

О.І. Наконечна¹, Д.А. Стратійчук², А.М. Курилюк¹, Н.М. Білявина¹

Властивості кубічних карбідів Ni₃C та NiC одержаних методом НТ-НР спікання

¹Фізичний факультет, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, 01601
Київ, Україна, olesya.nakonechna@knu.ua; lesnak4@gmail.com

²Інститут надтвердих матеріалів імені В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, 04074, м. Київ, Україна

Досліджено фазовий склад та мікротвердість компактних матеріалів, отриманих консолидацією методом реакційного спікання в умовах високих тисків та температур (тиск 7.7 ГПа, температура 1200-2200 °С) фінальних продуктів механохімічного синтезу шихти Ni-C (де С – графіт або вуглецеві нанотрубки, ВНТ) складів (3:1) та (1:1). Показано, що порошкові продукти, що містять карбід нікелю Ni₃C (кристалічна структура ZnS-сфалерит) або карбід нікелю NiC (власний структурний тип), при їх НТ-НР спіканні утворюють щільний однофазний матеріал, кристалічна структура карбиду нікелю в якому в цілому відповідає кристалічній структурі карбиду нікелю в розмеленій шихті. Проте дослідження методом рентгенівської дифракції показало, що в умовах НТ-НР реакційного спікання кристалічна гратка карбиду нікелю, отриманого за участю ВНТ, доукомплектується додатковою кількістю вуглецю, наявного в графітовій оболонці комірки високого тиску, в той час як карбід нікелю, отриманий з шихти Ni-графіт, свій склад при спіканні зберігає. Показано, що серед вивчених в роботі матеріалів найбільше значення мікротвердості (до 7 ГПа) притаманне тим, що були отримані НТ-НР спіканням розмеленої шихти Ni-ВНТ.

Ключові слова: механічне легування; наноструктурний матеріал; рентгенівська дифракція; кристалічна структура; мікротвердість.

Подано до редакції 25.08.2021; прийнято до друку 17.01.2022.

Вступ

Метод механохімічного (МХ) синтезу (механічного сплавлення) обробкою 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 або композиційних матеріалів на їх основі [1-3]. До переваг цього методу слід віднести, по-перше, отримання вихідного продукту в нанорозмірному стані, а по-друге, можливість синтезу матеріалу, який отриманий при використанні інших методів просто неможливо (наприклад, отримання пересичених твердих розчинів).

Карбід нікелю можна використовувати при каталітичних реакціях [4], при одержанні вуглецевих

нановолокон та нанотрубок [5]. Карбід Ni₃C – це метастабільна сполука, яку можна отримана різними методами, включаючи нерівноважні методи, такі як імплантація іонів вуглецю в Ni [6], при осадженні плівок [7, 8], хімічному синтезі [9] та осадженні плазми [10]. Крім того, Т. Такака та співавт. [11] вперше отримали сполуки Ni_{1-x}C_x (x = 0,10-0,90) механічним легуванням елементних порошків Ni та сажі.

В останні роки нами було виконано цикл робіт з механохімічного синтезу подвійних карбідів *d*-перехідних металів. Синтез зазначених сполук проводили в високоенергетичному планетарному млині з використанням багат шарових вуглецевих нанотрубок (ВНТ) в якості вуглецевої компоненти шихти. В результаті було синтезовано монокарбіди TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC [12, 13], карбіди Mo₂C,

W₂C, WC [14], Fe₃C [15] та Co₃C [16].

Щодо карбиду нікелю, то автори [17] припустили, що гексагональний карбід нікелю можна розглядати як метастабільний твердий розчин Ni–C, де зміни в послідовності пакування металевих (Ni) шарів подібні до тих, що мають місце при α→β переході у Co. Схоже припущення, що Ni₃C – це твердий розчин на основі hcp Ni, а не інтерметалічна сполука – представлено в роботах [18, 19], ґрунтуючись на тому факті, що в результаті механічного легування ця фаза існує в широкому діапазоні складів та має просту симетрію. В свою чергу, В.К. Портной та ін. [20] отримали механохімічно синтезований гексагональний Ni₃C. Автори [20] встановили, що механосинтезований карбід має меншу елементарну комірку; тобто він знаходиться в напруженому стані. Параметр ґратки карбиду, що утворюється при механічному легуванні, становить $a = 0,2610\text{--}0,2637$ та $c = 0,4306\text{--}0,4324$ нм [20]. В той час як в результаті нашого механохімічного синтезу шихти Ni-ВНТ або шихти Ni-Графіт складів (3:1) був отриманий кубічний карбід з дефектною кристалічною структурою ZnS-сфалерит [21]. В ході подальших досліджень нами було показано, що область існування цього кубічного карбиду нікелю розширюється принаймні до складу NiC, зазначаючи при цьому певних структурних перетворень [22, 23].

