

13,12

## Плотность и размер частиц нанокристаллических порошков кубического карбида ниобия NbC<sub>y</sub>

© А.С. Курлов, А.И. Гусев<sup>†</sup>

Институт химии твердого тела УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>†</sup> E-mail: gusev@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 12 мая 2016 г.)

Методом гелиевой пикнометрии измерена плотность крупнокристаллических (со средним размером частиц 3–5 мкм) и нанокристаллических порошков карбида ниобия NbC<sub>y</sub> ( $0.77 \leq y \leq 0.96$ ) с разным средним размером частиц от 60 до 30 nm. Нанопорошки получены высокоэнергетическим размолотом исходных крупнокристаллических порошков карбида ниобия. Размер частиц в порошках карбида ниобия оценен методами рентгеновской дифракции и Брунауэра–Эммета–Тейлора. Показано, что плотность нанопорошков, измеренная методом гелиевой пикнометрии, занижена по сравнению с истинной плотностью вследствие адсорбции гелия высокоразвитой поверхностью карбидных нанопорошков.

DOI: 10.21883/FTT.2017.01.43971.182

### 1. Введение

В последнее время развиваются методы получения веществ и материалов в нанокристаллическом состоянии. Это связано с модификацией свойств твердых веществ при уменьшении размера кристаллитов (частиц) до 20–30 nm и менее [1,2]. Эффективным методом получения нанокристаллических порошков является высокоэнергетический размол (high-energy ball milling), относящийся к нанотехнологиям группы „сверху-вниз“ (top-down) [3]. Размол широко используется для получения нанопорошков карбидов переходных металлов IV–VI групп [4–6], являющихся наиболее твердыми из известных веществ.

Карбид ниобия NbC<sub>y</sub> с кубической (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структурой *B1* обладает широкой областью гомогенности от NbC<sub>0.72</sub> до NbC<sub>1.00</sub> [7] и входит в группу сильно нестехиометрических соединений. В последние два года авторами настоящей работы выполнена серия исследований микроструктуры наноразмерных порошков карбида ниобия [8–12] в зависимости от нестехиометрии, степени гомогенности, малого размера частиц, микродеформаций, анизотропии решеточных искажений.

В настоящей работе впервые обсуждается влияние нестехиометрии и размера частиц на измеряемую плотность порошков карбида ниобия с учетом площади их удельной поверхности.

### 2. Образцы и экспериментальные методы

Крупнокристаллические порошки кубических (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) карбидов NbC<sub>0.77</sub>, NbC<sub>0.84</sub>, NbC<sub>0.93</sub> и NbC<sub>0.96</sub> со структурой *B1* были синтезированы высокотемпературным твердофазным вакуумным спеканием [7] авторами работы [13] по запатентованной методике [14]. Порошки

содержат как крупные частицы размером до 4–6 μm, так и мелкие частицы размером 500 nm и менее. Однако мелкие частицы связаны между собой и образуют большие разветвленные агломераты размером до 2–5 μm.

Нанокристаллические порошки карбида NbC<sub>y</sub> получили размолотом исходных крупнокристаллических порошков в планетарной шаровой мельнице PM-200 Retsch. Мелющие шары и футеровка размольных стаканов изготовлены из твердого сплава WC — 6 wt.% Co. Во всех экспериментах масса *m* порошка, взятого для размолоты, составляла 10 g; объем изопропилового спирта, добавляемого при размолоте, составлял 15 ml. Методика размолоты описана в работах [5,6,15,16]. Энергия  $E_{\text{mill}}$ , затраченная на размол в течение 5, 10 и 15 h, равна 14.1, 28.1 и 42.2 kJ [17,18]. Удельная энергия размолоты, отнесенная на 1 mol карбида ниобия NbC<sub>y</sub> с молекулярной массой *M*, равна  $E_{\text{sp-moll}}^{\text{mol}} = E_{\text{mill}} \times (M/m)$  и для карбидов, размолотых в течение 5, 10 и 15 h, составляет от ~ 144 до ~ 441 kJ · mol<sup>-1</sup> (см. таблицу).

Кристаллическую структуру и фазовый состав нестехиометрических карбидов ниобия определяли методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 методом Брэгга–Брентано в интервале углов  $2\theta$  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 [19]. Средний размер *D* областей когерентного рассеяния в первом приближении рассматривали как средний размер малых частиц и определяли по уширению дифракционных отражений в соответствии с методикой [5,6,20]. Дифракционные отражения описывали функцией псевдо-Фойгта.

Морфологию и размер частиц исходных и размолотых порошков NbC<sub>y</sub> изучали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6390 LA.

