

Влияние нестехиометрии карбида тантала TaC_y на размер частиц нанопорошков, полученных размолотом

© А.С. Курлов, А.М. Бельков, Т.Д. Выродова, А.И. Гусев

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: kurlov@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 4 июля 2014 г.)

Впервые экспериментально изучено влияние нестехиометрии карбида тантала TaC_y на размер частиц нанокристаллических порошков, полученных размолотом. Влияние нестехиометрии на размол проявляется через концентрационные зависимости параметров кристаллической структуры, энергии межатомных связей и упругих свойств измельчаемого нестехиометрического соединения. Экспериментальные данные по размолу карбидов тантала TaC_y ($0.81 \leq y \leq 0.96$) сопоставлены с теоретическими зависимостями размера D частиц нанопорошков от продолжительности размола t и состава y нестехиометрических кубических карбидов TaC_y . Установлено, что при прочих равных условиях размол в течение 15 h позволяет получить карбидные порошки со средним размером наночастиц ~ 20 nm и удельной поверхностью $25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Работа поддержана проектом РФФИ № 12-08-00016.

1. Введение

Кубический карбид тантала TaC_y входит в группу сильно нестехиометрических соединений внедрения, имеет кристаллическую структуру типа $B1$ и широкую область гомогенности от $TaC_{0.72}$ до $TaC_{1.00}$ [1,2]. Свойства карбида TaC_y зависят от содержания углерода y и сильно меняются в пределах области гомогенности. Карбид тантала TaC_y является самым тугоплавким и одним из наиболее твердых из всех известных веществ: температура плавления нестехиометрического карбида $TaC_{0.88}$ составляет 4250 K [1–6], микротвердость H_V карбида $TaC_{0.85}$ равна 29.0 GPa [1,7]. Несмотря на уникальные свойства карбида тантала, он до сих пор остается одним из наименее изученных карбидов.

Тонкодисперсные порошки карбидов используются в производстве наноструктурированных твердых сплавов [8], предназначенных для металлообработки и горнопроходческих и бурильных работ, в качестве легирующих добавок для дисперсионного упрочнения жаропрочных и термостойких сталей. Высокая концентрация структурных вакансий в нестехиометрических карбидах способствует диффузии атомов углерода, что приводит к повышению каталитической активности этих соединений, включая карбид тантала [9–11]. Увеличение площади границ раздела также увеличивает каталитическую активность. В связи с разнообразными потенциальными областями применения представляет интерес получение нестехиометрического карбида тантала в виде нанокристаллических порошков.

Одним из эффективных и производительных методов получения нанокристаллических порошков является механический размол (ball milling) [12]. В работах [13–17] предложена модель высокоэнергетического размола, 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 [14–17] применима к ним без каких-либо уточнений или дополнений. Однако в случае сильно нестехиометрических соединений, отличающихся наличием широких областей гомогенности, требуется учет влияния нестехиометрии на размер частиц нанопорошков, полученных размолотом. Теоретическая зависимость размера частиц нанокристаллических порошков, получаемых размолотом, от нестехиометрии карбидов титана, ванадия и ниобия была рассмотрена в [18,19].

В настоящей работе впервые представлены экспериментальные данные по высокоэнергетическому размолу карбида тантала TaC_y и влиянию нестехиометрии TaC_y на размер частиц полученных нанокристаллических порошков.

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 6–8 μm были получены ранее авторами [20]. Подробно методика их синтеза описана в [1,2].

Размол крупнозернистых порошков нестехиометрических карбидов тантала осуществлялся в планетарной шаровой мельнице РМ-200 Retsch со скоростью вращения $\omega = 500$ rpm. Во всех экспериментах величина загрузки M , т.е. масса порошка, взятого для размола, составляла 10 g, общая масса мелющих шаров была равна ~ 100 g, количество мелющих шаров составля-

Таблица 1. Химический состав, период a_{B1} кристаллической решетки и средний размер D_{in} частиц исходных крупнозернистых порошков нестехиометрических карбидов тантала TaC_y

Карбид TaC _y	Содержание элементов, wt.%			Период решетки a_{B1} , nm	Средний размер частиц D_{in} , nm
	C _{total}	C _{free} (C _{uncomb})	O		
TaC _{0.81}	5.14	0.04	0.26	0.44277	8000
TaC _{0.86}	5.49	0.10	0.23	0.44335	7000
TaC _{0.90}	5.73	0.10	0.21	0.44407	7000
TaC _{0.96}	5.99	0.03	0.20	0.44511	6000

ло ~ 450 штук. Объем размольного стакана равен 50 ml. Размол проводился с добавлением 15 ml изопропилового спирта, после размола порошок высушивался. Продолжительность размола исходных крупнозернистых порошков составляла 5, 10 и 15 h.

Методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с помощью анализатора удельной поверхности Gemini VII 2390t Surface Area Analyzer измерялась удельная поверхность S_{sp} исходных порошков карбида тантала и тех же порошков после размола. В приближении одинакового размера и шарообразной формы всех частиц по величине удельной поверхности S_{sp} оценивался средний размер частиц $D = 6/\rho S_{sp}$ (ρ — плотность карбида).

Кристаллическая структура и фазовый состав нестехиометрических карбидов тантала 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 $\text{CuK}\alpha_{1,2}$. Рентгенограммы численно анализировались с помощью программного пакета X'Pert Plus [21]. Дифракционные отражения описывались функцией псевдо-Фойгта. Средний размер $\langle D \rangle$ областей когерентного рассеяния (ОКР) и величина микронапряжений ϵ в размолотых порошках карбидов тантала определялись по уширению дифракционных отражений. В первом приближении размер областей когерентного рассеяния рассматривался как средний размер частиц порошка.

Дополнительно размерное распределение частиц в порошках TaC_y определялось 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 USB1/100-TN для размельчения крупных агрегатов и равномерного распределения карбидных частиц во всем объеме жидкости.

