

## Дослідження методами рентгенографії субструктури порошку карбіду вольфраму після розмелу

М. Д. Бега, В. Б. Винокуров, Б. О. Галанов, О. М. Григор'єв,  
В. В. Картузов, П. В. Мазур, Н. М. Роженко, А. В. Степаненко

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,  
Київ, e-mail: marta.70@mail.ru

*Методами рентгенографії виконано дослідження дефектної структури порошку карбіду вольфраму при тривалому (72 год) розмелі шихти сплаву ВК8 в кульовому млині в середовищі ацетону. Вивчали фізичні профілі дифракційних максимумів, розраховані прямим розв'язком рівняння згортки із застосуванням стійкого методу регуляризації Тихонова. Результати аналізу форми профілів і ширин рентгенівських дифракційних ліній сумісні з уявленнями про формування при розмелі неоднорідного дефектного стану порошоків карбіду вольфраму та бідисперсності їхніх ОКР з нанорозмірним компонентом.*

**Ключові слова:** *дефектна структура, бідисперсність, нанорозмірний компонент, рівняння згортки.*

### Вступ

При одержанні нових конструкційних та функціональних матеріалів методом порошкової металургії використовують методи механоактивації вихідних порошоків, що приводить до росту дефектності їхньої кристалічної структури. У виробництві твердих сплавів підготовка шихт є одним з найважливіших етапів, що визначають закономірності спікання і властивості виробів. Тому великий інтерес представляють дослідження поведінки порошоків при розмелі або інших термомеханічних діях.

За станом на середину 80-х років результати численних досліджень на цю тему, виконаних в основному методами електронної мікроскопії і рентгенографії, були узагальнені в монографії Т. Б. Горбачової [1]. Вивчався вплив на кінетику розмелу порошоків WC таких параметрів, як дефектність початкової структури (порошки "низько- й високотемпературного" синтезу), присутність добавок металів (кобальту), середовища і умов розмелу та ін. Дані по уширенню дифракційних кривих на рентгенограмах від порошоків з різними умовами розмелу інтерпретувалися як результат накопичення в мікронних і субмікронних частинках мікродеформацій і появи областей когерентного розсіювання (ОКР) з розмірами до 3—5 нм. Вважалося, що розвитку цих процесів сприяє пластичність карбіду вольфраму, яка при виникненні значних температур при ударах і терті частинок призводить до ковзання по базисній площині і, як наслідок, до накопичення дислокацій, деформаційних дефектів упаковки (як результат розщеплювання базальних дислокацій) і до фрагментації частинок. Проте результати перших досліджень мали й інше трактування. Так, дані [2] по кінетиці зміни розмірів зерен і ОКР, а також мікродеформацій і питомої поверхні показали вищу

© М. Д. Бега, В. Б. Винокуров, Б. О. Галанов, О. М. Григор'єв,  
В. В. Картузов, П. В. Мазур, Н. М. Роженко, А. В. Степаненко, 2016

швидкість подрібнення ОКР в порівнянні зі швидкістю подрібнення зерен (частинок). В той же час швидкість приросту питомої поверхні виявилася проміжною між швидкостями, що задаються змінами розмірів зерен і ОКР. З цього слідує висновок про те, що в порошку, який розмелюється, можуть бути присутні у вигляді окремих частинок нанорозмірні фракції, за розміром відповідні величині виявлених ОКР.

Подальші дослідження [3] підтвердили висновок про те, що при розмелі порошок WC можливо диспергування частинок до нанорозмірів і карбід вольфраму є одним з небагатьох тугоплавких сполук, в яких процес механічного розмелу може бути основою ефективної технології отримання нанорозмірних порошоків [4, 5]. Ці результати представляють особливий інтерес у зв'язку з показаною можливістю збереження наноструктури у спечених зразках. Так, спікання під невеликим тиском ( $T = 1420$  °C,  $P = 7$  МПа) нанорозмірних порошоків WC (без добавки кобальту) після інтенсивного розмелу дозволило одержати зразки з відносною щільністю 92% з розміром зерна 25 нм [3].

Тому представляється актуальним дослідження закономірностей та механізмів подрібнення порошоків WC і шихт сплавів ВК при розмелі і впливу їхньої дефектної структури на кінетику спікання твердих сплавів. У даній роботі представлено результати вивчення змін структурного стану порошку при розмелі в кульовому млині протягом 72 год в середовищі ацетону.

Підвищення дефектності механоактивованих порошоків фіксується за зростанням уширення їхніх рентгенівських ліній в порівнянні з бездефектними порошками. Уширення дифракційних кривих може виникати внаслідок як накопичення мікродеформацій, так і появи областей ОКР з розмірами, меншими за 100 нм.

Для встановлення природи уширення дифракційних ліній було застосовано метод аналізу інтегральних ширин функцій фізичного уширення, визначених методом апроксимації, прямим розв'язанням рівняння згортки методом регуляризації Тихонова, а також методом гармонічного аналізу за рефlekсами (100), (200).

### **Матеріали та методика досліджень**

У роботі досліджували шихти сплаву ВК8. Використовували порошки виробництва Кіровоградського заводу твердих сплавів (Росія), що позначаються далі як порошки WCK. Розмел порошоків здійснювали в кульовому млині протягом 72 год в середовищі ацетону.

При рентгенівських зйомках за еталон брали порошки, отримані у вигляді дослідно-промислової партії. Питома поверхня порошку —  $0,13$  м<sup>2</sup>/г, максимальний розмір частинок —  $10$ — $12$  мкм, мінімальний —  $1,8$ — $2$  мкм.

Дифрактометричні зйомки порошоків проводили в  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні з використанням вигнутого графітового монохроматора на дифрагованому пучку. За зовнішній еталон вибрано порошок кремнію. Обробку кривих (виключення фону, згладжування, розділення кривих, що накладаються, і виділення  $K_{\alpha 1}$ -складової) виконували за допомогою програмного пакету New\_profile [6], який дозволяє також визначати параметри форми кривих. Розрахунок ліній фізичних профілів відповідно оброблених кривих проводили за методом апроксимації [7] і прямим розв'язанням рівняння згортки стійким методом регуляризації Тихонова [8]. До

визначених таким чином фізичних уширень застосовували метод аналізу інтегральних ширин [7] з метою встановлення середніх значень розміру ОКР та мікродеформації. У випадках, коли знайдені за різними методами параметри тонкої структури виявляли суттєві відмінності, застосовували метод гармонічного аналізу [9].

