

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.04.050>

УДК 621.762; 538.9; 539.26.

**О.І. Наконечна, Н.М. Білявина,
М.М. Дашевський, А.М. Курилюк, В.А. Макара**

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
E-mail: les@univ.kiev.ua

Механохімічний синтез карбіду NiC_x з дефектною структурою типу сфалериту

Представлено членом-кореспондентом НАН України В.А. Макарою

Нанорозмірний карбід NiC_x ($x \leq 0,33$) із дефектною кубічною структурою типу сфалериту ($a = 0,3549$ нм) синтезовано методом механохімічного сплавлення суміші порошків нікелю та багатостінних вуглецевих нанотрубок в високоенергетичному кульовому планетарному млині. Показано, що під час механохімічної обробки шихти відбувається руйнування нанотрубок і внаслідок дифузії атоми аморфізованого вуглецю частково заповнюють тетраедричні порожнини в кристалічній ґратці нікелю. Показано також, що на характер взаємодії між вихідними компонентами та відповідно й на фазовий склад кінцевого продукту синтезу істотно впливає алотропічна форма вуглецевої компоненти шихти $Ni-C$ (графіт або вуглецеві нанотрубки).

Ключові слова: карбіди NiC_x , кристалічна структура типу сфалериту ZnS , механохімічний синтез, рентгенівська порошкова дифрактометрія, твердий розчин.

Метод механохімічного синтезу (механічного сплавлення), або обробка вихідної шихти в високоенергетичному кульовому млині при кімнатній температурі на даний час є одним з методів порошкової металургії, націлених на отримання стабільних та/або метастабільних інтерметалідів, оксидів, карбідів тощо, або композиційних матеріалів на їх основі [1, 2]. До переваг цього методу слід віднести, по-перше, одержання вихідного продукту в нанорозмірному стані, а по-друге, можливість синтезу матеріалу, що неможливо при використанні інших методик (наприклад, отримання пересичених твердих розчинів). З застосуванням цього методу в останні роки нами було виконано цикл робіт з механохімічного синтезу подвійних карбідів d -перехідних металів. Синтез зазначених сполук проводили в високоенергетичному кульовому млині з використанням багатошарових вуглецевих нанотрубок (ВНТ) в якості вуглецевої компоненти. В результаті було синтезовано нанорозмірні порошки монокарбідів TiC , ZrC , HfC , VC , NbC , TaC [3], карбідів Mo_2C , WC [4], Fe_3C [5] та Co_3C [3], а також показана ефективність використання ВНТ для синтезу як стабільних високо-температурних (HfC), так і метастабільних (Co_3C) карбідів.

Мета даної роботи — синтез карбідних фаз у системі Ni —ВНТ та дослідження їх кристалічної структури.

© О.І. Наконечна, Н.М. Білявина, М.М. Дашевський, А.М. Курилюк, В.А. Макара, 2019

Суміш вихідних порошків із вмістом 75 ат. % Ni (чистота 99,9 ваг. %, розмір частинок <80 мк) та 25 ат. % ВНТ (виробництво ТОВ "ТМ Спецмаш" Київ, розмір частинок 10–20 нм) насипали у сталевий стакан для циклічної обробки в високоенергетичному кульовому планетарному млині. Температура робочої області в зоні реакції не перевищувала 100 °С, швидкість обертання стаканів складала 1480 об/хв. Зміни, яких зазнає нікель при його взаємодії з вуглецевими нанотрубками в процесі механохімічного синтезу, вивчали за дифрактограмами, отриманими в дискретному режимі на апараті ДРОН-ЗМ (випромінювання $CuK\alpha$, кутовий інтервал зйомки 20–130°, крок сканування 0,05°, експозиція в кожній точці – 3 с) від тестових зразків, які були відібрані після певного часу (30–60 хв) обробки вихідної шихти в кульовому млині. Зйомку здійснювали з обертанням зразка у площині закріплення кювети з досліджуваною речовиною. Первинну обробку рентгенівських даних проводили методом повнопрофільного аналізу. Для якісного і кількісного фазового аналізу, уточнення параметрів ґратки, визначення кристалічної структури та параметрів реальної структури фаз використовували оригінальний програмний пакет [7], який включає в себе повний комплекс процедури Рітвельда.

