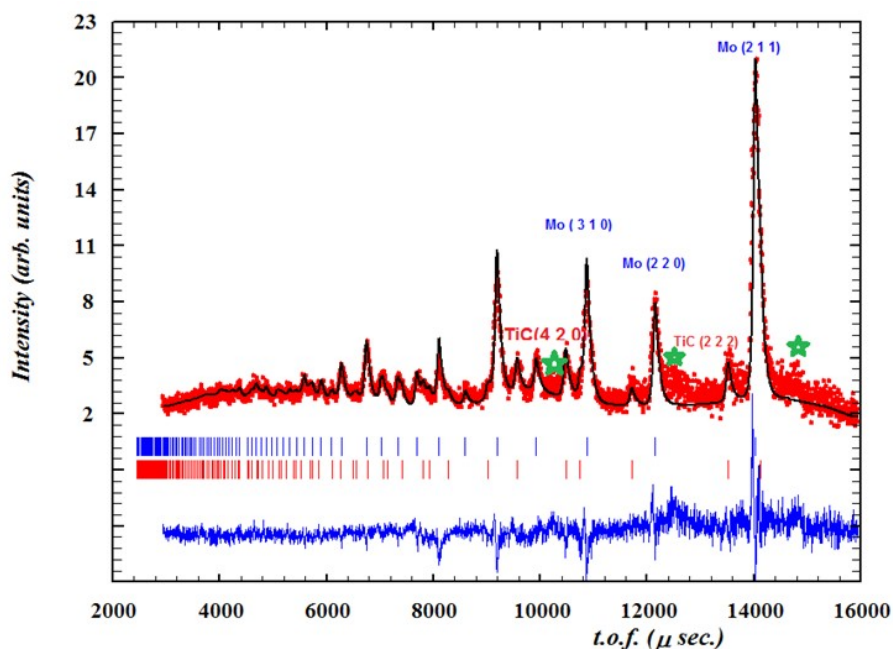


Рисунок 6 - Полнопрофильный анализ методом Ритвельда дифрактограммы сплава MoTiCW (образец №1), полученной на времяпролетном высокоразрешающем дифрактометре МНС при угле дифракции 160°
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.136.2.6>

Примечание: красные точки – экспериментальные данные, черная линия – теоретическая кривая наилучшей подгонки; синяя кривая под графиком отражает разность между теоретической и экспериментальной кривыми; синие вертикальные штрихи (верхний ряд штрихов) обозначают положения брэгговских пиков ОЦК фазы молибдена; красные вертикальные штрихи (нижний ряд) обозначают положения дифракционных пиков ГЦК карбида; дифракционные пики гексагонального карбида помечены зелеными звездочками

Дифрактограмма твердого немагнитного сплава MoTiCW была получена на нейтронном дифрактометре МНС и показана на рисунке 6. Полнопрофильный анализ времяпролетного спектра был выполнен методом Ритвельда с помощью программы Fullprof [13]. Перед этим времяпролетный спектр был нормирован на количество тепловых нейтронов, которое оценивалось с помощью гладкой кривой, аппроксимирующей точки фона между дифракционными пиками. Для того чтобы уточнить длину пролетной базы для дифрактометра МНС и угол 2θ детектора, в отдельном эксперименте были проведены измерения порошка карбонадо (синтетического алмаза) в качестве эталона.

На дифрактограмме молибденового сплава (рис. 7) при $\text{TOF} > 5000$ мс отчетливо видны дифракционные пики, которые мы отнесли к 3-м кристаллическим фазам: ОЦК фаза молибдена, ГЦК карбиды $\text{Ti}(\text{Mo})$ и ГПУ карбиды типа Mo_2C . Для описания мы использовали следующие модели кристаллической структуры:

Кубическая ОЦК фаза, соответствующая молибдену, с пространственной группой симметрии $I m \bar{3} m$, и параметром решетки $a = 3,1514(1)$ Å имеет слегка увеличенный параметр решетки по сравнению с чистым молибденом ([89-5156] ICDD, $a = 3,147$ Å) В то время как чистый W с ОЦК структурой ([4-806] ICDD) имеет параметр решетки, равный 3,165 Å. Поэтому, можно предположить, что ОЦК фаза в нашем случае представляет собой твердый раствор вольфрама в молибдене, в котором количество атомов W составляет около 10-15 at %.

