

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-12-34-37

УДК (UDC) 54.08

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА «ДВОЙНОГО ФОЙГТА» ПРИ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОМ ИССЛЕДОВАНИИ МИКРОСТРУКТУРЫ НАНОПОРОШКОВ КАРБИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ

© Владимир Петрович Сиротинкин, Владимир Федорович Шамрай,
Андрей Владимирович Самохин, Михаил Александрович Синайский

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва, Россия; e-mail: sir@imet.ac.ru

Статья поступила 18 января 2017 г.

Для полученных плазмохимическим синтезом нанопорошков карбида титана по рентгенодифракционным данным (интегральной ширине восьми дифракционных пиков) методом «двойного Фойгта» определены размеры областей когерентного рассеяния и микродеформации. Результаты сопоставлены с аналогичными характеристиками, рассчитанными методом Вильямсона – Холла. Размеры областей когерентного рассеяния исследованных порошков находятся в пределах 12 – 180 нм и близки к размерам частиц, рассчитанным по методу Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ). В случае метода «двойного Фойгта» отмечено лучшее совпадение для граничных (как со стороны малых, так и со стороны больших) значений размеров частиц карбида титана. Уширение рентгеновских дифракционных пиков обусловлено в основном малыми размерами областей когерентного рассеяния. Величины среднеквадратичных микродеформаций незначительны и составляют 0,0001 – 0,0004.

Ключевые слова: метод «двойного Фойгта»; рентгенодифракционное исследование; интегральная ширина дифракционного пика; микроструктура; карбид титана.

USE OF DOUBLE VOIGT METHOD IN X-RAY DIFFRACTION STUDY OF THE MICROSTRUCTURE OF THE TITANIUM CARBIDE NANOPOWDERS PRODUCED BY PLASMA-CHEMICAL SYNTHESIS

© Vladimir P. Sirotkin, Vladimir F. Shamray, Andrei V. Samokhin, and Mikhail A. Sinaiskiy

A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; e-mail: sir@imet.ac.ru

Submitted January 18, 2017.

The size of the regions of coherent scattering and microstrain are determined using “double-Voigt” method and XRD data (integral breadth of 8 diffraction) for titanium carbide nanopowders obtained by plasmachemical synthesis. The results are compared with similar characteristics calculated by Williamson – Hall method. The coherently scattering domain size ranges within 12 – 180 nm. The size of coherent scattering domain determined by x-ray diffraction method for titanium carbide powder is close to the particle size calculated by the BET method. The Double Voigt method is advantageous for boundary (both for small and large) values of the size of titanium carbide particles. The broadening of x-ray diffraction peaks is attributed mainly to the small size of coherently scattering domains. The rms microstrain values are negligible (0.0001 – 0.0004).

Keywords: Double-Voigt method; XRD study; microstructure; titanium carbide.

Высокая температура плавления и твердость обуславливают широкое применение карбида титана в твердых сплавах и покрытиях. Для получения карбида титана в виде порошков с высокой дисперсностью используют плазмохимический синтез [1].

Один из параметров, которым характеризуются порошкообразные образцы, — размер частиц. Чаще всего его определяют расчетным путем по значению

удельной поверхности, измеряемому методом Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ).

Для более детального изучения микроструктуры наноразмерных порошков иногда применяют методы рентгеновской дифракции. Наиболее простой и часто используемый — метод Вильямсона – Холла [2] — больше подходит для грубой оценки, поскольку имеет большие погрешности. Одним из более точных яв-

ляется метод «двойного Фойгта» (Double Voigt), который основан на предположении, что профили составляющей дифракционного пика, обусловленные размерами частиц и микроискажениями, описываются функциями Фойгта [3 – 5]. Он позволяет определить: усредненные по объему (D_V) и поверхности (D_S) размеры областей когерентного рассеяния, среднеквадратичную величину микродеформации для определенного расстояния L ($\langle \varepsilon^2(L) \rangle^{1/2}$), в том числе $\langle \varepsilon^2(D_V/2) \rangle^{1/2}$.

Цель работы — определение микроструктурных характеристик нанопорошков карбида титана методом «двойного Фойгта» и их сопоставление с данными, полученными другими методами.