Результати рентгенівського фазового аналізу свідчать про те, що вже після 60 хв обробки вихідної суміші у млині, тестовий зразок окрім вихідного нікелю з параметром ґратки $a = 0,3522(3)$ нм містить додаткову ізоструктурну йому кубічну фазу NiC_x зі значно більшим значенням параметра ґратки: $a = 0,3546(7)$ нм (фрагмент цієї дифрактограми наведено на рис. 1, а, додаткова до нікелю фаза позначена на рисунку пунктирною лінією). При подальшій обробці (120 хв і більше) ця додаткова фаза стає єдиною фазовою складовою досліджених тестових зразків (рис. 1, б, таблиця), а її дифрактограми добре індексуються в ГЦК ґратці з параметром, який впродовж обробки поступово збільшується, досягаючи при 360 хв значення $a = 0,35492(8)$ нм (рис. 2).

Зважаючи на значне збільшення параметра ґратки фази NiC_x , сформованої в результаті механохімічної обробки шихти Ni–ВНТ, було зроблено припущення, що взаємодія компо-

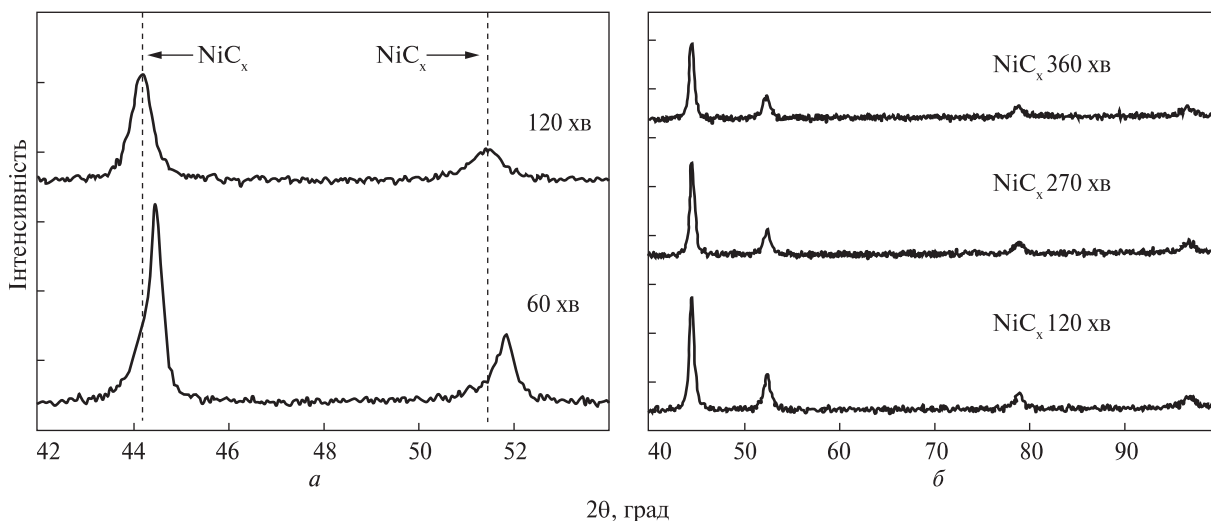


Рис. 1. Фрагменти (а) та повні дифрактограми (б) продуктів синтезу шихти Ni-ВНТ після її обробки в кульовому млині

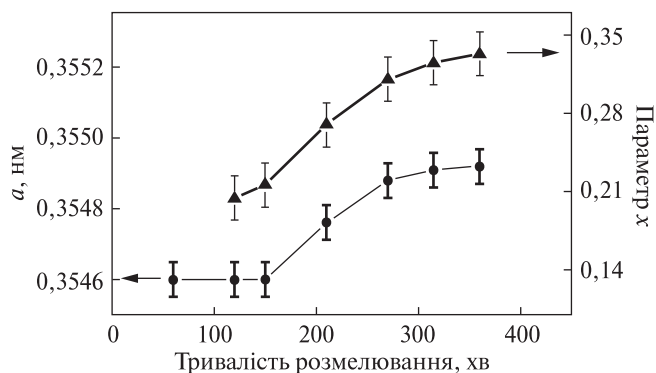


Рис. 2. Залежності періодів ґратки карбіду NiC_x та ступеню її заповнення атомами вуглецю від часу обробки шихти в кульовому млині

