

Микроструктура нанокристаллического нестехиометрического карбида ванадия $VC_{0.875}$

© А.С. Курлов, А.И. Гусев

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: kurlov@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 11 мая 2012 г.)

Методом высокоэнергетического размолота получен нанокристаллический порошок нестехиометрического карбида ванадия $VC_{0.875}$. Кристаллическая структура, микроструктура, морфология и размерное распределение частиц исходного и размолотого порошков изучены с помощью рентгеновской и лазерной дифракции, сканирующей электронной микроскопии. Для карбида ванадия впервые выполнен модельный расчет зависимости размера частиц нанопорошка $VC_{0.875}$ от продолжительности размолота. Сравнение результатов эксперимента и расчета показало, что 10-часовой размол исходного порошка карбида ванадия со средним размером частиц $\sim 6 \mu m$ позволяет получить нанопорошок со средним размером частиц 40–80 nm.

Работа поддержана проектом УрО РАН № 12-П-234-2003 программы „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“ президиума РАН и проектом № 12-08-00016а РФФИ.

1. Введение

Получение веществ и материалов в нанокристаллическом состоянии — одно из направлений, которое активно развивается в физическом материаловедении в последнее десятилетие [1–3]. Механический размол (ball milling) — простой, эффективный и производительный способ получения различных нанокристаллических порошков с размером частиц до 20 nm и менее. Разрушение твердого тела в результате длительных механических деформаций сжатия, сдвига, изгиба сводится к его постепенному диспергированию и измельчению до порошкообразного состояния. В литературе имеются несколько моделей размолота [4–7]. Согласно [4] при механическом истирании порошков деформация локализуется в полосах сдвига с высокой плотностью дислокаций. Дислокационная модель [5] базируется на предположении о том, что для каждого материала (вещества) существует некоторый минимальный размер D_{min} частиц, который может быть достигнут при размолоте [8,9]; этот размер определяется равновесием между возникновением дислокационной структуры и ее релаксацией при достижении определенного уровня напряжений. Однако модель [5] лишь описывает имеющиеся экспериментальные результаты и постулирует зависимость D_{min} от твердости и модуля сдвига материала, энергии активации миграции вакансий, но не дает функциональной связи энергии размолота с величиной достигнутого размера частиц. Наиболее развитая модель размолота, предложенная и экспериментально подтвержденная в работах [6,7], устанавливает зависимость размера частиц нанокристаллических порошков от структуры и механических свойств размалываемого вещества, с одной стороны, и энергии размолота, с другой стороны. В модели [6,7] использовано представление [10] о неравновесных границах кристаллитов с хаотическими ансамблями внесенных зернограницных дислокаций и

избыточной энергией границ раздела, непосредственно связанной с появлением полей упругих напряжений. Модель [6,7] сформулирована в самом общем виде и применима к любым твердым веществам. В настоящей работе эта модель впервые использована для теоретической оценки условий получения нанокристаллического порошка нестехиометрического карбида ванадия и сопоставления их с результатом эксперимента. Карбид ванадия — один из самых используемых кубических карбидов переходных металлов, он применяется как ингибитор роста зерен в твердых сплавах, является важным элементом структуры легированных сталей. Кубический карбид ванадия VC_y входит в группу сильно нестехиометрических соединений [11,12], обладает широкой областью гомогенности и образует несколько сверхструктур. До сих пор высокоэнергетический размол к нестехиометрическим карбидам не применялся.

2. Образцы и методики эксперимента

Исходный порошкообразный карбид ванадия $VC_{0.875}$ получен карботермическим восстановлением оксида V_2O_5 и затем подвергнут длительному старению при комнатной температуре. По данным химического анализа состаренный карбид ванадия содержит 18.5 ± 0.1 wt.% углерода, в том числе 1.8 ± 0.1 wt.% свободного (uncombined) углерода, а также 0.5 wt.% примесного кислорода и имеет состав $VC_{0.875}$, соответствующий верхней границе области гомогенности кубической фазы со структурой $B1$.

Размол исходного порошка нестехиометрического карбида ванадия вели в планетарной шаровой мельнице PM-200 Retsch в автоматическом режиме со скоростью вращения $\omega = 8.33$ g/s с изменением направления вращения через каждые 15 min. 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 стакана для размола равен 50 ml. Размол вели с добавлением 5 ml изопропилового спирта, после размола порошок высушивали.

Морфологию и размер частиц исходного и размолотого порошков карбида ванадия $VC_{0.875}$ изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6390 LA.

Распределение частиц по размеру в исходном порошке карбида ванадия $VC_{0.875}$ определяли методом лазерной дифракции на приборе Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer HORIBA LA-950V2.

Кристаллическую структуру и фазовый состав нестехиометрического карбида $VC_{0.875}$ 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 в точке $2s$ в излучении $CuK\alpha_{1,2}$. Рентгенограммы численно анализировали с помощью программного пакета X'Pert Plus [13]. Средний размер $\langle D \rangle$ частиц (более точно — средний размер областей когерентного рассеяния) в размолотом порошке карбида ванадия определяли по уширению дифракционных отражений. Дифракционные отражения описывали функцией псевдо-Фойгта.