Влияние продолжительности  $t$  и энергии  $E_{\text{sp-mill}}^{\text{mol}}$  размола на период решетки  $a_{B1}$ , площадь удельной поверхности  $S_{\text{sp}}$ , средний размер частиц  $D$  и плотность  $\rho$  порошков NbC<sub>y</sub>

| NbC <sub>y</sub>    | $t, \text{h}$ | $E_{\text{sp-mill}}^{\text{mol}}, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $a_{B1} \pm 0.00005, \text{nm}$ | $S_{\text{sp}} \pm 20, \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | $D \pm 5, \text{nm}$ |         | $\rho, \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ |                              |                             | $\Delta\rho = \rho_x - \rho_{\text{pHe}} \pm 0.03, \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ |
|---------------------|---------------|--|---------------------------------|--|----------------------|---------|---------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|---|
|                     |               |  |                                 |  | БЭТ                  | рентген | $\rho_x \pm 0.01$                     | $\rho_{\text{pHe}} \pm 0.01$ | $\rho_{\text{pl}} \pm 0.01$ |   |
| NbC <sub>0.77</sub> | 0             | 0  | 0.44373                         | 0.282  | 2730                 | —       | 7.77                                  | —                            | —                           | —   |
|                     | 5             | 144  | 0.44352                         | 12.435   | 62                   | 48      | 7.76                                  | 7.41                         | 7.51                        | 0.25  |
|                     | 10            | 287  | 0.44350                         | 18.003   | 43                   | 41      | 7.78                                  | 6.95                         | 6.85                        | 0.83  |
|                     | 15            | 431  | 0.44351                         | 21.144   | 36                   | 23      | 7.78                                  | 6.67                         | 6.69                        | 1.11  |
| NbC <sub>0.84</sub> | 0             | 0  | 0.44596                         | 0.155  | 4950                 | —       | 7.71                                  | 7.69                         | 7.70                        | 0.02  |
|                     | 5             | 145  | 0.44561                         | 13.742   | 56                   | 48      | 7.73                                  | 7.02                         | 6.95                        | 0.71  |
|                     | 10            | 289  | 0.44536                         | 20.041   | 38                   | 50      | 7.74                                  | 6.60                         | 6.58                        | 1.14  |
|                     | 15            | 433  | 0.44523                         | 23.657   | 32                   | 28      | 7.75                                  | 6.32                         | 6.28                        | 1.43  |
| NbC <sub>0.93</sub> | 0             | 0  | 0.44667                         | 1.190  | 645                  | —       | 7.76                                  | 7.70                         | 7.81                        | 0.06  |
|                     | 5             | 147  | 0.44645                         | 14.485   | 53                   | 43      | 7.77                                  | 7.23                         | 7.41                        | 0.54  |
|                     | 10            | 292  | 0.44629                         | 18.861   | 41                   | 44      | 7.78                                  | 6.78                         | 6.76                        | 1.00  |
|                     | 15            | 439  | 0.44601                         | 26.650   | 29                   | 30      | 7.79                                  | 6.05                         | 6.03                        | 1.74  |
| NbC <sub>0.96</sub> | 0             | 0  | 0.44675                         | 0.230  | 3340                 | —       | 7.78                                  | 7.73                         | 7.80                        | 0.05  |
|                     | 5             | 147  | 0.44635                         | 14.216   | 54                   | 64      | 7.81                                  | 6.86                         | 6.97                        | 0.95  |
|                     | 10            | 293  | 0.44612                         | 20.484   | 37                   | 31      | 7.80                                  | 6.45                         | 6.46                        | 1.35  |
|                     | 15            | 441  | 0.44602                         | 24.962   | 31                   | 22      | 7.82                                  | 6.19                         | 6.12                        | 1.63  |

Удельную поверхность  $S_{\text{sp}}$  исходных карбидных порошков и тех же порошков после размола определяли методом Брунауэра–Эммета–Тейлора (БЭТ) по изотермам низкотемпературной сорбции паров молекулярного азота при температуре 77 К на приборе Gemini VII 2390t Surface Area Analyzer. В приближении одинакового размера и шарообразной формы всех частиц по величине удельной поверхности  $S_{\text{sp}}$  оценивали средний размер частиц  $D = 6/\rho S_{\text{sp}}$  ( $\rho$  — плотность карбида).

Пикнометрическую плотность  $\rho_{\text{pHe}}$  исходных и размолотых карбидных порошков определяли с помощью гелиевого пикнометра Ассурис II 1340, используя измерительную камеру объемом 1 см<sup>3</sup>. Перед измерением удельной поверхности и пикнометрической плотности порошки сушили в вакууме 10 Па при температуре 573 К в течение 1 h. Дополнительно плотность  $\rho_{\text{pl}}$  порошков карбида ниобия измеряли методом жидкостной пикнометрии [21,22] при температуре 298 К. В качестве рабочей жидкости использовали очищенный керосин. Плотность  $\rho_{\text{pl}}$  рассчитывали по формуле

$$\rho_{\text{pl}} = \frac{m}{M_0 - M_p + m}(\delta - \rho_{\text{air}}) + \rho_{\text{air}}, \quad (1)$$

