

О.І. Наконечна, Н.М. Білявина, М.М. Дашевський, К.О. Іваненко, С.Л. Рево
**Нові карбіди Ti_2CuC_x та $Ti_3Cu_2C_x$, отримані спіканням
продуктів механохімічного синтезу шихти Ti-Cu з добавками
вуглецевих нанотрубок**

Науково-дослідна лабораторія «Фізика металів та кераміки» Київського національного університету імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, м. Київ, Україна, 01601, s_revo@i.ua

Механохімічною активацією у високоенергетичному планетарному кульовому млині з порошків титану та міді (розмір частинок ~ 90 нм, чистота не нижче 99,6 мас.%) синтезовано системи Ti:Cu із співвідношенням компонент 2:1 та 3:1. Результатом додавання до шихти 1 об. % багат шарових вуглецевих нанотрубок (БВНТ, середній діаметр 10 – 20 нм) є вперше синтезовані нанорозмірні карбіди Ti_2CuC_x та $Ti_3Cu_2C_x$ (із вмістом 0,5 та 4,2 ат. % вуглецю та 30,8 та 37,5 ат. % міді, відповідно). Дослідження характеру взаємодії після обробки компонентів шихти в млині проведено з використанням комплексу рентгенівських методик, а саме, повнопрофільного аналізу первинної обробки дифрактограм, отриманих на апараті ДРОН-3М; якісного і кількісного фазового аналізів для визначення фазового складу продуктів синтезу; рентгеноструктурного аналізу для перевірки і уточнення структурних моделей; методики Вільямсона-Холла для визначення розмірів зерен синтезованих карбідів. Показано, що модель структури карбіду $Ti_3Cu_2C_x$ можна розглядати як новий, описаний вперше структурний тип, вона є дефектною як по титану так і по міді, і містить певну кількість вуглецю (4,2 ат. %), який занурюється в тетраедричні пори металічної ґратки. Визначено, що мікротвердість компактованих зразків із 20,1 та 27,3 ат. % Cu є неоднорідною за значеннями величини, які змінюються в основному в межах (6,9 – 7,1) ГПа, тобто, середня величина мікротвердості синтезованих матеріалів у 7 разів перевищує величину мікротвердості чистого титану.

Ключові слова: багат шарова вуглецева нанотрубка, нанокмпозиційний матеріал, рентгенівська дифракція, мікротвердість

Стаття постуила до редакції 05.06.2018; прийнята до друку 15.06.2018.

ВСТУП

Завдяки унікальним механічним властивостям сплави системі Ti-Cu поряд зі сплавами систем Ti-Au та Ti-Ag знайшли своє застосування як матеріали для протезування в стоматології. Так, виготовлені за методом аргоно-дугової плавки сплави із вмістом до 20 ваг. % міді за даними авторів [1-3] мали високу щільність, а також пластичність та міцність значно вищі ніж у литого комерційно чистого титану (CP Ti). Більше того, добавка міді до титану покращує шліфувальні характеристики виготовленого матеріалу [4] та забезпечує його стабільні антибактеріальні властивості [5]. Автори роботи [3] вказують також на те, що еластичність сплавом Ti-Cu забезпечує наявність у них домішок інтерметалідів багатих на титан (Ti_3Cu , Ti_2Cu , тощо), тобто, науковий інтерес представляють і сплави із вмістом понад 20 ваг. % міді.

Відомо, що окрім стандартних методів (таких, наприклад, як дугова або індукційна плавка), які застосовуються у виробництві при високих температурах компактних матеріалів, для отримання титан-мідних порошків було реалізовано такий ефективний метод порошкової металургії як синтез в високоенергетичному кульовому млині. Так, методом механічного легування порошків титану та міді автори [6] здійснили синтез низки композицій $Ti_{1-x}Cu_x$ ($0,10 < x \leq 0,87$), в результаті чого в широкому інтервалі концентрацій було одержано аморфні порошки із характеристиками аналогічними тим, що мають швидкозагартовані аморфні сплави того ж складу. Саме цей ефективний та низько енерговитратний метод порошкової металургії [7] був обраний нами для синтезу серії порошкових матеріалів системи Ti-Cu із вмістом 20 - 30 ат. % Cu. При цьому, для запобігання посиленої аморфізації порошків цієї системи в процесі їх виготовлення до