3. Микроструктура и кристаллическая структура исходного порошка карбида ванадия

Микроскопическое исследование порошка карбида ванадия показало следующее. При увеличении в 100 раз видны отдельные агломераты неправильной формы, имеющие размер от 3 до $\sim 120 \mu m$ (рис. 1) и состоящие из частиц размером $1-2 \mu m$. По этому SEM-изображению с помощью программы Altami Studio 2.0.0 было определено размерное распределение частиц исходного порошка и построена гистограмма, согласно которой средний размер агломерированных частиц исходного порошка карбида ванадия составляет $\sim 24 \mu m$ (рис. 2, а). Однако при большем увеличении становится ясно, что крупные агломераты имеют сложную структуру и в действительности являются совокупностью большого числа малых частиц. При увеличении в 5000 раз (рис. 1) видно, что каждый из объектов размером $\sim 2 \mu m$ представляет собой как бы раскрывшийся цветок. При увеличении в 17 000 раз видно, что наблюдаемые кристаллиты имеют форму искривленных листьев или лепестков; объединяясь между собой, кристаллиты образуют структуру, напоминающую кораллы. В первом приближении кристаллиты можно моделировать диском с диаметром 600–800 nm и толщиной около 20–40 nm. Впервые такую микроструктуру нестехиометрического

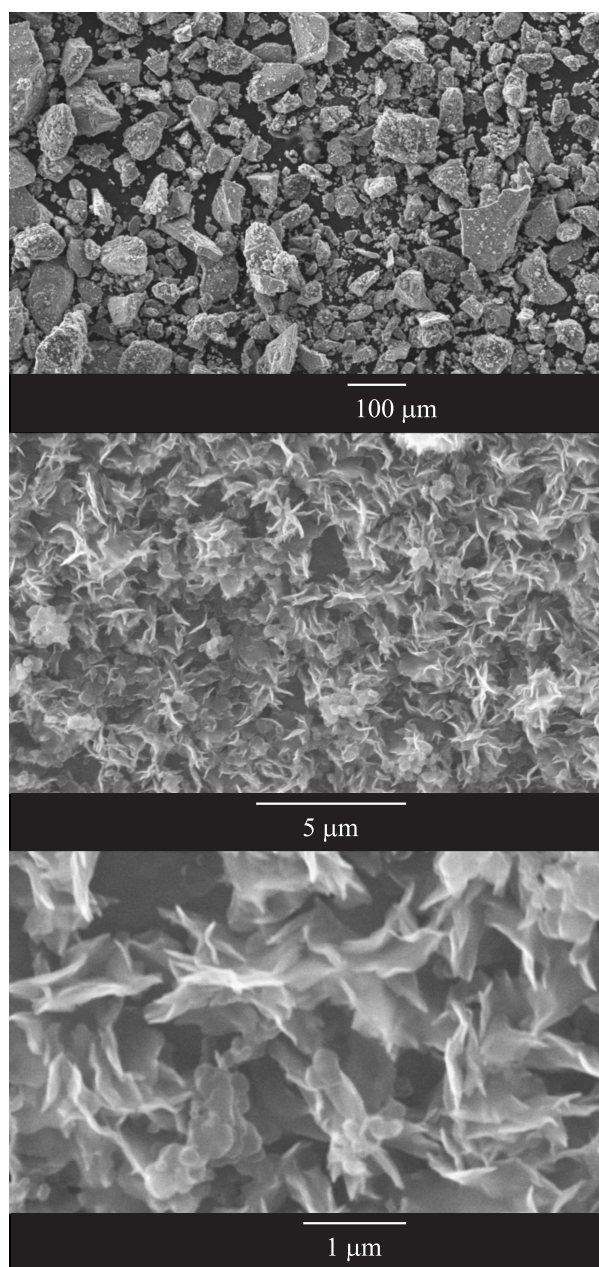


Рис. 1. Сканирующая электронная микроскопия исходного порошка нестехиометрического карбида ванадия $VC_{0.875}$. Наблюдаемые при увеличении в 100 раз отдельные крупные агломераты размером от 3 до $\sim 120 \mu m$, в действительности являются совокупностью большого числа малых частиц. При увеличении в 5000 раз каждый из объектов размером $\sim 2 \mu m$ выглядит как раскрывшийся цветок. При увеличении в 17 000 раз видно, что нанокристаллиты имеют форму искривленных лепестков-дисков толщиной 20–30 nm, объединяются между собой и образуют кораллоподобную структуру.

карбида ванадия экспериментально обнаружили и объяснили авторы [14]. Они показали, что образование кораллоподобной микроструктуры карбида $VC_{0.875}$ обусловлено структурным фазовым переходом беспорядок-порядок $VC_{0.875} \rightarrow V_8C_7$, который происходит при ста-

рении нестехиометрического карбида и сопровождается скачкообразным изменением периода a_{B1} базисной кристаллической решетки неупорядоченного карбида.

