

## ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ КАРБІДУ $\text{NiC}_x$ ( $x \leq 1$ ) ПІД ЧАС МЕХАНОХІМІЧНОЇ ОБРОБКИ СУМІШЕЙ Ni–ВНТ ТА Ni–ГРАФІТ

Надія Білявіна<sup>ORCID</sup>, Роман Остапенко<sup>ORCID</sup>, Алла Курилюк<sup>ORCID</sup>, Олеся Наконечна<sup>ORCID</sup>

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64/13, 01601 Київ, Україна

(Отримано 30 жовтня 2023 р.; в остаточному вигляді — 18 грудня 2023 р.; прийнято до друку — 04 січня 2024 р.;  
опубліковано онлайн — 31 січня 2024 р.)

На основі систематизації та теоретичного аналізу експериментальних результатів, отриманих унаслідок досліджень зразків, виготовлених у високоенергетичному планетарному млині під час одночасної механохімічної обробки (МХ) двох сумішей Ni–ВНТ та Ni–Графіт (співвідношення нікелю до вуглецевої компоненти 3:1, 3:2 та 1:1), показано, що взаємодія нікелю з ВНТ або графітом приводить до утворення нового нанорозмірного карбїду  $\text{NiC}_x$  ( $x < 1$ ). Установлено, що на початковій стадії процесу механохімічного синтезу карбїд  $\text{NiC}_x$  кристалізується в дефектній структурі типу *s*-ZnS сфалерит і містить до 2 атомів вуглецю на його ґратку. За подальшої МХ-обробки кристалічна структура карбїду  $\text{NiC}_x$  зазнає внутрішньої деформації та описується в межах власного структурного типу NiC з умістом 2–4 атомів вуглецю на його ґратку. Показано, що вуглецеві компоненти шихти (ВНТ або графіт) у процесі утворення карбїду  $\text{NiC}_x$  демонструють свою індивідуальність, наслідком чого є різний розмір кристалічної ґратки за однакової кількості атомів вуглецю, а також різні значення параметрів деформації кристалічної ґратки (першого та другого роду) за той самий час розмелювання Ni–ВНТ та Ni–Графіт сумішей у планетарному млині. Аналіз отриманих експериментальних даних показує, що графіки залежності кількості занурених до ґратки  $\text{NiC}_x$  атомів вуглецю ( $N_C$ ) від часу МХ-обробки ( $t$ ) добре апроксимуються рівнянням Аренїуса:  $N_C = A[1 - \exp(-kt)]$ , де  $A$  та  $k$  — константи. Проте константа  $A$  може бути пов'язана з реакційною здатністю ВНТ і графіту до утворення карбїду  $\text{NiC}_x$  ( $A_{\text{ВНТ}} > A_{\text{Gr}}$ ), тоді як константа  $k$  характеризує швидкість, з якою відбувається цей процес ( $k_{\text{ВНТ}} < k_{\text{Gr}}$ ). Досліджені магнітні властивості фінальних порошкових продуктів МХ-синтезу, а також мікротвердість НРНТ спечених з них композитів також залежать від типу використаного вуглецю (ВНТ або графіт). На нашу думку, зазначені вище особливості, ймовірно, пов'язані зі співвідношенням  $sp^2/sp^3$  гібридизованих орбіталей атомів вуглецю як у вуглецевих компонентах вихідних порошків ВНТ або графіту, так і в цих порошках після їх МХ-обробки.

**Ключові слова:** монокарбїди, механохімічний синтез, рентгенівська дифрактометрія, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.28.1702>

### ВСТУП

Вуглецевмісні матеріали та карбїди нікелю застосовуються в різних галузях промисловості. Так, карбїд нікелю умовного складу “NiC” може бути ефективно використаний для гідроочищення відпрацьованої кавової олії під час виробництва біогідроочищеного палива, а карбїд нікелю  $\text{Ni}_3\text{C}$  або його суміш Ni/Ni<sub>3</sub>C — як каталізатор у різних технологічних процесах [1–6]. Певне застосування знайшли також тонкі плівки, нанесені з матеріалів системи Ni–C методами напылення або лазерного осадження [7–9]. Ці плівки виявляють високу твердість (до 14 ГПа) та високий коефіцієнт пропускання у видимій ділянці спектра (до 98%), що робить їх досить перспективними для створення прозорих тонкоплівкових електродів сонячних елементів та фотоелектричних датчиків.

Найвідомішим з карбїдів нікелю на сьогодні є гексагональний карбїд  $\text{Ni}_3\text{C}$ , який у нанорозмірному стані успішно синтезували автори праці [10] методом механохімічного (МХ) синтезу суміші нікель–графїт. Проте наші спроби відтворити механохімічний синтез

цього карбїду, використовуючи як вуглецевий складник шихти не графіт, а вуглецеві нанотрубки (ВНТ), дали дещо інший результат, а саме: унаслідок МХ-обробки шихти нікель–ВНТ (3:1) отримано кубічний карбїд нікелю складу  $\approx \text{Ni}_3\text{C}$  з дефектною кристалічною структурою типу *S*-ZnS сфалерит [11]. Зважаючи на можливість заповнення вуглецем каталізатор ґратки *S*-ZnS-сфалерит аж до еквімолярного складу, а також на суперечливість даних праць [10] та [11], ми виконали цикл робіт з дослідження фазового складу покровоко відібраних продуктів, механохімічно оброблених у високоенергетичному планетарному млині сумішей Ni–ВНТ та Ni–Графіт з відношенням компонентів шихти (3:1), (3:2) та (1:1), а також із вивчення кристалічної структури та властивостей отриманих продуктів МХ-синтезу [11–18]. Наведені в кожній з цих робіт дані мали суто фрагментарний характер, оскільки висвітлювали результати дослідження або різної за складом шихти, або різних властивостей отриманих продуктів МХ-синтезу. Проте об'єднувальним чинником описаних у працях [11–18] досліджень було те, що всі ці експерименти прово-



дили на зразках, отриманих під час одночасної МХ-обробки сумішей Ni–ВНТ та Ni–Графіт певного складу. Саме ця особливість планування експериментів, які робили за абсолютно однакових умов та режимів, надавала можливість коректного зіставлення отриманих результатів та їх аналізу, націленого на виявлення особливості поведінки ВНТ та графіту під час МХ-синтезу карбиду NiC.

У цій статті стисло зібрані воедино, узагальнені, зіставлені та проаналізовані наведені раніше в [11–18] експериментальні результати дослідження продуктів одночасно МХ-оброблених сумішей Ni–ВНТ та Ni–Графіт, на основі чого виявлені особливості кінетики формування кубічного карбиду NiC<sub>x</sub> змінного складу (*x* від 0.33 до 1) за використання вуглецю у формах ВНТ або графіту.

### МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Шість сумішей вихідних порошків 1-Ni–ВНТ (3:1), 2-Ni–ВНТ (3:2), 3-Ni–ВНТ (1:1), 4-Ni-графіт (3:1), 5-Ni-графіт (3:2) та 6-Ni-графіт (1:1), що містять Ni (розмір часток < 80 мкм), вуглецеві нанотрубки ВНТ (виробництво ТОВ “ТМ Спецмаш” м. Київ, розмір часток 10–20 нм) або графіт спектральної чистоти (розмір часток < 80 мкм) насипали в сталеві стакани для циклічної обробки (15 хв обробки та 30 хв охолодження) у високоенергетичному планетарному млині в атмосфері аргону. Для обробки шихти використовували 11 сталевих кульок (діаметром 15 мм); співвідношення маси кульок і порошку становило (40:1). Температура робочої ділянки в зоні реакції не перевищувала 100°C, швидкість обертання металевих стаканів становила 1480 об./хв. Зазначимо, що суміші однакового складу, що містять ВНТ або графіт, оброблювали одночасно. ; Вивчення змін, яких зазнає нікель, взаємодіючи з ВНТ або графітом під час МХ-синтезу, проводили за дифрактограмами, отриманими в дискретному режимі на апаратах ДРОН-3М або Shimadzu XRD-6000 (випромінювання CuKα, кутовий інтервал знімкування 20–130°, крок сканування 0.05°, експозиція в кожній точці — 3 с) від тестових зразків, які були відібрані після певної обробки вихідної шихти в кульовому млині (зазвичай біля 60 хв витримки). Знімали з обертанням зразка в площині закріплення кювети з досліджуваною речовиною.

Первинну обробку рентгенівських даних проводили методом повнопрофільного аналізу. Для якісного й кількісного фазового аналізу, уточнення методом найменших квадратів параметрів ґратки ідентифікованих фаз, тестування запропонованих структурних моделей та уточнення параметрів їхньої кристалічної структури (включно з координатами атомів, параметрів заповнення атомами відповідних позицій, теплових чинників тощо); для розрахунку параметрів реальної структури (розмірів блоків когерентного розсіювання) і величин мікродеформацій ґратки використовували оригінальний програмний пакет [19], який включає повний комплекс процедур Рітвельда.

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

**Кінетичні криві МХ-перетворень сумішей Ni–ВНТ та Ni–Графіт.** Результати рентгенівського фазового аналізу свідчать про те, що вже після 60 хв обробки в планетарному млині шихти шести вихідних сумішей усі тестові зразки, окрім вихідного нікелю з параметром ґратки  $a = 0.3522(3)$  нм, містять додаткову ізоструктурну йому кубічну фазу NiC<sub>x</sub> із суттєво більшим значенням параметра ґратки. Під час подальшої МХ-обробки (120 хв і більше) ця додаткова фаза NiC<sub>x</sub> стає єдиною фазовою складовою досліджених тестових зразків (рис. 1), причому параметр її ґратки з часом МХ-обробки поступово збільшується (рис. 2,а, 2,б). За таких умов характер зміни параметра ґратки NiC<sub>x</sub> залежить як від складу шихти певного типу (Ni–ВНТ або Ni–Графіт), так і від шихти того самого складу, що містить ВНТ або графіт, а отримані експериментально залежності параметра ґратки *a* від тривалості МХ-обробки шихти *t* можна розглядати як кінетичні криві *a*(*t*) утворення фази NiC<sub>x</sub>.

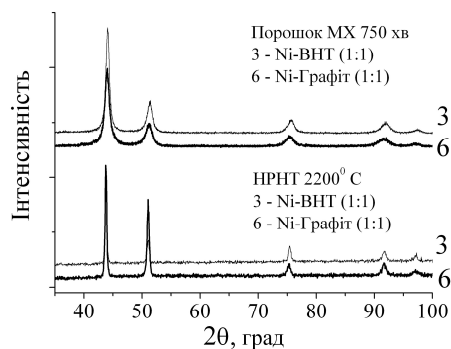


Рис. 1. Дифрактограми кінцевих продуктів МХ-синтезу сумішей Ni–ВНТ та Ni-графіт складу (1 : 1) та дифрактограми цих фінальних продуктів, НРНТ спечених при 2200°C

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed blends (1:1) of Ni-CNT and Ni-graphite and final products of synthesis sintered at 2200°C under HPHT conditions.

Зазначимо, що по досягненню певного часу МХ-обробки криві 1–6 (рис. 2) виходять на насичення, пов'язане, як це буде описано далі, з виснаженням досліджуваних сумішей на вуглецеву компоненту. Ці ділянки кривих 1-6, які характеризуються сталим значенням *a*(*t*), на рис. 2 не позначені, а на завершення формування в цій шихті фази NiC<sub>x</sub> указують пунктирні лінії.

**Кристалічна структура фази NiC<sub>x</sub>.** Зважаючи на суттєве збільшення параметра ґратки фази NiC<sub>x</sub>, сформованої внаслідок МХ-обробки шихти Ni–ВНТ та шихти Ni–Графіт (рис. 2), зроблено припущення, що взаємодія компонентів вихідної суміші відбувається із зануренням атомів вуглецю до кристалічної структури вихідного нікелю. Причому наявність двох фаз Ni та NiC<sub>x</sub> у тестових зразках, відібраних після

60 хв МХ-обробки кожної шихти 1–6, дає підставу припустити, що фаза  $\text{NiC}_x$  насправді є індивідуаль-

ним карбідом, а не твердим розчином занурення вуглецю в октаедричні пори ґратки нікелю.

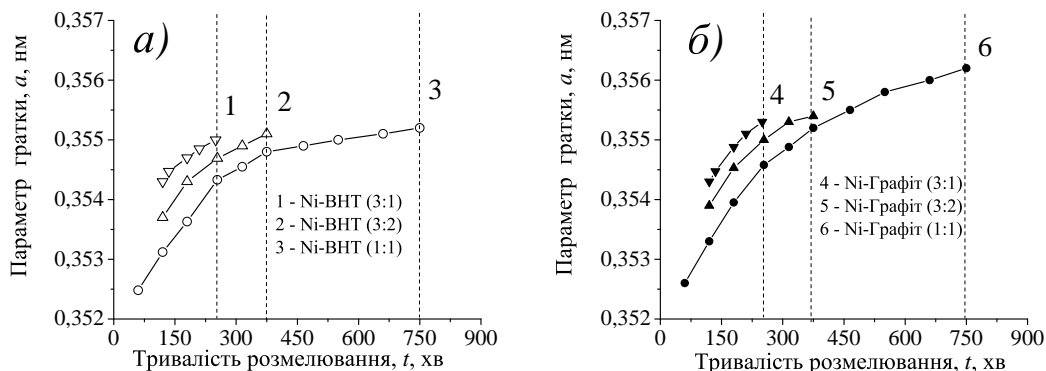


Рис. 2. Залежності параметру ґратки фази  $\text{NiC}_x$  в продуктах МХ-синтезу сумішей Ni-BHT (а) або Ni-Графіт (б) від тривалості їх обробки в планетарному млині

