

О. І. Наконечна, А. М. Курилюк
Н. М. Білявина

**Особливості
механохімічного синтезу
карбідів *d*-металів**

2021

УДК 544.463; 546.302; 661.8...621

Рекомендовано до друку Вченою радою фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка (протокол № 13 від 19 квітня 2021 року)

Рецензенти:

професор, доктор фіз.-мат. наук *Л. Ю. Мацуї*
професор, доктор фіз.-мат. наук *В. Л. Карбівський*

Наконечна О. І. та ін.

**ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ
КАРБІДІВ**

d-МЕТАЛІВ / О. І. Наконечна, А. М. Курилюк, Н. М. Білявина. Вінниця, ФОП Корзун Д.Ю. 2021. 168 с.

Іл. 90, табл. 32, бібл. 175 навз.

Монографію присвячено вирішенню проблем синтезу низки нанорозмірних карбідів перехідних *d*-металів механохімічною обробкою в високоенергетичному планетарному млині шихти, що містить багатощарові вуглецеві нанотрубки. Відмінною особливістю методології досліджень авторів даної монографії є те, що при вивченні кінетики фазових перетворень шихти фазові складові продуктів синтезу досліджували методом рентгеноструктурного аналізу з повним уточненням кристалічних структур сполук, що утворилися. В результаті показано, що синтезованим карбідам TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC, Fe₃C та Co₃C притаманні модифіковані кристалічні структури, а також отримано новий кубічний карбід NiC_x змінного складу. Авторами вперше були синтезовані щільні композиційні наноматеріали на основі систем Fe-Ti-ВНТ, Fe-Cu-ВНТ, Ti-Cu-ВНТ та Y-Cu, поліпшення механічних характеристик яких відбувається за рахунок утворення під час механохімічного синтезу карбідних, оксидних або карбооксидних нанорозмірних фаз.

Для наукових та науково-технічних працівників у галузі матеріалознавства, а також для докторантів, аспірантів та студентів фізичних та фізико-технічних спеціальностей університетів.

Зміст

Вступ	5
I. Механохімічний синтез як ефективний метод одержання сучасних наноконпозиційних матеріалів	8
1.1. Особливості характеру взаємодії компонентів при механохімічному синтезі	8
1.2. Особливості хімічних процесів при МХС	10
1.3. Особливості реалізації методу МХ синтезу	13
1.4. МХ синтез фаз, що містять вуглець	14
II. Методика проведення досліджень	16
2.1. Вихідні матеріали	16
2.2. Механохімічна обробка шихти у планетарному млині	19
2.3. Фізико-хімічні методи дослідження	20
2.3.1. Методи рентгенівської дифракції	20
2.3.2. Електронна мікроскопія	24
2.3.3. Дослідження магнітних властивостей	25
III. Механохімічний синтез пересичених твердих розчинів вуглецю на основі <i>d</i>-металів IIIb – IVb груп	26
IV. Механохімічний синтез подвійних карбідів <i>d</i>-металів	35
4.1. Карбіди IIIb, IVb та Vb груп	38
4.1.1. Синтез монокарбідів TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC.	38
4.1.2. Синтез карбідів ітрію	51
4.2. Карбіди VIb групи	53
4.2.1. Синтез карбиду Mo ₂ C	53
4.2.2. Синтез карбідів W ₂ C та WC	58
4.3. Карбіди VIIIb групи	60

4.3.1. Синтез карбіду Fe_3C	60
4.3.2. Синтез карбіду Co_3C	65
4.3.3. Синтез кубічного карбіду NiC_x	68
4.3.4. Магнітні властивості кубічного карбіду NiC_x .	82
4.4. Особливості структури та механізм формування карбідів перехідних металів в процесі МХС	92
4.4.1. Особливості кристалічної та електронної структури МХС карбідів	93
4.5. Механізм формування карбідів перехідних металів в процесі МХ синтезу	102
V. Нанокompозити, отримані із використанням МХ обробки шихти на першому технологічному етапі її синтезу	108
5.1. Нанокompозити на основі заліза	109
5.1.1. Синтез нанокompозитів системи Fe-Ti-BHT	111
5.1.2. Синтез нанокompозитів системи Fe-Cu	118
5.1.3. Синтез нанокompозитів системи Fe-Cu-BHT	127
5.2. Нанокompозити на основі титану та ітрію	132
5.2.1. Синтез нанокompозитів системи Ti-Cu-BHT	134
5.2.2. Синтез нанокompозиту YCu	139
5.3. Нанокompозиційні покриття NiC	150
Заклучення	153
Список використаних джерел	154

Вступ

Досягнення останніх років у галузі фізики конденсованого стану нерозривно пов'язані з розробкою новітніх матеріалів з високими експлуатаційними характеристиками. Особливу увагу при цьому приділяють матеріалам в нанорозмірному стані, бо саме забезпечення дрібнодисперсної структури та високої щільності може суттєво поліпшити механічні характеристики матеріалу, що виготовляється. Одним з відомих методів синтезу, що веде до формування продукту у нанокристалічному стані, є метод механохімічного синтезу (МХС), який здійснюється при кімнатній температурі обробкою вихідної шихти у високоенергетичному планетарному млині. До безперечних переваг цього методу слід віднести, по-перше, отримання вихідного продукту в нанорозмірному стані, а по-друге, можливість синтезу матеріалу, який при використанні інших методів отримати принципово неможливо (наприклад, отримання пересичених твердих розчинів, високоентропійних сплавів, тощо).

Зважаючи на фундаментальне та прикладне значення методу МХС для отримання нових сполук та композиційних матеріалів, на кафедрі фізики металів Київського національного університету імені Тараса Шевченка були започатковані дослідження з механохімічної обробки вихідної шихти у високоенергетичному планетарному млині. На початок проведення цих досліджень механохімічним методом вже були синтезовані прості карбіди майже всіх перехідних металів, але в якості вуглецевої компоненти шихти при цьому використовували графіт або сажу. Проте вуглецеві нанотрубки (ВНТ), яким через особливу комбінацію їх морфології та структури притаманні унікальні механічні властивості, до МХ синтезу карбідів тоді майже не залучалися. Саме тому авторами даної монографії було започатковано й виконано цикл робіт з дослідження кінетики фазових перетворень, які відбуваються в процесі механохімічної обробки в планетарному

млині шихти, що містить суміш певного перехідного металу/металів та ВНТ.

Дослідження фазових перетворень у вихідній шихті під час її обробки в планетарному млині, а також дослідження структурних змін та змін параметрів реальної структури окремих фазових складових існуючих в отриманих продуктах синтезу переважно проводили з використанням сукупності рентгенівських дифракційних методів із залученням в окремих випадках методу скануючої електронної мікроскопії. Відмінною особливістю методології досліджень авторів даної монографії, яка докорінно відрізняє їх від інших описаних в літературі досліджень, є те, що на кожному технологічному етапі механохімічної обробки шихти фазові складові продуктів МХ синтезу обов'язково досліджували методом рентгеноструктурного аналізу з повним уточненням кристалічних структур сполук, які утворювалися в процесі розмелювання вихідних сумішей в кульовому млині. Важливість зазначених структурних розрахунків полягає у тому, що саме структурні зміни (тобто, суттєвий зсув атомів з їх звичайних положень в структурі, наявність структурних дефектів та, навпаки, занурення до ґратки додаткових атомів компонентів шихти або довілля) можуть суттєво впливати на електронну структуру фази, а значить, і на її фізичні властивості.

В результаті проведення циклу експериментів з МХ обробки в планетарному млині шихти, що містить ВНТ в якості вуглецевої компоненти шихти, нами було успішно синтезовано 12 відомих карбідів *d*-перехідних металів (TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC, YC_x, Mo₂C, W₂C, WC, Fe₃C та Co₃C), а також синтезовано новий кубічний карбід змінного складу NiC_x, який при певному вмісті зануреного до нього вуглецю зазнає поліморфне перетворення, пов'язане із внутрішньою деформацією його кристалічної структури. В результаті проведених структурних розрахунків нами також було показано, що деяким з МХ синтезованих карбідів притаманні модифіковані кристалічні структури, які певним чином пов'язані зі своїми родоначальниками. Такі структурні зміни в основному відбуваються за рахунок занурення додаткових атомів вуглецю у вільні кристалографічні пори вихідної ґратки карбіду, в результаті чого утворюються модифіковані структури типів NaCl_{mod} для монокарбідів TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC, а також модифіковані структури типів Fe₃C_{mod} для карбідів Fe₃C та Co₃C. Також нами показано, що зазначені

структурні зміни, які відбуваються при утворенні карбідів методом МХ синтезу, впливають на електронну структуру фаз і ведуть до зміни їх магнітних властивостей.

Напрацювання зі здійснення прямого МХ синтезу нанорозмірних карбідів перехідних металів були успішно використані для проведення МХ синтезу нанокomпозиційних матеріалів (НКМ), в ході яких зазначені вище карбіди або інші зміцнюючі добавки утворювалися б в металевій матриці безпосередньо під час розмелювання вихідної шихти $Me-Me'-BNT$ (Me – металічна матриця, Me' – метал, що слугує зародком карбідної фази). В результаті такого експерименту були синтезовані щільні композиційні наноматеріали на основі систем Fe-Ti-BNT, Fe-Cu-BNT, Ti-Cu-BNT та Y-Cu, поліпшення механічних характеристик яких відбувається за рахунок утворення під час МХ синтезу карбідних, оксидних або карбооксидних нанорозмірних фаз. В цілому дослідження авторів монографії переконливо показують ефективність використання вуглецевих нанотрубок для створення новітніх композиційних матеріалів.

Автори висловлюють подяку колегам, в співпраці з якими було отримано наведені тут результати, – докторам фізико-математичних наук М.П. Семенюку та В.М. Ткачу, кандидатам фізико-математичних наук О.І Бошку та К.О. Іваненку, кандидатам технічних наук Д.А. Стратійчуку та О.С. Осипову, інженерам Л.М. Капітанчуку, М.Г. Душейко та Р.В. Остапенку. Особливу подяку автори висловлюють М.М. Дашевському, за ініціативою якого на кафедрі фізики металів Київського національного університету імені Тараса Шевченка були започатковані експерименти з обробки шихти в планетарному млині та при самій активній участі якого була здійснена більшість з наведених в роботі експериментів з механохімічного синтезу карбідів та композиційних матеріалів.

Автори будуть вдячні читачам за слухні зауваження та побажання.

I. Механохімічний синтез як ефективний метод одержання сучасних композиційних матеріалів

1.1. Особливості характеру взаємодії компонентів при механохімічному синтезі

Термін «механохімія» вперше був введений В. Оствальдом у 1891 р. в «Підручнику загальної хімії», в якому розглядалися різні види стимуляції хімічних процесів. Зараз цей термін частіше за все використовують при дослідженні твердофазних процесів та реакцій, ініційованих механічною взаємодією, або процесів за участю реагентів, які пройшли попередню механохімічну (МХ) обробку.

Одним із піонерів механохімії прийнято вважати американського хіміка М. Керрі-Лі, який на прикладі розпаду галогенідів срібла вперше встановив специфіку та відмінності механохімічних та термічних процесів [1]. Не менше підстав вважати засновником механохімії і М. Фарадея, який досліджував прискорення дегідратації при механічній дії на кристалогідрати. Але й в теперішній час значний інтерес до досліджень в області механохімії завдяки тому, що метод механохімічного синтезу (МХС) є доволі простою та ефективною методикою одержання широкого класу сполук та сучасних наноконпозиційних матеріалів (НКМ) [2 – 8]. Сьогодні вчені концентрують свої зусилля не лише на з'ясуванні технологічних особливостей процесу МХС та його фундаментальних основ, але й на встановленні галузей потенціального застосування матеріалів, одержаних в результаті використання цього методу синтезу.

Відомо, що за звичайних умов одним з параметрів, що визначає рухливість атомів в металах та сплавах є температура, підвищення якої веде до підвищення дифузійної рухливості атомів. Серед інших способів підвищення швидкості дифузійних процесів слід відмітити опромінення, яке веде до збільшення кількості точкових дефектів [9, 10], фазові (мартенситні) перетворення [11 – 14] і пластичну деформацію речовини [15 – 18], за рахунок якої дифузійна рухливість атомів може зростати на кілька порядків [14, 18 – 20]. Водночас процеси, що протікають при МХС відбуваються при кімнатних температурах, за яких перерозподіл атомів компонентів за механізмом нормальної дифузії відсутній. Ці процеси ініціюються не термічним збудженням, а механічною дією устаткування реактору (планетарного млина) на дослідну речовину, та належать до нерівноважних фазових перетворень. Оскільки будь-яка механічна дія викликає інтенсивну холодну пластичну деформацію речовини з виникненням в ній додаткових точкових або лінійних дефектів, то за рахунок процесу деформаційно-індукованого масопереносу створюються умови для транспорту атомів на відстані, набагато більші за міжатомні, навіть при кімнатних температурах.

При характерних для МХС низьких температурах інтенсивна деформаційна дія на речовину з боку устаткування реактору супроводжується передачею їй великої кількості енергії, в результаті чого формуються особливі локально неоднорідні стани, які зумовлені насиченням речовини дефектами та високими напруженнями на малих субмікро- та наномасштабних елементах структури. Створення в речовині сукупності зазначених локальних напружених станів викликає протікання двох процесів, а саме, бездифузійного колективного зсуву атомів і процесу аномальної низькотемпературної дифузії невпорядкованого переміщенням атомів на відстані, значно більші за міжатомні [15 – 17, 21 – 23].

Оскільки механічна обробка речовини в планетарному млині під час МХС має суто імпульсний характер, то описані вище механічні процеси (як і описані нижче хімічні процеси) відбуваються не протягом всього часу перебування речовини в апараті розмелювання, а лише в момент удару і в період релаксації поля напружень, яке в залежності від умов синтезу відбувається по різних каналах [24].

1.2. Особливості хімічних процесів при механохімічному синтезі

Проведення механічної активації в планетарних млинах – найбільш поширена операція в механохімії, що зумовлене, безперечно, відносною простотою експерименту. Саме тому, і механіка, і фізика процесів, що відбуваються при розмелюванні, залишаються предметом різноманітних досліджень, більша частина яких присвячена оптимізації стадії подрібнення з метою одержання максимальної реакційної поверхні твердої речовини при мінімальних затратах енергії.

В основі досліджень хімічних процесів, що відбуваються під час механохімічної активації, лежать два вже зазначених принципи: імпульсний характер процесу (процес виникнення поля напружень та його релаксація [18, 25 – 29] та локальний характер механічної дії на речовину (при механічній обробці поле напружень виникає не в усьому об'ємі твердої частинки, а тільки в зоні її контакту з іншою частинкою [26, 27]). Метою таких досліджень є визначення розмірів області, в якій виникає поле напружень під час механічної дії, часу і форми існування цієї області (наприклад, у вигляді стрибка тиску [30, 31], а також визначення каналів релаксації поля напружень. Загалом, релаксація поля напружень може вести до росту локальної температури, до утворення нових метастабільних фаз, до проходження в речовині поліморфних перетворень, до утворення структурних дефектів, до виникнення нової активної поверхні, т. і.) [32, 33].

Доля кожного з зазначених каналів релаксації залежить від умов та величини механічного навантаження (швидкості навантаження та величини підведеної енергії), фізичних властивостей речовини, що оброблюється, температури обробки, тощо. Іноді канал релаксації може змінюватися по ходу процесу. Так, збільшення швидкості росту магістральної тріщини при МХ руйнуванні кристалів солей кисневих кислот супроводжується зміною механізму на вістрі тріщини, а саме, термічний розпад змінюється на механохімічний [34 – 37]. Зміна розмірів частинок, які механічно обробляються, супроводжується переходом від їх подрібнення до процесу пластичної деформації [38, 39]. Подрібнення речовини при МХ обробці при мінімальних затратах енергії веде до одержання максимальної

реакційної поверхні порошку, що у сукупності із накопиченням енергії у вигляді дефектів дозволяє знизити енергію активації подальшого хімічного перетворення.

Зазвичай відрізняють два типи процесу механічної активації. При протіканні процесу першого типу сукупний час механічної дії, формування поля напружень і його релаксації більше часу хімічної реакції (механохімічний процес). При протіканні процесу другого типу, навпаки, час механічної дії і формування поля напружень менше часу хімічної реакції, або взагалі, ці процеси рознесені в часі (процес механічної активації).

При механічній активації за рахунок пластичної деформації речовини, що МХ оброблюється, накопичена енергія зазвичай втрачається на утворення в активованих кристалах дефектів: лінійних дефектів – дислокацій, атомних і іонних вакансій, тощо. Крім того, суттєва деформація кристалічної ґратки вихідної речовини може привести до руйнування міжатомних зв'язків.

За рахунок додаткової теплоти, що виділяється при релаксації поля напружень, а також при сприянні сформованої розвинутої поверхні та створених додаткових структурних дефектів, МХ обробка однокомпонентної або однофазної речовини може привести до її поліморфного перетворення. Якщо ж МХ обробці піддають багатокомпонентну суміш, то продуктом твердофазних механохімічних реакцій між вихідними компонентами (механічного легування або сплавлення) можуть бути пересичені тверді розчини, а також стабільні або метастабільні неорганічні сполуки [40 – 46].

Твердофазний МХС може здійснюватися також й за дифузійним механізмом, але на відміну від процесу нормальної дифузії він відбувається з аномально високими значеннями коефіцієнтів дифузії атомів компонентів. Цей вид дифузії отримав назву «деформаційне атомне перемішування» або «балістична дифузія». Його механізм суттєво відрізняється від механізму звичайної дифузії, що визначається градієнтами концентрацій компонентів. Єдиної думки про механізм деформаційного атомного перемішування досі немає. Припускають лише, що дифузія при МХ синтезі здійснюється або по міжвузловим позиціям в ґратці [47], або, що каналами цієї дифузії виступають дислокації, кількість яких при МХ обробці постійно зростає [48].

Охарактеризовані вище фактори, що впливають на формування поля напружень, а також основні шляхи їх релаксації, схематично зображені на рис. 1.1. При цьому, ліва частина схеми візуалізує процеси подрібнення, а права частина – процеси механічної активації.

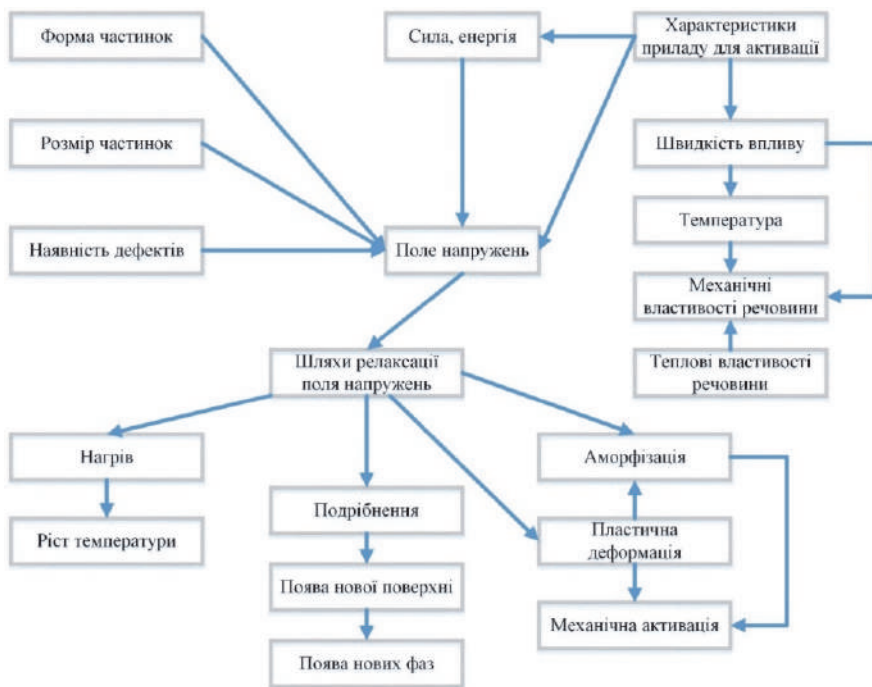


Рис. 1.1. Схематичне зображення факторів формування полів напружень, які виникають при механохімічній обробці речовини та основних шляхів релаксації цих полів.

Таким чином, дуже стислий ретроспективний огляд процесів, які реалізуються при механохімічній обробці речовини, та механізмів, що регулюють зазначені процеси, показують перспективність використання МХ методу для низькотемпературного синтезу фаз, що зазвичай утворюються при дуже високих температурах, або взагалі при інших умовах не утворюються.

1.3. Особливості реалізації методу механохімічного синтезу

Слід зазначити, що механохімічний синтез є комплексним процесом, який для одержання бажаного фазового складу кінцевого продукту та його мікроструктури потребує оптимізації цілої низки параметрів. До таких важливих параметрів належать: тип використовуваного млина; швидкість та час розмелювання; відношення ваги кульки/порошок; кількість кульок, які задіяні в процес МХ синтезу; ступінь наповненості стакана; атмосфера, в якій відбувається розмелювання; хімічний склад регулятора процесу; температура, при якій відбувається процес. При цьому, зазначені вище параметри не є незалежними, а суттєво впливають один на одного. Зокрема, оптимальний час розмелювання залежить як від типу млина, так і від кількості речовини, що розмелюється, від температури в реакційній зоні, від співвідношення ваги кульки/порошок, тощо.

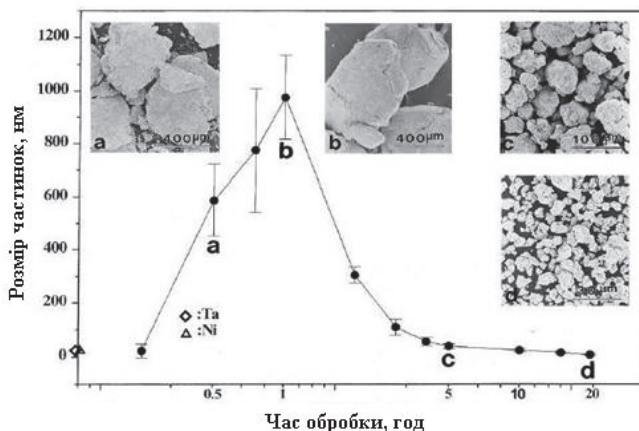


Рис. 1.2. Розподіл частинок за розмірами в залежності від часу механічної обробки [49].

Однією з особливостей процесу МХ обробки є те, що після певного часу розмелювання в системі встановлюється рівноважний стан, при якому досягається баланс між швидкістю руйнування окремих частинок речовини та швидкістю злипання цих частинок в окремі конгломерати. Отже, в результаті цих конкуруючих процесів

встановлюється деякий оптимальний для даного експерименту розмір частинок матеріалу (рис. 1.2).

Таким чином, при реалізації експерименту з проведення процесу МХ обробки шихти, який націлений або на просте диспергування вихідної речовини або на механохімічний синтез вихідної суміші з метою отримання неорганічної сполуки, твердого розчину, певного за фазовим складом матеріалу, перш за все необхідно керуватися певними правилами при відборі технологічних режимів його забезпечення.

1.4. Механохімічний синтез фаз, що містять вуглець

На сьогодні матеріали, що містять вуглець, знайшли своє широке застосування в промисловості в основному як леговані тверді розчини на основі заліза (чавуни та сталі). Широким попитом користуються також і карбіди перехідних металів, які, в основному, експлуатуються як для створення зносостійких покриттів, так і в якості наповнювачів металічних матриць при створенні твердих, зносостійких матеріалів (тверді сплави, тощо). Традиційно в якості вуглецевої компоненти для виготовлення таких матеріалів використовують вуглець у формі графіту або сажі. Проте вуглецеві нанотрубки (ВНТ), яким через особливу комбінацію їх розміру, геометрії та кристалічної структури притаманні унікальні механічні властивості [50 – 52], на сьогодні є перспективним наповнювачем для створення на їх основі нових матеріалів з покращеними механічними, термічними або магнітними характеристиками. Проте, у вихідному стані вуглецеві нанотрубки формують стійкі агломерати, які зазвичай не піддаються руйнуванню та подрібненню, що робить використання ВНТ при створенні матеріалів за звичайною технологією порошкової металургії неефективним. Але цю проблему можна вирішити, застосовуючи на першому технологічному етапі такий метод обробки вихідної шихти як її розмелювання у високоенергетичному планетарному млині оскільки під дією механохімічної обробки ВНТ аморфізуються та рівномірно розподіляються по всьому об'єму речовини [53 – 57]. Тому за рахунок суттєвого подрібнення вихідної

шихти та руйнування вуглецевих нанотрубок МХ обробка забезпечує високу реакційну здатність компонентів, що може привести до утворення як пересичених твердих розчинів занурення, так і карбідних фаз, причому, як правило, з модифікованою структурою та покращеними властивостями.

Зважаючи на представлені вище наявні літературні дані, нами було заплановано провести серію експериментів з МХ синтезу в високоенергетичному планетарному млині двокомпонентних твердих розчинів та карбідів перехідних *d*-металів з використанням вуглецевих нанотрубок в якості вуглецевої компоненти шихти.

II. Методика проведення досліджень

2.1. Вихідні матеріали

З метою подальшої механохімічної обробки шихти попередньо готували необхідного складу суміш, компонентами якої слугували як чисті метали, так і багатошарові вуглецеві нанотрубки. Якщо це було можливо, то для синтезу матеріалів використовували сертифіковані дисперсні порошки металів заводського виробництва, які демонструють відсутність злиплих агломератів та рівномірність розподілу частинок металу за розміром. Так, як приклад, на рис. 2.1. *а*, *б*. наведено електронно-мікроскопічні зображення різних за розміром порошоків заліза та міді. Проте, зважаючи на відсутність відповідних порошоків, синтез карбідів систем Me -ВНТ із $Me = V, Y, Zr, Hf, Ta$ здійснювали з використанням подрібнених шматочків певного металу, які послідовно просіювали через сита з різним розміром комірок. Задіяні в роботі перехідні d -метали докладно охарактеризовані в Таблиці 2.1.

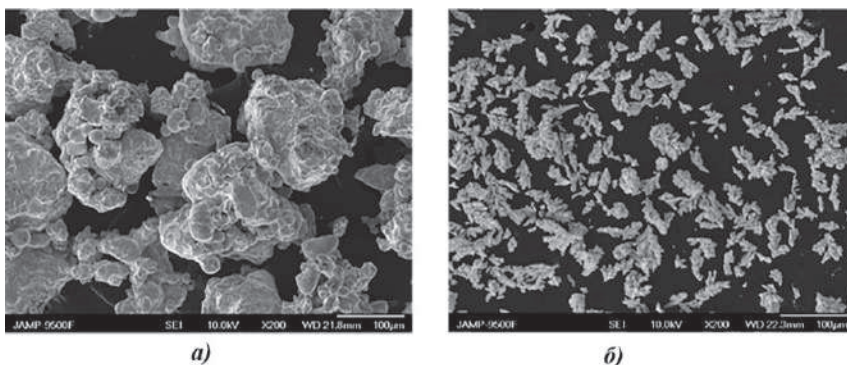


Рис. 2.1. Мікрофотографії використаних порошоків заліза (розмір частинок 200 мкм) (*а*) та міді (60 мкм) (*б*).

Таблиця 2.1. Характеристика металів, використаних в якості компонентів шихти.

Метал (Me)	Марка	Чистота, ваг. %	Характеристика металевої компоненти шихти
Ti	ПТМ-1	99,0	Порошок, 90-125 мкм
V	Електролітичний ВЭЛ-1	99,95	Стружка, < 200 мкм
Fe	ПЖВ1	99,7	Порошок, < 200 мкм
3d	ПК1	99,9	Порошок, < 80 мкм
Ni	Електролітичний ПНЭ	99,9	Порошок, < 80 мкм
Cu	Електролітичний ПМС-1	99,5	Порошок, < 60 мкм
Y	ИТМ-1	99,9	Шматочки
Zr	Йодидний	99,85	Стружка, < 200 мкм
4d	Електролітичний НБП	99,99	Порошок, < 40 мкм
Mo	ПМ	99,95	Порошок, < 40 мкм
Hf	Йодидний	99,85	Шматочки, < 200 мкм
5d	ТВЧ	99,9	Стружка, < 200 мкм
W	ПВ1	99,9	Порошок, < 40 мкм

В якості вуглецевого наповнювача шихти використовували багатостінні вуглецеві нанотрубки (ВНТ) виробництва ТОВ "ТМ Спецмаш" (м. Київ, Україна), які були синтезовані з етилену методом хімічного осадження парів (CVD) у реакторі, що обертається, а каталізаторами при цьому слугували оксиди Al_2O_3 , MoO_3 та Fe_2O_3 .

Отримані таким чином вуглецеві нанотрубки, ПЕМ зображення яких наведено на рис. 2.2, мають наступні параметри: зовнішній діаметр (10 – 20) нм, довжина (5 – 10) мкм, площу питомої поверхні (200 – 400) m^2/g (визначено методом десорбції аргону). Густина ВНТ становить $2045 \text{ кг}/m^3$, а вміст мінеральних домішок не більше 0,1 %. ПЕМ зображення використаних в роботі вуглецевих нанотрубок та отримана з них дифрактограма зображені на рис. 2.2.

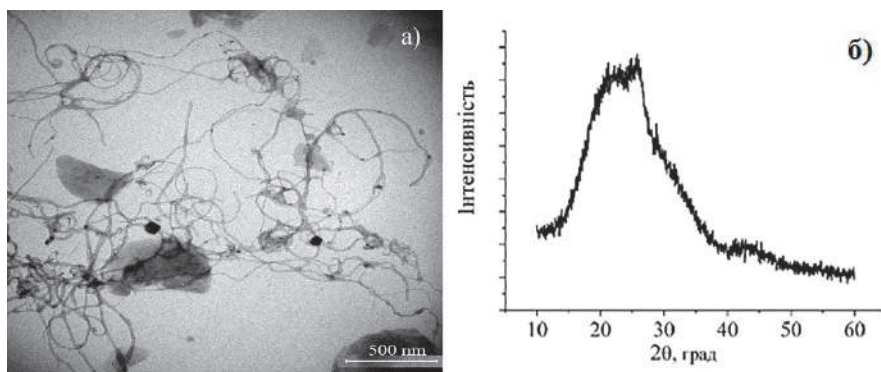


Рис. 2.2. ПЕМ зображення (а) та дифрактограма (б) використаних в МХС багатостінних вуглецевих нанотрубок.

Дифрактограма, отримана від вихідних нанотрубок, свідчить про їх рентгеноаморфність (рис. 2.2, б), а на ПЕМ зображенні (рис. 2.2, а) можна спостерігати притаманні для цього матеріалу агломерати з нанотрубок, присутність яких при застосуванні традиційних методів порошкової металургії перешкоджає отриманню сумішей з рівномірним розподілом ВНТ.

2.2. Процедура механохімічної обробки шихти у планетарному млині

Високоенергетичній планетарний млин, використаний в роботі для проведення механохімічної обробки шихти, зображено на рис. 2.3.

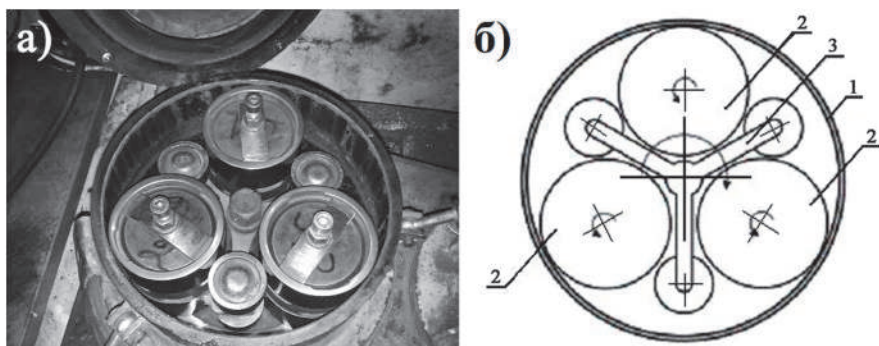


Рис. 2.3. Фото (а) та схематичне (б) зображення високоенергетичного планетарного млина, використаного для проведення механохімічної обробки шихти.

Підготовлені попередньо вихідні суміші певного складу разом із сталевими кульками (11 штук діаметром 15 мм, масове співвідношення ваги кульок до вихідної шихти 40:1) поміщали у стакани із нержавіючої сталі висотою 70 мм та діаметром 50 мм (на рис. 2.3 позначено як 2). Стакани розміщували в корпусі млина (1) та закріплювали за допомогою тримача (3). Млин герметизували, заповнювали аргоном та піддавали механохімічній обробці при швидкості обертання 1480 об/хв. Процес розмелювання був циклічним (≈ 15 хв обробки, 30 хв охолодження) та весь час здійснювався в атмосфері аргону. Температура стаканів під час експерименту не перевищувала 375 К.

2.3. Фізико-хімічні методи дослідження

2.3.1. Методи рентгенівської дифракції.

Дослідження кінетики фазових перетворень у вихідній шихти під час її обробки в планетарному млині, а також дослідження структурних змін та параметрів реальної структури окремих фазових складових здійснювали з широким використанням сукупності рентгенівських дифракційних методів.

Зразки, призначені для подальшого рентгенівського дослідження, відбирали через певний час обробки вихідної суміші в планетарному млині (зазвичай через кожні півгодини). Дифракційні дані отримували на автоматичних дифрактометрах ДРОН-3, ДРОН-3М, ДРОН-4 або Shimatzu 6000 (CuK_α або CoK_α випромінювання в залежності від елементного складу шихти). Дифрактограми записували в дискретному режимі при наступних параметрах зйомки: робочий інтервал кутів $2\theta=(40-130)^\circ$, крок сканування $0,05^\circ$ та експозиція в кожній точці 3-5 с.

Для аналізу та інтерпретації отриманих рентгенівських даних було використано оригінальний пакет програм, розроблений нами для автоматизованого обладнання типу ДРОН. З використанням цього програмного забезпечення здійснювали: первинну обробку отриманих дифракційних даних (визначення положень Бреґівських дифракційних відбиттів та значень їх інтегральних інтенсивностей); проведення якісного та кількісного фазового аналізу з використанням даних PDF для ідентифікації наявних фаз та методу найменших квадратів для уточнення періодів їх кристалічних ґраток; тестування запропонованих структурних моделей та уточнення параметрів кристалічної структури (включаючи координати атомів, ступінь заповнення атомів відповідних положень, теплових параметрів, параметрів текстури, тощо).

Первинну обробку дифракційних даних виконували за програмою повнопрофільного аналізу, створеної нами на основі обчислювального модуля, який було розроблено В.К. Печарським, П.Ю. Завалієм та Л.Г. Аксельрудом. Ця програма передбачає інтерполяцію експериментальних дифракційних максимумів математичними кривими (апроксимуюча функція – Лоренціана), за

якими визначаються положення центрів ваги $K\alpha_1$ піків, їх інтегральні інтенсивності та напівширини. Завдяки коректній математичній обробці експериментального профілю дифракційного відбиття (фрагменту дифрактограми), положення центрів ваги піків визначаються з похибкою $\pm(0,001 - 0,005)^\circ$, а інтегральні інтенсивності – з похибкою $\pm(5 - 15)\%$. Дані, отримані при первинній обробці дифракційних піків (положення центрів ваги $K\alpha_1$ відбиттів та значення їх інтегральних інтенсивностей), в подальшому використовувалися для проведення якісного та кількісного фазового аналізу, а також для проведення структурних розрахунків.