Как правило, в крупнозернистых порошках большие агломераты механически непрочны и легко распадаются на частицы меньшего размера. Поэтому для правильной оценки среднего размера частиц исходного порошка карбида ванадия использовали лазерную дифракцию. В процессе исследования водную суспензию порошка $VC_{0.875}$ подвергали воздействию ультразвука для того, чтобы избежать слипания отдельных частиц. Измеренное размерное распределение частиц показано на рис. 2, *b*. В результате разрушения непрочных крупных агломератов распределение стало более узким и сместилось в область меньших размеров, согласно ему средний размер частиц порошка равен $\sim 6.2 \mu\text{m}$.

На рис. 3, *a* показана рентгенограмма исходного порошка карбида $VC_{0.875}$. На ней наряду со структурными отражениями базисной кубической фазы со структурой *B1* с периодом решетки $a_{B1} = 0.41655 \text{ nm}$ наблюдаются дополнительные слабые отражения. Уточнение структуры исходного порошка $VC_{0.875}$ с помощью про-

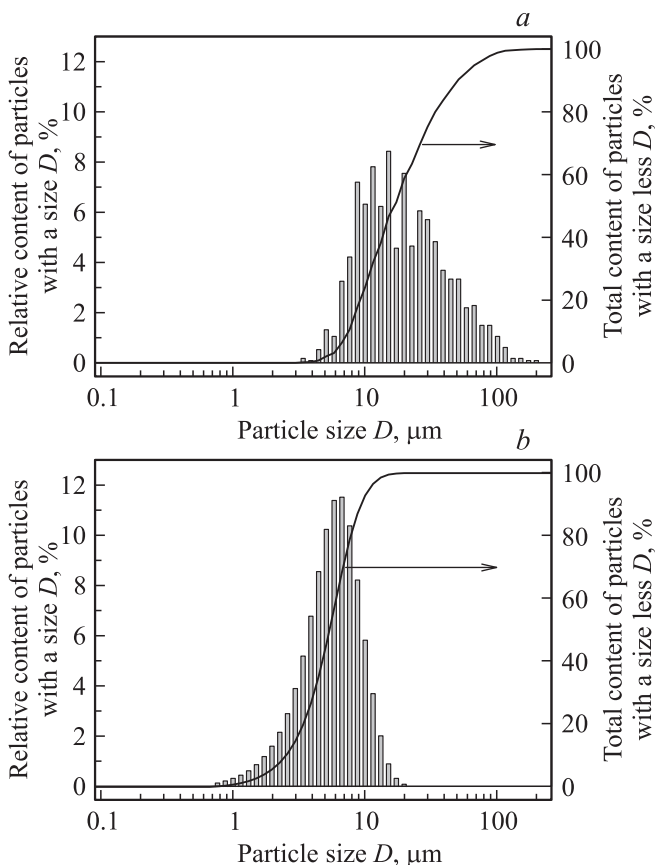


Рис. 2. Размерные распределения частиц исходного порошка нестехиометрического карбида ванадия $VC_{0.875}$: (*a*) — распределение, найденное обработкой SEM-изображения, полученного с увеличением 100 раз (см. рис. 1), (*b*) — распределение, полученное методом лазерной дифракции на анализаторе HORIBA LA-950V2 Analyzer.

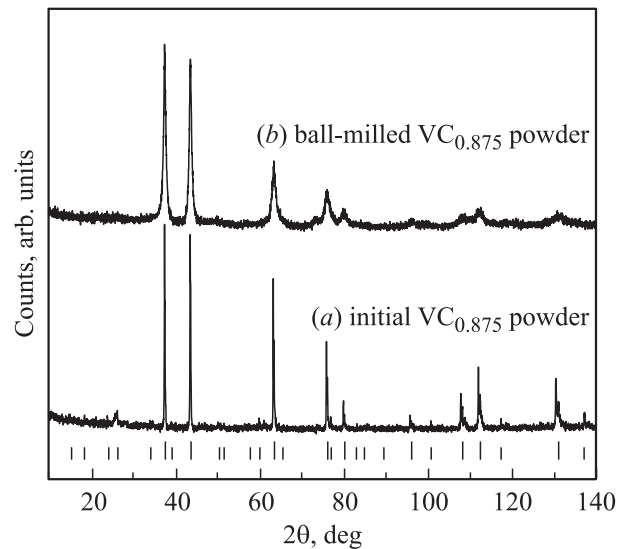


Рис. 3. Рентгенограммы исходного (*a*) и размолотого (*b*) порошков карбида ванадия. На рентгенограмме исходного порошка карбида ванадия наряду со структурными отражениями присутствуют сверхструктурные отражения упорядоченной фазы V_8C_7 . Длинные и короткие штрихи соответствуют отражениям неупорядоченной базисной кубической (пр.гр. $Fm\bar{3}m$) фазы $VC_{0.875}$ со структурой *B1* и упорядоченной кубической (пр.гр. $P4_332$) фазы V_8C_7 . Излучение $CuK\alpha_{1,2}$.