3. Размер частиц нанопорошков

Согласно дифракционным данным, все исходные порошки карбида TaC_y являются однофазными и имеют кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуру типа B1 (рис. 1).

Период a_{B1} кристаллической решетки карбидов TaC_y приведен в табл. 1. Средний размер частиц в исходных крупнозернистых порошках TaC_y составляет 6–8 μm (табл. 1).

На рис. 2 в качестве примера показаны результаты минимизации рентгенограммы исходного порошка карбида TaC_{0.81}. Минимизация подтвердила однофазность и кубическую структуру порошка. Аналогичные результаты получены для других исходных порошков TaC_y.

Рентгеновская дифракция нанокристаллических порошков, полученных размолотом в течение разного времени от 5 до 15 h, обнаружила в них примесную фазу гексагонального (пр. гр. $P\bar{6}m2$) карбида вольфрама WC. В качестве примера на рис. 3 показана минимизация рентгенограммы нанопорошка TaC_{0.86}, полученного

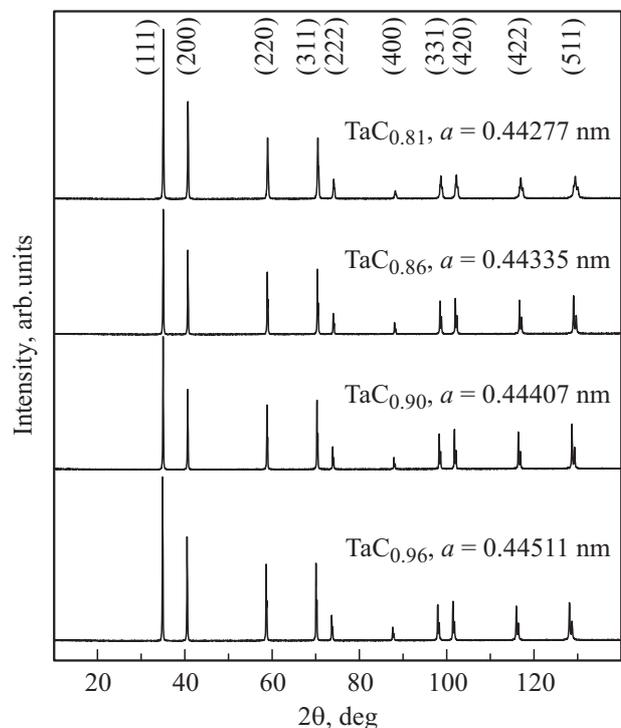


Рис. 1. Рентгенограммы исходных крупнозернистых порошков нестехиометрических карбидов тантала TaC_{0.81}, TaC_{0.86}, TaC_{0.90} и TaC_{0.96}. Все порошки являются однофазными и имеют кубическую структуру типа B1. Излучение $\text{CuK}\alpha_{1,2}$.

Таблица 2. Влияние продолжительности t размола на величину удельной поверхности S_{sp} , размер D частиц и величину микронапряжений ε в нанопорошках нестехиометрического карбида тантала TaC_y

Карбид TaC_y	t, h	a_{B1}, nm	$S_{sp}, m^2 \cdot g^{-1}$ (± 0.20)	D, nm		$\varepsilon, \%$ (± 0.03)
				БЭГ ($D \pm 3$)	Рентген ($D \pm 5$)	
$TaC_{0.81}$	5	0.44259	12.35	33	30	0.50
	10	0.44252	17.50	23	28	0.78
	15	0.44241	25.21	16	22	0.81
$TaC_{0.86}$	5	0.44309	11.45	36	41	0.62
	10	0.44287	16.70	25	26	0.72
	15	0.44278	24.75	17	22	0.87
$TaC_{0.90}$	5	0.44358	12.18	34	34	0.64
	10	0.44341	18.50	22	26	0.82
	15	0.44322	25.79	16	19	0.82
$TaC_{0.96}$	5	0.44438	12.15	34	43	0.75
	10	0.44409	18.39	22	34	0.92
	15	0.44391	24.70	17	21	0.92

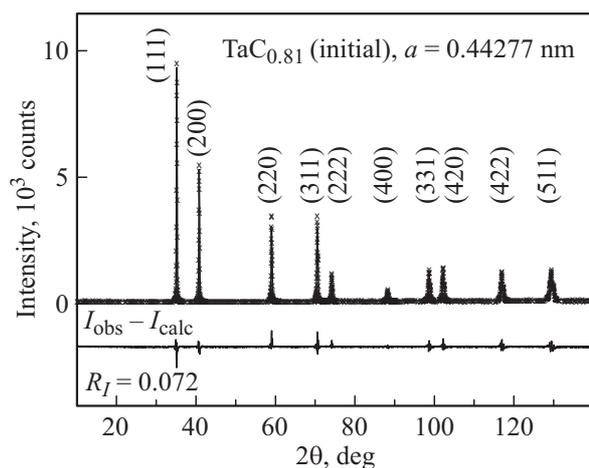


Рис. 2. Экспериментальная (крестики) и расчетная (сплошная линия) рентгенограммы исходного карбида тантала $TaC_{0.81}$. Внизу показана разница ($I_{obs} - I_{calc}$) между экспериментальной и расчетной рентгенограммами. $R_p = 0.0865$, $\omega R_p = 0.1434$, $R_I = 0.0717$. Излучение $CuK_{\alpha 1,2}$.

размолом в течение 15 h. На рентгенограммах наряду с дифракционными отражениями кубического карбида присутствуют отражения гексагонального карбида вольфрама WC. Согласно выполненной оценке, нанопорошок карбида тантала содержит ~ 95.1 wt.% $TaC_{0.86}$ и 4.9 wt.% WC. Появление примеси WC обусловлено тем, что при размоле происходит натирание материала мелющих шаров и футеровки стаканов, изготовленных из твердого сплава WC — 6 wt.% Co. Наличие примеси WC в количестве 2.7–5.6 wt.% обнаружено во всех нанопорошках TaC_y , полученных высокоэнергетическим размолом.

