

## Влияние шарового размола на структурные характеристики порошка вольфрама

О. Н. Григорьев, Л. А. Крячко, Н. Д. Бега, А. В. Лаптев,  
М. Е. Головкова, Н. Н. Роженко, Е. И. Берсудский

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН  
Украины, Киев, e-mail: [29min@ipms.kiev.ua](mailto:29min@ipms.kiev.ua)

*Исследовано влияние времени размола порошка вольфрама в шаровой мельнице на дисперсность и форму его частиц, а также на состав, удельную поверхность и субструктурные характеристики порошка W длительностью до 48 ч. Показано, что эффективное диспергирование порошка имеет место только на начальных стадиях размола (до 8 ч), которое характеризуется также резким увеличением уровня микронапряжений в частицах до 1,2 ГПа. Рентгенодифракционные исследования показали, что в процессе размола происходит накопление хаотически распределенных дислокаций, ответственных за напряжения второго рода, при несущественном вкладе эффектов дисперсности областей когерентного рассеяния в уширение кривых. Для дальнейшего размола характерно приближение к динамическому равновесию порошковой среды с одновременно протекающими процессами диспергирования и агломерации частиц, что проявляется в стабилизации как размера частиц и величины свободной поверхности порошка, так и уровня микронапряжений в частицах.*

**Ключевые слова:** шаровой размол, пластическая деформация, микронапряжения, диспергирование, агломерация, уравнение свертки.

### Введение

Вольфрам благодаря своим уникальным свойствам получил широкое применение в различных областях техники и особенно при изготовлении изделий с высокой стойкостью для работы в экстремальных условиях — как в чистом виде, так и в составе сплавов, соединений, композитов и пр. Однако получение из него высокоплотных заготовок методом порошковой металлургии весьма затруднено [1—3], что отрицательно сказывается на служебных характеристиках готовых изделий. Такая же проблема существует и при изготовлении композитов W—Cu, которые используют для тяжело нагруженных контактов, сварочных электродов и т. д. В этом случае остаточная пористость в материале обусловлена отсутствием взаимной растворимости в системе вольфрам—медь [3]. В работах [4—6] показано, что способность к спеканию значительно увеличивается при использовании смесей с субмикронным и даже нанометровым размером фаз, синтезированных совместным помолом исходных порошков вольфрама и меди — в этом случае может быть достигнута плотность образцов, близкая к теоретической.

Известно, что любой вид измельчения является механоактивацией, поскольку под действием внешних сил увеличивается запас энергии измельчаемого вещества. В современном производстве для осуществления

© О. Н. Григорьев, Л. А. Крячко, Н. Д. Бега, А. Н. Лаптев,  
М. Е. Головкова, Н. Н. Роженко, Е. И. Берсудский, 2013

этой операции чаще всего используют различного рода мельницы [7, 8]. Условия измельчения существенно влияют на дисперсность, морфологию и дефектность частиц. Согласно результатам, изложенным в работе [9], с увеличением длительности размола порошка WC в шаровой мельнице уменьшается средний размер частиц и повышается степень их дефектности. При этом отмечено, что диспергирование порошка носит затухающий характер, а пластическая деформация частиц осуществляется размножением и скольжением дислокаций.

Известно, что пластическая деформация в той или иной мере всегда сопровождается разрушением даже достаточно хрупких материалов при различных видах нагружения [10]. Так, результаты исследования особенностей разрушения и пластической деформации при прокатке порошков BN [11—14], AlN [15], Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [16] и других свидетельствуют о существенном изменении их структурного состояния, обеспечивающего активацию порошков в последующих технологических процессах и улучшение свойств готовых изделий. Это привело к появлению нового направления в технологии прокатки — активирования хрупких порошков [17].

С учетом изложенного целесообразным является исследование влияния механического измельчения на структурные характеристики порошка вольфрама.

### Цель и методы исследований

В настоящей работе исследовано влияние времени размола порошка вольфрама в шаровой мельнице на дисперсность и форму его частиц, а также на состав, удельную поверхность и субструктурные характеристики порошка.

Размол осуществляли в барабане из нержавеющей стали при соотношении твердосплавных шаров и порошка вольфрама 6 : 1. Скорость вращения барабана составляла 74 об/мин. Для предупреждения заметного окисления и слипания мелких частиц в качестве среды использовали ацетон.