Якісний фазовий аналіз для кожного з досліджуваних зразків проводили за спеціальним комплексом програм з використанням трьох банків еталонних дифрактограм. Першим з них був банк, який поповнювали, розраховуючи еталонні дифрактограми за наявними літературними даними про кристалічну структуру певних інтерметалічних або неорганічних сполук (оксидів, галогенідів, халькогенідів, тощо). Другим був стандартний банк PDF-2, а третім був банк дифрактограм, який містив інформацію про вперше синтезовані нами сполуки. Для зручності у програмі проведення фазового аналізу була передбачена можливість *графічного співставлення* експериментальної дифракційної картини досліджуваного зразка з відібраною для порівняння дифрактограмою еталону, а також можливість *аналітичного співставлення міжплощинних відстаней* зразка та еталону. Періоди кристалічної ґратки кожної фазової складової, для якої проводилася ідентифікація, уточнювали за методом найменших квадратів. Похибка юстування робочої поверхні зразка на дифрактометрі також уточнювалася аналітично. В разі ненапруженого стану зразка, що досліджується, відносна похибка визначення періодів кристалічної ґратки ідентифікованих фаз не перевищувала 0,03%.

Перевірку запропонованих моделей кристалічних структур фаз, а також в разі їх коректності уточнення за методом найменших квадратів координатних, теплових параметрів структури, коефіцієнтів заповнення атомами відповідних правильних систем точок, а також параметрів текстури виконували за допомогою комплексу програм для *структурних розрахунків*. При уточненні кристалічної структури фазових складових в покриттях або тонких зразках також враховували поправку на їх товщину. Коректність тої чи іншої запропонованої

моделі після її уточнення оцінювали в графічному режимі за збігом значень інтенсивностей експериментальних та розрахованих за цією моделлю дифракційних відбиттів сполуки, а також за значенням брегівського фактору розбіжності R_B .

$$R_B = \sum_{hkl} \frac{|I(hkl)_{calc} - I(hkl)_{obs}|}{I(hkl)_{obs}}, \quad (2.1)$$

де $I(hkl)_{calc}$ $I(hkl)_{obs}$ – розраховані і експериментальні значення інтенсивностей відбиттів, hkl – індекси площин.

Розроблений та реалізований нами метод *кількісного фазового аналізу*, який призначено для визначення вмісту фаз в суміші (до шести фазових складових), базується на математичному алгоритмі одночасного уточнення вмісту (ваг.%) та параметрів кристалічної структури (координатами атомів, коефіцієнтами заповнення атомами відповідних правильних систем точок, тепловими поправками, текстурою) кожної із присутніх у суміші фаз.

Інтенсивність відбиття окремої фази в суміші при цьому може бути представлена в вигляді:

$$I(hkl)^i = c_i Q_i \exp[-(\bar{\mu} - \mu_i) d_i] I_0, \quad (2.2)$$

де для кожної фази: $I(hkl)^i$ – інтенсивність відбиття від площини hkl ; c_i – об'ємна концентрація; Q_i – розсіювальна здатність одиниці об'єму; μ_i – лінійний коефіцієнт поглинання; d_i – середній розмір частинок i -фазової складової; $\bar{\mu}$ – середній коефіцієнт лінійного поглинання суміші; I_0 – інтенсивність падаючого променя.

Розсіювальна здатність i -тої фази суміші в свою чергу розраховується за співвідношенням:

$$Q_i = \frac{I(hkl)^{i0}}{V_i^2}, \quad (2.3)$$

де $I(hkl)^{i0}$ – інтенсивність розсіювання; V_i – об'єм елементарної комірки i -фазової складової.

Розроблений нами комплекс програм для кількісного фазового аналізу апробовано на багатьох різноманітних за природою еталонних сумішах (зразках з відомим кількісним фазовим складом). В

результаті встановлено, що якщо текстура в зразку незначна, середній розмір частинок малий (до 1 мкм) або значення лінійних коефіцієнтів поглинання фаз близькі ($\bar{\mu} - \mu_i \cong 0$), то похибка визначення кількісного вмісту фазових складових не перевищує 2%. При порушенні хоча б однієї з вказаних умов, дуже суттєвим стає коректне визначення розмірів зерен фазових складових (методами оптичної або растрової мікроскопії, тощо) та їх врахування при розрахунках. Деякі проблеми пов'язані також з коректним врахуванням текстури. Порушення цих умов може привести до збільшення похибки визначення кількісного вмісту фаз до (6 – 10)%.

При проведенні експериментів з МХ синтезу на основі отриманих результатів визначення якісного та кількісного фазового складу кожного з відібраних тестових зразків будували кінетичну криву наявних фазових перетворень, які в процесі механохімічної обробки зазнає досліджувана суміш. Як приклад, крива перетворень, що відбуваються при синтезі карбіду ТіС, наведена на рис. 2.4.

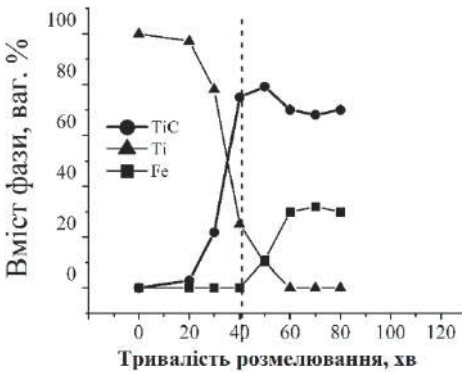


Рис. 2.4. Типова кінетична крива, яка візуалізує процес фазових перетворень при МХ обробці шихти Ті-ВНТ еківатомного складу.

Визначення *макронапружень* (*напружень першого роду*) в досліджених полікристалічних зразках проводили за результатами прецизійного визначення періодів кристалічної ґратки відповідних фазових складових.

Суму тангенціальних складових напружень оцінювали за формулою:

$$\sigma_x + \sigma_y = \frac{E}{\mu} \cdot \frac{\Delta d}{d_0}, \quad (2.4)$$

де $\sigma_x + \sigma_y$ – сума тангенціальних складових напружень першого роду, які діють в площині зразка; E – модуль Юнга; μ – коефіцієнт Пуассона; d та d_0 – міжплощинні відстані для відбиттів зразка та еталону, які в даному експерименті найбільш чутливі до зсуву; Δd – зміна міжплощинної відстані.

Визначення *параметрів реальної структури* (мікронапружень кристалічної ґратки, розмірів блоків когерентного розсіювання, густини дислокацій тощо) тестових зразків проводили за трьома відомими методами, які були реалізовані програмно, а саме:

а) за методом апроксимації, якщо є можливість зафіксувати на дифрактограмі окремі відбиття різних порядків від однієї і тої ж площини зразка, що досліджується;

б) за методом гармонічного аналізу, якщо експериментально від тої чи іншої площини фіксувалося лише одне окреме відбиття.

в) за методом Вільямсона – Хола, якщо досліджуване відбиття перекривалося із іншим відбиттям дифрактограми.

Підбір якісних еталонів з ненапружених матеріалів, ширини вхідних та вихідних щілин на рентгенівській трубі та детекторі, використання математичних методик згладжування експериментальних піків (метод сплайнів) дозволили коректно виділяти фізичне уширення дифракційних відбиттів від досліджуваних зразків і за відомими математичними алгоритмами визначати параметри їх реальної структури.

Більш докладно про рентгенівські методики, задіяні в даному дослідженні, йдеться на нашому електронному ресурсі www.x-ray.univ.kiev.ua.

2.2.2. Електронна мікроскопія

Метод скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) було використано як для отримання зображень мікроструктури досліджуваних продуктів синтезу, так і для визначення елементного складу фазових складових відібраних проб. Дослідження проведені або на скануючому мікроскопі JAMP-9500F виробництва JEOL при робочій напрузі 10 кВ, або на скануючому мікроскопі ZEISS EVO 50XVP виробництва ZEISS при робочій напрузі 15 кВ. Обидва прилади оснащені приставками, які

дозволяють проводити дослідження елементного складу проб (включаючи легкі елементи) методом рентгеноспектрального мікроаналізу.

В деяких випадках детальний аналіз мікроструктури зразків проводили за допомогою просвічуючої (трансмісійної) електронної мікроскопії (ПЕМ).

2.2.3. Дослідження магнітних характеристик

Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ досліджені методом Фарадея в широкому інтервалі температур (300 – 900 К) із використанням малих за розміром (вагою) зразків, локалізованих в однорідному магнітному полі, створюваному стандартним електромагнітом ФЛ-1. Для запобігання похибки, пов'язаною з варіаціями положення зразка при вимірах, були використані полюсні наконечники, форма яких забезпечує велику ділянку ізодинамічності $HdH/dx = \text{Const}$. Величину HdH/dx визначали методом відкалібрування установки за стандартною речовиною, яка має приблизно той же розмір й знаходиться в тій же точці поля, що й досліджуваний зразок. Градування і вимірювання значення $\chi(T)$ проводили з одними й тими ж підвісами зразка та еталону. Для вимірювання сили, що діє на зразок у магнітному полі, застосовували автоматичну вагову головку АВГІ-5г, а для реєстрації температури використовували платино-платино-родієву термопару (10% Rh), робочий спай якої знаходився безпосередньо біля зразка. Щоб уникнути окиснення зразка, виміри проводили у середовищі очищеного аргону. Відносні похибки у визначенні сприйнятливості $\Delta\chi/\chi$ не перевищували 3 %.

При кімнатній температурі магнітні властивості продуктів синтезу досліджені на вібраційному магнітометрі (частота вібрації 70 Гц) у магнітному полі силою до 200 кА/м.

III. Механохімічний синтез пересичених твердих розчинів вуглецю на основі *d*-металів IIIb – IVb груп

При дослідженні кінетики карбідоутворення в системах, що містять перехідні *d*-метали, перш за все представляло інтерес виявити зміни, які на початку процесу механохімічного легування зазнають вихідні метали при їх взаємодії з вуглецевими нанотрубками. Для цього нами були виготовлені суміші із вмістом біля 10 ат.% ВНТ та методом рентгенівської дифракції докладно досліджені тестові зразки, відібрані після 60 хв обробки в високоенергетичному планетарному млині кожної з цих сумішей [58].

Як показало рентгенівське дослідження, зовнішній вигляд дифрактограм від тестових зразків, які були відібрані на початкових стадіях розмелювання, повністю відповідає вигляду дифрактограм вихідних металів. Так, на рис. 3.1, 3.2 наведені дифрактограми трьох тестових зразків, наявні в яких метали є основними представниками структурних типів, притаманних дослідженню нам *d*-металам, а саме, МХ оброблена суміш Fe–ВНТ (структура типу α -Fe), суміш Cu–ВНТ (структура типу Cu) та суміш Zr–ВНТ (структура типу Mg). Слід також зазначити, що за даними рентгенівського фазового аналізу значення розрахованих періодів ґраток фаз, які після 60 хв МХ обробки існують в усіх *Me*–ВНТ сумішах, практично відповідають таким, що притаманні вихідним металам (таблиця 3.1).

Структурні розрахунки, проведені для існуючих в цих продуктах синтезу фаз, показали, що для фаз кубічних металів найкращий збіг між експериментальними та розрахованими значеннями інтенсивностей відбиттів (коефіцієнт розбіжності R_B менше 0,03, таблиця 3.1) можна досягнути для моделей, в яких атоми вуглецю занурюються в октаедричні пори структур типу Cu та α -Fe із одночасним утворенням вакансій в правильних системах точок, зайнятих атомами металів.

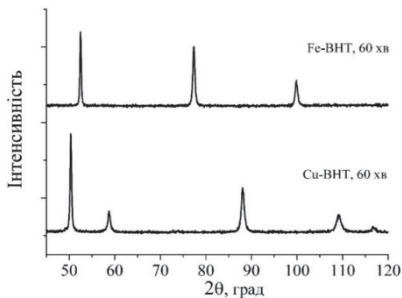


Рис. 3.1. Дифрактограми продуктів синтезу шихти Fe–ВНТ та Cu–ВНТ після 60 хв обробки в планетарному млині, випромінювання $\text{CoK}\alpha$ [58].

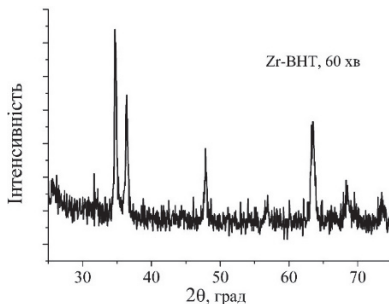


Рис. 3.2. Дифрактограма продукту синтезу шихти Zr–ВНТ після 60 хв обробки в планетарному млині, випромінювання $\text{CuK}\alpha$ [58].

Конкретніше, для ГЦК металів запропонована та успішно протестована наступна модель розміщення атомів металу та вуглецю в рамках: просторової групи $Fm\bar{3}m$: Me в $4(a)$ 0 0 0; C в $4(b)$ 0,5 0,5 0,5 (коефіцієнт заповнення позиції $4(a)$ металами дещо менший за 1, а позиція $4(b)$ лише частково заповнена атомами вуглецю). Для ОЦК металів в свою чергу запропонована модель в просторовій групі $Im\bar{3}m$: Me в $2(a)$ 0 0 0; C в $6(b)$ 0,5 0 0. Аналогічно із ГЦК структурами в ОЦК металах коефіцієнт заповнення атомами металу позиції $2(a)$ дещо менший за 1, а позиція $6(b)$ лише частково заповнена атомами вуглецю. Таким чином, досліджені тестові зразки кубічних фаз являють собою тверді розчини MeC_x занурення вуглецю в дефектну ґратку відповідного металу.

Характер розміщення атомів вуглецю в структурах ГЦК та ОЦК металів при утворенні твердих розчинів ілюструє рис. 3.3, а проєкції двох типових структур кубічних твердих розчинів CuC_x та FeC_x з виглядом координаційних багатогранників вуглецю зображені на рис. 3.5. Таблиця 3.1 містить дані про розраховану кількість вуглецю, який занурюється в октаедричні пори зазначених кубічних структур.

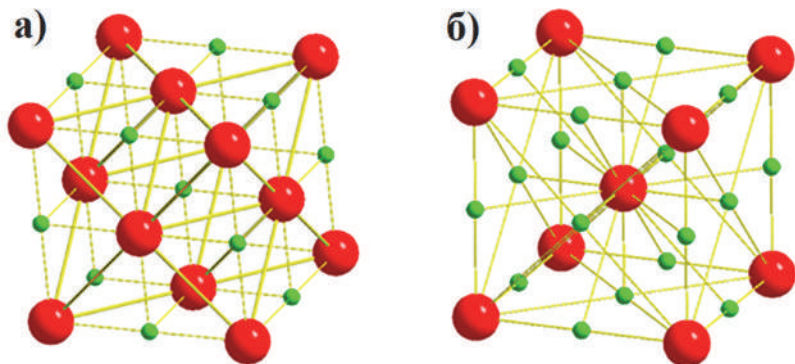


Рис. 3.3. Характер розміщення атомів вуглецю (малі кружки) в структурах ГЦК та ОЦК металів після 60 хв обробки сумішей *Me*-ВНТ в планетарному млині.

Що стосується кристалічних структур фаз, які існують в продуктах МХ синтезу сумішей з гексагональними металами, то розрахунки в структурному типі Mg та усіма можливими варіантами розміщення в його ґратці додаткових атомів вуглецю до задовільного результату не привели навіть при врахуванні наявної складної комбінованої текстури із орієнтацією вздовж напрямків (002) та (010) (коефіцієнт розбіжності R_B був більшим за 0,09, таблиця 3.1). Тому було висловлено припущення, що характерним для цих металів є внутрішня деформація кристалічної ґратки типу Mg, яка виникає при збереженні існуючих періодів псевдо-гексагональної ґратки. Тому подальші структурні розрахунки проводили в рамках базоцентрованої орторомбичної ґратки із $a_{\text{romb}} = a_{\text{hex}}$, $b_{\text{romb}} = a_{\text{hex}}\sqrt{3}$, $c_{\text{romb}} = c_{\text{hex}}$. В результаті отримано, що атоми металу та вуглецю наступним чином розміщені за правильними системами точок просторової групи *Smm*: *Me* в 4(c) 0 у 0,25 з у \approx 0,33; C в 4(a) 0 0 0. Аналогічно із кубічними структурами коефіцієнт заповнення позиції 4(c) дещо менший за 1, а позиція 4(a) лише частково заповнена атомами вуглецю. Значення кристалографічних характеристик таких псевдо-гексагональних фаз, а також значення фактору розбіжності R_B , отриманому із врахуванням комбінованої текстури, наведені в табл. 3.2.

Таблиця 3.1. Кристалографічні дані фаз, які існують в продуктах синтезу шихти Me-VNT після 60 хв обробки в планетарному млині.

Me	Тип структури	Періоди ґратки, нм						R_B	Вміст ¹⁾ C, ат. %
		Продукти синтезу після 60 хв обробки			Вихідні метали				
		a	c	c	a	a	c		
3d	Mg	0,2954(2)	0,4685(3)	0,2951(2)	0,4686(2)	0,112	?		
	α -Fe	0,3027(3)	–	0,3030(3)	–	0,029	16(2)		
	α -Fe	0,2866(2)	–	0,28665(4)	–	0,0029	9(2)		
	Mg	0,2508(2)	0,4076(8)	0,2507(2)	0,40695(4)	0,110	?		
	Cu	0,35225(2)	–	0,3524(1)	–	0,012	5(1)		
	Cu	0,3638(2)	–	0,36149(3)	–	0,024	2(1)		
	Y	0,3641(2)	0,5747(5)	0,36474(3)	0,57306(4)	0,092	?		
	Zr	0,3239(2)	0,5148(2)	0,3232(1)	0,5147(1)	0,098	?		
4d	α -Fe	0,33043(2)	–	0,3300(1)	–	0,013	10(2)		
	α -Fe	0,3147(3)	–	0,3147(1)	–	–	5(1)		
5d	Hf	0,3190(4)	0,5044(5)	0,3196(2)	0,5051(1)	0,086	?		
	Ta	0,331092)	–	0,33013(3)	–	0,025	4(1)		
	W	0,3168(3)	–	0,31652(3)	–	–	3(1)		

¹⁾ Вміст вуглецю в кубічних структурах наведено за результатами структурних розрахунків при його розміщенні в октаедричних порах ГЦК та ОЦК ґраток.

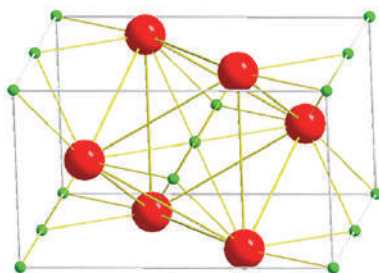


Рис. 3.4. Характер розміщення атомів вуглецю (малі кружки) в структурах гексагональних металів після 60 хв обробки сумішей *Me*-ВНТ в планетарному млині (ромбічна структура типу ZrC_x)

Слід зазначити, що отриману структурну модель, яка описує тверді розчини занурення вуглецю в ґратки металів типу Mg , можна вважати новим структурним типом ZrC_x . Характер розміщення атомів вуглецю в структурі типу ZrC_x зображено на Рис. 3.4, а її проекцію на площину XU разом з координаційним багатогранником атому вуглецю ілюструє рис. 3.5. Слід зазначити також, що саме в цій, ромбічно спотвореній структурі, атоми вуглецю мають октаедричне оточення з атомів металу.

Таким чином, проведене рентгеноструктурне дослідження тестових зразків, відібраних після 60 хв обробки шихти *Me*-ВНТ в планетарному млині показало, що вже на початковій стадії процесу розмелювання відбувається утворення твердих розчинів занурення вуглецю в октаедричні пори структур вихідного металу. При цьому, металеві підґратки структур усіх твердих розчинів, в тому чи іншому ступені стають вакантними, а ґратки металів зі структурою типу Mg , крім цього, зазнають суттєвої внутрішньої деформації. При цьому, саме за рахунок наявної дефектності металевих підґраток значення періодів ґраток твердих розчинів при зануренні в них вуглецю практично не змінюються (табл. 3.1).

Природно припустити, що основним фактором, який регулює утворення зазначених твердих розчинів занурення є дифузія вуглецю в ґратку металу з його розміщенням в найбільш сприятливих для цього октаедричних порах. І дійсно, проведений аналіз показує, що незалежно від кристалічної структури металевої матриці кількість вуглецю, який після 60 хв розмелювання занурюється в його кристалічну ґратку (табл. 3.3), добре корелює із значенням енергії активації дифузії вуглецю у відповідному металі (рис. 3.6).

Таблиця 3.2. Кристалографічні характеристики твердих розчинів занурення на основі гексагональних металів.

<i>Me</i>	Періоди ґратки, нм						R_B	Вміст C, ат. %
	Вихідний метал, структура типу Mg		Продукт синтезу, структура типу ZrC _x			Z		
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
Ti	0,2954(2)	0,4685(3)	0,2945(3)	0,5111(5)	0,4687(3)	0,303(2)	0,051	8(2)
Co	0,2508(2)	0,4076(8)	0,2498(2)	0,4342(3)	0,4063(4)	0,333(3)	0,056	4(1)
Y	0,3641(2)	0,5747(5)	0,3633(2)	0,6320(5)	0,5741(5)	0,318(5)	0,058	12(1)
Zr	0,3239(2)	0,5148(2)	0,3242(4)	0,5590(6)	0,5139(5)	0,318(4)	0,055	7(2)
Hf	0,3190(4)	0,5044(5)	0,3209(5)	0,5538(6)	0,5051(5)	0,314(5)	0,051	1

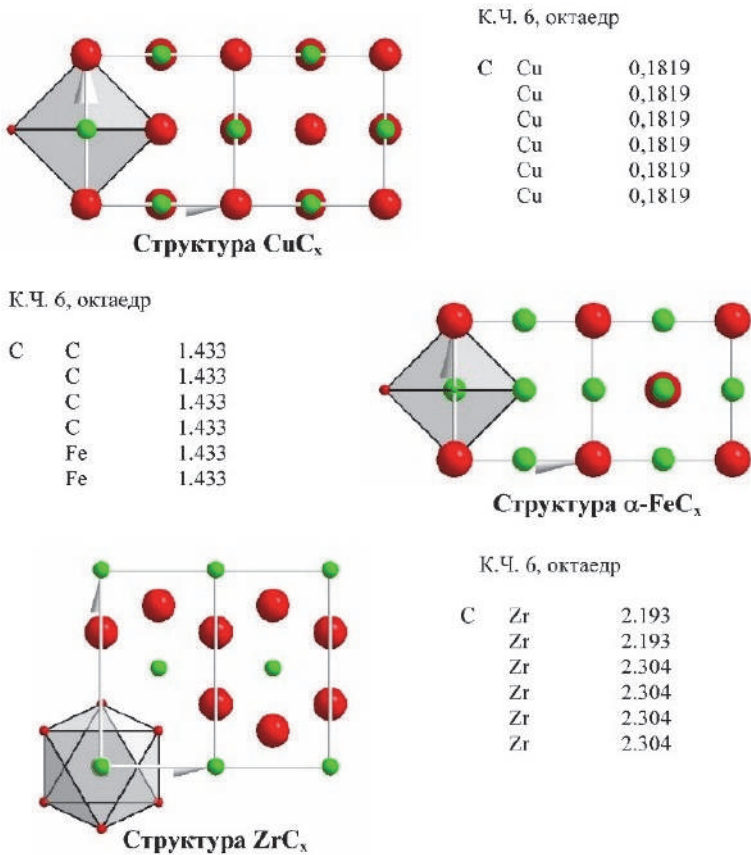


Рис. 3.5. Проекції структур твердих розчинів занурення на вісь XU та багатогранники атомів вуглецю [58].

Таким чином, отримані нами дані показують, що якщо в стані термодинамічної рівноваги розчинність вуглецю в досліджених d -металах при високих температурах (вище 1800 К), як правило, не перевищує 3 – 4 ат. %, то застосування механохімічної обробки шихти Me -ВНТ веде до утворення метастабільних пересичених твердих розчинів, розчинність вуглецю в яких зазвичай суттєво перевищує його розчинність в термодинамічно стабільному стані (рис. 3.6).

Таблиця 3.3. Розчинність вуглецю в твердих розчинах, отриманих МХС, та розчинність вуглецю в металах при високих температурах в рівноважних умовах.

<i>Me</i>	Розчинність вуглецю, ат.%		Енергія активації дифузії, кДж-моль ⁻¹	
	Розрахований вміст вуглецю в досліджених розчинах	Максимальна розчинність вуглецю за діаграмою стану		
3d	Ti	8(2)	3,1	139
	V	16(2)	2,6	113
	Fe	9(2)	0,02	134
	Co	4(1)	4,3	155
	Ni	5(1)	2,7	160
	Cu	2(1)	0,03	188
4d	Y	12(1)	8,8	?
	Zr	7(2)	2,0	147
	Nb	10(2)	0,26	134
	Mo	5(1)	1,1	153
5d	Hf	1	2,0	209
	Ta	4(1)	0,1–7,5	161
	W	3(1)	0,7	169

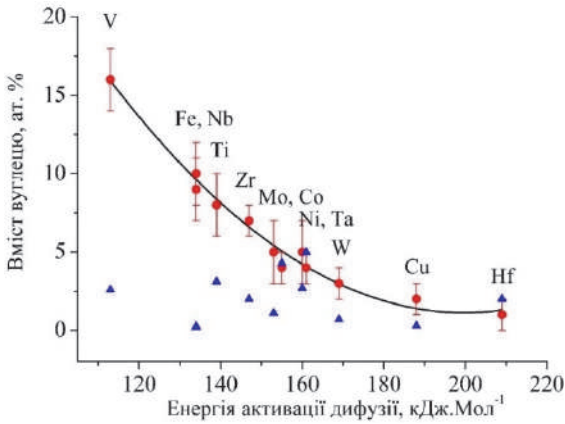


Рис. 3.6. Залежність вмісту вуглецю в твердих розчинах на основі *d* металів від енергії активації дифузії вуглецю в металі. Розчинність в твердих розчинах, одержаних МХС –круги, максимальна розчинність вуглецю за даними для відповідних діаграмам стану – трикутники [58].

Показано також, що при утворенні зазначених пересичених твердих розчинів вуглець занурюється в октаедричні пори відомих структур типів α -Fe та Cu, а також в октаедричні пори ромбічно сптвореної ґратки типу Mg.

IV. Механохімічний синтез подвійних карбідів *d*-металів

Карбіди перехідних металів, як відомо, являють собою клас неорганічних сполук, яким притаманні унікальні фізико-хімічні властивості, серед яких високі твердість та електропровідність, висока хімічна стійкість до агресивних середовищ, тощо. Вони використовуються для зміцнення чавуну і сталі (карбіди заліза, хрому, вольфраму, молібдену), а також для виробництва твердих сплавів, які застосовують для обробки металів різанням (карбіди WC, TiC, TaC, VC, Cr₃C₂). Так, тверді наконечники різців та свердел роблять з побідиту - спеченого порошку карбіду вольфраму WC з добавкою металевого кобальту. Карбід вольфраму WC використовують також для виготовлення бурових коронок, деталей апаратури для виробництва синтетичних алмазів, для нанесення зносостійких покриттів на поверхні металів. Крім того карбід вольфраму разом з карбідом молібдену використовуються в якості легуючих зміцнюючих добавок в жароміцних сплавах. Дуже важливу роль, безумовно, відіграє карбід заліза Fe₃C (цементит) – тверді кристали якого входять до складу чавуну та сталі.

Синтезовані нами карбіди за типами їх кристалічних структур можна згрупувати як монокарбіди TiC, ZrC, HfC, VC, NbC та TaC зі структурою типу NaCl, карбіди Fe₃C та Co₃C зі структурою типу Fe₃C, карбід NiC_x зі структурою типу ZnS сфалерит та карбід NiC зі структурою власного типу, а також карбіди Mo₂C та WC, які кристалізуються у власних структурних типах. Слід зазначити, що більшості з цих карбідів притаманний змінний склад, який в основному визначається наявністю вакансій в підрешітці атомів вуглецю.

Механохімічним методом на сьогоднішній день були синтезовані практично всі зазначені вище карбіди, але в якості вуглецевого наповнювача в шихті раніше зазвичай використовували графіт або сажу.

Так, дрібнокристалічні (розмір зерен 7–20 нм) монокарбіди TiC, ZrC, HfC, VC, NbC та TaC були успішно синтезовані в роботах [59, 60]. Показано, що як атмосфера реактору, так і використані при синтезі форми вуглецю (графіт, активований вуглець або вуглецеві волокна) впливають як на механізм синтезу так і на швидкість реакції [60 – 63]. Показано також, що використання нанорозмірної форми вуглецю (вуглецевих волокон та нанотрубок) значно прискорюють перебіг реакції Ti–C при формуванні нанокристалічного карбіду титану TiC [63].

Серед усіх відомих карбідів дослідженню процесу механохімічного синтезу монокарбіда титану TiC приділено особливу увагу, в результаті чого були запропоновані та описані два механізми протікання реакцій його утворенні під час МХС. Перший з запропонованих механізмів – це поступова реакція, яка відбувається через елементарну дифузію компонентів шихти, а другий механізм – це самопідтримувана реакція, що збуджується після певного часу активації [64]. Щодо реакції першого типу, то Н. Калос зі співавторами [65] виявили, що дифузійне проникнення атомів вуглецю у структуру титану веде до перерозподілу атомів титану у щільно упакованих площинах його ґратки з наступним її руйнуванням і утворенням монокарбіду TiC типу NaCl. В свою чергу, Л. Такач [66] вважає, що різке підвищення температури під час МХС викликає швидку екзотермічну реакцію, внаслідок якої утворюється TiC за механізмом другого типу. Проте незважаючи на механізм протікання реакції існує певний інкубаційний період t_{ig} , протягом якого компоненти шихти в млині стають механічно активованими, але хімічної реакції утворення карбіду між ними ще не спостерігається (за рентгенівськими даними проби, відібрані у цей проміжок часу, карбіду ще не містять). Хоча за результатами раманівської спектроскопії зародки кластерів Ti₅₀C₅₀ і Ti₆₀C₄₀ вже існують і в шихті, обробленій в цей проміжок часу. Очевидно, це означає, що значна частина тепла, яка генерується до моменту часу t_{ig} , втрачається не тільки на протікання реакції утворення TiC [67], але й на ріст зародків цього карбіду, що природно супроводжується зникненням непрореагованих компонентів (титану та вуглецю), та/або на рекристалізацію зародків TiC. Дослідження Н. Ву та співавт. [68] і Х. Чжу та ін. [69] також свідчать на користь формування карбіду титану під час МХС за рахунок самопідтримуваної реакції.

Нещодавно механохімічний синтез був успішно застосований авторами [70 – 72] для одержання карбїду вольфраму. Для цього суміш порошків вольфраму та активованого вугілля у відповідних пропорціях розмелювали при кімнатній температурі в планетарному млині протягом 310 год [71] та 120 год [72]. Даних же про прямий механохімічний синтез карбїду Mo_2C , наскільки нам відомо, в літературі немає. Також відсутня інформація про використання ВНТ при МХ синтезі карбїдів WC та Mo_2C .

Механохімічний синтез карбїдів в системі $\text{Fe}-\text{C}$ досліджували П. Єлсуков з співавторами [73 – 75]. Відповідно до запропонованої ними моделі процес карбїдоутворення в цій системі має стадійний характер. Спочатку, дифундуючий вуглець руйнує міжблочний простір заліза, в результаті чого формуються наноструктуровані зерна з розміром ~ 10 нм, на поверхні яких починає утворюватися карбїдна фаза. Одночасно з цим за рахунок дифузії вуглецю від границі в середину зерна утворюється твердий розчин занурення.

Послідовність перетворень, що мають місце при МХС карбїду заліза, розглянуто також в роботі [75]. Показано, що при вмісті вуглецю в шихті до 20 ат. % продукт МХ реакції аморфізується, а при вмісті вище 20 ат. % вже виділяються карбїди Fe_3C та Fe_7C_3 . Причому початковою стадією цього процесу є диспергування компонентів шихти, їх перемішування та утворення наносумішей з розміром частинок ~ 10 нм. Одночасно із процесом диспергування шихти атоми вуглецю розповсюджуються по границям зерен та занурюються в ґратку $\alpha\text{-Fe}$.

При механохімічному сплавленні шихти Ni -графіт (3:1) автори робіт [76, 77] показали, що МХ оброблена на протязі 300 хв суміш Ni – 25 ат. % C містить в основному метастабільний карбїд Ni_3C (95 ваг. %) з домішкою твердого розчину (Ni_3C) (5 ваг. %).

Таким чином, враховуючи брак літературних даних про використання вуглецевих нанотрубок в якості вихідного компонента шихти, нами започатковано та проведено систематичне дослідження процесу механохімічного синтезу в високоенергетичному планетарному млині карбїдів перехідних металів з використанням шихти $\text{Me}-\text{ВНТ}$ (Me – метали IIIb-VIb та VIIIb груп Періодичної системи елементів).

4.1. Карбіди IIIb, IVb та Vb груп

Для металів цих груп нами досліджено процес утворення монокарбідів MeC зі структурою типу $NaCl$ [78] та карбідів в системі $Y-VHT$ [58]. Використані при цьому вихідні метали охарактеризовано в таблиці 2.1.

4.1.1. Синтез монокарбідів TiC , ZrC , HfC , VC , NbC , TaC

З метою вивчення процесу механохімічного синтезу монокарбідів MeC , які згідно літературних даних утворюються у відповідних системах $Me-C$ та мають широкі області гомогенності (рис. 4.1), нами було здійснено серію експериментів з механічного сплавлення еквіатомних сумішей $Me:VHT$ (1:1), що містять відповідні метали та VHT (таблиця 2.1).

За результатами рентгенівського фазового аналізу тестових зразків, які відбирали після кожних 30 хв MX обробки вихідної суміші, монокарбіди MeC стають їх основними фазовими складовими після 210 – 400 хв розмелювання шихти в планетарному млині. Уточнені значення періодів кристалічних ґраток MX синтезованих монокарбідів наведені в таблиці 4.1. Слід також зазначити, що періоди ґраток отриманих методом MXC карбідів значно нижчі, ніж ті, що притаманні звичайним монокарбідам металів IIIb, IVb та Vb груп (таблиця 4.1).

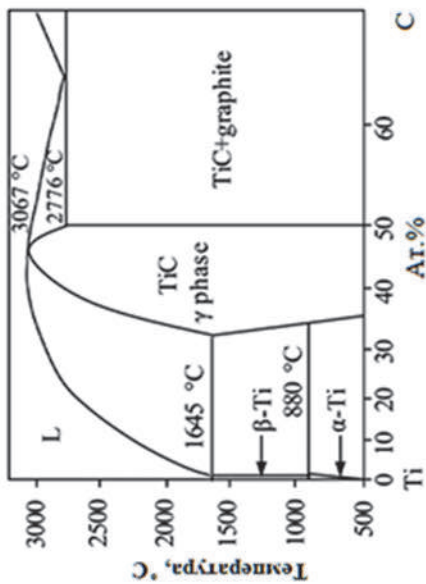
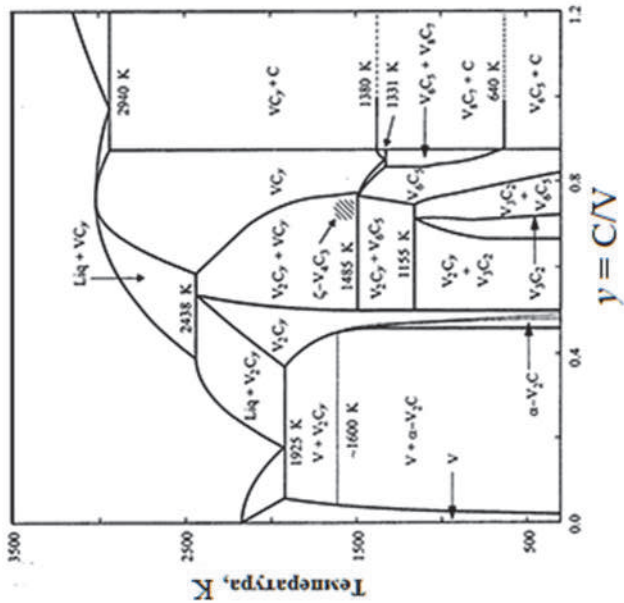


Рис. 4.1. Діаграми стану подвійних систем Ti – C та V – C [79].