Влияние размола на изменение профиля дифракционных отражений показано на примере карбида $TaC_{0.90}$ (рис. 4). Как видно, увеличение продолжительности размола сопровождается уширением дифракционных отражений (рис. 4).

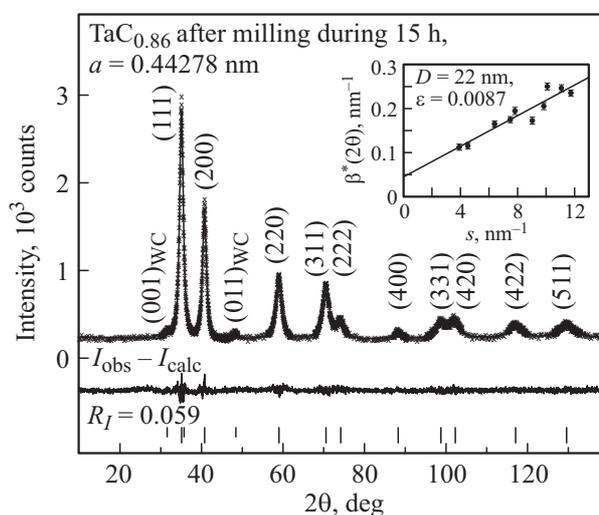


Рис. 3. Экспериментальная (крестики) и расчетная (сплошная линия) рентгенограммы нанокристаллического порошка карбида тантала $TaC_{0.86}$, полученного размолом крупнозернистого порошка в течение 15 h. Внизу показана разница ($I_{obs} - I_{calc}$) между экспериментальной и расчетной рентгенограммами ($R_p = 0.0524$, $\omega R_p = 0.0669$, $R_I = 0.0588$). Порошок содержит ~ 95.1 wt.% $TaC_{0.86}$ и ~ 4.9 wt.% WC. Длинные и короткие штрихи соответствуют отражениям карбида тантала $TaC_{0.86}$ и примесного карбида вольфрама WC. На вставке показана оценка среднего размера частиц нанопорошка $TaC_{0.86}$ по зависимости приведенного уширения $\beta^*(2\theta)$ дифракционных отражений от вектора рассеяния s . Излучение $CuK_{\alpha 1,2}$.

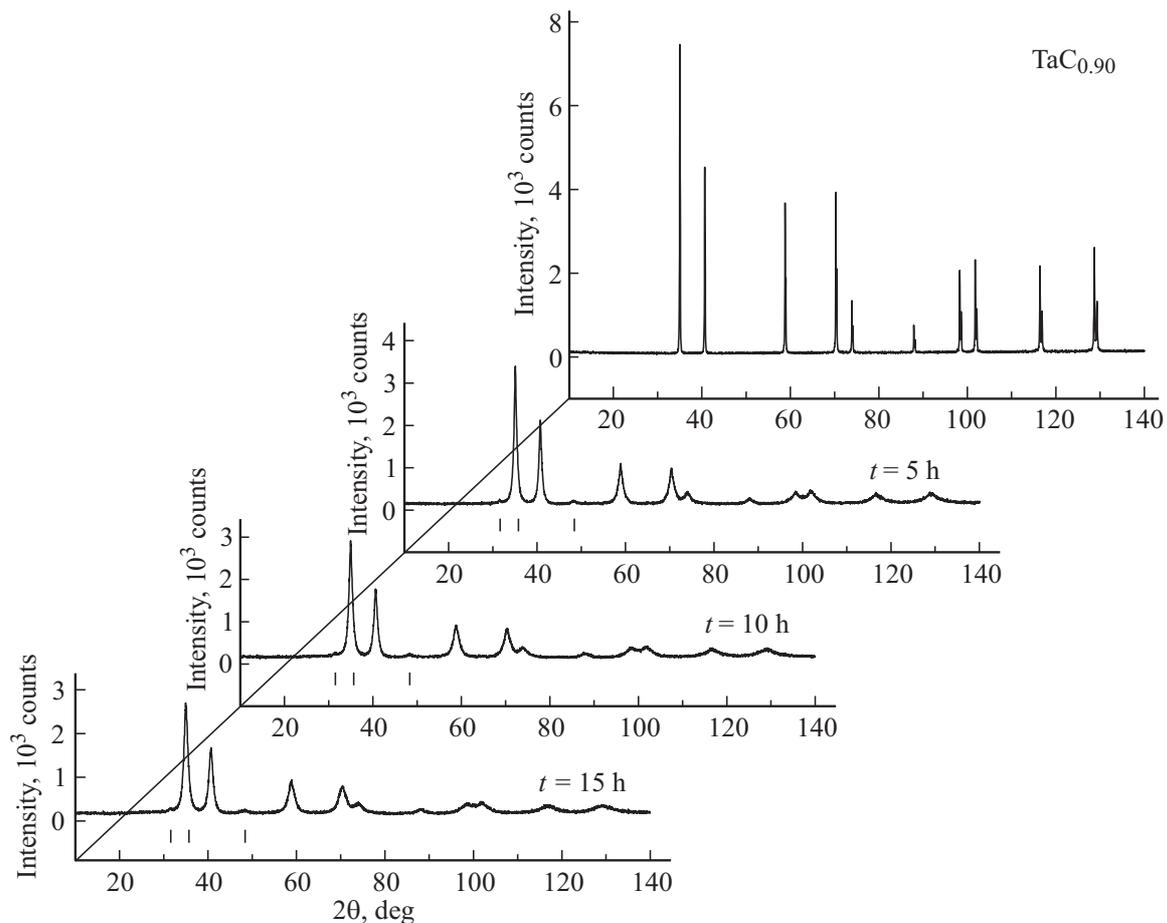


Рис. 4. Рентгенограммы исходного крупнозернистого порошка карбида тантала $TaC_{0.90}$ и нанокристаллических порошков $TaC_{0.90}$, полученных размолот крупнозернистого порошка в течение 5, 10 и 15 h. Уширение дифракционных отражений нанопорошков обусловлено малым размером областей когерентного рассеяния и наличием микронапряжений.