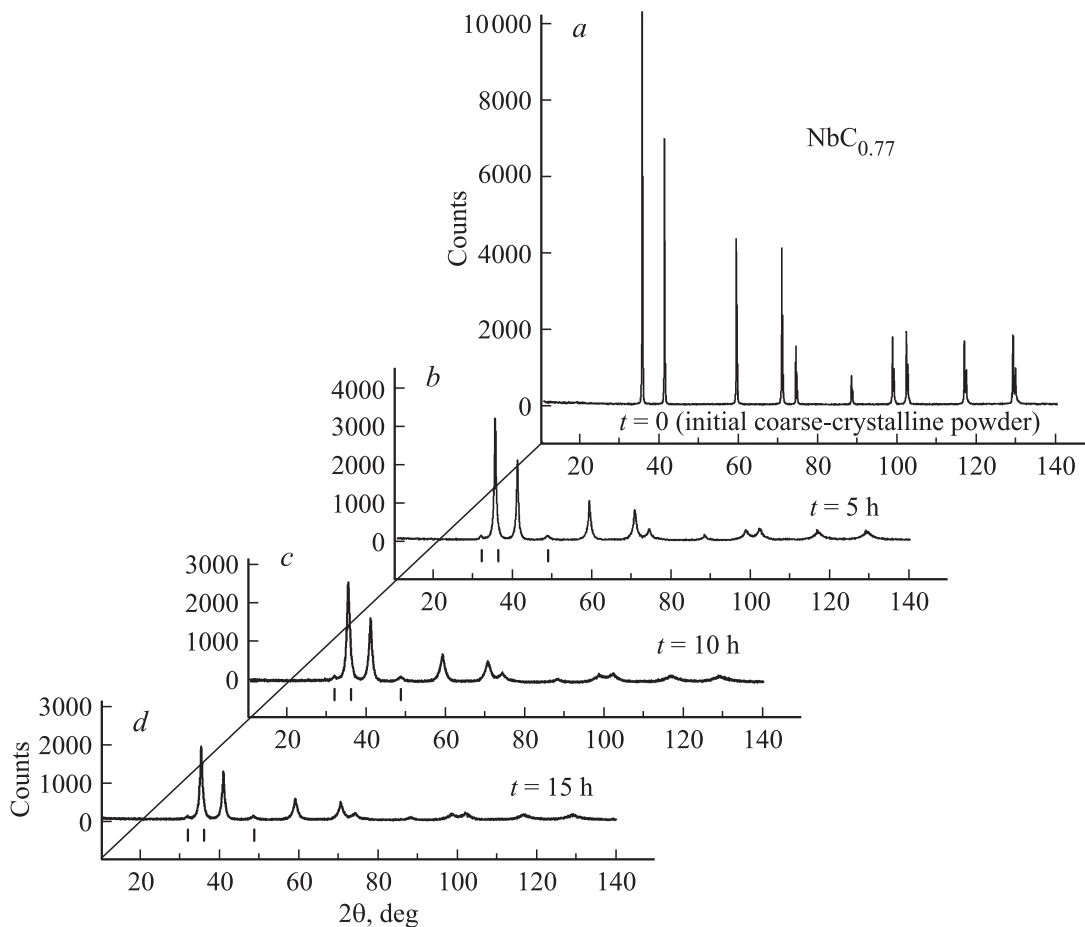
где  $m$  — масса исследуемого вещества;  $M_0$  — масса пикнометра с керосином, доведенным до метки при температуре измерения;  $M_p$  — масса пикнометра с исследуемым веществом и керосином;  $\delta = 0.7837 \text{ g cm}^{-3}$  — плотность керосина при 298 К;  $\rho_{\text{air}} = 0.0012 \text{ g cm}^{-3}$  — плотность воздуха при 298 К. При измерении плотности порошков NbC<sub>y</sub> в керосине пикнометр с суспензией для удаления воздушных пузырьков в течение 3 min подвер-

гали воздействию ультразвука в ванне Reltec ultrasonic bath USB-1/100-TH.

### 3. Влияние размера частиц на измеряемую плотность нанопорошков

Согласно дифракционным данным все исходные порошки карбидов NbC<sub>0.77</sub>, NbC<sub>0.84</sub>, NbC<sub>0.93</sub> и NbC<sub>0.96</sub> являются однофазными и имеют кубическую (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структуру типа B1. Рентгеновская дифракция нанокристаллических порошков, полученных размолом в течение разного времени от 5 до 15 h, обнаружила в них примесную фазу гексагонального карбида вольфрама WC в количестве до 3–4 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.

Увеличение продолжительности размола сопровождается уширением дифракционных отражений, проиллюстрированным на примере карбида NbC<sub>0.77</sub> (рис. 1). Анализ уширения дифракционных отражений показал, что уширение обусловлено как малым размером  $D$  областей когерентного рассеяния (ОКР) в нанопорошках, так и наличием в них микронапряжений. Размер ОКР во всех изученных нанопорошках NbC<sub>y</sub> приведен в таблице. Оценка размера  $D$  частиц по величине удельной поверхности  $S_{\text{sp}}$  порошков (см. таблицу) в пределах ошибок эксперимента согласуется с размером ОКР.