Таблиця 1

Фазовий склад продуктів, отриманих механічним легуванням (МЛ) сумішей Ti-Cu й Ti-Cu-БВНТ в планетарному кульовому млині з наступним їх спіканні

Склад шихти, ат.%			Спосіб отримання зразка	Фазовий склад	Періоди ґратки, нм		
Ti	Cu	БВНТ ¹⁾			Титан		Мідь
					<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>
Композиція Ti:Cu 3:1 (мас. %)							
79,9	20,1	-	Суміш порошків, МЛ у млині упродовж 60 хв	α -Ti (68) ²⁾ + Cu (11)+Ti ₃ Cu (21)	0,2963(3)	0,4685(4)	0,3623(3)
79,9	20,1	+	Суміш порошків, МЛ у млині упродовж 60 хв	α -Ti (46) + Cu (19)+Ti ₃ Cu (35)	0,2950(4)	0,4686(4)	0,3630(4)
79,9	20,1	+	Холодне пресування та спікання при 980 °С	Ti ₂ CuC _x (78) + α -Ti (22)	0,2973(1)	0,4768(6)	-
Композиція Ti:Cu 2:1 (мас. %)							
72,7	27,3	-	Суміш порошків, МЛ у млині упродовж 60 хв	α -Ti (66) + Cu (19) + Ti ₃ Cu (15)	0,2944(9)	0,4708(7)	0,3623(9)
72,7	27,3	+	Суміш порошків, МЛ у млині упродовж 60 хв	Ti ₃ Cu (100)	-	-	-
72,7	27,3	+	Спікання при 980 °С	Ti ₂ CuC _x (53) + Ti ₃ Cu ₂ C _x (40) + Ti ₃ Cu (7)	-	-	-
72,7	27,3	+	Холодне пресування та спікання при 980 °С	Ti ₂ CuC _x (58) + Ti ₃ Cu ₂ C _x (42)	-	-	-

¹⁾ Шихта із добавкою 1 об. % БВНТ маркована як “+”.

²⁾ В дужках наведено вміст фази (ваг.%) за даними кількісного фазового аналізу.

складу кожної шихти було додано 1 об. % багат шарових вуглецевих нанотрубок (БВНТ), позитивний вплив яких на характеристики металевих матеріалів було показано нами раніше в роботах [8-11].

I. Методика експериментального дослідження

З порошоків титану марки ПТЕМ-1, міді марки ПМ1 і багат шарових вуглецевих нанотрубок (ТУ У 24.1-03291669-009:2009. № 02568182/095617 від 01.09.2009.) було підготовлено шихту двох складів із співвідношенням (мас. %) $Ti:Cu$ як 2:1 та 3:1, що відповідає 25 ваг. % або 20,1 ат. % Cu та 33,3 ваг. % або 27,3 ат. % Cu . Використані в роботі БВНТ були синтезовані в ТОВ "ТМ Спецмаш" (м. Київ, Україна) методом каталітичного хімічного осадження парів, і мали наступні параметри: середній діаметр (10-20) нм, площу питомої поверхні (200 - 400) m^2/g (визначали методом десорбції аргону), насипну густину від 20 до 40 g/dm^3 [12]. Підготовлену шихту закладали в стакани з діоксиду цирконію та при кімнатній температурі в атмосфері аргону піддавали обробці в планетарному кульовому млині з прискоренням близько 50 g, а тиск на частинки речовини досягав 5 ГПа.

Дослідження фазових перетворень, що відбуваються під час обробки вихідних сумішей у планетарному млині, проводили методом рентгенівської дифракції на дифрактометрі ДРОН-3М (випромінювання $CuK\alpha$) у дискретному режимі: інтервал зйомки $2\theta^\circ = 20^\circ - 100$, крок сканування $0,05^\circ$, експозиція в кожній точці становила 3 с. Для аналізу та інтерпретації отриманих даних застосовували оригінальний програмний комплекс

(подробити на електронному ресурсі www.x-ray.univ.kiev.ua), який включає повний набір стандартних процедур Рітвельда.

Вимірювання мікротвердості здійснювали на спресованих при кімнатній температурі (навантаження ~ 150 МПа) та відпалених при температурі $980^\circ C$ упродовж 30 хв зразках на приладі РМТ-3 за методом Віккерса при навантаженні на індентор 50 г.