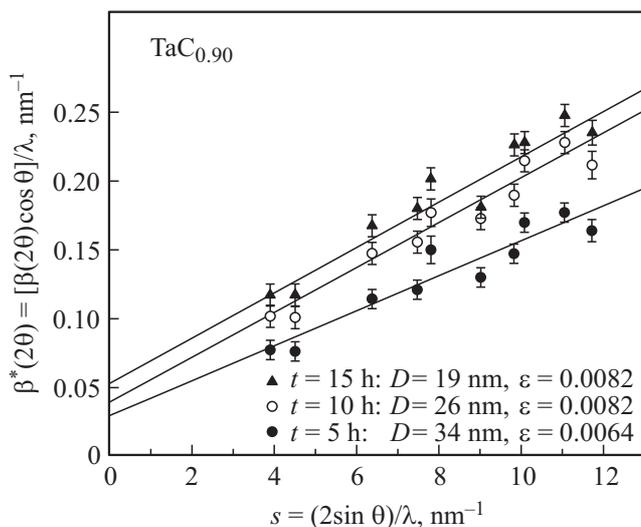


Рис. 5. Зависимость приведенного уширения $\beta^*(2\theta)$ дифракционных отражений нанопорошков $TaC_{0.90}$, полученных размолот в течение 5, 10 и 15 h, от вектора рассеяния s .

Размерное и деформационное уширение разделяли: средний размер $\langle D \rangle$ областей когерентного рассеяния и величину микронапряжений ε находили по методике, подробно описанной в [8,22,23]. Анализ уширения дифракционных отражений проиллюстрирован на примере карбида $TaC_{0.90}$ (рис. 5). Он показал, что уширение обусловлено как малым размером областей когерентного рассеяния в нанопорошках, так и наличием в них микронапряжений. Размер ОКР и величина микронапряжений во всех изученных нанокристаллических порошках нестехиометрических карбидов тантала приведены в табл. 2.

Удельная поверхность S_{sp} порошков определялась методом БЭТ по изотермам низкотемпературной адсорбции паров молекулярного азота при температуре 77 К. Перед проведением измерений порошки отжигались в вакууме при температуре 570 К в течение 1 h. В качестве примера на рис. 6 показаны изотермы адсорбции азота нанопорошками карбида $TaC_{0.81}$, полученными размолот в течение 5, 10 и 15 h. Величина удельной поверхности рассчитывалась

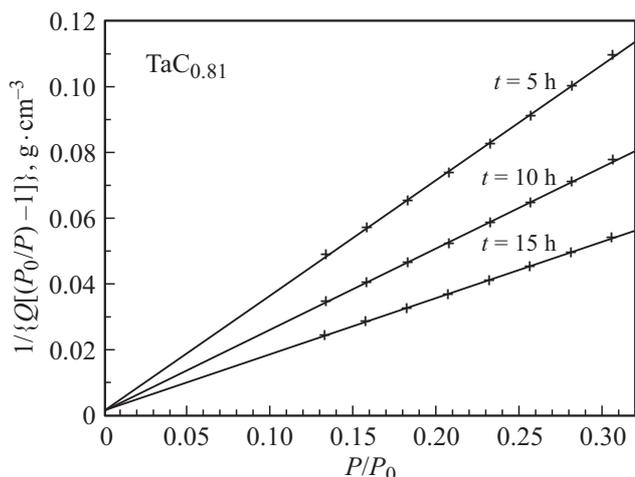


Рис. 6. Изотермы адсорбции молекулярного азота N_2 при температуре 77 К поверхностью нанокристаллических порошков $TaC_{0.81}$, полученных размолотом в течение 5, 10 и 15 ч.

по формуле $S_{sp} = (N_A \omega_{N_2} / V_A) / (c + d) = 4.3559 \cdot 10^6 / (c + d) [m^2 \cdot g^{-1}]$, где $N_A = 6.023 \cdot 10^{23} mol^{-1}$ — число Авогадро, $V_A = 22.4139 \cdot 10^{-3} m^3$ — объем 1 моля идеального газа, $\omega_{N_2} = 0.162 \cdot 10^{-18} m^2$ — площадь поверхности адсорбируемой молекулы азота N_2 , c — длина отрезка, отсекаемого изотермой адсорбции на

оси ординат, d — относительный наклон изотермы адсорбции (величины c и d имеют размерность $g \cdot m^{-3}$). Оценка размера D частиц по величине удельной поверхности S_{sp} нанопорошков (табл. 2) в пределах ошибок эксперимента согласуется с размером ОКР, найденным рентгенодифракционным методом.

Распределения частиц по размерам 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 $TaC_{0.81}$ (рис. 7). В процессе измерения водная суспензия карбидных порошков подвергалась воздействию ультразвука, чтобы избежать слипания отдельных частиц. Увеличение продолжительности размолта от 5 до 15 ч приводит к сужению размерного распределения. Размер частиц исходного порошка $TaC_{0.81}$ составляет $\sim 8 \mu m$, а после размолта в течение 5 и 15 ч по данным лазерной дифракции средний размер равен ~ 150 и ~ 130 nm, что в 5–6 раз больше, чем размер частиц по данным рентгеновской дифракции и БЭТ (табл. 2). Ясно, что в этом случае измерен размер агрегированных частиц. Таким образом, в тонкодисперсных порошках карбида тантала наблюдается значительная агрегация наночастиц, и избавиться от агрегации не удалось даже при воздействии ультразвука на водную суспензию.

