

Учет нестехиометрии карбида ниобия NbC_y при размоле до нанокристаллического состояния

© А.С. Курлов, А.И. Гусев

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: gusev@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 13 мая 2013 г.)

В рамках модели высокоэнергетического размолла рассмотрена зависимость размера частиц получаемых нанокристаллических порошков от состава нестехиометрических соединений в пределах их областей гомогенности. Показано, что влияние нестехиометрии на размол проявляется через концентрационные зависимости основных характеристик (параметров кристаллической структуры, энергии межатомных связей, упругих свойств) измельчаемого нестехиометрического соединения. Результаты модельного расчета, выполненного для нестехиометрического кубического карбида ниобия NbC_y, сравниваются с экспериментальными данными по размолу карбида NbC_{0.93}.

Работа поддержана проектом РФФИ № 12-08-00016а и проектом Президиума УрО РАН № 12-П-234-2003.

1. Введение

В последние десятилетия в физическом материаловедении активно развиваются разнообразны методы получения веществ и материалов в нанокристаллическом состоянии. Это связано с модификацией свойств твердых веществ при уменьшении размера кристаллитов (зерен, частиц) до 20–30 nm и менее [1–3]. Механический размол (ball milling) — простой, эффективный и производительный способ получения различных нанокристаллических порошков. Длительное время исследования механического размолла порошков выполнялись на эмпирическом уровне. Однако в последние годы в литературе появилась модель высокоэнергетического размолла [4–9], устанавливающая связь между размером частиц получаемых нанопорошков и затраченной на размол энергией.

подавляющее большинство твердых веществ не имеет областей гомогенности и значимых отклонений состава от стехиометрии, поэтому модель [5–7,9] применима к ним без каких-либо уточнений или дополнений. Однако известна группа сильно нестехиометрических соединений, отличающихся наличием широких областей гомогенности [10,11]. К сильно нестехиометрическим соединениям относятся, в частности, кубические и гексагональные карбиды, нитриды и оксиды переходных металлов IV–VI групп. Особый интерес представляют карбиды, имеющие самую высокую твердость и тугоплавкость среди всех твердофазных веществ. Влияние нестехиометрии на размер частиц нанокристаллических карбидных порошков, получаемых любыми методами, включая механический размол, до сих пор в литературе не обсуждалось.

Все свойства нестехиометрических соединений MX_y и M₂X_y (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta; X = C, N, O) зависят от их состава. Поэтому при механическом раз-

моле порошков нестехиометрических соединений нужно представить их характеристики, используемые в модели размолла, как функции состава (относительного содержания неметалла) $y = X/M$.

В настоящей работе впервые обсуждается влияние нестехиометрии на размер частиц порошков, получаемых методом высокоэнергетического механического размолла нестехиометрических соединений MX_y с кубической кристаллической структурой B1.

2. Модель расчета

Основное соотношение модели высокоэнергетического размолла [4–9] имеет вид

$$D(t, M) = \frac{M[A + B\varepsilon(t, M) \ln(D_{\text{in}}/2b)]}{E_{\text{mill}}(t) + M[A + B\varepsilon(t, M) \ln(D_{\text{in}}/2b)]/D_{\text{in}}} \quad (1)$$

и представляет собой зависимость размера D частиц порошка от его массы M , продолжительности t и энергии E_{mill} размолла. В (1) D_{in} — размер частиц исходного порошка, $E_{\text{mill}}(t) \sim kt$ — энергия размолла, пропорциональная продолжительности размолла (в зависимости от конструкции размольного устройства и механики движения мелющих тел коэффициент k в энергии $E_{\text{mill}}(t)$ имеет разный вид), ε — микронапряжения, возникающие в веществе при размолле, величины $A = \frac{f_s}{f_v} \frac{qu}{s_f d}$ и $B = \frac{f_s}{f_v} \frac{\beta G b \sqrt{3C}}{12\pi(1-\nu)d}$ — некоторые постоянные, характерные для данного вещества и зависящие от его свойств, $b = |\mathbf{b}|$ — модуль вектора Бюргерса, d , G и ν — плотность, модуль сдвига и коэффициент Пуассона измельчаемого вещества, q/s_f — число межатомных связей, проходящих через плоскость скольжения с площадью s_f , приходящейся на одну элементарную ячейку рассматриваемого кристалла, u — энергия единичной межатом-

Энтальпии испарения $\Delta_s H_M^\circ(298)$ переходных металлов M и зависимости энтальпий образования $\Delta_f H_{MC_y}^\circ(y, 298)$ и энергий атомизации $E_{atMC_y}(y, 298)$ от состава неупорядоченных нестехиометрических карбидов MC_y ($M = \text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta}$) с кубической структурой $B1$

Карбид	Энтальпия испарения металла $\Delta_s H_M^\circ(298)$, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [21]	Энтальпия образования карбида $\Delta_f H_{MC_y}^\circ(y, 298)$, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [10,11]	Энтальпия атомизации карбида $E_{atMC_y}(y, 298)$, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
TiC _y	473.7	$16.75 - 304.49y + 89.04y^2 \pm 10.0$	$457.0 + 1021.2y - 89.0y^2 \pm 10.0$
ZrC _y	599.3	$27.97 - 347.40y + 112.80y^2 \pm 10.0$	$571.3 + 1064.1y - 112.8y^2 \pm 10.0$
HfC _y	622.4	$42.52 - 378.00y + 101.41y^2 \pm 10.0$	$579.9 + 1094.7y - 101.4y^2 \pm 10.0$
VC _y	517.3	$104.78 - 437.73y + 224.02y^2 \pm 10.0$	$412.5 + 1154.4y - 224.0y^2 \pm 10.0$
NbC _y	723.1	$27.63 - 297.05y + 128.74y^2 \pm 10.0$	$695.5 + 1013.8y - 128.7y^2 \pm 10.0$
TaC _y	782.5	$56.39 - 343.40y + 144.40y^2 \pm 6.0$	$726.1 + 1060.1y - 144.4y^2 \pm 6.0$

ной связи измельчаемого вещества, $f_s/f_v = 6$ — отношение формфакторов объема и площади поверхности частицы, $C = 18$ — коэффициент, связывающий плотность дислокаций с величиной микронапряжений [12], $\beta = 100$ — коэффициент, учитывающий дополнительный расход энергии на деформацию размоленного устройства и мелющих тел. Легко видеть, что формула (1) удовлетворяет краевому условию $D(0, M) = D_{in}$, так как в начальный момент времени $t = 0$ энергия размола $E_{mill}(0) = 0$ и микронапряжения $\varepsilon(0, M) = 0$.