граммного пакета X'Pert Plus [13] показало, что все дополнительные отражения являются сверхструктурными и по своему положению и интенсивности соответствуют кубической упорядоченной фазе V_8C_7 с пространственной группой $P4_332$. Период решетки упорядоченной фазы составляет $0.8332 \pm 0.0001 \text{ nm}$. Идеальная кубическая сверхструктура типа M_8C_7 с пространственной группой $P4_332$ имеет удвоенный (по сравнению с неупорядоченной базисной фазой *B1*) период решетки [11,12], поэтому для изучаемого карбида ванадия период базисной фазы $a_{B1} = 0.4166 \text{ nm}$. Это на $\sim 0.00005 \text{ nm}$ больше, чем период неупорядоченного карбида $VC_{0.875}$. Согласно [11,12], такая заметная разность периодов базисной решетки упорядоченного и неупорядоченного карбидов $VC_{0.875}$ может наблюдаться при степени упорядочения, близкой к максимальной.

Соотношение интенсивностей структурных и сверхструктурных отражений также подтверждает близость степени дальнего порядка в карбиде ванадия к максимальной. Кроме того, из этого соотношения следует, что упорядоченная фаза занимает весь объем вещества, т.е. порошок является однофазным.

Несмотря на нанометровую толщину кристаллитов в исходном порошке карбида ванадия (см. рис. 1), анализ ширины сверхструктурных и структурных дифракционных отражений не обнаружил существенных отклонений от инструментальной ширины линий. Поскольку все атомы внутри кристаллита рассеивают когерентно, отсутствие уширения дифракционных отражений исход-

ного порошка карбида ванадия согласуется с большим количеством атомов в кристаллитах из-за их больших линейных размеров (исключая толщину).

4. Сравнение эксперимента с моделированием размола карбида ванадия

Экспериментально был изучен размол исходного порошка карбида ванадия $VC_{0.875}$ со средним размером частиц $D_{in} \approx 6 \mu m$ до нанокристаллического состояния.

Размол порошка карбида ванадия проводили в мельнице PM-200 Retsch с угловой скоростью вращения $\omega = 8.33$ грпс, продолжительность t размола составляла 36 000 сек. Разовая загрузка M порошка была равна 10 g. Анализ механики движения мелющих шаров в мельнице PM-200 Retsch, выполненный ранее в [15], показал, что энергия, расходуемая на измельчение порошка, пропорциональна кубу угловой скорости вращения, ω^3 , и продолжительности размола t , т. е.

$$E_{mill} = \kappa \omega^3 t, \quad (1)$$

где коэффициент $\kappa \approx 0.0015 \text{ kg} \cdot \text{m}^2$.

На рис. 3, *b* показана рентгенограмма размолотого (*b*) порошка карбида ванадия. Хорошо видно, что все дифракционные отражения размолотого порошка сильно уширены по сравнению с отражениями исходного порошка $VC_{0.875}$. При размоле наряду с уменьшением размера частиц, т. е. измельчением, в частицы вносятся микронапряжения. Малый (менее 200 nm) размер частиц и микронапряжения являются причинами уширения дифракционных отражений. Единственным экспериментальным методом, который позволяет определять размер $\langle D \rangle$ малых частиц (более точно — областей когерентного рассеяния) и величину микронапряжений ϵ является рентгеновский дифракционный метод. Поэтому в данной работе средний размер частиц и величину микронапряжений в размолотых порошках карбида ванадия определяли рентгеновским методом по уширению дифракционных отражений.

Уширение дифракционного отражения $\beta(2\theta)$ определяли как $\beta(2\theta) = [(FWHM_{exp})^2 - (FWHM_R)^2]^{1/2}$, где $FWHM_{exp}$ — полная ширина экспериментального дифракционного отражения на половине высоты, $FWHM_R$ — инструментальная функция углового разрешения дифрактометра. Функция разрешения $FWHM_R(2\theta) = (u \text{th}^2 \theta + v \text{th} \theta + w)^{1/2}$ рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 была определена в специальном дифракционном эксперименте на кубическом гексабориде лантана LaB_6 (NIST Standard Reference Powder 660a) с периодом решетки $a = 0.41569162 \text{ nm}$; параметры этой функции равны $u = 0.00616$, $v = -0.00457$ и $w = 0.00778$.