## Результати рентгенографічного дослідження порошків та їх обговорення

### Дисперсність порошків

Морфологія порошків WC в стані поставки і після 72-годинного розмелу показана на рис. 1, а, б. В обох випадках порошки агломеровані з видимими розмірами частинок в інтервалах 0,2—2 і 0,1—1 мкм відповідно. Слід зазначити полідисперсність порошків, що розвивається при розмелі. Масштаби і характер уширення дифракційних кривих при розмелі представлено на рис. 2.

Відомо, що форма кривих зазвичай варіюється між двома фізично обґрунтованими граничними випадками, відповідними функціям Коші (відносно гострі вершини при широких високоінтенсивних "хвостах") і Гаусса (менш виражені хвости та гострота вершини). Для опису форми кривих зручно користуватися функціями типу Пірсона VII, де параметр форми  $\chi$  — будь-яке число в інтервалі  $[1; +\infty)$ , причому значення  $\chi = 1$  відповідає функції Коші і  $\chi \geq 3$  — близьке до функції Гаусса.

Еталонні порошки карбиду вольфраму в початковому стані мали високий ступінь досконалості, на що вказувала мала ширина дифракційних кривих (співпадаюча з шириною кривих еталона кремнію) і практично відсутність фону дифузного розсіювання. Форма кривих відбиттів відповідає функції Гаусса в області малих кутів із зменшенням параметра форми  $\chi$  до значень  $\sim 2$  при великих кутах дифракції.

Дифракційні криві, одержані від порошків WCK після розмелу, характеризуються високою інтенсивністю на хвостах кривих, що в максимальному ступені відповідає функціям Коші. Криві в усіх кутових діапазонах були симетричними. При цьому у відбиттів (100) і (101) інтенсивність в області "хвостів" кривих збільшувалася в такій мірі, що їхня інтенсивність на хвостах була значно більшою, ніж у функції Коші, апроксимуючих ці криві. Цей факт може вказувати на структурну неоднорідність порошків — або присутність в них фракцій, які розрізняються дисперсністю, або ж частинок з неоднорідною за об'ємом щільністю дефектів, наприклад дислокацій. Останнє можна виключити, оскільки неоднорідність розподілу дефектів за об'ємом, крім уширення кривих, приводить до їх різко вираженої асиметрії, чого не спостерігається на рентгенограмах. Тому вказані ефекти слід розглядати як наслідок полідисперсності порошків, що розмелюються. Відомо, що функцію розподілу кристалітів за розмірами можна визначити за другою похідною від залежних від дисперсності коефіцієнтів Фур'є  $AL(n)$  функції фізичного уширення. Проте цей метод вимагає використання коефіцієнтів Фур'є з великими номерами, точність визначення яких зазвичай дуже невисока, що робить даний метод ненадійним. Тому, крім гармонічного аналізу, застосовано методику прямого розділення на компоненти початкових експериментальних кривих (або виділених фізичних профілів),

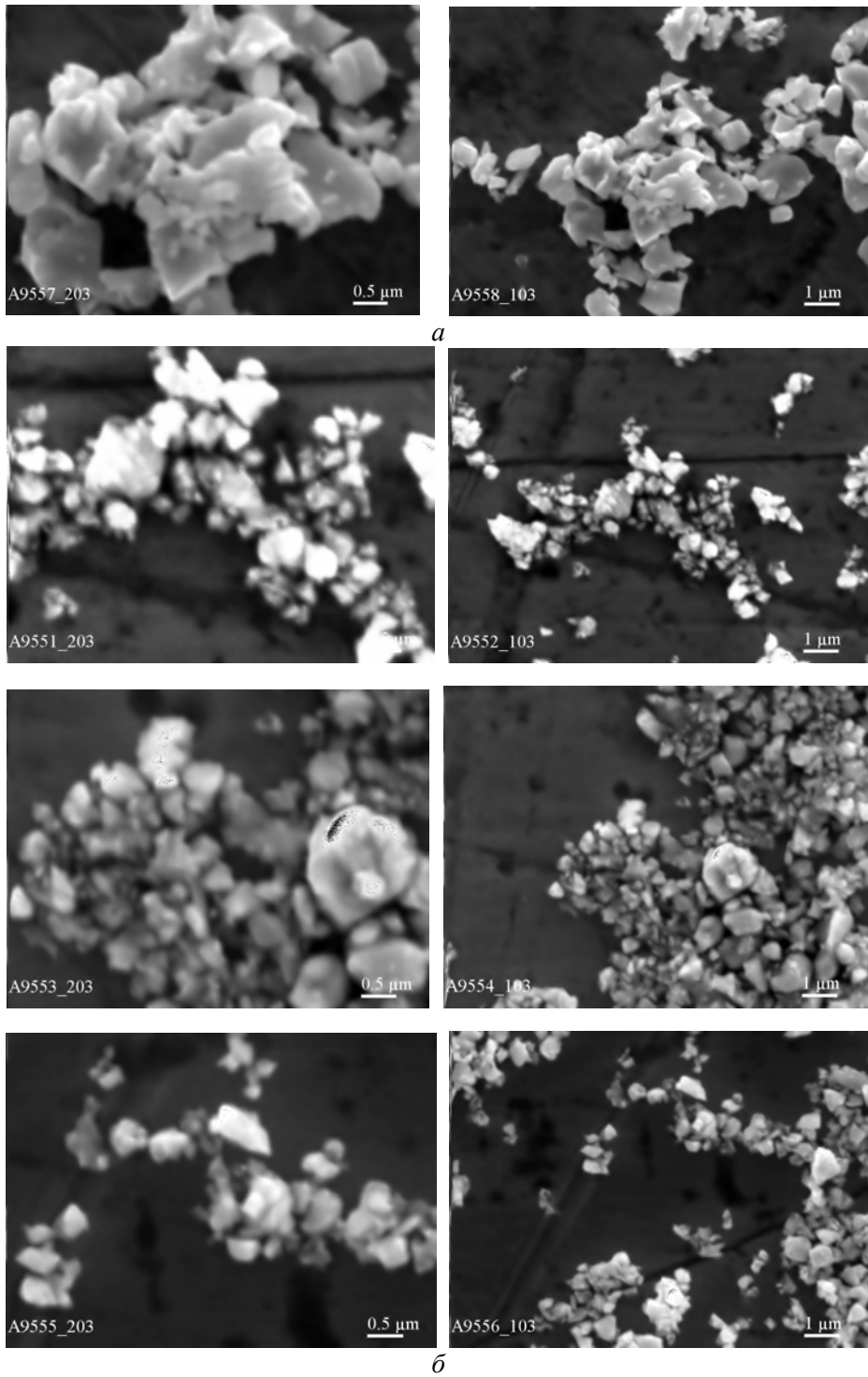


Рис. 1. Морфологія порошків WC в стані поставки (а) та після 72-годинного розмелу (б).