Кубический карбид с ГЦК структурой с пространственной группой симметрии $F m \bar{3} m$ (№225) имеет параметр решетки $a = 4,2864(3)$ Å. Согласно данным ICDD, ГЦК карбид TiC ([32-1383]) имеет параметр решетки $a = 4,327$ Å, а ГЦК карбид MoC ([65-280] ICDD) – $a = 4,273$ Å. Поэтому, мы использовали модель смешанного карбида $\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{C}$, в которой атомы Ti и Mo поровну занимают позицию 4a, атомы C – позицию 2b. Интенсивности дифракционных пиков хорошо согласуются с этой моделью (табл. 1).

Гексагональная (ГПУ) фаза карбида молибдена или W в нашем эксперименте представлена 3-мя или 4-мя дифракционными пиками в диапазоне $\text{TOF} = 12\text{-}15$ мс, интенсивность которых превышает уровень фона (рис. 7). Межплоскостные расстояния пиков соответствуют параметрам ГПУ решетки с $a = 3,01(1)$ Å, $c = 4,77(1)$ Å, для минимальной гексагональной ячейки Mo_2C ($\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$), с $Z = 1$, с кристаллической структурой типа L3, с пространственной группой симметрии $P 63/m m c$. Модель $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ была взята из работы [14], согласно которой, различие между ГПУ карбидами $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ и $\alpha\text{-W}_2\text{C}$, состоит в степени симметрии: $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ имеет неупорядоченную структуру типа L3, с пространственной группой симметрии $P 63/m m c$, $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ – упорядоченную структуру типа C6, с пространственной группой симметрии $P \bar{3} m 1$. Однако, по нескольким дифракционным пикам, полученным в нашем эксперименте, не представляется возможным определить пространственную группу симметрии данной фазы, а по интенсивности пиков нельзя оценить, относятся ли они к карбидам молибдена, или вольфрама. Согласно ICDD, параметры кристаллической решетки гексагональных карбидов $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ [35-787] и $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ [35-776] близки (соответственно: $a = 3,012$ Å, $c = 4,735$ Å для $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$, и $a = 2,997$ Å, $c = 4,727$ Å – для $\alpha\text{-W}_2\text{C}$), а среди карбидов титана ГПУ фаз не обнаружено. Поэтому мы использовали модель гексагональных карбидов $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$, с $Z = 1$, пространственной группой симметрии $P 63/m m c$, в которой атомы Mo занимают позицию 2c, а атомы C – половину позиции 2a.

Асимметричная форма дифракционных пиков для времяпролетного дифрактометра была описана с помощью свертки функции псевдоВойта и двух обратных экспонент. По интенсивностям дифракционных пиков определяли Scale factor (коэффициенты масштабирования) для каждой фазы, и по ним уточняли, массовые доли фаз $\text{Mo}(\text{W})$, $\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{C}$ и Mo_2C в образце. Массовые доли 3-х фаз составляют 65,2%, 24% и 10,8% соответственно, из чего можно получить стехиометрический состав сплава $\text{Mo} - 83 \text{ wt\%}$, $\text{W} - 6 \text{ wt\%}$, $\text{Ti} - 7 \text{ wt\%}$, $\text{C} - 4 \text{ wt\%}$.

Несмотря на низкую интенсивность дифракционных данных, степень соответствия эксперимента выбранной модели достаточно хорошая (табл. 1): Факторы соответствия R_p и R_{wp} равны 6,1% и 7,8% Это позволяет оценить количественно фазовый состав сплава, а также уточнить значения параметров кристаллической решетки.

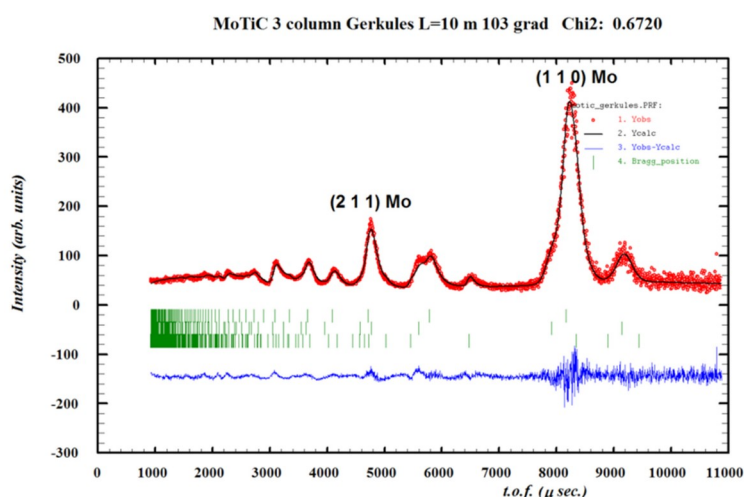


Рисунок 7 - Полнопрофильный анализ методом Ритвельда дифрактограммы сплава MoTiC , полученной на дифрактометре «Геркулес»