Размерное и деформационное уширения разделяли и средний размер $\langle D \rangle$ областей когерентного рассеяния и величину микронапряжений ϵ находили методом

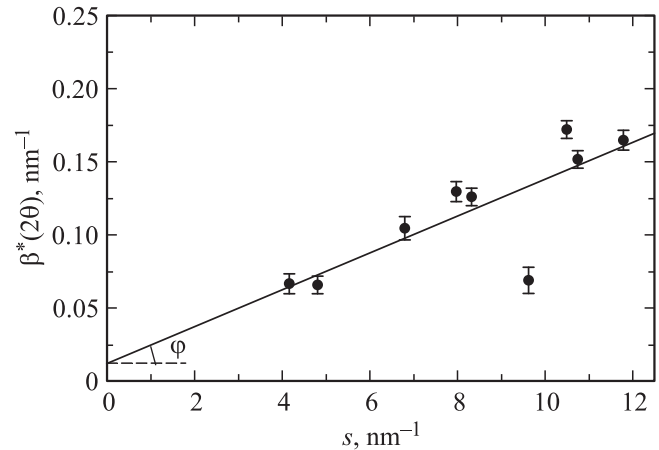


Рис. 4. Оценка среднего размера частиц $\langle D \rangle$ и микронапряжений ϵ в нанокристаллическом порошке карбида ванадия $VC_{0.875}$, полученном в течение 10 h высокоэнергетического размола 10 g исходного порошка: $D = 81 \pm 5 \text{ nm}$, $\epsilon = 0.63 \pm 0.02\%$.

Вильямсона–Холла [16–18], используя зависимость приведенного уширения $\beta^*(2\theta) - [\beta(2\theta) \cos \theta]/\lambda$ отражений от вектора рассеяния $s = (2 \sin \theta)/\lambda$. В этом случае средний размер $\langle D \rangle$ находят экстраполяцией зависимости приведенного уширения $\beta^*(2\theta)$ от величины вектора рассеяния s на значение $s = 0$, т. е. $\langle D \rangle = 1/\beta^*(2\theta) = \lambda/[\cos \theta \cdot \beta(2\theta)]$ при $\theta = 0$, так как $\beta(2\theta)|_{\theta=0}$ тождественно равно уширению $\beta_s(2\theta)$, обусловленному малым размером частиц („размерному“ уширению). Величина микронапряжений ϵ характеризует относительное изменение межплоскостного расстояния и ее в относительных единицах находят из угла наклона ϕ прямой, аппроксимирующей зависимость β^* от s , по формуле $\epsilon = \{[\beta^*(2\theta)]/2s\} \equiv [(\text{tg } \phi)/2]$.

На рис. 4 представлены зависимости приведенного уширения $\beta^*(2\theta)$ отражений от величины вектора рассеяния s и показана оценка среднего размера $\langle D \rangle$ областей когерентного рассеяния после размола 10 g исходного порошка $VC_{0.875}$ в течение 10 h. Анализ уширения дифракционных отражений показал, что средний размер ОКР в размолотом порошке карбида ванадия равен $81 \pm 5 \text{ nm}$, а величина микронапряжений ϵ составляет 0.0063 ± 0.0005 ($0.63 \pm 0.05\%$). В другом эксперименте по 10-часовому размолу того же исходного порошка без периодического изменения направления вращения мельницы получен нанопорошок $VC_{0.875}$ со средним размером ОКР $53 \pm 5 \text{ nm}$ и величиной микронапряжений $\epsilon = 0.63 \pm 0.05\%$.

Результаты электронно-микроскопического исследования нанокристаллического порошка карбида ванадия, полученного размолотом, показаны на рис. 5. При увеличении от 10 до 30 тысяч раз видно, что в размолотом порошке карбида ванадия размер частиц не превышает 100–150 nm, но наночастицы объединены в крупные рыхлые агломераты с линейным размером до $10 \mu m$.

Размерное распределение частиц порошка карбида ванадия после 10-часового размола показано на рис. 6. Согласно ему средний размер частиц размолотого порошка VC_{0.875} равен ~ 180 nm, минимальный и максимальный размеры составляют 55 и 650 nm, и 50% всех частиц имеют размер менее 150 nm. Размерное распределение частиц размолотого порошка заметно уже, чем аналогичное распределение для исходного порошка VC_{0.875} (см. рис. 2, b). Данные электронной микроскопии по