Фазовий склад продуктів механохімічної обробки шихти Ni–ВНТ, періоди та мікродеформація ґратки фази NiC_x , розмір її кристалітів

Тривалість розмелювання, хв	Фазовий склад	Параметр ґратки, a , нм	Параметр x	Розмір кристалітів, D , нм	Мікродеформація ґратки, ϵ , %
0	$\text{Ni}^1)$	0,35225(3)	0	–	–
60	$\text{Ni} + \text{NiC}_x$	0,3546(7)	–	–	–
120	NiC_x	0,3546(2)	0,20(1)	20(3)	0,54(5)
150	NiC_x	0,3546(9)	0,22(1)	11(2)	0,30(6)
210	NiC_x	0,35476(9)	0,27(1)	13(2)	0,18(6)
270	NiC_x	0,35488(9)	0,31(1)	15(1)	0,00(3)
315	NiC_x	0,35491(9)	0,32(1)	15(2)	0,25(2)
360	NiC_x	0,35492(8)	0,33(1)	15(1)	0,39(5)

¹⁾ Вихідний порошок нікелю

ментів вихідної суміші відбувається із зануренням атомів вуглецю до кристалічної структури металічного нікелю. Дійсно, раніше при ТЕМ дослідженні продуктів синтезу в системі Fe–ВНТ нами [5] було показано, що на першому етапі механохімічної обробки цієї шихти ВНТ, які згідно з даними авторів [8] вже після 15 хв обробки в кульовому млині руйнуються та поступово перетворюються на аморфний вуглець, прямують до зруйнованих частинок металу і частково обгортають їх. Тобто, можна припустити, що на початковій стадії механічного сплавлення шихти Ni–ВНТ також переважно реалізуються процеси аморфізації нанотрубок та руйнування по границях зерен частинок вихідного нікелю. При цьому за рахунок дифузії аморфізовані атоми вуглецю проникають по розвинутих границях зерен частинок нікелю в середину ґратки металу з утворенням фази занурення. Більше того, нами було показано [3], що при невеликих (до 10 ат. %) добавках ВНТ при механохімічному сплавленні шихти Ni–ВНТ вже після її 60 хв обробки утворюється пересичений твердий розчин занурення (5 ат. % C), параметр ґратки якого збільшується лише до значення $a = 0,3524$ нм, а атоми вуглецю розміщуються в октаедричних порах ґратки нікелю (просторова група $Fm\bar{3}m$, Ni в $4(a) 0 0 0$ та частково заповнена атомами вуглецю позиція $4(b) 0,5 0,5 0,5$). Наявність же двох фаз у тестовому зразку, відібраному після 60 хв обробки шихти (див. рис. 1, а, таблицю), дає нам підставу припустити, що фаза NiC_x насправді є індивідуальним карбідом, а не зазначеним твердим розчином занурення вуглецю в ґратку нікелю.