Поскольку все свойства нестехиометрических соединений MX_y зависят от их состава, для учета влияния нестехиометрии на размер частиц порошка, полученного размолом, нужно представить характеристики соединения MX_y , в явном или опосредованном виде входящие в формулу (1), как функции относительного содержания неметалла $y = X/M$. Это такие основные характеристики, как период решетки a_{B1} , энергия атомизации E_{at} , модуль сдвига G и коэффициент Пуассона ν . Длина вектора Бюргерса b и плотность d связаны с периодом решетки a_{B1} ; число q межатомных связей, проходящих через плоскость скольжения рассматриваемого кристалла, и энергию u единичной межатомной связи можно выразить, зная кристаллическую структуру рассматриваемого соединения и его энергию атомизации. В итоге формулу (1) можно представить в виде

$$D(y, t, M) = \frac{M\{A(y) + B(y)\varepsilon(y, t, M) \ln[D_{in}/2b(y)]\}}{E_{mill}(t) + M\{A(y) + B(y)\varepsilon(y, t, M) \ln[D_{in}/2b(y)]\}/D_{in}} \quad (2)$$

Рассмотрим учет нестехиометрии на примере кубических карбидов MC_y .

Согласно [5–7,9], энергию u единичной межатомной связи можно оценить с помощью энергии атомизации E_{at} . В случае кубических карбидов MC_y со структурой $B1$ элементарная ячейка включает четыре формульные единицы MC_y , поэтому на одну ячейку приходится энергия $4E_{at}/N_A$, где $E_{at}(y)$ — энергия атомизации карбида, $N_A = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ — число Авогадро. Одна элементарная ячейка карбидов со структурой $B1$

включает 24 парные связи $M-C$ с расстоянием между атомами M и C , равным $a_{B1}/2$. С учетом этого энергия u одной межатомной связи равна $E_{at}(y)/6N_A$.

В кубических карбидах движение дислокаций происходит в основном по системе скольжения $\{111\} \langle 110 \rangle$ [13–15], т.е. по плоскостям $\{111\}$ в направлении $\langle 110 \rangle$. Скольжение плотноупакованных атомных плоскостей в направлении $\langle 110 \rangle$ соответствует вектору Бюргерса \mathbf{b} длиной $b = a_{B1}\sqrt{2}/2$. В [16] показано, что плоскость скольжения $\{111\}$, проходящая через середины связей $M-C$, в пределах кубической элементарной ячейки имеет площадь $s_f = (3\sqrt{3}/4)a_{B1}^2$ и пересекает девять связей $M-C$, поэтому в случае деформации по этой плоскости величина $q/s_f = 4\sqrt{3}/a_{B1}^2(y)$. С учетом этого величина $qu/s_f = (2\sqrt{3})E_{at}(y)/[3N_A a_{B1}^2(y)]$. Плотность кубического карбида MC_y равна $d(y) = 4M_{MC_y}/N_A a_{B1}^3(y)$, где M_{MC_y} — молекулярная масса карбида. Поскольку $f_s/f_v = 6$, постоянную A в формуле (1) можно представить как $A = (f_s/f_v)qu/s_f d = \sqrt{3}E_{at}a_{B1}(y)/M_{MC_y}$.

Согласно [11,17–19], для нестехиометрических карбидов MC_y энергия атомизации

$$E_{at}(y, 298) = \Delta_s H_M^\circ(298) + y\Delta_s H_C^\circ(298) - \Delta_f H_{MC_y}^\circ(y, 298), \quad (3)$$

где $\Delta_s H_M^\circ(298)$ — энтальпии (теплоты) испарения компонентов, а $\Delta_f H_{MC_y}^\circ(y, 298)$ — энтальпия образования карбида MC_y при температуре 298 К.

Энтальпия испарения углерода при 298 К $\Delta_s H_{C(\text{graphite})}^\circ(298) = \Delta_s H_{C(\text{gas})}^\circ(298) = 716.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [20]. Аналогично в [21] рассчитаны энтальпии испарения $\Delta_s H_M^\circ(298)$ переходных металлов Ti, Zr, Hf, V, Nb и Ta при 298 К (см. таблицу). Зависимости энтальпий образования $\Delta_f H_{MC_y}^\circ(y, 298)$ кубических карбидов титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия и тантала MC_y от их состава приведены в [10,11] (см. таблицу). С учетом этих данных в таблице приведены зависимости энергий атомизации $E_{atMC_y}(y, 298)$ кубических карбидов MC_y от содержания углерода y , рассчитанные в соответствии с (3).

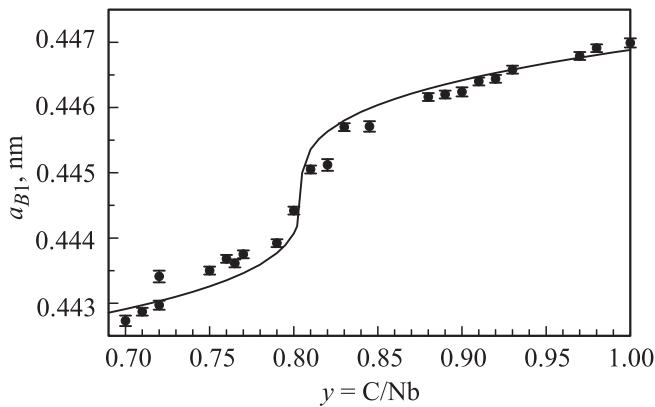


Рис. 1. Изменение периода решетки a_{B1} в области гомогенности неупорядоченного кубического карбида ниобия NbC_y по данным [22].

