

Влияние малого размера частиц на измеряемую плотность нанокристаллических порошков нестехиометрического карбида тантала TaC_y

© А.С. Курлов, А.И. Гусев

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: gusev@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 2 февраля 2016 г.)

С помощью высокоэнергетического размола крупнозернистых порошков нестехиометрического карбида тантала TaC_y ($0.81 \leq y \leq 0.96$) получены нанокристаллические порошки со средним размером частиц от 45 до 20 nm. Методом гелиевой пикнометрии измерена плотность исходных крупнозернистых и полученных нанокристаллических порошков TaC_y . Размер частиц в порошках карбида тантала оценен методами рентгеновской дифракции и Брунауэра–Эммета–Тейлора. Плотность нанопорошков TaC_y , измеренная методом гелиевой пикнометрии, занижена по сравнению с истинной плотностью вследствие адсорбции гелия высокоразвитой поверхностью нанокристаллических порошков. Показано, что разность истинной и измеренной плотностей пропорциональна площади удельной поверхности или обратно пропорциональна среднему размеру частиц порошков. Большая разность истинной и измеренной пикнометрической плотностей являются свидетельством супергидрофобности нанопорошков карбида тантала.

1. Введение

Карбид тантала TaC_y с кубической структурой $B1$ входит в группу сильно нестехиометрических соединений [1,2]. Это самое тугоплавкое и одно из наиболее твердых веществ: температура плавления нестехиометрического карбида $TaC_{0.88}$ составляет 4250 К [1–4], микротвердость H_V карбида $TaC_{0.85}$ равна 29.0 GPa [1,2,5]. Карбид тантала — один из наименее изученных карбидов. В последние 10–15 лет активно изучали механические, особенно упругие, свойства карбида тантала [6–10], фазовые превращения в нестехиометрическом TaC_y [11], возможности применения карбида тантала в катализе [12].

Тонкодисперсные карбидные порошки используются как легирующие добавки в наноструктурированных твердых сплавах, жаропрочных и термостойких сталях. Уменьшение размера частиц и увеличение площади границ раздела нанокристаллических карбидных порошков увеличивает их каталитическую активность. Действительно, при среднем размере частиц от 100 до 10 nm и толщине поверхностного слоя, равной 3–4 атомным слоям, на долю поверхности приходится от 10 до 50% всех атомов нанопорошка [13]. Поэтому получению нанокристаллических карбидных порошков уделяют особое внимание. Чаще всего карбидные нанопорошки, включая TaC_y , получают высокоэнергетическим размолотом крупнозернистых порошков [14].

Основные размерные характеристики нанокристаллических порошков — размерное распределение и средний размер D частиц и площадь удельной поверхности S_{sp} (площадь поверхности, приходящаяся на единицу массы). Плотность карбидных нанопорошков измеряют очень редко. В последнее время мы выполнили серию

работ [15–19] по получению и аттестации нанопорошков TaC_y с разной стехиометрией. В настоящей работе впервые обсуждается влияние размера частиц на измеряемую плотность нанопорошков карбидов TaC_y .

2. Образцы и экспериментальные методы

Исходные крупнозернистые порошки нестехиометрических карбидов тантала $TaC_{0.81}$, $TaC_{0.86}$, $TaC_{0.90}$ и $TaC_{0.96}$ со средним размером частиц 3–6 μm были получены ранее [20]. Подробно методика синтеза описана в [1,2].

Размол крупнозернистых порошков нестехиометрических карбидов тантала вели в планетарной шаровой мельнице PM-200 Retsch со скоростью вращения $\varphi = 500$ rpm. Во всех экспериментах масса m порошка, взятого для размола, составляла 10 g. Продолжительность размола исходных крупнозернистых порошков составляла 5, 10 и 15 h. Подробно методика размола описана в работах [14–16,21]. Энергия E_{mill} , затраченная на размол в течение 5, 10 и 15 h, равна 14.1, 28.1 и 42.2 kJ [17,19]. Удельная энергия размола, приходящаяся на 1 моль карбида TaC_y с молекулярной массой M , равна $E_{sp-mill}^{mol} = E_{mill}(M/m)$ и для карбидов, размолотых в течение 5, 10 и 15 h, составляет от ~ 269 до ~ 812 kJ \cdot mol $^{-1}$ (таблица).