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.136.2.7>

Примечание: красные точки – экспериментальные данные, черная линия – теоретическая кривая, синяя линия – разность между ними; положения брэгговских пиков 3-х кристаллических фаз отмечены тремя строчками вертикальных зеленых штрихов, сверху вниз: Mo , TiC , Mo_2C

Дифрактограмма твердого немагнитного сплава MoTiC была получена на дифрактометре «Геркулес» (рис. 7) (пролетная база 10 м, угол детектора 103°), перед полнопрофильным анализом данные были нормированы на спектр ванадия. Калибровка дифрактометра – уточнение длины пролетной базы и угла детектора – проводилась с помощью порошка карбонадо. Также, как и для 1 образца, были обнаружены дифракционные пики 3-х фаз: молибден, кубические карбиды и гексагональные карбиды.

В образце №2 ОЦК фаза молибдена Mo с пространственной группой симметрии $I m -3 m$ (№229), имеет параметр решетки $a = 3,1481(1) \text{ \AA}$, что соответствует чистому молибдену ([89-5156] ICDD). Брэгговские пики этой фазы обозначены верхней строчкой штрихов под дифрактограммой на рисунке 8.

ГЦК карбид титана/молибдена с пространственной группой симметрии $F m -3 m$ (№225), имеет параметр решетки $a = 4,2965(2) \text{ \AA}$, с промежуточным значением между TiC [89-3828] и MoC [65-280], поэтому, как и для предыдущего образца, мы использовали модель структуры – смешанный карбид $Ti_{0.5}Mo_{0.5}C$, в котором атомы Ti и Mo поровну занимают позицию 4a, атомы C – позицию 2b. Дифракционные пики этой фазы обозначены средней строчкой зеленых штрихов под дифрактограммой (рис. 7).

Гексагональный карбид молибдена на дифрактограмме представлен всего лишь одним отчетливо видимым дифракционным пиком при TOF = 6,476 мс ($d = 1,765 \text{ \AA}$), который может быть идентифицирован как пик (1 0 2) фазы $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ ([35-787] ICDD). Параметры решетки данной фазы не уточнялись. Как и для предыдущего образца, мы модель $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ с кристаллической структурой типа L3 [14], с пространственной группой симметрии $P 63/m m c$ (№194) и параметрами решетки $a = 2,998 \text{ \AA}$, $c = 4,740 \text{ \AA}$.

По результатам количественного фазового анализа, массовые доли трех фаз Mo, $Ti_{0.5}Mo_{0.5}C$ и Mo_2C в образце: составляют 68%, 24% и 8% соответственно, что дает стехиометрическое соотношение Mo, Ti и C, равное приблизительно 88 wt%, 7 wt% и 5 wt%.

Таблица 1 - Кристаллические данные, фазовый состав и параметры уточнения образца №1 (MoTiCW), по результатам полнопрофильного анализа порошковой дифрактограммы, полученной на времяпролетном дифрактометре МНС

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.136.2.8>

Дифрактометр	МНС, пролетная база 21,7 м, угол детектора 160°		
d, Å	0,45 – 1,5		
$\Delta d/d$	0,008		
Уточнение	Fullprof		
Rp, %	6,14		
Rwp, %	7,8		
Число уточняемых параметров	12		
Кристаллическая фаза	ОЦК Mo(W)	ГЦК карбид $Ti_{0.5}Mo_{0.5}C$	гср карбид Mo_2C
Количество дифракционных пиков, TOF > 5000 μsec	24	34	3
Пространственная группа симметрии	$I m -3 m$ (№229)	$F m -3 m$ (№225)	$P 63/m m c$ (№194) (?)
Z	2	4	1
Плотность (g/cm ³)	10,18	6,94	9,01
a (Å) c (Å)	3,1514(1)	4,2922(4)	3,01(1) 4,77(1)
Атомы, заселенность позиций, температурный фактор Biso=0,5 Å ² , %	Mo – 2a – 100	Ti – 4a – 50 Mo – 4a – 50 C – 4b – 100	Mo – 2c – 100 C – 2a – 50
R _{Bragg} , %	7,0	9,1	14
Массовая доля фазы в образце, %	65,2(3,0)	24,0(2,5)	10,8