**Рис. 1.** Рентгенограммы исходного крупнокристаллического порошка карбида ниобия  $\text{NbC}_{0.77}$  и нанокристаллических порошков  $\text{NbC}_{0.77}$ , полученных размолем крупнозернистого порошка в течение 5 (*b*), 10 (*c*) и 15 h (*d*). Штрихи на рентгенограммах нанопорошков соответствуют отражениям примесного карбида вольфрама WC.

На рис. 2 как пример показаны SEM изображения исходного крупнокристаллического и нанокристаллических порошков  $\text{NbC}_{0.84}$ , полученных размолем в течение 5, 10 и 15 h. Размер частиц крупнокристаллического порошка составляет от 3 до  $10\ \mu\text{m}$ . В результате 5-часового размола наблюдаемый размер частиц уменьшился до 200–300 nm (рис. 2, *b*), но при большем увеличении видно, что эти частицы — агломераты частиц меньшего размера. Увеличение энергии размола до  $\sim 28$  и  $\sim 42\ \text{kJ}$  ( $t = 10$  и 15 h соответственно) привело к существенному измельчению порошка (рис. 2, *c, d*).

Рентгеновскую плотность  $\rho_X$  карбидов  $\text{NbC}_y$  определяли по формуле

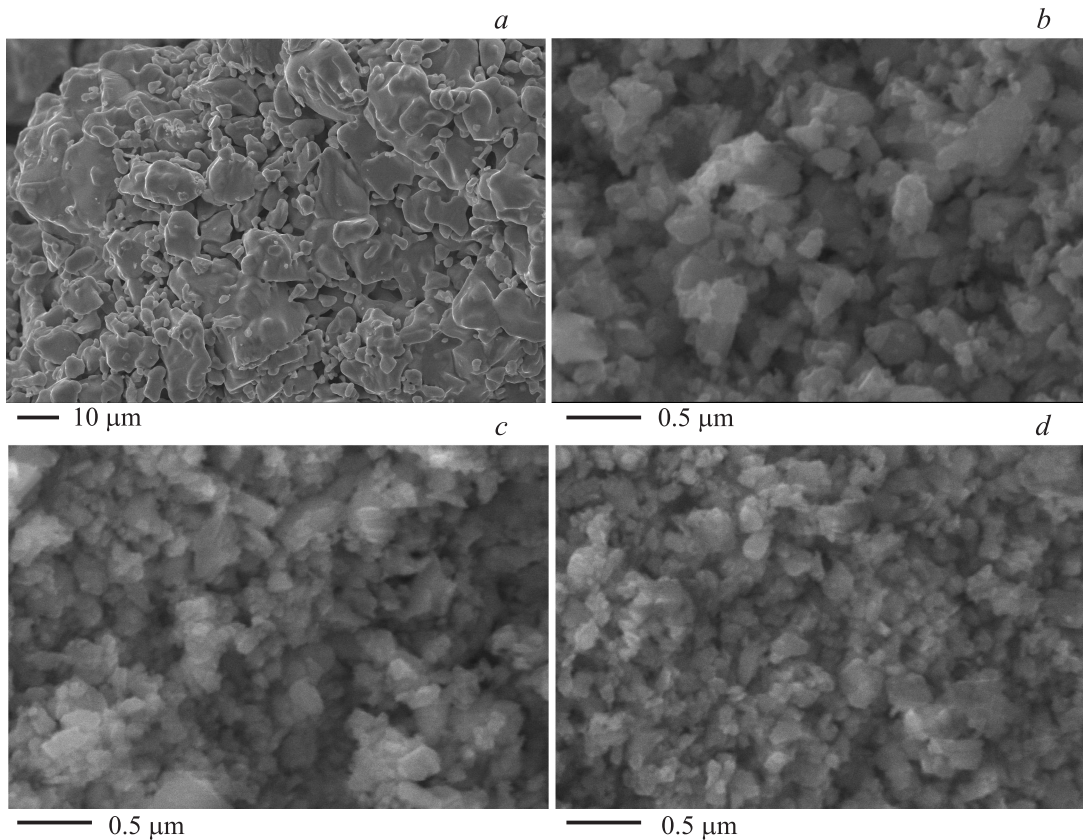
$$\rho_X = nMg/V, \quad (2)$$

где  $n = 4$  — число формульных единиц  $\text{NbC}_y$ , приходящихся на элементарную ячейку карбида с кубической структурой  $B1$ ;  $M$  — молекулярная масса;  $g = 1.66 \cdot 10^{-27}\ \text{kg}$  — атомная единица массы;  $V = a_{B1}^3$  — объем элементарной ячейки карбида  $\text{NbC}_y$  с периодом решетки  $a_{B1}$ . Период решетки  $a_{B1}$  и рентгеновская плотность  $\rho_X$  карбидов ниобия практически не

зависят от продолжительности или энергии размола (см. таблицу). Плотности  $\rho_{\text{pHe}}$  и  $\rho_{\text{pl}}$ , измеренные методами гелиевой и жидкостной пикнометрии, неплохо согласуются между собой, но заметно уменьшаются по мере размола порошков (рис. 3).