II. Результати експериментального дослідження

Для уточнення даних про характер взаємодії титану та міді в кульовому млині [6] на першому етапі даного дослідження було виготовлено та оброблено дві шихти для композиції $Ti-Cu$ із вмістом міді 25 ваг.% (20,1 ат. %) та 33,3 ваг.% (27,3 ат. %) (усі без ВНТ). Згідно з результатами рентгенівського фазового аналізу відібрані після 60 хв обробки у млині проби цих складів містять в основному вихідні метали (титан і мідь) з невеликою домішкою інтерметаліду Ti_3Cu (таблиця 1). Періоди ґраток усіх цих фаз близькі до тих, що притаманні вихідним металам, а саме, $a = 0,4156$ нм і $c = 0,3594$ нм для Ti_3Cu , $a = 0,2950$ нм і $c = 0,4686$ нм для титану та $a = 0,3620$ нм для міді. При цьому, усі відбиття зазначених сполук на дифрактограмах сильно уширені, що свідчить про дрібнокристалічність отриманих продуктів синтезу. Більше того, подальша (довша, ніж упродовж 60 хв) обробка цих порошоків призвела до налипання синтезованого матеріалу на робочі поверхні стаканів та кульок млину, а сам матеріал виявився рентгеноаморфним, що підтверджує дані авторів [6] про схильність сплавів титан-мідь до аморфізації.

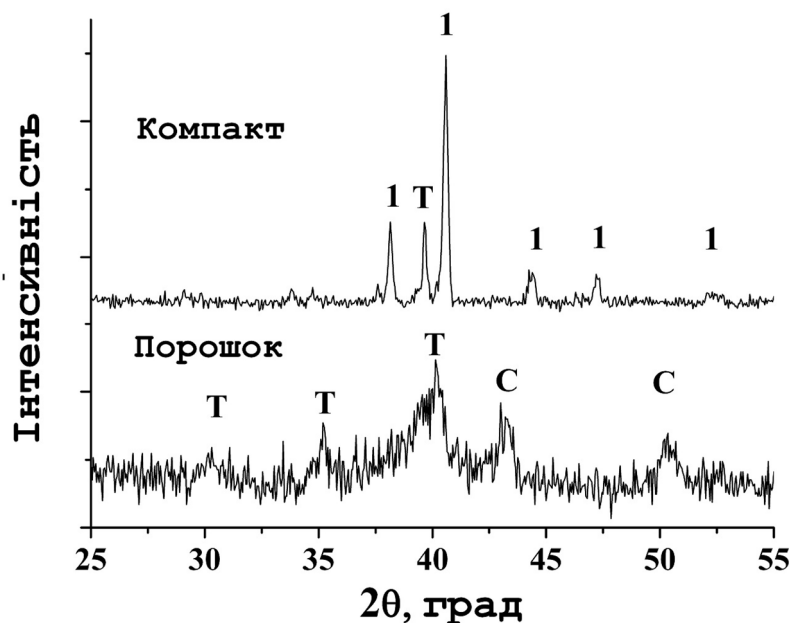


Рис. 1. Дифрактограми продуктів, отриманих механічним легуванням суміші (мас. %) $Ti:Cu$ 3:1 із 1 об. % ВНТ (порошок) з наступним спіканням цієї шихти при $980^\circ C$ (компакт): Т-титан, С-мідь, 1- Ti_2CuC_x .