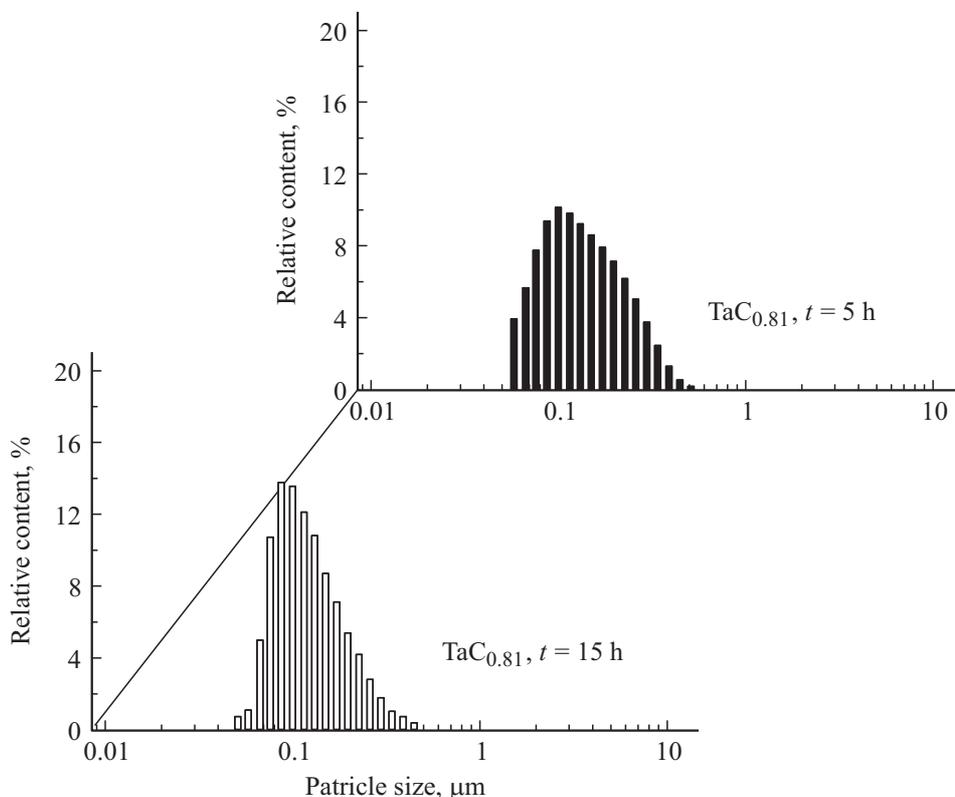


Рис. 7. Размерные распределения агрегированных частиц нанокристаллических порошков карбида $TaC_{0.81}$, полученных размолотом в течение 5 и 15 ч. Средний размер агрегированных частиц в порошках $TaC_{0.81}$, размолотых в течение 5 и 15 ч, равен ~ 150 и ~ 130 nm.

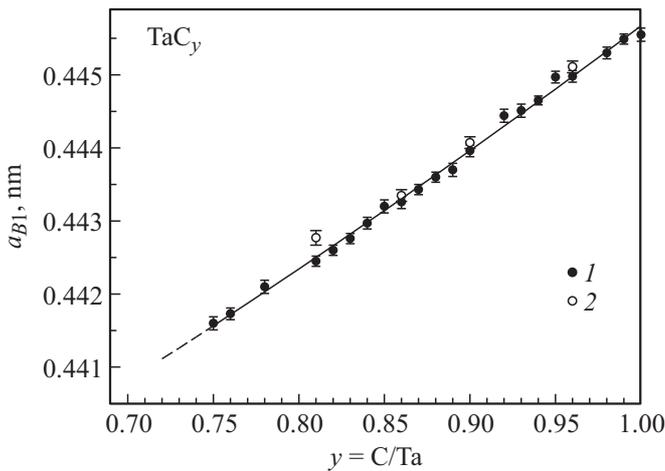


Рис. 8. Изменение периода решетки a_{B1} в области гомогенности неупорядоченного кубического карбида тантала TaC_y при температуре ~ 298 К. 1 — данные [27], 2 — результаты настоящей работы.

Согласно [18,19], зависимость размера частиц порошка нестехиометрического соединения MX_y от его массы M , состава y , продолжительности t и энергии E_{mill} размола имеет вид

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

где D_{in} — размер частиц исходного порошка; $E_{mill}(t) \sim kt$ — энергия размола, пропорциональная продолжительности размола t ; ε — микронапряжения, возникающие в веществе при размоле; 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 межатомной связи измельчаемого вещества; $f_s/f_v = 6$ — отношение формфакторов объема и площади поверхности частицы; $C = 18$ — коэффициент, связывающий плотность дислокаций с величиной микронапряжений [24]; $\beta = 100$ — коэффициент, учитывающий дополнительный расход энергии на деформацию размольного устройства и мелющих тел.

Длина вектора Бюргерса b и плотность d непосредственно связаны с периодом решетки a_{B1} карбида тантала; 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 E_{at} . В случае кубических карбидов MC_y со структурой $B1$ энергия u одной парной межатомной связи $M-C$ равна $E_{at}(y)/6N_A$ [17]. В кубических карбидах движение дислокаций происходит в основном по системе скольжения $\{111\}\langle 110 \rangle$, 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 [17–19] показано, что в этом случае $q/s_f = 4\sqrt{3}/a_{B1}^2(y)$ и $qu/s_f = (2\sqrt{3})E_{at}(y)/[3N_A a_{B1}^2(y)]$. Плотность кубического карбида MC_y равна $d(y) = 4M_{MC_y}/N_A a_{B1}^3(y)$, где N_{MC_y} — молекулярная масса карбида. Поскольку $f_s/f_v = 6$, постоянная A в формуле (1) имеет вид $A = (f_s/f_v)qu/s_f d = \sqrt{3}E_{at}a_{B1}(y)/M_{MC_y}$ [18,19].