Исследовали синтезированные в плазменном реакторе нанопорошки карбида титана (предварительно проведенный рентгенофазовый анализ показал их исключительное присутствие) [6]. Эталонным образцом служил порошок с размером частиц около 0,8 мкм, полученный гидридно-кальциевым способом. Рентгенодифракционные спектры исследуемых образцов регистрировали при одних и тех же условиях на дифрактометре Ultima IV (компания «Ригаку»), снабженном высокоскоростным детектором D/teX (напряжение на трубке — 40 кВ, ток трубки — 30 мА, излучение $\text{CuK}\alpha$, никелевый фильтр, скорость движения детектора — 2 град./мин, отсчет — через 0,02°). Всего исследовали восемь образцов (включая эталонный), которые произвольно обозначили TiC1 – TiC8. При реализации метода «двойного Фойгта» использовали компьютерные программы Breadth (version 4, 2005), Shadow (version 3, 1990) и Shadow's Little Helper (2006).

На рис. 1 представлен типичный рентгенодифракционный спектр одного из образцов (TiC4). Видно, что дифракционный пик (400) имеет наименьшую интенсивность, поэтому его исключали при дальнейших расчетах.

Прежде всего для эталонного образца построили калибровочные графики. В программном пакете Shadow профили дифракционных пиков эталона аппроксимировали раздвоенной функцией Пирсона VII, которую затем использовали при аппроксимации

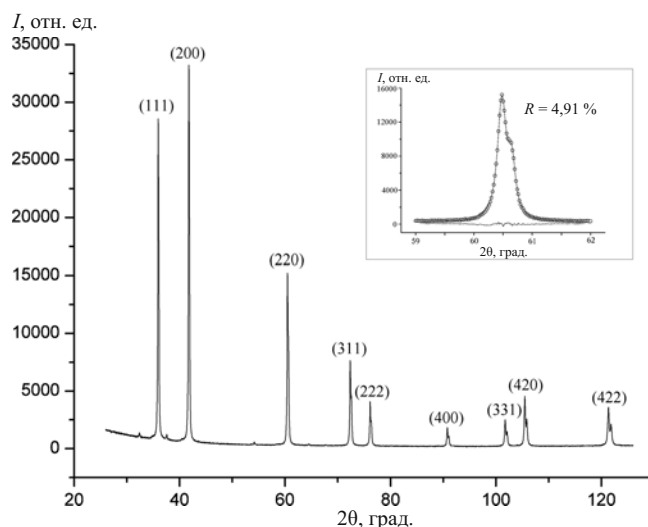


Рис. 1. Рентгенодифракционный спектр образца TiC4 (в скобках указаны индексы Миллера)

профилей пиков других образцов функцией Фойгта. Для каждого дифракционного пика рассчитывали относительную ошибку (составляла не более 6,5 %) и разностный спектр (см. вставку на рис. 1).

В табл. 1 приведены профильные характеристики дифракционных пиков для образца TiC4, полученные с использованием программы Shadow. Видно, что основной вклад в интегральную ширину вносит составляющая, описываемая функцией Коши (β_C), а значения параметра Фойгта близки к 0,62 (порог, ниже которого профиль полностью описывается функцией Коши [7]).

Таким образом, для оценки микроструктурных параметров исследуемых образцов допустимо использовать график Вильямсона – Холла, который наглядно демонстрирует тенденции изменений микроструктурных характеристик.

Для образца TiC4 график Вильямсона – Холла приведен на рис. 2. Видно, что экспериментальные данные мало отклоняются от прямолинейной зависимости (пунктир). Отсюда следует, что области когерентного рассеяния имеют изотропную форму. Малый

Таблица 1. Профильные характеристики дифракционных пиков для образца TiC4

Индексы Миллера hkl	Составляющая интегральной ширины β , град.		Интегральная ширина дифракционного пика β , град.	Полная ширина дифракционного пика на половине высоты пика $FWHM$, град.	Параметр Фойгта Φ ($FWHM/\beta$)	Относительная ошибка R , %
	Описывается функцией Коши (β_C)	Описывается функцией Гаусса (β_G)				
(111)	0,116	0,053	0,144	0,100	0,693	5,20
(200)	0,096	0,063	0,135	0,098	0,727	3,48
(220)	0,121	0,044	0,141	0,096	0,677	4,91
(311)	0,137	0,036	0,149	0,098	0,659	5,59
(222)	0,155	0,000	0,155	0,098	0,637	6,11
(331)	0,146	0,097	0,208	0,152	0,729	5,43
(420)	0,132	0,117	0,215	0,164	0,762	5,02
(422)	0,138	0,182	0,280	0,225	0,804	4,09