В нестехиометрических карбидах  $\text{MC}_y$  структурные вакансии содержатся только в углеродной (неметаллической) подрешетке, но в нестехиометрических кубических монооксидах титана, ванадия и ниобия  $\text{M}_x\text{O}_z$  вакансии могут содержаться в кислородной и металлической подрешетках одновременно [7].

Сопоставление рентгеновской и пикнометрической плотностей крупнокристаллических (с размером частиц 3–5  $\mu\text{m}$ ) порошков нестехиометрических монооксидов с двойной дефектностью используется для определения степени заполнения узлов металлической и кислородной подрешеток атомами металла и кислорода соответственно [23–25]. В этом случае меньшая пикнометрическая плотность  $\rho_{\text{pHe}}$  (или  $\rho_{\text{pl}}$ ) по сравнению с рентгеновской плотностью  $\rho_X$  является свидетельством присутствия структурных вакансий в металлической подрешетке. В монооксидах  $\text{M}_x\text{O}_z$  степень заполнения атомами ме-



**Рис. 2.** Сканирующая электронная микроскопия порошков карбида NbC<sub>0.84</sub>: (a) исходный крупнокристаллический порошок содержит большие частицы размером от  $\sim 3$  до  $\sim 8 \mu\text{m}$ ; (b), (c), (d) нанокристаллические порошки, полученные разломом исходного порошка в течение 5, 10 и 15 h соответственно.

талла узлов металлической подрешетки определяется как  $x = \rho_p V c_M / n A_M g$ , где  $c_M$  и  $A_M$  — массовая доля металла в оксиде и атомная масса металла.

Нестехиометрические карбиды ниобия не обладают двойной дефектностью. Свидетельством этого является совпадение рентгеновской и пикнометрических плотностей исходных крупнокристаллических порошков (см. таблицу). Заметная разница плотностей  $\rho_X$  и  $\rho_{\text{pHe}}$  (или  $\rho_{\text{pl}}$ ) наблюдается только для нанопорошков. Удельная поверхность крупнокристаллических 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 удельная поверхность очень велика. В результате объем газа, адсорбированного поверхностью, или несмачиваемость поверхности жидкостью заметно влияют на измеренные объем образца и его пикнометрическую плотность. Объем завышается, а плотность занижается, что и наблюдается экспериментально.

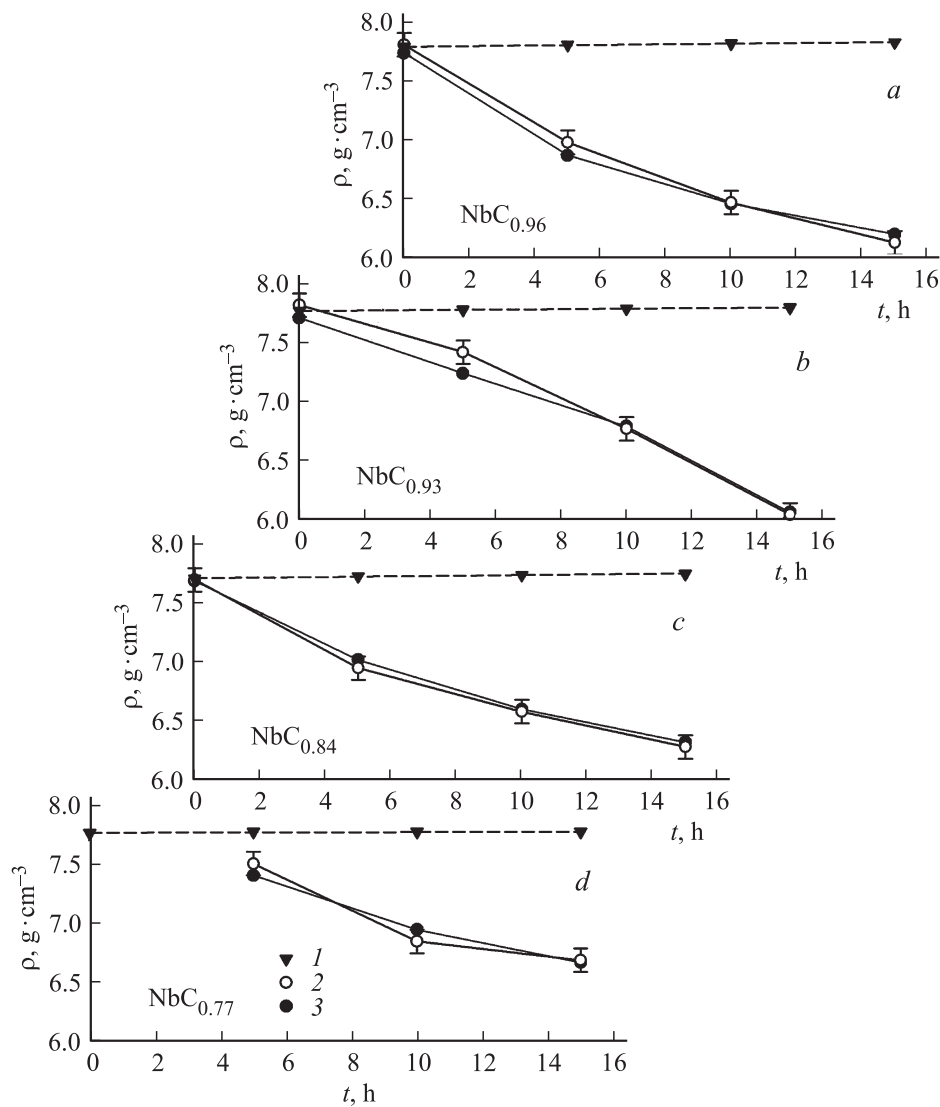
Влияние площади удельной поверхности и поверхностной адсорбции газа на измеряемую плотность нанопорошков было рассмотрено ранее [26] на примере гелиевого пикнометра АссиРус 1340. Принцип действия гелиевого пикнометра показан на рис. 4. Пикнометр