Метою даної роботи є вивчення кристалічної структури та мікротвердості компактних зразків, отриманих реакційним спіканням під високим тиском та високою температурою з порошку Ni–C одержаним механічним легуванням.

I. Методика експериментального дослідження

Отримані нами раніше в високоенергетичному планетарному млині фінальні порошкові продукти механохімічного синтезу шихти Ni–C складів (3:1) та (1:1) [22, 23], були компактовані при високих температурах в апараті високого тиску: комірка типу тороїд та графітова оболонка зони реакції, тиск 7.7 ГПа, температура 1500–2200 °С (НТ-НР спікання). Вихідний порошок огортали у фольгу з нітриду алюмінію і нагрівали під високим тиском протягом 40 с.

Вивчення кристалічної структури компактованих зразків, проводили методом рентгенівської дифракції за дифрактограмами, отриманими від їх шліфів на апараті ДРОН-3М в дискретному режимі: випромінювання CuKα, кутовий інтервал зйомки 10–100°, крок сканування 0,05°, експозиція в кожній точці 3 с. Первинну обробку рентгенівських даних

проводили методом повнопрофільного аналізу, а для їх інтерпретації використовували оригінальний пакет програм [24, 25], який включає до себе повний комплекс процедур Рітвельда, а саме, проведення якісного та кількісного фазового аналізу, уточнення параметрів ґраток фазових складових, уточнення параметрів кристалічної структури (включаючи уточнення коефіцієнтів заповнення атомами відповідних правильних систем точок) та параметрів реальної структури окремих фаз.

Мікротвердість за Вікерсом компактованих методом НТ-НР спікання та відполірованих алмазною пастою зразків вивчали на приладі ПМТ-3. За одну вибірку на зразок наносили 50 індентувань при навантаженні 150 г, час навантаження 15 с.

II. Результати експериментального дослідження

За результатами рентгенівського дослідження усі компактовані методом НТ-НР спікання зразки однофазні (рис. 1). Проте розрахунком кристалічної структури показано, що якщо елементний склад спечених зразків, отриманих з шихти Ni-Графіт (1:1), повністю відповідає вихідному продукту МХ синтезу, то кристалічна ґратка карбиду нікелю, отриманого з шихти Ni-ВНТ (3:1 та 1:1), доукомплектується додатковими атомами вуглецю, наявними в графітовій оболонці реакційного середовища. В результаті чого вміст вуглецю в карбіді нікелю може сягати 60 ат. % С. Дані рентгенівського дослідження кристалічної структури карбідних фаз в фінальних порошкових продуктах синтезу наведені в Таблиці 1, а умови спікання цих порошків та дані про кристалічну структуру фаз, що існують в компактованих матеріалах, наведені в Таблиці 2.

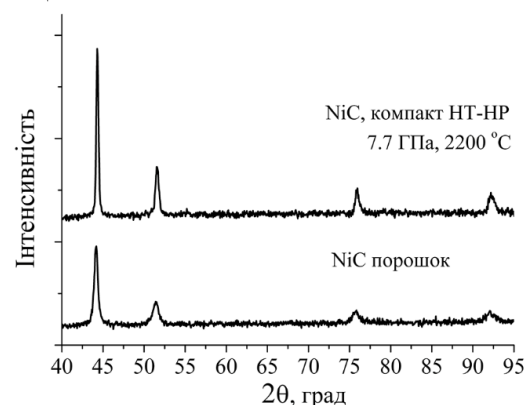


Рис. 1. Дифрактограми порошку фінального продукту МХ синтезу шихти Ni-Графіт (1:1) та виготовленого з нього компакту.

Таблиця 1.

Структурні дані фаз в фінальних порошкових продуктах МХ синтезу

Продукт МХ синтезу	Фаза	Параметр ґратки, нм	Склад фази, ат. %	
			Ni	C
Ni з шихти Ni	Ni	0.3525(1)	100	–
Ni ₃ C з шихти Ni-ВНТ (3:1)	Ni ₃ C типу ZnS-фалерит	0.35492(5)	77.2(5)	22.8(5)
NiC з шихти Ni-Графіт (1:1)	NiC власного типу	0.35622(5)	50.0(4)	50.0(4)
NiC з шихти Ni-ВНТ (1:1)	NiC власного типу	0.35524(4)	51.0(4)	49.0(4)

Таблиця 2.