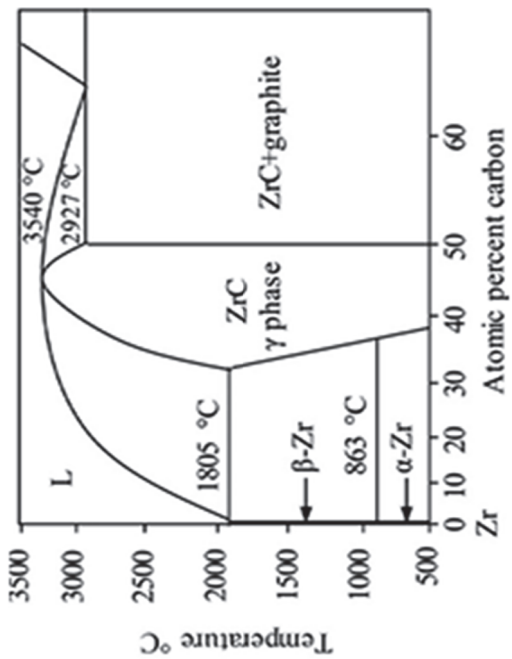
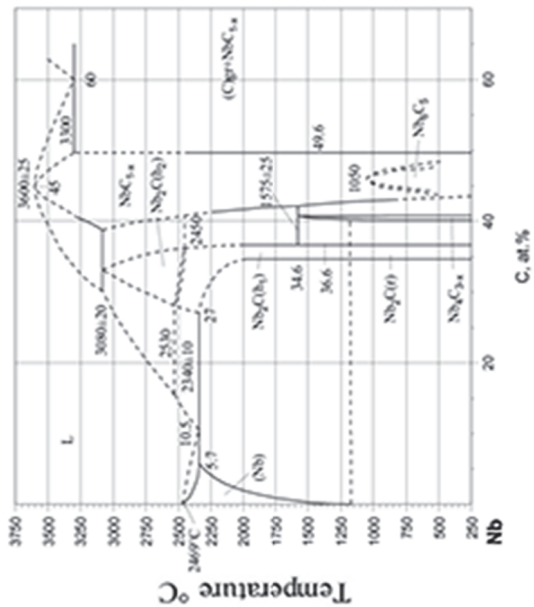


Рис. 4.1 (продовження). Діаграми стану подвійних систем Zr – C та Nb – C [79].

Таблиця 4.1. Кристалографічні дані монокарбідів MeC, синтезованих механохімічною обробкою шихти Me–ВНТ в високоенергетичному планетарному млині.

Карбід	Наші дані для продуктів МХС шихти Me–ВНТ					Літературні дані для карбідів, отриманих з шихти Me–графіт				
	Продукти МХС		Продукти МХС після відпалу при 973 К			Продукти МХС		Карбіди, отримані традиційним методом		
	Період трапки, <i>a</i> , нм	Період трапки, <i>a</i> , нм	<i>R_B</i>	Вміст Me, ат. %	Формула	Період трапки, <i>a</i> , нм	Період трапки, <i>a</i> , нм	Вміст Me, ат. %	Формула	
TiC	0,4297(9)	0,4301(1)	0,037	48,3	Ti _{0,97} C	0,4311	0,432	51,3	TiC _{0,95}	
ZrC	0,4651(8)	0,4655(1)	0,037	49,6	Zr _{0,99} C	0,4651	0,4695	51,3	ZrC _{0,95}	
HfC	0,4589(1)	0,4588(1)	0,013	50,0	HfC		0,4626	50,0	HfC	
VC	0,4154(5)	0,4156(1)	0,034	47,0	V _{0,94} C	0,4133	0,4416	53,1	VC _{0,88}	
NbC	0,4447(2)	0,4446(1)	0,022	46,8	Nb _{0,92} C	0,4422	0,4468	51,3	NbC _{0,95}	
TaC	0,4435(9)	0,4436(2)	0,035	46,7	Ta _{0,94} C	–	–	50,0	TaC _{0,95}	

На типових дифрактограмах кінцевих продуктів синтезу шихти *Me-VHT* (1:1) (рис. 4.2) добре видно значне уширення усіх дифракційних піків, з врахуванням яких були визначені середні значення розмірів кристалітів *D* та значення мікродеформації кристалічних ґраток є *MX* синтезованих карбідів *MeC* (Таблиця 4.2). Проведені розрахунки свідчать, що розраховані значення *D* для них зазвичай складають 10–30 нм, а значить, отримані продукти *MX* синтезу є нанокристалічним матеріалом.

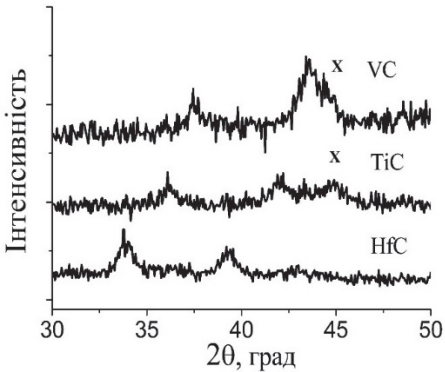


Рис. 4.2. Дифрактограми кінцевих продуктів синтезу *MX* обробленої шихти *Me-VHT*, випромінювання $\text{CuK}\alpha$ [58].

Аналіз отриманих результатів свідчить, що термін обробки, необхідний для повного перетворення вихідних компонентів шихти у відповідний монокарбід, корелює з ентальпією його утворення ΔH_f^0 (докладніше про це йдеться далі). Більше того, значення ентальпії утворення монокарбіду *MeC* виявилось зручним параметром для аналізу характеру зміни розмірів кристалітів цих фаз. При цьому, чим вище ентальпія формування карбіду, тим менше розмір зерна *MX* синтезованої фази *MeC* (рис. 4.3, *a*).

Таблиця 4.2. Розмір кристалітів та значення мікродеформації кристалічної ґратки карбідів MeC, які утворюються методом МХ синтезу шихти Me-VNT в планетарному млині.

Карбід	Кінцевий продукт МХС		Продукти МХС після відпаду при 973 К	
	Розмір кристалітів, D , нм	Деформація ґратки, ϵ , %	Розмір кристалітів, D , нм	Деформація ґратки, ϵ , %
TiC	24(1)	2,54(5)	22(2) ¹⁾ / 11(1) ²⁾	1,15(4)
ZrC	33(3)	1,24(4)	26(2) / 13(1)	1,26(4)
HfC	32(3)	2,27(5)	29(3) / 4(1)	1,59(5)
VC	10(2)	2,34(5)	12(2) / 7(1)	1,45(4)
NbC	13(1)	1,39(4)	8(1) / 8(1)	0,47(1)
TaC	19(2)	1,85(4)	14(1) / 9(1)	1,73(2)

¹⁾ Розраховані методом Вільямсона – Хола.

²⁾ Розраховані методом апроксимації.

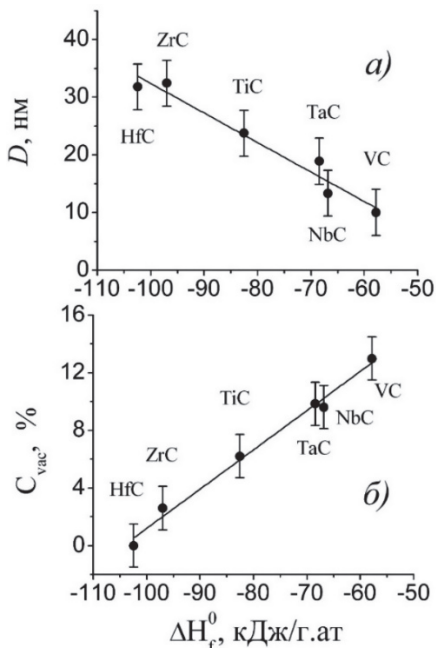


Рис. 4.3. Розмір кристалітів D (а) та концентрація вакансій C_{vac} у металевій підґратці (б) карбідів MeC , отриманих МХС в залежності від значення ентальпії утворення цих монокарбідів [58, 78].

Слід також зазначити, що згідно з результатами рентгенівського фазового аналізу утворення монокарбідів MeC супроводжується зносом матеріалу планетарного млина (матеріалу стаканів та кульок, які зроблені зі сталі). Тому за даними рентгенівської дифракції відібрані пробні зразки разом з карбідом MeC містять домішок α -Fe фази (на Рис. 4.2 ці піки позначені як "х"), кількість якої збільшується із збільшенням часу обробки.

Для усунення забруднення зразків від заліза всі отримані кінцеві продукти МХС були оброблені в 50 % розчині соляної кислоти, а потім 5 разів промиті від осаду $FeCl_2$ в дистильованій воді. Очищені таким чином порошки висушували при кімнатній температурі протягом 48 годин.

Після проведення описаних процедур вміст заліза в оброблених таким чином зразках за даними рентгеноспектрального аналізу не перевищував 0,2 ваг. %.

На жаль, через значне уширення та невелику кількість дифракційних піків, присутніх на дифрактограмах кінцевих продуктів МХС (рис. 4.2), провести коректне уточнення кристалічної структури утворених карбідів було неможливо. Отже, хімічно оброблені в розчині HCl та очищені від заліза кінцеві продукти синтезу відпалювали протягом 2 годин при 973 К в атмосфері аргону, в результаті чого додаткова мікрореформація кристалічної ґратки була

зменшена, і, отже, загальний вигляд дифрактограм було суттєво поліпшено (рис. 4.4).

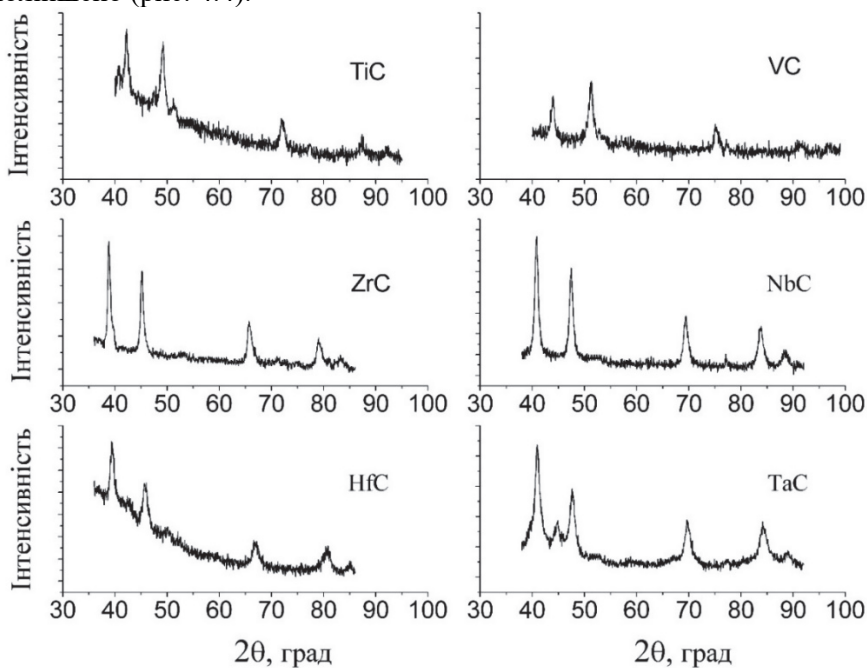


Рис. 4.4. Дифрактограми кінцевих продуктів МХС шихти *Me*-ВНТ після їх обробки HCl та відпалу при 973 К, випромінювання $\text{CoK}\alpha$ [78].

Рентгенівське дослідження показало, що значення періодів ґраток монокарбідів *MeC*, які існують у відпалених зразках, близькі до значень періодів ґраток цих фаз у відповідних кінцевих продуктах МХС (таблиця 4.1), тоді як дифракційні піки на дифрактограмах відпалених зразків значно загострюються (рис. 4.4). Визначені за методом Вільямсона – Хола та методом апроксимації значення D та ϵ для фаз *MeC* після відпалу зразків при 973 К наведені в таблиці 4.2. Видно, що відпал зазвичай супроводжується зменшенням мікрODEформації кристалічної ґратки, тоді як розміри кристалітів при цьому практично не змінюються.

Завдяки загостренню піків, присутніх на дифрактограмах відпалених продуктів синтезу, а також збільшенню кількості цих піків уточнення кристалічної структури отриманих фаз *MeC* стає

можливим. Відповідні розрахунки були проведені в рамках моделі структури типу NaCl (просторова група $Fm\bar{3}m$): атоми Me в $4(a)$ $0\ 0\ 0$, а атоми C в $4(b)$ $0,5\ 0,5\ 0,5$. При цьому уточнювали як заповнення атомами металу та вуглецю позицій $4(a)$ та $4(b)$, так і значення ізотропних температурних факторів. Коректність проведених розрахунків контролювали значенням коефіцієнта розбіжності R_B , який при розрахунках не перевищував $0,04$ (таблиця 4.1). Перед усім отримані результати уточнення кристалічної структури монокарбідів MeC показали наявність вакансій у $4(a)$ позиції, заповненої атомами металу, хоча в термодинамічно стабільних карбідах ця правильна система точок зазвичай повністю заповнена атомами металу на відміну від дефектної позиції $4(b)$, яка заповнюється атомами вуглецю лише частково. Наявність вакансій у металевій підгратці приводить до значного зсуву складу МХС карбідів MeC в бік збільшення кількості вуглецю (таблиця 4.1), що також підтверджується даними РСМА.

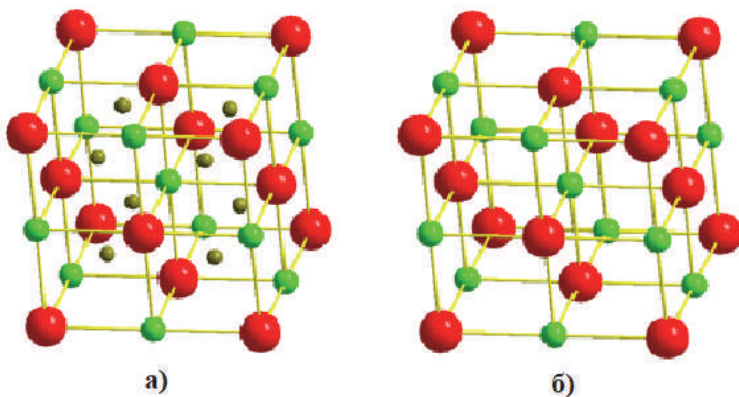


Рис. 4.5. Кристалічна структура монокарбіду MeC , синтезованого методом механохімічного синтезу (а), та структура звичайного монокарбіду MeC (б) (великі кружки – атоми металу, світлі кружки – атоми вуглецю в положенні $4(b)$, темні малі кружки – додаткові атоми вуглецю в положенні $8(c)$).

Однак, окрім запропонованої вище моделі розподілу атомів металу та вуглецю в рамках структури типу NaCl з дефектністю обох позицій $4(a)$ та $4(b)$, можливим є й варіант розташування додаткових атомів вуглецю в правильній системі точок $8(c)$ $0,25\ 0,25\ 0,25$. Проведені для цієї моделі структурні розрахунки вказали на те, що

введення до цієї правильної системи точок додаткових атомів вуглецю, суттєво покращує значення фактору розбіжності R_B , але ніяк не впливає на склад сполуки, розрахованої раніше в рамках структури типу NaCl. Характер розташування атомів в моделі з додатковими атомами вуглецю та в моделі структури типу NaCl, зображено на рис. 4.5.

Координаційний багатогранник атомів вуглецю, які розташовані в позиції 4(b), являє собою октаедр (рис. 4.6). В той час як при розташуванні додаткових атомів вуглецю в положенні 8(c), вони набувають кубічне оточення з атомів металу та інших кристалографічно нееквівалентних атомів вуглецю.

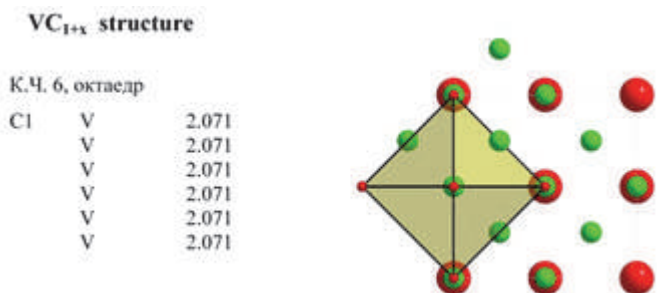


Рис. 4.6. Проекції структури карбиду VC_{1+x} на вісь XY та координаційний багатогранник атомів вуглецю в положенні 4(b) [58].

Якщо припустити, що запропонована модель з додатковими атомами вуглецю в правильній системі точок 8(c) коректно описує структуру монокарбиду, який утворюється в результаті МХС (рис. 4.5), то при уточненні цієї моделі можна в тому числі розрахувати і кількість атомів вуглецю, які в карбіді MeC зі структурою типу NaCl центрують кубічні пустоти (таблиця 4.3).

Таблиця 4.3. Розподіл атомів компонентів за правильними системами точок просторової групи $Fm\bar{3}m$ в монокарбідах MeC, синтезованих МХС.

Карбід	Розподіл атомів, ат.%			R_B
	<i>Me</i>	Вуглець		
	4(a)	4(b)	8(c)	
TiC	48,5	48,1	3,4	0,018
ZrC	49,4	48,2	2,4	0,009
HfC	50,0	50,0	0	0,013

VC	46,8	50,4	2,8	0,014
NbC	46,1	52,8	1,3	0,015
TaC	46,7	52,3	1,2	0,021

Використовуючи дані структурних розрахунків, які було виконано в рамках дефектної структури типу NaCl, можна оцінити концентрацію вакансій $C_{vac}(\%)$ в монокарбідах MeC , приймаючи що $C_{vac} = C_{Me}/C'_{Me}$, де C_{Me} – вміст металів у МХС карбідах; C'_{Me} – це вміст металу в звичайному монокарбіді. З врахуванням цього показано, що отримані значення C_{vac} корелюють зі значенням ΔH_f^0 для кожної МХС фази MeC (рис. 4.3, б). А саме, чим складніше утворення карбіду, тим більше вакансій накопичується в його структурі.

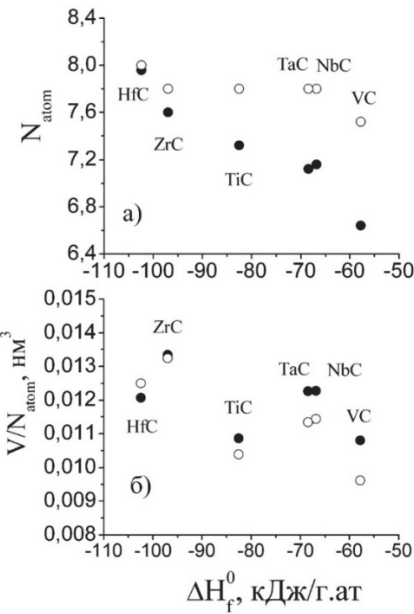


Рис. 4.7. Залежності розрахованого значення загальної кількості атомів в структурах карбідів MeC (а) та парціального об'єму на атом карбіду (б) від ентальпії утворення (дані для звичайних MeC позначені як \circ , та дані для продуктів МХС позначені як \bullet). [78]

Природно, що наявність вакансій призводить до зменшення загальної кількості атомів в структурі N_{atom} , яка була розрахована як для МХС карбідів, так для звичайних монокарбідів (таблиця 4.1). Показано, що розрахункове значення N_{atom} також корелює з ентальпією утворення карбідів MeC (рис. 4.7, а). Більш того, якщо це значення для звичайних карбідів трохи змінюється, то для МХС карбідів воно монотонно зростає (від карбіду VC до карбіду HfC, для якого значення N_{atom} відповідає стехіометричному). На нашу думку, саме наявність структурних вакансій у металевій підґратці впливає на зменшення періодів ґратки отриманих монокарбідів MeC (табл. 4.1).

Використовуючи наведені в табл. 4.1 дані, можна розрахувати парціальний об'єм на один атом в структурі MeC як V/N_{atom} . Результати проведених розрахунків показали, що ця величина для карбідів групи IVb (TiC, ZrC, HfC), синтезованих методом МХС, є дуже близькою до відповідних значень для звичайних карбідів, тоді як це значення для карбідів Vb групи (VC, NbC, TaC) є дещо вищим (рис.4.7, б).

Для вивчення морфології частинок монокарбідів MeC , що утворюються методом МХС з шихти Me -ВНТ, хімічно очищені порошки кінцевих продуктів синтезу досліджували методами електронної мікроскопії. У результаті було показано, що слідів вихідних металів ці зразки не містять. Натомість, згідно даних рентгенівської дифракції та РСМА нанокристаліти MeC (розміром 10–30 нм) формують великі агломерати (рис. 4.8). Крім того показано, що чим менші за розміром кристаліти MeC (табл. 4.2), тим менший за розміром агломерат утворюється (рис. 4.8, а). Отже, найбільші частинки порошку притаманні МХС карбіду HfC, а найменші – карбіду VC. Більш того, на поверхні частинок-агломератів наявні індивідуальні нанокристали MeC , як це чітко видно на рис. 4.8, б, отриманому при великому збільшенні.

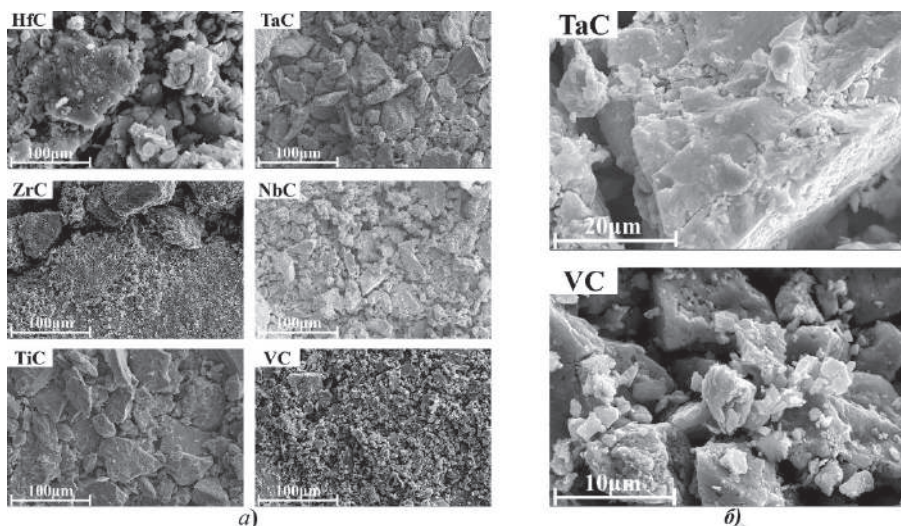


Рис. 4.8. Мікрофотографії кінцевих продуктів шихти Me -ВНТ після МХС обробки. Збільшення $\times 1000$ (а), $\times 10000$ (б) [58].

Таким чином, нами показано [58, 78], що нанорозмірні монокарбіди TiC, ZrC, HfC, VC, NbC та TaC з модифікованою структурою типу NaCl за короткий час (80–400 хв) можна успішно синтезувати з елементарних металів і вуглецевих нанотрубок шляхом механічного сплавлення еквіатомної шихти у високоенергетичному планетарному млині.

4.1.2. Синтез карбідів ітрію

З літератури відомо, що окрім широко відомого карбіду Y_2C_3 при взаємодії ітрію з вуглецем утворюється низка карбідів (Рис. 4.9), дані про склад та кристалічну структуру яких вельми суперечливі, а саме, Y_3C (структура невідома), $YC_{0,44}$ (структура типу NaCl, $a = 0,5115$ нм), Y_2C (Ho_2C , $a = 0,3617$ нм, $c = 1,796$ нм), Y_4C_5 ($PbCl_2$, $a = 0,6574$ нм, $b = 1,1918$ нм, $c = 0,3669$ нм), $Y_{15}C_{19}$ ($Sc_{15}C_{19}$, $a = 0,794$ нм, $c = 1,588$ нм), Y_2C_3 (Pu_2C_3 , $a = 0,8233$ нм), YC_2 (CaC_2 , $a = 0,3685$ нм, $c = 0,6211$ нм). Саме ці дані були використані для ідентифікації фазових складових, які утворюються в продуктах механохімічного синтезу шихти Y-BHT.

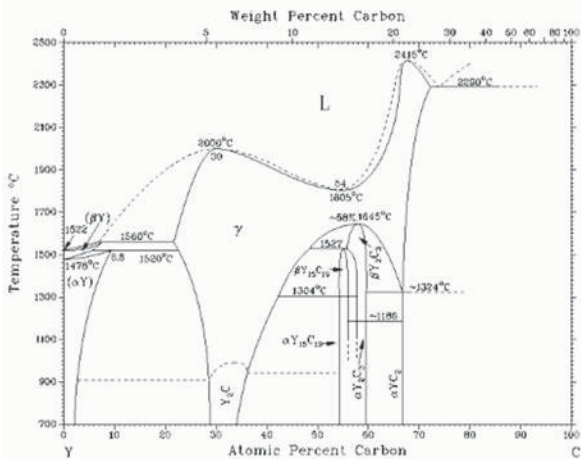


Рис. 4.9. Діаграма стану системи Y-C [79]

Згідно даних рентгенівського фазового аналізу, проба, що була відібрана після 60 хв обробки у планетарному млині шихти Y-BHT

(1:1) вихідних продуктів шихти (ітрію) вже не містить (рис. 4.10). Показано, що фазовий склад цієї проби формують два карбіди ітрію, а саме, відомий карбід $YC_{0,44}$ з періодом ґратки $a = 0,5015$ нм та новий карбід YC_x , дифракційний спектр якого було проіндексовано у гексагональній ґратці з періодами $a = 0,9041$ нм, $c = 0,6296$ нм. Подальша обробка шихти не приводить до зміни фазового складу продуктів синтезу, проте періоди ґратки обох фаз поступово зменшуються. Так, для $YC_{0,44}$ період ґратки $a = 0,4917$ нм після 120 хв обробки шихти в млині та $a = 0,4894$ нм після 180 хв. В свою чергу, для YC_x період ґратки $a = 0,8978$ нм, $c = 0,6213$ нм після 120 хв обробки шихти та $a = 0,8903$ нм, $c = 0,6171$ нм після 180 хв її обробки. Особливо слід зазначити, що проба, відібрана після 180 хв обробки, в якості додаткової фази містить α -Fe, тобто матеріал, з якого виготовлено стакан та кульки планетарного млина (сталь). Таке наявне стирання поверхні стінок реактора опосередковано свідчить про високу міцність синтезованого матеріалу, тобто, про утворення карбіду ітрію.

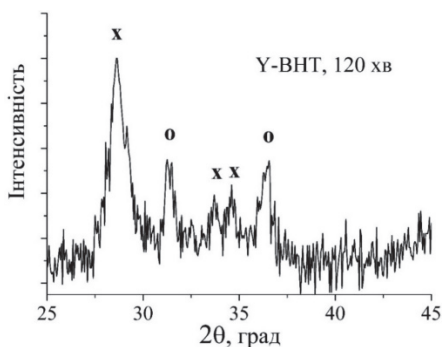
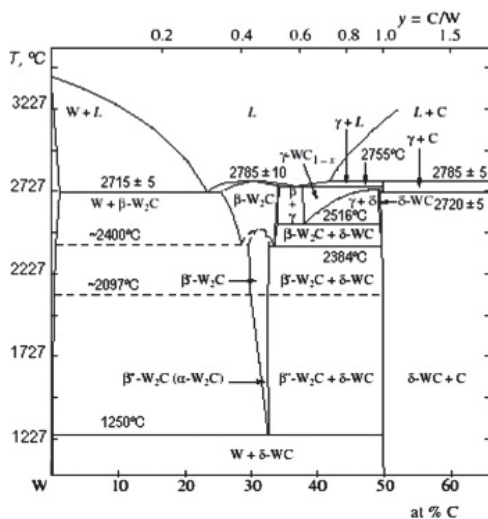


Рис. 4.10. Фрагмент дифракто-грами продукту синтезу шихти Y-BHT (1:1) після її обробки в планетарному млині, випромінювання $CuK\alpha$. Відбиття карбіду YC_x позначено як “x”, $YC_{0,44}$ як “o” [58].

Таким чином, нами була показано ефективність використання вуглецевих нанотрубок для механохімічного синтезу як відомих, так і нових карбідів ітрію. Отримані при цьому результати викладено в роботі [58].



(б)

Рис. 4.11. Діаграми стану подвійних систем Мо – С (а) і W – С (б) [79].

Дифрактограми дослідних проб шихти Мо-ВНТ (2:1), обробленої в планетарному млині 4 та 5 год (рис.4.12), подібні одна одній і добре індексуються в гексагональній ґратці з періодами $a = 0.2991(5)$ нм, $c = 0.4744(2)$ нм.

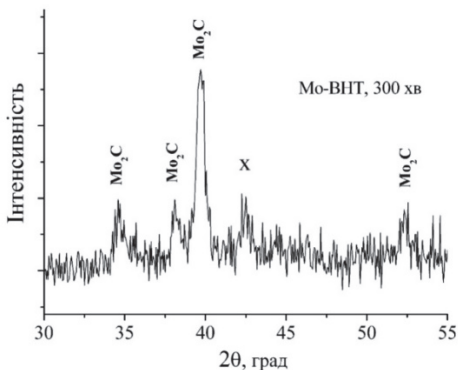


Рис. 4.12. Фрагмент дифракто-грами продукту синтезу шихти Мо-ВНТ (2:1) після її обробки в планетарному млині, випромінювання $\text{CuK}\alpha$. Відбиття карбиду $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$ позначено як "x" [58, 80].

Приймаючи до уваги результати індексування дифрактограм продуктів синтезу (рис. 4.12), за пробну модель МХС карбиду Mo_2C перш за все була взята модель структури типу W_2C : просторова група $R\text{-}3m1$, Мо в $2(d)$ 0,333 0,667 0,25 та С в $1(a)$ 0 0 0. Хоча уточнення вільних параметрів зазначеної структури (текстури, ізотропного

температурного фактору, коефіцієнтів заповнення атомами відповідних позицій) і привело до хорошої узгодженості між експериментальними та розрахованими значеннями інтенсивності відбиттів (значення R_B біля 0,07), але розраховане значення вмісту в карбіді молібдену дорівнювало 58(1) ат.%, що для фази Mo_2C було явно замало. Виходячи з цього, для структури карбіду Mo_2C , синтезованого після 5 год МХ обробки, була взята інша структурна модель, а саме, модель структури типу $\zeta-Fe_2N$. Проведені в рамках цього структурного типу розрахунки привели вже до коректного значення складу цієї сполуки (табл. 4.4). Хоча слід зазначити, що в рамках цієї моделі розрахований вміст в сполуці вуглецю (≈ 38 ат.% C) і був дещо вищий, ніж характерний для збагаченого вуглецем твердого розчину на основі високотемпературного карбіду Mo_2C (≈ 35 ат.% C за літературними даними). Коректний результат було отримано також і при розрахунку структури продукту МХ синтезу в рамках орторомбічної моделі структури типу Mo_2C . Але, на наш погляд, перевагу слід все ж таки віддати більш симетричній структурній моделі типу $\zeta-Fe_2N$. Кристалічну структуру карбіду Mo_2C в моделі типу $\zeta-Fe_2N$ зображено на рис. 4.13, а її проекцію на вісь XU подано на рис. 4.14.

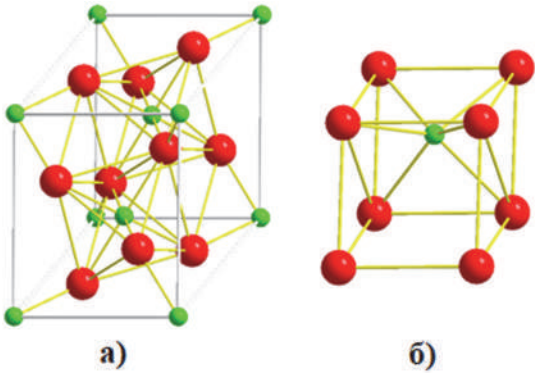
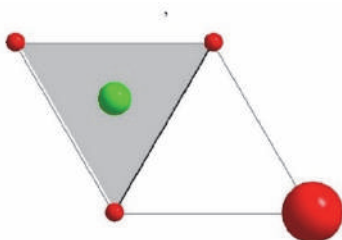
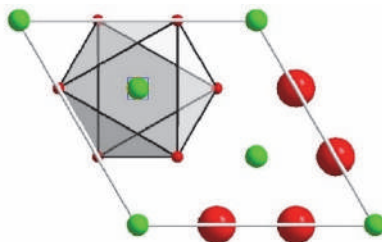


Рис. 4.13. Кристалічна структура карбідів Mo_2C (W_2C) (а) та WC (б), синтезованих методом механохімічного синтезу (великі кружки – атоми металу, малі кружки – атоми вуглецю).

Структура Mo_2C

К.Ч. 6, октаедр

C2	Mo	2,092
	Mo	2,092
	Mo	2,092
	Mo	2,092
	Mo	2,092
	Mo	2,092



Структура WC

К.Ч. 6, тригональна призма

C	W	2,173
	W	2,173
	W	2,175
	W	2,175
	W	2,175
	W	2,175

Рис. 4.14. Проекції структур карбідів Mo_2C та WC на вісь XY та координаційні багатогранники атомів вуглецю [58].

Таблиця 4.4. Кристалографічні дані карбідів Mo₂C та W₂C, синтезованих після 4 год обробки відповідної шихти в планетарному млині.

Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
Mo ₂ C (структура типу ζ-Fe ₂ N)					
Mo	<i>6k</i>	0,80(2)	0,333(1)	0	0,250(3)
C(1)	<i>2d</i>	1,00(1)	0,333	0,667	0,5
C(2)	<i>Ia</i>	1,00(1)	0	0	0
Просторова група <i>P-3Im</i> (но, 162)					
Періоди ґратки, нм $a = 0,5174(3); c = 0,4744(4)$					
Незалежні відбиття 16					
Температурна поправка, нм ² $B = 1,92(6) \cdot 10^{-2}$					
Розрахований склад сполуки 61,7(3) Mo + 38,3(3) C					
Фактор розбіжності $R_f = 0,056$					
W ₂ C (структура типу ζ-Fe ₂ N)					
W	<i>6k</i>	0,93(1)	0,333(1)	0	0,280(3)
C(1)	<i>2d</i>	1,00(1)	0,333	0,667	0,5
C(2)	<i>Ia</i>	1,00(1)	0	0	0
Просторова група <i>P-3Im</i> (но, 162)					
Періоди ґратки, нм $a = 0,5168(3); c = 0,4710(4)$					
Незалежні відбиття 27					
Температурна поправка, нм ² $B = 1,80(2) \cdot 10^{-2}$					
Розрахований склад сполуки 65,1(3) W + 34,9(3) C					
Фактор розбіжності $R_B = 0,049$					

Згідно даних фазового аналізу, утворення карбіду Mo_2C супроводжується натиранням матеріалу млина (стаканів та кульок, зроблених зі сталі). Після цього сталь (фактично $\alpha\text{-Fe}$) взаємодіє з продуктами синтезу з утворенням складного кубічного карбіду $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$ з періодом ґратки $a = 1,113(1)$ нм (на рис. 4.12. відбиття цієї фази помічено “x”).

Розраховані за методом Вільямсона-Хола середні значення розміру кристалітів карбіду Mo_2C складають $D = 5\text{--}7$ нм, а величина мікрореформації його кристалічної ґратки – біля 0,5%.

4.2.2. Синтез карбідів W_2C та WC

Діаграму стану системи W-C подано на рис. 4.11 [79], згідно якої для цього при складі W_2C цьому карбіду властиві три поліморфні модифікації, а саме: низькотемпературна (1250 – 2100 °C) з власним структурним типом W_2C , високотемпературна (2100 – 2400 °C) зі структурою типу Mo_2C (спотворена структура типу $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$) та високотемпературна (2400 – 2780 °C) зі структурою типу $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$. Карбід WC поліморфних модифікацій не має.

Отримані нами дані рентгенівського дослідження свідчать, що основною фазовою складовою досліджуваних проб, відібраних після 4 год МХ обробки в планетарному млині, стає карбід W_2C (рис. 4.15).