Fig. 2. Dependencies of the lattice parameter of the  $\text{NiC}_x$  phase in the products of the MC synthesis of Ni-CNT mixtures (a) or Ni-Graphite (b) on the duration of their processing in a planetary mill



Рис. 3. (а) – структура типу  $s\text{-ZnS}$  сфалерит, просторова група  $F - 43m$ , 4 Ni в  $4(a) 0 0 0$ ,  $N_C$  C в  $4(c) 1/4 1/4 1/4$   $N_C < 2$ ; (б) – структура типу NiC, просторова група  $F - 43m$ , 4 Ni в  $4(a) 0 0 0$ ,  $N_C$  C в  $16(e) xxx x \approx 0,33 N_C$  від 2 до 4 [14]

Fig. 3. (a) –  $s\text{-ZnS}$  sphalerite type structure, space group  $F - 43m$ , 4 Ni в  $4(a) 0 0 0$ ,  $N_C$  C в  $4(c) 1/4 1/4 1/4$   $N_C < 2$ ; (b) – NiC type structure, space group  $F - 43m$ , 4 Ni в  $4(a) 0 0 0$ ,  $N_C$  C в  $16(e) xxx x \approx 0.33 N_C$  from 2 to 4 [14]

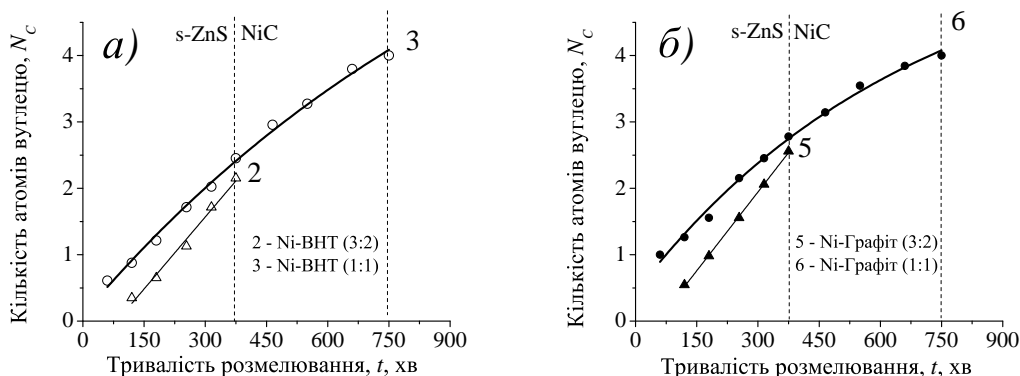


Рис. 4. Залежності кількості атомів вуглецю в кристалічній ґратці карбїду  $\text{NiC}_x$  від тривалості МХ-обробки сумішей Ni-BHT (а) та Ni-Графіт (б)

Fig. 4. Dependencies of the number of carbon atoms in the crystal lattice of  $\text{NiC}_x$  carbide on the duration of the MC processing of Ni-CNT (a) and Ni-Graphite (b) mixtures

Обчисливши декілька варіантів можливого розміщення атомів вуглецю в кристалічній структурі нікелю, ми показали [11–14], що на початковій стадії процесу МХ-синтезу (до  $\approx 350$  хв МХ-обробки) карбід  $\text{NiC}_x$  формується в дефектній кристалічній структурі типу *S*-ZnS-сфалерит, у якій атоми вуглецю частково заповнюють тетраедричні пори ґратки нікелю, тоді як на наступній стадії процесу для нього характерна індивідуальна структура, що характеризується зміщенням атомів вуглецю з центрів тетраедричних пор у напрямку октаедричних пор ґратки нікелю (рис. 3).

За результатами уточнення величини заповнення атомами вуглецю позиції 4(*c*) або позиції 16(*e*) просторової групи *F*–*43m* (рис. 3) показано, що синхронно зі збільшенням періоду ґратки фази  $\text{NiC}_x$  (рис. 2) вміст у ній вуглецю зі збільшенням часу обробки вихідної шихти в планетарному млині суттєво збільшується (рис. 4), поступово досягаючи свого максимального значення, яке й відповідає стехіометрії задіяної вихідної суміші, а саме: 25, 40 та 50 ат. % С (залежності для сумішей 1 та 4 на рис. 4 не вказані).

Отримані рентгенівські дані щодо вмісту вуглецю в карбіді  $\text{NiC}_x$  (рис. 4) частково підтверджені даними дослідження фінальних продуктів МХ-синтезу сумішей 3-Ni-ВНТ та 6-Ni-Графіт методом електрон-

ної мікроскопії (рис. 5). Так, вміст нікелю та вуглецю у фінальних продуктах синтезу суміші 6-Ni-Графіт практично відповідає стехіометричному  $\text{NiC}$  (50.4Ni + 49.6C), проте усереднений вміст вуглецю у фінальних продуктах синтезу суміші 3-Ni-ВНТ дещо нижчий і становить 52.2Ni + 47.8C. Тобто, заповнення кристалічної ґратки нікелю близьке, але дещо нижче, ніж 4 атоми вуглецю на ґратку. Отже, унаслідок рентгеноструктурного дослідження показано, що на початку МХ-обробки різного складу шихти Ni-ВНТ або шихти Ni-Графіт (до  $\approx 350$  хв) атоми вуглецю в карбіді  $\text{NiC}_x$  статистично розміщуються в тетраедричних порах вихідної ґратки нікелю й мають оточення у вигляді правильного тетраедра  $\text{CNi}_4$  (рис. 3,а), а граничне значення вуглецю, який занурюється в центри тетраедричних пор фаз  $\text{NiC}_x$ , становить близько 2 атомів на ґратку. Проведені структурні розрахунки показують, що в продуктах МХ-синтезу, відібраних після 350 хв обробки, кубічна кристалічна структура карбиду  $\text{NiC}_x$  зазнає певної внутрішньої деформації, за якої атоми вуглецю зміщуються з центрів тетраедричних пор та статистично розміщуються в чотирьох із 16 можливих положень 16(*e*) (рис. 3,б). Атоми вуглецю при цьому містяться в центрі витягнутого тетраедра  $\text{CNi}_4$ .