По результатам многочисленных экспериментальных исследований зависимости периода решетки $a_{B1}(y)$ от состава неупорядоченных карбидов титана, циркония, гафния, ванадия и тантала описываются квадратичными функциями $a_{B1}(y) = a_0 + a_1y + a_2y^2$. Зависимость периода решетки $a_{B1}(y)$ от состава неупорядоченного карбида ниобия NbC_y является более сложной. Наиболее надежные данные [22] по изменению периода решетки $a_{B1}(y)$ в области гомогенности неупорядоченного карбида ниобия NbC_y , показанные на рис. 1, описываются функцией

$$a_{B1}(y) = 0.0037784(y - 0.804448)^{1/3} + 0.44469 \text{ [nm]}, \quad (4)$$

в соответствии с чем зависимость вектора Бюргерса $b = a_{B1}\sqrt{2}/2$ от состава NbC_y имеет вид

$$b(y) = 0.0026717(y - 0.804448)^{1/3} + 0.31444 \text{ [nm]}. \quad (5)$$

Наличие зависимостей периода решетки от состава карбидов MC_y легко позволяет получить такие же зависимости плотности $d(y)$.

В литературе отсутствуют систематические измерения упругих свойств большинства неупорядоченных кубических карбидов MC_y в зависимости от их состава и температуры. Больше всего экспериментальных данных по упругим свойствам имеется для карбида ниобия NbC_y .

Упругие свойства неупорядоченного кубического карбида ниобия NbC_y с разным содержанием углерода при температуре ~ 300 К измеряли авторы [23–27]. Выполненный анализ критически отобранных данных (рис. 2) для кубического NbC_y показал, что зависимости модуля сдвига и коэффициента Пуассона от состава y при температуре 300 К имеют вид

$$G(y) = -709.1 + 1899.1y - 1000.8y^2 \text{ [GPa]}, \quad (6)$$

$$\nu(y) = 0.1166 + 0.1169y. \quad (7)$$

Использование найденных зависимостей энергии атомизации $E_{at}(y)$, периода решетки $a_{B1}(y)$ и вектора

Бюргерса $b(y)$, модуля сдвига $G(y)$ и коэффициента Пуассона $\nu(y)$ от состава неупорядоченного карбида ниобия NbC_y позволило рассчитать аналогичные зависимости для постоянных A и B , входящих в формулу (2) (рис. 3).

Величина $\varepsilon(t, M) = \varepsilon_{\max}[t/(t + \tau)][m/(M + p)]$, входящая в формулу (1), представляет собой зависимость микронапряжений от продолжительности размола и массы размалываемого порошка (τ , m и p — нормирующие параметры) [9]. Величина микронапряжений $\varepsilon = \Delta l/l \equiv \Delta d/d$ характеризует усредненную по объему кристалла однородную деформацию, т.е. относительное изменение Δd межплоскостного расстояния d по сравнению с идеальным кристаллом. В соответствии с законом Гука в общем случае $\Delta l/l = \sigma/E$. Разрушение начинается при достижении критической величины напряжения σ_{\max} , равной прочности вещества при данном виде деформации, поэтому $\varepsilon_{\max} = \sigma_{\max}/E$, где E — соответствующий модуль упругости. Таким образом, микронапряжения ε меняются от нуля при $t = 0$ до

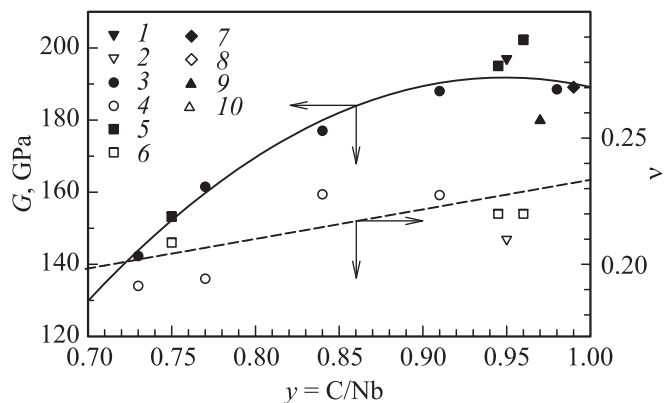


Рис. 2. Изменение модуля сдвига G (темные символы) и коэффициента Пуассона ν (светлые символы) в области гомогенности неупорядоченного кубического карбида ниобия NbC_y при температуре 300 К: 1, 2 — данные [23], 3, 4 — данные [24], 5, 6 — данные [25], 7, 8 — данные [26], 9, 10 — данные [27].

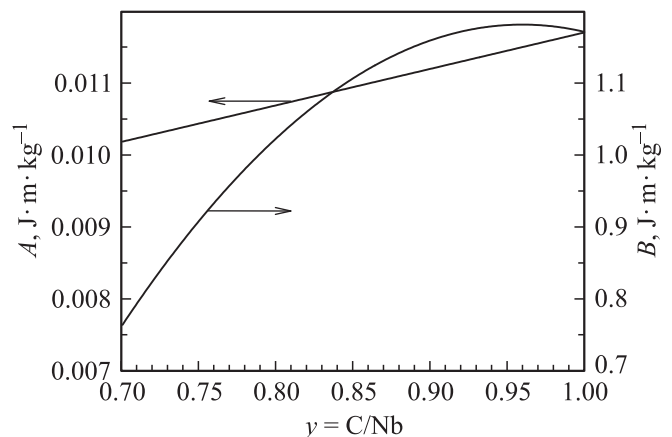


Рис. 3. Рассчитанные зависимости постоянных A и B в формуле (1) от относительного содержания углерода y в неупорядоченном кубическом карбиде ниобия NbC_y .