Дисперсность частиц измеряли с помощью лазерного анализатора зернистости PRO-7000. Для оценки удельной поверхности порошков использовали метод тепловой десорбции азота (установка MPP2). Форму частиц порошка W и морфологию их поверхности изучали электронно-микроскопическим методом (Superprobe-731). Рентгенофазовый анализ порошков проводили на дифрактометре ДРОН-4 в CuK<sub>α</sub>-фильтрованном излучении. Запись дифрактограмм осуществляли сканированием с шагом 0,05 градуса. Первичную обработку (отделение фона, сглаживание, разделение пиков) выполняли с помощью программного пакета New\_profile [18], физические уширения дифракционных кривых  $f(x)$  определяли, решая уравнение свертки:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\tau)g(x - \tau)d\tau = f(x) \oplus g(x) = h(x),$$

где  $h(x)$  — экспериментальные дифракционные кривые исследуемых образцов после размола, а инструментальная функция  $g(x)$  определяется по дифракционным кривым (порошок вольфрама в исходном состоянии, уширение линий которого обусловлено только инструментальными

эффектами). Для расчета физических уширений применяли метод регуляризации Тихонова [19]. Вычислительный эксперимент показал, что для всех четырех образцов при всех значениях углов дифракции физические уширения, рассчитанные этим методом в режиме автоматического вычисления параметра регуляризации, имеют достаточную точность для дальнейшей физической интерпретации [20].

### Результаты исследований и их обсуждение

Исходный порошок вольфрама (чистотой 99,5%) со средним размером частиц 15,3 мкм в качестве основных примесей содержал 0,02% углерода, 0,2% кислорода и влаги, 0,02% железа. С увеличением времени размола количество примесей возрастало и на конечном этапе ( $t = 48$  ч) их содержание составляло: 0,12% С, 1,5%  $O_2$ , 0,5% Fe. Можно предположить, что, помимо намола в результате трения о стенки барабана, на изменение состава порошка оказало влияние использование ацетона в качестве размольной среды.

Исследования показали, что длительность размола нелинейно влияет на распределение частиц по размерам. Как следует из данных, приведенных на рис. 1, наибольший объем мелких фракций получается после 8 ч размола ( $R_{cp} \approx 4,5$  мкм; рис. 1, а, кр. 3). Увеличение длительности процесса ведет к укрупнению частиц ( $R_{cp} \approx 6,5$ —6,6 мкм) и стабилизации фракционного состава порошка (рис. 1, а, кр. 4, 5). Тем не менее, как свидетельствует анализ изменения характеристических размеров частиц (рис. 1, б), после 24 ч размола все же отмечается некоторое диспергирование порошка (рис. 1, б, кр.  $D_{90}$ ) — преимущественно за счет дробления более крупных фракций, поскольку ход кривой, характеризующей количество мелких частиц, при этом почти не изменяется (рис. 1, б, кр.  $D_{10}$ ).

Результаты металлографического анализа подтверждают, что в условиях эксперимента наиболее эффективно дробление порошка вольфрама происходит в течение  $t \leq 8$  ч (рис. 2, а, б). При этом формоизменению подвергаются преимущественно более крупные частицы, в то время как мелкие еще сохраняют свой исходный вид. На этом этапе объем мелких фракций порошка возрастает в основном за счет сколов наиболее напряженных участков поверхности крупных частиц (объемы, прилегающие к углам и ребрам) (рис. 2, б, в). Продукты разрушения налипают на

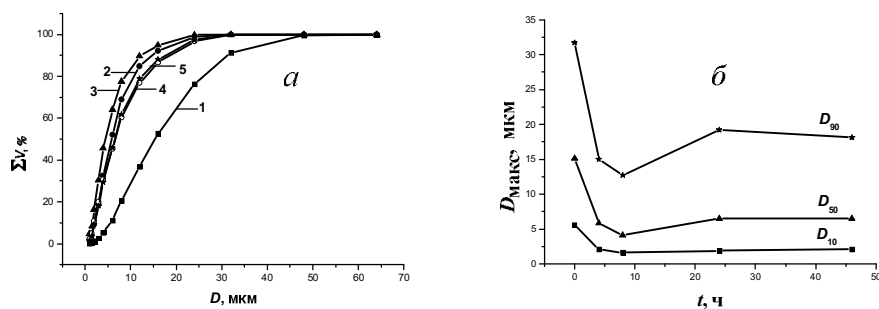


Рис. 1. Кинетика оседания в воде частиц порошка вольфрама (а) и зависимости характеристических размеров частиц  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  и  $D_{90}$  (б) от времени размола (ч): 1 — исходный, 2 — 4; 3 — 8; 4 — 24; 5 — 48.