состоит из эталонной камеры объемом  $V_{\text{et}}$  и измерительной камеры объемом  $V_{\text{cell}} = 1 \text{ cm}^3$ , в которую помещен образец исследуемого твердого вещества объемом  $V_s$ . Камеры соединены через клапан и оснащены датчиками давления. Первоначально эталонная камера заполняется гелием под повышенным давлением  $P_1$ , а измерительная камера заполняется гелием под атмосферным давлением  $P_{\text{atm}}$ . Затем открывается клапан и давление газа в камерах выравнивается до величины  $P_2$ , причем  $P_1 > P_2 > P_{\text{atm}}$ .

В [26] показано, что объем  $V_s$  крупнокристаллического вещества определяется как

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

Формула (3) верна для крупнокристаллического порошка, когда удельная поверхность  $S_{\text{sp}}$  (площадь поверхности, отнесенная на единицу массы) невелика и поверхностная адсорбция гелия пренебрежимо мала. При известной массе  $m$  исследуемого вещества конечный результат выдается как плотность  $\rho_s = m/V_s$ , которая соответствует истинной плотности крупнозернистого вещества (порошка) с частицами размером несколько микрон и более.



**Рис. 3.** Изменение пикнометрической плотности порошков карбида ниобия  $NbC_y$  с  $y = 0.96$  (a),  $0.93$  (b),  $0.84$  (c),  $0.77$  (d) в зависимости от продолжительности  $t$  размола: (1) рентгеновская плотность  $\rho_X$ ; (2) и (3) плотности  $\rho_l$  и  $\rho_{He}$ , измеренные методами жидкостной и гелиевой пикнометрии соответственно.

Нанокристаллические порошки обладают очень большой удельной поверхностью. Благодаря высокоразвитой поверхности нанопорошки адсорбируют часть газа [27]. Вследствие адсорбции давление газа понижается, измеренный объем  $V_{s-nano}$  оказывается завышенным, а плотность порошка заниженной.

Первоначально эталонная камера заполнена гелием под повышенным давлением  $P_1$ , и число молей He в ней равно  $n_{et1} = P_1 V_{et} / RT$ . В измерительной камере гелий находится под атмосферным давлением  $P_{atm}$ . Если в начальный момент времени число молей газа, адсорбированного поверхностью нанопорошка, равно  $\Delta n_1$ , то в соответствии с уравнением Менделеева–Клапейрона  $\Delta n_1 = P_{atm} \Delta V_1 / RT$ , а общее число молей гелия в измерительной камере равно  $n_{c1} = P_{atm} (V_{cell} - V_{s-nano}) / RT + \Delta n_1$ . После выравнивания давления в камерах до величины  $P_2$  и учета зависи-

мости количества адсорбированного гелия от величины давления число молей He в измерительной и эталонной камерах равно  $n_{c2} = P_2 (V_{cell} - V_{s-nano}) / RT + \Delta n_2$  и  $n_{et2} = P_2 V_{et} / RT$  соответственно. Поскольку  $P_2 > P_{atm}$ , то  $\Delta n_2 > \Delta n_1$ . Количество гелия в обеих камерах не изменилось, поэтому

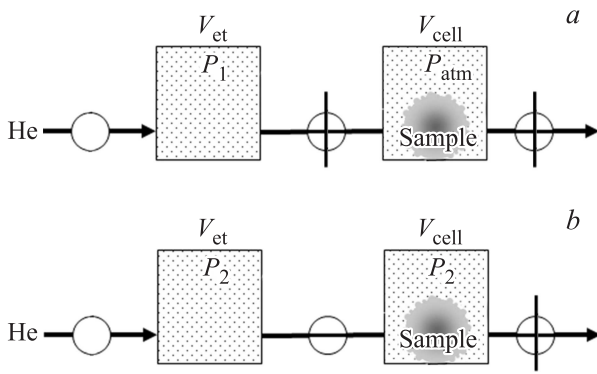
$$n_{et1} + n_{c1} = n_{et2} + n_{c2}. \quad (4)$$