Методом Брунауэра–Эммета–Тейлора (БЭТ) с помощью анализатора удельной поверхности Gemini VII 2390t Surface Area Analyzer измеряли площадь удельной поверхности S_{sp} исходных порошков TaC_y и тех же порошков после размола. В приближении одинакового размера и шарообразной формы частиц

Влияние продолжительности t и энергии $E_{sp\text{-mill}}^{\text{mol}}$ размола на период решетки a_{B1} , площадь удельной поверхности S_{sp} , средний размер D частиц и плотность ρ порошков карбида тантала TaC_y

Состав TaC_y	t, h	$E_{sp\text{-mill}}^{\text{mol}},$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$a_{B1} \pm 0.00005,$ nm	$S_{sp} \pm 20,$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$D \pm 5, \text{nm}$		$\rho, \text{g cm}^{-3}$		
					БЭТ	рентген	$\rho_X \pm 0.01$	$\rho_{p\text{He}} \pm 0.01$	$\rho_{pl} \pm 0.1$
$\text{TaC}_{0.81}$	0	0	0.44277	0.216	1930	—	14.59	14.21	14.61
	5	269	0.44259	12.348	34	30	14.60	11.75	11.81
	10	536	0.44252	17.503	24	33	14.61	10.69	10.49
	15	804	0.44241	25.209	17	20	14.62	9.74	9.62
$\text{TaC}_{0.86}$	0	0	0.44335	0.148	2830	—	14.57	14.28	14.60
	5	270	0.44309	11.449	36	45	14.60	11.82	12.39
	10	537	0.44287	16.701	25	26	14.62	10.82	10.88
	15	807	0.44278	25.209	17	22	14.63	9.80	9.68
$\text{TaC}_{0.90}$	0	0	0.44407	0.121	3440	—	14.54	14.15	14.40
	5	270	0.44358	12.179	34	34	14.59	11.59	11.66
	10	539	0.44341	18.504	23	26	14.61	10.52	10.59
	15	809	0.44322	25.791	16	19	14.62	9.60	9.57
$\text{TaC}_{0.96}$	0	0	0.44511	0.122	3420	—	14.49	14.16	14.41
	5	271	0.44438	12.152	34	43	14.56	11.47	11.61
	10	541	0.44409	18.393	23	34	14.59	10.35	10.28
	15	812	0.44391	24.702	17	21	14.61	9.51	9.46

по величине S_{sp} оценивали средний размер частиц $D = 6/\rho_X S_{sp}$, где ρ_X — истинная (рентгеновская) плотность крупнозернистого карбида.

Кристаллическую структуру и фазовый состав нестехиометрических карбидов тантала определяли методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 методом Брегга–Брентано в интервале углов 2θ от 10° до 140° с пошаговым сканированием $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$ и временем экспозиции 2 sec в точке в излучении $\text{CuK}\alpha_{1,2}$. Рентгенограммы численно анализировали с помощью программного пакета X'Pert Plus [22]. Средний размер D областей когерентного рассеяния (ОКР) и величину микронапряжений ε в размолотых порошках карбидов тантала определяли по уширению дифракционных отражений. В первом приближении размер ОКР рассматривали как средний размер частиц порошка.

Морфологию и размер частиц исходных и размолотых порошков TaC_y изучали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6390 LA.

Дополнительно размерное распределение частиц в порошках TaC_y определяли методом лазерной дифракции суспензии порошка в воде с помощью анализатора Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer HORIBA LA-950V2. Предварительно водная суспензия в течение 15 min подвергалась воздействию ультразвуком в ванне Reltec ultrasonic bath USB-1/100-TH для размельчения крупных агломератов и равномерного распределения карбидных частиц во всем объеме жидкости.

Пикнометрическую плотность $\rho_{p\text{He}}$ исходных и размолотых карбидных порошков определяли с помощью гелиевого пикнометра Ассурус II 1340, используя измерительную камеру объемом 1 cm^3 . Перед измерением

удельной поверхности и пикнометрической плотности порошки сушили в вакууме 10 Pa при температуре 573 K в течение 1 h. Дополнительно плотность ρ_{pl} порошков карбида тантала измеряли методом жидкостной пикнометрии [23] в очищенном керосине. При измерении плотности порошков TaC_y в керосине пикнометр с суспензией для удаления пузырьков воздуха и разрушения агломератов в течение 3 min подвергали воздействию ультразвука в ванне Reltec ultrasonic bath USB-1/100-TH.