предельной величины ε_{\max} , при превышении которой разрушается кристаллическая решетка размальваемого вещества, а при одинаковой продолжительности размола величина микронапряжений тем меньше, чем больше масса размальваемого вещества. Согласно [9], предельная величина микронапряжений ε_{\max} лежит в интервале $\sigma_c/K_c < \varepsilon_{\max} < \sigma_c/G$, где σ_c — предел прочности при сжатии или предел текучести, K_c — модуль всестороннего сжатия.

В литературе нет сведений о влиянии состава карбида ниобия NbC_y на прочность при изгибе или сжатии, но можно качественно оценить, в каком направлении изменяется (увеличивается или уменьшается) прочность при отклонении состава от стехиометрии. С одной стороны, разрушающее напряжение зависит в основном от упругих характеристик вещества. Упругие модули карбида NbC_y в области гомогенности уменьшаются на 30–40%. Поэтому при отклонении состава карбида от стехиометрии разрушающее напряжение должно уменьшаться. С другой стороны, прочность при сжатии пропорциональна энергии межатомных связей, которая в свою очередь пропорциональна энергии атомизации E_{at} [5,9]. В соответствии с (3) и данными, приведенными в таблице, энергия атомизации карбидов NbC_{1.00} и NbC_{0.70} равна ~ 1580 и ~ 1340 kJ·mol⁻¹. При таком изменении состава карбида ниобия предел прочности при сжатии тоже должен уменьшаться примерно на 15%. Поскольку относительное уменьшение упругих модулей в области гомогенности карбида ниобия составляет ~ 30 –40%, отношение σ_c/K_c или σ_c/G будет тем больше, чем меньше относительное содержание углерода y в карбиде NbC_y. Согласно [28], прочность на сжатие спеченных карбидов циркония, ниобия, тантала и их твердых растворов примерно одинакова и равна ~ 1.9 GPa. По данным [29] карбид ниобия неизвестного состава имеет предел прочности при сжатии $\sigma_c = 2.37$ GPa. В работе [30] при температуре ~ 1340 K измеренная величина предела текучести σ_c карбида ниобия NbC_{0.76} составила ~ 0.25 GPa; экстраполяция температурной зависимости $\sigma_c(T)$ к температуре 300 K дает $\sigma_c \approx 3.3$ GPa. Анализ, проведенный с учетом данных [30] и возможного изменения σ_c в области гомогенности NbC_y, показал, что зависимость σ_c от состава карбида можно представить как $\sigma_c(y) \approx 1.83 + 1.87y$ [GPa]. С учетом оцененных зависимостей $K_c(y)$, $G(y)$ и $\sigma_c(y)$ предельную величину микронапряжений ε_{\max} для карбида NbC_y в относительных единицах можно описать зависимостью $\varepsilon_{\max}(y) \approx (0.0362 - 0.020y)$.

Использование в формуле (2) найденных зависимостей величин $A(y)$, $B(y)$, $b(y)$ и $\varepsilon_{\max}(y)$ позволяет проанализировать влияние нестехиометрии на разمول порошка NbC_y.

3. Образцы и экспериментальные методы

Исходный порошок крупнозернистого нестехиометрического карбида ниобия получен высокотемпературным

вакуумным спеканием по методике, подробно описанной в [10,11]. По данным химического анализа синтезированный карбид ниобия содержит $\sim 10.6 \pm 0.4$ wt.% углерода и имеет состав NbC_{0.93±0.01}. Согласно дифракционным данным, исходный порошок карбида ниобия NbC_{0.93} имеет кубическую структуру типа B1 с периодом решетки 0.44659 nm.

Размол исходного порошка нестехиометрического карбида ниобия проводился в планетарной шаровой мельнице PM-200 Retsch в автоматическом режиме со скоростью вращения $\omega = 8.33$ gps. Величина загрузки M , т.е. масса порошка, взятого для размола, составляла 10 g, общая масса мелющих шаров была равна ~ 100 g, количество мелющих шаров составляло ~ 450 штук. Объем размольного стакана равен 50 ml. Размол осуществлялся с добавлением 15 ml изопропилового спирта, после размола порошок высушивался.

Морфология и размер частиц исходного и размолотого порошков карбида ниобия NbC_{0.93} изучались с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6390 LA.

Распределение частиц по размеру в исходном порошке карбида ниобия NbC_{0.93} определялось методом лазерной дифракции на приборе Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer HORIBA LA-950V2. Дополнительно методом БЭТ на приборе Gemini VII 2390t Surface Area Analyzer измерялась удельная поверхность S_{sp} порошка карбида ниобия после размола.

Кристаллическая структура и фазовый состав нестехиометрического карбида ниобия NbC_{0.93} определялись методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 методом Брэгга–Брентано в интервале углов 2θ от 10° до 140° с пошаговым сканированием $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$ и временем экспозиции 2 s в точке в излучении CuK $\alpha_{1,2}$. Рентгенограммы численно анализировались с помощью программного пакета X²-Pert Plus [31]. Средний размер $\langle D \rangle$ частиц (более точно — средний размер областей когерентного рассеяния) в размолотом порошке карбида ниобия определялся по уширению дифракционных отражений. Дифракционные отражения описывались функцией псевдо-Фойгта.

4. Сравнение модели и эксперимента

В качестве примера рассмотрим влияние нестехиометрии на размол крупнозернистого порошка карбида ниобия со средним размером частиц $D_{\text{in}} = 5$ μm . Пусть масса исходного порошка равна 10 g. Для сравнения будем использовать экспериментальные данные по размолу порошка карбида ниобия в планетарной шаровой мельнице PM-200 Retsch с угловой скоростью вращения $\omega = 8.33$ gps. Согласно [5,6,9], для этой мельницы энергия размола $E_{\text{mill}}(t) = \kappa\omega^3 t \sim kt$, где $\kappa \approx 0.0015$ kg·m², поэтому при $\omega = 8.33$ gps коэффициент k составляет ~ 0.868 J·s⁻¹.