Структурні дані фаз та мікротвердість компактованих продуктів МХ синтезу.

Умови НТ-НР спікання	Фаза	Параметр гратки, нм	Склад фази, ат. %		Мікротвердість, ГПа
			Ni	C	
Ni, шихта Ni					
НР 0.02 ГПа, 1500 °С	Ni	0.3525(1)	100.0	–	0.99(3)
Ni ₃ C карбід в компактi із шихти Ni-ВНТ (3:1)					
НР 7.7 ГПа, 1200 °С	Ni ₃ C типу ZnS-sphalerite	0.35441(4)	72.6(4)	27.4(4)	6.4(1)
НР 7.7 ГПа, 1500 °С		0.3548(1)	65.4(5)	34.6(5)	6.6(3)
НР 7.7 ГПа, 2000 °С		0.3554(2)	52.2(4)	47.8(4)	6.8(3)
NiC карбід в компактi із шихти Ni-Графіт (1:1)					
НР 0.02 ГПа, 1500 °С	NiC власного типу	0.3578(1)	51.6(6)	48.4(6)	1.30(2)
НР 7.7 ГПа, 1850 °С		0.3550(1)	50.2(5)	49.8(5)	4.47(5)
НР 7.7 ГПа, 2200 °С		0.3554(1)	50.1(5)	49.9(5)	3.94(6)
NiC карбід в компактi із шихти Ni-ВНТ (1:1)					
НР 0.02 ГПа, 1500 °С	NiC власного типу	0.3552(1)	48.6(4)	51.4(4)	1.42(2)
НР 7.7 ГПа, 1850 °С		0.3547(1)	41.0(5)	59.0(5)	6.05(8)
НР 7.7 ГПа, 2200 °С		0.3545(1)	40.3(5)	59.7(5)	4.75(6)

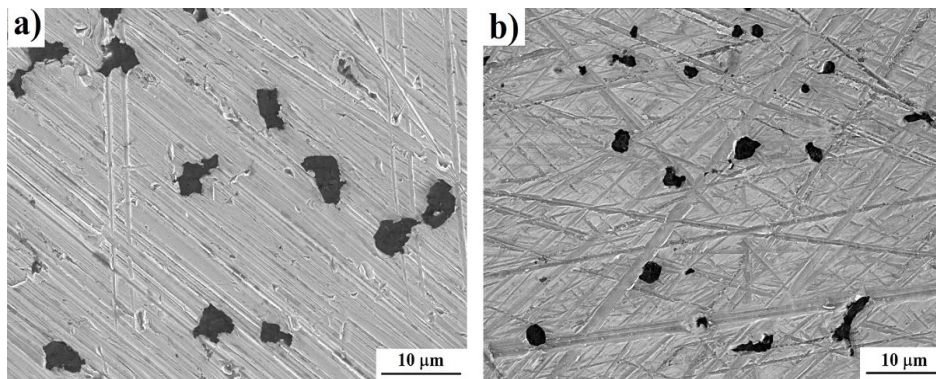


Рис. 2. СЕМ зображення фінальних продуктів МХ синтезу шихти Ni-Графіт (1:1) (а) і Ni-ВНТ (1:1) (б), спечених при тиску 7.7 ГПа та температурі 1850 °С. Збільшення x 2000.

Дані електронної мікроскопії продуктів НТ-НР спікання свідчать про достатньо високу щільність отриманих композитів (Рис. 2), на поверхні яких подекуди спостерігаються залишки матеріалу графітової оболонки (темні островки включення розміром до 5 мкм). Слід зазначити також, що залишки графіту, який потрапив на шліф з зони реакції, були зафіксовані й при дослідженні методом рентгенівської дифракції деяких спечених зразків. Дані рентгенівської дифракції свідчать, що розмір блоків когерентного розсіювання в отриманих композиційних матеріалах складає 20-30 нм.