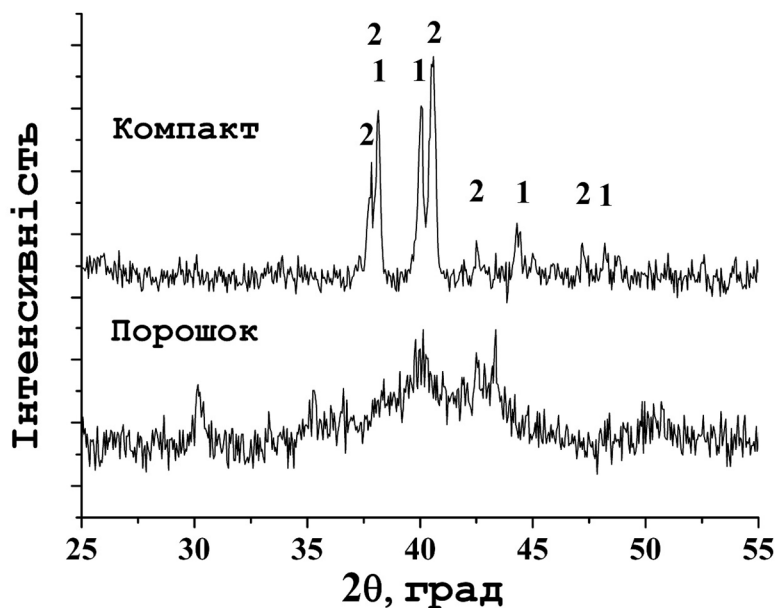


Рис. 2. Дифрактограми продуктів, отриманих механічним легуванням суміші (мас. %) Ti:Cu 2:1 із 1 об. % ВНТ (порошок) з наступним спіканням цієї шихти при 980 °С (компакт): 1- Ti_2CuC_x , 2- $Ti_3Cu_2C_x$.

Подальші рентгенівські дослідження продуктів механохімічної взаємодії компонент Ti та Cu двох зазначених вище композицій було виконано для шихти із вмістом 1 об. % ВНТ. За даними фазового аналізу (таблиця 1) оброблена в млині упродовж 60 хв шихта із 20,1 ат. % Cu окрім Ti_3Cu містить значну кількість вихідних металів (рис. 1), натомість оброблена шихта із 27,3 ат. % Cu є однофазним продуктом (рис. 2.). Крім того, співставлення результатів фазового аналізу продуктів синтезу для сумішей без та із добавками ВНТ (таблиця 1) вказує, що вуглецеві нанотрубки сприяють взаємодії титану із міддю, яка призводить до утворення інтерметаліду Ti_3Cu . Оскільки рентгенівські відбиття цієї сполуки суттєво розширені (рис. 1, 2.), то з використанням графічного методу Вільямсона-Холла було оцінено середній розмір її зерен. В результаті отримано, що інтерметалід Ti_3Cu , який утворюється в кінцевих продуктах механохімічного синтезу дослідженої шихти, є нанорозмірною фазою, величина зерна якої складає ~ 7 нм.

Отримані порошкові продукти механохімічного синтезу двох складів (25 та 33,3 ваг. % міді із 1 об. % ВНТ) компактували двома способами, а саме, спіканням порошку при 980 °С без та із попереднім холодним пресуванням при кімнатній температурі. В результаті рентгенівських досліджень було встановлено, що фазовий склад компактованих таким способом зразків кардинально відрізняється від аналогічного складу порошкових продуктів синтезу.

Так, температурна обробка витриманого протягом 60 хв в кульовому планетарному млині порошку із 25 ваг. % (20,1 ат. %) міді (в таблиці 1 спечений при 980 °С компакт) веде до того, що окрім залишків вихідного титану в зразку існує фаза, дифракційний спектр якої добре індексується в кубічній гранецентрованій ґратці із $a = 1,1514(3)$ нм (позначена як карбід Ti_2CuC_x). Значення періоду

ґратки та характерне розташування дифракційних піків на дифрактограмі цього зразка (рис. 1) дають підстави припускати, що дана фаза кристалізується в структурному типі Ti_2Ni із зануреними до неї атомами вуглецю. Це припущення є цілком природним і тому, що саме в цьому структурному типі кристалізується один з відомих інтерметалідів титану Ti_2Cu . Саме тому уточнення кристалічної структури зазначеного карбіду Ti_2CuC_x було проведено в моделі відомого типу Ti_2Ni із прорахунком декількох варіантів розташування атомів вуглецю, занурених до неї. Один із запропонованих варіантів, який привів до найкращої відповідності між експериментальними та розрахованими значеннями інтенсивностей відбиттів, наведено у таблиці 2. Цей варіант розміщення атомів в кристалічній структурі карбіду Ti_2CuC_x показує, що структура є дещо дефектною за міддю (розрахований склад 30,8 ат. % міді, а не 33,3 ат. %) і містить незначну кількість занурених до неї атомів вуглецю (лише 0,5 ат. %). Тобто, кристалічна структура цього карбіду мало відрізняється від кристалічної структури інтерметаліду Ti_2Cu , котра є її зародком.