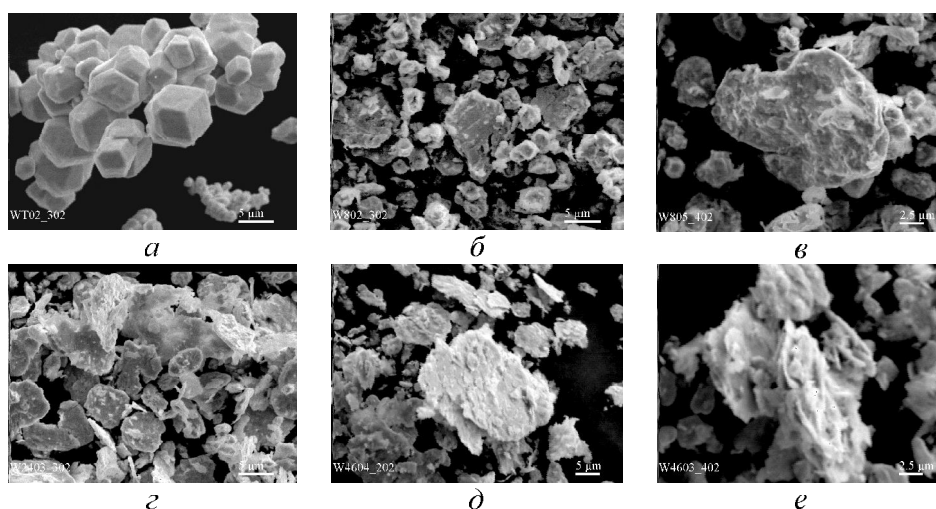


Рис. 2. Формоизменение частиц вольфрама в процессе размола (ч): *a* — исходный; *b* — 4; *v* — 8; *z* — 24; *d, e* — 48.

поверхности крупных частиц и с увеличением продолжительности процесса подвергаются совместному расклепу под ударным воздействием размольных тел, в результате чего частицы вольфрама приобретают пластинчатую форму (рис. 2, *b*—*e*). В течение размола крупные частицы все более утоняются и в процесс расклепа вовлекаются более мелкие фракции порошка. Как видно на рис. 2, *z*—*e*, после 24 ч размола толщина пластинок становится весьма малой ( $\leq 1$  мкм), а на поверхности некоторых из них появляется сквозная пористость, что свидетельствует об их охрупчивании.

Удельная поверхность порошков  $S$  также резко возрастает до 8 ч размола в связи с образованием продуктов начального разрушения частиц исходного порошка (рис. 3). Замедление хода кривой на участке от 8 до 24 ч, очевидно, вызвано усилением конкурирующего влияния налипания мелких частиц на крупные. Увеличение продолжительности размола сверх 24 ч вновь сопровождается ростом величины удельной поверхности — на этом этапе основной вклад в ее рост вносит, по-видимому, расклеп мелких фракций порошка и дробление нагартованных частиц пластинчатой формы. Полученные результаты подтверждаются при рентгенографическом исследовании продуктов размола. Примеры найденных компонентов физических уширений рефлексов представлены на рис. 4.

Видимый сдвиг пиков функции  $f(x)$  относительно пика правой части  $h(x)$  обусловлен тем, что пики найденных физических уширений соответствуют положениям максимумов кривых для составляющей  $K_{\alpha 1}$  используемого излучения. Полученные кривые физического уширения во всем интервале углов дифракции

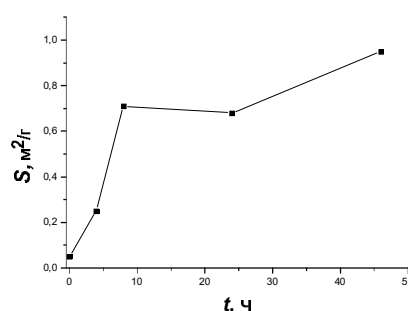


Рис. 3. Влияние времени размола на величину удельной поверхности частиц порошка вольфрама.