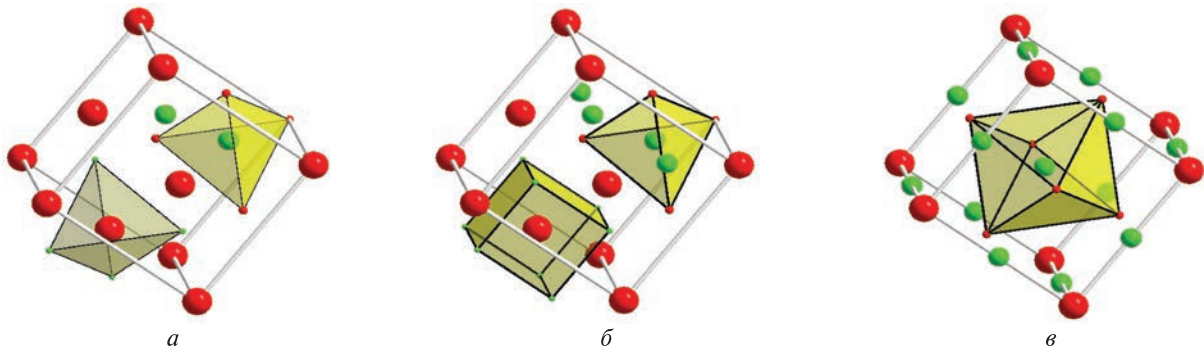


Рис. 3. Координаційні багатогранники атомів нікелю та вуглецю при описанні структури карбиду NiC_x в моделях структури типу ZnS (а) та CaF_2 (б), а також в структурі твердого розчину (Ni,C) (червоні кола – атоми нікелю, зелені кола – атоми вуглецю)

Для встановлення локалізації атомів вуглецю в кристалічній ґратці карбиду NiC_x було виконано рентгеноструктурні розрахунки для двох моделей з розміщенням цих додаткових атомів в кристалічній структурі металічного нікелю, а саме, в позиціях $0,5\ 0,5\ 0,5$ або $0,25\ 0,25\ 0,25$ просторової групи $Fm\bar{3}m$. В результаті показано, що кращою для опису структури синтезованої фази NiC_x є модель, в якій атоми вуглецю частково займають положення $0,25\ 0,25\ 0,25$, а не $0,5\ 0,5\ 0,5$ (якщо фактор розбіжності R_B для першої моделі не перевищував $0,01$, то для другої моделі його значення було більшим за $0,05$). В свою чергу можливі два варіанти розміщення атомів вуглецю в положенні $0,25\ 0,25\ 0,25$ та еквівалентних йому, а саме, статистичне розміщення атомів вуглецю за правильною системою точок $8(c)$ просторової групи $Fm\bar{3}m$ (дефектна структура типу CaF_2 флюорит), або розміщення атомів за правильною системою точок $4(c)$ просторової групи $F\bar{4}3m$ (дефектна структура типу ZnS сфалерит). Одержані структурні розрахунки дають абсолютно однакову збіжність між розрахованими за цими моделями та експериментальними значеннями інтенсивностей відбиттів. Остаточне отримане наступне розміщення атомів у структурі NiC_x : в рамках просторової групи $Fm\bar{3}m$, $4\ \text{Ni}$ в $4(a)\ 0\ 0\ 0$ та $8x\ \text{C}$ в $8(c)\ 0,25\ 0,25\ 0,25$; або в рамках просторової групи $F\bar{4}3m$, $4\ \text{Ni}$ в $4(a)\ 0\ 0\ 0$ та $4x\ \text{C}$ в $4(c)\ 0,25\ 0,25\ 0,25$. В подальшому при аналізі результатів ми спиралися на значення x (ступень заповнення позиції), яке притаманне моделі структури типу ZnS сфалерит. Показано, що синхронно зі збільшенням періоду ґратки фази NiC_x величина x зі збільшенням часу обробки вихідної шихти в кульовому млині істотно збільшується (див. рис. 2), досягаючи при 360 хв свого максимального значення $x = 0,33$, яке відповідає стехіометрії вихідної суміші.

Аналіз розташування атомів у кристалічній структурі NiC_x показує, що атоми вуглецю в ній частково розміщуються в тетраедричних пустотах вихідної нікелевої ґратки. Відстані між атомами C-Ni в багатогранниках CNi_4 складають $0,1537$ нм (для фази NiC_x , синтезованої після 360 хв обробки в кульовому млині). Але атомам нікелю при цьому притаманне або тетраедричне оточення з атомів вуглецю (якщо прийняти за істину розташування атомів за типом ZnS (рис. 3, а)), або кубічне оточення з атомів вуглецю при розташуванні атомів за типом CaF_2 (рис. 3, б).