що відповідають, принаймні, двом розмірним фракціям порошків. Ця методика базується на тому, що при визначенні параметрів і форми кривих задовільна нев'язка при підгонці профілів забезпечувалася лише через

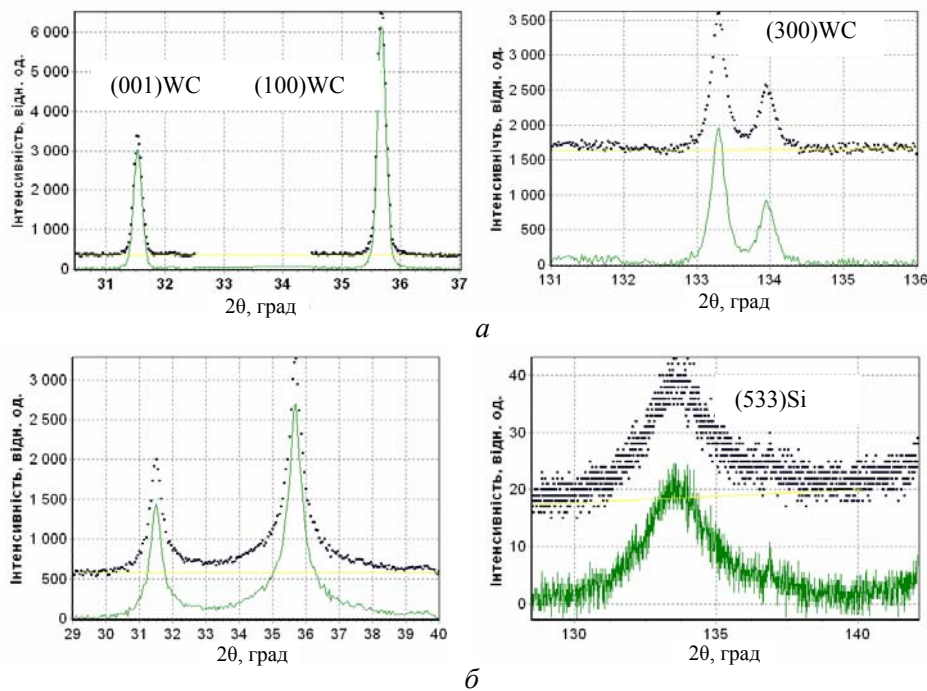


Рис. 2. Фрагменти дифрактограм з відбиттями (001), (100) і (300) порошків WC у початковому стані (а) й після 72-годинного розмелу (б).

представлення розглядуваної кривої у вигляді суми двох компонентів, які накладаються і розрізняються своїми ширинами (рис. 3, 4). Можна вважати, що ці компоненти відповідають двом структурним складовим порошку, які утворюються при обробці, умовно позначених нами як WC<sub>I</sub> і WC<sub>II</sub>, з різними рівнями дисперсності.

Для (100), (101) та інших рефлексів складова WC<sub>I</sub>, яка формує центральний максимум кривої відбиття з напівшириною 0,3—1°, відповідає основній мікронній і субмікронній фракції порошку, що розмелюється.

Складова WC<sub>II</sub> має типову ширину дифракційних максимумів порядку 3° і тому вона проявляється тільки на малокутових лініях, оскільки на відбиттях високого порядку ширина, що збільшується, робить практично неможливою її виділення на великих кутах. Тому аналіз природи уширення утруднений у зв'язку з необхідністю його проведення по одній—двом малокутовим лініям. Високе уширення ліній WC<sub>II</sub> може бути зумовлено високою дисперсністю (порядку 4 нм) або неприпустимо високими мікродеформаціями (до 1,6%), які еквівалентні мікронапруженню 11 ГПа. Оскільки у високодисперсних порошках зазвичай забезпечено умови релаксації напруг, уширення кривих може розглядатися як обумовлене в основному дисперсністю. Таким чином, можна припустити утворення нанодисперсної складової при розмелі порошків карбиду вольфраму.

Було виконано аналогічний аналіз фізичних профілів досліджуваних експериментальних кривих. Лінії фізичних уширень були отримані як розв'язок рівняння згортки для кривих зразка й еталону із застосуванням методу регуляризації Тихонова [10]. Методика розділення кривих на компоненти, що відповідають, принаймні, двом розмірним фракціям порошків,

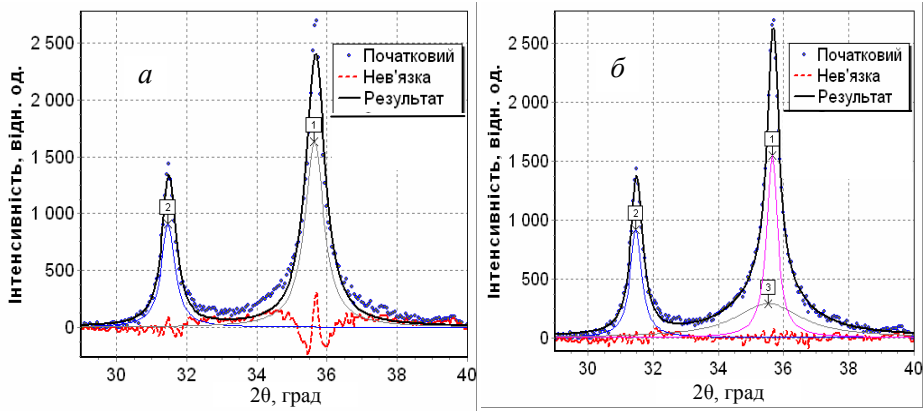


Рис. 3. Дифракційні криві та їхні нев'язки при апроксимації рефлексу (100) одно- (а) та двокомпонентною (б) кривими.