Теоретическая зависимость $D_{\text{theor}}(y, t)$, рассчитанная для нестехиометрического карбида ниобия по формуле (2) с учетом найденных зависимостей параметров $A(y)$ и $B(y)$ от состава NbC_y, показана на рис. 4.

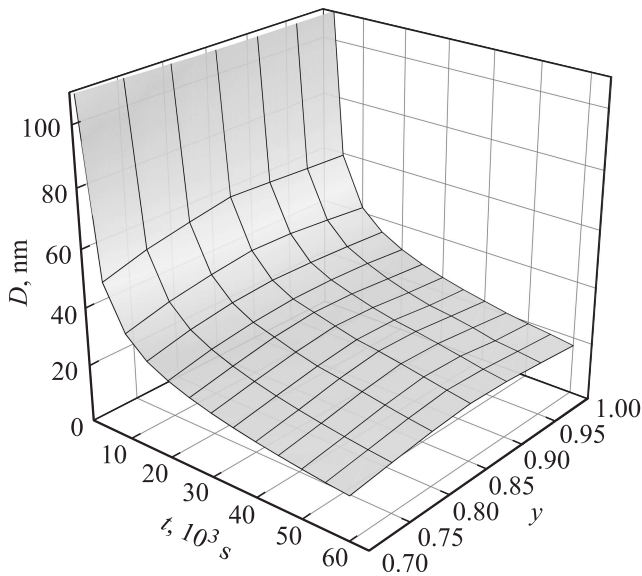


Рис. 4. Теоретическая зависимость размера D частиц порошка карбида ниобия NbC_y от содержания углерода y и продолжительности размола t . Масса M исходного порошка равна 10 г, начальный размер частиц $5 \mu\text{m}$, расчет выполнен для $E_{\text{mill}}(t) = 0.868t$ [J].

При размоле кубического карбида ниобия любого состава в пределах его области гомогенности быстрое уменьшение размера частиц порошка до 100 нм и менее происходит в течение 1500–2000 с. Дальнейшее увеличение продолжительности размола до 10–15 h и более сопровождается медленным асимптотическим понижением размера частиц порошка.

Расчитанные зависимости среднего размера частиц D и микронапряжений ε от продолжительности размола t для порошков карбида ниобия NbC_y с $y = 0.70, 0.75, 0.80, 0.85, 0.90, 0.95$ и 1.00 более наглядно показаны на рис. 5. Согласно расчету, быстрое уменьшение размера частиц порошка до ~ 60 нм происходит в течение 1.0–1.5 h размола. Это хорошо согласуется с экспериментальными результатами, полученными при размоле порошка $\text{NbC}_{0.93}$ с начальным размером частиц $D_{\text{in}} = 5 \mu\text{m}$ в течение 1 h (рис. 5). Разница между кривыми $D(t)$, рассчитанными для разных значений y , невелика, причем для $0.80 < y \leq 1.00$ они почти сливаются. На вставке к рис. 5 показаны зависимости $D(y)$ среднего размера частиц размолотого порошка от состава карбида. Следует отметить, что зависимости $D(y)$, построенные для разной продолжительности размола t , имеют небольшой максимум в области $y = 0.85–0.90$. Это же видно из рис. 4. Максимум зависимости $D(y)$ является следствием наличия максимума модуля сдвига $G(y)$ при $y = 0.90–0.95$ (рис. 2) и скачкообразного изменения периода решетки $a_{B1}(y)$ (рис. 1), вектора Бюргера $b(y)$ и плотности $d(y)$ в области $0.80 < y < 0.85$. В наибольшей степени появление максимума на зависимости $D(y)$ обусловлено существованием максимума модуля сдвига $G(y)$.

Экспериментальный средний размер частиц порошков, полученных при размоле в течение 1, 5, 10 и 15 h (рис. 5), оценивался по уширению дифракционных отражений. Как видно, теоретические зависимости $D(t)$ размера частиц от продолжительности размола t лежат несколько ниже экспериментальных значений D . Наиболее вероятной причиной расхождения является то, что использованные для расчета данные по модулю сдвига G карбида ниобия NbC_y занижены, так как измерения [23–27] упругих характеристик выполнялись на пористых образцах. Согласно *ab initio* расчетам упругих свойств карбида ниобия [32,33], выполненным в приближениях обобщенного градиента (GGA) и локальной плотности (LDA), модуль сдвига G карбида ниобия стехиометрического состава имеет значения от 209 до 222 GPa или от 195 до 217 GPa соответственно. Это