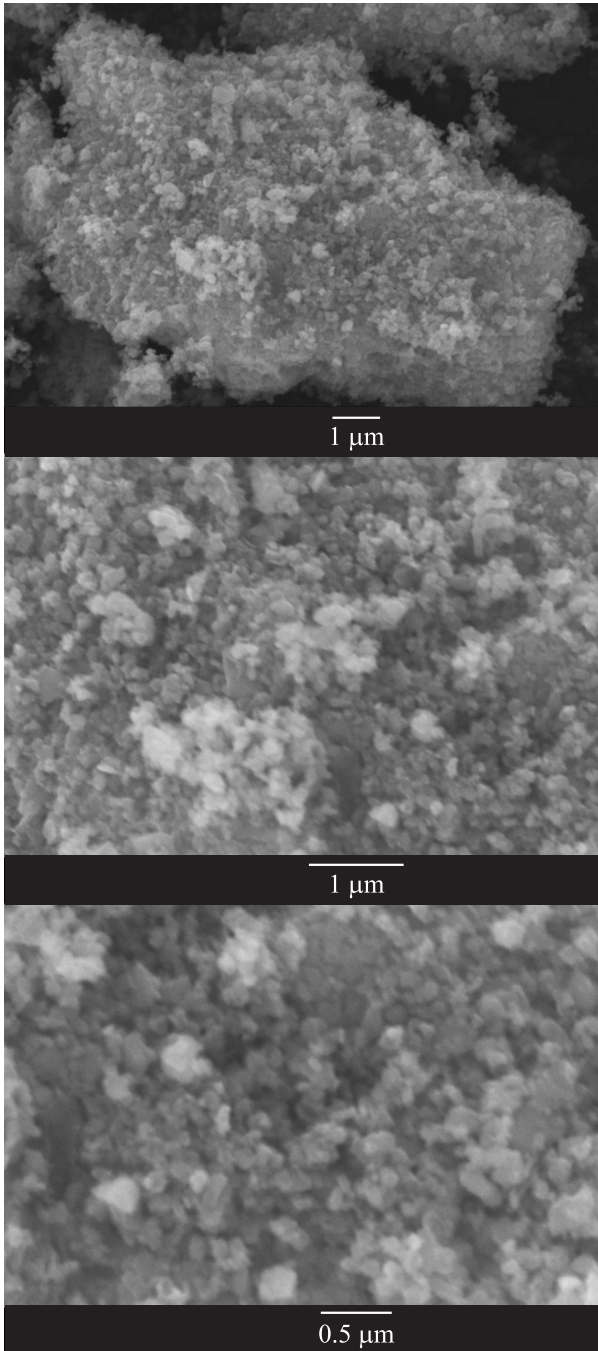


Рис. 5. Сканирующая электронная микроскопия полученного размолот нанокристаллического порошка карбида ванадия VC_{0.875}.

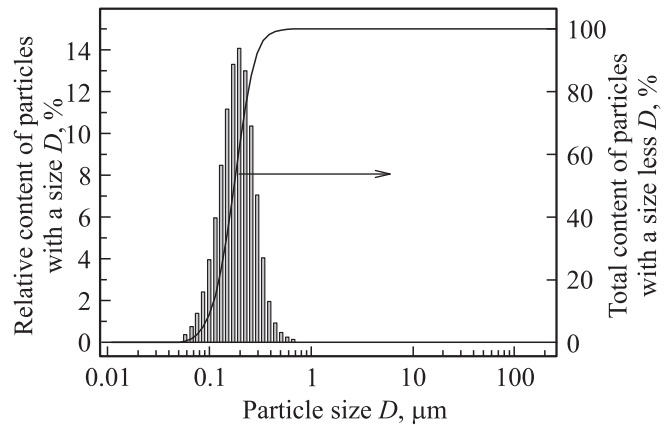


Рис. 6. Размерное распределение частиц размолотого порошка нестехиометрического карбида ванадия VC_{0.875} (измерено методом лазерной дифракции на анализаторе HORIBA LA-950V2 Analyzer).

оценке среднего размера качественно и по порядку величины согласуются с результатами, полученными из определения уширения дифракционных отражений в нанопорошке карбида ванадия, и результатами лазерной дифракции.

Рассмотрим применение модели [6,7] для теоретической оценки зависимости размера частиц порошка карбида ванадия от энергии размола, которая в соответствии с (1) пропорциональна продолжительности размола.

Согласно [6,7], зависимость размера D частиц порошка от его массы M , продолжительности t и энергии E_{mill} размола описывается функцией

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

где D_{in} — размер частиц исходного порошка; $E_{mill}(t) \sim kt$ — энергия размола, пропорциональная продолжительности размола (в зависимости от конструкции размольного устройства и механики движения мелющих тел коэффициент k в энергии $E_{mill}(t)$ имеет разный вид); ε — микронапряжения, возникающие в веществе при размоле;

$$A = \frac{f_s}{f_v} \frac{qu}{s_f d}, \quad B = \frac{f_s}{f_v} \frac{\beta G b \sqrt{3C}}{12\pi(1-\nu)d}$$

— некоторые постоянные, характерные для данного вещества (d , G и ν — плотность, модуль сдвига и коэффициент Пуассона измельчаемого вещества; $b = |\mathbf{b}|$ — модуль вектора Бюргера; 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 форм-факторов объема и площади поверхности частицы; $C = 18$ — коэффициент,

связывающий плотность дислокаций с величиной микронапряжений [19]; $\beta = 100$ — коэффициент, учитывающий дополнительный расход энергии на деформацию размоленного устройства и мелющих тел. Легко видеть, что формула (2) удовлетворяет краевому условию $D(0, M) = D_{in}$, так как в начальный момент времени $t = 0$ энергия размола $E_{mill}(0) = 0$ и микронапряжения $\varepsilon(0, M) = 0$.