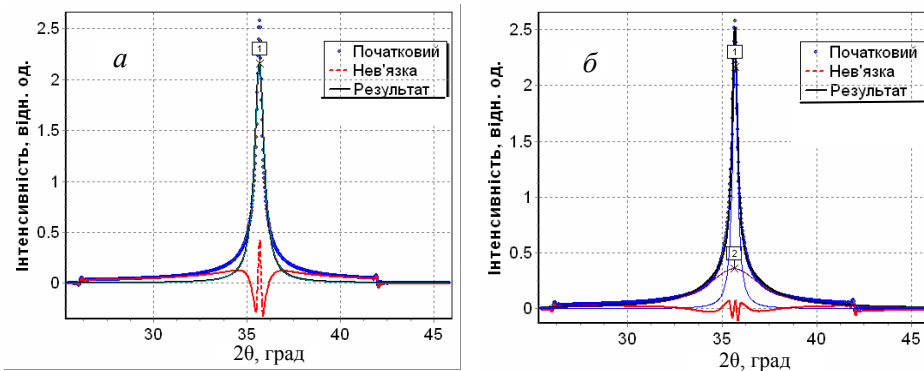


Рис. 4. Фізичне уширення рефлексу (100) та нев'язки розділення при його апроксимації функціями Пірсона VII одно- (а) та двокомпонентною (б) кривими.

була застосована не до експериментальних кривих, а безпосередньо до одержаних кривих фізичного уширення. Встановлено, що і в цьому випадку при визначенні параметрів і форми кривих задовільна нев'язка при підгонці профілів забезпечувалася лише представленням лінії фізичного уширення у вигляді суми двох компонентів, які накладаються (рис. 4).

### Структурні характеристики фракцій $WC_1$ і $WC_{II}$ , знайдені методом апроксимації без регуляризації за допомогою аналізу параметрів дифракційних ліній

Кутова залежність інтегральної ширини  $K_{\alpha 1}$ -компонента відбиттів дифракційних кривих близька до тангенціальної (рис. 5).

Для кількісного аналізу природи уширення кривих були використані графіки Холла—Вільямсона, побудовані на кратних порядках відбиттів для трьох кристалографічних напрямків (001), (100) і (101), а також для всіх зафіксованих відбиттів. Всі графіки з точністю до помилки вимірювань перетинають вісь ординат поблизу нуля, з чого слідує, що розмір ОКР для кожного з вказаних напрямків не менший за 100—200 нм, а величина мікродоформаций після 72 год розмелу має порядок  $(5-6) \cdot 10^{-3}$  без помітної кристалографічної анізотропії (рис. 6). Аналогічний результат одержано і з графіків Холла—Вільямсона, побудованих за всіма відбиттями (рис. 6, з).

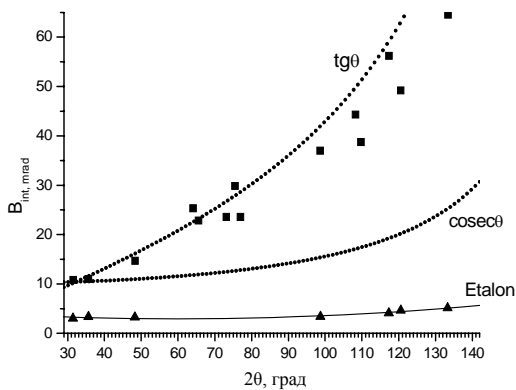


Рис. 5. Кутова залежність інтегральної ширини рентгенівських відбиттів еталонного порошку WC та порошку після 72 год розмелу.

Крім того, відбиття, чутливі до присутності дефектів упаковки з індексами, для яких виконується співвідношення  $h - k = 3N \pm 1$ , не мають додаткового уширення порівняно з решетою відбиттів. Це

означає, що з точністю до чутливості методу не виявляються дефекти упаковки, утворення яких при розмелі було відмічено в ранніх роботах.

Той факт, що в рамках вживаного методу компонент WC<sub>II</sub> проявляється тільки у рефлексів від призматичних і пірамідальних площин (100) й (101) і він відсутній на відбиттях (001), вказує на анізотропію розмірів виявлених наночастинок.

З урахуванням помилок виділення профілю компонента WC<sub>II</sub>, обумовлених похибками відділення фону широких кривих, можна тільки стверджувати, що розміри наночастинок в призматичних напрямках  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  знаходяться в інтервалі 2—4 нм та в інтервалі 4—6 нм — для пірамідаль-

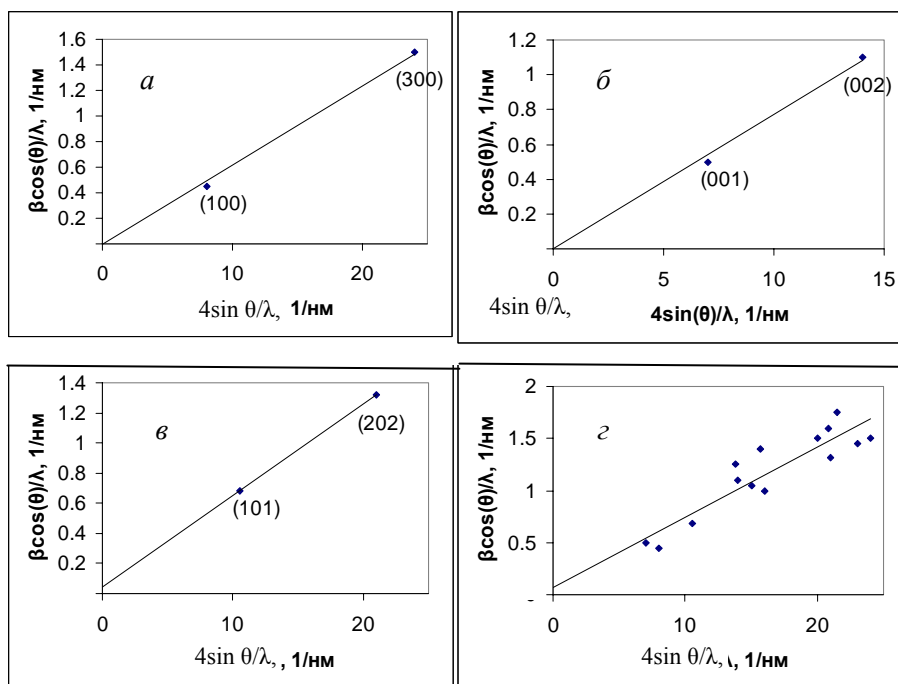


Рис. 6. Графіки Холла—Вільямсона для фізичного уширення дифракційних кривих порошків WC після 72 год розмелу в представленні функцій дисперсності і мікродеформацій функціями Коші. Кратні порядки відбиттів: *a* — (100)—(300); *b* — (001)—(002); *v* — (101)—(202); *z* — узагальнений графік для всіх відбиттів (*hkl*).