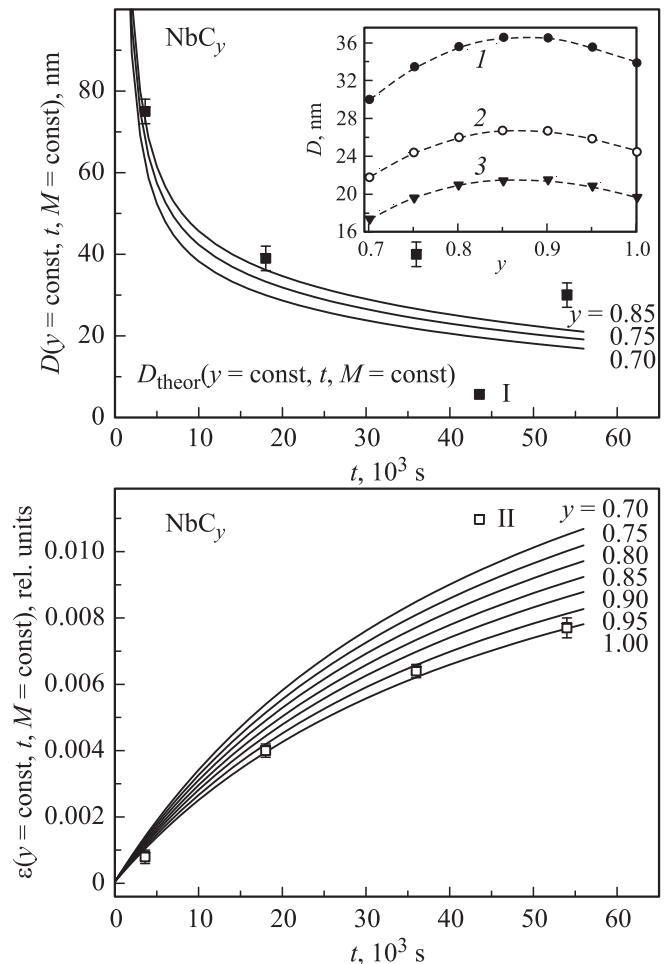


Рис. 5. Рассчитанные зависимости среднего размера частиц D и микронапряжений ε от продолжительности размола t исходного крупнозернистого порошка NbC_y . Масса M порошка равна 10 г, начальный размер частиц $5 \mu\text{m}$, расчет выполнен для $E_{\text{mill}}(t) = 0.868t$ [J]. На вставке показаны зависимости среднего размера частиц от состава карбида ниобия NbC_y после размола в течение 18 000 (I), 36 000 (2) и 54 000 с (3). I, II — экспериментальные значения среднего размера частиц и микронапряжений соответственно в размолотом карбиде ниобия $\text{NbC}_{0.93}$.

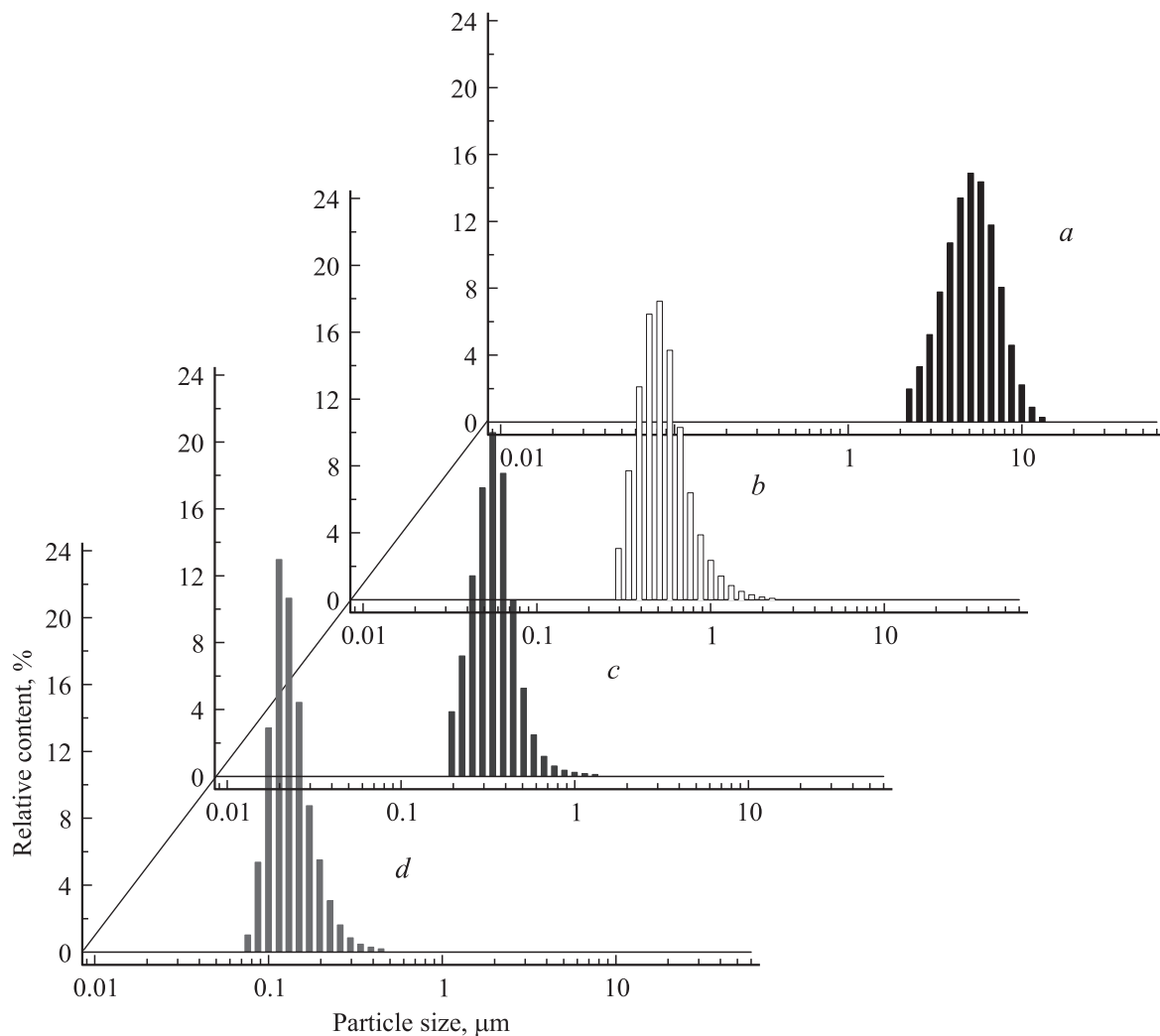


Рис. 6. Размерное распределение частиц разных в исходном и размолотых порошках карбида ниобия $NbC_{0.93}$: *a* — исходный крупнозернистый порошок; *b–d* — порошки $NbC_{0.93}$, полученные размолотом в течение 1, 5 и 15 h соответственно.

на 10–15% больше экспериментальных оценок модуля сдвига G . При прочих равных условиях большему модулю сдвига соответствует меньший размер частиц порошка, полученного размолотом.

Измерения методом БЭТ показали, что удельная поверхность S_{sp} порошка $NbC_{0.93}$ после размолотом в течение 15 h равна $29.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. В приближении одинакового размера и шарообразной формы всех частиц для карбида $NbC_{0.93}$ с плотностью $\rho = 7.76 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ это соответствует $D = 6/\rho S_{sp} \approx 27 \text{ nm}$. По результатам дифракционного анализа размер области когерентного рассеяния в этом порошке равен $30 \pm 3 \text{ nm}$. Таким образом, оценки среднего размера наночастиц в размолотом порошке карбида ниобия по удельной поверхности и по уширению дифракционных отражений хорошо согласуются между собой.