Здатність фінальних продуктів МХ синтезу шихти Ni-C до консолідації з утворенням щільних матеріалів з досить гладкою поверхнею (Рис. 2) сприяла отриманню коректних даних про мікротвердість виготовлених зразків (Таблиця 2). Аналіз отриманих при цьому результатів показує, що при спіканні в умовах високих тисків та температур більша мікротвердість притаманна продуктам МХ синтезу шихти Ni-ВНТ, тобто продуктам, в яких компонентом шихти слугували багаточарові вуглецеві трубки, а не графіт (Таблиця 2).

Більше того, при НТ-НР спіканні зразків в кристалічну структуру карбиду нікелю, отриманого за

участю ВНТ, занурювалася додаткова кількість вуглецю, наявного в графітійній оболонці комірки високого тиску, що, вочевидь, впливало на значення мікротвердості виготовлених компактів (Таблиця 2, Рис. 3).

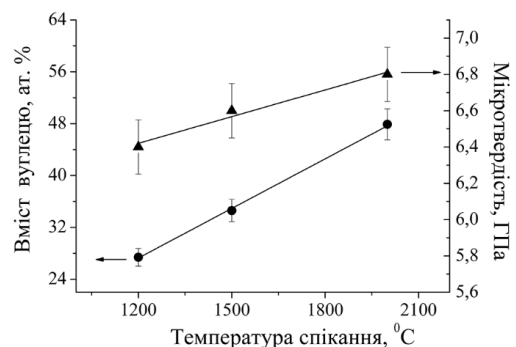


Рис. 3. Мікротвердість матеріалів, отриманих в умовах НТ-НР спікання продукту МХ синтезу шихти Ni-ВНТ (3:1), та вміст вуглецю в компактovanому карбіді нікелю.

В цілому, на мікротвердість матеріалу, отриманого із НТ-НР спеченого порошку карбиду нікелю, вірогідно, впливають особливості кристалічної структури цієї фази в фінальних

Таблиця 3.

Кристалографічні дані карбіду нікелю в фінальних продуктах МХ синтезу та після їх НТ-НР спікання (просторова група F-43m (no.216)).

Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z	Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
шихта Ni-BHT (3:1)											
Карбід нікелю в порошковому продукті МХ синтезу						Карбід нікелю в НТ-НР спеченому зразку (7.7 ГПа, 2000 °C)					
Ni	4a	1,00(1)	0	0	0	Ni	4a	1,00(1)	0	0	0
C	4c	0.91(1)	0.25	0.25	0.25	C	4c	0.91(1)	0.25	0.25	0.25
Період ґратки, нм			$a = 0.35492(5)$			Період ґратки, нм			$a = 0.3554(2)$		
Температурна поправка, нм ²			$B = 2.15(2) \cdot 10^{-2}$			Температурна поправка, нм ²			$B = 1.25(2) \cdot 10^{-2}$		
Розрахований склад сполуки			77.2(5) Ni + 22.8(5) C			Розрахований склад сполуки			52.2(3) Ni + 47.8(3) C		
Фактор розбіжності			$R_I = 0.003$			Фактор розбіжності			$R_I = 0.023$		
шихта Ni-BHT (1:1)											
Карбід нікелю в порошковому продукті МХ синтезу						Карбід нікелю в НТ-НР спеченому зразку (7.7 ГПа, 2200 °C)					
Ni	4a	1,00(1)	0	0	0	Ni	4a	1,00(1)	0	0	0
C	16e	0.24(2)	0.342(5)	0.342(5)	0.342(5)	C	16e	0.37(5)	0.332(5)	0.332(5)	0.332(5)
Період ґратки, нм			$a = 0.35524(4)$			Період ґратки, нм			$a = 0.3545(1)$		
Температурна поправка, нм ²			$B = 1.68(3) \cdot 10^{-2}$			Температурна поправка, нм ²			$B = 3.09(9) \cdot 10^{-2}$		
Розрахований склад сполуки			51.0(4) Ni + 49.0(4) C			Розрахований склад сполуки			40.3(3) Ni + 59.7(3) C		
Фактор розбіжності			$R_B = 0.008$			Фактор розбіжності			$R_B = 0.011$		

порошкових продуктах МХ синтезу. Так, як було показано нами раніше [21, 22], для кристалічної структури карбіду Ni₃C, отриманого з шихти Ni-C складу (3:1), характерним є статистичне розміщення атомів вуглецю суто в центрах тетраедричних пор вихідної ґратки нікелю. Проте в кристалічній структурі монокарбіду нікелю, що утворюється в фінальних продуктах МХ синтезу шихти Ni-C складу (1:1), наявні атоми вуглецю дещо зсунені з центрів тетраедричних пор ґратки нікелю в напрямку центрів її октаедричних пор.