них напрямків  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ , які складають в ґратці WC кут приблизно  $45^\circ$  з напрямками  $[001]$  і  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . Для напрямку  $[001]$  розмір частинок складає більше 100 нм, якщо прийняти результати, одержані для WC<sub>I</sub>. Це означає, що частинки WC<sub>II</sub>, які утворюються, мають таку пластинчасту форму, котра може бути утворена при сколах по призматичних площинах  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  у процесах стирання і руйнування мікронних частинок карбіду вольфраму, що розмелюються. Цей висновок повністю узгоджується з результатами ранніх досліджень [11, 12], в яких встановлено, що призматичні площини карбіду вольфраму, в першу чергу  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ , є площинами спайності. Внаслідок цього спостерігається тріщиноутворення по вказаних площинах, як при високотемпературній деформації в результаті виникнення коттрелівських бар'єрів при ковзанні по пересічних площинах і дислокаційних реакціях типу  $1/6\langle 2\bar{1}1\bar{3} \rangle + 1/6\langle \bar{1}1\bar{2}\bar{3} \rangle = 1/6\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ , так і в процесах низькотемпературного крихкого руйнування. Причому в останньому випадку виявлено явище галуження тріщин, що розповсюджуються, з утворенням систем мікротріщин в площинах  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ , яке може приводити до пластинчастої форми продуктів руйнування.

**Структурні характеристики фракцій WC<sub>I</sub> та WC<sub>II</sub>, знайдені  
за допомогою аналізу параметрів ліній фізичного уширення,  
визначених методом регуляризації**

За дифрактограмою зразка порошку карбіду вольфраму після розмелу тривалістю 72 год, фрагменти якої представлені на рис. 2, б, після її попередньої обробки з використанням програмного пакету New\_profile одержано криві фізичних профілів для усіх видимих рефлексів.

Інструментальну функцію знаходили за дифракційними кривими порошку карбіду вольфраму в початковому стані (див. рис. 2, а), уширення яких обумовлене виключно інструментальними ефектами. Фізичні уширення визначали з використанням адаптованої програми РТІКР [8, 10] у режимі автоматичного обчислення параметра регуляризації [13] для наперед заданої відносної нев'язки, рівної 1—1,5%.

Одержані криві фізичного уширення в інтервалі кутів дифракції  $2\theta > 60^\circ$  досить точно описуються функціями Пірсона VII з величиною параметра форми кривих  $\chi \approx 1$ , що дозволяє апроксимувати одержані криві функціями Коші при подальшому аналізі їхніх інтегральних ширин для встановлення характеристик субструктури досліджуваних порошків. При визначенні параметрів та форми кривих фізичного профілю в області кутів дифракції  $2\theta < 60^\circ$  задовільна нев'язка при підгонці профілів забезпечувалася тільки після представлення лінії фізичного уширення



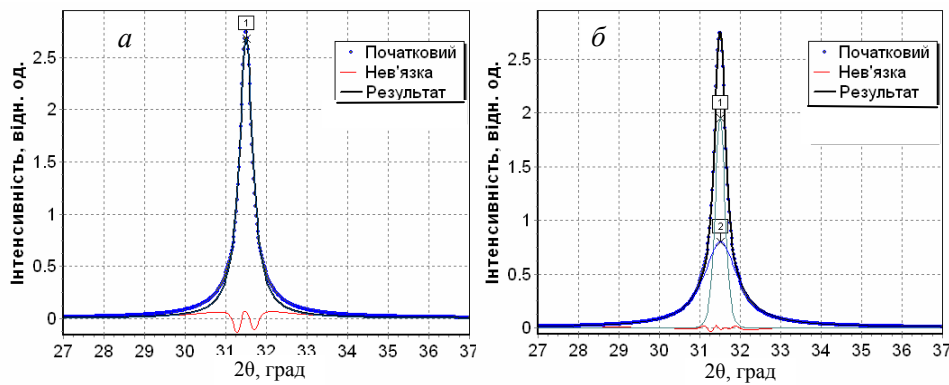


Рис. 7. Фізичне уширення рефлексу (001) дифракційної кривої та його апроксимації функціями Пірсона VII одно- (а) та двокомпонентною (б) кривою.

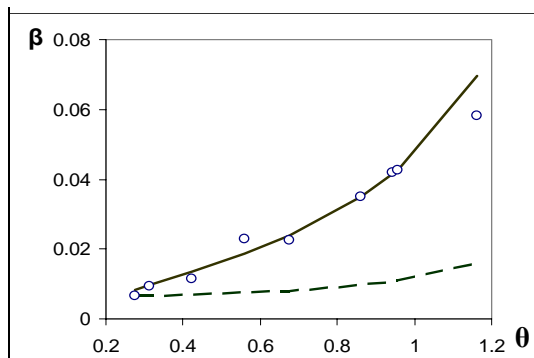
у вигляді суми двох компонентів, що накладаються (див. рис. 4), так само, як і при обробці відповідних максимумів дифракційних кривих (див. рис. 3), за виключенням рефлексу (001) (рис. 7). На цьому етапі суттєва розбіжність обробки при застосуванні двох різних методів проявилася для найбільш малокутового рефлексу — відбиття (001), лінію фізичного уширення якого, знайдену методом регуляризації, також довелося представити як двокомпонентну (рис. 7), на відміну від обробки класичним методом (див. рис. 3). Виділені компоненти також виявилися симетричними і за величинами параметра форми кривих Пірсона VII  $\chi \approx 1$  можемо вважати одержані криві функціями Коші.

Залежність інтегральної ширини функцій фізичного уширення першої складової від кута дифракції, як і при застосуванні класичного методу, також близька до тангенціальної (рис. 8). Це вказує на домінуючий вклад мікрдеформацій в уширення кривих проти вкладу дисперсності.