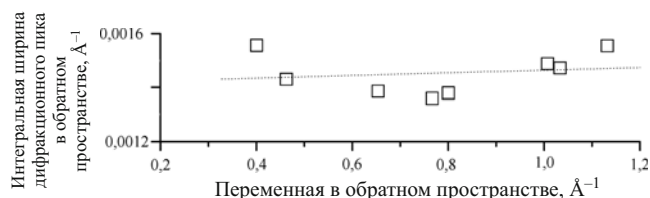


Рис. 2. График Вильямсона – Холла для образца TiC4

угол наклона пунктирной линии свидетельствует о незначительной микродеформации.

Полученные методом Вильямсона – Холла значения микроструктурных характеристик приведены в табл. 2 (образцы расположены по возрастанию размеров частиц, e — максимальное значение микродеформации, в скобках указаны стандартные отклонения). Там же представлены результаты расчета по методу «двойного Фойгта» с использованием программы Breadth (исходные данные: положение максимума дифракционного пика, β_C и β_G). Видно, что определенные рентгенодифракционными методами усредненные по объему величины областей когерентного рассеяния (ОКР) для исследованных порошков карбида титана близки к размерам частиц, полученным методом БЭТ. Для метода «двойного Фойгта» наблюдается лучшее совпадение для граничных (как со стороны малых, так и со стороны больших) значений размеров частиц.

Для метода Вильямсона – Холла в некоторых случаях получены не имеющие физического смысла отрицательные значения микродеформации (см. табл. 2). Отметим, что для обоих методов (Вильямсона – Холла и «двойного Фойгта») наблюдаемое уширение рентгеновских дифракционных пиков обусловлено в основном малыми размерами ОКР. Вместе с тем ранее при рентгенодифракционном исследовании порошков вольфрама отмечали, что при плазменном синтезе нанопорошков микродеформации незначительны [8, 9].

Карбид титана имеет структуру поваренной соли и характеризуется большой областью гомогенности от TiC_{0,48} до TiC_{1,00}, при этом значения параметров кубической элементарной ячейки меняются от 4,296 до 4,328 Å [10]. В том случае, когда порошки представляют собой смесь карбидов титана разного состава, раз-

личия в параметрах элементарных ячеек должны приводить к уширению рентгеновских пиков аналогично тому, как это имеет место при микродеформации. Если этого не наблюдается, то можно предположить, что смеси однородны по составу (содержанию углерода). Однако такое предположение требует дополнительного экспериментального подтверждения.

Таким образом, по рентгенодифракционным данным методом «двойного Фойгта» для полученных плазмохимическим синтезом нанопорошков карбида титана определены микроструктурные характеристики. Размеры областей когерентного рассеяния исследованных порошков находятся в пределах 12 – 180 нм и близки к размерам частиц, определенным по методу БЭТ. Величины среднеквадратичных микродеформаций незначительны и составляют 0,0001 – 0,0004.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кипарисов С. С., Левинский Ю. В., Петров А. П. Карбид титана. Получение, свойства, применение. — М.: Металлургия, 1987. — 217 с.
2. Williamson G. K., Hall W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram / Acta metallurgica. 1953. Vol. 1. N 1. P. 22 – 31.
3. Balzar D. X-ray diffraction line broadening: modeling and application to high-TC superconductors / Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. 1993. Vol. 98. N 3. P. 321 – 353.
4. Balzar D. Profile fitting of X-ray diffraction lines and Fourier analysis of broadening / J. Appl. Cryst. 1992. Vol. 25. P. 559 – 570.
5. Balzar D., Ledbetter H. Voigt-function modeling in Fourier analysis of size- and strain-broadened X-ray diffraction peaks / J. Appl. Cryst. 1993. Vol. 26. P. 97 – 103.
6. Самохин А. В., Кирпичев Д. Е., Алексеев Н. В., Синайский М. А., Цветков Ю. В. Синтез нанопорошков нитрида, карбида и карбонитрида титана в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением / Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 6. С. 491 – 497.
7. Keijser T. H., Langford J. I., Mittemeijer E. J., Vogels A. B. P. Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening / J. Appl. Cryst. 1982. Vol. 15. P. 308 – 314.
8. Сиротинкин В. П., Михайлова А. Б., Шамрай В. Ф., Самохин А. В., Тихомиров С. А., Тарасов О. Д. Анализ микроструктуры нанопорошков вольфрама методом Вильямсона – Холла на дифрактометре с высокоскоростным детектором / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 6. С. 25 – 28.
9. Сиротинкин В. П., Михайлова А. Б., Шамрай В. Ф., Самохин А. В., Тихомиров С. А., Тарасов О. Д. Определение структурных характеристик нанопорошков вольфрама по профилю одного рентгеновского дифракционного пика по программе WinFit / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 4. С. 33 – 37.