В работах [1] (с. 422) и [2] (с. 416) в соответствии с циклом Борна–Габера [25,26] показано, что энергия атомизации нестехиометрических карбидов MC_y определяется как

$$E_{at}(y, 298) = \Delta_s H_M^{\circ}(298) + y\Delta_s H_C^{\circ}(298) - \Delta_f H_{MC_y}^{\circ}(y, 298), \quad (2)$$

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 образования $\Delta_f H_{TaC_y}^{\circ}(y, 298)$ карбида TaC_y определена в [1,2]. С учетом энтальпий испарения углерода и тантала зависимость энергии атомизации кубического карбида TaC_y от содержания углерода y имеет вид $E_{atTaC_y}(y, 298) = 726.1 + 1060.1y - 144.4y^2$ [kJ · mol⁻¹] [18,19].

Зависимость периода решетки $a_{B1}(y)$ от состава неупорядоченного кубического карбида TaC_y (рис. 8), построенная по результатам наиболее надежного экспериментального исследования [27], описывается функцией $a_{B1}(y) = 0.43256 + 0.00869y + 0.00441y^2$ [nm].

Наличие зависимостей периода решетки $a_{B1}(y)$ карбида тантала позволяет получить зависимости длины вектора Бюргерса $b(y)$ и плотности $d(y)$ от состава TaC_y.

В литературе очень мало сведений об упругих свойствах карбида TaC_y в зависимости от состава и температуры. Упругие свойства неупорядоченного кубического карбида тантала TaC_y с относительным содержанием углерода в интервале $0.90 \leq y \leq 1.0$ при температуре ~ 298 К измерялись или рассчитывались в работах [28–38]. На рис. 9 показаны зависимости модуля сдвига $G(y)$ и коэффициента Пуассона $\nu(y)$ от состава TaC_y, построенные по экспериментальным [29–33,35] и теоретическим [28,36] данным. Эти зависимости описываются численными функциями $G(y) = -870.0 + 2219.5y - 1126.0y^2$ [GPa] и $\nu(y) = -0.2203 + 0.4466y$. Результаты расчетов [37,38] на рис. 9 не учтены, так как отличаются от данных других авторов. Согласно расчету [37], модуль сдвига G и коэффициент Пуассона ν карбида TaC_{1.00} равны 209 GPa

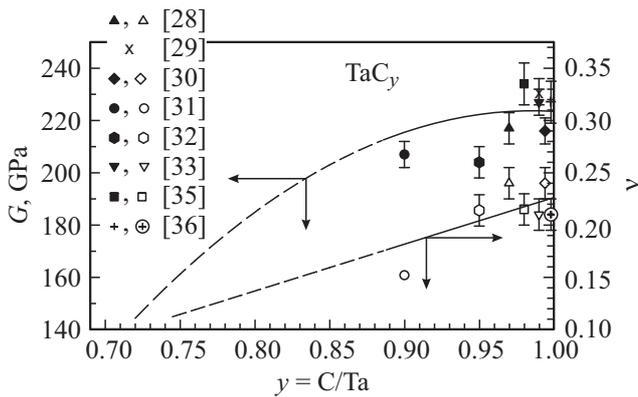


Рис. 9. Изменение модуля сдвига G и коэффициента Пуассона ν в области гомогенности неупорядоченного кубического карбида тантала TaC_y при температуре ~ 298 К. Темные и светлые символы отвечают модулю сдвига G и коэффициенту Пуассона ν соответственно.

и 0.23 соответственно; по-видимому, величина модуля сдвига G в работе [37] несколько занижена. Явно занижен модуль сдвига $G = 188$ ГПа карбида $TaC_{1.00}$ при нормальном давлении, рассчитанный в работе [38].

Использование найденных зависимостей энергии атомизации $E_{at}(y)$, периода решетки $a_{B1}(y)$, вектора Бюргера $b(y)$, модуля сдвига $G(y)$ и коэффициента Пуассона $\nu(y)$ от состава TaC_y позволило рассчитать аналогичные зависимости для постоянных A и B , входящих в формулу (1): $A(y) = 0.00348 + 0.0031y$ [$J \cdot m \cdot kg^{-1}$] и $B(y) = -2.383 + 5.770y - 2.649y^2$ [$J \cdot m \cdot kg^{-1}$].

Величина $\varepsilon(t, M) = \varepsilon_{max}[t/(t + \tau)][m/(M - p)]$, входящая в формулу (1), представляет собой зависимость микронапряжений от продолжительности размола t и массы $M > 0$ размалываемого порошка (τ , m и p — нормирующие параметры) [17]. Согласно [17], 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 сдвиге (предел текучести), K_c — модуль всестороннего сжатия.

В литературе нет систематических сведений о влиянии состава карбида TaC_y на прочность при изгибе или сжатии. Поэтому оценим, в каком направлении изменяется (увеличивается или уменьшается) прочность при отклонении состава карбида от стехиометрии. Разрушающее напряжение зависит в основном от упругих характеристик вещества. Согласно литературным данным и сделанным оценкам (рис. 9), модуль сдвига карбида TaC_y при изменении состава от $TaC_{1.0}$ до $TaC_{0.72}$ уменьшается с ~ 225 до ~ 145 ГПа, или на $\sim 35\%$. Поэтому при отклонении состава карбида от стехиометрии разрушающее напряжение должно уменьшаться. Прочность при сжатии пропорциональна энергии межатомных связей, которая в первом приближении пропорциональна энергии атомизации E_{at} [17]. В соответствии с зависимостью $E_{at TaC_y}(y, 298) =$

$= 726.1 + 1060.1y - 144.4y^2$ [$kJ \cdot mol^{-1}$] [18,19] при изменении состава карбида от $TaC_{1.00}$ до $TaC_{0.72}$ энергия атомизации уменьшается на $\sim 14\%$, поэтому предел прочности при сжатии тоже должен уменьшаться.