Справді, як видно на графіках Холла—Вільямсона (рис. 9, а), побудованого для всіх видимих відбиттів у припущенні Коші—Коші, тобто в координатах  $\sqrt{8\pi} \sin \theta / \lambda - \beta \cos \theta / \lambda$ , згідно з роботою [7], розрахункові точки із задовільною точністю накладаються на пряму, а лінеаризовані функції, що дозволяють визначити параметри субструктури порошків, перетинаються з віссю абсцис з точністю до похибок вимірювань у області нульових значень. Це означає малий вклад дисперсності у величину уширення з розміром ОКР порядку 100—200 нм (рис. 9, а, лінія 1). При цьому практично все уширення кривих визначається деформаціями другого роду, зумовленими полями мікронапружень, що вводяться при розмелі. Величина середніх мікрдеформацій при 72 год розмелу, вимірювана по нахилу лінії 1 на рис. 9, а, виявляється близькою до 0,54%. Обидві визначені таким чином числові характеристики повністю узгоджуються із знайденими методом апроксимацій без регуляризації (таблиця).

Графіки Холла—Вільямсона, побудовані для складової  $WC_1$  на кратних порядках відбиттів для двох кристалографічних напрямків (101) та (001), так само дають значення середнього розміру ОКР порядку 100 нм та величину середніх мікрдеформацій порядку 0,57—0,66%, що близькі до значень, знайдених за всіма рефлексами обома методами (таблиця). Для напрямку (100) метод з регуляризацією дає результати, відмінні від

Рис. 8. Кутова залежність  $\beta$ -інтегральних ширин фізичних уширень рентгенівських відбиттів фракції WC<sub>I</sub> порошку WC після 72 год розмелу від  $\theta$  — кута дифракції:  $\circ$  — розраховані значення  $\beta$ , функції  $\tan(\theta)$  (—) та  $\cos^{-1}(\theta)$  (---) нормовані.



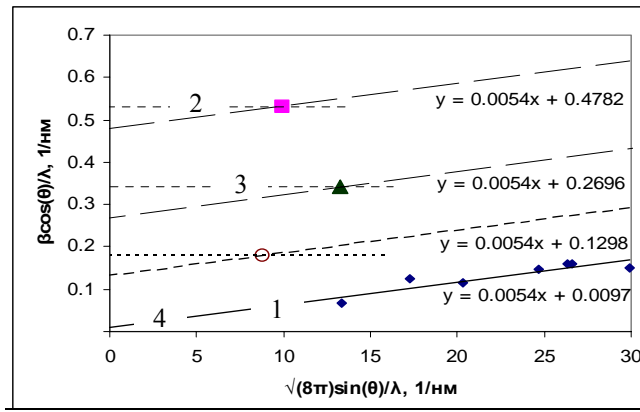
одержаних методом апроксимації, особливо щодо середнього розміру ОКР, який у рамках методу виявляється приблизно у 3—5 разів меншим — близько 40 нм, розбіжність у середньому значенні мікродеформації менш суттєва і становить не більше 15% (рис. 9, б, лінія 1 і таблиця).

Аналіз природи уширення наноскладової WC<sub>II</sub> утруднений через відсутність кратних порядків відбиттів, однак його можливо здійснити у зробленому припущенні про те, що значення середньої мікродеформації не більше, ніж встановлене для WC<sub>I</sub>. Для цього в лінеаризованих за Холлом—Вільямсоном координатах через точку, що відповідає кожному з рефлексів наноскладової WC<sub>II</sub> (графіки 2—4 на рис. 9, а та 2 на рис. 9, б), проводимо до перетину з віссю ординат дві прямі — горизонтальну, яка відповідає відсутності мікродеформацій (пунктирні прямі на рис. 9), та пряму під тим самим нахилом, що й для мікронної складової WC<sub>II</sub> (штрихові прямі на рис. 9). За точками перетину цих прямих з віссю ординат знаходимо, що середні розміри ОКР наноскладової становлять  $\approx 2$ , 3—4 та 6—9 нм у напрямках (100), (101) та (001) відповідно (таблиця).

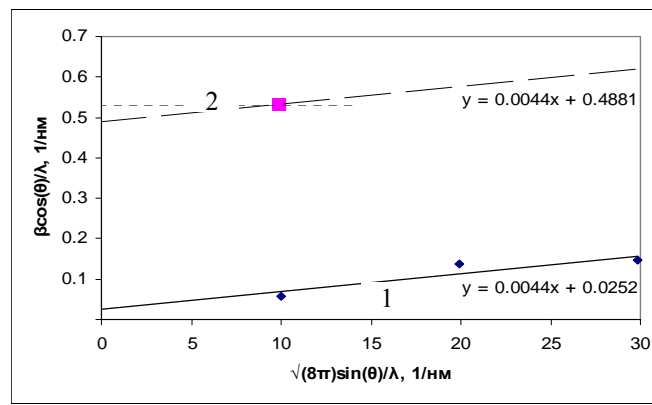
Для того щоб підтвердити надійність кількісних оцінок, особливо з огляду на розбіжність результатів, отриманих різними методами, зазвичай вдаються до методу гармонічного аналізу, як до найбільш точного [14]. Оскільки для фракції WC<sub>I</sub> субструктурні характеристики, розраховані двома різними методами, відрізняються для напрямку (100) до кратних відбиттів цього ж напрямку, був застосований метод гармонічного аналізу (рис. 10, 11). За коефіцієнтами перетворення Фур'є зразка й еталону знаходили коефіцієнти фізичного уширення рефлексів (100) та

### Субструктурні характеристики порошку карбіду вольфраму після 72 год розмелу, визначені різними методами

Фракція	Параметри субструктури	Метод гармонічного аналізу у напрямку (100)	Метод апроксимації у припущенні Коші—Коші, фізичний профіль визначений:							
			параболічним наближенням у напрямку				регуляризацією за Тихоновим у напрямку			
			(100)	(101)	(001)	всі	(100)	(101)	(001)	всі
WC <sub>I</sub>	$\varepsilon_{II}$ , %	0,43	0,5	0,6	0,6	0,55	0,44	0,57	0,66	0,54
	$D_{ОКР}$ , нм	30	>100	>100	>100	>100	40	>100	>100	100
WC <sub>II</sub>	нм	—	2—4	4—6	>100	—	2	3—4	6—9	—



a



б

Рис. 9. Графіки Холла—Вільямсона у припущенні Коші—Коші для фізичних уширень дифракційних кривих від порошку WC після 72 год розмелу, розрахованих методом регуляризації: a — узагальнений графік для всіх відбиттів ( $hkl$ ); б — рефлекси напрямку [100]; 1 — WC<sub>(I)</sub>; 2 — WC<sub>II</sub>, (100); 3 — WC<sub>II</sub> (101); 4 — WC<sub>II</sub> (001).