Подставляя вместо  $n_{et1}$ ,  $n_{c1}$  и  $n_{c2}$  их значения, выраженные через давления и объемы, получим

$$P_1 V_{et} + P_{atm} (V_{cell} - V_{s-nano}) + \Delta n_1 RT = P_2 V_{et} + P_2 (V_{cell} - V_{s-nano}) + \Delta n_2 RT \quad (5)$$

или

$$(P_2 - P_{atm}) V_{s-nano} = (P_2 - P_{atm}) V_{cell} - (P_1 - P_2) V_{et} + (\Delta n_2 - \Delta n_1) RT. \quad (6)$$



**Рис. 4.** Схема работы гелиевого пикномера с объемом измерительной камеры  $V_{cell} = 1 \text{ см}^3$ . (a) первоначальное состояние перед измерением, (b) состояние во время измерения,  $V_{et}$  — объем эталонной камеры,  $P_1 > P_2 > P_{atm}$  — давление гелия He в камерах на разных этапах измерения.

Из (6) следует, что измеренный объем нанопорошка имеет вид

$$V_{s-nano} = V_{cell} - V_{et} \left( \frac{P_1 - P_{atm}}{P_2 - P_{atm}} - 1 \right) + \frac{(\Delta n_2 - \Delta n_1)RT}{P_2 - P_{atm}}. \quad (7)$$

Из сравнения выражений (3) и (7) ясно, что из-за адсорбции гелия поверхностью нанопорошка объем  $V_{s-nano}$  завышен на величину  $\Delta V = (\Delta n_2 - \Delta n_1)RT / (P_2 - P_{atm}) > 0$  по сравнению с реальным объемом нанопорошка. Измеренный объем  $V_{s-nano}$  нанопорошка и его плотность  $\rho_{s-nano}$  следует называть кажущимися, так как объем завышен, а плотность занижена (в технике объем и плотность порошков называют насыпными). Именно такая зависимость наблюдается для нанопорошков карбида ниобия — 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.

В работе [26] показано, что разность  $\Delta\rho$  истинной и измеренной плотностей равна

$$\Delta\rho = \rho_x^2 \frac{kRT}{c(3\sqrt{3}r^2N_A)(P_2 - P_{atm})} S_{sp} = AS_{sp}, \quad (8)$$

где  $r = 0.031 \text{ nm}$  — атомный радиус He (ковалентный радиус гелия равен  $0.028 \text{ nm}$ ),  $N_A$  — число Авогадро,  $S_{sp}$  — площадь удельной поверхности порошка,  $A$  и  $c > 1$  — постоянные. Поскольку  $S_{sp} \sim 1/D$ , то разность  $\Delta\rho$  истинной и измеренной плотностей обратно пропорциональна среднему размеру  $D$  наночастиц порошка, т. е.

$$\Delta\rho = B/D, \quad (9)$$

где  $B$  — постоянная. Действительно, разность плотностей  $\Delta\rho$  порошков карбида ниобия NbC<sub>y</sub> практически линейно растет при увеличении площади удельной поверхности  $S_{sp}$  и увеличивается по зависимости гипербо-

лического типа при уменьшении размера  $D$  частиц (см. таблицу).

Заниженная плотность  $\rho_{pl}$  нанопорошков карбида ниобия NbC<sub>y</sub>, измеренная методом жидкостной пикнометрии, является следствием их супергидрофобности, объединяющей естественную гидрофобность и шероховатость, что приводит к почти полному несмачиванию поверхности [28–30]. Для описания супергидрофобных поверхностей нанопорошков используют модель Касси–Бакстера [31], когда полости текстуры поверхности заполнены газом и контакт жидкости с порошком представляет собой гетерогенную межфазную границу жидкость–твердое–газ. Коэффициент шероховатости 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  $150\text{--}180^\circ$  [28,29].

Большая разность истинной и измеренной пикнометрической плотностей нанопорошков карбида ниобия свидетельствует о их супергидрофобности и возможности применения как компонента защитных супергидрофобных покрытий.

## 4. Заключение

Измерения плотности крупно- и нанокристаллических порошков нестехиометрического кубического карбида ниобия NbC<sub>y</sub> ( $0.77 \leq y \leq 0.96$ ) с помощью гелиевой и жидкостной пикнометрии показали, что пикнометрическая плотность нанопорошков уменьшается при уменьшении среднего размера частиц и увеличении площади удельной поверхности нанопорошков. Совпадение пикнометрической и рентгеновской плотностей крупнокристаллических карбидных порошков указывает на отсутствие структурных вакансий в металлической подрешетке изученных карбидов ниобия. С учетом этого и большой удельной поверхности нанопорошков меньшая пикнометрическая плотность нанопорошков обусловлена адсорбцией части газа (в случае гелиевой пикнометрии). Вследствие этого измеренный объем нанопорошков оказывается завышенным, а плотность нанопорошков — заниженной. Наблюдаемый эффект меньшей насыпной плотности карбидных нанопорошков следует учитывать при интерпретации результатов измерения плотности.