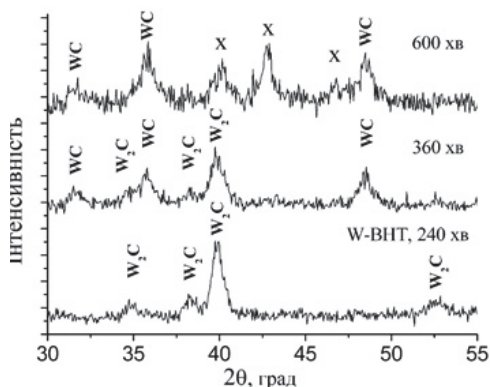


Рис. 4.15. Фрагменти дифрактограм продуктів МХ синтезу шихти W-ВНТ (1:1) після її обробки в планетарному млині, випромінювання $\text{CuK}\alpha$. Відбиття карбіду $\text{W}_6\text{Fe}_6\text{C}$ позначено як “x” [58, 80].

Оскільки дифрактограми усіх трьох згаданих вище структурних типів (а саме, W_2C , $\zeta\text{-Fe}_2N$ та Mo_2C) дуже схожі, а самі структури відрізняються лише внутрішньою деформацією, то кожен з цих структурних типів було протестовано в якості пробної моделі для визначення кристалічної структури карбиду W_2C , що утворюється після 4 год обробки шихти в планетарному млині.

Перший розрахунок був зроблений в рамках найбільш простої структури власного типу W_2C (просторова група $P\text{-}3m1$, $a = 0,2984(4)$ нм, $c = 0,4710(4)$ нм): W в $2(d)$ 0,333 0,667 0,25 і C в $1(a)$ 0 0 0. Варіювання усіх можливих вільних параметрів структури не привело до хорошої узгодженості експерименту та розрахунку (R_B був вищим за 0,09 при аномальному значенні розрахованого вмісту в структурі вольфраму – 56(1) ат.%). Тому подальші розрахунки для структури карбиду W_2C були зроблені як в рамках моделі структури ромбічного типу Mo_2C , так і в рамках моделі структури гексагонального типу $\zeta\text{-Fe}_2N$. Правильність цих розрахунків контролювали значенням фактору розбіжності R_B , який після уточнення для кожної моделі не перевищував значення 0,05. В результаті для структури карбиду W_2C було вибрано більш симетричну модель, а саме, модель структури типу $\zeta\text{-Fe}_2N$ (табл. 4.4). Розрахунок також показав, що у положенні $6(k)$, заповненому атомами вольфраму, існують вакансії, наявність яких приводить до зсуву складу карбиду W_2C в збагачений на вуглець бік твердого розчину на основі його високотемпературної модифікації (до ≈ 35 ат.% C).

Подальша обробка шихти W–ВНТ (1:1) в планетарному млині веде до поступового перетворення $W_2C \rightarrow WC$, яке повністю закінчується після 10 год розмелювання (рис. 4.15). За результатами фазового аналізу видно, що утворення монокарбиду WC супроводжується суттєвим натиранням матеріалу кульового млина, наслідком чого має місце утворення кубічного карбиду W_6Fe_6C з $a = 1,093(1)$ нм. Тому разом із фазою WC, кінцева проба (10 год обробки), як домішок, містить фазу W_6Fe_6C (на рис. 4.15 позначена як "x").

Уточнення кристалічної структури показало, що карбід WC кристалізується у повністю заповненій атомами вольфраму та вуглецю структурі (власний структурний тип, просторова група $P\text{-}6m2$, $a = 0,2874(4)$ нм, $c = 0,2811(5)$ нм): W в $1(a)$ 0 0 0; C в $1(d)$ 0,333 0,667 0,5 ($R_B = 0,054$). Кристалічна структура карбиду WC представлена на рис.

4.13, а її проекція на вісь XU зображена на рис. 4.14. Середні значення розміру кристалітів MX синтезованого карбіду WC згідно відповідних розрахунків складають 4–7 нм.

Отже, отримані нами результати [80, 81] показують, що обробка шихти W -ВНТ (1:1) в планетарному млині тривалістю 4 год веде до утворення карбіду W_2C , який при подальшому розмелюванні взаємодіє із залишковими ВНТ та поступово перетворюється в монокарбід WC . Слід також зазначити, що першочерговий механохімічний синтез високотемпературного карбіду W_2C (структура типу ζ - Fe_2N) є очікуваним, оскільки він утворюється конгруентно при 2775 °С. На другій стадії обробки, що триває 6 год, проходить перетворення



І нарешті, після 10 годин MX обробки вихідної шихти монокарбід WC стає основною фазовою складовою продукту синтезу.

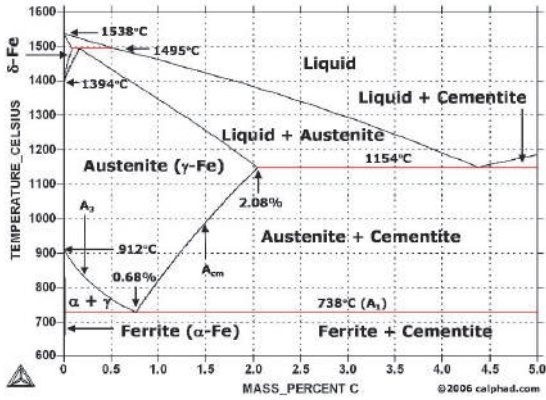
4.3. Карбіди VIIIb групи

Процес утворення двох карбідів VIIIb групи Fe_3C та Co_3C вивчали методами рентгенівської дифракції та електронної мікроскопії дослідних зразків, які відбирали після певного часу обробки вихідної шихти Me -ВНТ (3:1) в планетарному кульовому млині [82,83,58]. Вихідні метали, що входили до складу шихти, охарактеризовано в Таблиці 2.1.

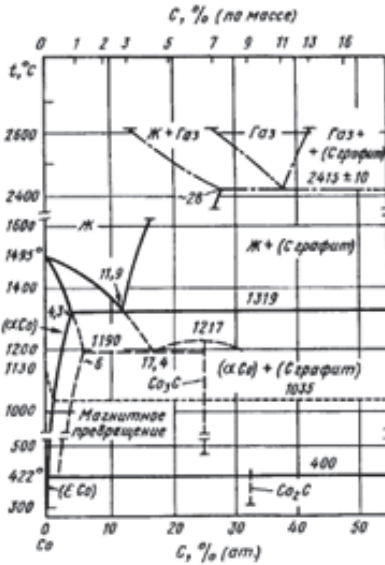
4.3.1. Синтез карбіду Fe_3C

Фрагмент діаграми стану системи Fe - C в багатій на залізо області концентрацій приведено на рис. 4.16.

За даними рентгенівського фазового аналізу найбагатший на залізо карбід Fe_3C з'являється в дослідних зразках вже після 200 хв розмелювання шихти Fe -ВНТ (3:1), де ця фаза співіснує із твердим розчином занурення на основі α - Fe . Значну кількість фази Fe_3C було зафіксовано також в дослідному зразку, відібраному після 300 хв обробки шихти в планетарному кульовому млині (рис. 4.17).



Система Fe – C



Система Co – C

Рис. 4.16. Фрагменты диаграмм stanu подвійних систем Me-C [79].

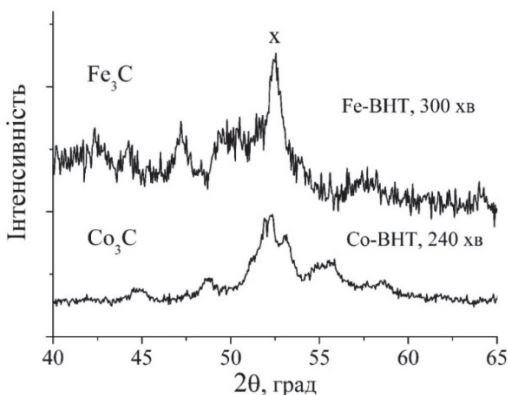


Рис. 4.17. Фрагменти дифрактограм продуктів синтезу шихти *Me*-ВНТ після її обробки в планетарному млині, випромінювання $\text{CoK}\alpha$. Відбиття α -Fe позначено як "x" [58].

Індексування отриманої дифрактограми (рис. 4.17) та подальше уточнення кристалічної структури вказує на те, що синтезована з шихти Fe–ВНТ фаза в дійсності є карбідом Fe_3C (табл. 4.5). Слід також зазначити, що значення періодів ґратки, отримані для фази Fe_3C ($a = 0,5106(9)$, $b = 0,6774(7)$, $c = 0,4526(1)$), більші, ніж ті, які зазвичай властиві цьому карбїду, а саме: $a = 0,5089$ нм, $b = 0,6743$ нм, $c = 0,4526$ нм.

Аналіз отриманих результатів структурних розрахунків (Таблиця 4.5) показує, що механохімічне сплавлення шихти Fe–ВНТ веде до утворення карбїду $\text{Fe}_3\text{C}_{1+x}$ з надлишковими атомами вуглецю, які занурюються в кристалічну ґратку карбїду і займають додаткову до типу Fe_3C правильну систему точок (позиція 4(a) в просторовій групі $Pm\bar{3}n$, No.=62). Збільшення кількості вуглецю веде до зсуву складу цього карбїду зі стехіометричного від 25 до 28 ат.% С.

В цілому, виходячи з характеру розміщення атомів компонентів за правильними системами точок, кристалічну структуру карбїду $\text{Fe}_3\text{C}_{1+x}$ можна розглядати як новий структурний тип неорганічних сполук. Кристалічну структуру цього карбїду зображено на рис. 4.18, а її проєкцію на площину YZ представлено на рис. 4.19.

Таблиця 4.5. Кристалографічні дані карбиду Fe₃C, синтезованого після 4 год обробки шихти Fe–ВНТ (3:1) в планетарному млині.

Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
Продукт синтезу Fe ₃ C (структурний тип FeC _{1+x})					
Fe(1)	8d	1,00(1)	0,198(6)	0,055(4)	0,322(6)
Fe(2)	4c	1,00(1)	0,039(7)	0,25	0,844(6)
C(1)	4c	1,00(1)	0,949(10)	0,25	0,513(12)
C(2)	4a	0,17(4)	0	0	0
Просторова група <i>Pmna</i> , No.=62					
Періоди ґратки, нм 0,5106(9); 0,6774(7); 0,4526(1)					
Незалежні відбиття 62					
Температурна поправка, нм ² $B = 2,15(2) \cdot 10^{-2}$					
Розрахований склад сполуки 71,9(3) Fe + 28,1(3) C					
Фактор розбіжності $R_B = 0,075$					
Консолідований продукт синтезу Fe ₃ C (структурний тип FeC _{1+x})					
Fe(1)	8d	1,00(1)	0,193(4)	0,065(2)	0,348(5)
Fe(2)	4c	1,00(1)	0,059(3)	0,25	0,845(8)
C(1)	4c	1,00(1)	0,966(10)	0,25	0,507(12)
C(2)	4a	0,32(8)	0	0	0
Просторова група <i>Pmna</i> , No.=62					
Періоди ґратки, нм 0,5121(4); 0,6779(5); 0,4550(3)					
Незалежні відбиття 62					
Температурна поправка, нм ² $B = 3,65(2) \cdot 10^{-2}$					
Розрахований склад сполуки 69,5(3) Fe + 30,5(4) C					
Фактор розбіжності $R_B = 0,062$					

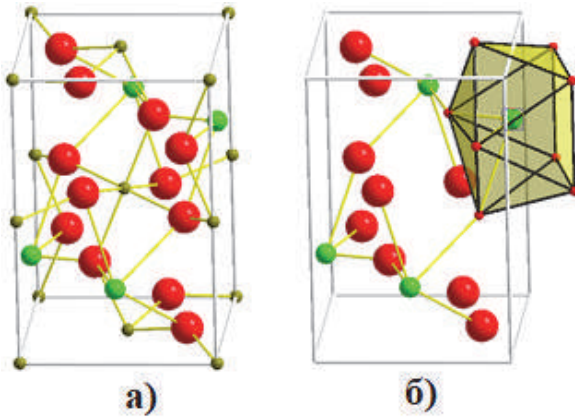


Рис. 4.18. Кристалічна структура карбідів Fe_3C_{1+x} та Co_3C_{1+x} (а) синтезованих методом механохімічного синтезу, поряд із кристалічною структурою цементиту Fe_3C (б) (великі кружки – атоми металу, світлі кружки – атоми вуглецю, малі кружки – додаткові атоми вуглецю).

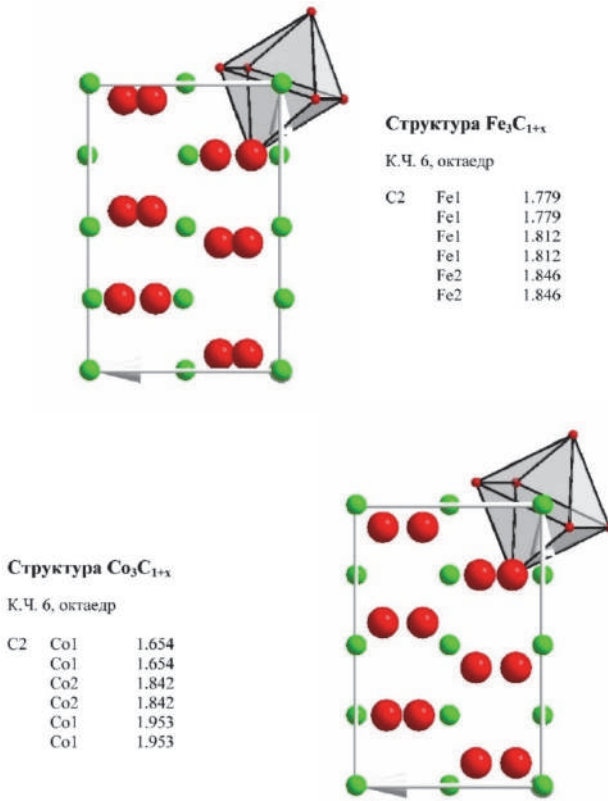


Рис. 4.19. Проекції структур карбідів Fe_3C_{1+x} та Co_3C_{1+x} на вісь YZ та координаційні багатогранники додаткових атомів вуглецю з положення 4(а) [58].

Відомо, що кристалічна структура цементиту Fe_3C містить чотири еквівалентних порожніх октаедри з атомів заліза по вершинах (Fe_6) та із центрами (000) , $(0 \frac{1}{2} 0)$, $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$ і $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. Саме ці порожні октаедри частково заповнюються атомами вуглецю при утворенні МХС карбїду $\text{Fe}_3\text{C}_{1+x}$ (рис. 4.19).

З рис. 4.17 видно, що дифракційні піки, які присутні на дифрактограмі продукту синтезу карбїду $\text{Fe}_3\text{C}_{1+x}$, значно уширені (розраховане за ними значення розміру кристалітів складає 5 – 8 нм), що ускладнює коректне проведення розрахунку кристалічної структури. Саме тому отриманий порошковий продукт синтезу спікали при високому тиску та високій температурі (НР-НТ метод, 8 ГПа, 850 °С, 40 с витримки). Для створення тиску було використано комірку високого тиску типу тороїд.

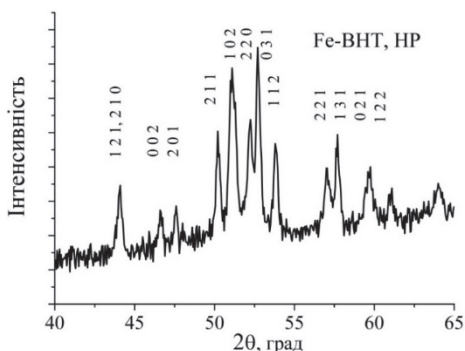


Рис. 4.20. Фрагмент дифрактограми кінцевого продукту МХ синтезу шихти Fe-BHT після його НР-НТ спікання, випромінювання $\text{CoK}\alpha$ [58].

Дифрактограма консолідованого таким чином зразка наведена на рис.4.20. Розраховані значення періодів ґратки фази $\text{Fe}_3\text{C}_{1+x}$ в цьому зразку дещо вищі ($a = 0.5121(4)$ нм, $b = 0.6779(5)$ нм, $c = 0.4550(3)$ нм), ніж ті, що притаманні вихідному продукту синтезу (табл.4.5).

Розрахунок кристалічної структури підтвердив правильність запропонованої для карбїду $\text{Fe}_3\text{C}_{1+x}$ моделі і показав, що розчинність в ній вуглецю під дією тиску зростає до 30,5 ат.% (Таблиця 4.5).

4.3.2. Синтез карбїду Co_3C

Фрагмент діаграми стану системи Co-C в багатій на кобальт області концентрацій, приведений на рис. 4.16, характеризується

утворенням карбіду Co_3C із кристалічною структурою типу Fe_3C цементит.

Згідно результатів рентгенівського фазового аналізу проба, яка була відібрана після 60 хв витримки вихідної шихти у планетарному млині, містить виключно відбиття гексагонального кобальту з періодами ґратки $a = 0,2508(5)$ нм та $c = 0,4076(4)$ нм, які є дещо більшими за ті, що притаманні періодам ґратки вихідного порошку кобальту: $a = 0,2507(2)$ нм та $c = 0,40694(4)$ нм. Рентгенівський фазовий аналіз показав, що карбід Co_3C з дифрактограмою, подібною на дифрактограму карбіду Fe_3C (рис. 4.17), з'являється в дослідних зразках після 150 хв розмелювання шихти та співіснує із твердим розчином на основі гексагональної модифікації Co . Значну ж кількість фази Co_3C було зафіксовано в дослідному зразку, відібраному після 240 хв обробки шихти в планетарному млині. Звертає на себе увагу той факт, що кристалічна ґратка цієї фази майже на 2 % компактніша, а саме, періоди ґратки $a = 0,4982(3)$ нм, $b = 0,6715(6)$ нм, $c = 0,4457(7)$ нм, $V = 0,1491(2)$ нм³ для карбіду Co_3C , синтезованому нами механічним сплавленням; та періоди ґратки $a = 0,5033$ нм, $b = 0,6731$ нм, $c = 0,4483$ нм, $V = 0,1519$ нм³ для карбіду Co_3C , синтезованому в роботі [84]. Слід також зазначити, що автори роботи [85] не проводили уточнення періодів кристалічної ґратки карбіду Co_3C , одержаного ними методом механохімічного синтезу з шихти Co –графіт, а при ідентифікації цієї фази лише посилалися на PDF дані (картка PDF 26-0450, $a = 0,4993$ нм, $b = 0,6707$ нм, $c = 0,4444$ нм, $V = 0,1488$ нм³). Й саме ці періоди кристалічної ґратки є близькими до тих, що отримані нами для фази Co_3C , синтезованої з шихти Co –ВНТ.

Уточнення кристалічної структури карбіду Co_3C , яке включає уточнення координатних, теплових параметрів структури та коефіцієнтів заповнення атомами відповідних правильних систем точок, спочатку було проведено в рамках структурного типу Fe_3C . За вихідні координатні параметри атомів при цьому брали значення, наведені для карбіду Co_3C в роботі [84]. При цьому, зважаючи на те, що уточнення кристалічної структури карбіду Co_3C проведено нами для зразка, що містить незначну кількість вихідного кобальту, а також те, що відбиття цієї фази значно уширені (рис. 4.17), координати легких атомів вуглецю приймали за даними роботи [84], а варіювали лише положення атомів кобальту.

Проте в результаті проведених розрахунків було отримано, що в карбіді Co_3C , синтезованому нами методом механохімічного сплавлення шихти Co –ВНТ, по-перше, атоми кобальту суттєво зсунені з положень, притаманних карбиду Co_3C , отриманому іншим методом, а по-друге, в структурі цього карбиду також існує додаткова правильна система точок, в якій частково розміщуються надлишкові атоми вуглецю (табл. 4.6).

Таблиця 4.6. Кристалографічні дані карбиду Co_3C , синтезованого після 4 год МХ обробки шихти Co –ВНТ в планетарному млині.

Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
Продукт синтезу $\text{Co}_3\text{C}_{1+x}$ (структурний тип FeC_{1+x})					
Co(1)	8d	1,00(1)	0,205(4)	0,080(2)	0,353(4)
Co(2)	4c	1,00(1)	0,075(3)	0,25	0,854(8)
C(1)	4c	1,00(1)	0,991(5)	0,25	0,565(8)
C(2)	4a	0,66(4)	0	0	0
Просторова група			$Pm\bar{3}n$, No.=62		
Періоди ґратки, нм			0,4982(3); 0,6715(6); 0,4457(7)		
Незалежні відбиття			48		
Температурна поправка, нм ²			$B = 3,15(2) \cdot 10^{-2}$		
Розрахований склад сполуки			64,3(3) Co + 35,7(3) C		
Фактор розбіжності			$R_I = 0,065$		

Таким чином, показано, що аналогічно до структури карбиду $\text{Fe}_3\text{C}_{1+x}$ склад карбиду кобальту $\text{Co}_3\text{C}_{1+x}$, отриманого методом механічного сплавлення, суттєво зсунений в бік більшого вмісту вуглецю аж до складу Co_2C (табл. 4.6). Кристалічну структуру карбиду $\text{Co}_3\text{C}_{1+x}$ зображено на рис. 4.18, а її проекцію на площину YZ представлено на рис. 4.19.

Слід зазначити також, що всі відбиття, присутні на отриманих дифрактограмах тестових зразків, сильно уширені (рис. 4.17). За величиною цього уширення з використанням графічного методу Вільямсона – Хола було оцінено середній розмір кристалітів, в результаті чого встановлено, що карбід $\text{Co}_3\text{C}_{1+x}$ в кінцевих продуктах механохімічного синтезу шихти Co –ВНТ є нанорозмірною фазою, величина зерна якої складає біля 15 нм.

Відомо, що атоми вуглецю в сполуках типу Fe_3C цементит мають оточення з атомів металу у вигляді тетрагональної антипризми CFe_8 (рис. 4.18). Проте додаткові атоми вуглецю розміщуються в октаедричних порах вихідної структури типу Fe_3C цементит. На відміну від описаних раніше карбідів MeC , Mo_2C та W_2C , в яких основні атоми вуглецю розміщувалися в недеформованих октаедрах (рис. 4.6, 4.14), додаткові атоми вуглецю в карбідах $\text{Fe}_3\text{C}_{1+x}$ та $\text{Co}_3\text{C}_{1+x}$ розміщуються в октаедрах, яким притаманний суттєвий ступінь деформації. Більш докладно про ступінь деформації октаедрів CMe_6 йдеться далі.

Таким чином, проведене нами дослідження [83] показує, що використання для синтезу карбіду суміші Co –ВНТ, що містить вуглецеві нанотрубки, є ефективним. Так, якщо при обробці шихти Co –графіт карбід Co_3C утворюється після 8 год (480 хв) обробки в планетарному млині [85], то використання вуглецевих нанотрубок в якості компоненти шихти зменшує цей час до 2 год (120 хв).

4.3.3. Синтез кубічного карбіду NiC_x

Згідно діаграми стану системи Ni – C (рис. 4.21) взаємодія нікелю з вуглецем веде до утворення карбіду складу Ni_3C , який кристалізується у власному структурному типі. Саме тому дослідження механохімічного синтезу цього карбіду спочатку було проведено з використанням шихти Ni –ВНТ складу (3:1). Тим паче, що за даними авторів роботи [77] продукт синтезу шихти Ni –графіт того ж складу після МХ обробки на протязі 300 хв містив суміш двох фаз, а саме, гексагональний карбід Ni_3C (95 ваг. %) + твердий розчин (Ni_3C) (5 ваг. %). Проте отримані нами попередні результати з механохімічного сплавлення шихти Ni –ВНТ (3:1) суттєво відрізнялися від тих, що були отримані авторами [77]. Конкретніше, співставлення отриманих нами результатів [86] із результатами авторів [77] вказували на те, що при МХ обробці шихти в високоенергетичному планетарному млині взаємодія компонентів може залежати або від того, в якій алотропічній формі перебуває вихідний вуглець, або від технологічних режимів проведення синтезу (див. п. 1.3).

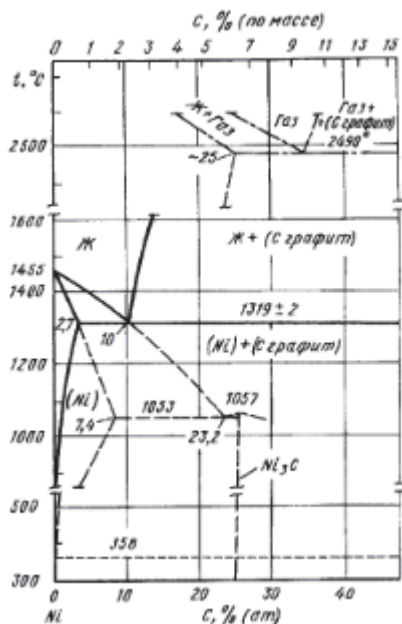


Рис. 4.21. Фрагмент діаграми стану подвійної системи Ni-C [79]

Зважаючи на вказані вище обставини, характер взаємодії компонентів було вивчено як для обробленої в планетарному млині шихти Ni-ВНТ, так і для обробленої шихти Ni-Графіт. При цьому, для кожного типу шихти готували суміші трьох її складів із вмістом 75, 60 та 50 ат.% Ni [86-89].

Результати рентгенівського фазового аналізу свідчать про те, що вже після 60 хв обробки вихідних сумішей у планетарному млині, усі тестові зразки окрім вихідного нікелю з періодом ґратки $a = 0,3522(3)$ нм містили додаткову ізоструктурну йому кубічну фазу NiC_x з суттєво більшим значенням періоду ґратки (рис. 4.22). При подальшій МХ обробці (120 хв і більше) ця додаткова фаза стає єдиною фазовою складовою досліджених тестових зразків, причому період ґратки цієї фази з часом обробки поступово збільшується. При цьому, характер зміни періода ґратки залежить як від складу шихти певного типу (рис. 4.23) так і від типу шихти одного й того ж складу (рис. 4.24).

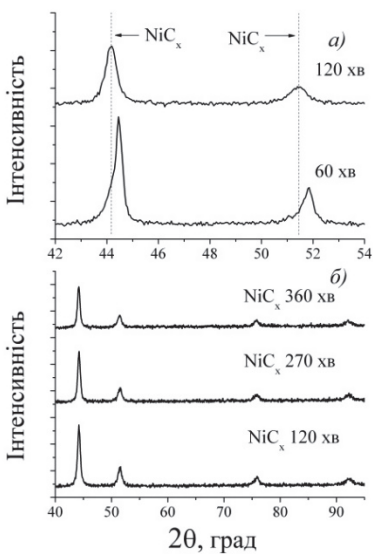


Рис. 4.22. Фрагменти дифрактограм тестових зразків, отриманих після обробки шихти Ni–ВНТ в планетарному млині.

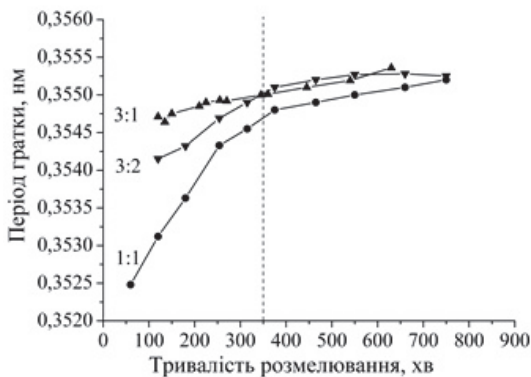


Рис. 4.23. Залежності періоду ґратки фази NiC_x в продуктах синтезу різного складу шихти Ni–ВНТ від тривалості її обробки в планетарному млині [87].

Таким чином, в ході рентгенівського дослідження продуктів МХ синтезу показано, що незалежно від складу вихідної суміші та її природи кубічна фаза NiC_x є основною фазовою складовою усіх тестових зразків, відібраних після обробки в планетарному планетарному млині як шихти Ni–ВНТ так і шихти Ni–Графіт. При цьому, для всіх досліджених сумішей залежності періодів ґратки кубічного карбиду NiC_x від тривалості розмелювання вихідної шихти, аналогічні тим, що наведені на рис. 4.23, 4.24.

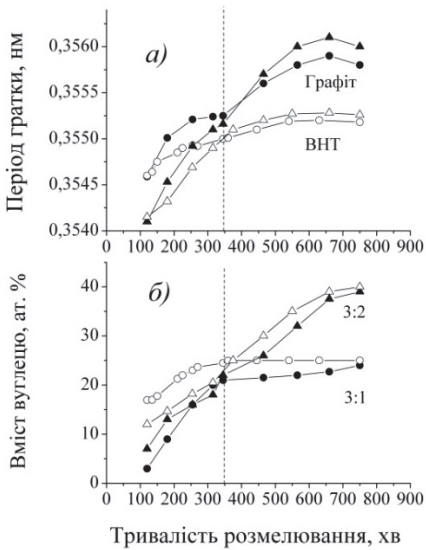


Рис. 4.24. Залежності періоду ґратки фази NiC_x в продуктах синтезу різного складу шихти Ni -ВНТ та шихти Ni -Графіт від тривалості її обробки в планетарному млині (а), а також залежності вмісту вуглецю в цій фазі (б) [87]

Проте наявність двох фаз у тестових зразків, відібраних після 60 хв МХ обробки шихти, дає підставу припустити, що фаза NiC_x , насправді є індивідуальним карбідом, а не зазначеним твердим розчином занурення вуглецю в октаедричні пори ґратки нікелю.

Зважаючи на злом, наявний на графіках залежностей періодів кристалічних ґраток карбиду NiC_x від тривалості обробки кожної з досліджених сумішей (рис. 4.23, 4.24, а), перш за все методом рентгеноструктурного аналізу були досліджені тестові зразки, відібрані саме до 350 хв витримки в планетарному млині. Для встановлення локалізації атомів вуглецю в кристалічній ґратці карбиду NiC_x було проведено структурні 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

Зважаючи на суттєве збільшення періоду ґратки МХ фази NiC_x , сформованої з шихти Ni -ВНТ та шихти Ni -Графіт, було зроблено припущення, що взаємодія компонентів вихідної суміші відбувається із зануренням атомів вуглецю до кристалічної структури металічного нікелю. Так, нами було показано [58], що при невеликих (до 10 ат.%) добавках ВНТ при МХ сплавленні шихти Ni -ВНТ вже після 60 хв її обробки утворюється пересичений твердий розчин занурення (5 ат. % С), період ґратки якого практично не збільшується (значення $a = 0,3524$ нм), а занурені атоми вуглецю розміщуються в октаедричних порах ґратки нікелю (див. Розділ 3).

просторової групи $Fm\bar{3}m$. В результаті було 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 $0,5\ 0,5\ 0,5$ як у випадку пересиченого твердого розчину (див. Розділ 3). Так, 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 $F-43m$ (дефектна структура типу ZnS сфалерит). Оскільки обидві моделі описують дефектні структури, то проведені структурні розрахунки дають абсолютно однакову збіжність між розрахованими за цими моделями та експериментальними значеннями інтенсивностей відбиттів, але при інтерпретації отриманих результатів перевагу нами було віддано більш симетричній моделі типу ZnS сфалерит.

За результатами уточнення величини заповнення атомами вуглецю позиції $4(c)$ просторової групи $F-43m$ було показано, що синхронно зі збільшенням періоду ґратки фази NiC_x вміст в ній вуглецю зі збільшенням часу обробки вихідної шихти в планетарному млині суттєво збільшується (рис. 4.24, б), поступово досягаючи свого максимального значення, яке і відповідає стехіометрії задіяній вихідній суміші, а саме, 25, 40 та 50 ат.% C (рис. 4.25).

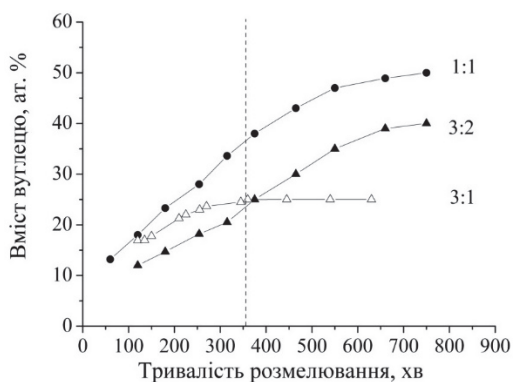


Рис. 4.25. Залежності вмісту вуглецю в фазі NiC_x від тривалості обробки різною за складом шихти Ni -ВНТ в планетарному млині [87].

Тобто, аналіз розташування атомів в кристалічній структурі карбїду NiC_x , синтезованого на початку механохімічної обробки шихти Ni -ВНТ або шихти Ni -Графіт, показує, що атоми вуглецю в цьому карбїді статистично розміщуються в тетраедричних порах вихідної нікелевої ґратки. При цьому, як атоми вуглецю, так і атоми нікелю мають суто тетраедричне оточення з атомів іншого сорту (рис. 4. 26). Зазначимо також, що таке розташування атомів вуглецю в кристалічній структурі притаманне кубічним фазам NiC_x , які утворюється в продуктах синтезу аж до ≈ 350 хв обробки кожної з досліджених сумішей (рис. 4.24, б, 4.25). Граничне значення вуглецю, який занурюється лише в центри тетраедричних пор цих фаз NiC_x , складає біля 23 ат.%, С, що в цілому відповідає одному атому вуглецю на дефектну ґратку типу сфалериту (рис. 4.26).

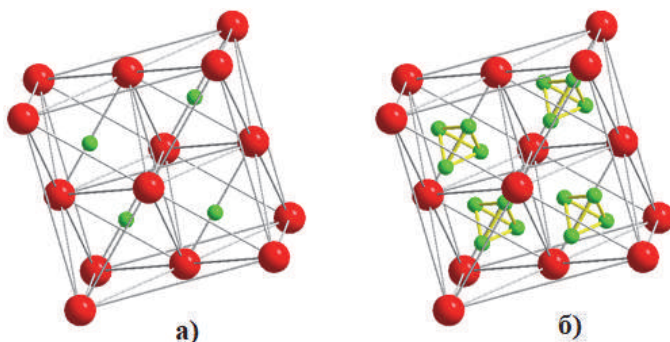


Рис. 4.26. Кристалічна структура кубічного карбїду NiC_x , в продуктах синтезу, отриманих до 350 хв обробки (а) та після 350 хв обробки шихти в планетарному млині (червони кружки - атоми нікелю, зелені – атоми вуглецю).

Співставлення залежностей періодів кристалічної ґратки та вмісту вуглецю в структурі NiC_x (рис. 4.24) від тривалості розмелювання шихти в планетарному млині свідчить, що для цих кривих, як це вже було відмічено вище, притаманний певний злом при часі обробки біля 350 хв. При цьому, усі тестові зразки, відібрані після 350 хв обробки шихти у планетарному млині, мають близькі значення як періодів їх кристалічних ґраток, так і значення вмісту занурених в ґратку атомів вуглецю (табл. 4.7), тобто при цьому, $a \approx 0.355$ нм, а вміст вуглецю складає приблизно 23 ат. % ($x \approx 0.3$).

Періоди ґратки фаз NiC_x в продуктах синтезу, отриманих після 350 хв витримки шихти складу (3:2) або шихти складу (1:1), продовжують суттєво збільшуватися, а в продуктах синтезу шихти складу (3:1) швидко виходять на насичення. Структурні розрахунки показують, що для багатих на вуглець фаз найкращий збіг експериментальних та розрахованих значень інтенсивностей відбиттів (фактор розбіжності менший за 0,01) притаманний пробним моделям (з кубічною або ромбоєдричною симетрією), в яких атоми вуглецю зміщені від центру тетраєдричних пор (координат, еквівалентних до $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$) в напрямку центру ГЦК ґратки (координати $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$). Однією з таких моделей є кубічна модель, побудована в тій самій просторовій групі $F-43m$: 4Ni в $4(a) 0 0 0$ та qC в $16(e) x x x$, де уточнене значення координатного параметру $x \approx 1/3$, а уточнене значення вмісту вуглецю в ґратці для кожного відібраного продукту синтезу шихти Ni-BHT наведено на рис. 4.25. Характер розташування атомів компонентів в фазі NiC_x за цією моделлю ілюструє рис. 4.26, де наявні атоми вуглецю статистично займають вершини тетраєдрів, центри яких є центрами тетраєдричних пор. Показано також, що після тривалої обробки виготовлених сумішей в планетарному млині склад синтезованих фаз NiC_x в цілому відповідає складу шихти, хоча періоди ґратки карбіду NiC_x , отриманого з шихти Ni-Графіт дещо вищі таких, що були отримані з шихти Ni-BHT (рис. 4.25, *a*).