В нестехиометрических карбидах MC_y структурные вакансии содержатся только в углеродной подрешетке, поэтому рентгеновскую плотность карбидов TaC_y определяли по известной формуле $\rho_X = nMg/V$ [1,2], где $n = 4$ — число формульных единиц TaC_y , приходящихся на элементарную ячейку карбида со структурой $B1$; $g = 1.66 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ — атомная единица массы; $V = a_{B1}^3$ — объем элементарной ячейки карбида TaC_y с периодом решетки a_{B1} .

3. Плотность нанопорошков

Согласно дифракционным данным, все исходные порошки карбидов $\text{TaC}_{0.81}$, $\text{TaC}_{0.86}$, $\text{TaC}_{0.90}$ и $\text{TaC}_{0.96}$ являются однофазными и имеют кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуру типа $B1$. При исследовании методом рентгеновской дифракции нанокристаллических порошков, полученных размолотом в течение разного времени от 5 до 15 h, в них была обнаружена примесная фаза гексагонального карбида вольфрама WC в количестве до 2–3 wt.% в зависимости от продолжительности размола. Появление примеси WC обусловлено натиранием материала мелющих шаров и футеровки стаканов, изготовленных из твердого сплава WC — 6 wt.% Co.

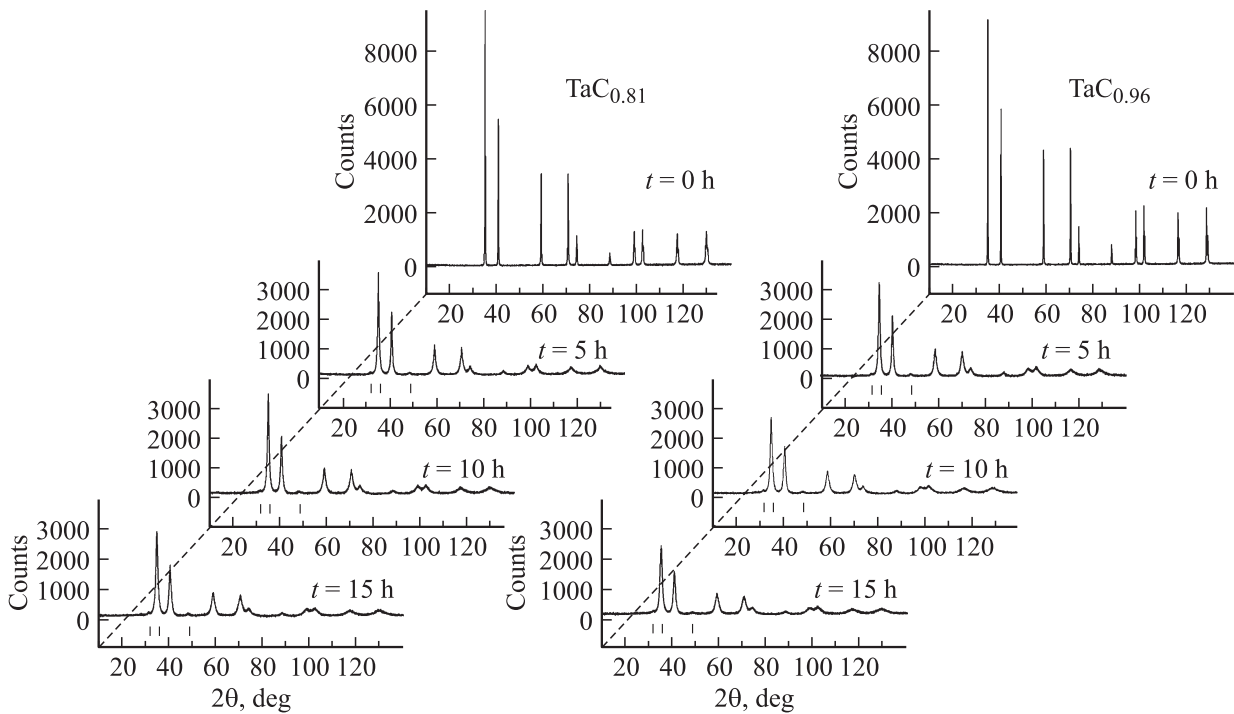


Рис. 1. Рентгенограммы исходных крупнозернистых и нанокристаллических порошков $\text{TaC}_{0.81}$ и $\text{TaC}_{0.96}$, полученных размолом крупнозернистых порошков в течение 5, 10 и 15 ч.