Согласно [39], прочность на сжатие спеченных карбидов циркония, ниобия, тантала и их твердых растворов примерно одинакова и равна ~ 1.9 ГПа. По оценке [40] предел прочности при сжатии σ_c карбида $TaC_{1.0}$ при температуре ~ 300 и ~ 1170 К равен ~ 1.05 и ~ 0.81 ГПа. Согласно [32], для карбида $TaC_{0.95}$ при температуре ~ 1970 К предел текучести при сжатии σ_c составляет ~ 1.03 ГПа. Экстраполяция этой величины к 300 К с использованием температурной зависимости σ_c [40] дает $\sigma_c(300\text{ К}) \approx 1.5$ ГПа для $TaC_{0.95}$. Прочность на изгиб карбида $TaC_{0.72}$ при ~ 300 К равна ~ 0.39 ГПа [41]. Перечисленные немногочисленные данные получены на пористых образцах и явно занижены. Согласно [18,19], предел прочности и энергия атомизации карбида $NbC_{1.0}$ равны ~ 3.7 ГПа и ~ 1580 $kJ \cdot mol^{-1}$ соответственно. Энергия атомизации карбида $TaC_{1.0}$ равна ~ 1640 $kJ \cdot mol^{-1}$. С учетом этих данных и приближения пропорциональности σ_c и E_{at} карбидов ниобия и тантала предел прочности карбида $TaC_{1.0}$ равен ~ 3.85 ГПа. Из данных об изменении G и ν следует, что модуль всестороннего сжатия K_c при изменении состава карбида тантала от $TaC_{1.0}$ до $TaC_{0.72}$ уменьшается в 2.5–3.0 раза. Если при изменении состава TaC_y предел прочности при сжатии уменьшается таким же образом, как модуль K_c , то для $TaC_{0.72}$ $\sigma_c \approx 1.3$ ГПа и $\sigma_c(y) \approx -5.26 + 9.11y$ [ГПа]. С учетом оцененных зависимостей $K_c(y)$, $G(y)$ и $\sigma_c(y)$ микронапряжения в

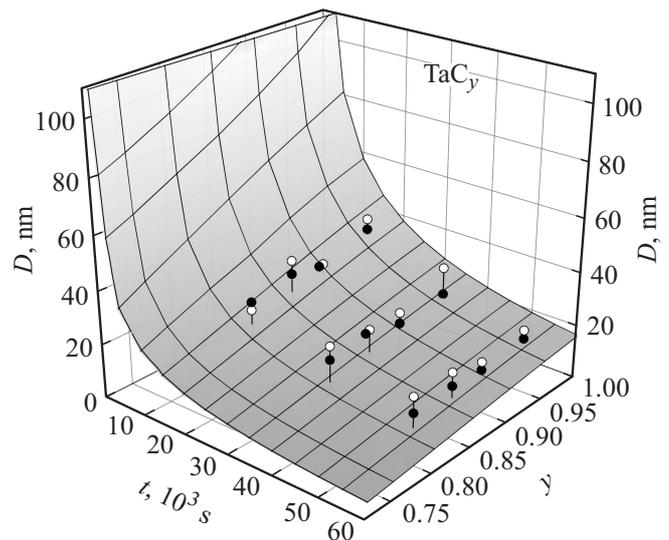


Рис. 10. Влияние состава y карбида тантала TaC_y и продолжительности размола t на размер частиц нанопорошков. Теоретическая зависимость $D_{theor}(y, t)$ рассчитана при $M = 10$ г, $D_{in} = 6 \mu m$ и $E_{mill}(t) = 0.781t$ [J]. Светлые и темные кружки — экспериментальные значения среднего размера частиц, определенные методами рентгеновской дифракции и БЭТ соответственно.

размолотых порошках карбида тантала TaC_y описаны функцией $\varepsilon(y, t, M) = \varepsilon_{\max}(y)[t/(t + \tau)][m/(M - p)]$, где $\varepsilon_{\max}(y) = (-0.0044 + 0.0186y)$, $\tau = 11609.1$ s, $m = 0.004157$ kg и $p = 0.005233$ kg.

Использование в формуле (1) найденных зависимостей величин $A(y)$, $B(y)$, $b(y) = (\sqrt{2}/2)a_{B1}(y)$ и $\varepsilon_{\max}(y)$ позволяет проанализировать влияние нестехиометрии на размол порошков TaC_y.

Влияние нестехиометрии на размол крупнозернистого порошка карбида тантала со средним размером частиц $D_{\text{in}} = 6 \mu\text{m}$ показано на рис. 10. Теоретическая зависимость $D_{\text{theor}}(y, t)$ рассчитана для нестехиометрического карбида тантала по формуле (1) с учетом найденных зависимостей параметров $A(y)$ и $B(y)$ от состава TaC_y. Быстрое уменьшение размера частиц порошка до 100 nm и менее происходит в течение первого часа размолла. Увеличение продолжительности размолла до 15 h и более сопровождается медленным асимптотическим уменьшением размера частиц. Это согласуется с экспериментальными результатами, полученными при размолу карбидных порошков TaC_{0.81}, TaC_{0.86}, TaC_{0.90} и TaC_{0.96} в течение 5, 10 и 15 h. Несколько меньшие рассчитанные размеры $D(y, t)$ частиц карбида тантала по сравнению с экспериментально найденными обусловлены тем, что использованные для расчета данные по модулю сдвига G карбида TaC_y занижены, так как измерения [29–33,35] упругих характеристик выполнялись на пористых образцах.