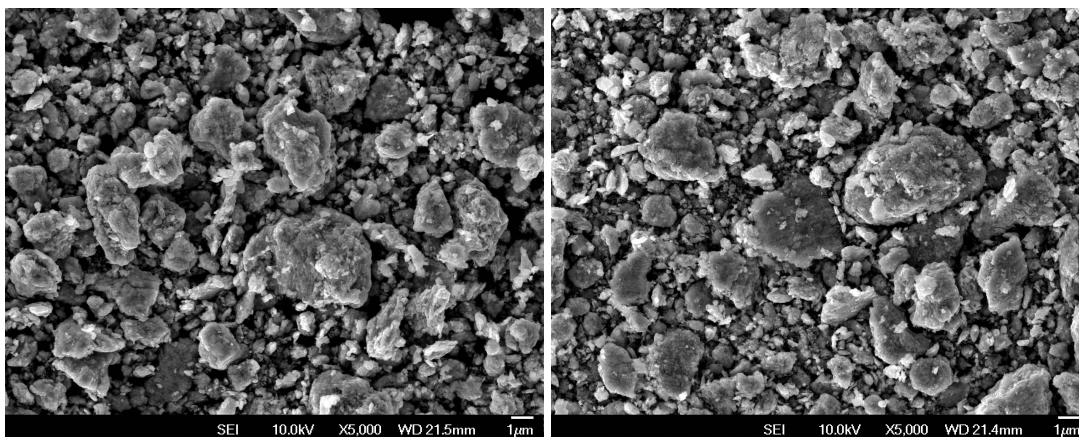


Рис. 5. СЕМ зображення фінальних продуктів МХ-синтезу еквімолярних сумішей 3-Ni-ВНТ (а) та 6-Ni-Графіт (б). Збільшення  $\times 5000$

Fig. 5. SEM image of the final products of the MC synthesis of equimolar mixtures of 3-Ni-CNT (a) and 6-Ni-Graphite (b).  $\times 5000$  magnification

**Реальна структура карбиду  $\text{NiC}_x$  та деформація його кристалічної ґратки в процесі МХ-синтезу.** Зважаючи на те, що всі відбиття, наявні на дифрактограмах тестових зразків, суттєво уширені, а деякі з них (переважно відбиття типу (022)), крім того, дещо зсунені від розрахункового для цього зразка положення, методами рентгенівської дифракції для кожної з синтезованих фаз  $\text{NiC}_x$  були розраховані значення параметрів реальної структури (розміру блоків когерентного розсіяння та мікродеформації кристалічної ґратки), а також значення залишкових напруг першого роду. Унаслідок проведених розрахунків показано, що розмір блоків когерентного

розсіювання фази  $\text{NiC}_x$  (розмір кристалітів) не залежить ні від тривалості розмелювання шихти, ні від її природи і становить 8–12 нм для всіх продуктів синтезу. Проте як величини мікродеформації кристалічної ґратки  $\text{NiC}_x$ , так і величини залишкових напруг із часом обробки дещо змінюються, набуваючи своїх близьких значень саме в ділянці фазового переходу від структури типу *s*-ZnS-сфалерит до структури типу  $\text{NiC}$ , який відбувається в продуктах синтезу після 350 хв МХ-обробки. Характер зміни цих величин для двох еквімолярних сумішей Ni-ВНТ та Ni-Графіт ілюструє рис. 6, а залежності для інших досліджених сумішей аналогічні.

Ураховуючи результати рентгенівських досліджень, можна припустити, що на початковій стадії МХ-обробки як шихти Ni-BHT, так і шихти Ni-Графіт занурення атомів вуглецю в ґратку нікелю та формування шару з  $\text{NiC}_x$  починається безпосередньо на поверхні окремих порошинок нікелю, унаслідок чого як поверхневий натяг оболонки продуктів синтезу (величини залишкових напруг), так і значення мікронапруг ґратки карбіду  $\text{NiC}_x$  поступово збільшуються, набуваючи за 350 хв М-обробки близьких значень. Однак характер зміни цих величин під час формування карбіду  $\text{NiC}_x$  типу *s*-ZnS-сфалерит (до 350 хв) для сумішей Ni-BHT та Ni-Графіт суттєво різний (рис. 6). Після того ж, як унаслідок фазового перетворення структурні зміни (*s*-ZnS $\rightarrow$ NiC) вже

відбулися, зазначені параметри реальної структури змінюються для обох сумішей синхронно (рис. 6).

Використовуючи отримані для кожного дослідженого зразка значення величин параметрів ґратки (об'єму) карбіду  $\text{NiC}_x$  (рис. 2) та величин розчиненого в ньому вуглецю  $N_C$  (рис. 4), побудували залежність його об'єму  $V$  від  $N_C$  (рис. 7,а), а також розраховували умовну долю об'єму ґратки цього карбіду ( $V_C$ ), яка припадає на один атом зануреного вуглецю, тобто  $V_C = (V - V_{\text{Ni}})/N_C$ , де  $V$  — це об'єм ґратки карбіду  $\text{NiC}_x$ , а  $V_{\text{Ni}}$  — об'єм ґратки вихідного порошку нікелю. Отриману залежність  $V_C$  від  $N_C$  наведено на рис. 7,б. Добре видно, що наявні на графіках точки перегину з'являються саме в ділянці перебудови кристалічної структури *s*-ZnS $\rightarrow$ NiC за досягнення вмісту  $\approx 2$  атомів вуглецю на ґратку.

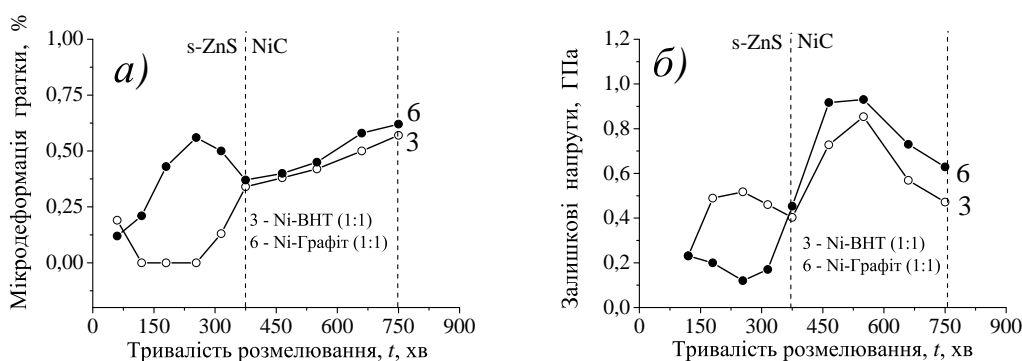


Рис. 6. Залежності мікрдеформації кристалічної ґратки карбіду  $\text{NiC}_x$  (а) та залишкових напруг в ньому (б) від тривалості МХ-обробки сумішей Ni-BHT та Ni-Графіт в планетарному млині [14]

Fig. 6. Dependencies of the microdeformation of the crystal lattice of  $\text{NiC}_x$  carbide (a) and the residual stresses in it (b) on the duration of MC processing of Ni-CNT and Ni-Graphite mixtures in a planetary mill [14]