Альтернативною до двох описаних вище моделей може бути і спільна модель, в якій в рамках просторової групи $F-43m$ атоми вуглецю статистично розміщені у центрах як тетраєдричних, так і октаєдричних пор. А саме, 4Ni в $4(a) 0 0 0$, qC в $4(c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ та $q'C$ в $4(b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, де q та q' заповнення відповідних позицій атомами вуглецю. Тоді, для фази NiC_x , що утворюється на початку MX обробки, значення $q'=0$, в той час як на завершальній стадії процесу MX обробки розрахункове значення $q'=0$ для синтезованих фаз відмінне від нуля і приймає певне значення. В цілому ж, збіжність при уточненні структури карбіду NiC_x в рамках моделі, поданій на рис. 4.26, *б*, ліпше, ніж для цієї альтернативної моделі.

В цілому, проведені структурні розрахунки показують, що в продуктах MX синтезу, відібраних після 350 хв обробки, кубічна кристалічна ґратка карбіду NiC_x зазнає певну внутрішню деформацію, пов'язану в першу чергу з деформацією тетраєдра CNi_4 .

Таблиця 4.7. Кристалографічні дані та параметри реальної структури кубічного карбиду NiC_x, отриманого безпосередньо після 350 хв розмелювання в планетарному млині.

Вихідна шихта	Період гратки a , нм	Вміст вуглецю C, ат. %	Вміст вуглецю в порах, % ¹⁾		Розмір блоків D , нм	Мікроре- формація гратки $\Delta d/d$, %	Залишкові напруження L , GPa
			Tetra.	Octa.			
Ni нанопорошок	0,3521(1)	–	–	–	24	0,18	0,005
Шихта (3:1)							
Ni–ВНТ	0,3548(1)	23(2)	98	2	11	0,24	0,632
Ni–Графіт	0,3552(1)	21(2)	97	3	11	0,26	0,182
Шихта (3:2)							
Ni–ВНТ	0,3548(1)	25(2)	92	8	12	0,39	0,517
Ni–Графіт	0,3552(1)	22(2)	90	10	10	0,45	0,006
Шихта (1:1)							
Ni–ВНТ	0,3546(1)	24(1)	98	2	10	0,23	0,460
Ni–Графіт	0,3551(1)	22(2)	93	7	11	0,37	0,172

¹⁾ Долго атомів вуглецю в тетра- та октадричних порах кристалічної гратки NiC_x розраховано з використанням альтернативної моделі.

Зважаючи на те, що усі відбиття, присутні на дифрактограмах тестових зразків, суттєво уширені (рис. 4.22), а деякі з цих відбиттів (переважно відбиття типу (022)), крім того, дещо зсунені від розрахункового для даного зразка положення, методами рентгенівської дифракції для кожної з синтезованих фаз NiC_x були розраховані значення параметрів реальної структури (розміру блоків когерентного розсіювання D та мікродеоформації кристалічної ґратки $\Delta d/d$), а також значення залишкових напружень першого роду L .

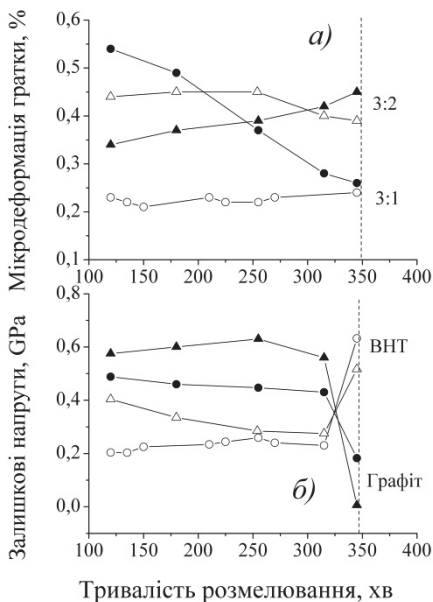


Рис. 4.27. Залежності величини мікродеоформації кристалічної ґратки та залишкових напружень фази NiC_x в продуктах синтезу шихти Ni–ВНТ та Ni–Графіт від тривалості її обробки в планетарному млині.

Тому результати визначення параметрів реальної структури синтезованих фаз опосередковано свідчать про певний фазовий перехід, який відбувається в продуктах синтезу після 350 хв витримки

В результаті проведених розрахунків показано, що розмір блоків когерентного розсіювання фази NiC_x (розмір кристалітів) не залежить а ні від тривалості розмелювання шихти, а ні від її природи, і для всіх продуктів синтезу ця величина складає 8 – 12 нм. Тобто, карбід NiC_x формується у дрібнокристалічному стані, причому зі збільшенням часу розмелювання ця величина варіюється незначно. Проте, як величини мікродеоформації кристалічної ґратки цих фаз, так і величини залишкових напружень (рис. 4.27) з часом обробки дещо змінюються, набуваючи своїх екстремальних значень саме в області початку внутрішньої деформації кристалічної структури карбиду NiC_x .

в планетарному млині шихти кожного з трьох складів, що досліджуються.

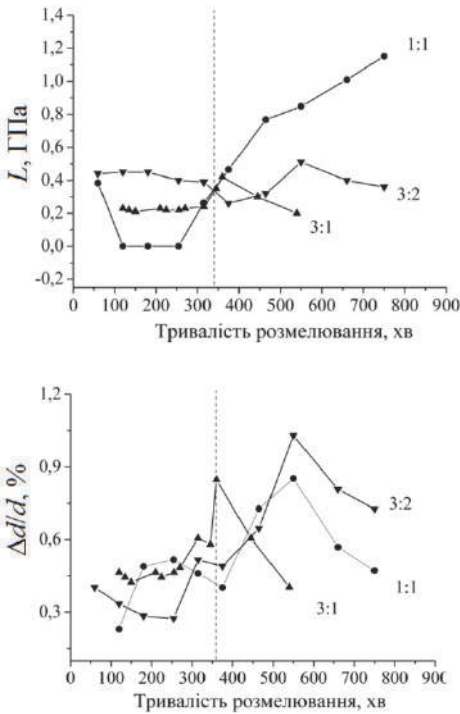


Рис. 4.28. Залежності мікрое деформації кристалічної ґратки карбиду NiC_x та залишкових напруг в ньому від тривалості обробки шихти $Ni-BHT$ в планетарному млині.

формування шару продуктів синтезу починається безпосередньо з поверхні окремих порошинок металу, в результаті чого поверхневий натяг їх оболонки (величини залишкових напружень) стає великим (рис. 4.27, б). Проте за рахунок дифузійних процесів подальша обробка шихти в планетарному млині веде до розповсюдження цієї оболонки всередину частки металу, що при часі обробки біля 350 хв супроводжується поступовим зменшенням величини залишкових напружень (рис. 4.27). І нарешті, після того як в результаті фазового перетворення проходять певні структурні зміни, параметри реальної

Мікронапруження (деформація) кристалічної ґратки $\Delta d/d$ та залишкові напруження L після 350 хв обробки шихти в планетарному млині поступово збільшуються аж до моменту насичення ґратки NiC_x наявним в шихті вуглецем. Цю кореляцію ілюструють наведені на рис. 4.28 залежності зміни параметрів реальної структури карбиду NiC_x від часу розмелювання різної за складом шихти $Ni-BHT$ (рис. 4.28).

Таким чином, враховуючи результати рентгенівських досліджень можна припустити, що на початковій стадії механічного сплавлення як шихти $Ni-BHT$, так і шихти Ni -Графіт занурення атомів вуглецю в ґратку нікелю та

структури ($\Delta d/d$) та значення залишкових напружень I роду (L) карбіду NiC_x продовжують дещо змінюватися (рис. 4.28). Зазначимо також, що саме зміна цих параметрів безпосередньо пов'язана із механізмом проходження процесу формування карбідної фази.

Оскільки вміст вуглецю в ґратці NiC_x не може перевищувати його вміст в шихті, то зважаючи на отримані рентгеноструктурні дані, повне заповнення ґратки типу ZnS сфалерит або її внутрішньо деформованої похідної має відбуватися при стехіометричному складі NiC . Саме тому фінальні продукти МХС шихти Ni -ВНТ та шихти Ni -Графіт з вмістом 50 ат.% Ni (склад 1:1) було досліджено з використанням методів електронної мікроскопії. Отримані при різному збільшенні СЕМ зображення цих зразків наведені на рис. 4.29, 4.30.

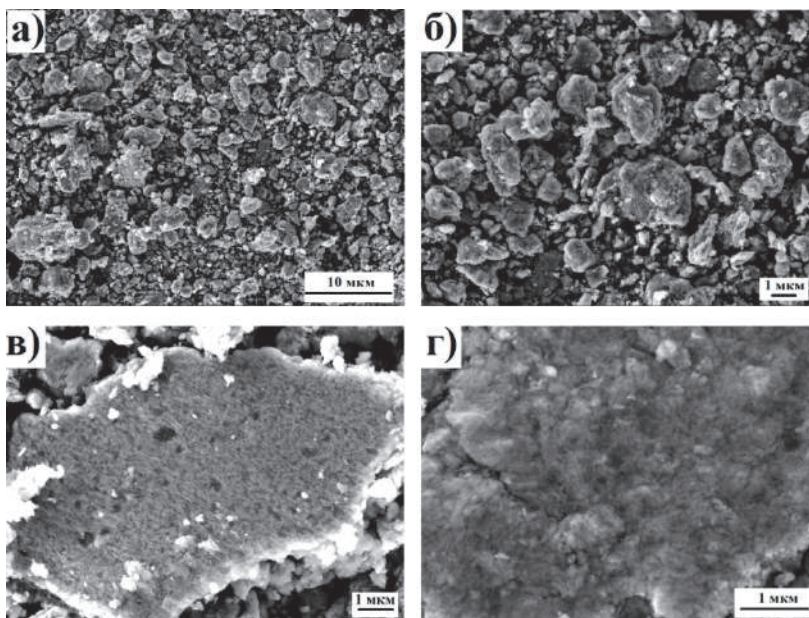


Рис. 4.29. СЕМ зображення фінального продукту МХ синтезу шихти Ni -ВНТ з вмістом 50 ат.% Ni . Збільшення $\times 2500$ (а), $\times 5000$ (б), $\times 10000$ (в), $\times 20000$ (г).

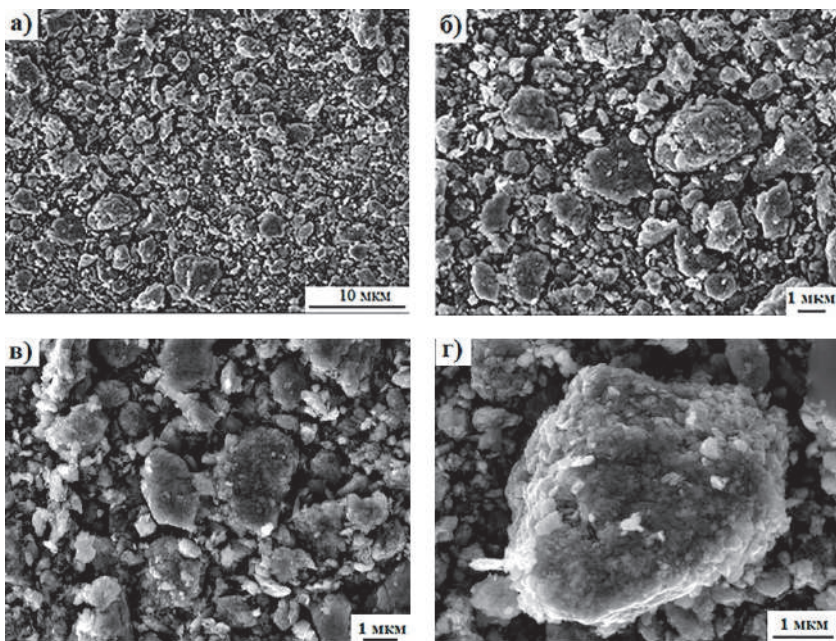


Рис. 4.30. SEM зображення фінального продукту MX синтезу шихти Ni-Графіт з вмістом 50 ат.% Ni. Збільшення x 2500 (а), x 5000 (б), x 10000 (в), x 16000 (г).

З наведених вище SEM зображень видно, що фінальні порошкові продукти MX синтезу складаються з окремих конгломератів фази NiC (рис. 4.29, 4.30, а, б), кожен з яких має досить однорідну структуру (рис. 4.29, 4.30, в, г). Результати локального рентгено-спектрального аналізу свідчать, що незважаючи на те, що елементний склад окремих областей зразка дещо варіюється, в цілому співвідношення в них нікелю до вуглецю наближається до стехіометричного (1:1). Таким чином, електронно-мікроскопічні дослідження підтверджують утворення карбиду NiC саме еквіатомного складу.

Припускаючи, що кристалічна структура монокарбиду NiC характеризується повним заповненням атомами компонентів (нікелю та вуглецю) відповідних правильних систем точок структури, в результаті прорахунку декількох варіантів розміщення атомів була запропонована модель, яка дає найкращий збіг між експериментальними та розрахованими в рамках цієї моделі

значеннями інтенсивностей відбиттів дифрактограм, отриманих від фінальних продуктів обробки шихти Ni–ВНТ та шихти Ni–Графіт. Отримані при цьому результати наведено в табл. 4.8. Звертає на себе увагу і той факт, що симетрія фази NiC знижується від гранецентрованої кубічної до примітивної кубічної, що веде до нееквівалентності положень атомів нікелю (табл. 4.8).

Таблиця 4.8. Кристалографічні дані монокарбиду NiC, отриманого після обробки в планетарному млині шихти Ni–ВНТ та Ni–Графіт складу (1:1).

Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
Продукт синтезу шихти Ni–ВНТ (1:1)					
Ni(1)	1a	1,00(1)	0	0	0
Ni(2)	3c	1,00(1)	0	0,5	0,5
C	4e	0,91(1)	0,338(1)	0,338(1)	0,338(1)
Просторова група			P-43m, No.=215		
Періоди ґратки, нм			0,3552(1)		
Незалежні відбиття			10		
Температурна поправка, нм ²			B = 2,89(2)·10 ⁻²		
Розрахований склад сполуки			52,4(3) Ni + 47,6(3) C		
Фактор розбіжності			R _I = 0,007		
Продукт синтезу шихти Ni–Графіт (1:1)					
Ni(1)	1a	1,00(1)	0	0	0
Ni(2)	3c	1,00(1)	0	0,5	0,5
C	4e	1,00(1)	0,330(2)	0,330(2)	0,330(2)
Просторова група			P-43m, No.=215		
Періоди ґратки, нм			0,3562(2)		
Незалежні відбиття			10		
Температурна поправка, нм ²			B = 3,16(3)·10 ⁻²		
Розрахований склад сполуки			50,0(2) Ni + 50,0(2) C		
Фактор розбіжності			R _I = 0,011		

З наведених в табл. 4.8 даних добре видно, що, незважаючи на дещо більший вміст кількості нікелю в структурі NiC, отриманого з шихти Ni–ВНТ (1:1), період його кристалічної ґратки дещо менший ніж того, який притаманний повністю укомплектованій ґратці карбиду NiC, отриманого з шихти Ni–Графіт (1:1). Кристалічну структуру

монокарбиду NiC та вигляд координаційного багатогранника атомів вуглецю зображено на рис. 4.31.

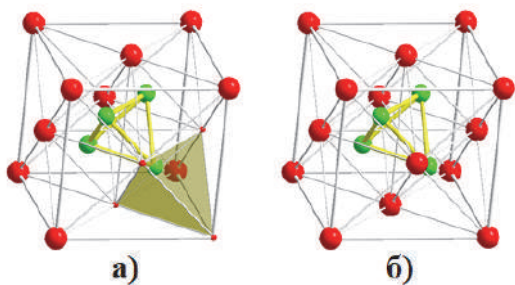


Рис. 4.31. Кристалічна структура монокарбиду NiC та координаційний багатогранник атому вуглецю.

З рис. 4.31 добре видно, що розміщення атомів нікелю в примітивній структурі карбиду NiC повністю відтворює розміщення атомів нікелю в гранецентрованій кубічній ґратці вихідного нікелю, проте атоми нікелю, що знаходяться в вершинах ґратки NiC, та в центрах її граней стають нееквівалентними. Атоми вуглецю в кристалічній структурі карбиду NiC формують окремі тетраедри (рис. 4.31) на кшталт тетраєдрів в структурі алмазу, проте міжатомна відстань між атомами вуглецю в структурі NiC ($\approx 0,17$ нм) більша за міжатомну відстань між атомами вуглецю в алмазі (0,1542 нм). В цілому ж, кристалічну структуру монокарбиду NiC можна розглядати як новий структурний тип неорганічних сполук.

Таким чином, в ході проведених нами досліджень [86 – 89] синтезовано новий карбід NiC_x , який має широку область гомогенності. Враховуючи результати рентгеноструктурних досліджень показано, що на початковій стадії механічного сплавлення як шихти Ni–ВНТ, так і шихти Ni–Графіт вуглець занурюється в ґратку нікелю, розміщуючись при цьому в її тетраєдричних порах з утворенням дефектної кристалічної структури типу ZnS сфалерит. В процесі МХ синтезу при досягненні вмісту в структурі NiC_x ~ 25 ат.% розчиненого вуглецю кристалічна структура карбиду зазнає поліморфного перетворення з дефектної структури типу ZnS сфалерит до внутрішньо деформованої дефектної структури власного типу NiC. Головною ознакою цього перетворення є зсув атомів вуглецю в напрямку центру ґратки. В результаті цього координаційний тетраєдр

атому вуглецю, в вершинах якого знаходяться атоми нікелю, значно деформується.

4.3.4. Магнітні властивості карбїду NiC_x

Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ докладно вивчені нами методом Фарадея на продуктах синтезу, відібраних після певного часу розмелювання (до 350 хв) в планетарному млині шихти Ni-BHT (3:1) (усі зі структурою типу ZnS сфалерит) [89]. Приймаючи до уваги, що за даними рентгенівського дослідження тестові зразки, які було відібрано безпосередньо після 350 хв обробки шихти Ni-BHT та шихти Ni-Графіт також мають дефектну кристалічну структуру типу ZnS сфалерит, а також характеризуються близькими значеннями періодів їх кристалічних ґраток та мають однакову кількість вуглецю, що розчинюється (табл. 4.7), для цих зразків при кімнатній температурі було досліджено польові залежності їх магнітної сприйнятливості.

Таблиця 4.9. Магнітні характеристики карбїду NiC_x, синтезованого механохімічною обробкою шихти Ni-BHT (3:1)

Тривалість розмелювання, хв	Період ґратки <i>a</i> , нм	Параметр <i>x</i> / вміст вуглецю, ат. %	Парамагнітний момент μ_{Ni} , μB	Температура Кюрі <i>T_c</i> , К
0 ¹⁾	0,35225(3)	0 / 0	1,73(2)	630(2)
150	0,3546(2)	0,22(1) / 17(1)	2,95(2)	650(5)
210	0,3546(9)	0,27(1) / 20(1)	2,97(2)	687(5)
270	0,35476(9)	0,31(1) / 23(1)	2,99(2)	704(5)
315	0,35488(9)	0,32(1) / 24(1)	3,08(2)	728(5)
350	0,35491(9)	0,33(1) / 25(1)	3,18(2)	745(5)

¹⁾ Вихідний порошок нікелю

Отже, спочатку були досліджені температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ продуктів МХ синтезу шихти Ni–ВНТ (3:1), відібрані після 150 – 350 хв обробки цієї суміші в високоенергетичному планетарному млині. Представлені вище результати рентгенівських досліджень, свідчать, що ці продукти синтезу є однофазними і містять нанорозмірну ($\approx 10\text{-}15$ нм) фазу NiC_x з частково заповненою вуглецем ґраткою типу ZnS сфалерит. При цьому, як періоди кристалічної ґратки цієї фази, так й ступінь її заповнення атомами вуглецю (параметр x), із збільшенням тривалості обробки шихти поступово збільшуються (табл. 4.9).

Характер експериментальних політерм магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ виявився подібним для всіх досліджених фаз NiC_x із $x \leq 0,33$ (рис. 4.32) і складався з двох стадій, що відповідають різним магнітним станам.

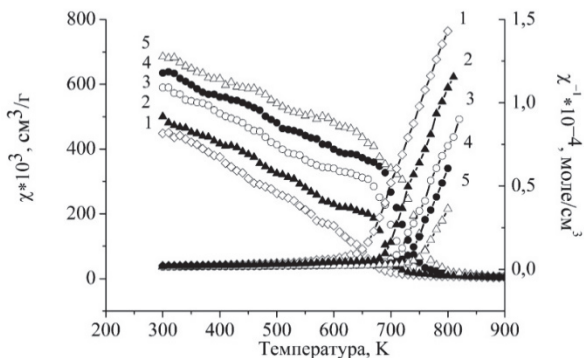


Рис. 4.32. Графіки прямих $\chi(T)$ та обернених $1/\chi(T)$ температурних залежностей магнітної сприйнятливості карбиду NiC_x , отриманого при різній тривалості обробки шихти Ni–ВНТ (3:1) в планетарному млині (хв.): 1 – 150; 2 – 210; 3 – 270; 4 – 315 та 5 – 350 [89].

З рис. 4.32 добре видно, що початкова стадія температурної залежності магнітної сприйнятливості (до 650-750 К) характеризується неперервним та монотонним зменшенням величини χ відповідно до складу фази NiC_x . Слід також відзначити, що чисельне значення при кімнатній температурі магнітної сприйнятливості синтезованого карбиду NiC_x є близьким до значення χ вихідного порошку нікелю ($\approx 7,5 \cdot 10^5 \text{ см}^3/\text{г}$). Водночас вигляд залежності $\chi(T)$ для NiC_x принципово відрізняється від того, що притаманний крупнозернистому порошку нікелю в феромагнітному стані, для якого

характерним є стрибке зменшення величини χ в околі точки Кюрі T_C (631 К). Проте монотонне зменшення $\chi(T)$, як відомо, спостерігається для нанокристалічного нікелю з розміром зерна до 10 нм. Магнітна поведінка таких наночастинок Ni чудово описується в рамках моделі суперпарамагнетизму, тобто магнітного стану, при якому внаслідок наявних теплових флуктуацій магнітний момент випадково орієнтованих і невзаємодіючих однодомених магнітних наночастинок спонтанно й випадково змінює свою орієнтацію. Отже, виходячи з характеру отриманих нами залежностей $\chi(T)$ (рис. 4.32), дослідженій системі нанокристалічних частинок фази NiC_x (розмір кристалітів до 15 нм) в інтервалі температур 300 – 650 К також притаманні суперпарамагнітні властивості.

На другій стадії процесу (при температурах вищих за 650 К) (рис. 4.32) політерми магнітної сприйнятливості добре апроксимуються узагальненим законом Кюрі-Вейса:

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T-\theta}, \quad (4.1)$$

де χ_0 – температурно незалежний член парамагнітної сприйнятливості (см³/моль); C – константа Кюрі (см³К/моль); T – температура (К); θ – парамагнітна температура Кюрі (К).

Проводячи лінійну апроксимацію графіків оберненої залежності сприйнятливості $1/\chi(T)$ (рис. 4.32), було визначено константи C та θ для кожного дослідженого зразка, враховуючи те, що

$$C = \frac{N_A \mu^2}{3k_B}, \quad (4.2)$$

де N_A – число Авогадро; k_B – стала Больцмана; μ_{Ni} – магнітний момент на атом нікелю (μ_B).

За формулою (4.2) було розраховано значення ефективного магнітного моменту μ_{Ni} як для вихідного порошку нікелю, так і для фази NiC_x в залежності від вмісту в ній вуглецю (табл. 4.9).

Як було показано нами раніше [86, 87], тривалість розмелювання вихідної шихти Ni-ВНТ в високоенергетичному планетарному млині веде до поступового заповнення атомами вуглецю тетраедричних пустот базової кубічної ґратки нікелю (табл.

4.9). Показано, що цей процес супроводжується зміною магнітних характеристик досліджуваного матеріалу. А саме, перетворення $Ni \rightarrow NiC_x$ веде до стрибкоподібного збільшення магнітного моменту на атом нікелю від його значення $\mu_{Ni} = 1,73(2)\mu_B$ для вихідного порошку нікелю до значення $\mu_{Ni} = 2,95(2)\mu_B$ для карбіду NiC_x з найменшим зафіксованим значенням параметру заповнення гратки NiC_x атомами вуглецю (табл. 4.9). Слід також зазначити, що виміряне для вихідного порошку нікелю з розміром часток до 80 мкм значення $\mu_{Ni} = 1,73\mu_B$ є дещо більшим за те, що зазвичай притаманне компактному нікелю ($1,3\mu_B$).

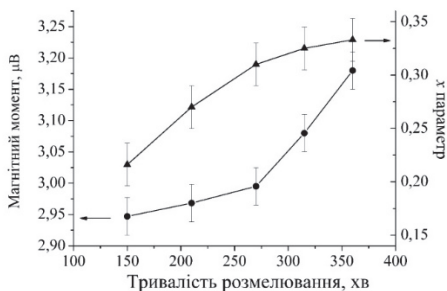


Рис. 4.33. Залежності ефективного магнітного моменту карбіду NiC_x та ступеню його заповнення атомами вуглецю від часу обробки шихти Ni-BHT (3:1) в планетарному млині [89].

В цілому, збільшення тривалості розмелювання шихти Ni-BHT в планетарному млині веде до одночасного збільшення вмісту вуглецю в гратці NiC_x та збільшення значення магнітного моменту μ_{Ni} (рис. 4.33).

Значення температури Кюрі для фази NiC_x (табл. 4.9) були визначені як точки перетину лінійно апроксимованих частин графіків

залежностей $1/\chi(T)$ в феромагнітній та парамагнітній областях (рис. 4.32).

Зазначимо також, що отримані величини T_C є дещо більшими ніж ті, що притаманні чистому нікелю (631 К), і аналогічно характеру зміни магнітного моменту μ_{Ni} (рис. 4.33) збільшуються із збільшенням тривалості обробки в планетарному млині шихти Ni-BHT (рис. 4.34), а, значить, і зі збільшенням кількості вуглецю в гратці NiC_x (табл. 4.9).

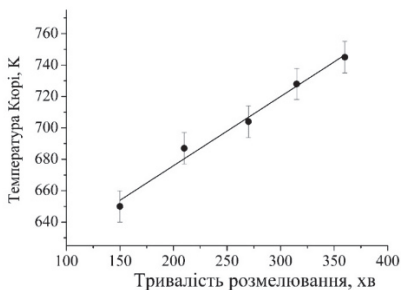


Рис. 4.34. Залежності температури Кюрі для карбіду NiC_x від часу обробки шихти $Ni-BHT$ (3:1) в планетарному млині [89].

Аналіз отриманих нами результатів вказує, що експериментальні значення ефективного магнітного моменту μ_{Ni} для Ni та NiC_x фаз добре корелюють із значеннями магнітного моменту μ_S , розрахованими в припущенні, що орбітальний магнітний момент нікелю заморожується полем лігандів. А саме, ефективний спіновий магнітний момент μ_S дорівнює:

$$\mu_S = g\sqrt{S(S+1)}, \quad (4.3)$$

де S – сумарний спін парамагнітного центру з n непарних електронів, g – фактор Ланде, який в даному наближенні дорівнює 2.

Розрахунки, проведені за формулою (4.3) для різної кількості непарних електронів, дають наступні теоретичні значення ефективного магнітного моменту (μ_B): 1,73 для $n = 1$; 2,83 для $n = 2$ та 3,87 для $n = 3$. Або, іншими словами, в парамагнітній області $\chi(T)$ експериментальне значення магнітного моменту μ_{Ni} вихідного порошку нікелю співпадає із розрахованим μ_S в припущенні $n = 1$, а визначений момент μ_{Ni} фази NiC_x в залежності від вмісту в ній вуглецю поступово змінюється від значення μ_S , розрахованого для $n = 2$, в напрямку до значення μ_S , розрахованого для $n = 3$, тобто, експериментальне значення магнітного моменту μ_{Ni} збільшується від 2,95 до 3,18 μ_B) (табл. 4.9).

Таким чином, показано, що при утворенні гцк ґратки нікелю гібридизація його валентних станів ($3d^8 4s^2$) здійснюється таким чином, що некомпенсованим в результаті залишається лише один електрон із $S = 1/2$, який і забезпечує парамагнітні властивості цього

матеріалу. При утворенні кристалічної структури карбиду NiC_x атоми вуглецю в ній частково заповнюють тетраедричні пустоти вихідної нікелевої ґратки, поступово руйнуючи певні зв'язки $Ni-Ni$ і збільшуючи при цьому число електронів із неспареними спінами до двох та більше. Наявність саме цих неспарених електронів і веде до посилення парамагнітних властивостей при переході від NiC_x із $x = 0,22$ (17 ат.% C) (до NiC_x із максимальним при заданій стехіометрії значенням $x = 0,32$ (25 ат.% C) (рис. 4.33, табл. 4.9).

Польові залежності магнітної сприйнятливості при кімнатній температурі досліджували на вібраційному магнетометрі на зразках, відібраних безпосередньо після 350 хв обробці в планетарному млині шихти Ni -ВНТ та шихти Ni -Графіт складів (3:1) та (3:2). Як це вже було відмічено вище, усі ці зразки мають дефектну кристалічну структуру типу ZnS сфалерит, характеризуються близькими значеннями періодів кристалічних ґраток та містять однакову кількість вуглецю, яка майже відповідає стехіометричному складу Ni_3C (табл. 4.7) (подальше саме ця формула буде використана для опису карбиду).

Отримані петлі гістерезису зображені на рис. 4.35, а магнітні параметри, які характеризують ці петлі, наведені в табл. 4.10.

Таблиця 4.10. Магнітні характеристики карбиду NiC_x , отриманого після 350 хв обробки в планетарному млині вихідної суміші.

Вихідна шихта	Коерцитивна сила H_c , кА/м	Залишкова намагніченість M_R , А·м ² /кг	Намагніченість насичення, M_s , А·м ² /кг	Напруженість поля насичення H_s , кА/м
Ni_3C гексагональний	5,7 [90]	-	-	-
Ni нанопорошок	1,2 [91]	-	-	-
Ni нанопорошок	2,2	3,0	40,6	76,5
Шихта складу (3:1)				
Ni -ВНТ	5,7	6,6	23,1	76,9
Ni -Графіт	3,8	7,8	41,9	76,3
Шихта складу (3:2)				

Ni-ВНТ	11,7	8,5	22,4	76,9
Ni-Графіт	12,1	8,6	24,1	76,5

З рис. 4.35 видно, що склад використовуваної шихти впливає не тільки на форму петель гістерезису, а і на магнітні характеристики кубічного карбиду $\approx\text{Ni}_3\text{C}$ (21-25 ат.% С, табл. 4.7), який утворюється в процесі МХ синтезу. Тобто, H_c синтезованого Ni_3C варіюється в межах 4 – 12 кА/м при майже незмінних значеннях H_s (76,5 кА/м) і залишкової намагніченості H_R (7 – 9 А·м²/кг) (табл. 4.10). Тобто, відібрані МХ проби, що містять синтезований карбід Ni_3C , в основному зберігають магнітні характеристики, властиві чистому наноструктурованому порошку нікелю (табл. 4.10). При цьому, отримане значення коерцитивної сили наближається до значення H_c для неупорядкованого гексагонального карбиду Ni_3C [90].

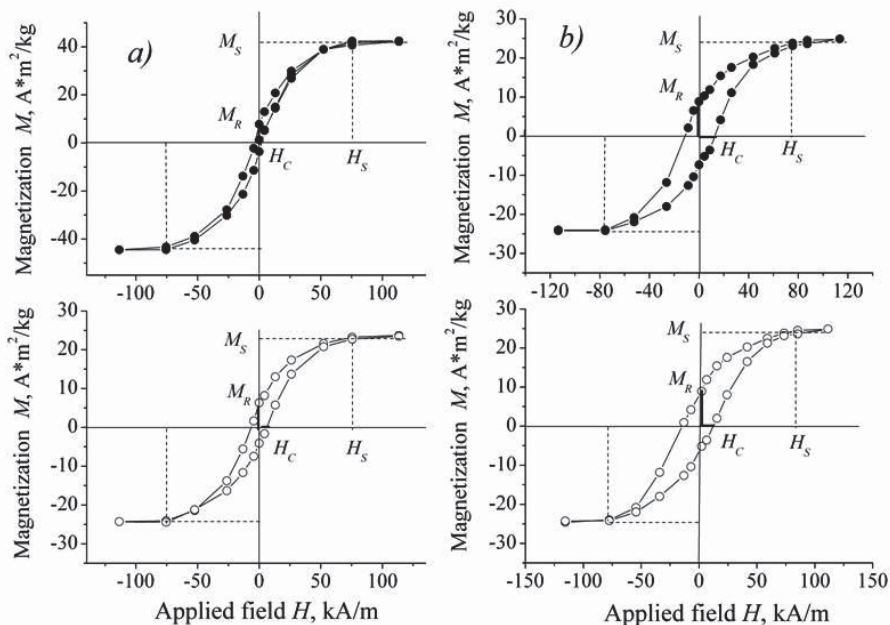


Рис. 4.35. Петлі гістерезису продуктів МХ синтезу шихти Ni-Графіт (чорні кружки) і Ni-ВНТ (світлі кружки), отриманих після 350 хв обробки в планетарному млині: склад шихти (3:1) (а) та (3:2) (б).

Коерцитивна сила, як відомо, суттєво залежить від розміру зерна матеріалу. При цьому, оскільки границі зерен діють як

перешкоди для руху доменної стінки, то зі зменшенням розміру зерна коерцитивна сила збільшується. Беручи до уваги, що ефективна ширина доменної стінки для нанокристалічних заліза або нікелю становить близько 40 нм, а значення розміру кристалітів отриманих нами продуктів синтезу істотно менше (10 – 12 нм, табл. 4.7), то можна припустити, що вплив на величину коерцитивної сили синтезованого карбіду Ni_3C надають інші чинники.

Аналіз отриманих нами даних про кристалічну структуру та параметри реальної структури карбіду Ni_3C , а також про значення його магнітних характеристик (табл. 4.7, 4.10) показав, що саме збільшення частки атомів вуглецю, занурених в октаедричні пори ґратки нікелю, викликає збільшення ступеня мікродеформації кристалічної ґратки карбіду Ni_3C , що, в свою чергу, сприяє збільшенню значення коерцитивної сили досліджуваних продуктів синтезу (рис. 4.36).

В цілому, аналізуючи отримані значення H_c і форму петель гістерезису (рис. 4.35, табл. 4.10), можна зробити висновок, що синтезований нанорозмірний матеріал карбіду нікелю Ni_3C з дефектною структурою ZnS (сфалерит) можна віднести до напів'яких магнітних матеріалів ($H_c > 4$ кА/м).

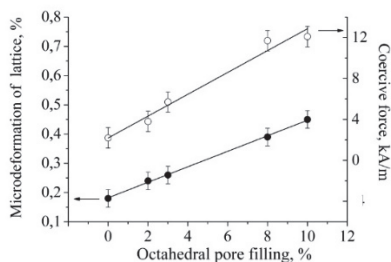


Рис. 4.36. Залежності мікродеформації кристалічної ґратки та коерцитивної сили кубічного карбіду Ni_3C , отриманого МХ синтезом шихти Ni–Графіт і шихти Ni–ВНТ.

Результати дослідження продуктів МХ синтезу, отриманих при однакових технологічних режимах обробки в високоенергетичному планетарному млині шихти Ni–Графіт та Ni–ВНТ, дозволили виявити особливості поведінки графіту та ВНТ при утворенні за їх участю карбіду Ni_3C з дефектною кристалічною структурою типу ZnS (сфалерит).