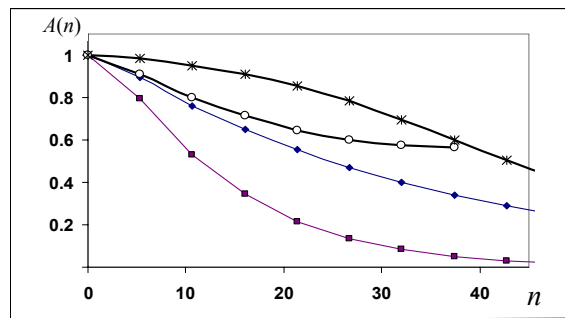


Рис. 10. Розділення перетворень Фур'є фізичних профілів двох порядків відбиттів ( $A1(\blacktriangle)$  та  $A2(\blacksquare)$ ) у кристалографічному напрямку (100) на компоненти  $AL(\circ)$  та  $Au(x)$ , що відповідають за дисперсність та мікротреформацію.

(200) (лінії  $A1(n)$   $A2(n)$  на рис. 10). З кратних перетворень Фур'є  $A1(n)$  та  $A2(n)$  виділяють складові  $AL(n)$  і  $Au(n)$ , що відповідають за дисперсність та мікродеформацію (рис. 10), з використанням співвідношень  $A1(n) = AL(n)Au(n)$ ,  $A2(n) = AL(n)Au(2n)$  [9, 15]. Розділення на складові було виконано із застосуванням розкладу у ряд Маклорена проміжних та шуканих функцій. Як видно на рис. 11, середній розмір ОКР у напрямку [100] становить  $\approx 30$  нм при середніх мікродеформаціях  $\approx 0,0043$ , що відповідають мікронапруженням порядку  $\approx 3$  ГПа.

Таким чином, значення середньої мікродеформації складової  $WC_{II}$ , знайдене із застосуванням методу регуляризації, співпадає з даними методу гармонічного аналізу з точністю, близькою до 2%, а значення середнього розміру ОКР — з похибкою, не вищою за 30%, що свідчить на користь кількісних оцінок, визначених цим методом, проти методу апроксимації, для якого відмінності у знайдених характеристиках становлять 25 та  $>200\%$  відповідно.

Щодо розбіжностей, виявлених при застосуванні двох методів до аналізу тонкої структури нанодисперсної складової  $WC_{II}$ , особливо значних у напрямку [001], то для їхнього роз'яснення неможливо скористатися гармонічним методом через неможливість надійного виділення кратних рефлексів зазначеної фракції із дифрактограми зразка. З урахуванням кількісних оцінок середніх розмірів ОКР нанорозмірної фракції, визначених методом аналізу інтегральних ширин, що знайдені із застосуванням

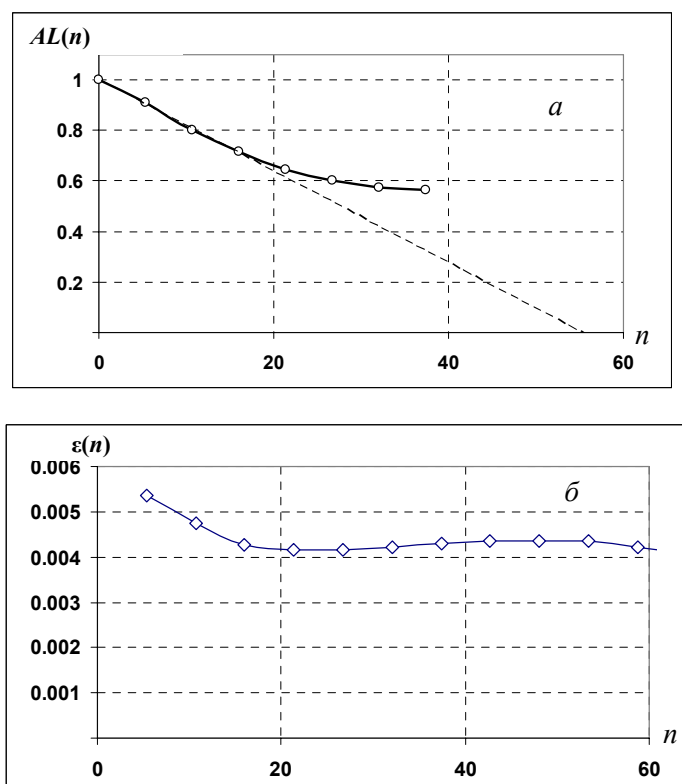


Рис. 11. До визначення середніх значень розмірів ОКР ( $a$ ) та мікродеформацій ( $b$ ) у кристалографічному напрямку [100] за компонентами  $AL(n)$  та  $Au(n)$ .

апроксимації та регуляризації за Тихоновим (таблиця), можемо стверджувати: в даному випадку має місце різка анізотропія розмірів ОКР фракції  $WC_{II}$ , при якій  $D_{(100)} \ll D_{(001)}$ . Розмір ОКР  $D_{(101)}$  при цьому виявляється проміжним між  $D_{(100)}$  та  $D_{(001)}$ , що підтверджує пластинчасту форму частинок фракції  $WC_{II}$ , яка формується. Таким чином, висновок про анізотропію розмірів нанорозмірних частинок та їхню пластинчасту форму, одержаний за допомогою методу апроксимації, підтверджується розрахунками, проведеними із застосуванням методу регуляризації. Висновок про утворення фази  $WC_{II}$  внаслідок сколів по призматичних площинах  $(10\bar{1}0)$  в процесі розмелу підтверджується тим, що визначений як із застосуванням регуляризації, так і гармонічним методом (таблиця) середній розмір ОКР мікронного компонента  $WC_I$  в цьому напрямку виявився значно меншим середнього за всією сукупністю відбиттів.

### Висновки

Методом апроксимації встановлено, що результатом розмелу порошку карбіду вольфраму протягом 72 год є формування неоднорідного дефектного стану, що характеризується бідисперсністю ОКР з нанорозмірним компонентом.

Із залученням методу гармонічного аналізу показано, що застосування методу регуляризації до визначення фізичного профілю підвищує надійність кількісних оцінок параметрів субструктури у порівнянні з методом апроксимації.

Виявлено, що нанорозмірні частинки характеризуються анізотропією розмірів та мають пластинчасту форму.