Увеличение продолжительности размола, как показано на примере карбидов $\text{TaC}_{0.81}$ и $\text{TaC}_{0.96}$ (рис. 1), сопровождается уширением дифракционных отражений, которое обусловлено малым размером D -областей когерентного рассеяния (ОКР) и наличием микродеформаций в нанопорошках. Размер ОКР во всех изученных нанопорошках TaC_y приведен в таблице. Оценка размера D частиц по величине удельной поверхности S_{sp} порошков (таблица) в пределах ошибок эксперимента согласуется с размером ОКР.

Распределения частиц по размеру в нанопорошках TaC_y , измеренные методом лазерной дифракции, дают заметно большие средние размеры частиц, чем следует из данных БЭТ и рентгеновской дифракции. Это проиллюстрировано на примере порошков карбида $\text{TaC}_{0.81}$ (рис. 2). Увеличение продолжительности размола от 5 до 15 ч приводит к сужению размерного распределения. Размер частиц исходного порошка $\text{TaC}_{0.81}$ составляет $\sim 5 \mu\text{m}$, а после размола в течение 5 и 15 ч, по данным лазерной дифракции, средний размер равен ~ 150 и $\sim 130 \text{ nm}$, что в 4–6 раз больше, чем размер частиц по данным рентгеновской дифракции и БЭТ (см. таблицу). Ясно, что в этом случае найден размер агрегированных частиц. Таким образом, в нанопорошках карбида тантала наблюдается значительная агрегация наночастиц. Избавиться от агрегации не удалось даже при воздействии ультразвука на водную суспензию.

Период решетки a_{B1} и рентгеновская плотность ρ_X карбидов тантала практически не зависят от продолжительности или энергии размола (таблица). Плот-

ности ρ_{pHe} и ρ_{pl} , измеренные методами гелиевой и жидкостной пикнометрии, неплохо согласуются между собой и уменьшаются по мере размола порошков (рис. 3). Значительная разница плотностей ρ_X и ρ_{pHe} (или ρ_X и ρ_{pl}) наблюдается только для нанопорошков.

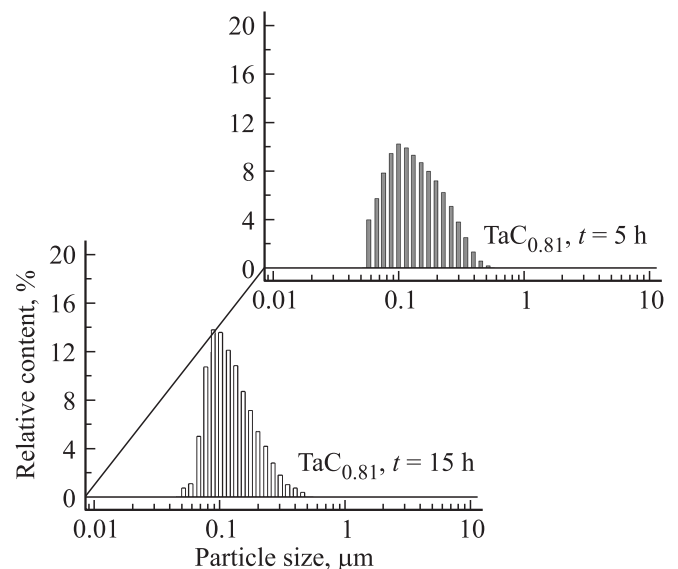


Рис. 2. Размерные распределения агрегированных частиц нанокристаллических порошков карбида $\text{TaC}_{0.81}$, полученных размолом в течение 5 и 15 ч. Средний размер агрегированных частиц в порошках $\text{TaC}_{0.81}$, размолотых в течение 5 и 15 ч, равен ~ 150 и $\sim 130 \text{ nm}$ соответственно.