Таблица 2 - Кристаллические данные, фазовый состав и параметры уточнения для образца №2 (MoTiC), по результатам полнопрофильного анализа порошковой дифрактограммы, полученной на дифрактометре, Геркулес

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.136.2.9>

Дифрактометр	Геркулес, пролетная база 10 м , угол детектора 103°		
d, Å	0,5 – 29		
$\Delta d/d$	0,02		
Уточнение	Fullprof		
R _p , %	7,42		
R _{wp} , %	9,99		
Число уточняемых параметров	6		
Кристаллическая фаза	Молибден ОЦК	Карбид ГЦК (Ti _{0,5} Mo _{0,5} C)	Карбид hcp Mo ₂ C
Число дифракционных пиков, TOF>2500 μsec	17	30	1
Пространственная группа симметрии	I m -3 m (№229)	F m -3 m (№225)	P 63/m m c (№194)?
Z	2	4	1?
Плотность (g/cm ³)	10,26	6,94	9,12
a (Å) c (Å)	3,1481(5) (1)	4,2965(2)	2,998 4,740
Атомы, заселенность позиций, температурный фактор Biso = 0,5 Å ² , %	Mo – 2a – 100	Ti – 4a – 50 Mo – 4a – 50 C – 4b – 100	Mo – 2c – 100 C – 2a – 50
R _{Bragg} , %	1,4	6,3	5,5
Массовая доля фазы в образце, %	68(2,8)	24,1(1,2)	7,8

Малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН)

Метод МУРН позволяет определять неоднородности в диапазоне от десятков до тысяч ангстрем. Благодаря высокой проникающей способности нейтронов этот метод позволяет исследовать объемные образцы, поэтому широко применяется для исследования структуры сплавов, особенно для ультрадисперсных. Сплавы были исследованы методом малоуглового рассеяния (дифракции) нейтронов на рефлектометре-малоугловом спектрометре «Горизонт» [14]. Применялась щелевая геометрия, т.е. рассеяние происходило только в вертикальной плоскости. Такая геометрия позволяет получить более высокую интенсивность, однако приводит к искажениям [15]. Тем не менее метод позволяет оценивать размер неоднородностей. Образцы были изготовлены в виде прутков диаметром 12 мм и длиной 50 мм. Эти прутки закреплялись на столике, установленном на расстоянии 5250 мм от детектора. Для сравнения был выбран сплав 40ХНЮ, который ранее был исследован как с помощью микроскопии и микродифракции [16], [17], [18], [19], так и методом МУРН [20]. Было установлено наличие наночастиц (ультрадисперсная структура) в 40ХНЮ при твердостях выше 40 по Роквеллу (рис. 8).

Интенсивность МУРН двухфазной системы, состоящей из частиц и матрицы, можно в общем виде представить уравнением:

$$I(Q) = N_{\Psi} (\rho - \rho_0)^2 \Phi(Q, R)^2 S(Q), \quad (2)$$

$\rho = N b_c$, ρ_0 – плотности длины когерентного рассеяния для частиц и матрицы соответственно