Распределения частиц по размеру в исходном и полученных при разной продолжительности размолотом порошках карбида $NbC_{0.93}$ показаны на рис. 6. Видно, что с увеличением продолжительности размолотом размерные

распределения немного сужаются. Средний размер частиц исходного порошка карбида $NbC_{0.93}$ равен $\sim 5 \mu\text{m}$ (рис. 6, *a*), а после размолотом в течение 1, 5 и 15 h составляет ~ 530 , ~ 330 и $\sim 140 \text{ nm}$, что в несколько раз больше, чем размер областей когерентного рассеяния, найденный по данным рентгеновской дифракции. Это указывает на значительную агломерацию частиц в порошках, что подтверждается результатами электронной микроскопии (рис. 7, 8). Так, по данным сканирующей электронной микроскопии в исходном порошке карбида ниобия наряду с крупными частицами размером более $1 \mu\text{m}$ присутствует довольно много частиц размером $\sim 0.5 \mu\text{m}$ и менее (рис. 7). В размолотых порошках агломерация выражена более явно (рис. 8): хорошо видно, что крупные агломераты размером до $5 \mu\text{m}$ состоят из малых частиц размером $\sim 200 \text{ nm}$ (при продолжительности размолотом $t = 5 \text{ h}$) или $\sim 100 \text{ nm}$ и менее (при продолжительности размолотом $t = 15 \text{ h}$). Данные электронной микроскопии по размеру частиц качественно и по порядку величины согласуются с результатами лазерной дифракции.

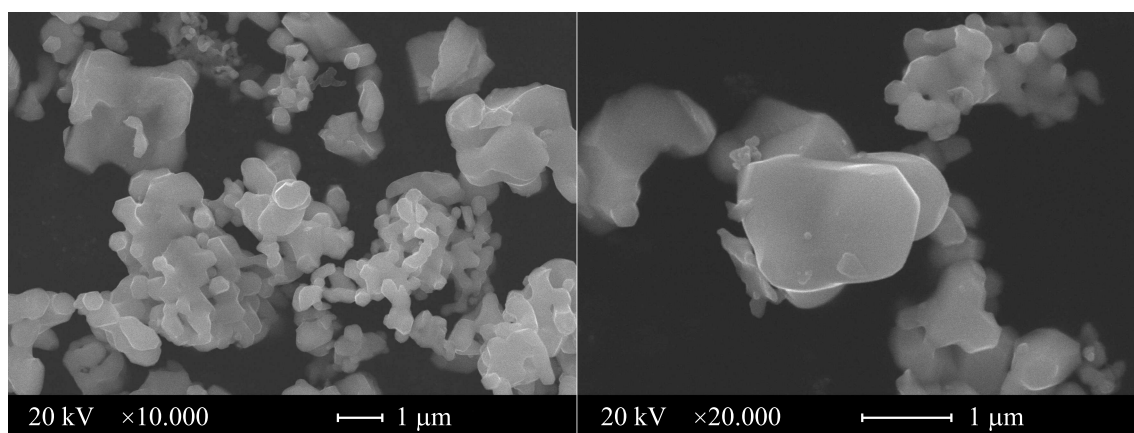


Рис. 7. Данные сканирующей электронной микроскопии для исходного крупнозернистого порошка карбида ниобия $\text{NbC}_{0.93}$.

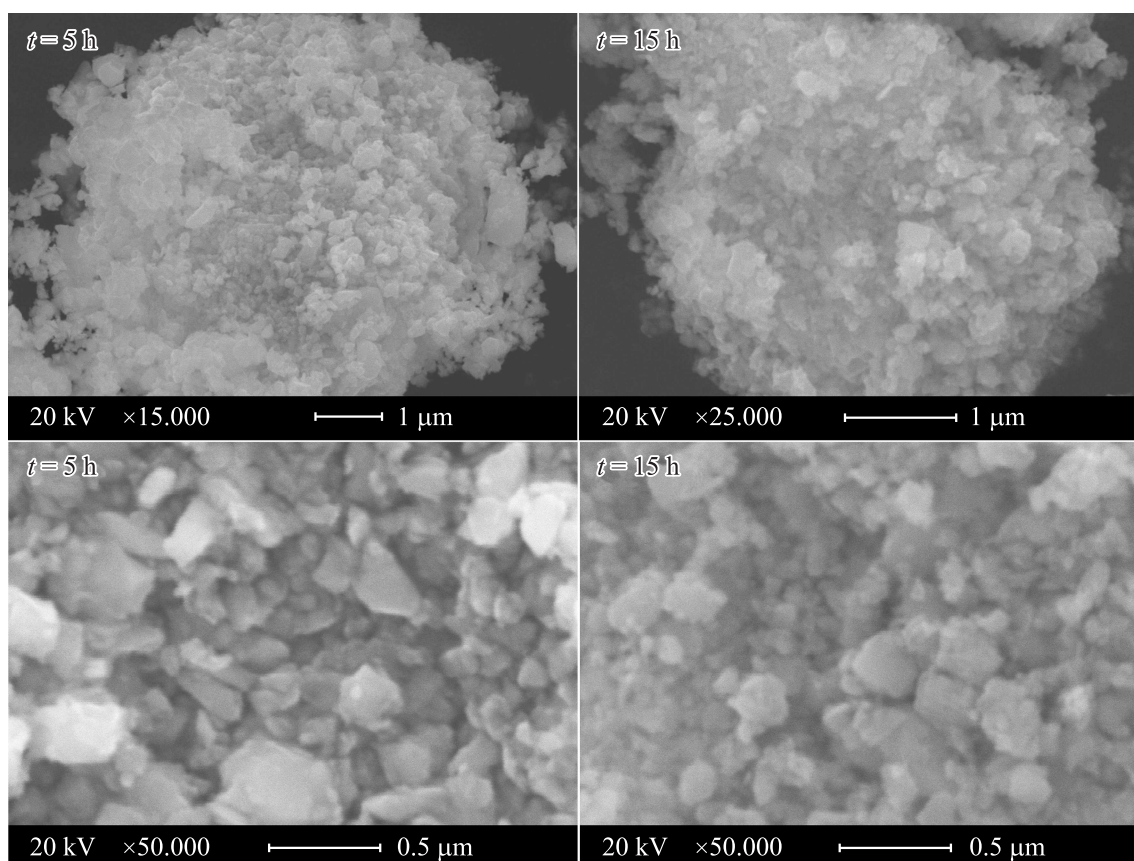


Рис. 8. Данные сканирующей электронной микроскопии для порошков карбида ниобия $\text{NbC}_{0.93}$, полученных размолом в течение 5 и 15 h.