Натомість нанорозмірний інтерметалід Ti_3Cu (порошок із 27,3 ат. % Cu) під дією високої температури перетворюється у суміш описаного вище кубічного карбіду Ti_2CuC_x та фазу $Ti_3Cu_2C_x$, дифракційний спектр якої добре індексується в тетрагональній ґратці із $a = 1,1985(2)$ нм, $c = 0,3044(1)$ нм (рис. 2). На жаль, серед придатних до ідентифікування фаз-аналогів для цієї фази було виявлено лише нітрид Ti_3CuN із невідомою кристалічною структурою, але близькими значеннями тетрагональної кристалічної ґратки. Прорахунок декількох запропонованих нами варіантів розміщення атомів за правильними системами точок просторової групи $P4/mbm$ (саме ця просторова група була ідентифікована для нітриду

Таблиця 2

Кристалографічні дані потрійних карбідів, що утворюються спіканням продуктів механохімічного синтезу шихти Ti-Cu-BHT

Ti_2CuC_x					
Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
Ti(1)	48f	1,00(1)	0,449(1)	0,125	0,125
Ti(2)	16c	1,00(1)	0	0	0
Cu(1)	32d	0,82(1)	0,209(1)	0,209(1)	0,209(1)
Cu(2)	16e	0,16(1)	0,5	0,5	0,5
C(1)	8a	0,06(1)	0,125	0,125	0,125
Просторова група			Fd3m, N 227		
Періоди ґратки, a, нм			1,1516(3)		
Незалежні відбиття			34		
Температурна поправка, нм ²			$B = 2,89(1) \cdot 10^{-2}$		
Розрахований склад сполуки, ат. %			68,6 Ti; 30,8 Cu; 0,6 C		
Фактор розбіжності			$R_w = 0,078$		
$Ti_3Cu_2C_x$					
Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
Ti(1)	2a	1,00(1)	0	0	0
Ti(2)	8j	0,64(2)	0,128(1)	0,182(1)	0,5
Ti(3)	8j	0,76(2)	0,423(1)	0,228(1)	0
Ti(4)	4g	1,00(1)	0,301(2)	0,199(2)	0
Ti(5)	4h	0,24(1)	0,250(1)	0,250(2)	0,5
Cu(1)	4h	1,00(1)	0,401(1)	0,099(1)	0,5
Cu(2)	4g	0,64(1)	0,099(1)	0,401(1)	0
Cu(3)	8j	0,64(1)	0,995(1)	0,206(1)	0,5
C(1)	4i	0,33(1)	0	0,5	0,25
Просторова група			P4/mbm, N 127		
Періоди ґратки, a, c, нм			1,1986(7); 0,3042(2)		
Незалежні відбиття			80		
Температурна поправка, нм ²			$B = 3,89(1) \cdot 10^{-2}$		
Розрахований склад сполуки, ат. %			58,3 Ti; 37,5 Cu; 4,2 C		
Фактор розбіжності			$R_w = 0,076$		

Ti_3CuN привів до цілком коректної моделі структури карбіду $Ti_3Cu_2C_x$, (таблиця 2, рис. 3), яку можна розглядати як новий, описаний вперше структурний тип неорганічних сполук. Згідно з даними про розрахований склад сполуки, вона є дефектною як по титану так і по міді, і містить певну кількість вуглецю (4,2 ат. %), який занурюється в тетраедричні пори металічної ґратки (рис. 3).

Отже, в результаті термічної обробки (980 °C) продуктів механохімічного синтезу шихти із 20 - 27 ат. % міді утворюються потрійні карбіди Ti_2CuC_x та $Ti_3Cu_2C_x$, кристалічна структура одного з яких визначена вперше та віднесена до нового, невідомого раніше структурного типу (таблиця 2, рис. 3).