Встановлено, що має місце анізотропія розмірів ОКР обох фракцій  $WC$ . При цьому  $D_{(100)}$  — середній розмір ОКР у напрямку  $[100]$  — для обох компонентів виявився найменшим. Його значення становить  $\approx 2$  та  $\approx 40$  нм для нано- та мікророзмірних складових відповідно. Це дає уявлення про характер утворення нанорозмірної фази в результаті сколів по призматичних площинах.

Також розраховано середні розміри ОКР у інших напрямках:  $D \gg 100$  нм — для мікророзмірної складової та  $D_{(101)} \approx 2D_{(100)}$  й  $D_{(100)} \ll D_{(001)} < 100$  нм — для нанорозмірної.

Встановлено надійні кількісні оцінки середніх значень мікрореформацій мікронного компонента в межах від 0,4% у напрямку  $[100]$  до 0,6% у напрямках  $[001]$  та  $[101]$ , які відповідають середнім мікронапруженням від 3 до 4 ГПа.

1. Горбачева Т. Б. Рентгенография твердых сплавов. — М. : Металлургия, 1985. — 103 с.
2. Bengtsson B. Same aspects of milling of cemented carbide powder / B. Bengtsson, T. Iohannesson, L. Linday // Powder Metallurgy. — 1973. — 16, No. 32. — P. 220—235.
3. Ungár T. Dislocation structure and crystallite size-distribution in hexagonal nanomaterials from X-ray peak profile analysis / T. Ungár, J. Gubicza // Zeitschrift fur Metallkunde. — 2002. — 93. — P. 694—698.
4. Porat R. Syntesis and processing of nanocrystalline WC/Co powders / R. Porat, S. Berger, A. Rosen // Plansee proc., 14th Internat. Plansee Seminar. —

1997. — V. 2. Cemented carbides and Hard Materials. Ed. by Kneringer G., Rodhammer P. and Wilhartitz P., Tyrol, Austria, Plansee AG. — P. 582—595.
5. *Goren-Muginstein G.* Sintering studies of nanocrystalline WC powder / G. Goren-Muginstein, S. Berger and A. Rosen // Plansee proc., 14th Internat. Plansee Seminar. — 1997. — V. 2. Cemented carbides and Hard Materials. Ed. by Kneringer G., Rodhammer P. and Wilhartitz P., Tyrol, Austria, Plansee AG. — P. 622—633.
  6. <http://www.remaxsoft.ru>
  7. *Williamson G. K.* X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram / G. K. Williamson, W. H. Hall // Acta Metall. — 1953. — **1**. — P. 22—31.
  8. *Тихонов А. Н.* Численные методы решения некорректных задач / [А. Н. Тихонов, А. В. Гончарский, В. В. Степанов, А. Г. Ягола]. — М. : Наука, 1990. — 232 с.
  9. *Warren B. E.* The separation cold-work distortion and particle size broadening in x-ray patterns / B. E. Warren, B. L. Averbach // J. Appl. Phys. — 1952. — **23**. — P. 497—512.
  10. *Роженко Н. М.* Застосування методу регуляризації Тихонова для визначення фізичних уширень рентгенограм / [Н. М. Роженко, В. В. Картузов, О. М. Григорьев, Л. М. Мелак] // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2012. — Вып. 14. — С. 35—46.
  11. *Lay S.* Mecanismes de deformation des carbures refractaires: application aux composites carbure de tungstene-cobalt / S. Lay, G. Nonet, J. Vicens // J. Microsc. Spectrosc. Electron. — 1986. — **11**, No. 41. — P. 179—194.
  12. *Ponc L.* Plastic properties in tungsten monocarbide // Anisotropy in single-crystal refractory compounds. Ed. by Vahldiek F., Mersol S. A. — 1968. — V. 2. — N.-Y., Plenum Press. — P. 393—444.
  13. *Роженко Н. М.* Автоматичне визначення варіанта наближеного розв'язку рівняння згортки, шуканого за методом регуляризації, за наперед заданою відносною нев'язкою / Н. М. Роженко, В. В. Картузов, О. М. Григорьев // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2015. — Вып. 17. — С. 27—36.
  14. *Вишняков Я. Д.* Современные методы исследования структуры деформированных кристаллов. — М. : Металлургия, 1975. — 480 с.
  15. *Иверонова В. И.* Теория рассеяния рентгеновских лучей / В. И. Иверонова, Г. П. Ревкевич. — М. : Изд-во МГУ, 1972. — 246 с.

### **Исследование субструктуры порошка карбида вольфрама при размоле методами рентгенографии**

Н. Д. Бега, В. Б. Винокуров, Б. А. Галанов, О. Н. Григорьев,  
В. В. Картузов, П. В. Мазур, Н. Н. Роженко, А. В. Степаненко

*Методами рентгенографии выполнено исследование дефектной структуры порошка карбида вольфрама при длительном (72 ч) размоле шихты сплава ВК8 в шаровой мельнице в среде ацетона. Исследованы физические профили дифракционных максимумов, рассчитанные прямым решением уравнения свертки с применением устойчивого метода регуляризации Тихонова. Результаты*

*анализа формы профилей и ширин рентгеновских дифракционных линий совместимы с представлениями о формировании при размоле неоднородного дефектного состояния порошков карбида вольфрама и бидисперсности их ОКР с наноразмерным компонентом.*

**Ключевые слова:** *дефектная структура, бидисперсность, наноразмерный компонент, уравнение свёртки.*

### **Study of the substructure of the tungsten carbide powder during milling by radiography methods**

N. D. Bega, V. B. Vinokurov, B. A. Galanov, O. N. Grygor'ev, V. V. Kartuzov, P. V. Mazur, N. N. Rozhenko, A. V. Stepanenko

*Methods of X-ray diffraction study on the defect structure of tungsten carbide powder during long-term (72 hours) grinding the batch of alloy WK8 in a ball mill in the environment of acetone. Investigated the physical profiles of the diffraction peaks, calculated by direct solution of the convolution equation with the sustainable use of Tikhonov's regularization method. The results of the analysis of shapes and widths of X-ray diffraction lines are compatible with the idea of the formation during milling of heterogeneous defective state of the powders of tungsten carbide and a bidispersity their coherent scattering regions, with nanosized component.*

**Keywords:** *the defect structure, bidispersity, nanoscale component, the equation of convolution.*