Рентгенодифрактометричне дослідження методом апроксимації параметрів реальної структури показує, що карбід NiC_x формується у дрібнокристалічному стані із розміром

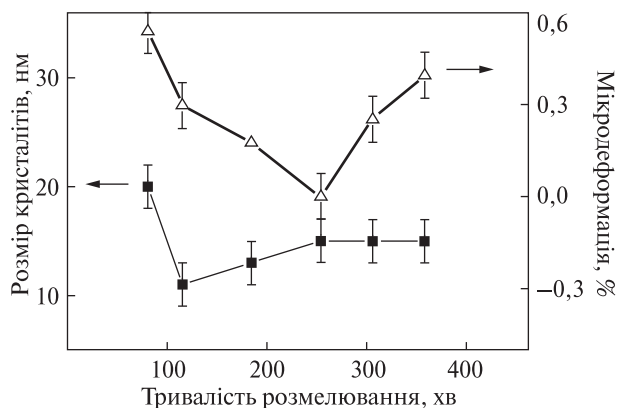


Рис. 4. Залежності розміру кристалітів та мікродеформації кристалічної ґратки карбіду NiC_x

кристалітів ≈ 20 нм і зі збільшенням часу розмелювання ця величина варіюється незначно. Проте деформація кристалічної ґратки NiC_x дещо змінюється (рис. 4) і проходить через свій мінімум, притаманний області практичного завершення насичення структури нікелю атомами вуглецю (див. рис. 2).

Слід зазначити, що отримані нами результати з механохімічного сплавлення шихти $Ni-BHT$ (3:1) істотно відрізняються від одержаних авторами роботи [6] для механохімічного легування шихти Ni -графіт того ж складу. А саме, оброблений протягом 300 хв зразок $Ni - 25$ ат. % C (графіт) містить суміш двох фаз: Ni_3C (95 ваг. %) + (Ni,C) (5 ваг. %). При цьому період ґратки твердого розчину (Ni,C) (0,3554 нм) практично збігається з отриманим нами для фази NiC_x (див. таблицю). Крім того, на відміну від описаного в роботі [6] та дослідженого нами [3] пересиченого твердого розчину (Ni,C) , атомам вуглецю в яких притаманне октаедричне оточення з атомів нікелю, атомам вуглецю у синтезованій в даній роботі фазі NiC_x властиве тетраедричне оточення з атомів нікелю, що є ще одним підтвердженням індивідуальності синтезованого карбіду NiC_x . Тобто, зіставлення отриманих нами даних з результатами авторів [6] вказують, що при механохімічній обробці в високоенергетичному кульовому млині шихти $Ni-C$ взаємодія компонент істотно залежить від того, в якій алотропічній формі перебуває вихідний вуглець.

Результати низки робіт, присвячених дослідженню тонких плівок $Ni-C$ нанесених методами напилення або лазерного осадження вихідного матеріалу [9–11], свідчать, що хороші механічні (твердість до 14 ГПа) та електрофізичні (пропускання в видимій області до 98 %) властивості цих плівок зумовлені їх фазовим складом. А значить, синтезований в даній роботі карбід NiC_x може бути перспективним матеріалом для створення на його основі прозорих тонкопліткових електродів для сонячних елементів та фотоелектричних датчиків.