4. Заключение

Впервые получены нанокристаллические порошки нестехиометрического карбида тантала со средним размером наночастиц от ~ 20 до ~ 40 nm. Для получения нанопорошков использован метод высокоэнергетического размолла. Экспериментальные результаты сопоставлены с моделью механического размолла порошков, которая позволяет учесть влияние нестехиометрии на размол порошков сильно нестехиометрических соединений. На примере нестехиометрического кубического карбида тантала TaC_y показано, что при одинаковых параметрах размолла размер частиц D получаемого порошка зависит от относительного содержания углерода y , т.е. от состава карбида. При прочих равных условиях меньшему модулю сдвига соответствует меньший размер частиц порошка, полученного размоллом.

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–NY–London (2001). 607 p.
- [2] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле. УрО РАН, Екатеринбург (2001). 580 с.
- [3] E. Rudy, D.P. Harmon. In: Ternary phase equilibria in transition metal–Boron–carbon–silicon systems. Pt I. Related binary systems. V. V. Tech. Report AFML-TR-65-2. Metals and Ceramics Division, Air Force Materials Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, USA (1965). P. 1.
- [4] 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.
- [5] A.I. Gusev, A.A. Rempel. Phys. Status Solidi A **163**, 2, 273 (1997).
- [6] A.I. Gusev, A.A. Rempel. In: Materials science of carbides, nitrides and borides / Eds Y.G. Gogotsi, R.A. Andrievski. Kluwer Academic Publ., Dordrecht. (1999). P. 47.
- [7] L. Ramqvist. Jernkontorets Ann. **152**, 9, 467 (1968).
- [8] A.S. Kurlov, A.I. Gusev. Tungsten. Carbides: structure, properties and application in hardmetals. Springer, Cham–Heidelberg–NY–Dordrecht–London (2013). 256 p.
- [9] M. Kirihara, J. Yamamoto, T. Noguchi, Y. Hirai. Tetrahedron Lett. **50**, 10, 1180 (2009).
- [10] M. Kirihara, J. Yamamoto, T. Noguchi, A. Itou, S. Naito, Y. Hirai. Tetrahedron **65**, 50, 10477 (2009).
- [11] M. Kirihara, A. Itou, T. Noguchi, J. Yamamoto. Synlett **21**, 10, 1557 (2010).
- [12] A.I. Gusev, A.A. Rempel. Nanocrystalline materials. Cambridge Int. Sci. Publ., Cambridge (2004). 351 p.
- [13] А.С. Курлов, А.И. Гусев. Письма в ЖТФ **33**, 19, 46 (2007).
- [14] A.I. Gusev, A.S. Kurlov. Nanotechnology **19**, 26, 265302 (2008).
- [15] А.И. Гусев, А.С. Курлов. Неорган. материалы **45**, 1, 38 (2009).
- [16] 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. Rödhammer, H. Wildner. Plansee Group, Reutte, Austria (2009). V. 3. P. GT24/1.
- [17] А.С. Курлов, А.И. Гусев. ЖТФ **81**, 7, 76 (2011).
- [18] А.С. Курлов, А.И. Гусев. ФТТ **55**, 12, 2398 (2013).
- [19] A.S. Kurlov, A.I. Gusev. J. Alloys Comp. **582**, 108 (2014).
- [20] А.А. Ремпель, А.И. Гусев. ФТТ **42**, 7, 1243(2000).
- [21] XPert Plus Version 1.0. Program for Crystallography and Rietveld Analysis Philips Analytical B.V. © Koninklijke Philips Electronics N.V.
- [22] А.С. Курлов, А.И. Гусев. ФХС **33**, 3, 383 (2007).
- [23] А.И. Гусев, А.С. Курлов. Металлофизика и новейшие технологии **30**, 5, 679 (2008).
- [24] G.K. Williamson, R.E. Smallman. Phil. Mag. (Ser. 8) **1**, 1, 34 (1956).
- [25] M. Born. Verhandlungen Deutsch. Phys. Ges. **21**, 1/2, 13 (1919).
- [26] F. Haber. Verhandlungen Deutsch. Phys. Ges. **21**, 750 (1919).
- [27] В.Н. Липатников, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **26**, 12, 2522 (1990).
- [28] D.J. Rowcliffe, G.E. Hollox. Mater. Sci. **6**, 10, 1270 (1971).
- [29] C.K. Jun, P.T.B. Shaffer. J. Less-Common Met. **23**, 4, 367 (1971).
- [30] H.L. Brown, P.E. Armstrong, C.P. Kempter. J. Chem. Phys. **45**, 2, 547 (1966).
- [31] R.W. Bartlett, C.W. Smith. J. Appl. Phys. **38**, 13, 5428 (1967).
- [32] В.И. Князев, Г.А. Рымашевский, В.С. Белов, В.М. Шавелин. В кн.: Методы исследования тугоплавких материалов / Под ред. Ю.В. Милосердина. Атомиздат, М. (1970). С. 35.

- [33] В.Г. Букатов, О.С. Коростин, В.И. Князев. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **11**, 2, 370 (1975).
- [34] В.Г. Букатов, В.И. Князев, О.С. Коростин, В.М. Баранов. В кн.: Карбиды и сплавы на их основе. Наук. думка, Киев (1976). С. 111.
- [35] S.P. Dodd, M. Cankurtaran, B. James. J. Mater. Sci. **38**, 6, 1107 (2003).
- [36] L. López-de-la-Torre, B. Winkler, J. Schreuer, K. Knorr, M. Avalos-Borja. Solid State Commun. **134**, 4, 245 (2005).
- [37] X.-G. Lu, M. Selleby, B. Sundman. Acta Mater. **55**, 1215 (2007).
- [38] F. Peng, L. Han, H. Fu, X. Cheng. Phys. Status Solidi B **246**, 7, 1590 (2009).
- [39] 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.
- [40] В.И. Туманов, С.И. Юдковский, В.В. Чернышев. Металлы **4**, 212 (1968).
- [41] H.A. Johansen, J.G. Clearly. J. Electrochem. Soc. **113**, 4, 378 (1966).