Таблица 2. Микроструктурные характеристики образцов нанопорошков карбида титана, полученных плазмохимическим синтезом

Образец	Метод исследования					
	БЭТ		«Двойной Фойгт»		Вильямсона – Холла	
	Размер частиц, Å	Размер ОКР D_S , Å	Размер ОКР D_V , Å	$\langle \varepsilon^2(D_V/2) \rangle^{1/2}$	Размер ОКР D_V , Å	e
TiC2	282	124(2)	249(8)	0,0004(1)	381	0,0005
TiC3	327	217(6)	434(12)	0,00015(3)	303	–0,007
TiC6	337	243(8)	485(15)	0,00021(1)	380	–0,0002
TiC5	351	280(4)	560(8)	0,00013(1)	529	–0,0001
TiC8	367	231(10)	415(23)	0,00022(9)	402	–0,0001
TiC4	582	413(22)	662(27)	0,0002(1)	735	0,00001
TiC7	1030	889(29)	1777(59)	0,00033(5)	3370	0,0002

10. **Gusev A. I.** Disorder and long-range order in non-stoichiometric interstitial compounds. Transition metal carbides, nitrides, and oxides / *Physika Status Solidi (b)*. 1991. Vol. 163. P. 17 – 54.

REFERENCES

1. **Kiparisov S. S., Levinskii Yu. V., Petrov A. P.** The titanium carbide. Preparation, properties, application. — Moscow: Metallurgiya, 1987. — 217 p. [in Russian].
2. **Williamson G. K., Hall W. H.** X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram / *Acta metallurgica*. 1953. Vol. 1. N 1. P. 22 – 31.
3. **Balzar D.** X-ray diffraction line broadening: modeling and application to high-TC superconductors / *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. 1993. Vol. 98. N 3. P. 321 – 353.
4. **Balzar D.** Profile fitting of X-ray diffraction lines and Fourier analysis of broadening / *J. Appl. Cryst.* 1992. Vol. 25. P. 559 – 570.
5. **Balzar D., Ledbetter H.** Voigt-function modeling in Fourier analysis of size- and strain-broadened X-ray diffraction peaks / *J. Appl. Cryst.* 1993. Vol. 26. P. 97 – 103.
6. **Samokhin A. V., Kirpichev D. E., Alekseev N. V., Sinaiskii M. A., Tsvetkov Yu. V.** Synthesis of nano-powders of nitride, carbide and carbonitride of titanium in a plasma reactor with a restricted jet stream / *Khimiya Vysok. Énerg.* 2016. Vol. 50. N 6. P. 491 – 497 [in Russian].
7. **Keijser T. H., Langford J. I., Mittemeijer E. J., Vogels A. B. P.** Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening / *J. Appl. Cryst.* 1982. Vol. 15. P. 308 – 314.
8. **Sirotkin V. P., Mikhailova A. B., Shamrai V. F., Samokhin A. V., Tikhomirov S. A., Tarasov O. D.** Analysis of the microstructure of tungsten nanopowders by Williamson — Hall method on a diffractometer with a high-speed detector / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2013. Vol. 79. N 6. P. 25 – 28 [in Russian].
9. **Sirotkin V. P., Mikhailova A. B., Shamrai V. F., Samokhin A. V., Tikhomirov S. A., Tarasov O. D.** Determination of the structural characteristics of tungsten nanopowders by the profile of a single x-ray diffraction peak using WinFit software / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2014. Vol. 80. N 4. P. 33 – 37 [in Russian].
10. **Gusev A. I.** Disorder and long-range order in non-stoichiometric interstitial compounds. Transition metal carbides, nitrides, and oxides / *Physika Status Solidi (b)*. 1991. Vol. 163. P. 17 – 54.