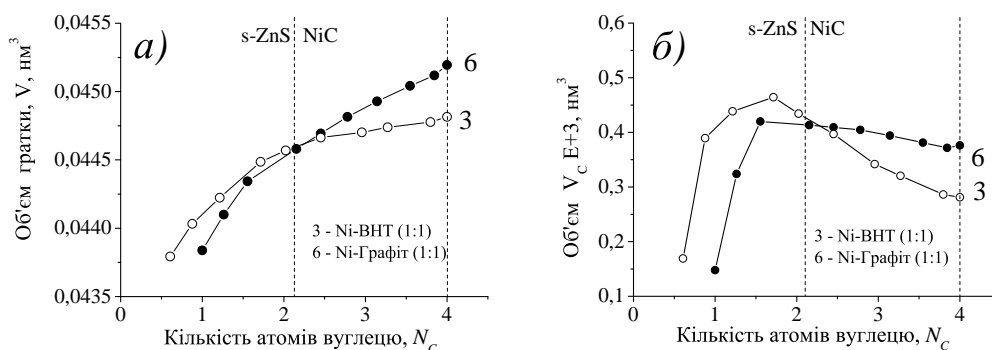


Рис. 7. Залежності об'єму  $V$  ґратки карбіду  $\text{NiC}_x$  (а) та об'єму  $V_C$ , який припадає на один атом вуглецю (б), від повної кількості розчинених атомів вуглецю

Fig. 7. Dependencies of the volume  $V$  of the  $\text{NiC}_x$  carbide lattice (a) and the volume  $V_C$  per one carbon atom (b) on the total number of carbon atoms embedded

**Розрахунок електронної структури карбіду складу  $\text{Ni}_4\text{C}$  та монокарбіду  $\text{NiC}$ .** Використовуючи отримані експериментально дані про кристалічну структуру фази  $\text{NiC}_x$  типу *s*-ZnS з одним атомом вуглецю в положенні  $1/4, 1/4, 1/4$  (рис. 3,а) та фази  $\text{NiC}$  (рис. 3,б), за програмою MStudio MindLab 7.0 (в наближенні LMTO PLW), розраховували електронну

щільність DOS, значення енергії на рівні Фермі та деякі інші характеристики електронної структури цих карбідів. Зазначимо, що для фази  $\text{NiC}$  розрахунок був виконаний для одного з можливих варіантів розміщення атомів вуглецю (темніші атоми на рис. 3,б). Результати проведених обчислень для  $\text{NiC}$  [14] та  $\text{Ni}_4\text{C}$  [17] порівняли між собою, а також з аналогічними роз-

рахунками для чистого нікелю.

Показано, що якщо вершину валентної зони нікелю переважно формують його  $3d$ -стани (до 5 eВ), то в моделі  $Ni_4C$  сумісна гібридизація  $2s2p$ -станів вуглецю та  $3d4p$ -станів нікелю настільки сильна, що спричиняє утворення окремого енергетичного рівня. Валентна зона карбиду  $NiC$  простягається до 13 eВ та також формується за рахунок гібридизованих  $3d4p$ -станів нікелю та  $2s2p$ -станів вуглецю, причому внесок  $3d$ -станів нікелю та  $2p$ -станів вуглецю переважає.

Розраховані значення енергії Фермі ( $E_F$ , eВ) становлять: 10.2, 29.1 та 33.6 для гцк нікелю,  $Ni_4C$  та  $NiC$  відповідно. Обчислені значення намагніченості насичення ( $M_S$ ,  $\mu_B$ ) для гцк нікелю становить 0.560, а для карбідів  $Ni_4C$  та  $NiC$  ця величина практично дорівнює нулеві: 0.006 та 0 відповідно.

**Магнітні властивості НР.** Продукти синтезу, відібрані після 350 хв обробки в планетарному млині різної за складом шихти  $Ni$ -ВНТ та  $Ni$ -Графіт, були досліджені за допомогою вібраційного магнітометра в праці [13]. Показано, що ці матеріали є напівтвердими феромагнетиками ( $H_c > 4$  кА/м) з розрахованими за петлями гістерезису магнітними параметрами 6-12 кА/м. Показано також, що величина коерцитивної сили матеріалу  $H_c$  корелює з умістом вуглецю, зануреного в тетраедричні пори карбиду  $NiC_x$  типу  $s$ -ZnS. Так, значення  $H_c$  для продуктів МХ-синтезу сумішей 2- $Ni$ -ВНТ та 5- $Ni$ -Графіт з умістом  $\approx 2$  атомів вуглецю на ґратку  $NiC_x$  ( $\approx 12$  кА/м) вдвічі більші за значення  $H_c$  для продуктів МХ-синтезу сумішей 1- $Ni$ -ВНТ та 4- $Ni$ -Графіт з умістом  $\approx 1$  атома вуглецю на ґратку  $NiC_x$  ( $\approx 5$  кА/м). Тобто, МХ-синтезований карбід  $NiC_x$  с  $N_c \leq 2$  виявляє слабкі феромагнітні властивості, хоча, як це вказано вище, згідно з теоретичними прогнозами, цей карбід  $NiC_x = Ni_4C$  типу  $s$ -ZnS мав би бути немагнітним матеріалом ( $M_S = 0.006\mu_B$ ). Цей феномен легко пояснює описана в [13] наявність між карбідом  $NiC_x$  типу  $s$ -ZnS та карбідом  $NiC_x$  типу  $NiC$  (рис. 3) перехідного структурного стану, в якому поряд із заповненням атомами вуглецю тетраедричних пор структури нікелю ( $1/4$   $1/4$   $1/4$ ) відбувається часткове заповнення його октаедричних пор ( $1/2$   $1/2$   $1/2$ ), а, за теоретичними прогнозами, карбід  $NiC_x$ , у якому атоми вуглецю заповнюють октаедричні пори нікелевої ґратки, є слабким феромагнетиком ( $M_S = 0.20\mu_B$ ). Тобто, вочевидь, саме наявність частини атомів вуглецю в положенні ( $1/2$   $1/2$   $1/2$ ) веде до прояву слабого феромагнетизму в матеріалах тестових проб, відібраних після 350 хв МХ-обробки.

Фінальні продукти МХ-обробки шихти 3- $Ni$ -ВНТ та 6- $Ni$ -Графіт (750 хв) за першого впливу на них магнітного поля активно виштовхувалися з нього, що цілком відповідає отриманим розрахунковим даним електронної структури про відсутність у цього матеріалу магнітного моменту ( $M_S = 0\mu_B$ ). Однак надалі певні магнітні властивості продуктам МХ-синтезу  $NiC$  карбиду вже притаманні, зокрема, індукована температурним впливом слабка феромагнітна поведінка продуктів синтезу [14].