Значені два типи характерного розташування атомів вуглецю в карбіді нікелю, який утворюється в порошкових продуктах МХ синтезу (Рис. 4), зберігаються і після його обробки в умовах високих тисків та температур, про що свідчать результати дослідження кристалічної структури цієї фази, яка існує в компактованих зразках (Таблиця 3).

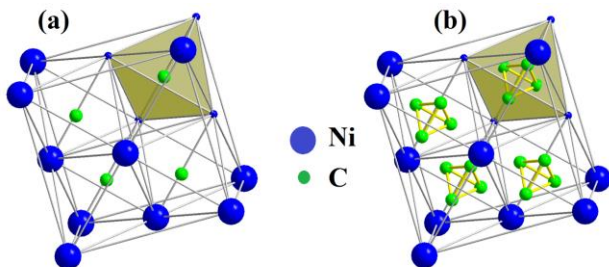


Рис. 4. Кристалічна структура ГЦК карбідів нікелю Ni₃C (а) і NiC (б) та координаційні багатогранники атомів вуглецю.

Висновки

Таким чином, в результаті дослідження кристалічної структури та мікротвердості

компактованого в умовах високих тисків та температур (тиск 7,7 ГПа, температура 1500 – 2200 °C) ГЦК карбіду нікелю показано наступне:

1. Порошковий продукт механохімічного синтезу карбіду нікелю добре консолідується з утворенням щільного однофазного матеріалу.

2. При НТ-НР спіканні продуктів МХ синтезу карбід нікелю в цілому зберігає свою кристалічну структуру, проте ґратка карбіду нікелю, отриманого за участю ВНТ, доукомплектується додатковою кількістю вуглецю, наявного в графітової оболонки комірки високого тиску.

3. Серед вивчених в роботі матеріалів більше значення мікротвердості притаманне таким, що були отримані НТ-НР спіканням продуктів МХ синтезу шихти Ni-BHT, в яких компонентом шихти слугували багат шарові вуглецеві трубки, а не графіт.

Фінансування

Дане дослідження виконано у рамках держбюджетної програми Міністерства освіти і науки України No. 0119U100184.

Наконечна О.І. – д.ф.-м.н., с.н.с., старший науковий співробітник фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка;
Стратійчук Д.А. – к.ф.-м.н., старший науковий співробітник Інститут надтвердих матеріалів імені В.М. Бакуля НАН України;
Курилюк А.М. – к.ф.-м.н., науковий співробітник фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка;
Блявина Н.М. – к.ф.-м.н., с.н.с., старший науковий співробітник фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка;