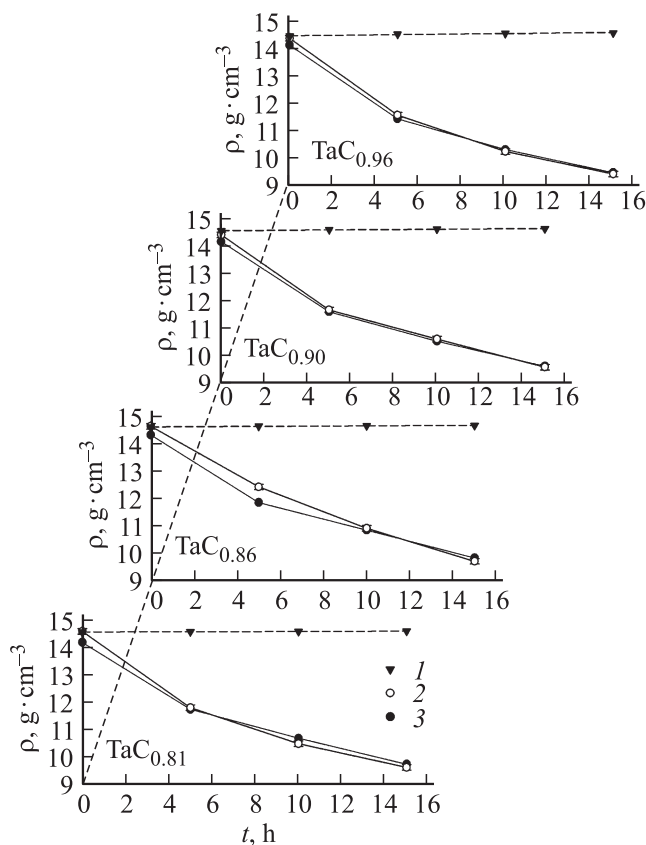


Рис. 3. Изменение пикнометрической плотности порошков карбида тантала TaC_x в зависимости от продолжительности t размола: 1 — рентгеновская плотность ρ_x , 2 и 3 — плотности ρ_{pl} и ρ_{pHe} , измеренные методами жидкостной и гелиевой пикнометрии соответственно.

Площадь удельной поверхности крупнозернистых порошков мала, поэтому поверхностная адсорбция газа или несмачивание поверхности порошка жидкостью пренебрежимо малы и практически не влияют на измеряемую пикнометрическую плотность. В случае нанокристаллических порошков площадь удельной поверхности очень велика и адсорбирует достаточно большой объем газа. В результате большая поверхностная адсорбция газа или несмачиваемость поверхности жидкостью заметно влияют на измеренные объем и пикнометрическую плотность образца, завышая объем и занижая плотность, что и наблюдается экспериментально.

Рассмотрим влияние площади удельной поверхности на измеряемую плотность нанопорошков при использовании гелиевого пикнометра Ассурус 1340. Пикнометр состоит из эталонной камеры объемом V_{et} и измерительной камеры объемом V_{cell} , в которую помещен образец исследуемого твердого вещества объемом V_s . Камеры соединены через клапан и оснащены датчиками температуры и давления. Первоначально эталонная камера заполняется гелием под повышенным давлением P_1 , а измерительная камера заполняется гелием под атмосферным давлением P_{atm} . Затем открывается клапан и

давление газа в камерах выравнивается до величины P_2 , причем $P_1 > P_2 > P_{atm}$.

Уравнение Менделеева–Клапейрона для газа в эталонной и измерительной камерах в начальный момент времени имеет вид

$$P_1 V_{et} = n_{et} RT, \quad P_{atm} (V_{cell} - V_s) = n_c RT, \quad (1)$$

где n_{et}, n_c — количество молей газа в эталонной и измерительной камерах соответственно; $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ — газовая постоянная; $T = 298 \text{ K}$ — температура измерения. После выравнивания давления в обеих камерах до величины P_2 получим следующее уравнение

$$P_2 (V_{cell} - V_s + V_{et}) = (n_c + n_{et}) RT \\ \equiv P_{atm} (V_{cell} - V_s) + P_1 V_{et}, \quad (2)$$

откуда после простых преобразований найдем объем V_s исследуемого вещества

$$V_s = V_{cell} - V_{et} \left(\frac{P_1 - P_{atm}}{P_2 - P_{atm}} - 1 \right). \quad (3)$$

Формула (3) справедлива для крупнозернистого порошка, когда площадь удельной поверхности S_{sp} невелика и поверхностная адсорбция гелия пренебрежимо мала.