5. Заключение

Модель механического размола порошков позволяет учесть влияние нестехиометрии на размол порошков сильно нестехиометрических соединений. На примере нестехиометрического кубического карбида ниобия NbC_y показано, что при одинаковых параметрах

размола размер частиц D получаемого порошка зависит от относительного содержания неметалла y , т.е. от состава карбида. В наибольшей степени появление максимума на зависимости $D(y)$ карбида ниобия обусловлено существованием максимума на концентрационной зависимости модуля сдвига $G(y)$ этого соединения.

Список литературы

- [1] A.I. Gusev, A.A. Rempel. Nanocrystalline materials. Cambridge Intern. Science Publ., Cambridge (2004). 351 p.
- [2] А.И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. 3-е изд. Физматлит, М. (2009). 416 с.
- [3] A.I. Gusev. In: Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology / Eds J.A. Schwarz, C. Contescu, K. Putyera. Marcel Dekker Inc., N.Y. (2004). V. 3. P. 2289.
- [4] А.С. Курлов, А.И. Гусев. Письма в ЖТФ **33**, 19, 46 (2007).
- [5] A.I. Gusev, A.S. Kurlov. Nanotechnology **19**, 26, 265 302 (2008).
- [6] А.И. Гусев, А.С. Курлов. Неорган. материалы **45**, 1, 38 (2009).
- [7] A.S. Kurlov, A.I. Gusev. In: 17 Plansee Seminar 2009. Proc. Int. Conf. on High Performance P/M Materials / Eds L.S. Sigl, P. Rodhammer, H. Wildner. Plansee Group, Reutte, Austria (2009). V. 3. P. GT24/1.
- [8] A.S. Kurlov, A.I. Gusev. In: Mathematical modeling and computer simulation of material technologies. Proc. 6th Int. Conf. MMT-2010/ Ed. M. Zinigrad. Ariel University Center of Samaria, Ariel, Israel (2010). P. 1–105.
- [9] А.С. Курлов, А.И. Гусев. ЖТФ **81**, 7, 76 (2011).
- [10] A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.J. Magerl. Disorder and order in strongly non-stoichiometric compounds. Transition metal carbides, nitrides and oxides. Springer, Berlin–Heidelberg–N.Y.–London (2001). 607 p.
- [11] А.И. Гусев. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. Физматлит, М. (2007). 856 с.
- [12] G.K. Williamson, R.E. Smallman. Phil. Mag. (Ser. 8), **1**, 1, 4 (1956).
- [13] W.S. Williams, R.D.J. Shaal. Appl. Phys. **33**, 3, 955 (1962).
- [14] D.J. Rowcliffe, G.E. Hollox. Mater. Sci. **6**, 10, 1270 (1971).
- [15] R.H.J. Hannik, D.L. Kohlstedt, M.J. Murray. Proc. Roy. Soc. London A **326**, 2, 409 (1972).
- [16] А.С. Курлов, А.И. Гусев. Неорган. материалы **49**, 4, 359 (2013).
- [17] А.И. Гусев, А.Н. Зырянова. ДАН **354**, 4, 493 (1997).
- [18] А.И. Гусев, А.Н. Зырянова. ЖФХ **72**, 5, 793 (1998).
- [19] Л.В. Зуева, А.И. Гусев. ЖФХ **73**, 5, 792 (1999).
- [20] Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. Наука, М. (1979). Т. II. Кн. 1. С. 11.
- [21] Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. Наука, М. (1982). Т. IV. Кн. 1. 622 с.
- [22] В.Н. Липатников, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **26**, 12, 2522 (1990).
- [23] S.K. Jun, P.T.V. Shaffer. J. Less-Common Met. **23**, 4, 367 (1971).
- [24] А.И. Августинник, С.С. Орданьян, В.Н. Фищев. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **9**, 7, 1169 (1973).
- [25] И.И. Спивак, В.М. Баранов, В.И. Князев, В.Н. Рысцов, М.А. Федотов. Пробл. прочности **9**, 53 (1975).
- [26] В.Г. Букатов. Автореф. канд. дис. МИСиС, М. (1979). 21 с.
- [27] А.И. Гусев. ФТТ **55**, 7, 1451 (2013).
- [28] А.И. Дедюрин, Л.И. Гомозов, О.С. Иванов. В кн.: Сплавы для атомной энергетики. Под ред. О.С. Иванова. Наука, М. (1979). С. 160.
- [29] Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник / Под ред. Т.Я. Косолаповой. Металлургия, Москва (1986). С. 531.
- [30] ASM Engineered. Materials reference book. 2nd ed. / Ed. M. Baucio. ASM International, Materials Park, OH (1994). 580 p.
- [31] X'Pert Plus Version 1.0. Program for Crystallography and Rietveld analysis Philips Analytical B.V. © Koninklijke Philips Electronics N. V.
- [32] T. Amriou, B. Bouhafs, H. Aourag, B. Khelifa, S. Bresson, C. Mathieu. Physica B **325**, 46 (2003).
- [33] W.X. Feng, S.-X. Cui, H.-Q. Hu, G.-Q. Zhang, Zengtao Lv. Physica B **406**, 19, 3631 (2011).