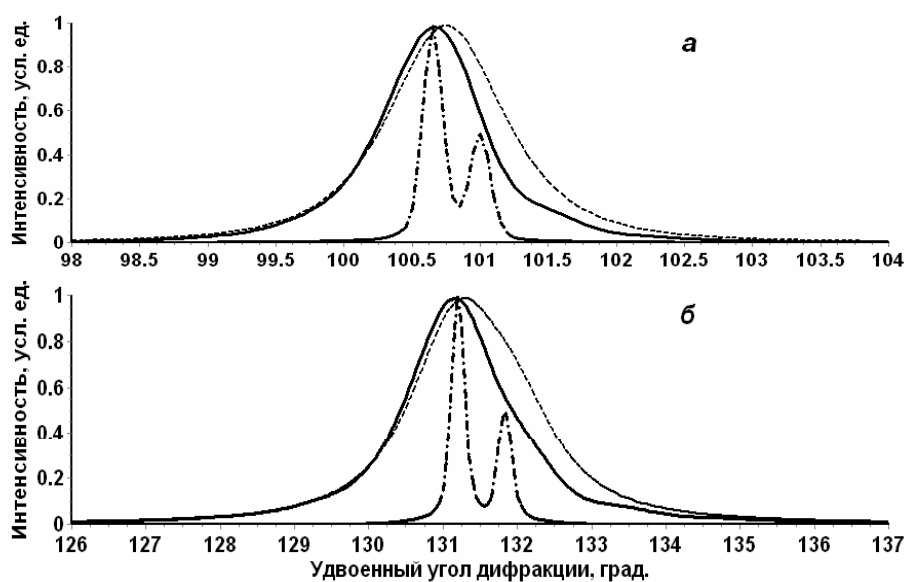


Рис. 4. Физические уширения  $f(x)$  для рефлексов (110) (а) и (321) (б) рентгенограммы образца порошка W после 24 ч размола, рассчитанные методом регуляризации Тихонова с автоматическим определением параметра регуляризации. Функции  $h(x)$  (---), инструментального  $g(x)$  (-·-·-) и физического  $f(x)$  (—) уширений нормированы.

достаточно хорошо описываются функциями Пирсона VII с величиной параметра формы кривых  $f$  в интервале его значений (1; 2). Относительно низкая величина параметра  $f$  позволяет аппроксимировать полученные кривые функциями Коши при выполнении последующих расчетов параметров субструктуры исследуемых порошков.

Как показывает анализ угловой зависимости интегральной ширины функций физического уширения рефлексов (рис. 5), эта зависимость близка к тангенциальной, а следовательно, уширение линий обусловлено не дисперсностью областей когерентного рассеяния, а микродеформациями. Действительно, на графиках Холла в координатах  $4\sin(\theta)/\lambda - \beta\cos(\theta)/\lambda$  (рис. б) линеаризированные функции, позволяющие определить параметр

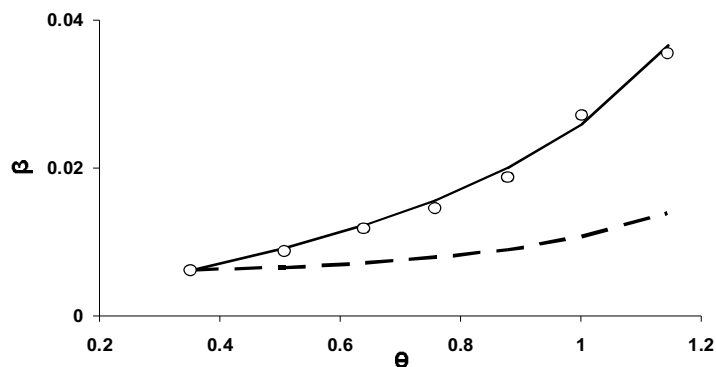


Рис. 5. Зависимость интегральных ширин физических уширений  $\beta$  от угла дифракции рентгенограммы  $\theta$  образца порошка W после 48 ч размола:  $\circ$  — рассчитанные значения; — —  $\text{tg } \theta$ ; - - - —  $\text{cosec } \theta$ . Функции  $\text{tg } \theta$  и  $\text{cosec } \theta$  нормированы.