Дослідження мікротвердості компактованих зразків із 20,1 та 27,3 ат.% Cu вказують на те, що вони є неоднорідними за значеннями отриманої величини, але при цьому мікротвердість цих компактів змінюється в основному в межах (6,9 - 7,1) ГПа. Тобто, незалежно від фазового складу (вмісту карбідів Ti_2CuC_x та $Ti_3Cu_2C_x$, а також супутніх їм фаз) середня мікротвердість синтезованих матеріалів є значно вищою за мікротвердість чистого титану (0,97 ГПа [13]) і тим паче міді (0,37 ГПа [13]). При цьому, добавки незначної кількості БВНТ до сплавів із вмістом 20 - 27 ат. % міді суттєво впливають на фазовий склад як

безпосередньо продуктів механохімічного синтезу Ti-Cu-БВНТ композицій, так і на фазовий склад спечених з них при високій температурі зразків, що в свою чергу веде до того, що мікротвердість цих зразків суттєво перевищує значення, які за даними авторів [2] притаманні значенням сплавів Ti-Cu та титану марки CP (1,4 - 2,7 ГПа).

На завершення можна констатувати, що використання на першому технологічному етапі методу механохімічного синтезу сумішей Ti-Cu-БВНТ дозволяє в ході виконання даної роботи вперше синтезувати нові потрійні карбіди Ti_2CuC_x та $Ti_3Cu_2C_x$ (із вмістом 0,5 та 4,2 ат. % вуглецю, відповідно), для яких методом рентгеноструктурного аналізу визначена кристалічна структура. Оскільки склад зашихтованих сумішей (20,1 та може 27,3 ат.% міді), як виявилось, відрізняється від тих, що притаманні складам зазначених карбідів (30,8 та 37,5 ат. % міді для Ti_2CuC_x та $Ti_3Cu_2C_x$, відповідно), подальшу роботу планується проводити на стехіометричних для даних сполук сумішах. Тоді, в разі синтезу однофазних карбідних сполук Ti_2CuC_x та $Ti_3Cu_2C_x$ доцільним буде вивчення мікротвердості та деяких інших механічних характеристик (таких як пластичність, міцність, еластичність) з метою визначення областей застосування даних матеріалів.

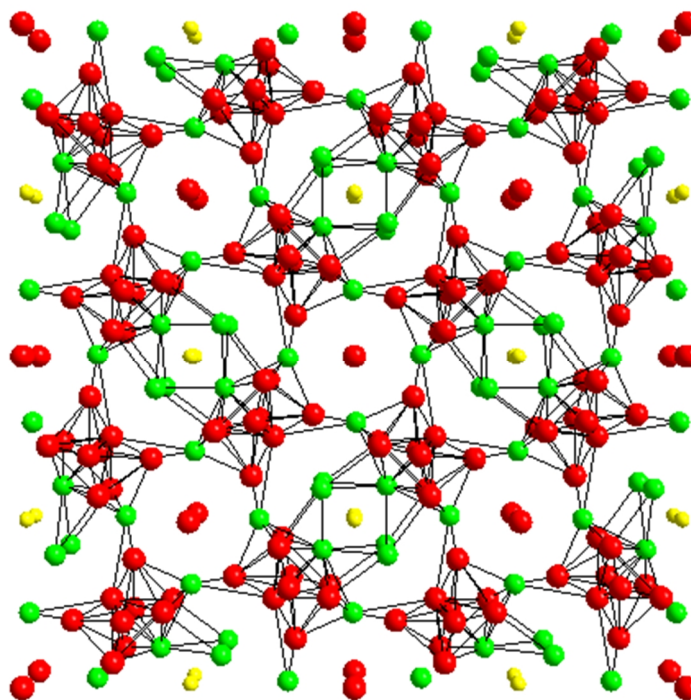


Рис. 3. Проекція структури карбіду 2- $Ti_3Cu_2C_x$ на площину XY: кружки чорного кольору - атоми титану, сірого – атоми міді, світлого – атоми вуглецю.

вищі порівняно з мікротвердістю титану.

Висновки

Під час виконання роботи вперше були синтезовані нові потрійні карбіди Ti_2CuC_x та $Ti_3Cu_2C_x$ (із вмістом 0,5 та 4,2 ат. % вуглецю та 30,8 та 37,5 ат. % міді, відповідно), для яких методом рентгеноструктурного аналізу була визначена кристалічна структура, і проведені вимірювання мікротвердості (за Віккерсом), які виявилися у 7 разів

Наконечна О.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Білявина Н.М. - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Дашевський М.М. – провідний інженер-електронік;
Іваненко К.О. - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Рево С.Л. - професор, доктор фізико-математичних наук, завідувач НДЛ «Фізики металів та кераміки».