В соответствии с найденным размерным распределением (рис. 2, b), средний размер D_{in} частиц исходного порошка карбида ванадия равен $\sim 6 \mu\text{m}$. Карбид ванадия $\text{VC}_{0.875}$ имеет плотность $d = 5.36 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, модуль сдвига G по разным данным равен 160 [20], 175 [21] или 210 ГПа [22], коэффициент Пуассона ν равен 0.32 [20] или 0.21 [22].

Согласно [23–25], в кубических карбидах, включая карбид ванадия VC_y , движение дислокаций происходит по системам скольжения $\{111\}\langle 110\rangle$, $\{110\}\langle 110\rangle$ и $\{100\}\langle 110\rangle$, причем при повышенной температуре деформация осуществляется, в основном, по системе $\{111\}\langle 110\rangle$, т.е. деформация по плоскостям $\{111\}$ в направлении $\langle 110\rangle$. Скольжение плотноупакованных атомных плоскостей в направлении $\langle 110\rangle$ соответствует вектору Бюргера \mathbf{b} длиной $b = a_{B1}\sqrt{2}/2$. В случае карбида $\text{VC}_{0.875}$ с периодом $a_{B1} = 0.41655 \text{ nm}$ $b = 0.29458 \text{ nm}$.

При скольжении по плоскости $\{100\}$, проходящей через середины межатомных связей М-С, эта плоскость в пределах элементарной ячейки кубического карбида со структурой $B1$ имеет площадь $s_f = a_{B1}^2$ и пересекает 4 связи М-С, поэтому для плоскости $\{100\}$ величина $q/s_f = 4/a_{B1}^2$. Плоскость скольжения $\{110\}$ в пределах элементарной ячейки имеет площадь $s_f = a_{B1}^2\sqrt{2}$ и пересекает 6 межатомных связей М-С, поэтому для плоскости $\{110\}$ величина $q/s_f = 3\sqrt{2}/a_{B1}^2$. Наконец, наибольшая по размеру плоскость скольжения $\{111\}$, проходящая через середины связей М-С, в пределах элементарной ячейки кубического карбида имеет площадь $s_f = (3\sqrt{3}/4)a_{B1}^2$ и пересекает 9 парных межатомных связей М-С, поэтому в случае деформации по этой плоскости $q/s_f = 4\sqrt{3}/a_{B1}^2$.

Одна элементарная ячейка кубических карбидов со структурой $B1$ включает 4 формульные единицы MC_y , поэтому на одну ячейку приходится энергия $4E_{at}/N_A$, где E_{at} — 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 М-С с расстоянием между атомами М и С, равным $a_{B1}/2$. С учетом этого энергия u одной межатомной связи равна $E_{at}/6N_A$. Энергия атомизации карбида ванадия $E_{at} = 1350 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [11,12], поэтому $u = 3.736 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

С учетом указанных параметров $G, b, \nu, d, q/s_f, u, f_s/f_v, C$ и β коэффициенты A и B в формуле (1) для карбида ванадия $\text{VC}_{0.875}$ равны 0.0167 и $1.9850 \text{ J} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ соответственно. При расчете были использованы значения модуля сдвига $G = 210 \text{ GPa}$ и коэффициента Пуассона $\nu = 0.21$ из [22] и рассматривалась деформация карбида по системе скольжения $\{111\}\langle 110\rangle$.

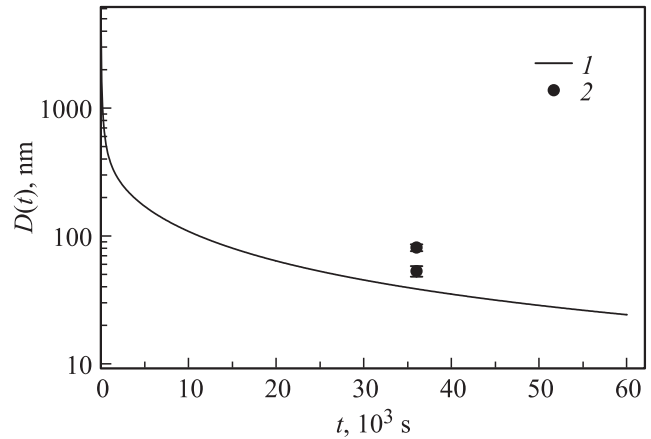


Рис. 7. Теоретическая зависимость среднего размера частиц D от продолжительности высокоэнергетического размола t и массы M исходного порошка $\text{VC}_{0.875}$ со средним размером частиц $\sim 6 \mu\text{m}$ в планетарной шаровой мельнице РМ-200 Retsch (1). Экспериментальный средний размер частиц порошка $\text{VC}_{0.875}$, размолотого в течение 10 h (2).