Так, на початковій стадії процесу МХ обробки вихідні порошинки вуглецю як в формі ВНТ, так і графіту, розбиваються на

окремі частки. При подальшому перемелюванні (до 60 хв в планетарному млині) ці частки поступово перетворюються в аморфізований вуглець, який починає активно взаємодіяти з вихідним порошком нікелю. Так, якщо всі проби, оброблені до 100 хв, ще містять вихідний нікель (з добавкою графіту для шихт Ni–Графіт), то в пробах, оброблених 100 хв та більше, вже з'являється карбідна фаза, період ґратки якої поступово збільшується (рис. 4.24). Звертає на себе увагу і той факт, що на початковому етапі МХ обробки періоди ґратки фази NiC_x, синтезованої з шихти Ni–Графіт дещо більші, ніж періоди ґратки цієї ж фази, синтезованої з шихти Ni–ВНТ, хоча вміст у ній розчиненого вуглецю, навпаки, істотно менше (рис. 4.24). Близькість в значеннях періодів ґраток і складів спостерігається лише для фаз NiC_x, відібраних безпосередньо після 350 хв обробки шихти в планетарному млині (табл. 4.7), після чого фаза NiC_x складу (3:1) насичується наявним в ній вуглецем, а фаза NiC_x з суміші складу (3:2) продовжує насичуватися вуглецем до повного виснаження шихти. Тобто, аналізуючи отримані дані можна припустити, що в процесі МХ обробки шихти Ni–ВНТ або шихти Ni–Графіт аморфізовані частки вуглецю огортають частки нікелю і проникають в них по границях зерен і дислокаціях. При цьому, цей процес домінує при перемелюванні шихти до 100 хв, а подальша МХ обробка веде вже до поступового зародження карбіду NiC_x, формування якого починається саме на поверхні часток нікелю. При цьому, створення такої оболонки з продуктів синтезу, як було відмічено, сприяє виникненню поверхневого натягу (залишкових напружень I роду, рис. 4.27).

Таким чином, як ефективний радіус атомів вуглецю після аморфізації ВНТ, так і швидкість дифузії цих атомів відрізняються від аналогічних величин для атомів вуглецю з аморфізованого графіту. Це витікає з того, що насичення в ґратці нікелю вуглецем з шихти Ni–ВНТ відбувається швидше, а період ґратки карбіду NiC_x, утвореного з цієї шихти, дещо менше періоду ґратки NiC_x того ж складу, але утвореного з шихти Ni–Графіт (рис. 4.37) при однакових технологічних режимах МХ обробки вихідних сумішей.

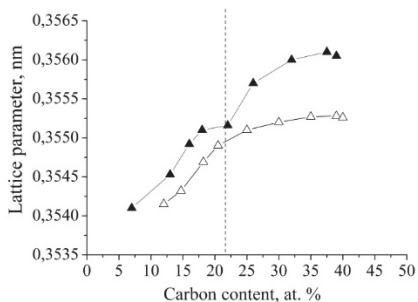


Рис. 4.37. Залежності періодів ґратки карбиду NiC_x в продуктах синтезу складу (3:2) з шихти Ni-Графіт (чорні трикутники) і шихти Ni-VHT (білі трикутники).

Більш того, процес формування карбиду NiC_x з шихти Ni-VHT здійснюється «м'якше», про що свідчить незмінність параметрів реальної структури карбиду від часу МХ обробки шихти (рис. 4.27), а також відсутність перегинів на графіках залежностей періодів ґраток як від часу обробки шихти (рис. 4.24), так і від кількості зануреного в ґратку нікелю вуглецю (рис. 4.37). Причому, перегин на графіках залежностей періодів ґраток від часу обробки шихти Ni-Графіт відбувається в точці фазового перетворення кристалічної ґратки, а саме, дефектна структура типу ZnS сфалерит перетворюється у свою внутрішньо деформовану похідну NiC.

Таким чином, нами досліджено магнітні властивості нанорозмірного карбиду NiC_x з дефектною кристалічною структурою типу ZnS сфалерит [89]. Показано також, що при механохімічному легуванні суміші Ni-C на характер взаємодії між вихідними компонентами та відповідно й на особливості структури та магнітні властивості кінцевого продукту синтезу впливає те, яка саме алотропічна форма вуглецю (графіт або багатошарові вуглецеві нанотрубки) була використана для виготовлення шихти.

4.4. Особливості структури і механізм формування карбідів перехідних металів в процесі МХС

В результаті виконання робіт з механохімічного сплавлення в високоенергетичному планетарному млині різною за складом шихти *Me*-ВНТ нами було синтезовано 14 індивідуальних карбідів *d*-перехідних металів [58, 78, 80 – 83, 86 – 89, 92], які охарактеризовано в табл. 4.11. Слід зазначити також, що в якості вихідних металів шихти були використані матеріали у вигляді порошку, стружки або дрібних шматочків (табл. 2.1).

Як було зазначено вище, проби, відібрані через певний час МХ обробки вихідної суміші, були докладно вивчені сукупністю методів рентгенівської дифракції, а саме, з використанням методів якісного та кількісного фазового аналізу, рентгеноструктурного аналізу, а також методик визначення параметрів реальної структури (розмірів блоків когерентного розсіювання, значення мікродеформації кристалічної ґратки, залишкових напружень I роду) фаз, що утворюються. В деяких випадках для дослідження були задіяні також методи електронної мікроскопії.

Велика увага при рентгенівських дослідженнях продуктів МХ синтезу була приділена уточненню кристалічної структури карбідів, які утворювалися в процесі розмелювання вихідних сумішей в планетарному млині. Важливість цих структурних розрахунків полягала у тому, що саме структурні зміни (тобто, суттєвий зсув атомів з їх звичайних положень в структурі, наявні структурні дефекти та, навпаки, занурення до ґратки додаткових атомів вуглецю) можуть впливати на електронну структуру фази, а значить, і на її фізичні властивості. Зокрема, для магнітоактивних фаз суттєвим є вплив на їх магнітні властивості зміни характеру найближчого оточення певного атома/атомів, оскільки відомо, що магнітні характеристики є величинами структурно чутливими. Враховуючи цю обставину характер зміни ближчого оточення основних та додаткових атомів вуглецю було проаналізовано більш докладно.

4.4.1. Особливості кристалічної та електронної структури МХС карбідів

В результаті проведених структурних розрахунків нами було показано, що деяким з МХ синтезованих карбідів притаманні модифіковані кристалічні структури, які певним чином пов'язані зі своїми родоначальниками.

Так, утворення при МХ обробці монокарбідів MeC структури типу $NaCl_{mod}$ супроводжується зануренням додаткових атомів вуглецю в ті з пор кристалічної ґратки типу $NaCl$, які мають тетраедричне оточення з атомів металу (рис. 4.5). Металічна підґратка структури карбїду при цьому стає дефектною, що веде до зсуву його складу в бік більшого вмісту вуглецю (табл. 4.3, 4.11).

Утворення карбідів Fe_3C_{1+x} та Co_3C_{1+x} структури типу Fe_3C_{mod} при МХ синтезі здійснюється при частковому заповненні додатковими атомами вуглецю вільних октаедричних пор структури типу Fe_3C цементит (рис. 4.18, 4.19), за рахунок чого склад зазначених карбідів дещо зміщується відносно стехіометричного (табл. 4.11).

І нарешті, методом механохімічного сплавлення синтезовано новий, невідомий раніше кубічний карбїд NiC_x , який має широку область гомогенності і характеризується фазовим перетворенням від структури типу ZnS сфалерит до структури власного структурного типу NiC (табл. 4.8). Цікаво, що зазначене фазове перетворення здійснюється при досягненні певного ступеня насичення ґратки нікелю вуглецем, а притаманні карбїду NiC_x кристалічні структури є модифікованими структурами, похідними від структури типу Cu .

Таблиця 4.11. Характеристика карбідів, отриманих механохімічним сплавленням шихти Me-VNT

Вихідний метал	Вміст вуглецю в металі ¹⁾ , ат. %	Синтезований карбід	Періоди ґратки, нм			Вміст вуглецю в карбіді, ат. %		Ентальпія утворення карбиду Н _f , кДж·моль ⁻¹
			a	b	c	МХС синтез	Традиційна технологія	
Структура типу NaC _{mod}								
Ti	8(2)	TiC	0,4301(1)	–	–	51,5(5)	48,7	-82,52
Zr	7(2)	ZrC	0,4655(1)	–	–	50,6(4)	48,7	-97
Hf	1	HfC	0,4588(1)	–	–	50,0(3)	50,0	-102,4
V	16(2)	VC	0,4156(1)	–	–	53,2(5)	46,9	-57,8
Nb	10(2)	NbC	0,4446(1)	–	–	50,4(5)	47,7	-66,8
Ta	4(1)	TaC	0,4436(2)	–	–	51,3(4)	48,7	-68,4
Y	12(1)	YC _x	0,4894(3)	–	–	?	?	?
Структура типу ζ-Fe ₃ N								
Mo	5(1)	Mo ₂ C	0,5174(3)	–	0,4744(4)	38,3(5)	35	-5,25
W	3(1)	W ₂ C	0,5168(3)	–	0,4710(4)	35,1(6)	33	-29
Структура типу WC								
W	3(1)	WC	0,2874(4)	–	0,2811(5)	50(3)	50	-29
Структура типу Fe ₃ C _{mod}								
Fe	9(2)	Fe ₃ C	0,5106(9)	0,6774(7)	0,4526(1)	28(5)	25	1,6
Co	4(1)	Co ₃ C	0,4928(4)	0,6626(5)	0,4404(1)	40(4)	25	0,4
Структура типу ZnS сфалерит та структура типу NiC								
Ni	5(1)	NiC _x	до 0,3554	–	–	до 25	–	–
Ni	5(1)	NiC _x	до 0,3562	–	–	25–50	–	–

¹⁾ Граничний вміст вуглецю в пересиченому твердому розчині, отриманому МХ методом

Для оцінки змін, які відбуваються при структурних переходах типів $\text{NaCl} \rightarrow \text{NaCl}_{\text{mod}}$ та $\text{Cu} \rightarrow \text{NiC}_x$, були проведені розрахунки електронної структури цих фаз. Параметри електронної структури такі як густина електронних станів, значення енергії на рівні Фермі (E_F) та деякі інші характеристики розраховували за комплексом програм MStudio MindLab 7.0 методом лінеаризованих мафін-тін орбіталей у наближенні плоских хвиль (LMTO PLW), використовуючи результати визначення кристалічної структури MX синтезованих фаз як вхідні дані.

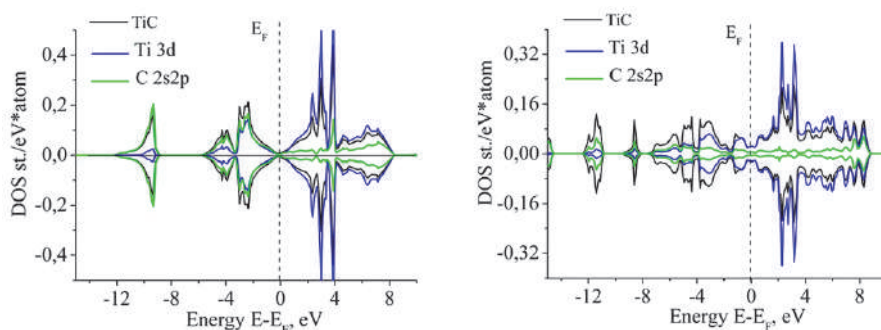


Рис. 4.38. Розраховані спектри густини електронних станів для звичайного карбіду TiC структури типу NaCl та MX синтезованого карбіду TiC структури типу NaCl_{mod}.

Так, рис. 4.38 ілюструє зміну густини електронних станів карбіду TiC при зануренні одного додаткового атому вуглецю в тетраедричну пору його кристалічної ґратки (структурне перетворення $\text{NaCl} \rightarrow \text{NaCl}_{\text{mod}}$). Добре видно, що наявність додаткового атому вуглецю веде до певних змін електронної структури, особливо поблизу рівня Фермі.

Більшу увагу було приділено розрахунку параметрів електронної структури фази NiC_x , для якої окрім кристалічної структури були досліджені і магнітні властивості.

Оскільки загальноприйнятим є положення про те, що атоми, які занурюються, повинні розміщуватися в більших за розміром октаедричних порах вихідної кристалічної ґратки, то для з'ясування відмінностей, які привносять до електронної структури нікелю атоми вуглецю при їх локалізації в тетраедричній або в октаедричній пустотах його ґратки, нами були проведені розрахунки електронної

зонної структури ГЦК нікелю та декількох моделей, що імітують розміщення в його ґратці одного атома вуглецю або в положенні $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ (модель Ni₄C (tetra.)), або в положенні $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ (модель Ni₄C (octa.)) (табл. 4.12). При цьому, саме модельний склад Ni₄C є найближчим до складу експериментально синтезованого нами карбиду Ni_{3,3}C (≈ 23 ат.% С, зразок 3–Ni–ВНТ (350 хв)), кристалічна структура якого та магнітні властивості досліджені експериментально (табл. 4.13).

Розрахунки електронної структури для запропонованих моделей Ni₄C (tetra.) та Ni₄C (octa.) були проведені з використанням методу LМТО з врахуванням спін-поляризованої функціональної теорії густини (spin-polarized DFT) для некомпенсованих електронів.

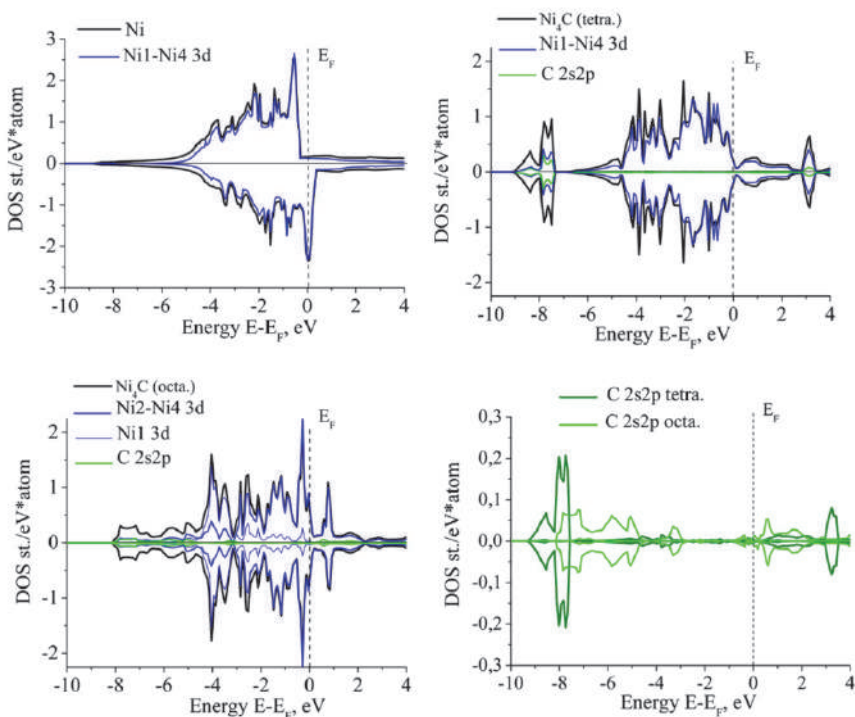


Рис. 4.39. Розраховані спектри густини електронних станів для нікелю та двох моделей Ni₄C (tetra.) та Ni₄C (octa.), запропонованих для опису структури синтезованого кубічного карбиду NiC_x складу \approx Ni_{3,3}C.

Таблиця 4.12. Розраховані параметри електронної структури нікелю та модельних кубічних карбідів складу Ni₄C.

Модель	Розміщення атомів нікелю	Розміщення атомів вуглецю	Вміст вуглецю, ат. %	Енергія Фермі E _F , eВ	Намагніченість насичення M _s , μВ	Магнітний момент, μ _{Ni} , μВ
Ni ₄ C octa. [94]		½ ½ ½	20	–	0,06 (Ni ₂ -Ni ₄)	2,45 (Ni ₂ -Ni ₄)
ГЦК Ni	Ni1 0 0 0	–	0	10,1961	0,64 (Ni1)	2,48 (Ni1)
Ni ₄ C (tetra.)	Ni2 ½ ½ 0	¼ ¼ ¼	20	29,0917	0,560	0,691
	Ni3 ½ 0 ½				0,0062	2,86
Ni ₄ C (octa.)	Ni4 0 ½ ½	½ ½ ½	20	17,8398	0,021 (Ni ₂ -Ni ₄)	2,10 (Ni ₂ -Ni ₄)
NiC		1/3 1/3 1/3	50	33,555	0,006 (Ni1)	1,36 (Ni1)
					0	1,99

Таблиця 4.13. Магнітні характеристики досліджених продуктів механохімічної обробки в планетарному млині порошку Ni та суміші Ni–ВНТ (3:1).

Зразок	Коефіцієнт тивна сила H _c , кА/м	Залишкова намагніченість M _r , А·м ² /кг	Намагніченість насичення			Температура Кюрі T _c , К	Парамагнітний момент μ _{Ni} , μВ
			M _s , А·м ² /кг	M _s , μВ	Напруженість поля насичення H _s , кА/м		
Ni ₃ C <i>in situ</i> 300 К [93]	5,7	–	0,8	0,007	–	–	–
Ni–bulk, 300 К [95]	1,5	3,0	57,6	0,564	76,0–	631	–
Ni–нанопорошок, 260 К, 45 нм [96]	9,2	9,67	44,3	0,433	–	616	–
1–Ni (350 хв)	2,2	3,0	37,6	0,368	76,5	630	1,73
2–Ni–ВНТ (Ni _{4,0} C)	–	–	–	–	–	687	2,97
3–Ni–ВНТ (Ni _{3,3} C)	5,7	6,6	23,1	0,226	76,9	745	3,18

Рис. 4.39 ілюструє результат розрахунку спектру густини електронних станів $N(E)$ для чистого ГЦК нікелю ($a = 6,654$ а.у.), який повністю відповідає літературним даним та показує, що вершину валентної зони нікелю переважно формують його $3d$ стани (блакитні лінії). В той час як $4p$ та $4s$ стани нікелю знаходяться на дні валентної зони і свій внесок до повної $N(E)$ (чорні лінії) майже не вносять (рис. 4.39).

Розраховані значення $N(E)$ для двох кубічних моделей Ni_4C (tetra.) та Ni_4C (octa.) з однаковим розміщенням атомів нікелю в межах примітивної ґратки ($a = 6,705$ а.у.), яка імітує ГЦК ґратку нікелю, та двома варіантами розміщення в ній атомів вуглецю (табл. 4.12, рис. 4.40) наведені на рис. 4.39. Слід зазначити, що у випадку моделі Ni_4C (tetra.) атом вуглецю (положення $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$) однаково взаємодіє з кожним з чотирьох базових атомів нікелю Ni1, Ni2, Ni3 та Ni4, які на рівних міжатомних відстанях розміщені у вершинах його координаційного тетраедру. При цьому, міжатомні відстані поліедру CNi_4 дорівнюють $0,1537$ нм (табл. 4.12). В той час як у випадку моделі Ni_4C (octa.) до координаційного октаедру CNi_6 попарно включені лише атоми в положеннях Ni2, Ni3 та Ni4 (міжатомні відстані $0,1775$ нм), а чотири атоми нікелю в положенні Ni1 розміщені від атома вуглецю на значно більшій відстані ($0,3074$ нм). Саме завдяки цьому у випадку моделі Ni_4C (octa.) $3d$ зона нікелю, внесок якої домінує в повній $N(E)$ валентної смуги, складається з двох підзон, вклад до яких вносять як $3d$ електрони атомів Ni2 – Ni4 (темно блакитна лінія на рис. 4.39), так і $3d$ електрони атома Ni1 (світло блакитна лінія), на відміну від єдиної повної $3d$ зони нікелю в моделі Ni_4C (tetra.) (темно блакитна лінія).

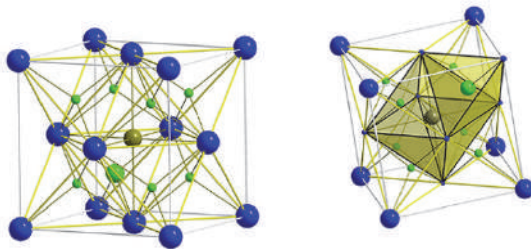


Рис. 4.40. Розміщення атомів вуглецю в ґратці нікелю (сині кола) та їх координаційні багатогранники: атоми С в тетраедричних пустотах – світло зелені кола, атом С в октаедричній порі – коло болотного кольору. Атоми С більшого радіусу розміщені в базових положеннях $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ та $\frac{1}{2} \frac{1}{2}$.

Якщо, як показано вище, найвищу область валентної зони модельного карбиду Ni_4C в основному формують $3d$ електрони атомів нікелю, то її найнижчу область формують $2s$ та $2p$ стани вуглецю з домішкою $4p$ та $4s$ станів нікелю (рис. 4.39). Причому в моделі Ni_4C (tetra.) сумісна гібридизація $2s2p$ станів вуглецю та $3d4p$ станів нікелю настільки сильна, що веде до утворення окремого енергетичного рівня, в той час як в моделі Ni_4C (octa.) за рахунок гібридизації ці стани лише формують нижню область валентної зони (рис. 4.39).

Результат розрахунку за формулою $p = (N\uparrow - N\downarrow) / (N\uparrow + N\downarrow)$ (де N розраховані значення густини електронних станів) величини спінової поляризації p для нікелю, а також для побудованих моделей карбиду Ni_4C (tetra.) й Ni_4C (octa.) наведено на рис. 4.41. Видно, що якщо для чистого нікелю критерій феромагнетизму Стонера виконується, то згідно з теоретичними прогнозами карбід Ni_4C мав би бути немагнітною (Ni_4C (tetra.)) або слабо магнітною речовиною (Ni_4C (octa.)). На це також вказують розраховані для цих моделей значення намагніченості насичення M_S (табл. 4.13).

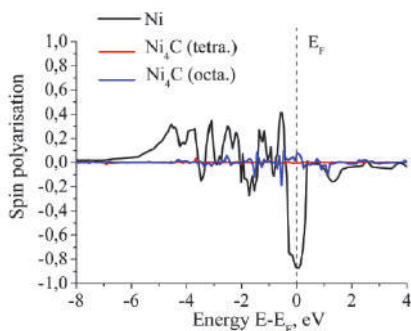


Рис. 4.41. Величина розрахованої спінової поляризації для ГЦК нікелю та двох моделей кубічного карбиду Ni_4C .

Так, відомо, що ізольовані в немагнітній матриці частинки Ni розміром біля $2,5$ нм вже можуть проявляти феромагнітні властивості з $\mu_{\text{Ni}} = 0,6\mu_B$, але завдяки їх малому розміру такі частинки рентгенографічно виявлені не будуть.

Тобто, спостережувана нами феромагнітна поведінка механохімічного продукту синтезу 3-Ni-BHT (рис. 4.42) з теоретичними прогнозами щодо магнітних властивостей карбиду $\text{Ni}_{3,3}\text{C}$ не узгоджується. Однак наявний феромагнетизм зразка, що містить цей карбід (табл. 4.13), можна пояснити можливою присутністю в досліджуваному продукті синтезу шихти Ni-BHT дуже малих областей (окремих нанозерен) чистого нікелю.

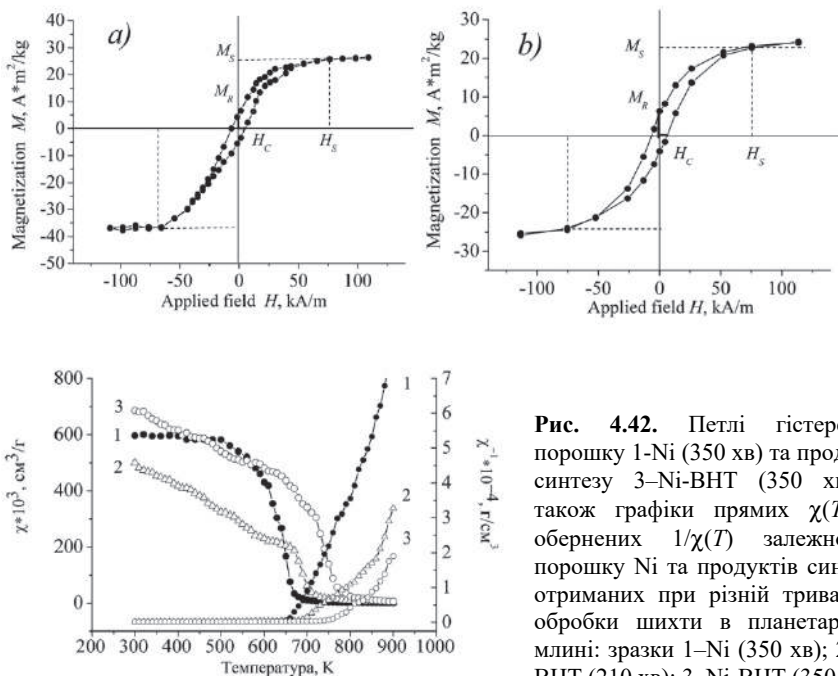


Рис. 4.42. Петлі гістерезису порошку 1-Ni (350 хв) та продукту синтезу 3-Ni-BHT (350 хв), а також графіки прямих $\chi(T)$ та обернених $1/\chi(T)$ залежностей порошку Ni та продуктів синтезу, отриманих при різній тривалості обробки шихти в планетарному млині: зразки 1-Ni (350 хв); 2-Ni-BHT (210 хв); 3-Ni-BHT (350 хв).

Однак існують і аргументи на користь того, що вуглець, занурений в результаті механохімічної взаємодії до ґратки нікелю, повинен суттєво змінювати магнітні властивості продукту синтезу. По-перше, хоча петля гістерезису для зразка 3-Ni-BHT, що містить карбід $\text{Ni}_{3.3}\text{C}$, і демонструє певну феромагнітну поведінку (рис. 4.42), проте параметри цієї кривої є нижчими, ніж у нанопорошку чистого нікелю (табл. 4.13). По-друге, наявну температурну залежність $\chi(T)$ для продуктів синтезу шихти Ni-BHT (рис. 4.42) можна описати в рамках моделі суперпарамагнетизму. Тоді спостережені феромагнітні характеристики продукту механохімічного синтезу шихти Ni-BHT, який за даними рентгенівських досліджень містить лише кубічний карбід $\text{Ni}_{3.3}\text{C}$, цілком обумовлені присутніми в цьому продукті однодомними магнітними наночастинками чистого нікелю.

Щодо парамагнітної поведінки продукту синтезу 3-Ni-BHT при температурах вищих за точку Кюрі, то слід зазначити, що при

утворенні ГЦК ґратки нікелю гібридизація його валентних $3d4s$ станів здійснюється таким чином, що некомпенсованим в результаті залишається лише один електрон із $S = \frac{1}{2}$, який і забезпечує парамагнітні властивості цього наноматеріалу з $\mu_{Ni}=1,73\mu_B$ (табл. 4.13). При утворенні кристалічної ґратки карбиду складів $Ni_{4,0}C$ та $Ni_{3,3}C$ атоми вуглецю, заповнюючи в основному тетраедричні порожнечі вихідної нікелевої ґратки, поступово руйнують певні зв'язки Ni–Ni й збільшують при цьому число електронів із неспареними спінами до двох і більше, при цьому, $\mu_{Ni} \approx 3.0\mu_B$ (табл. 4.13). Про збільшення в карбіді $Ni_{4,0}C$ кількості валентних електронів свідчить також суттєвий зсув рівня Фермі, який відбувається незалежно від можливої локалізації атомів вуглецю у вихідній ґратці нікелю (табл. 4.12).

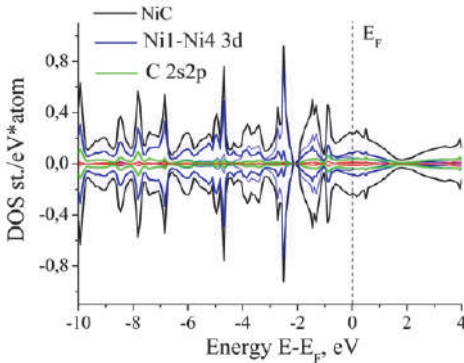


Рис. 4.43. Розрахований спектр густини електронних станів для кубічного монокарбиду NiC.

наявних орбіталей атому вуглецю, яка веде до утворення в ньому чотирьох однакових гібридних орбіталей, направлених до вершин тетраедру. Тому саме тетраедрична координація атому вуглецю, на наш погляд, є більш природною, ніж октаедрична, реалізація якої потребує переведення атомів вуглецю в збуджений стан для забезпечення sp^3d^2 гібридизації. Більше того, гібридизовані sp^3 орбіталі легко перекриваються з $3d$ орбіталами нікелю, що і веде при розгляді моделі Ni_4C (tetra.) до утворення нових енергетичних станів (рис. 4.39).

З врахуванням експериментально отриманих даних про кристалічну структуру монокарбиду нікелю NiC (табл. 4.8, рис. 4.31)

Таким чином, розрахунки з визначення параметрів електронної структури ГЦК карбиду нікелю NiC_x (з вмістом до 25 ат.% C та структурою типу ZnS сфалерит) переконливо вказують на те, що розміщення атомів вуглецю в тетраедричних порах вихідної ґратки нікелю є пріоритетним. Відомо також, що таку просторову орієнтацію може забезпечувати sp^3 гібридизація

було розраховано параметри його електронної структури (табл. 4.12) та розраховані спектри густини електронних станів (рис. 4.43).

Таким чином показано, що структурні зміни, які відбуваються при утворенні карбідів методом механохімічного синтезу, впливають на електронну структуру фаз і призводять до зміни їх магнітних властивостей.

4.5. Механізм формування карбідів перехідних металів в процесі МХС

Механізм формування карбідів перехідних металів в процесі їх МХ синтезу встановлювали на основі даних як рентгенівського дослідження тестових проб, так і на основі даних електрон мікроскопічного дослідження. Результати таких досліджень для МХС карбиду Fe_3C наведені нижче (рис. 4.44, 4.45).

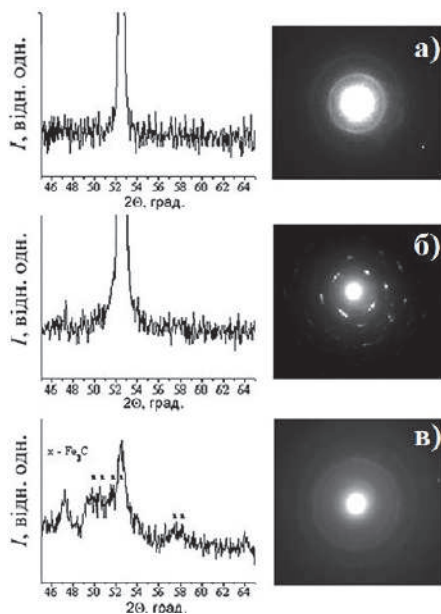


Рис. 4.44. Фрагменти дифрактограм (випромінювання $\text{CoK}\alpha$) та електронграм дослідних зразків шихти Fe–ВНТ, обробленої в планетарному млині протягом 60 хв (а), 150 хв (б) та 240 хв (в) [58, 82].

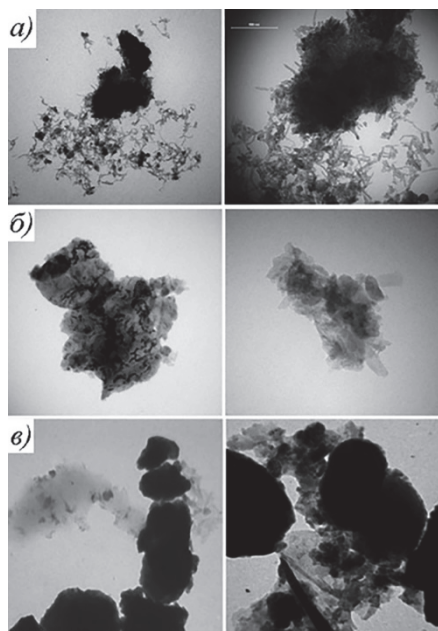


Рис. 4.45. ПЕМ зображення дослідних зразків шихти Fe–ВНТ, обробленої в планетарному млині протягом 60 хв (а), 150 хв (б) та 240 хв (в) [58, 82].

Проведені рентгендифрактометричні та електроннодифрактометричні дослідження показали наступне. Дифрактограма проби, відібраної після 60 хв обробки шихти Fe–ВНТ, містить тільки відбиття, які притаманні α -Fe, а електронограма цієї проби містить сукупність відбиттів від α -Fe та вуглецю (рис. 4.44, а). ПЕМ зображення цієї проби (рис. 4.45, а) показує, що на цій стадії механічного сплавлення нанотрубки (сірі ниткоподібні частинки) спрямовуються до частинок заліза (чорні зерна) і частково обгортають їх.

За даними авторів роботи [97] вже після 15 хв обробки шихти в високоенергетичному планетарному млині вуглецеві нанотрубки розбиваються на частинки, подібні за формою до цибулини, та при подальшій обробці (біля 60 хв обробки) перетворюються на аморфний вуглець. Тому можна припустити, що на початковій стадії механічного сплавлення шихти Fe–ВНТ реалізуються два процеси, а саме: аморфізація вихідних нанотрубок та руйнування частинок заліза. Разом ці процеси викликають проникнення вуглецю по границях

зерен до частинок заліза, а руйнування цих границь збільшує контактну площу між залізом і вуглецем.

Подальша обробка вихідної шихти Fe–ВНТ (після 60 хв) веде до поступового зародження карбіду Fe_3C : і хоча на дифрактограмі проби, отриманої після 150 хв МХ обробки, відбиттів, притаманних цьому карбіду, поки що не видно, але електроннограма цієї проби окрім дифракційних кіл від α -Fe містить окремі яскраві точкові відбиття від Fe_3C (рис. 4.44, б). Окремі частки вуглецевих нанотрубок на ПЕМ зображеннях цієї проби (рис. 4.45, б) вже відсутні. Вочевидь, аморфізований вуглець при його взаємодії з залізом утворює на поверхні частинок металу окремі зародки карбідної фази Fe_3C (світло сірі включення на поверхні частинок залізу, рис. 4.45, б). Слід зазначити також, що на даній стадії процесу розмелювання зерна заліза значно деформуються, в результаті чого розміри кристалітів суттєво зменшуються.

Видно (рис. 4.45, в), що після 240 хв МХ обробки шихти Fe–ВНТ починається процес інтенсивного відшарування продуктів реакції, які раніше були утворені на поверхні зерен заліза. На ПЕМ зображенні цього зразка виявлено два види кластерів, а саме: темні плями часток заліза та світлі плями карбіду Fe_3C . Крім того, електроннограма проби показує суперпозицію дифракційних відбиттів заліза та Fe_3C , причому присутність цього карбіду вже можна зафіксувати і методом рентгенівської дифракції (рис. 4.44, в). На цьому процес карбідоутворення не закінчується, а продовжується в основному за участю вуглецю, який на початкових стадіях процесу розмелювання наситив кристалічну ґратку заліза.

Вочевидь, що при однакових технологічних режимах механохімічної обробки вихідної шихти Me–ВНТ процеси, описані вище для заліза, будуть характерними також і для опису взаємодії вуглецевих нанотрубок з іншими *d*-металами.

Отже, на *першому етапі* розмелювання (як правило до 60 хв обробки шихти) сумарна енергія зіткнення куль в планетарному млині витрачається переважно на аморфізацію вуглецевих нанотрубок та на подрібнення частинок вихідного металу по границях зерен, в результаті чого відбувається збільшення кількості дрібнодисперсних частинок металу із розвиненою поверхнею підвищеної реактивності.

На цьому етапі за рахунок зернограничної та решіткової дифузії атоми вуглецю з аморфізованих ВНТ потрапляють всередину

гратки металу, утворюючи тверді розчини занурення (табл. 3.1, 3.2, рис. 4.46).