Таким чином, в даній роботі в результаті механохімічної обробки в високоенергетичному кульовому планетарному млині шихти $Ni-BHT$ вперше синтезовано нанорозмірний карбід NiC_x , кристалічну структуру якого віднесено до дефектної структури типу сфалериту. Показано, що при механохімічному легуванні суміші $Ni-C$ на характер взаємодії між вихідними компонентами та відповідно й на фазовий склад кінцевого продукту синтезу істотно впливає те, яка саме алотропічна форма вуглецю (графіт або вуглецеві нанотрубки) була використана для виготовлення шихти.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Mater. Sci.* 2001. **46**. P. 1–184. doi: [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)
2. Suryanarayana C., Al-Aqeeli N. Mechanically Alloyed Nanocomposites. *Progress in Mater. Sci.* 2013. **58**. P. 383–502. doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.10.001>
3. Nakonechna O.I., Dashevskiy M.M., Boshko O.I., Zavodyanny V.V., Belyavina N.N. Effect of the carbon nanotubes on mechanochemical synthesis of *d*-metal carbide nanopowders and nanocomposites. *Progress in Phys. Metals*. 2019. **20**. № 1 (accepted for publication).
4. Nakonechna O., Dashevskiy M., Belyavina N. (2018). Synthesis of the WC and Mo_2C carbides by mechanical alloying of metal powder and carbon nanotubes. *Металофиз. и новейшие технологии*. 40, № 5, P. 637–648. doi: <https://doi.org/10.15407/mfint.40.05.0637>
5. Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N., Dashevskiy M., Revo S. Nanocrystalline Fe–C composites obtained by mechanical alloying of iron and carbon nanotubes. *Advanced Powder Technology*. 2017. **28**. № 3. P. 964–972. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apt.2016.12.026>
6. Portnoi V.K., Leonov A.V., Mudretsova S.N., Fedotov S.A. Formation of nickel carbide in the course of deformation treatment of Ni-C mixtures. *The Phys. Metals and Metallography*. 2010. **109**. № 2. P. 153–161. doi: <https://doi.org/10.1134/S0031918X10020079>
7. Dashevskiy M., Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N. Phase transformations at mechanical milling of the equiatomic Y-Cu powder mixture. *Металофиз. и новейшие технологии*. 2017. **39**. № 4. P. 541–552. doi: <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>
8. Li Y.B., Wei B.Q., Liang J., Yu Q., Wu D.H. Transformation of carbon nanotubes to nanoparticles by ball milling process. *Carbon*. 1999. **37**. P. 493–497. doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00218-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00218-8)
9. Ujvari T., Toth A., Kovacs G.J., Safran G., Geszti O., Radnoczi G., Bertoti I. Composition, structure and mechanical property analysis of DC sputtered C-Ni and CN_x -Ni nanocomposite layers. *Surface and Interface Analysis*. 2004. **36**. № 8. P. 760–764. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.081>
10. Li H., Guan L., Zhao Y., Xu Z., Sun J., Wu J., Xu N. Synthesis of single-crystalline NiC_x nanorods by pulsed laser deposition accompanied by N_2 annealing. *Mater. Lett.* 2015. **145**. P. 291–294. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.01.120>
11. Radnóczy G., Kovács G. J., Sáfrán G., Sedláčková K., Geszti O., Ujvári T., Bertóti I. Structure and properties of carbon based nanocomposite films. In *Metallic Materials with High Struct. Efficiency*. Dordrecht: Springer. 2004. doi: https://doi.org/10.1007/1-4020-2112-7_9

Надійшло до редакції 31.01.2019

REFERENCES

1. Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Mater. Sci.*, 46, pp. 1-184. doi: [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)
2. Suryanarayana, C. & Al-Aqeeli, N. (2013). Mechanically Alloyed Nanocomposites. *Progress in Mater. Sci.*, 58, pp. 383-502. doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.10.001>
3. Nakonechna, O. I., Dashevskiy, M. M., Boshko, O. I., Zavodyanny, V. V. & Belyavina, N. N. (2019). Effect of the carbon nanotubes on mechanochemical synthesis of d-metal carbide nanopowders and nanocomposites. *Progress in Phys. Metals*, 20, No. 1 (accepted for publication).
4. Nakonechna, O., Dashevskiy, M. & Belyavina, N. (2018). Synthesis of the WC and Mo_2C carbides by mechanical alloying of metal powder and carbon nanotubes. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 40, No. 5, pp. 637-648. doi: <https://doi.org/10.15407/mfint.40.05.0637>
5. Boshko, O., Nakonechna, O., Belyavina, N., Dashevskiy, M. & Revo, S. (2017). Nanocrystalline Fe–C composites obtained by mechanical alloying of iron and carbon nanotubes. *Advanced Powder Technol.*, 28, No. 3, pp. 964-972. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apt.2016.12.026>
6. Portnoi, V. K., Leonov, A. V., Mudretsova, S. N. & Fedotov, S. A. (2010). Formation of nickel carbide in the course of deformation treatment of Ni-C mixtures. *The Phys. Metals and Metallography*, 109, No. 2, pp. 153-161. doi: <https://doi.org/10.1134/S0031918X10020079>