$\Phi(Q, R)$ – форм-фактор частиц, зависящий от их характерных размеров

$S(Q)$ – структурный фактор, зависящий от взаимного расположения частиц

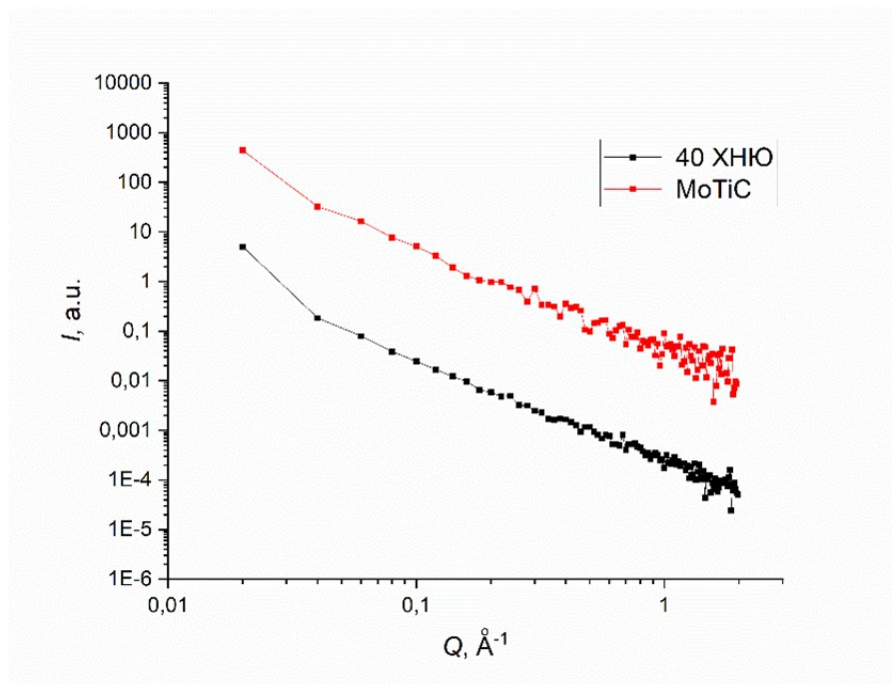


Рисунок 8 - График сравнения размера частиц образца №2 MoTiC и сплава 40ХНЮ твердостью 58 HRC
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.136.2.10>

Согласно (2) рассеяние прямо пропорционально концентрации частиц N_c и квадрату разности Nb_c для частиц и матрицы. Из сравнения кривых МУРН на сплавах 40ХНЮ и сплава на основе MoTiC видно, что сечение малоуглового рассеяния у 40ХНЮ на 2 порядка больше. В то же время, разности квадрат плотности длины когерентного рассеяния фаз, входящих в состав этих сплавов, отличается максимум в 36 раз (табл. 3). Поэтому такую большую разницу можно объяснить более низкой концентрацией наночастиц в сплаве образце №2.

Таблица 3 - Квадрат разности плотности длины когерентного рассеяния фаз

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.136.2.11>

Фаза	Плотность, g/cm ³	$\rho = Nb_c, 10^{-6}/\text{\AA}^2$
Mo ₂ C	6,94	4,116
TiMoC ₂	9,12	5,446
Mo	10,30	4,341
Ni ₃ Al	7,20	7,334
Ni	8,90	9,406
Cr	7,19	3,027

Заключение

Исследована объёмная структура образцов MoTiC и MoTiCW и уточнены фазовый объёмный состав и кристаллическая структура методом Ритвельда. Приведены уточнённые кристаллические данные для данных сплавов. Исследована неоднородность сплава MoTiC методом малоуглового рассеяния. Показано, что в сплаве на основе MoTiC малая концентрация наночастиц в объёме, что в свою очередь с высокой твердостью и малым сечением поглощения нейтронов, позволяет использовать этот сплав в качестве материала для устройств высокого давления.

Проведено исследование зависимости сопротивления от температуры, получены температурные коэффициенты сопротивления для этих образцов. Сравнения остаточного сопротивления позволяет сделать вывод, что добавление вольфрама в образец позволило уменьшить количество дефектов кристаллической решетки и увеличить однородность сплава.

Проведены растровые микроскопические исследования поверхности образцов, приведены снимки поверхности образцов.

По результатам исследования можно сделать вывод, что сплавы Mo-Ti-C за счет не однородной структуры и большого количества зерен ограничено подходит для использования в качестве материала устройств высокого давления в МУРН исследованиях, так как будет давать большой фон. При этом за счет высокой твердости и рабочей температуры он больше подойдет для использования в качестве материала для устройств высокого давления для дифракционных исследований. Добавление вольфрама в сплав позволяет увеличить однородность сплава и уменьшить количество дефектов кристаллической структуры, что позволяет уменьшить фон при дифракционных и МУРН исследованиях

За счет высокой рабочей температуры 1250°C данные сплава и стабильной твердости при высокой температуре позволяет использовать этот материал в высокотемпературных устройствах и исследованиях при высоких давлениях, что невозможно при использовании других, классических сплавов для изготовления камер, таких как бериллиевая бронза и 40ХНЮ.

Финансирование

Результаты получены при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования, соглашение №075-10-2021-115 от 13 октября 2021 г. (внутренний номер 15.СИН.21.0021).