Высокоразвитая поверхность нанокристаллического порошка частично адсорбирует гелий. Адсорбции Δn молей газа и вызванное этим уменьшение давления гелия на величину ΔP связаны уравнением $\Delta n = \Delta P V_{s-nano} / RT$, где V_{s-nano} — измеряемый объем нанопорошка. После преобразований, аналогичных (1) и (2), можно показать, что в случае нанокристаллического порошка измеренный объем V_{s-nano} имеет вид

$$V_{s-nano} = V_{cell} - V_{et} \left(\frac{P_1 - P_{atm}}{P_2 - P_{atm}} - 1 \right) + \frac{\Delta n RT}{P_2 - P_{atm}}. \quad (4)$$

Из сравнения выражений (3) и (4) ясно, что из-за поверхностной адсорбции гелия измеренный объем V_{s-nano} нанопорошка завышен на величину $\Delta V = \Delta n RT / (P_2 - P_{atm}) > 0$ по сравнению с его реальным объемом. Естественно, что в этом случае плотность нанопорошка оказывается заниженной. Измеренный объем V_{s-nano} нанопорошка и его плотность ρ_{s-nano} следует называть кажущимися (или насыпными, как принято в технике), поскольку объем завышен, а плотность занижена. Именно такая зависимость наблюдается для нанокристаллических порошков карбида тантала TaC_x — чем больше продолжительность размола и меньше средний размер частиц нанопорошка, тем меньше измеренная кажущаяся плотность (см. рис. 3). В жидкостной пикнометрии измеренный объем V_{s-nano} нанопорошка тоже завышен, а его плотность занижена из-за отсутствия полной смачиваемости поверхности наночастиц рабочей жидкостью.

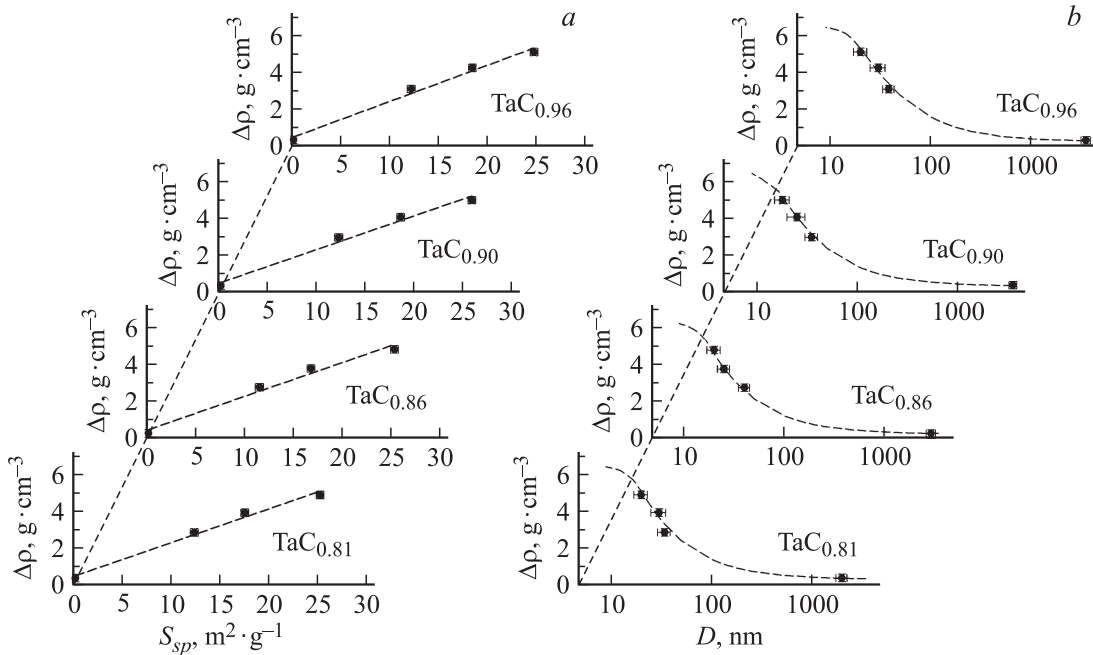


Рис. 4. Разность плотностей $\Delta\rho = (\rho_X - \rho_{s-nano})$ порошков карбида тантала TaC_x как функция (a) площади удельной поверхности S_{sp} и (b) среднего размера D частиц (размер частиц показан в логарифмической шкале).