На рис. 7 показана теоретическая зависимость размера D частиц порошка карбида ванадия от продолжительности размола t в мельнице РМ-200 Retsch. При расчете зависимости $D(t)$ в формуле (2) были использованы найденные величины коэффициентов A и B и энергия E_{mill} в виде (1). Зависимость микронапряжений ε от продолжительности размола и массы порошка карбида ванадия описывали эмпирической зависимостью $\varepsilon(t, M) = \varepsilon_{max}[t/(t + \tau)][M/(M + p)]$, где $\varepsilon_{max} = 0.003$, $\tau = 5000 \text{ s}$ и $p = -0.006 \text{ kg}$. Как видно, быстрое уменьшение размера частиц порошка до 200 nm происходит уже в течение первого часа размола. При дальнейшем увеличении длительности размола и фиксированной массе M порошка $D(t)$ асимптотически стремится к некоторому предельному значению. Например, согласно расчету средний размер частиц $\sim 20 \text{ nm}$ может быть достигнут при продолжительности размола $\sim 70\,000 \text{ s}$. По экспериментальным данным размер частиц нанопорошка карбида ванадия, полученного за 36000 s размола, равен 50–80 nm (см. рис. 7).

В целом теоретическая оценка среднего размера наночастиц карбида ванадия в зависимости от продолжительности размола неплохо согласуется с экспериментальными результатами определения размера частиц нанопорошка, полученного размолотом в течение 10 h, методами рентгеновской и лазерной дифракции, сканирующей электронной микроскопии. Несколько заниженная по сравнению с экспериментом теоретическая оценка размера частиц обусловлена приближенной оценкой величины qu/s_f и эмпирических коэффициентов κ, C и β .

5. Заключение

Экспериментальное и теоретическое исследование получения нанокристаллического порошка нестехиомет-

рического карбида ванадия $VC_{0.875}$ показало хорошее согласие эксперимента и расчета, что позволяет применять модель размола к другим нестехиометрическим соединениям, включая карбиды переходных металлов.

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*. 2-е изд. Физматлит, М. (2007). 416 с.
- [3] A.I. Gusev. *Nanocrystalline materials: synthesis and properties*. 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.
- [4] H.-J. Fecht. *Nanostruct. Mater.* **6**, 1–4, 33 (1995).
- [5] F.A. Mohamed. *Acta Mater.* **51**, 14, 4107 (2003).
- [6] A.I. Gusev, A.S. Kurlov. *Nanotechnology* **19**, 26, 265 302 (2008).
- [7] А.С. Курлов, А.И. Гусев. *ЖТФ* **81**, 7, 76 (2011).
- [8] J. Eckert, J.C. Holzer, C.E. Krill, W. L. Johnson. *J. Mater. Res.* **7**, 7, 1751 (1992).
- [9] D. Oleszak, P.H. Shingu. *J. Appl. Phys.* **79**, 6, 2975 (1996).
- [10] A.A. Nazarov, A.E. Romanov, R.Z. Valiev. *Nanostruct. Mater.* **4**, 1, 93 (1994).
- [11] A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.A. Magerl. *Disorder and Order in Strongly Non-stoichiometric Compounds. Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*. Springer, Berlin–Heidelberg–N.Y.–London (2001). 607 p.
- [12] А.И. Гусев. *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*. Физматлит, М. (2007). 856 с.
- [13] X'Pert Plus Version 1.0. Program for Crystallography and Rietveld analysis Philips Analytical B. V. Koninklijke Philips Electronics N.V.
- [14] А.А. Ремпель, А.И. Гусев. *Письма в ЖЭТФ* **59**, 6, 436 (1999).
- [15] А.И. Гусев, А.С. Курлов. *Неорганические материалы* **45**, 1, 38 (2009).
- [16] B.E. Warren, B.L. Averbach, B.W. Roberts. *J. Appl. Phys.* **22**, 12, 1493 (1951).
- [17] G.K. Williamson, W.H. Hall. *Acta Met.* **1**, 1, 22 (1953).
- [18] B.E. Warren. *X-Ray Diffraction*. Dower Publ. N.Y. (1990). 381 p.
- [19] G.K. Williamson, R.E. Smallman. *Phil. Mag. Ser. 8th*, **1**, 1, 4 (1956).
- [20] И.Н. Францевич, Е.А. Жураковский, А.Б. Лященко. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы* **3**, 1, 8 (1967).
- [21] R.H.J. Hannik, M.J. Murray. *J. Mater. Sci.* **9**, 2, 223 (1974).
- [22] Z. Sun, R. Ahuja J.E. Lowther. *Solid State Commun.* **150**, 15–16, 697 (2010).
- [23] W.S. Williams, R.D.J. Shaal. *J. Appl. Phys.* **33**, 3, 955 (1962).
- [24] D.J. Rowcliffe, G.E. Hollox. *Mater. Sci.* **6**, 10, 1270 (1971).
- [25] R.H.J. Hannik, D.L. Kohlstedt, M.J. Murray. *Proc. Roy. Soc. London A* **326**, 2, 409 (1972).