- [1] M. Takahashi, M. Kikuchi, Y. Takada, O. Okuno, Dental materials journal 21(3), 270 (2002).
- [2] M. Kikuchi, Y. Takada, S. Kiyosue, M. Yoda, M. Woldu, Zh. Cai, O. Okuno, T. Okabe, Dental materials 19(3), 174 (2003).
- [3] M. Kikuchi, M. Takahashi, O. Okuno, Dental Materials 22(7), 641 (2006).
- [4] M. Kikuchi, M. Takahashi, T. Okabe, O. Okuno, Dental materials journal 22(2), 191 (2003).
- [5] J. Liu, X. Zhang, H. Wang, F. Li, M. Li, K. Yang, E. Zhang, Biomedical Materials 9(2), 025013 (2014).
- [6] C. Politis, W. L. Johnson, Journal of applied physics 60(3), 1147 (1986).
- [7] C. Suryanarayana, Progress in Materials Science 46, 1-184 (2001).
- [8] O. Boshko, O. Nakonechna, M. Dashevskiy, K. Ivanenko, N. Belyavina, S. Revo, Adv. Powder Technol. 27(4), 1101 (2016).
- [9] O. Boshko, O. Nakonechna, N. Belyavina, M. Dashevskiy, S. Revo, Adv. Powder Technol. 28(3), 964 (2017).
- [10] O.I. Boshko, M.M. Dashevskiy, K.O. Ivanenko, S.L. Revo, Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 37(7), 921 (2015).
- [11] S.L. Revo, M.M. Melnichenko, M.M. Dashevskiy, N.N. Belyavina, O.I. Nakonechna, K.O. Ivanenko, O.I. Boshko, T.G. Avramenko, Springer Proceedings in Physics 195, 799 (2017).
- [12] Yu.I. Sementsov, N.A. Gavrilyuk, G.P. Prikhod'ko, A.V. Melezhyk, M.L. Pyatkovsky, V.V. Yanchenko, S.L. Revo, E.A. Ivanenko, A.I. Senkevich, NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology, 757 (2007).
- [13] G.V. Samsonov, Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements (Springer, Boston, MA. 1968).

Нові карбіди Ti_2CuC_x та $Ti_3Cu_2C_x$, отримані спіканням продуктів механохімічного синтезу...

O.I. Nakonechna, N.N. Belyavina, M.M. Dashevskiy, K.O. Ivanenko, S.L. Revo

Novel Ti_2CuC_x and $Ti_3Cu_2C_x$ Carbides Obtained by Sintering of Products of Mechanochemical Synthesis of Ti, Cu and Carbon Nanotubes

*R&D Laboratory of Physics of Metal and Ceramics, Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13,
Volodymyrska Street, 01601, Kyiv, Ukraine, s_revo@i.ua*

Mechanical alloying of the elemental powder mixture of titanium and copper (particle size of both powders is about 40 μm , purity is not less than 99.6% wt. %) was performed in a high energy planetary ball mill to obtain Ti:Cu (2:1 and 3:1) compositions. An addition of 1 vol. % of multiwalled carbon nanotubes (MWCNT, average diameter 10-20 nm) into Ti-Cu charge results in a formation of nanoscaled Ti_2CuC_x and $Ti_3Cu_2C_x$ carbides (containing 0.5 and 4.2 at.% of carbon and 30.8 and 37.5 at.% of copper, respectively). These carbides have synthesized for the first time. Nature of interaction of the charge components at processing in a ball mill has studied on test samples using a complex of X-ray techniques. These techniques include a full-profile analysis for the primary processing of diffractograms obtained with DRON-3M apparatus; qualitative and quantitative phase analysis for determining the phase composition of the products of synthesis; X-ray structural analysis to verify and refine the structural models; Williamson-Hall method for determining the grain sizes. The Vickers hardness of compacted (by sintering) samples with 20.1 and 27.3 at. % Cu varies substantially within (6.9-7.1) GPa. Thus, the average microhardness of synthesized materials is 7 times higher than that of pure titanium microhardness.

Key words: Multiwalled carbon nanotube, Nanocomposite material, X-ray diffraction, Hardness.