- [1] C. Suryanarayana, N. Al-Aqeeli, Progress in Materials Science 58, 383 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.10.001>.
- [2] M. Sherif El-Eskandarany, Mechanical alloying: nanotechnology, materials science and powder metallurgy (Elsevier, 2015).
- [3] M. Sherif El-Eskandarany, Mechanical Alloying: Energy Storage, Protective Coatings, and Medical Applications (William Andrew, 2020).
- [4] R. P. Struis, D. Bachelin, C. Ludwig, A. Wokaun, J. Phys. Chem. C, 113(6), 2443 (2009); <https://doi.org/10.1021/jp809409c>.
- [5] O. M. Gur'yanova, E. F. Kukovitskii, S. G. L'vov, et al., Phys. Sol. St. 44(3),473 (2002); <https://doi.org/10.1134/S0031918X10020079>.
- [6] C. Borchers, P. Ricardo, C. Michaelsen, Philos. Mag. A 80(7), 1669 (2000); <https://doi.org/10.1080/01418610008212143>.
- [7] Z. Krawietr, B. Wehner, T. Sebald, R. dietsch, mater. sci. forum 166–169, 1247 (1994); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.166-169>.
- [8] S. Sinharo, L. L. Levenson, Thin Solid Films 53(1), 31 (1978); [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(78\)90367-x](https://doi.org/10.1016/0040-6090(78)90367-x).
- [9] L. Diandra, X. Q. Leslie Pelecky, S. H. Zhang, et al., Chem. Mater. 10, 164 (1998); <https://doi.org/10.1021/cm9702979>.
- [10] S. I. Ryabtsev, V. F. Bashev, A. I. Belkin, and A. S. Ryabtsev, Phys. Met. Metallogr. 102(3), 305 (2006); <https://doi.org/10.1134/s0031918x06090109>.
- [11] T. Tanaka, K. N. Ishihara, and P. Shingu, Metall. Trans. A 23, 2431 (1992); <https://doi.org/10.1007/bf02658046>.
- [12] O. Nakonechna, N. Belyavina, M. Dashevskiy, Y.A. Titov, French-Ukrainian Journal of Chemistry 7(1), 113 (2019); <https://doi.org/10.17721/fujcv7i1p113-120>.
- [13] O. I. Nakonechna, M. M. Dashevskiy, O. I. Boshko, V. V. Zavodyannyi, N.N. Belyavina, Progress in Physics of Metals 20(1), 1 (2019); <https://doi.org/10.15407/ufm.20.01.001>.
- [14] O. Nakonechna, M. Dashevskiy, N. Belyavina, Metallofizika I Noveishie Tekhnologii 40(5), 414 (2018); <https://doi.org/10.15407/mfint.40.05.0637>.
- [15] O. Boshko, O. Nakonechna, N. Belyavina, M. Dashevskiy, S. Revo, Advanced Powder Technology 28(3), 964 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.12.026>.
- [16] Y. A. Titov, N. M. Belyavina, M. S. Slobodyanik, V. V. Chumak, O. I. Nakonechna, Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 1, 67 (2019) <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-122-1-67-72>.
- [17] S. R. Nishitani, K. N. Ishihara, R. O. Suzuki, P. H. Shingu, J. Mater. Sci. Lett. 4, 872 (1985); <https://doi.org/10.1007/bf00720526>.
- [18] K. Tokumitsu, K. Majima, R. Yamamoto, Solid State Ionics 172, 211 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.05.019>.
- [19] K. Tokumitsu, Mater. Sci. Forum 235–238, 127 (1997); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.235-238>.
- [20] V. K. Portnoi, A. V. Leonov, S. N. Mudretsova, S. A. Fedotov, The Physics of Metals and Metallography, 109(2), 153 (2010); <https://doi.org/10.1134/s0031918x10020079>.
- [21] O. I. Nakonechna, N. N. Belyavina, M. M. Dashevskiy, A. M. Kuryliuk, V. A. Makara, Dopov. Nac. akad. nauk Ukr. 4, 50 (2019); <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.04.050>.
- [22] O. I. Nakonechna, N. N. Belyavina, K. O. Ivanenko, A. M. Kuryliuk, M. G. Dusheiko, V. A. Makara, Dopov. Nac. akad. nauk Ukr. 3, 47 (2020); <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.03.047>.
- [23] R. Ostapenko, K. Ivanenko, A. Kuryliuk, O. Nakonechna, N. Belyavina, Adv. Powder Technol. 33(2) (2022); <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.12.009>.
- [24] N. N. Belyavina, V. Y. Markiv, M. V. Mathieu, O. I. Nakonechna, Journal of Alloys and Compounds, 523, 114 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.01.113>.
- [25] M. Dashevskiy, O. Boshko, O. Nakonechna, N. Belyavina, Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 39(4), 541-552 (2017); <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>.

O.I. Nakonechna¹, D.A. Stratiichuk², A.M. Kuryliuk¹, N.N. Belyavina¹

Features of cubic Ni₃C and NiC carbides obtained by HT-HP sintering

¹*Physics Department, Taras Shevchenko national university of Kyiv, 64/13, Volodymyrska str., Kyiv, 01601 Ukraine, olesya.nakonechna@knu.ua; lesnak4@gmail.com*

²*V. Bakul Institute for Superhard Materials, NAS of Ukraine, Kyiv, 2, Avtozavodskaya Str., 04074, Kyiv, Ukraine*

In this work NiC carbides were manufactured by HP-HT sintering of mechanically alloyed charges of the elemental Ni-carbon nanotubes (CNT) or Ni-Graphite. Structural features of the materials obtained were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. X-ray diffraction studies have revealed that the crystal lattice of nickel carbide obtained from mechanically alloyed Ni-CNT charge is supplemented with additional Carbon atoms from the graphite shell of the high-pressure cell at HT-HP sintering. On the other hand, nickel carbide fabricated from mechanically alloyed Ni-Graphite charge retains its composition. It is shown that materials studied in this work demonstrate an advanced value of microhardness (up to 7 GPa).

Keywords: mechanical alloying; nanoscale material; x-ray diffraction; crystal structure; microhardness.