Сукупність отриманих результатів показує, що про-

цес формування карбідів  $NiC_x$  супроводжується зміною магнітних характеристик досліджуваного матеріалу. А саме: перетворення під час МХ-обробки  $Ni \rightarrow NiC_x$  спричиняє підвищення температури Кюрі та двократного збільшення парамагнітного моменту на атом нікелю від його значення  $\mu_{Ni} = 1.73(2)\mu_B$  для вихідного порошку нікелю до значення  $\mu_{Ni} = 2.83 - 3.18\mu_B$  для карбиду  $NiC_x$  незалежно від способу його синтезу.

Як це було описане вище, особливістю електронної структури карбідів складів  $Ni_4C$  та  $NiC$  є суттєва гібридизація  $3d4s$ -станів нікелю та  $2s2p$ -станів вуглецю, через яку певні зв'язки  $Ni-Ni$  ґратки вихідного  $Ni$  поступово руйнуються, збільшуючи водночас кількість електронів із неспареними спінами до двох. Саме наявність цих неспарених електронів і посилює парамагнітні властивості карбідів.

**Твердість НРНТ компактованих продуктів МХ-синтезу сумішей  $Ni$ -ВНТ та  $Ni$ -Графіт.** Щоб вивчити механічні властивості карбиду  $NiC_x$ , певні фінальні продукти синтезу були спечені за високого тиску (тиск 7.7 ГПа, температура спікання 1200 та 1500°C). Показано [18], що отримані за таких умов компактні зразки містять карбід  $NiC_x$  у вихідній формі фінальних продуктів МХ-обробки, проте вміст вуглецю в компактах, спечених з використанням суміші  $Ni$ -ВНТ, подекуди збільшується [18], що може бути пов'язане із зануренням у ґратку карбиду додаткових атомів вуглецю з НРНТ реакційного середовища, що містить графіт.

**Особливості поведінки ВНТ та графіту під час формування карбиду  $NiC_x$  методом МХ-синтезу.** У цій праці зібрані та систематизовані результати наших попередніх досліджень фазового складу та властивостей продуктів одночасної механохімічної обробки в високоенергетичному планетарному млині різних за складом сумішей  $Ni$ -ВНТ та  $Ni$ -Графіт [11-18]. Показано, що хоча в обох випадках взаємодія компонентів шихти, що містить ВНТ або графіт, і веде до утворення нанорозмірного карбиду  $NiC_x$ , проте кінетика його формування (рис. 2,4,6,7) та подекуди властивості фінальних продуктів синтезу мають певні особливості.

На наш погляд, основною кінетичною кривою процесу синтезу карбиду  $NiC_x$  потрібно вважати криву  $N_C(t)$ , тобто експериментальну криву залежності кількості вуглецю ( $N_C$ ), зануреного в ґратку  $NiC_x$ , від тривалості МХ-обробки ( $t$ ) вихідної шихти (рис. 4). Унаслідок математичної обробки залежностей  $N_C(t)$ , побудованих для сумішей 3- $Ni$ -ВНТ та 6- $Ni$ -Графіт, отримано, що вони добре апроксимуються рівнянням (1) (жирна лінія на рис. 4,а,б):

$$N_C = A [1 - \exp(-kt)], \quad (1)$$

де  $A$  та  $k$  — константи: для суміші 3- $Ni$ -ВНТ  $A = 8.351$  і  $k = 0.000875$ ; для суміші 6- $Ni$ -Графіт:  $A_{Гр} = 5.933$  і  $k_{Гр} = 0.001710$ .

За аналогією з процесом окиснення, константу  $A$  можна пов'язати з реакційною здатністю МХ-

оброблених порошків ВНТ або графіту взаємодіяти з нікелем, тоді як константа  $k$  характеризує швидкість протікання процесу утворення карбіду  $\text{NiC}_x$ .

Тобто саме забезпечення достатньої реакційної здатності вуглецевим нанотрубкам або графіту до їх подальшої взаємодії з диспергованим нікелем відіграє вирішальну роль на початковій стадії процесу МХ-синтезу. Рентгенівські дослідження, які ми провели, вказують на те, що за перші 60 хв МХ-обробки сумішей  $\text{Ni}$ -ВНТ та  $\text{Ni}$ -Графіт відбувається інтенсивне перетворення ВНТ та графіту в аморфний вуглець. Причому цей процес має свої особливості. Так, за даними авторів праці [20], уже після 15 хв МХ-обробки у високоенергетичному планетарному млині вуглецеві нанотрубки ВНТ спонтанно розбиваються на однакові, подібні до цибулин за формою частинки. Тоді як результати модельних досліджень процесу МХ-розмельювання графіту вказують на ступінчасте зменшення розмірів його кристалів, яке відбувається через окремі етапи накопичення в графіті структурних дефектів і зрештою призводить до утворення неупорядкованої структури турбостратного вуглецю.

Окрім легкого руйнування під МХ-впливом, висока реакційна здатність вуглецевих трубок зумовлена, по-перше, високим показником питомої поверхні, що забезпечує велику площу контакту з нікелем, а по-друге, з неоднорідністю (дефектністю) вихідного матеріалу ВНТ. Саме завдяки цим обставинам реакційна здатність МХ-оброблених ВНТ більша за реакційну здатність МХ-обробленого графіту, тобто  $A > A_{\text{ГР}}$  в рівнянні (1).

Порівнюючи електронну структуру графіту та вуглецевих нанотрубок, зазначимо таке: графіту, як відомо, притаманна  $sp^2$ -гібридизація його  $2s^2 2p^2$ -станів з трьома рівноцінними  $\sigma$ -зв'язками в площині графітової сітки та строго паралельними некомпенсованими  $p_z$ -орбіталами ( $\pi$ -зв'язками між сітками);  $sp^2$ -гібридизація притаманна також і вуглецевим нанотрубкам, але внаслідок їхньої хіральності  $\sigma$ -зв'язки не рівноцінні,  $p_z$ -орбітали не паралельні, а окрім домінуючих  $sp^2$ -орбіталей, у ВНТ є також невелика (певна) доля  $sp^3$ -зв'язків. Зазначені вище особливості електронної будови, безперечно, певним способом проявлятимуть себе, зазнаючи впливу зовнішніх чинників, а саме: руйнування гібридизованих орбіталей ВНТ та графіту в процесі МХ-обробки відбуватиметься по-різному, а підготовлені до взаємодії з нікелем аморфізовані кластери вуглецю в збудженому стані будуть дещо відрізнятися. Так, відомо, що аморфний вуглець демонструє структуру, яка являє собою різну за складом  $sp^2/sp^3$ -суміш із високою часткою обірваних зв'язків.