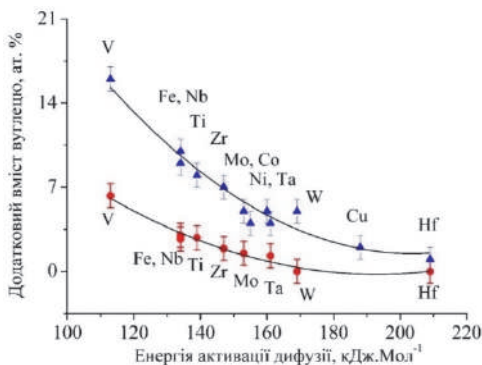


Рис. 4.46. Залежності вмісту додаткового вуглецю в металах та карбідах, отриманих МХС, від енергії активації дифузії вуглецю (трикутники – тверді розчини занурення, круги – карбіди) [58].

структури металу на першому етапі розмелювання регулює утворення зазначених твердих розчинів занурення (табл. 3.3, рис. 4.46).

Показано, що кількість вуглецю, який акумулюється граткою металу при утворенні твердого розчину занурення добре корелює зі значенням енергії активації дифузії вуглецю у відповідному металі (рис. 4.46). Слід зазначити також, що металеві підгратки структур усіх твердих розчинів, що утворюються, в тому чи іншому ступені стають вакантними, а гратки металів зі структурою типу Mg крім цього внутрішньо деформуються.

На *другому етапі* розмелювання шихти (зазвичай від 60 до 250 хв витримки в планетарному млині) процес проникнення атомів вуглецю в металічну матрицю активується. Цей етап характеризується також започаткуванням процесу утворення карбідних фаз на поверхні часток вихідного металу, який веде до існування в фазах, що утворюються, значних залишкових напружень (напружень I роду) (табл. 4.7, рис. 4.27), які є викликаними безпосередньо поверхневим натягом оболонки, що утворюється. Як правило, час розмелювання, необхідний для повного перетворення вихідних компонентів у карбід, корелює з ентальпією його утворення. Тоді, якщо значення ентальпії утворення для карбіду (табл. 4.11, рис. 4.46) нижче (більш негативне),

Атоми вуглецю, які занурюються, розміщуються в октаедричних порах структур типу α -Fe (V, Fe, Nb, Mo, Ta, W) або типу Cu (Ni, Cu), а також в деформованих октаедричних порах ромбічно спотвореної гратки типу Mg (Ti, Co, Y, Zr, Hf). При цьому, саме дифузія вуглецю в кристалічну гратку відповідного металу є основним фактором, який незалежно від кристалічної

то процес формування цього карбіду є більш термодинамічно сприятливий. З огляду на це, досліджені монокарбіди MeC можна ранжувати за простотою їх утворення (від меншого до більш тривалого часу обробки) як $HfC \rightarrow ZrC \rightarrow TiC \rightarrow TaC \rightarrow NbC \rightarrow VC$. Аналізуючи наведені в табл. 4.11 дані для ентальпії утворення досліджених карбідів, можна приблизно оцінити час, необхідний для їх утворення.

Докладне дослідження кристалічної структури MX синтезованих карбідів показує, що для них, так само як і для твердих розчинів занурення, характерний надлишковий вміст вуглецю в їх кристалічній ґратці (табл. 4.11). Причому, утворення цього надлишку реалізується як через існування дефектів в металічній підґратці карбіду, так і за рахунок занурення додаткових атомів вуглецю до порожніх октаедричних або тетраедричних пор відповідної кристалічної структури звичайного карбіду. Значення надлишку вуглецю в структурі MX синтезованого карбіду (по відношенню до вмісту вуглецю в структурі звичайного карбіду) добре корелює із енергією активації дифузії вуглецю в відповідному металі (рис. 4.46). Тобто, при утворенні карбідних фаз конкурують два процеси, а саме, дифузія вуглецю в ґратці вихідного металу та формування карбідної фази на базі пересиченого твердого розчину.

Нарешті, на *третьому етапі* механічного легування формування карбіду завершується. При цьому, при досягненні відповідної критичної товщини оболонки, частинки цього карбіду відшаровуються від поверхні частинки металу-попередника і піддаються розмелюванню зі зменшенням розміру їх кристалітів.

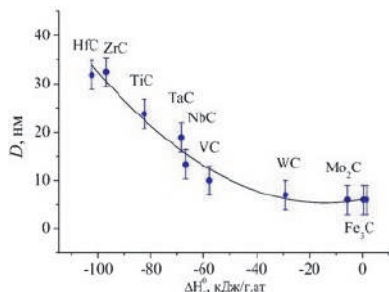


Рис. 4.47. Залежність розміру кристалітів MX синтезованих карбідів від ентальпії їх утворення [58].

Цікавим є і те, що значення ентальпії утворення карбіду виявилось зручним параметром для аналізу характеру зміни розміру кристалітів MXC карбідів. А саме, чим більше значення ентальпії утворення, тим швидше формується певний карбід (рис. 4.47).

Таким чином, проведені комплексні дослідження проб, відібраних через певний час розмелювання шихти Me -ВНТ в планетарному млині, виявляють найбільш ймовірний механізм утворення карбідів. Вочевидь, що механічна енергія зіткнення куль трансформується також і в теплову енергію, створюючи високотемпературні поля локального нагріву. На користь цього твердження вказує факт утворення в системах Mo -ВНТ та W -ВНТ саме високотемпературних модифікацій карбідів Mo_2C та W_2C , а не поліморфних модифікацій, притаманних цим фазам при температурах проведення МХ синтезу (375 К). Локальний температурний розігрів (створення температурних градієнтів) ініціює процес дифузії атомів вуглецю з аморфізованих ВНТ по границях та всередину зерна вихідного металу. На значну величину потоку дифузії вказує, по-перше, суттєве пересичення твердих розчинів вуглецем, який розміщується в октаедричних та тетраедричних порах ґратки металу, а, по-друге, руйнування цієї ґратки за рахунок утворення структурних вакансій. Збільшення реакційної поверхні за рахунок подрібнення зерен металу, а також створення локальних напружених станів за рахунок дифузійно наведеної деформації ґраток твердих розчинів занурення, створюють передумови для утворення саме карбідної фази. Тобто, швидше за все, поля механічних напружень релаксують по двох основних напрямках, а саме, нагрів та подрібнення (рис. 1.1), а, значить, досліджені в даній роботі карбіди d -перехідних металів під час МХС формуються в основному за рахунок самопідтримуваної реакції, як це було раніше показано в роботах [63, 64] для TiC .

V. Нанокompозити, отримані з використанням МХ обробки шихти на першому технологічному етапі синтезу

Завдяки унікальній комбінації таких властивостей як висока зносостійкість, твердість, міцність й корозійна стійкість, армовані керамічними частинками композити на основі металевих матриць (кермети) знайшли своє застосування в хімічній, аерокосмічній, автомобільній, гірничодобувній та нафтогазовій галузях промисловості [98 – 102]. Успіхи, які були досягнуті нами при здійсненні прямого механохімічного синтезу нанорозмірних подвійних карбідів перехідних металів з шихти Me -ВНТ (Див. Розділ 4), спонукали провести ряд таких експериментів по синтезу нанокompозиційних матеріалів (НКМ), в ході яких зазначені вище карбіди утворювалися б в металевій матриці безпосередньо під час розмелювання шихти Me - Me' -ВНТ (Me -металічна матриця, Me' – метал, що слугує зародком карбідної фази).

Цікавим також було дослідити композиційні матеріали на основі деяких металічних сплавів та інтерметалічних сполук, отримання яких також здійснювалось би із використанням механохімічної обробки шихти на першому технологічному етапі їх створення. При цьому, незважаючи на те, що МХ синтез нанорозмірних порошків завжди проводиться у захисному середовищі, обробка деяких схильних до окиснення металів, могло б привести до утворення додаткових оксидних фаз. Проте, саме наявність в синтезованому матеріалі оксидів в перспективі може привести до поліпшення його механічних властивостей.

Зважаючи на вищезазначене, нами було здійснено цикл робіт по синтезу та дослідженню нанокompозиційних матеріалів в системах Fe - Ti -ВНТ, Fe - Cu -ВНТ, Ti - Cu -ВНТ, Ni -ВНТ та Y - Cu , які представляють не тільки науковий, але і промисловий інтерес з перспективою їх подальшого застосування. Отримання усіх

зазначених матеріалів здійснювали із залученням МХ активації шихти на першому технологічному етапі їх синтезу. Основою для даного вибору були порівняно низька вартість вихідних металів, швидкість МХ синтезу карбідів титану, простота технології термічної обробки продуктів синтезу при їх компактуванні, а також очікувані високі механічні властивості виготовлених НКМ.

5.1. Нанокompозити на основі заліза

Відомо, що завдяки унікальній комбінації високої зносостійкості, твердості, міцності та хорошої корозійної стійкості металево-матричні композити на основі заліза, зміцнені керамічними частинками, успішно використовуються в хімічній, аерокосмічній, автомобільній, гірничодобувній, нафтовій та газовій промисловості [103, 104]. Так, через відносно низьку вартість вихідних матеріалів, високу міцність та пластичність отриманих композитів, своє широке застосування знайшли зміцнені TiC сплави на основі Fe (переважно сталі) [105, 106]. Показано також, що твердість металокераміки, що містить TiC, збільшується з 8 до 28 ГПа, якщо вміст сталі в ній зменшується з 30 до 5 об.% [106], а твердість металокерамічного матеріалу при вмісті 30 мас.% карбіду складає 67 HRC [107].

Серед існуючих методів отримання металокераміки Fe–TiC можна відмітити такі: метод *in situ*, що складається з плавлення та лиття необхідних композицій; метод прес-форми, при якому кристали TiC додаються до розплавленої матриці за допомогою мікрохвильової процедури [108 – 110]; метод відновлення вуглецем мінералу ільменіту (FeTiO_3), яке здійснюється при 1100 – 1400 °C у проточному аргоні або під вакуумом [111]; метод горіння TiC поєднаний з режимом термічного вибуху [112, 113]. Ці та інші шляхи синтезу зміцнених TiC композитів на основі Fe більш докладно розглянуті в посиланні [114].

Спосіб отримання нанокompозиту Fe-TiC методом механохімічного сплавлення раніше було описано в [107, 115], але при цьому в якості вихідних компонентів шихти автори використовували суміш порошку Fe, а також готових порошоків TiC або ільменіту. Дані ж про використання в якості компонентів шихти окремих порошоків

заліза, титану та ВНТ на початок проведення нами досліджень були відсутні.

Окрім поліпшення фізичних властивостей матеріалу за рахунок введення в його матрицю зміцнюючих часток карбідів, боридів, оксидів, тощо, певний інтерес представляє також отримання методом МХ синтезу далеких від термодинамічної рівноваги (метастабільних) матеріалів [116 – 118]. Серед таких матеріалів можна відмітити і нанокомпозитні матеріали на основі системи Fe–Cu. Хоча у рівноважних умовах взаємна розчинність між залізом та міддю мізерна [119], методом МХ синтезу можна отримати однофазний твердий розчин на основі ГЦК Cu (із вмістом Fe не більше 60 ат.%) та однофазний твердий розчин на основі ОЦК α -Fe (із вмістом Cu не більше 20 ат.%). За даними авторів [120] ці тверді розчини співіснують, утворюючи двофазну область від 60 до 80 ат.% Fe [120]. Ці результати узгоджуються з даними про утворення перенасичених твердих розчинів в системі Fe–Cu, про які повідомляли інші автори, використовуючи для їх отримання інші методи, а саме, термічне випаровування [119, 121], гартування рідиною [122, 123], імплантацію іонів [124] або механічне легування [125, 126].

Вивчалися також і магнітні властивості різних за складом композитів Fe–Cu, які було отримано механічним легуванням шихти [118, 127]. В результаті показано, що на магнітні характеристики МХ синтезованих композитів Fe–Cu впливають як розмір зерен та дефекти кристалічних ґраток фазових складових, так і внутрішні напруження матеріалу, які виникають при МХ обробці.

В цілому, якщо характер взаємодії компонентів в подвійній системі Fe–Cu в термодинамічно стабільних або нестабільних умовах вивчено більш-менш повно, то характер взаємодії компонентів в багатій на метал потрібній системі Fe–Cu–ВНТ систематично не досліджувався. Проте вивчення матеріалів Fe–Cu, що містять вуглецеві нанотрубки, є предметом особливого інтересу, оскільки для сучасних нанокомпозитів ВНТ слугують незамінними зміцнювальними добавками [128]. Зокрема, вплив додавання ВНТ на розчинність Fe у Cu, а також на морфологію та магнітні властивості нанокомпозитів $Cu_{80}Fe_{20}$ /ВНТ, отриманих механічним легуванням, вивчали автори роботи [129]. В результаті чого ними було встановлено, що після 15 год розмелювання при рівномірному розподілі ВНТ в металевій матриці розчинність Fe в Cu збільшується

до 20 мас.%. Крім того, автори роботи [129] виявили, що як намагніченість насичення, так і коерцитивна сила матеріалу $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{ВНТ}$ із збільшенням вмісту ВНТ зростають.

5.1.1. Синтез нанокompозитів системи Fe-Ti-ВНТ

Згідно з ізотермічним перерізом діаграми стану системи Fe-Ti-C [130] (Рис. 5.1) в рівноважному стані в її залізному куті існують двофазні області Fe-TiC та Fe_3C -TiC, які обмежують трифазну область Fe- Fe_3C -TiC. Із зазначених областей для синтезу НКМ було відібрано три найбільш цікаві композиції (Табл. 5.1).

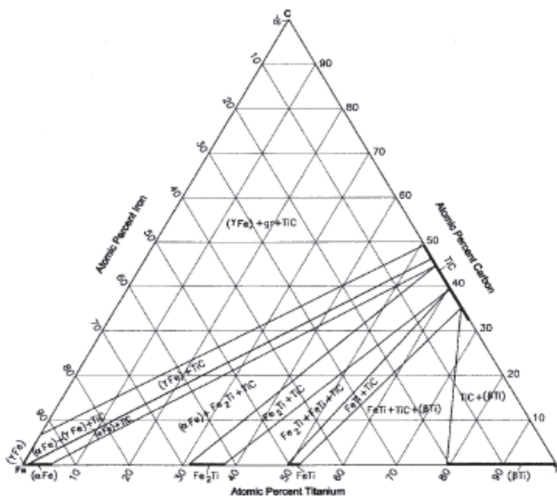
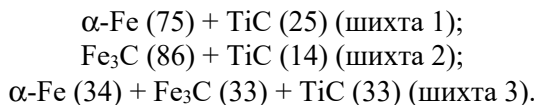


Рис. 5.1. Ізотермічний переріз (1000 °C) діаграми стану системи Fe-Ti-C [130].

Таблиця 5.1. Склад шихти, виготовленої для синтезу НКМ системи Fe-Ti-ВНТ.

№	Фазова область діаграми стану	Fe		Ti		ВНТ	
		ат.%	ваг.%	ат.%	ваг.%	ат.%	ваг.%
1	Fe-TiC	56	70	22	24	22	6
2	Fe_3C -TiC	60	80	10	11	30	9
3	Fe- Fe_3C -TiC	56	72	9	21	25	7

Згідно даних рентгенівського фазового аналізу карбід TiC починає утворюватися в кожному з трьох виготовлених зразків уже після 30 хв обробки відповідної вихідної шихти в планетарному млині. В зразках, МХ оброблених протягом 40 хв, елементарний титан вже не виявляється, а основною фазовою складовою дослідних проб всіх трьох композицій залишається α -Fe. Подальша обробка шихти 1 до суттєвої зміни її фазового складу не веде, проте обробка шихти 2 та шихти 3 супроводжується появою та поступовим збільшенням кількості фази Fe_3C , яка в цих зразках співіснує з карбідом TiC. Остаточо, після 150 хв розмелювання шихти у планетарному млині (рис. 5.2) за даними кількісного фазового аналізу зразки мали фазовий склад, який практично відповідає їх вибраним положенням на ізотермічному перерізі діаграми стану системи Fe–Ti–C (рис. 5.1), а саме:



Слід зазначити, що першочергове утворення карбиду TiC, а не Fe_3C не є дивним, оскільки вільна енергія утворення фази TiC є набагато нижчою, ніж у фази Fe_3C (табл. 4.11). Тобто, утворення карбиду TiC є термодинамічно більш сприятливим, ніж утворення карбиду Fe_3C , і, природно, починається і завершується при розмелюванні шихти раніше.

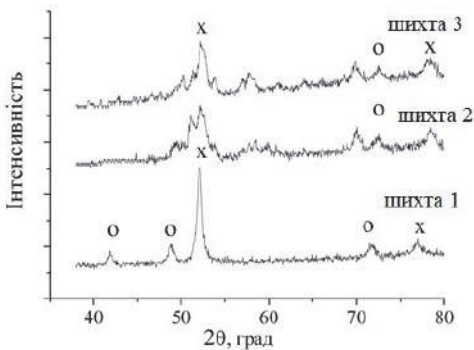


Рис. 5.2. Фрагменти дифрактограм кінцевих продуктів МХ обробки шихти Fe–Ti–ВНТ. Відбиття α -Fe позначені як “х”, відбиття TiC як “о”, інші відбиття належать до Fe_3C . Випромінювання $CoK\alpha$ [58, 134].

Процес механохімічної обробки шихти 1 (α -Fe(75)+TiC(25)), було досліджено більш докладно, оскільки виготовлений іншим методом НКМ цього складу знайшов своє використання в промисловості. Слід також зазначити, що паралельно із обробкою багатокомпонентної шихти 1 з метою виявлення особливостей утворення карбіду TiC здійснювали обробку шихти Ti-C еквіатомного складу.

Характер зміни фазового складу продуктів МХ синтезу як еквіатомної шихти Ti-C, так і шихти 1 Fe-Ti-BHT ілюструє табл. 5.2. Добре видно, що формування монокарбіду TiC після 60 хв розмелювання шихти обох складів практично завершується, а подальша обробка в планетарному млині на фазовий склад продуктів синтезу вже не впливає.

При цьому, період ґратки a фази α -Fe від часу розмелювання практично не залежить, і він є близьким до значення періоду ґратки вихідного заліза ($a = 0,2866(2)$ нм, табл. 5.2). Натомість, період ґратки карбіду TiC з часом розмелювання дещо зменшується (рис. 5.2). Ці результати узгоджуються з результатами роботи [131], в якій було виявлено, що збільшення часу витримки від 5 до 20 годин у планетарному млині шихти Fe-TiC (83 об.%) також приводить до зменшення періоду ґратки TiC.

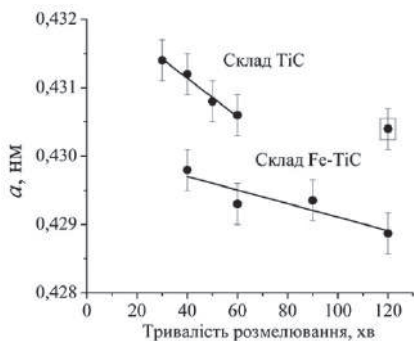


Рис. 5.3. Залежності періодів ґраток карбіду TiC, що утворюється в еквіатомній суміші TiC і в продуктах синтезу шихти 1 Fe-Ti-BHT від тривалості розмелювання (в рамках наведено. значення періоду ґратки для звичайного карбіду TiC) [134].

З Рис. 5.2. видно, що наявні піки фаз, присутніх на дифрактограмах всіх трьох продуктів синтезу Fe-Ti-BHT, суттєво уширені. Тому за побудованими за методикою Вільямсона-Хола графіками були визначені середні значення розмірів кристалітів D , а також значення мікрое деформації кристалічної ґратки ϵ для всіх наявних фаз: α -Fe, Fe₃C та TiC (Рис. 5.4, Таблиця 5.2).

Таблиця 5.2. Фазовий склад, розміри кристалітів та значення мікротрансформції ґраток для фаз, які існують в Fe-TiC після механохімічної обробки шихти

Тривалість розмелювання, хв	Фазовий склад	TiC			α -Fe		
		Період ґратки a , нм	Розмір кристалітів, D , нм	Мікротрансформція ґратки, ϵ , %	Період ґратки a , нм	Розмір кристалітів, D , нм	Мікротрансформція ґратки, ϵ , %
Шихта Склад TiC							
20	Ti(97) ¹⁾ + TiC(3)	-	-	-	-	-	-
30	Ti(78)+ TiC(22)	0,4314(3)	-	-	-	-	-
40	TiC(75) + Ti(25)	0,4312(2)	17(2)	-	-	-	-
50	TiC(79) + Ti(10) + α -Fe(11)	0,4308(3)	10(2)	-	-	-	-
60	TiC(70) + α -Fe(30)	0,4306(3)	8(2)	-	-	-	-
Шихта I Fe-TiC							
20	α -Fe(72) + Ti(25) + TiC(3)	-	-	-	0,2866(1)	440(10)	0,13(2)
30	α -Fe(72) + Ti(16) + TiC(12)	0,4298(3)	5(2)-	-	0,2868(2)	243(8)	0,17(2)
40	α -Fe(68) + TiC(32)	0,4298(2)	4(1)	-	0,2866(2)	178(6)	0,19(2)
60	α -Fe(70) + TiC(30)	0,4291(3)	3(1)	-	0,2866(2)	21(3) / 25(4)	0,28(2)
90	α -Fe(72) + TiC(28)	0,4293(3)	3(1)	-	0,2867(2)	12(2) / 10(2)	0,32(2)
120	α -Fe(75) + TiC(25)	0,4289(3)	3(1)	-	0,2869(2)	7(2) / 8(2)	0,33(2)
Компакт	α -Fe(75) + TiC(25)	0,4307(2)	20(2)	-	0,2868(2)	19(3)	0,19(2)
			24(4) ²⁾	0,24(2)		22(3) ²⁾	

¹⁾ Вміст фази за даними кількісного фазового аналізу, ваг. %

²⁾ Розмір зерна за даними SEM

Аналіз одержаних експериментальних залежностей $D(t)$ та $\varepsilon(t)$ (Рис. 5.4) у програмі OriginPro8 показав, що вони добре апроксимуються кривими $y = y_0 + A \exp(-x/t)$ (суцільні лінії на рис. 5.4, б, в, з). При цьому можна припустити, що в зазначених залежностях розміру зерна фаз від тривалості розмелювання шихти (рис. 5.4. б, в) параметри апроксимації y , y_0 , A , x , t в експоненціальних кривих мають певний фізичний сенс, а саме, якщо

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + D_{fin}, \quad (5.1)$$

то t це тривалість розмелювання (хв), параметри D_0 та D_{fin} можуть бути інтерпретовані як початкове та кінцеве значення розміру кристалітів фази (нм), а параметр τ – це час Ляпунова, який відображає межі передбачуваності поведінки системи. Варто зазначити, що значення τ дозволяє обрати тривалість (часовий крок) відбору проб для вивчення динаміки перетворень, що відбуваються при розмелюванні шихти із ВНТ та перехідних металів. Так, для α -Fe параметр D_0 приблизно дорівнює 1300 нм, $D_{fin} \approx 4$ нм та $\tau \approx 20$ хв, тоді як для карбиду TiC ці параметри відповідно дорівнюють ≈ 370 нм, ≈ 5 нм та ≈ 11 хв.

З метою подальшого вивчення механічних характеристик композиту Fe–TiC двофазний порошковий продукт, отриманий після 120 хв розмелювання в планетарному млині кожної з трьох сумішей (шихта 1, шихта 2 та шихта 3) був консолидований методом спікання при високому тиску та високій температурі (НР-НТ). Для забезпечення бажаних параметрів спікання (8 ГПа, 1123 К) було застосовано комірку високого тиску типу тороїд (загорнутий у фольгу з AlN порошок витримували в комірці протягом 40 с). За даними рентгенівського фазового аналізу компактовані таким чином зразки за фазовим складом повністю відповідають задіяним до спікання механічно обробленим сумішам (рис. 5.2).

Так, компактований зразок шихти 1 містить α -Fe та TiC (табл. 5.1, рис. 5.2), але, судячи з вигляду дифрактограм та результатів відповідних розрахунків, зерна обох фаз укрупнюються. Показано також, що при НР–НТ спіканні в кристалічній ґратці TiC з'являється мікрореформація, а в кристалічній решітці α -Fe мікрореформація

навпаки дещо зменшується (тобто, мікронапруження в залізній матриці частково знімаються) (табл. 5.2, рис. 5.4).

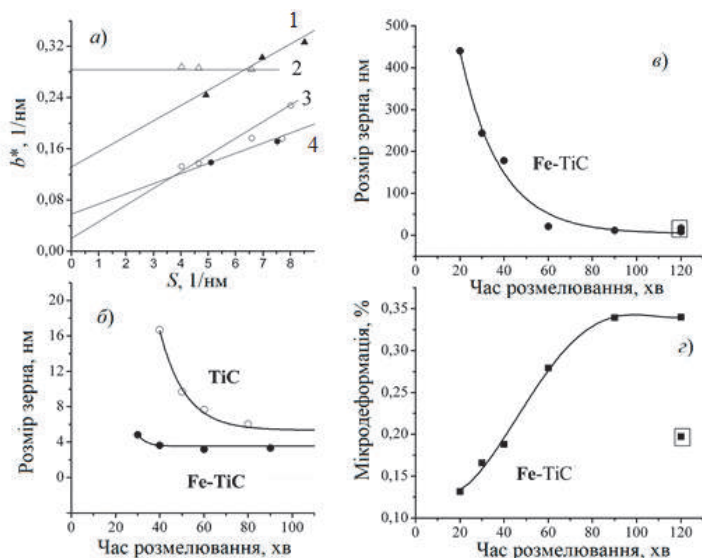


Рис. 5.4. Графіки Вільямсона – Хола (а) для фаз, які існують в зразках шихти 1 Fe-Ti-BNT: 1 – α -Fe (120 хв); 2 – TiC (120 хв); 3 – TiC (компактований зразок); 4 – α -Fe (компактований зразок). Графіки залежності розміру кристалітів фази TiC, що утворюється в продуктах синтезу від тривалості розмелювання (в рамках наведено значення для спеченого зразка) (б). Графіки залежності розміру кристалітів (в) та мікрореформації (г) фази α -Fe, яка існує в композиті Fe-TiC від тривалості розмелювання (в рамках наведені значення для спеченого зразка) [134].

Слід зазначити також, що НР-НТ спікання приводить до загострення та збільшення кількості брегівських відбиттів дифрактограми, що дає змогу коректно уточнити кристалічні структури обох існуючих в зразку фаз. Проведені розрахунки показують, що карбід TiC (правильніше $\text{TiC}_{0,82}$) належить до структури типу NaCl з періодом ґратки a дещо більшим, ніж в розмеленому порошку (табл. 5.3, рис. 5.3). Навпаки, фаза α -Fe після спікання не зазнає ніяких структурних змін.

Таблиця 5.3. Кристалографічні дані для фаз α -Fe та TiC, які існують в спеченому зразку, що виготовлений з обробленої в планетарному млині суміші Шихта 1 Fe-Ti-ВНТ (120 хв обробки)

Атом	Позиція	Заповнення позиції	X	Y	Z
α -Fe (власний структурний тип)					
Fe	2a	1,00(1)	0	0	0
Просторова група			<i>Im3m</i> (no. 229)		
Період ґратки, a, нм			0,2866(1)		
Температурна поправка, нм ²			$B = 0,72(8) \cdot 10^{-2}$		
Розрахований вміст фази			75(2) ваг.%, 65(4) об.%		
TiC _{0,82} (структура типу NaCl)					
Ti	4a	1,00(1)	0	0	0
C	4b	0,82(6)	0,5	0,5	0,5
Просторова група			<i>Fm3m</i> (no. 225)		
Період ґратки, a, нм			0,4304(1)		
Температурна поправка, нм ²			$B = 0,56(2) \cdot 10^{-2}$		
Розрахований вміст фази			25(2) ваг.%, 35(4) об.%		

Коефіцієнт розбіжності $R_B = 0,046$ розраховано за 8 незалежними відбиттями дифрактограми двофазного зразка.

Згідно даних рентгенівських досліджень в результаті НР-НТ спікання наночастинки з розміром кристалітів у порошку 4 – 8 нм укрупнюються до 20 – 22 нм. СЕМ-зображення композитів, отриманих з шихти 1, шихти 2 та шихти 3 свідчать про їх досить високу щільність (рис. 5.5, а-в). Згідно з даними РСМА інтегральний склад цих композитів в цілому відповідає складу задіяної шихти. При цьому, розподіл елементів уздовж зразків є вельми однорідним для композитів, отриманих із сумішей, склад яких відповідає двофазним областям діаграми стану системи Fe-Ti-C (шихта 1 Fe-TiC та шихта 2 TiC-Fe₃C) (рис. 5.5, а, б). Композит, склад якого знаходиться в трифазній області діаграми системи Fe-Ti-C (шихта 3 Fe-TiC-Fe₃C), природно містить включення заліза (світла фаза на рис. 5.5, в).

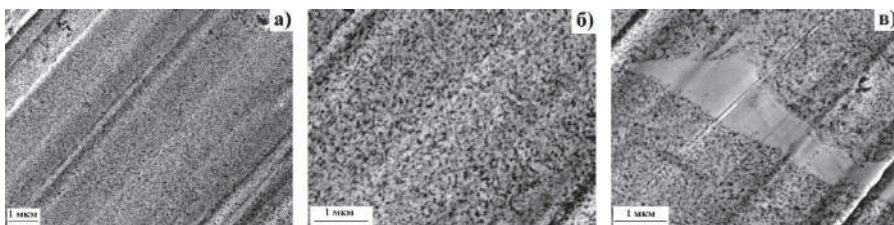


Рис. 5.5. СЕМ зображення зразків компактованих порошків шихти Fe-Ti-BNT, отриманих після 120 хв розмелювання шихти 1 (а), шихти 2 (б) та шихти 3 (в): x20000 [58].

Логічно було б припустити, що наявність такого однорідного розподілу частинок карбідів в зв'язуючій матриці заліза та відсутність міжгранічних зв'язків (рис. 5.5, б,в) можуть привести до посилення механічних характеристик нанокompозитів, що досліджуються. Дійсно, тестування НР-НТ спечених композитів Fe-Ti-BNT показало, що середнє значення мікротвердості за Віккерсом H_V для них складають: 11,3(6) ГПа для зразка, виготовленого з шихти 1; 18,3(4) ГПа – з шихти 2 та 14,6(3) ГПа – з шихти 3. Причому, величина H_V , отримана нами для матеріалу Fe-TiC із 65 об.% Fe (шихта 1), вища за твердість матеріалу TiC-сталь, що містить лише 30 об.% сталевий зв'язки (8 ГПа) [132] і вище, ніж для матеріалу сталь-TiC з 30 ваг.% карбиду (67 HRC \approx 8.8 ГПа) [133].

Таким чином, отримані нами результати [134] підтвердили наше припущення щодо ефективності використання вуглецевих нанотрубок в якості вуглецевого компонента для синтезу матеріалів з покращеними механічними властивостями, а також МХ формування карбиду титану безпосередньо в металічній матриці, а не використання цього карбиду як готової компоненти шихти.

5.1.2. Синтез нанокompозитів системи Fe-Cu

Нанокompозиції Fe-Cu належать до однієї з найбільш досліджених метастабільних систем, оскільки при майже повній відсутності взаємної розчинності заліза та міді в рівноважному стані (рис. 5.6) продукти їх МХ синтезу являють собою досить протяжні тверді розчини як на основі заліза, так і на основі міді.

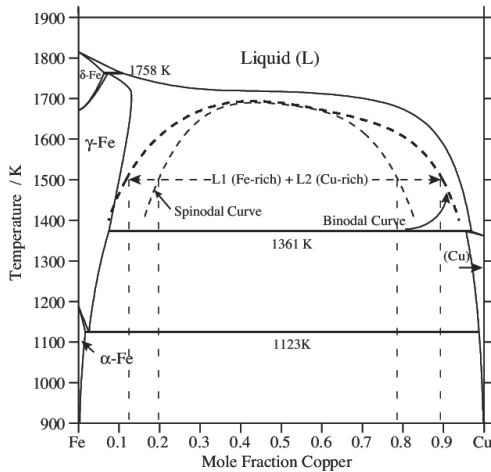


Рис. 5.6. Діаграма стану подвійної системи Fe-Cu [135].

Призначені для подальшого дослідження зразки системи Fe–Cu отримували механохімічною обробкою у високоенергетичному планетарному млині шихти, що містить суміш різних за складом порошоків заліза та міді (вихідні метали охарактеризовано в табл. 2.1).

Перш за все методами оптичної та електронної мікроскопії показано, що в результаті механохімічної обробки шихти змінюється не тільки морфологія, але і дисперсність вихідних порошоків заліза та міді (рис. 5.7). Конкретніше, якщо на початкових стадіях МХ активації (до 20 хв розмелювання) розміри частинок вихідних порошоків заліза та міді зменшуються, то зі збільшенням часу обробки до 120 хв за рахунок злипання окремих подрібнених частинок з них утворюються більші за розміром агломерати (рис. 5.7). Проте процес розмелювання вихідних сумішей Fe–Cu здійснюється рівномірно, про що свідчать дані електронної мікроскопії (рис. 5.8), які показують однорідний розподіл подрібнених частинок в продуктах синтезу сумішей Fe-Cu, отриманих після 120 хв МХ обробки шихти в планетарному млині.

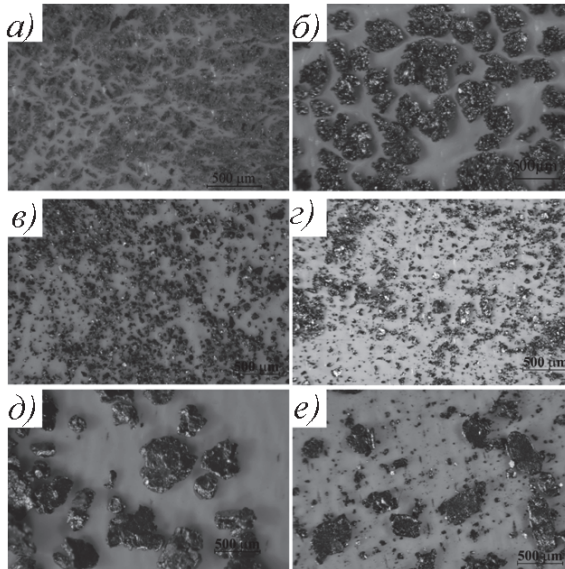


Рис. 5.7. Фотографії мікроструктури порошків міді (а) та заліза (б) в вихідному стані та після їх обробки в планетарному млині протягом 20 хв (в, г) та 120 хв (д, е), відповідно.

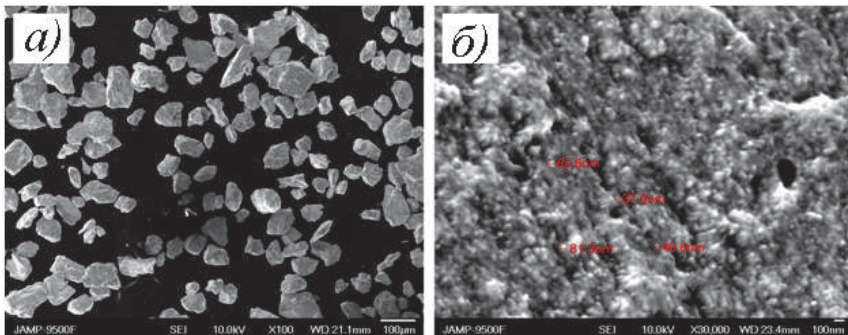


Рис. 5.8. SEM мікрофотографії зразків НКМ Fe-Cu (4:1): а) – збільшення 100х; б) – збільшення 10000х.

Більше того, дані локального рентгеноспектрального аналізу свідчать про гомогенний розподіл заліза та міді всередині кожного зерна отриманих продуктів синтезу Fe–Cu. При цьому, окремі кластери заліза та міді не спостерігаються навіть при збільшенні до $\times 10000$ (рис. 5.9).