Пусть масса порошка, взятого для измерения плотности, и площадь удельной поверхности порошка равны m_s и S_{sp} . Разность истинной и измеренной плотностей равна

$$\begin{aligned} \Delta\rho &= \rho_X - \rho_{s-nano} = \rho_X - m_s / (V + \Delta V) \\ &= \rho_X - m_s / (m_s / \rho_X + \Delta V) = \rho_X^2 \frac{\Delta V}{m_s + \Delta V \rho_X}. \end{aligned} \quad (5)$$

Поскольку объемы V и ΔV сопоставимы по порядку величины, то произведение $\Delta V \rho_X$ по величине сравнимо с m_s и $(m_s + \Delta V \rho_X) = c m_s$, где $c > 1$. С учетом этого разность плотностей (5) приобретает вид

$$\Delta\rho = \rho_X^2 \frac{\Delta V}{c m_s}. \quad (6)$$

Если атомы He в результате адсорбции образуют на поверхности частиц порошка k слоев с плотнейшей гексагональной упаковкой, то количество молей адсорбированного гелия равно

$$\Delta n = S_{sp} m_s k / (3\sqrt{3} r^2 N_A), \quad (7)$$

где r — атомный радиус He, N_A — число Авогадро. Поскольку $\Delta V = \Delta n RT / (P_2 - P_{atm})$, то с учетом (7)

$$\Delta V = S_{sp} m_s k RT / [(3\sqrt{3} r^2 N_A) (P_2 - P_{atm})]. \quad (8)$$

Подставляя величину ΔV в (6), получим

$$\Delta\rho = \rho_X^2 \frac{kRT}{c(3\sqrt{3} r^2 N_A) (P_2 - P_{atm})} S_{sp} = A S_{sp} \quad (9)$$

или

$$\Delta\rho = B / D, \quad (10)$$

где A и B — постоянные. Из (9) и (10) следует, что в первом приближении разность истинной и измеренной плотностей нанокристаллического порошка пропорциональна площади удельной поверхности S_{sp} порошка или обратно пропорциональна среднему размеру D частиц порошка. Действительно, разность рентгеновской и измеренной пикнометрической плотностей $\Delta\rho = (\rho_X - \rho_{s-nano})$ порошков карбида тантала TaC_x практически линейно растет при увеличении площади удельной поверхности S_{sp} (рис. 4, a) и увеличивается, описываясь зависимостью гиперболического типа, при уменьшении размера D частиц (рис. 4, b).

Заниженная плотность ρ_{pl} нанопорошков, измеренная методом жидкостной пикнометрии, является следствием их супергидрофобности, объединяющей естественную гидрофобность и шероховатость, что приводит к практически полному несмачиванию поверхности [24–26]. Для описания супергидрофобных поверхностей нанопорошков используют модель Касси–Бакстера [27,28], в которой полости текстуры поверхности заполнены газом и контакт жидкости с порошком представляет собой гетерогенную межфазную границу жидкость — твердое тело — газ. Шероховатость поверхности характеризуется коэффициентом шероховатости, который определяется как отношение реальной площади поверхности к площади ее проекции на горизонтальную плоскость. Для сильно шероховатых поверхностей, что характерно для нанопорошков, равновесный краевой угол смачивания существенно больше краевого угла для плоских поверхностей того же вещества и достигает 150–180° [24,25].

Нанопорошки карбида тантала, судя по большой разности истинной и измеренной пикнометрической плотностей, являются супергидрофобными и могут использоваться как компонент защитных супергидрофобных покрытий.

4. Заключение

Измерения плотности крупнозернистых и нанокристаллических порошков нестехиометрического кубического карбида тантала TaC_y ($0.81 \leq y \leq 0.96$) методами гелиевой и жидкостной пикнометрии показали, что пикнометрическая и рентгеновская плотности крупнозернистых порошков совпадают, тогда как пикнометрическая плотность нанопорошков уменьшается при уменьшении среднего размера частиц и увеличении площади удельной поверхности нанопорошков. Меньшая пикнометрическая плотность нанопорошков обусловлена частичной адсорбцией газа (в случае гелиевой пикнометрии), вследствие чего измеренный объем нанопорошков оказывается завышенным, а плотность нанопорошков — заниженной. В случае жидкостной пикнометрии заниженная пикнометрическая плотность нанопорошков является следствием плохой смачиваемости поверхности нанопорошков вследствие их супергидрофобности.