Благодарности

Авторы благодарят А.В. Гулутину (Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН) за помощь в травлении образцов.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Funding

The results were obtained with the financial support of the Russian Federation represented by the Ministry of Science and Higher Education, agreement No. 075-10-2021-115 dated October 13, 2021 (internal number 15.SIN.21.0021).

Acknowledgement

The authors express their gratitude to A.V. Gulutin (L.F. Vereshchagin Institute of High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences) for help in etching the samples.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Конструкционные материалы / под ред. А.Т. Туманова. — Москва: Советская энциклопедия, 1963.
2. Большакова А.Н. Дисперсноупрочненные композиционные материалы на основе молибдена / А.Н. Большакова, И.Ю. Ефимочкин, В.В. Дмитриева [и др.] // Новости материаловедения. Наука и техника. — 2018. — 30. — С. 3.
3. Sadykov R. 1.5 GPa Compact Double-wall Clamp Cell for SANS and NSE Studies at Low Temperatures and High Magnetic Fields / R. Sadykov, C. Pappas, L. Bannenberg [et al.] // Journal of Neutron Research. — 2017. — 20. — P. 1-9. — DOI: 10.3233/JNR-180056.
4. Бербенцев В.Д. Высокотемпературная газовая экструзия с локальным нагревом / В.Д. Бербенцев. — Москва: Наука, 2023. — 122 с.
5. Пат. 1237284 СССР, МПК В21С 25/02. Матрица для горячей газовой экструзии / Бербенцев В.Д.; заявитель и патентообладатель Ордена трудового красного знамени институт физики высоких давлений АН СССР. — № 3692204; заявл. 18.01.84; опубл. 15.06.86.
6. Neutron Scattering Lengths and Cross Sections // NIST Center for Neutron Research. — 2015. — URL: <https://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/> (accessed: 20.04.2023).
7. Пат. 2022666946 Российская Федерация. Программа для проведения измерений зависимости сопротивления от температуры (CryoRT) / Трунов Д.Н.; заявитель и патентообладатель Институт ядерных исследований Российской академии наук. — № 2022666416; заявл. 02.09.22; опубл. 12.09.22.
8. Koptelov E.A. A Complex of Complementary Pulsed Neutron Sources, Neutron and Radiographic Nano-diagnostic Instruments at the Institute for Nuclear Research RAS / E.A. Koptelov, Yu.V. Ryabov, A.A. Alekseev [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. — 2011. — 291. — DOI: 10.1088/1742-6596/291/1/012012.
9. Кузнецов С.П. Дифрактометр высокого разрешения на импульсном нейтронном источнике ин-06 ИЯИ РАН / С.П. Кузнецов, В.С. Литвин, В.Н. Марин [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2018. — 5. — DOI: 10.7868/S0207352818050037.
10. Исследования на нейтронном комплексе ИЯИ РАН // ИЯИ РАН. — 2012. — URL: <https://www.inr.ru/rus/2012/klement.pdf> (дата обращения: 20.04.2023).
11. Бучный Д.А. Моделирование эффективности и разрешения регистрации нейтронов сцинтилляционным счетчиком на базе ZnS(Ag):6LiF / Д.А. Бучный, В.С. Литвин, Д.Н. Трунов [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2022. — 12. — С. 38-47. — DOI: 10.31857/S1028096022120081.
12. Rodriguez-Carvajal J. Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction / J. Rodriguez-Carvajal // Physica B: Condensed Matter. — 1993. — 192. — P. 55-69.
13. Dubois J. Neutron Powder Diffraction Studies of Transition Metal Hemiacarbides M₂CJ_x-i. Motivation for a Study on W₂C and Mo₂C and Experimental Background for an in situ Investigation at Elevated Temperature / J. Dubois, T. Epicier, C. Esnouf [et al.] // Acta Metall. — 1988. — 36. — P. 1891-1901.
14. Литвин В.С. Моделирование и тестовые измерения на нейтронном рефлектометре – малоугловом спектрометре “Горизонт” на импульсном источнике ИН-06 / В.С. Литвин, Д.А. Бучный, В.А. Ульянов [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2021. — 7. — DOI: 10.31857/S1028096021070116.
15. Свергун Д.И. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние / Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин. — Москва: Наука, 1986. — 280 с.
16. Петров В.А. Об особенностях выделения γ'-фазы в сплаве 40ХНЮ / В.А. Петров, В.Ф. Суховаров, Р.Д. Стократов // Известия ВУЗов. Физика. — 1983. — 8. — С. 110-111.