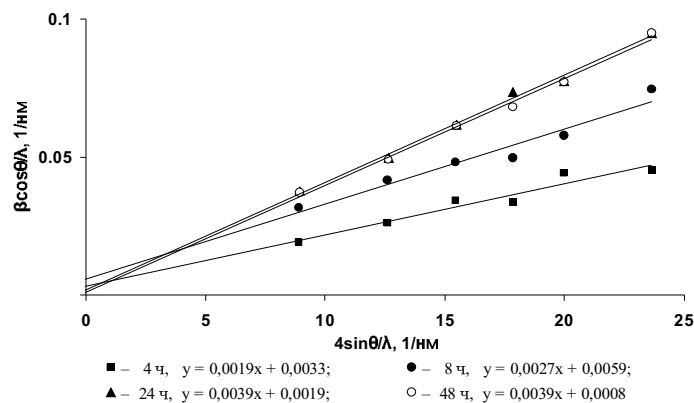


Рис. 6. Графики Холла для физического уширения кривых образцов порошка W после размола различной длительности.

ры субструктуры порошков, пересекаются с осью ординат в окрестности  $y = 0$  и это означает очень малую величину уширения кривых из-за дисперсности с величиной ОКР  $>100$  нм (таблица, рис. 7, б). При этом практически все уширения кривых определяются деформациями второго рода, обусловленными полями напряжений вводимых при размоле хаотически распределенных дислокаций. Значения микродеформаций, измеряемые по наклону кривых на рис. 6, оказываются в интервале 0,002—0,004 (таблица) с величинами соответствующих микронапряжений 0,8—1,6 ГПа (таблица, рис. 7, а), последовательно увеличивающихся по мере нарастания продолжительности размола.

Таким образом, результаты рентгенографических исследований свидетельствуют, что в используемых режимах размола порошка вольфрама интенсивные процессы его измельчения, увеличения его поверхности и роста уровня микродеформаций (накопления дефектов — дислокаций) происходят в течение первых стадий процесса размола (до 8 ч), когда имеет место измельчение довольно крупных ОКР до минимального размера порядка 150 нм и последующее укрупнение ОКР в результате развивающихся процессов агломерации. Этому процессу соответствует и обнаруженное увеличение размеров частиц — агломератов, определяемое методом рассеяния лазерного излучения на дисперсных частицах (см. рис. 1). В то же время размол в течение 4—8 ч сопровождается существенным ростом микронапряжений до 1,2 ГПа с последующим насыщением и стабилизацией микронапряжений до 1,6 ГПа при увеличении времени

**Величины деформаций и напряжений второго рода, накапливаемых в образцах по мере размола**

Длительность размола, ч	Средний размер ОКР, нм	Деформация $\epsilon_{II}$	Напряжение, ГПа
4	300	0,002	0,8
8	150	0,003	1,2
24	500	0,004	1,6
48	1200	0,004	1,6

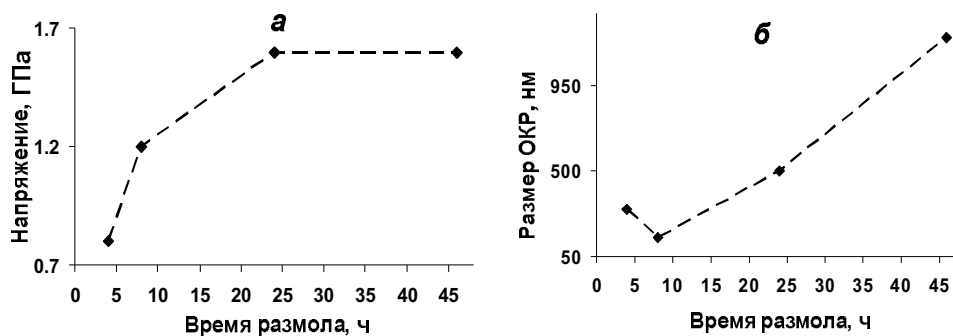


Рис. 7. Зависимости средней величины микронапряжений (а) и среднего размера ОКР (б) от времени размола порошка W.