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

## Список литературы

- [1] A.I. Gusev, A.A. Rempel. Nanocrystalline Materials. Cambridge Int. Sci. Publ., Cambridge (2004). 351 p.
- [2] 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. 2289–2304.

- [3] А.А. Ремпель. Успехи химии **76**, 5, 474 (2007).
- [4] P. Baláz. *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*. Springer, Berlin–Heidelberg (2008). 413 p.
- [5] A.S. Kurlov, A.I. Gusev. *Tungsten Carbides: Structure, Properties and Application in Hard-metals*. Springer, Cham–Heidelberg–N.Y.–Dordrecht–London (2013). 256 p.
- [6] А.С. Курлов, А.И. Гусев. Физика и химия карбидов вольфрама. Физматлит, М. (2013). 272 с.
- [7] 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.
- [8] A.S. Kurlov, A.I. Gusev. *J. Alloys Comp.* **582**, 108 (2014).
- [9] А.С. Курлов, И.А. Бобриков, А.М. Балагуров, А.И. Гусев. Письма в ЖЭТФ **100**, 10, 712 (2014).
- [10] A.S. Kurlov, A.I. Gusev. *Int. J. Refr. Met. Hard. Mater.* **46**, 125 (2014).
- [11] А.С. Курлов, А.И. Гусев. Неорган. материалы **51**, 1, 34 (2015).
- [12] A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, G.D. Bokuchava, R.N. Vasin, A.I. Gusev, A.S. Kurlov, M. Leoni. *Mater. Charact.* **109**, 173 (2015).
- [13] А.А. Ремпель, А.И. Гусев. ФТТ **42**, 7, 1243 (2000).
- [14] L.-M. Berger, M. Hermann, A.I. Gusev, A.A. Rempel. *Offenlegungsschrift DE 198 07 589 A 1*. Int. Cl.6: C 01 B 31/30 (C 04 B 35/36). Bundesrepublik Deutschland: Deutsches Patentamt: Anmeldetag 23.02.1998, Offenlegungstag 10.09.1998. P. 1–3.
- [15] A.I. Gusev, A.S. Kurlov. *Nanotechnology* **19**, 26, 265 302 (2008).
- [16] А.С. Курлов, А.И. Гусев. ЖТФ **81**, 7, 76 (2011).
- [17] A.I. Gusev, A.S. Kurlov, T.D. Bel'kova, A.M. Bel'kov. *Int. J. Refr. Met. Hard. Mater.* **51**, 70 (2015).
- [18] А.И. Гусев, А.С. Курлов, А.М. Бельков, Т.Д. Белькова. ФТТ **57**, 6, 1149 (2015).
- [19] X'Pert Plus Version 1.0. Program for Crystallography and Rietveld analysis Philips Analytical B.V. Koninklijke Philips Electronics N. V.
- [20] A.S. Kurlov, A.I. Gusev. *Phys. Rev. B* **76**, 17, 174 115 (2007).
- [21] Э.М. Бондштедт-Куплетская. Определение удельного веса минералов. Изд-во АН СССР, М. (1951). 128 с.
- [22] С.И. Гаузнер, С.С. Кивилис, А.П. Осокина, А.М. Павловский. Измерение массы, объема и плотности. Изд-во стандартов, М. (1972). 623 с.
- [23] S. Andersson, B. Collen, U. Kuylentierna, A. Magneli. *Acta Chem. Scand.* **11**, 10, 1641 (1957).
- [24] M.D. Banus, T.B. Reed. In: *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids* / Eds L. Eyring, M.O. Keeffe. North-Holland Publ., Amsterdam–London (1970). P. 488–521.
- [25] А.А. Валеева, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. Письма в ЖЭТФ **71**, 11, 675 (2000).
- [26] А.С. Курлов, А.И. Гусев. ФТТ **58**, 8, 1629 (2016).
- [27] А.П. Карнауков. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Наука, Новосибирск (1999). 470 с.
- [28] C.-H. Choi, U. Ulmanella, J. Kim, C.M. Ho, C.-J. Kim. *Phys. Fluids* **18**, 8, 087105 (2006).
- [29] A.M.J. Davis, E. Lauga. *J. Fluid Mech.* **661**, 402 (2010).
- [30] E. Bormashenko, R. Grynyov, G. Chaniel, H. Taitelbaum, Y. Bormashenko. *App. Surf. Sci.* **270**, 98 (2013).
- [31] A.B.D. Cassie, S. Baxter. *Nature* **155**, 3923, 21 (1945).