17. Петров В.А. Исследование реакции прерывистого выделения фаз в Ni-Cr-Al-сплаве / В.А. Петров, В.Ф. Сухопаров, Р.Д. Стократов // Известия ВУЗов. Физика. — 1984. — 6. — С. 24-28.
18. Петров В.А. Формирование структуры при нагреве аморфного либо ультрамелкозернистого сплава / В.А. Петров, В.Ф. Сухопаров, Р.Д. Стократов // Известия ВУЗов. Физика. — 1984. — 9. — С. 104-105.
19. Петров В.А. Комплексная реакция рекристаллизации и распада в Ni-Cr-Al сплаве / В.А. Петров, В.Ф. Сухопаров, Р.Д. Стократов // Физика Металлов и Металловедение. — 1984. — 57. — С. 127-130.
20. Садыков Р.А. Исследование кинетики отжига сплава 40ХНЮ методом малоуглового рассеяния нейтронов / Р.А. Садыков, В.С. Литвин, А.И. Харьковский [и др.] // Сборник трудов IV международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». — Москва: ИМЕТ РАН, 2019. — С. 850-851.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Konstrukcionnye materialy [Structural Materials] / ed. by A.T. Tumanov. — Moscow: Soviet Encyclopedia, 1963. [in Russian]
2. Bol'shakova A.N. Dispersnoprochnennye kompozitsionnye materialy na osnove molibdena [Dispersion-strengthened Composite Materials Based on Molybdenum] / A.N. Bol'shakova, I.Ju. Efimochkin, V.V. Dmitrieva [et al.] // Novosti materialovedeniya. Nauka i tehnika [News of Materials Science. Science and Technology]. — 2018. — 30. — P. 3. [in Russian]
3. Sadykov R. 1.5 GPa Compact Double-wall Clamp Cell for SANS and NSE Studies at Low Temperatures and High Magnetic Fields / R. Sadykov, C. Pappas, L. Bannenberg [et al.] // Journal of Neutron Research. — 2017. — 20. — P. 1-9. — DOI: 10.3233/JNR-180056.
4. Berbentsev V.D. Vysokotemperaturnaja gazovaja ekstruzija s lokal'nym nagrevom [High Temperature Gas Extrusion with Local Heating] / V.D. Berbentsev. — Moscow: Nauka, 2023. — 122 p. [in Russian]
5. Pat. 1237284 USSR, MPK B21C 25/02. Matrica dlya goryachej gazovoj ekstruzii [Hot Gas Extrusion Die] / Berbentsev V.D.; applicant and patentee Order of the Red Banner of Labor Institute of High Pressure Physics of the USSR Academy of Sciences. — № 3692204; appl. 18.01.84; publ. 15.06.86. [in Russian]
6. Neutron Scattering Lengths and Cross Sections // NIST Center for Neutron Research. — 2015. — URL: <https://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/> (accessed: 20.04.2023).
7. Pat. 2022666946 Russian Federation. Programma dlya provedeniya izmerenij zavisimosti soprotivleniya ot temperatury (CryoRT) [Program for Measuring the Dependence of Resistance on Temperature (CryoRT)] / Trunov D.N.; applicant and patentee Institute for Nuclear Research of the Russian Academy of Sciences. — № 2022666416; appl. 02.09.22; publ. 12.09.22. [in Russian]
8. Koptelov E.A. A Complex of Complementary Pulsed Neutron Sources, Neutron and Radiographic Nano-diagnostic Instruments at the Institute for Nuclear Research RAS / E.A. Koptelov, Yu.V. Ryabov, A.A. Alekseev [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. — 2011. — 291. — DOI: 10.1088/1742-6596/291/1/012012.
9. Kuznetsov S.P. Difraktometr vysokogo razresheniya na impul'snom nejtronnom istochnike in-06 IJaI RAN [High-resolution Diffractometer Based on the in-06 Pulsed Neutron Source INR RAS] / S.P. Kuznetsov, V.S. Litvin, V.N. Marin [et al.] // Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovaniya [Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques]. — 2018. — 5. — DOI: 10.7868/S0207352818050037. [in Russian]