Кінетику формування карбіду  $\text{NiC}_x$  під час МХ-обробки у високоенергетичному планетарному млині двох еквімолярних сумішей  $\text{Ni}$ -ВНТ та  $\text{Ni}$ -Графіт ми докладно описали в [14]. Основні аспекти цього процесу тезово викладемо нижче. Отже, на підготовчому етапі (до 60 хв МХ-обробки) активно подрібнюються продукти шихти, що спричиняє збільшення реакційної здатності як її вуглецевих компонент, так і ніке-

лю. За подальшої МХ-обробки (після 60 хв) починається перший етап процесу, на якому збуджені частинки вуглецю обволікають подрібнені частинки нікелю й проникають у них по границях зерен та дислокаціях. У зоні контактів нікель-вуглець починається активне зародження карбіду  $\text{NiC}_x$  типу  $s$ - $\text{ZnS}$ -сфалерит, а сформована при цьому на поверхні часток нікелю оболонка з продуктів взаємодії спричиняє появу поверхневого натягу (залишкових напруг I роду, рис. 6,б). Водночас унаслідок більшої щільності поверхні контакту частинок нікелю з остовами ВНТ, ніж з остовами графіту поверхневий натяг продуктів синтезу  $\text{NiC}_x$  із шихти 3- $\text{Ni}$ -ВНТ суттєво більший, ніж продуктів із шихти 6- $\text{Ni}$ -Графіт. Своєю чергою, різниця в електронних станах збуджених остовів вуглецевих компонент, які проникли в ґратку нікелю, вочевидь, впливає на значення параметрів (рис. 2) та мікрodefормації (рис. 6,а) кристалічної ґратки карбіду  $\text{NiC}_x$ , що утворюється, які в продуктах синтезу шихти  $\text{Ni}$ -ВНТ дещо менші. Зазначена вище суттєва різниця в значеннях параметрів реальної структури та деформації ґратки карбіду  $\text{NiC}_x$  у продуктах синтезу сумішей  $\text{Ni}$ -ВНТ та  $\text{Ni}$ -Графіт (рис. 6, 7) спостерігається аж до початку структурного переходу дефектної ґратки  $s$ - $\text{ZnS}$ -сфалерит у її внутрішньо деформовану похідну типу  $\text{NiC}$  (біля 350 хв МХ-обробки) (рис. 3), який відбувається за вмісту близько 2 атомів вуглецю на кристалічну ґратку карбіду (рис. 3).

Другий етап процесу МХ-обробки проходить з формуванням карбіду  $\text{NiC}_x$  типу  $\text{NiC}$  і характеризується однаковими залежностями параметрів його кристалічної (рис. 7) та реальної (рис. 6) структур. Зазначимо, що наявний за  $\approx 500$  хв злом на залежності залишкових напруг від тривалості МХ-обробки (рис. 6,б) показує, що оболонка з продуктів синтезу  $\text{NiC}_x$  починає руйнуватися та розсіпатися на окремі частинки. Отже, сукупність отриманих експериментально даних щодо кінетики утворення карбіду  $\text{NiC}_x$  за одночасної механохімічної обробки однакових за складом сумішей  $\text{Ni}$ -ВНТ та  $\text{Ni}$ -Графіт свідчить про те, що МХ-оброблені частинки ВНТ та графіту, взаємодіючи з нікелем, проявляють свою індивідуальність, яка, на наш погляд, зумовлена описаною вище різницею в будові їхніх гібридизованих  $sp^2$ -орбіталей, і веде до утворення аморфізованих кластерів вуглецю з різним співвідношенням  $sp^2/sp^3$ , причому у випадку ВНТ доля більших за розміром атомів з  $sp^3$ -зв'язками, напевне, переважає. Тому занурення до ґратки нікелю збуджених під дією МХ-впливу остовів ВНТ або графіту викликає різну зміну розмірів кристалічної ґратки карбіду  $\text{NiC}_x$  типу  $s$ - $\text{ZnS}$ -сфалерит та типу  $\text{NiC}$  (рис. 7). Вірогідно, також, що завдяки більшій долі  $sp^3$ -зв'язків, у міру збільшення кількості зануреного в ґратку вуглецю ступінь ковалентності зв'язків  $\text{Ni}-\text{C}$  в карбіді, синтезованому з суміші  $\text{Ni}$ -ВНТ, більший, ніж із суміші  $\text{Ni}$ -Графіт. Наслідком цього є те, що для фінальних продуктів МХ-синтезу шихти  $\text{Ni}$ -ВНТ спостерігаються: менші значення параметрів ґратки карбіду  $\text{NiC}_x$  (рис. 7), а також більші значення мікротвердості НРНТ спечених компактів (до 5 ГПа для

компактів з графітом та більше 6 ГПа для компактів з ВНТ [18]). Наявність різних за  $sp^2/sp^3$  атомів вуглецю, занурених у тетраедричні пори ґратки нікелю, впливає також і на магнітні властивості синтезованого карбїду  $NiC_x$  [15–17]. Зазначимо також, що на вплив співвідношення  $sp^2/sp^3$  на властивості (зокрема, на мікротвердість) легованих Ni аморфних вуглецевих покриттів указали автори праці [21]. Раніше ми показали, що ВНТ проявляють свою індивідуальність і під час синтезу деяких інших карбїдів  $d$ -перехідних металів (TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC, Mo<sub>2</sub>C, WC, Fe<sub>3</sub>C, Co<sub>3</sub>C) [22].

## ВИСНОВКИ

На основі систематизації та аналізу експериментальних результатів досліджень фазового складу та властивостей продуктів одночасної механохімічної обробки у високоенергетичному планетарному млині різних за складом сумішей Ni–ВНТ та Ni–Графіт показано:

1. Взаємодія нікелю з ВНТ або графітом веде до утворення нанорозмірного карбїду  $NiC_x$ , кристалічна

структура якого проходить перетворення від дефектної структури  $s$ -ZnS-сфалериту (за вмісту до 2 атомів вуглецю на ґратку) до її внутрішньо деформованої похідної типу NiC (2–4 атоми вуглецю на ґратку).

2. Під час формування карбїду  $NiC_x$  МХ-оброблені ВНТ та графіт проявляють свою індивідуальність, наслідком якої є різний розмір кристалічної ґратки та різні значення параметрів реальної структури цього карбїду за однакового вмісту в ньому вуглецю.

3. Досліджені магнітні властивості фінальних продуктів МХ-синтезу та їхня мікротвердість залежать від того, у якій формі (ВНТ або графіт) був використаний вуглець.

4. Зазначені особливості, які проявляють ВНТ і графіт у процесі формування карбїду  $NiC_x$  та визначають його властивості, на наш погляд, пов'язані зі співвідношенням  $sp^2/sp^3$ -зв'язків атомів вуглецю, що формують вихідні та МХ-оброблені ВНТ і графіт.