7. Dashevskiy, M., Boshko, O., Nakonechna, O. & Belyavina, N. (2017). Phase transformations at mechanical milling of the equiatomic Y-Cu powder mixture, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 39, No. 4, pp. 541-552. doi: <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>
8. Li, Y. B., Wei, B. Q., Liang, J., Yu, Q. & Wu, D. H. (1999). Transformation of carbon nanotubes to nanoparticles by ball milling process. *Carbon*, 37, pp. 493-497. doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00218-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00218-8)
9. Ujvari, T., Toth, A., Kovacs, G. J., Safran, G., Geszti, O., Radnoczi, G. et.al. (2004). Composition, structure and mechanical property analysis of DC sputtered C-Ni and CN_x -Ni nanocomposite layers. *Surface and Interface Analysis*, 36, No. 8, pp. 760-764. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.081>
10. Li, H., Guan, L., Zhao, Y., Xu, Z., Sun, J., Wu, J. et al. (2015). Synthesis of single-crystalline NiC_x nanorods by pulsed laser deposition accompanied by N_2 annealing. *Mater. Lett.*, 145, pp. 291-294. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.01.120>
11. Radnóczy, G., Kovács, G. J., Sáfrán, G., Sedláčková, K., Geszti, O., Ujvári, T. & Bertóti, I. (2004). Structure and properties of carbon based nanocomposite films. In *Metallic Materials with High Structural Efficiency* (pp. 101-112). Dordrecht: Springer. doi: https://doi.org/10.1007/1-4020-2112-7_9

Received 31.01.2019

О.І. Наконечная, Н.Н. Белявина,
Н.Н. Дашевский, А.Н. Курилюк, В.А. Макара

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
E-mail: les@univ.kiev.ua

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАРБИДА NiC_x С ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРОЙ ТИПА СФАЛЕРИТА

Наноразмерный карбид NiC_x ($x \leq 0,33$) с дефектной кубической структурой типа сфалерита ($a = 0,3549$ нм) синтезирован методом механохимического сплавления смеси порошков никеля и многостенных углеродных нанотрубок в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице. Показано, что при механохимической обработке шихты происходит разрушение нанотрубок и в результате диффузии атомы углерода частично заполняют тетраэдрические пустоты в кристаллической решетке никеля. Показано также, что на характер взаимодействия между исходными компонентами и, соответственно, на фазовый состав конечного продукта синтеза существенно влияет аллотропическая форма углеродной компоненты шихты Ni—C (графит или углеродные нанотрубки).

Ключевые слова: карбиды NiC_x , кристаллическая структура типа сфалерита ZnS , механохимический синтез, рентгеновская порошковая дифрактометрия, твердый раствор.

О.І. Наконечна, Н.Н. Белявіна,
М.М. Дашевський, А.М. Курилюк, В.А. Макара

Taras Shevchenko National University of Kiev
E-mail: les@univ.kiev.ua

MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF NiC_x CARBIDE WITH THE SPHALERITE-TYPE DEFECT STRUCTURE

NiC_x nano-sized carbide ($x \leq 0.33$) with the sphalerite-type defect cubic structure ($a = 0.3549$ nm) is synthesized by the mechanochemical alloying of the mixture of a nickel powder and multiwalled carbon nanotubes in a high-energy planetary ball mill. It is shown that the destruction of nanotubes occurs at the mechanochemical processing of the charge, and the carbon atoms partially fill the tetrahedral voids in the nickel crystal lattice as a result of the diffusion. It is also shown that the allotropic form of the carbon component of the Ni—C charge (graphite or carbon nanotubes) significantly affects the nature of the interaction between the initial components and, consequently, the phase composition of the final synthesis product.

Keywords: NiC_x carbides, crystal structure of ZnS sphalerite-type; mechanochemical synthesis; X-rays powder diffraction; solid solution.