10. Issledovaniya na nejtronnom komplekse IJaI RAN [Research at the Neutron Complex of the INR RAS] // INR RAS. — 2012. — URL: <https://www.inr.ru/rus/2012/klement.pdf> (accessed: 20.04.2023). [in Russian]
11. Buchnyj D.A. Modelirovanie effektivnosti i razresheniya registratsii nejtronov stsintilljatsionnym schetchikom na baze ZnS(Ag):6LiF [Modeling the Efficiency and Resolution of Neutron Detection in a ZnS(Ag):6LiF-Based Scintillation] / D.A. Buchnyj, V.S. Litvin, D.N. Trunov [et al.] // Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovaniya [Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques]. — 2022. — 12. — P. 38-47. — DOI: 10.31857/S1028096022120081. [in Russian]
12. Rodriguez-Carvajal J. Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction / J. Rodriguez-Carvajal // Physica B: Condensed Matter. — 1993. — 192. — P. 55-69.
13. Dubois J. Neutron Powder Diffraction Studies of Transition Metal Hemiacarbides M₂CJ_x-i. Motivation for a Study on W₂C and Mo₂C and Experimental Background for an in situ Investigation at Elevated Temperature / J. Dubois, T. Epicier, C. Esnouf [et al.] // Acta Metall. — 1988. — 36. — P. 1891-1901.
14. Litvin V.S. Modelirovanie i testovye izmereniya na nejtronnom reflektometre – malouglovom spektrometre "Gorizont" na impul'snom istochnike IN-06 [Simulation and Test Measurements on a Neutron Reflectometer – a Small-angle Spectrometer "Gorizont" on an IN-06 Pulsed Source] / V.S. Litvin, D.A. Buchnyj, V.A. Ul'janov [et al.] // Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovaniya [Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques]. — 2021. — 7. — DOI: 10.31857/S1028096021070116. [in Russian]
15. Svergun D.I. Rentgenovskoe i nejtronnoe malouglovoe rassejanie [X-ray and Neutron Small-angle Scattering] / D.I. Svergun, L.A. Fejgin. — Moscow: Nauka, 1986. — 280 p. [in Russian]
16. Petrov V.A. Ob osobennostyah vydeleniya γ'-fazy v сплаве 40ХНЮ [On the Peculiarities of Precipitation of the γ'-Phase in the 40KhNy Alloy] / V.A. Petrov, V.F. Suhoarov, R.D. Stokratov // Izvestiya VUZov. Fizika [Proceedings of Universities. Physics]. — 1983. — 8. — P. 110-111. [in Russian]
17. Petrov V.A. Issledovanie reaktsii preryvistogo vydeleniya faz v Ni-Cr-Al-сплаве [Investigation of the Intermittent Phase Precipitation Reaction in Ni-Cr-Al-alloy] / V.A. Petrov, V.F. Suhoarov, R.D. Stokratov // Izvestiya VUZov. Fizika [Proceedings of Universities. Physics]. — 1984. — 6. — P. 24-28. [in Russian]
18. Petrov V.A. Formirovanie struktury pri nagreve amorfnogo libo ul'tramelkozernistogo сплава [Structure Formation during Heating of an Amorphous or Ultrafine-grained Alloy] / V.A. Petrov, V.F. Suhoarov, R.D. Stokratov // Izvestiya VUZov. Fizika [Proceedings of Universities. Physics]. — 1984. — 9. — P. 104-105. [in Russian]

19. Petrov V.A. Kompleksnaja reakcija rekristallizatsii i raspada v Ni-Cr-Al splave [Complex Reaction of Recrystallization and Decomposition in Ni-Cr-Al Alloy] / V.A. Petrov, V.F. Suhovarov, R.D. Stokratov // Fizika Metallov i Metallovedenie [Physics of Metals and Metallography]. — 1984. — 57. — P. 127-130. [in Russian]
20. Sadykov R.A. Issledovanie kinetiki otzhiga splava 40HNU metodom malouglovogo rassejaniya nejtronov [Study of the Annealing Kinetics of the 40HNU Alloy by Small-Angle Neutron Scattering] / R.A. Sadykov, V.S. Litvin, A.I. Har'kovskij [et al.] // Sbornik trudov IV mezhdunarodnoj konferencii «Deformacija i razrushenie materialov i nanomaterialov» [Proceedings of the IV International Conference "Deformation and Fracture of Materials and Nanomaterials"]. — Moscow: IMMS RAS, 2019. — P. 850-851. [in Russian]