*Ця робота була підтримана Міністерством освіти і науки України: ґрант Міністерства освіти і науки України для перспективного розвитку наукового напрямку “Математичні науки та природничі науки” в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка.*

- 
- [1] S. Phimsen *et al.*, Energy Convers. Manag. **151**, 324 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.08.089>.
- [2] J. Yang *et al.*, Chem. Eng. J. **352**, 940 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.066>.
- [3] A. Munir *et al.*, Electrochim. Acta **341**, 136032 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136032>.
- [4] P. Wang *et al.*, Small **16**, 2001642. (2020); <https://doi.org/10.1002/sml.202001642>.
- [5] L. Qiao, W. Zhao, Y. Qin, M. T. Swihart, Angew. Chem. Int. Ed. **55**, 8023 (2016); <https://doi.org/10.1002/anie.201603456>.
- [6] B. C. Bayer *et al.*, J. Phys. Chem. A **120**, 22571 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01555>.
- [7] T. Ujvari *et al.*, Surf. Interface Anal. **36**, 760 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.081>.
- [8] H. Li *et al.*, Mater. Lett. **145**, 291 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.01.120>.
- [9] G. Radnoczi *et al.*, Metall. Mater. High Struct. Efficiency **101** (2004); [https://doi.org/10.1007/1-4020-2112-7\\_9](https://doi.org/10.1007/1-4020-2112-7_9).
- [10] V. K. Portnoi, A. V. Leonov, S. N. Mudretsova, S. A. Fedotov, Phys. Met. Metallogr. **109**, 153 (2010); <https://doi.org/10.1134/S0031918X10020079>.
- [11] O. I. Nakonechna, N. N. Belyavina, M. M. Dashevskiy, A. M. Kuryliuk, V. A. Makara, Dop. Nat. Akad. Nauk. Ukr. **4**, 50 (2019); <https://doi.org/10.15407/dopovid.2019.04.050>.
- [12] O. I. Nakonechna *et al.*, Dop. Nat. Akad. Nauk. Ukr. **3**, 47 (2020); <https://doi.org/10.15407/dopovid.2020.03.055>.
- [13] O. Nakonechna, K. Ivanenko, A. Kuryliuk, N. Belyavina, Metallofiz. Noveishie Tekhnol. **44**, 327 (2022); <https://doi.org/10.15407/mfint.44.03.0327>.
- [14] R. Ostapenko, K. Ivanenko, A. Kuryliuk, O. Nakonechna, N. Belyavina, Adv. Powder Technol. **33**, 103390 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.12.009>.
- [15] O. I. Nakonechna, N. N. Belyavina, R. V. Ostapenko, A. M. Kuryliuk, V. A. Makara, Dop. Nat. Akad. Nauk. Ukr. **6**, 36 (2019); <https://doi.org/10.15407/dopovid.2019.06.036>.
- [16] O. I. Nakonechna, M. G. Dusheiko, N. N. Belyavina, A. M. Kuryliuk, A. S. Osipov, Metallofiz. Noveishie Tekhnol. **42**, 1659 (2020); <https://doi.org/10.15407/mfint.42.12.1659>.
- [17] O. I. Nakonechna, K. O. Ivanenko, A. M. Kuryliuk, N. N. Belyavina, Phys. Chem. Solid State **22**, 59 (2021); <https://doi.org/10.15330/pcss.22.1.59-65>.
- [18] O. I. Nakonechna, D. A. Stratiichuk, A. M. Kuryliuk, N. N. Belyavina, Phys. Chem. Solid State **23**, 34 (2022); <https://doi.org/10.15330/pcss.23.1.34-39>.
- [19] M. Dashevskiy, O. Boshko, O. Nakonechna, N. Belyavina, Metallofiz. Noveishie Tekhnol. **39**, 541 (2017); <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>.
- [20] Y.B. Li, B.Q. Wei, J. Liang, Q. Yu, D.H. Wu, Carbon **37**, 493 (1999); [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00218-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00218-8).
- [21] B. Zhou *et al.*, Thin Solid Films **701**, 137942 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137942>.
- [22] O. I. Nakonechna, M. M. Dashevskiy, O. I. Boshko, V. V. Zavodyanny, N. N. Belyavina, Prog. Phys. Met. **20**, 1 (2019); <https://doi.org/10.15407/ufm.20.01.005>.



FEATURES OF  $\text{NiC}_x$  ( $x \leq 1$ ) FORMATION AT MECHANICAL ALLOYING OF THE EQUIMOLAR Ni-CNT AND Ni-GRAPHITE MIXTURES

Nadia Belyavina, Roman Ostapenko, Alla Kuryliuk, Olesya Nakonechna  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13, Volodymyrska St., 01601 Kyiv, Ukraine,  
e-mails: nbelyavina@ukr.net, roman.ostapenko@knu.ua, alla.kuryliuk@knu.ua, olesya.nakonechna@knu.ua

Comprehensive theoretical and experimental studies of simultaneous mechanical alloying (MA) of Ni-carbon nanotubes (CNT) and Ni-Graphite mixtures (3:1, 3:2 and 1:1 component ratios) in a high-energy planetary ball mill have shown that the interaction of nickel atoms with CNTs or graphite leads to the formation of nanoscaled  $\text{NiC}_x$  carbide ( $x < 1$ ). During mechanical alloying the crystal structure of  $\text{NiC}_x$  carbide undergoes a transformation from the defective *s*-ZnS sphalerite type structure (with up to 2 carbon atoms per carbide lattice) to its internally deformed derivative described as own NiC type structure (2–4 carbon atoms per carbide lattice). Components of the charge (CNT or graphite) demonstrate their features at the formation of  $\text{NiC}_x$  carbide. It means a different crystal lattice size for the same number of carbon atoms in its crystal structure as well as different values of the parameters of its real structure (deformations of the first- and second- order) at the same processing time in the mill. Analysis of the experimental data reveals that the plots of numbers of carbon atoms embedded in the  $\text{NiC}_x$  lattice ( $N_C$ ) vs MA milling time ( $t$ ) is fitted well by the following equation:  $N_C = A[1 - \exp(-kt)]$ , where  $A$  and  $k$  are constants. The  $A$  constant could be associated with the reaction capacity for CNTs or graphite for formation of  $\text{NiC}_x$  carbide ( $A_{\text{CNT}} > A_{\text{Gr}}$ ), while the  $k$  constant characterizes the rate of this process ( $k_{\text{CNT}} < k_{\text{Gr}}$ ). The magnetic properties of the final MA powders as well as the microhardness of the samples sintered at high pressure and high temperature depend on the carbon form used (CNT or graphite), too. In our opinion, these features are probably related to the  $sp^2/sp^3$  ratio of carbon atoms formed in the initial CNT or graphite powders as well as CNT or graphite powders at mechanical alloying.

**Key words:** monocarbides, mechanochemical synthesis, X-ray diffraction method, crystal structure.