размола до 24—48 ч. Фактически при использованных условиях размола имеет место переход к стабильному во времени состоянию дисперсной среды, когда подводимая энергия расходуется не на дальнейшее измельчение частиц, а на процессы их пластической деформации и разрушения с последующим агломерированием, что проявляется в стабилизации как фракционного состава частиц, так и уровня запасенной в них энергии деформаций. При этом процессы измельчения-агломерирования происходят при действующих в микрообъемах напряжениях величиной 1,6 ГПа, которые являются фактически напряжениями, характеризующими прочность частиц. На участке насыщения имеет место равновесие между плотностями дислокаций, вводимых в частицы в процессе их пластической деформации, и характеристиками их выхода на поверхность частиц в процессах релаксации. Величина микронапряжений должна быть близка к прочности материала в микрообъемах, когда частицы должны терять свою целостность и дробиться, но практически с последующей коалесценцией, чему, по-видимому, и соответствует обнаруженная в экспериментах стабилизация исследуемых характеристик структуры порошка.

### Выводы

В результате шарового размола порошок вольфрама пластически деформируется с явно выраженным формоизменением его частиц (от кубической формы до тонкопластинчатой со сквозной пористостью).

Накопление деформации в частицах порошка сопровождается увеличением величины микронапряжений в них с резким ростом от нулевых значений до 1,2 ГПа в течение первых 8 ч и с медленным ростом до 1,6 ГПа — за последующие 16 ч размола. При этом уширение кривых дифракции за счет дисперсности ОКР практически отсутствует (величина ОКР в размалываемых частицах составляет более 100 нм во всех состояниях образцов).

Появление сквозной пористости в деформированных частицах порошка свидетельствует о достижении ими предельной степени наклепа с уровнем напряжений, достигающим прочности частиц в микрообъемах. Однако направленное интенсивное измельчение порошка W при этом тормозится конкурирующим процессом агломерации диспергированных частиц. Применение порошка с тонкопластинчатой формой частиц и высоким уровнем микронапряжений в них может быть целесообразным

при изготовлении компактного вольфрама (для снижения температуры спекания), а также композитов с анизотропной структурой.

1. Радченко П. Я. Связь структурообразования при спекании с механическими свойствами спеченного вольфрама / [П. Я. Радченко, Ю. Н. Подрезов, В. В. Паничкина, В. В. Скороход] // Порошковая металлургия. — 1990. — № 8. — С. 36—41.
2. Паничкина В. В. Изменения пористой структуры при активном и активированном изотермическом спекании вольфрама / В. В. Паничкина, П. Я. Радченко, В. В. Скороход // Там же. — 1983. — № 6. — С. 24—28.
3. Keqiang Mu. Study on brittleness, toughness and thermal shock resistance of W—Cu composite / [Mu Keqiang, Kuang Yongeng, Xu Guanlan, Wei Angbang] // Proc. of the 14th Internat. Plansee Seminar. — 1997. — 1. — P. 381—392.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1997. — Т. 2. — 1024 с.
5. Da Costa F. A. The influence of the dispersion technique on the characteristics of the W—Cu powders and on the sintering behavior / F. A. da Costa, A. G. P. da Silva, U. U. Gomes // Powder Technology. — 2003. — 134. — P. 123—132.
6. Moon I. H. Activated sintering of W—Cu contact materials / I. H. Moon, J. S. Lee // Ibid. — 1979. — 22. — P. 5—7.
7. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. — Новосибирск: Наука, 1986. — 305 с.
8. Кузьмина В. П. Механохимическая активация полупродуктов для сухих строительных смесей // Современные технологии строительной химии. — К., 2005. — С. 84—88.
9. Пауль А. В. Исследование процессов деформации порошка карбида вольфрама, подвергнутого измельчению в шаровой мельнице / [А. В. Пауль, С. Ф. Гнусов, Ю. Ф. Иванов и др.] // Изв. вузов. Физика. — 1992. — № 5. — С. 62—67.
10. Павлов И. М. Хладноломкость и структура вольфрама / И. М. Павлов, Е. В. Ушаков, Е. К. Дробышева. — М.: Наука, 1984. — 126 с.
11. Волкогон В. М. Влияние сдвиговых напряжений на полиморфные превращения в вюртцитном нитриде бора // Сверхтвердые материалы. — 1993. — № 3. — С. 19—22.
12. Волкогон В. М. Особенности прокатки порошков вюртцитного нитрида бора // Там же. — 1993. — № 2. — С. 38—41.
13. Олейник Г. С. Структурные превращения в частицах вюртцитного нитрида бора при прокатке / Г. С. Олейник, В. М. Волкогон, С. К. Аврамчук // Порошковая металлургия. — 2002. — № 5. — С. 26—35.
14. Волкогон В. М. Влияние предварительной обработки порошка прокаткой на фазовое превращение вюртцит—сфалерит при спекании гексанита-Р / В. М. Волкогон, Г. С. Олейник // Там же. — 2003. — № 1. — С. 22—31.
15. Катрус О. А. Влияние прокатки на структуру и свойства порошка нитрида алюминия и горячепрессованного материала на его основе / [О. А. Катрус, Ю. Г. Ткаченко, Г. С. Олейник и др.] // Там же. — 1992. — № 3. — С. 41—44.
16. Осипова И. И. Влияние обработки в валках на структуру и свойства порошка нитрида кремния и шихты на его основе / [И. И. Осипова, О. А. Катрус, О. Н. Григорьев и др.] // Там же. — 1995. — № 3/4. — С. 14—19.
17. Гогаев К. А. Формование порошковых систем / К. А. Гогаев, А. К. Радченко. — Донецк: Ноулидж, 2011. — 478 с.
18. <http://www.remsoft.ru>.
19. 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.