Авторы благодарят О.В. Макарову за помощь в измерении пикнометрической плотности порошков нестехиометрического карбида тантала.

Список литературы

- [1] A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.J. Magerl. Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides. Springer, Berlin–Heidelberg–N.Y.–London. (2001). 607 p.
- [2] А.И. Гусев. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. М.: Физматлит, М. (2007). 856 с.
- [3] E.K. Storms. In: Phase Equilibria Diagrams. Phase Diagrams for Ceramists / Ed. A.E. McHale. Am. Ceram. Soc. Publ., Westerville (Ohio). (1994). V.X. P. 265–268.
- [4] A.I. Gusev, A.A. Rempel. Phys. Status Solidi A **163**, 2, 273 (1997).
- [5] L. Ramqvist. Jernkontorets Annaler **152**, 9, 467 (1968).
- [6] S.P. Dodd, M. Cankurtaran, B. James. J. Mater. Sci. **38**, 6, 1107 (2003).
- [7] H.P. Liermann, A.K. Singh, B. Manoun, S.K. Saxena, C.S. Zha. Int. J. Refr. Met. Hard. Mater. **23**, 2, 109 (2005).
- [8] L. López-de-la-Torre, B. Winkler, J. Schreuer, K. Knorr, M. Avalos-Borja. Solid State Commun. **134**, 4, 245 (2005).
- [9] F. Peng, L. Han, H. Fu, X. Cheng. Phys. Status Solidi B **246**, 7, 1590 (2009).
- [10] H. Chen, Y. Bi, H. Mao, J. Xu, L. Liu, Q. Jing, Z. Li, X. Chen, Q. Wang. Int. J. Refr. Met. Hard. Mater. **41**, 627 (2013).
- [11] A.I. Gusev, A.S. Kurlov, V.N. Lipatnikov. J. Solid State Chem. **180**, 11, 3234 (2007).
- [12] M. Kirihara, A. Itou, T. Noguchi, J. Yamamoto. Synlett **21**, 10, 1557 (2010).
- [13] А.И. Гусев. УФН **168**, 1, 55 (1998).
- [14] A.I. Gusev, A.S. Kurlov. Nanotechnology **19**, 26, 265 302 (2008).
- [15] A.S. Kurlov, A.I. Gusev. J. Alloys Comp. **582**, 108
- [16] A.S. Kurlov, A.I. Gusev. Int. J. Refr. Met. Hard. Mater. **46**, 125 (2014).
- [17] А.С. Курлов, А.М. Бельков, Т.Д. Выродова, А.И. Гусев. ФТТ **57**, 1, 66 (2015).
- [18] А.И. Гусев, А.С. Курлов, А.М. Бельков, Т.Д. Белькова. ФТТ **57**, 6, 1149 (2015).
- [19] A.I. Gusev, A.S. Kurlov, T.D. Bel'kova, A.M. Bel'kov. Int. J. Refr. Met. Hard. Mater. **51**, 70 (2015).
- [20] А.А. Ремпель, А.И. Гусев. ФТТ **42**, 7, 1243 (2000).
- [21] A.S. Kurlov, A.I. Gusev. Tungsten Carbides: Structure, Properties and Application in Hardmetals. Springer, Cham–Heidelberg–N.Y.–Dordrecht–London (2013). 256 p.
- [22] X'Pert Plus Version 1.0. Program for Crystallography and Rietveld analysis Philips Analytical B. V. Koninklijke Philips Electronics N. V.
- [23] Э.М. Бондштедт-Куплетская. Определение удельного веса минералов. Изд-во АН СССР, М. (1951). 128 с.
- [24] C.-H. Choi, U. Ulmanella, J. Kim, C.M. Ho, C.-J. Kim. Phys. Fluids **18**, 8, 087 105 (2006).
- [25] A.M.J. Davis, E. Lauga. J. Fluid Mech. **661**, 402 (2010).
- [26] E. Bormashenko, R. Grynyov, G. Chaniel, H. Taitelbaum, Y. Bormashenko. App. Surface Sci. **270**, 98 (2013).
- [27] R.N. Wenzel. Ind. Eng. Chem. **28**, 8, 988 (1936).
- [28] A.B.D. Cassie, S. Baxter. Nature **155**, 3923, 21 (1945).