20. Роженко Н. М. Застосування методу регуляризації Тихонова для визначення фізичних уширень рентгенограм / [Н. М. Роженко, В. В. Картузов, О. М. Григор'єв, Л. М. Мелах] // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2012. — Вып. 14. — С. 35—46.

### **Вплив шарового розмелу на структурні характеристики порошку вольфраму**

О. М. Григор'єв, Л. О. Крячко, М. Д. Бега, А. В. Лаптев,  
М. Є. Головкова, Н. М. Роженко, Є. Й. Берсудський

*Досліджено вплив часу розмелу порошку вольфраму в шаровому млині на дисперсність і форму його частинок, а також на склад, питома поверхню і субструктурні характеристики порошку  $W$  в процесі розмелу тривалістю до 48 год. Показано, що ефективне диспергування порошку має місце лише на початкових стадіях розмелу (до 8 год), яке характеризується також різким зростанням рівня мікронапружень в частинках до 1,2 ГПа. Рентгенодифракційні дослідження показали, що в процесі розмелу відбувається накопичення хаотично розподілених дислокацій, що відповідають за напруження другого роду, при несуттєвому внеску ефектів дисперсності областей когерентного розсіювання в уширення кривих. Для подальшого розмелу характерним є наближення до динамічної рівноваги порошкового середовища з одночасним протіканням процесів диспергування і агломерації частинок, що виявляється в стабілізації як розміру частинок і величини питомої поверхні порошку, так і рівня мікронапружень в частинках.*

**Ключові слова:** шаровий розмел, пластична деформація, мікронапруження, диспергування, агломерація, рівняння згортки.

### **Effect of ball milling on structural characteristics of tungsten powder**

O. N. Grigoryev, L. A. Kryachko, N. D. Bega, A. V. Laptev,  
M. Ye. Golovkova, N. N. Rozhenko, Ye. I. Bersudskii

*The effect of the tungsten powder ball milling time (up to 48 hr) on such powder characteristics as the particle size and shape, composition, specific surface area as well as the substructural parameters has been investigated. An efficient refining of the powder was shown to take place only at the initial stages of milling (to 8 hr) and to be accompanied by a sharp increase in the level of stresses in the particles, namely to 1,2 GPa. The XRD patterns indicate that in the course of milling accumulation of randomly distributed dislocations occurs, which are responsible for stresses of type 2, with the contribution of the regions of coherent scattering into the broadening of dispersion curves being insignificant. The further milling led to the powder approaching the dynamic equilibrium along with simultaneous dispergation and agglomeration of particles, which was shown up by stabilization of both the particle size (and the specific surface area) and the level of microstresses in particles.*

**Keywords:** ball milling, plastic flow, microstresses, dispergation, agglomeration, deconvolution.