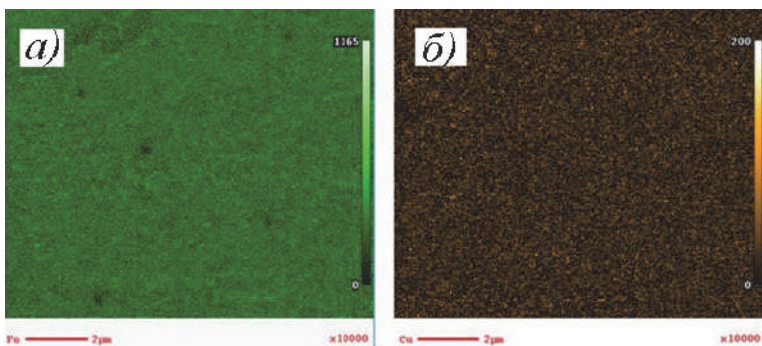


Рис. 5.9. Карти розподілу елементів заліза (а) та міді (б) по поверхні частинок порошоків композиційної суміші Fe-Cu (4:1) після 120 хв її обробки в планетарному млині.

Дослідження продуктів синтезу Fe-Cu сукупністю методів рентгенівської дифракції (рис. 5.10), вказує на утворення при взаємодії заліза та міді твердих розчинів, періоди кристалічних ґраток яких поступово змінюються зі збільшенням часу витримки вихідної суміші в планетарному млині (табл. 5.4). При цьому, з часом МХ обробки фазовий склад продуктів синтезу може суттєво змінюватися. Так, на Рис. 5.10 добре видно, що отримані продукти синтезу шихти Fe-Cu (4:1) в залежності від часу розмелювання змінюють свій фазовий склад від двофазного, що містить вихідні метали Fe та Cu (зразок 1) до однофазного твердого розчину (Fe,Cu) (зразок 3), проходячи при цьому проміжну стадію з фазою (Fe,Cu) та залишком вихідної міді (зразок 2).

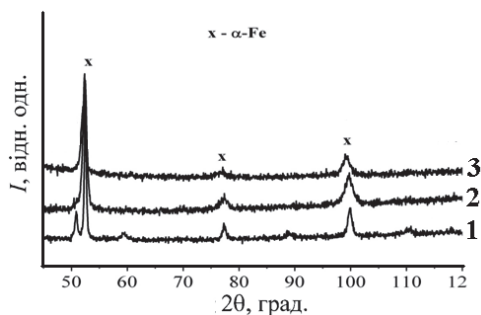


Рис. 5.10. Фрагменти дифрактограм продуктів синтезу, одержаних після 20 (1), 60 (2) та 120 (3) хв обробки суміші Fe-Cu (4:1) в планетарному млині.

Таблиця 5.4. Фазовий склад та періоди кристалічної ґратки фаз в продуктах синтезу, одержаних при різній тривалості обробки сумішшю Fe-Cu в планетарному млині

Час обробки, t , хв	Фазовий склад	Період ґратки фази, a , нм		Розмір кристалітів, d , нм
		(Cu,Fe)	α -(Fe,Cu)	
Шихта Fe-Cu (1:9)				
20	(Cu,Fe) (82) + α -(Fe) (18) ¹⁾	0,36143(2)	0,28665(3)	60
60	(Cu,Fe) (96)+ α -(Fe) (4)	0,36184(5)	0,28664(2)	54
120	(Cu,Fe) (100)	0,36214(5)	-	60
Шихта Fe-Cu (1:4)				
20	(Cu,Fe) (78) + α -(Fe) (22)	0,36143(2)	0,28661(2)	60
60	(Cu,Fe) (89)+ α -(Fe) (11)	0,36187(3)	0,28658(4)	54
120	(Cu,Fe) (100)	0,36255(2)	-	64
Шихта Fe-Cu (3:7)				
20	(Cu,Fe) (73)+ α -(Fe) (27)	0,36143(4)	0,28651(2)	50
60	(Cu,Fe) (81)+ α -(Fe) (19)	0,36212(1)	0,28657(3)	53
120	(Cu,Fe) (99)+ α -(Fe) (1)	0,36281(2)	0,28660(1)	53
Шихта Fe-Cu (4:1)				
20	α -(Fe,Cu) (83)1)+Cu (17)	0,36436(4)	0,28669	31
60	α -(Fe,Cu)	-	0,28749	26
120	α -(Fe,Cu)	-	0,28748	14

¹⁾ Фазовий склад, мас. %

Методом рентгенівської дифракції визначено розмір кристалітів фаз, які утворюються в суміші Fe-Cu при її МХ обробці (табл. 5.4), в результаті чого показано, що розмір кристалітів в продуктах синтезу зі збільшенням часу механохімічної обробки у млині з 20 хв до 120 хв поступово зменшується лише для багатих на залізо сумішей, залишаючись майже незмінним для сумішей, багатих на мідь.

Отже, в результаті механохімічної обробки різних за складом сумішей Fe-Cu утворюються пересичені метастабільні тверді розчини на основі заліза та/або міді (табл. 5.4). Але якщо МХ оброблена суміш Fe-Cu (4:1) є однофазною і містить лише твердий розчин α -(Fe,Cu) зі збільшеним періодом його кристалічної ґратки $a = 0,28748(3)$ нм, то прокатаний з цього продукту синтезу зразок є вже двофазним матеріалом, який містить текстуровану в напрямку [002] фазу твердого розчину α -(Fe,Cu) з дещо меншим значенням періоду його ґратки ($a=0,28675(4)$ нм) та чисту мідь Cu з $a=0.36163(6)$ нм (рис. 5.11). Слід також зазначити, що після послідовно проведених процедур пресування, спікання та холодної прокатки зерна отриманого матеріалу дещо подовжуються в напрямку прокатки і утворюють своєрідну лускувату структуру.

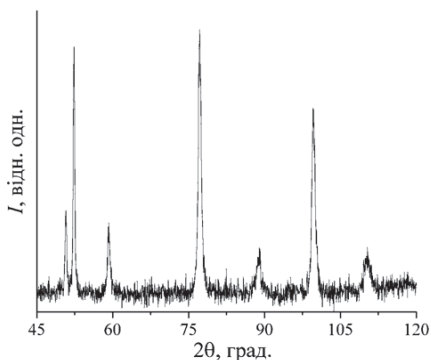


Рис. 5.11. Фрагмент дифрактограми прокатаного зразку, отриманого з попередньо МХ обробленої 120 хв в планетарному млині шихти Fe-Cu (4:1). Випромінювання $\text{CoK}\alpha$.

Таким чином, хоча прокатка і веде до часткового розпаду МХ синтезованих пересичених твердих розчинів, певний ступінь взаємної розчинності компонентів все ж таки залишається. Це ілюструє рис. 5.12, на якому зображено концентраційні залежності періодів ґраток твердих розчинів α -(Fe,Cu) та (Cu,Fe), які існують в багатих на залізо прокатаних зразках, отриманих з попередньо МХ оброблених сумішей.

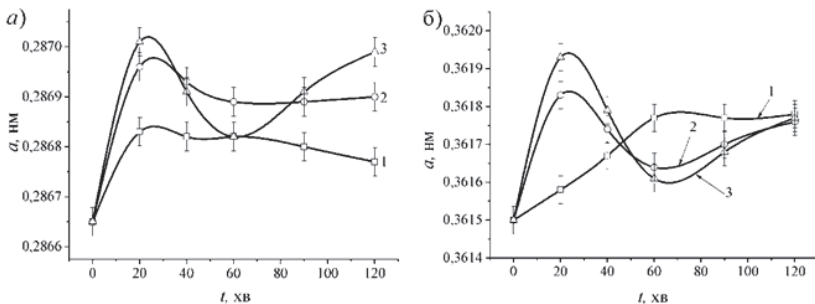


Рис. 5.12. Залежності періодів ґратки твердих розчинів на основі заліза (а) та міді (б) в прокатаних НКМ Fe-Cu (2:1) (1); (4:1) (2), (6:1) (3) від часу попередньої МХ обробки сумішей в планетарному млині.

Прокатані із МХ обробленої шихти компактні зразки були використані для дослідження такої механічної їх характеристики як границя міцності при розтягуванні. В результаті було встановлено, що границя міцності при розтягуванні (σ_B) цих матеріалів залежить як від сумарного часу попередньої обробки сумішей Fe-Cu в планетарному млині, так і від складу самої шихти (табл. 5.5).

Таблиця 5.5. Границя міцності при розтягуванні НКМ, одержаних з багатих на залізо сумішей Fe-Cu, оброблених в планетарному млині.

Вихідна суміш	Час обробки, t , хв	Границя міцності при розтягуванні, σ_B , МПа
Fe	20	—
	120	1020(41)
Cu	20	605(43)
	120	—
Fe-Cu (2:1)	20	755(41)
	120	—
Fe-Cu (4:1)	20	—
	120	867(43)
Fe-Cu (6:1)	20	858(43)
	120	—

Так, якщо для листової міді (фольга, товщиною 100 мкм) марки М1 значення $\sigma_B=314(22)$ МПа, то для зразків НКМ, отриманого

прокаткою попередньо обробленої 120 хв у планетарному млині шихти Fe–Cu (4:1), ця величина вже сягає $\sigma_B=1020(41)$ МПа (табл. 5.5). Тобто, в результаті попередньої механохімічної обробки вихідних Fe–Cu сумішей границя міцності виготовлених з них НКМ збільшується майже удвічі.

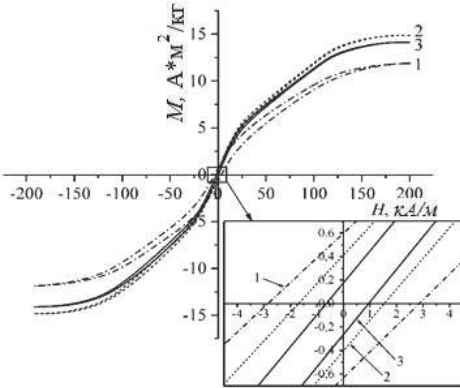


Рис. 5.13. Петлі магнітного гістерезису суміші Fe–Cu (4:1), обробленої в планетарному млині протягом 20 хв (1), 60 хв (2) та 120 хв (3) [136].

МХ оброблені в планетарному млині різні за складом суміші Fe–Cu досліджували на вібраційному магнетометрі. В результаті було показано, що усі ці зразки є феромагнетиками, на що вказує характер отриманих для них петель гістерезису (рис. 5.13). Магнітні характеристики, які відповідають зазначеним кривим, наведені в Табл. 5.6.

З табл. 5.6. видно, що за величиною H_c переважна більшість одержаних МХ обробкою матеріалів Fe–Cu належить до класу магнітомягких магнетиків ($H_c < 4$ кА/м).

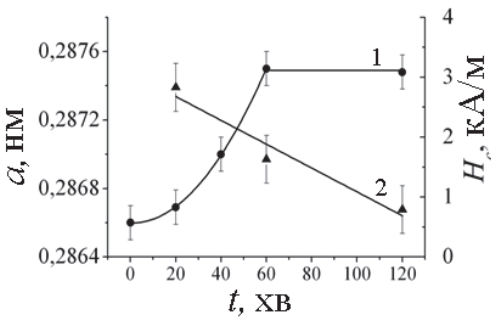


Рис. 5.14. Залежності періоду ґратки α твердого розчину α (Fe,Cu) (1) та коерцитивної сили H_c (2) від часу механохімічної обробки суміші Fe–Cu (4:1) в планетарному млині [136].

Показано, що для деяких сумішей Fe–Cu тривалість механохімічної активації впливає не лише на форму петель гістерезису, а й на магнітні характеристики одержаних продуктів синтезу. А саме, зі збільшенням тривалості обробки, як коерцитивна сила, так і залишкова намагніченість для продуктів Fe-Cu (4:1) монотонно зменшуються від 2,8 до 0,8 кА/м та від 0,61 до 0,22 А·м²/кг відповідно (рис. 5.14, табл. 5.6). В той же час, намагніченість насичення, навпаки, дещо зростає.

Таблиця 5.6. Магнітні характеристики сумішей Fe-Cu, оброблених в планетарному млині

Вихідна суміш	Час обробки, t, хв	Коерцитивна сила, H_c , кА/м	Намагніченість насичення, M_s , А·м ² /кг	Залишкова намагніченість, M_r , А·м ² /кг
Fe-Cu (1:9)	20	1,78		
	60	5,03		
Fe-Cu (1:4)	20	1,42	23,30	1,45
	60	7,49	19,40	1,12
Fe-Cu (3:7)	20	2,27		
	60	8,95		
	120	0,88		
Fe-Cu (1:1)	20	2,64		
	60	5,94		
	120	3,00		
Fe-Cu (2:1)	20	3,25		
	60	3,58		
	120	2,86		
Fe-Cu (4:1)	20	2,46	11,90	0,61
	60	1,50	14,86	0,41
	120	0,78	14,12	0,22
Fe-Cu (6:1)	20	2,28		
	60	1,35		
	120	1,12		
Fe	20	1,54		
	60	2,18		
	120	2,19		

Таким чином показано, що пересичений твердий розчин α -(Fe,Cu), який формується в матеріалах під час МХ обробки сумішей

Fe-Cu в планетарному млині, зберігає феромагнітні властивості, притаманні чистому α -Fe.

5.1.3. Синтез нанокompозитів системи Fe-Cu-ВНТ

Методом рентгенівської дифракції показано, що добавка до суміші Fe-Cu (4:1) певної кількості нанотрубок (об. %) 0,5; 1,0; 1,5 та 2,0 на фазовий склад отриманих продуктів МХ синтезу практично не впливає, хоча період кристалічної ґратки твердого розчину α -(Fe,Cu) дещо зменшується (Таблиця 5.7). Тобто, очевидно, що наявність ВНТ в шихті перешкоджає розчиненню міді в залізі.

Таблиця 5.7. Фазовий склад продуктів синтезу, одержаних після 60 хв механохімічної обробки сумішей Fe-Cu (4:1)-ВНТ в планетарному млині.

Вміст ВНТ, (об. %)	Фазовий склад	Період ґратки α -(Fe,Cu), a (нм)	Розмір кристалітів, d (нм)	Розмір зерна, δ (нм)
0	α -(Fe,Cu)	0.28749	26	85
0,5	α -(Fe,Cu) (95) ¹⁾ + Cu (5)	0.28721	24	68
1,0	α -(Fe,Cu) (86) + Cu (13)	0.28687	11	45
1,5	α -(Fe,Cu) (85) + Cu (14)	0.28670	12	40
2,0	α -(Fe,Cu) (85) + Cu (14)	0.28647	15	37

¹⁾ Фазовий склад (мас. %) наведено у дужках

За даними рентгенівських досліджень та за даними СЕМ розміри кристалітів d та розміри зерен δ фаз в продуктах МХ синтезу сумішей Fe-Cu-ВНТ (табл. 5.7) є дещо меншими, ніж у фаз в продуктах МХ синтезу сумішей Fe-Cu (табл. 5.4). Отже, додавання вуглецевих нанотрубок (до 1 об. %) веде до зменшення розміру зерен матеріалу, тобто, він є більш диспергованим.

Природно припустити, що утворення твердого розчину α -(Fe,Cu) (основної фази одержаних МХ продуктів синтезу Fe-Cu-ВНТ) супроводжується не тільки заміщенням в кристалічній ґратці атомів заліза на атоми міді, але й зануренням атомів вуглецю у міжвузельні позиції вихідної об'ємноцентрованої ґратки α -Fe.

Зважаючи на це, особливості кристалічної структури твердого розчину α -(Fe,Cu,C) досліджені методом рентгеноструктурного аналізу. При цьому, в якості пробної моделі для кристалічної структури твердого розчину занурення було обрано в тетрагональну структуру типу $\text{FeC}_{0.5}$. В результаті проведених розрахунків отримано добре узгодження між одержаними експериментально та розрахованими в рамках даної моделі інтенсивностями відбиттів дифрактограми. Але слід зауважити, що заповнення атомами вуглецю позиції $2b$ є дещо меншим, ніж у випадку структури відомої мартенситної фази $\text{FeC}_{0.5}$ (табл . 5.8).

Таблиця 5.8. Кристалографічні дані твердого розчину α -(Fe,Cu,C), що утворюється при МХ обробці суміші Fe-Cu (4:1)-ВНТ (1 об. %)

Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
Me	2a	1,00(1)	0	0	0
C	2b	0,0093(5)	0	0	0,5
Просторова група			<i>I4/mmm</i> (no. 139)		
Періоди ґратки, <i>a, c</i> , нм			0,28687; 0,28687		
Незалежні відбиття			8		
Ізотропний фактор, <i>B</i> , нм ²			$B = 1,39 \cdot 10^{-2}$		
Me			0,94 Fe + 0,06 Cu		
Склад сполуки, ат. %			99 Me + 1 C		
Фактор розбіжності			$R_B = 0,011$		

Результати дослідження міцнісних характеристик компактованих нанокompозитів, отриманих з попередньо МХ оброблених сумішей Fe-Cu-ВНТ, показують, що величина σ_B залежить як від тривалості розмелювання шихти в планетарному млині, так й від її складу (табл. 5.9, рис. 5.15, 5.16). Причому аналіз отриманих результатів показує, що саме утворення в композитах мартенситної фази α -(Fe,Cu,C) впливає на збільшення міцності прокатаних зразків.

Співставлення отриманих значень міцнісних характеристик компактованих зразків нанокompозитів із їх фазовим складом дозволяє заключити, що саме формування пересиченого твердого розчину занурення α -(Fe,Cu,C) викликає суттєве збільшення міцності синтезованих НКМ.

Таблиця 5.9. Максимальні значення границі міцності при розтягуванні (σ_B) нанокompозитів, отриманих з попередньо МХ обробленої шихти

Вихідна суміш	Вміст ВНТ, об. %							
	0,5		1		1,5		2	
	Час обробки в планетарному млині, t , хв							
	20	60	20	60	60	120	60	120
	Границя міцності при розтягуванні, σ_B , МПа							
Fe-Cu (2:1)-ВНТ	—	700	672	—	968	—	850	—
Fe-Cu (4:1)-ВНТ	1452	—	—	1800	—	1130	—	920
Fe-Cu (6:1)-ВНТ	—	1108	—	849	755	—	—	—
Fe-ВНТ	—	1027	—	761	—	755	—	—
Cu-ВНТ	—	441	—	—	—	—	—	—

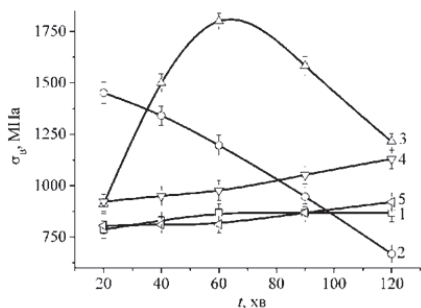


Рис. 5.15. Залежності границі міцності при розтягуванні σ_B композитів від часу попередньої МХ обробки в планетарному млині сумішей: Fe-Cu (4:1) (1); Fe-Cu (4:1)-ВНТ (0,5 об. %) (2); Fe-Cu (4:1)-ВНТ (1 об. %) (3); Fe-Cu (4:1)-ВНТ (1,5 об. %) (4); Fe-Cu (4:1)-ВНТ (2 об. %) (5).

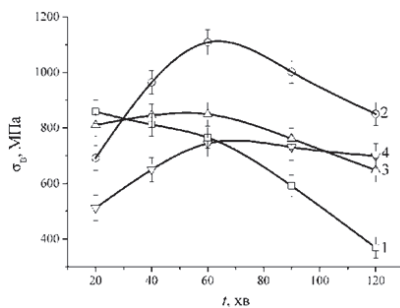


Рис. 5.16. Залежності границі міцності при розтягуванні σ_B композитів від часу попередньої МХ обробки в планетарному млині сумішей: Fe-Cu (6:1) (1); Fe-Cu (6:1)-ВНТ (0,5 об. %) (2); Fe-Cu (6:1)-ВНТ (1 об. %) (3); Fe-Cu (6:1)-ВНТ (1,5 об. %) (4).

В результаті дослідження на вібрамагнетометрі магнітних властивостей сумішей Fe-Cu-ВНТ встановлено, що всі вони є феромагнетиками з дуже вузькою петлею гістерезису (рис. 5.17).

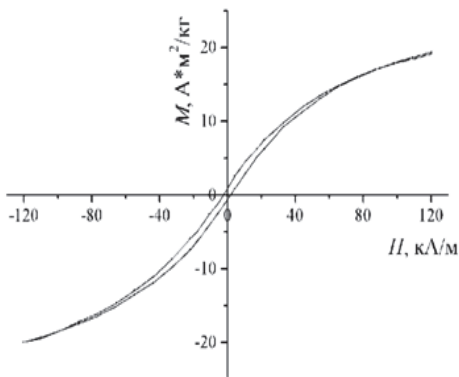


Рис. 5.17. Петля магнітного гістерезису суміші Fe-Cu (4:1)+ВНТ (1 об. %) обробленого в планетарному млині протягом 120 хв.

тарному млині вихідної суміші, проте зі збільшенням часу обробки коерцитивна сила зменшується. Деякі інші магнітні характеристики суміші Fe-Cu (4:1)–ВНТ після її 60 хв обробці в планетарному млині наведені в табл. 5.11 і на рис. 5.18.

За величиною H_c переважна більшість одержаних МХ обробкою матеріалів Fe-Cu-ВНТ належить до класу магнітомягких магнетиків ($H_c < 4$ кА/м).

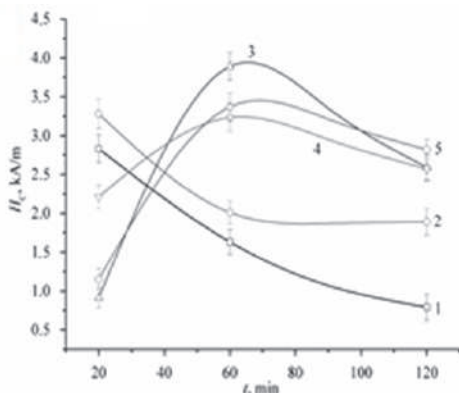


Рис. 5.18. Залежність коерцитивної сили від часу обробки в планетарному млині НКМ Fe-Cu (4:1) з вмістом ВНТ (об. %) 0 (1), 0,5 (2), 1 (3), 1,5 (4), 2 (5).

Таблиця 5.10. Магнітні характеристики МХ оброблених сумішей Fe-Cu-ВНТ

Система	Час обробки, <i>t</i> , хв	Вміст ВНТ, об. %			
		0,5	1	1,5	2
		Коерцитивна сила, <i>H_c</i> , кА/м			
Fe-Cu(1:4)	20	1,31	0,91	0,57	
	60	7,51	6,14	2,96	
	120		5,96	1,96	
Fe-Cu (3:7)	20	0,76	0,82	0,83	
	60	7,66	5,63	5,00	
	120	0,56	0,97	0,97	
Fe-Cu (1:1)	20	1,57	0,82	0,87	
	60	8,22	5,32	2,96	
	120	3,10	3,33	3,56	
Fe-Cu (2:1)	20	1,66	4,03	2,56	0,99
	60	3,54	6,14	4,16	3,40
	120	4,16	3,43	1,76	3,67
Fe-Cu (4:1)	20	2,96	0,88	2,00	1,09
	60	2,29	3,68	2,96	2,51
	120	1,72	2,07	2,37	0,78
Fe-Cu (6:1)	20	1,52	1,28	0,93	
	60	1,60	1,94	2,31	
	120	0,66	1,46	2,00	
Fe	20	0,93	0,92	1,08	
	60	1,81	2,05	2,18	
	120	1,75	1,97	2,19	

Таблиця 5.11. Магнітні характеристики продуктів синтезу, одержаних після 60 хв обробки суміші Fe-Cu (4: 1)-ВНТ в планетарному млині.

Вміст ВНТ, (об. %)	Коерцитивна сила, <i>H_c</i> , кА/м	Намагніченість насичення, <i>M_s</i> , А·м ² /кг	Залишкова намагніченість, <i>M_r</i> , А·м ² /кг
0	1,6	13,5	0,41
0,5	2,0	15,7	0,69
1,0	3,8	16,3	0,61
1,5	3,4	20,2	1,23
2,0	3,5	3,6	0,25

Слід також відзначити, що на кривих залежностей $H_c(t)$ (рис. 5.18) чітко відстежуються особливості, що відповідають продуктам синтезу із вмістом ВНТ більше 1 об. %.

В цілому нами показано [136 – 139], що МХ обробка різних за складом сумішей Fe-Cu та Fe-Cu-ВНТ веде до утворення пересичених твердих розчинів як на основі заліза, так й на основі міді. За своїми магнітними характеристиками отримані продукти синтезу є магнітомякими магнетиками, коерцитивна сила яких зазвичай не перевищує $H_c < 4$ кА/м. Додавання ж до Fe-Cu суміші 1 об. % ВНТ веде до значного покращення міцнісних характеристик композитів, компактованих із попередньо МХ обробленої Fe-Cu-ВНТ суміші.

5.2. Нанокompозити на основі титану та ітрію

Завдяки унікальним механічним властивостям сплави системи 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 [140 – 142] мали не тільки високу щільність, але й пластичність та міцність значно вищі, ніж у литого комерційно чистого титану (CP Ti). Більше того, добавка до титану міді покращує шліфувальні характеристики виготовленого матеріалу [143] та забезпечує його стабільні антибактеріальні властивості [144]. Автори роботи [142] вказують також на те, що еластичність сплавам Ti-Cu забезпечує наявність у них домішок багатих на титан інтерметалідів (Ti_3Cu , Ti_2Cu , тощо), а значить, що певний науковий інтерес представляють і сплави із вмістом понад 20 ваг.% міді.

Відомо, що окрім стандартних методів (таких, як дугова або індукційна плавка), які застосовуються у виробництві компактних матеріалів при високих температурах, для отримання титан-мідних порошків було також реалізовано такий ефективний метод порошкової металургії як синтез матеріалу в високоенергетичному планетарному млині. Так, методом механічного легування порошків титану та міді автори [145] здійснили синтез низки композицій $Ti_{1-x}Cu_x$ ($0,10 < x \leq 0,87$), в результаті чого в широкому інтервалі концентрацій ними 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 [41] 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 складу кожної шихти було додано 1 об.% багат шарових ВНТ, позитивний вплив яких на характеристики металевих матеріалів було показано нами раніше [136, 139].

Окрім матеріалів системи Ti-Cu певний інтерес представляють також сполуки системи Y-Cu. Так, фізичні та механічні властивості інтерметалічних сполук зі структурою типу CsCl, в якому зокрема кристалізується і сполука YCu, привертають до себе велику увагу завдяки поєднанню високої міцності та пластичності, високої температури плавлення та хорошої корозійної стійкості, що дозволяє експлуатувати ці матеріали при підвищених температурах [146 – 150]. Більше того, Гшнайдер з співавторами [151] і Рассел та ін. [152] виявили незвичайну пластичність при розтягу в стехіометричних еквіатомних сполуках *REMe* зі структурою типу CsCl (*RE* = Y, Dy, Er, Ho; *Me* = Cu, Zn, Ag). Серед цих сполук найбільшу пластичність зафіксовано у сполуці YAg (видовження полікристалічного зразка становить > 20%) [150]. Майже таку саму пластичність демонструє сполука YCu, у якої значення міцності на розрив та деформації при розриві знаходяться в межах 175 – 300 МПа та 6 – 11%, відповідно [151, 152].

Традиційно інтерметаліди, зокрема, сполуку YCu отримують шляхом дугового або індукційного плавлення (кристалічні сплави), а також шляхом швидкого гартування (аморфні сплави). Однак синтез інтерметалідів у нанокристалічній формі вимагає застосування інших методів, наприклад, застосування на першому технологічному етапі методу механохімічного синтезу.

Таким чином, враховуючи усе вищезазначене, щільні наноконпозиційні матеріали Ti-Cu-ВНТ та YCu створювалися з використанням на першому технологічному етапі їх синтезу методом механохімічної обробки шихти в планетарному млині.

5.2.1 Синтез нанокompatитів системи Ti-Cu-VHT

Згідно з рівноважною діаграмою стану системи Ti-Cu взаємодія титану та міді веде до утворення низки інтерметалічних сполук (рис. 5.19), зважаючи на існування яких і були відібрані перспективні для дослідження суміші. Таким чином, в системі Ti-Cu-VHT було виготовлено та оброблено суміші двох складів: 75 ваг.% Ti, 25 ваг.% Cu, (79,9 ат.% Ti, 20,1 ат.% Cu) та 67,7 ваг.% Ti, 33,3 ваг.% Cu, (72,7 ат.% Ti, 27,3 ат.% Cu), причому, обидві суміші шихтувалися з добавкою 1 об.% VHT. Вихідні матеріали, які були використані для виготовлення цих сумішей, охарактеризовані в табл. 2.1.

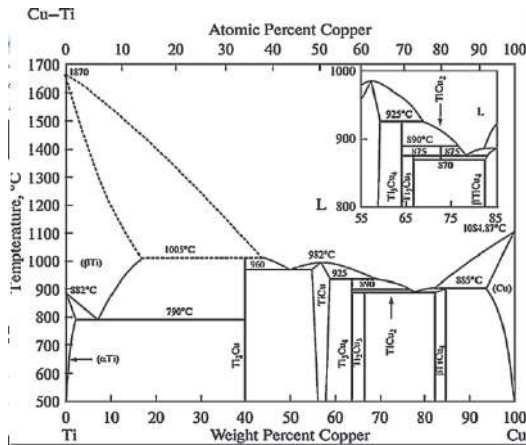


Рис. 5.19. Діаграма стану подвійної системи Ti – Cu [135]

За даними рентгенівського фазового аналізу вже 60 хв обробка вихідної шихти в планетарному млині веде до утворення нанорозмірного інтерметаліди Ti₃Cu (розмір зерна біля 7 нм), а подальша МХ обробка не веде до зміни фазового складу продукту розмелювання. Отримані порошкові продукти механохімічного синтезу шихти обох складів були компактовані спіканням порошку при 1253 К із попереднім його холодним пресуванням при кімнатній температурі. В результаті рентгенівського дослідження було встановлено, що фазовий склад компактованих таким чином зразків кардинально відрізняється від фазового складу порошкових продуктів МХ синтезу.

Так, спікання при 1253 К витриманого протягом 60 хв в планетарному млині порошку із 25 ваг.% (20,1 ат.%) міді веде до того, що окрім залишків вихідного титану в зразку існує нова фаза, дифракційний спектр якої добре індексується в кубічній гранецентрованої ґратці із $a = 1,1514(3)$ нм (рис. 5.20, фазу позначено як карбід Ti_2CuC_x).

Отримане значення періоду ґратки фази Ti_2CuC_x та характерне розташування дифракційних піків на дифрактограмі цього зразка (рис. 5.20) 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 (структура типу Ti_2Ni). Саме тому уточнення кристалічної структури зазначеного карбіду Ti_2CuC_x було проведено в моделі типу Ti_2Ni із прорахунком декількох варіантів розташування атомів вуглецю, занурених до її пустот.

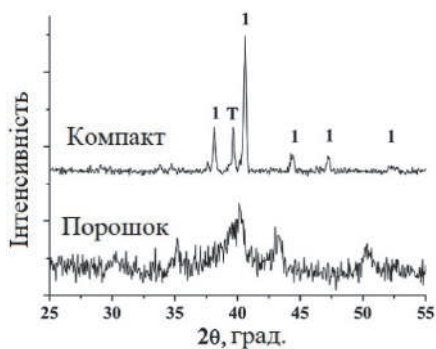


Рис. 5.20. Дифрактограми продуктів, отриманих механічним легуванням суміші (мас. %) $Ti:Cu$ (3:1) із 1 об. % ВНТ (порошок) з наступним спіканням цього продукту синтезу при 1253 К: Т – титан, 1 – Ti_2CuC_x . [153].

Один з запропонованих варіантів, який привив до найкращого збігу між експериментальними та розрахованими значеннями інтенсивностей відбиттів, наведено у табл. 5.12. Результат структурних розрахунків кристалічної структури карбіду Ti_2CuC_x вказує, що його кубічна ґратка є дещо дефектною по міді (розрахований склад 30,8 ат.% міді, а не стехіометричний 33,3 ат.%) і містить незначну кількість занурених до неї атомів вуглецю (лише 0,5 ат.%).

Тобто, кристалічна структура цього карбіду дуже мало відрізняється від кристалічної структури інтерметаліду Ti_2Cu , що її породжує. Проекцію структури карбіду Ti_2CuC_x на площину XU зображено на рис. 5.21.

Натомість нанорозмірний інтерметалід Ti_3Cu з порошку із 33,3 ваг.% Cu (27,3 ат.% Cu) при спіканні під дією високої температури перетворюється у суміш описаного вище кубічного карбиду Ti_2CuC_x та нової фази $Ti_3Cu_2C_x$, дифрактограма якої добре індексується в тетрагональній ґратці із $a = 1,1985(2)$ нм, $c = 0,3044(1)$ нм (рис. 5.22).

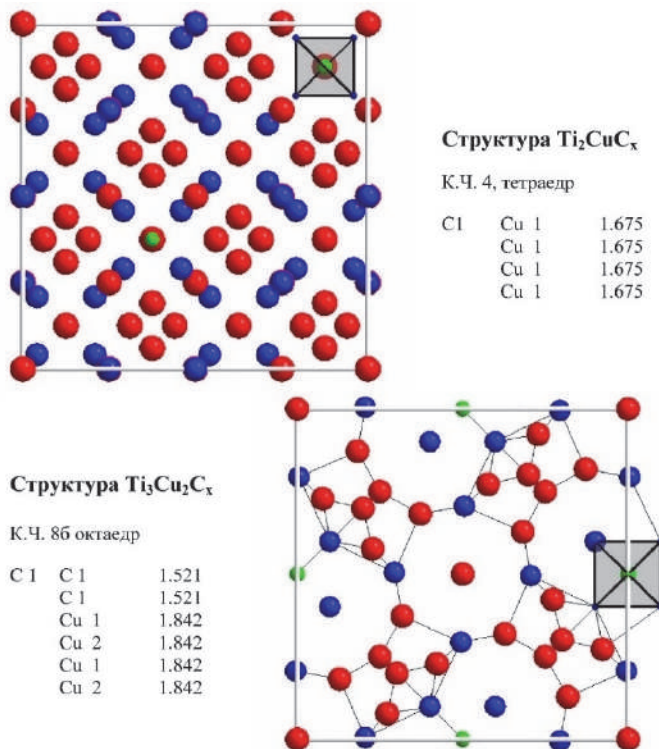


Рис. 5.21. Проекції структур карбідів 1 – Ti_2CuC_x та 2 – $Ti_3Cu_2C_x$ на площину XY: кружки червоного кольору – атоми титану, синього – атоми міді, зеленого – атоми вуглецю [58].

Таблиця 5.12. Кристалографічні дані потрійних карбідів, що утворюються при спіканні продуктів механохімічного синтезу шихти Ti–Cu–ВНТ.

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			<i>Fd3m, N 227</i>		
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			<i>P4/mbm, N 127</i>		
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.%			58,3Ti; 37,5Cu; 4,2 C		
Фактор розбіжності			$R_w = 0,076$		

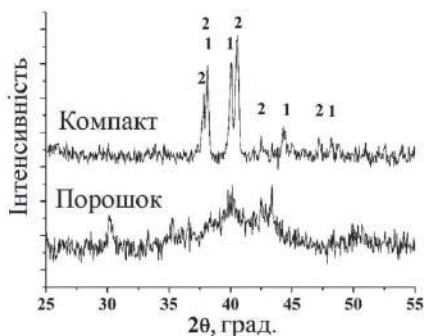


Рис. 5.22. Фрагменти дифрактограм продуктів, отриманих механічним легуванням суміші (мас. %) Ti:Cu (2:1) із 1 об. % ВНТ (порошок) з наступним спіканням цього продукту синтезу при 1253 К: 1 – Ti_2CuC_x , 2 – $Ti_3Cu_2C_x$. [153].

Ti_3CuN) привів до цілком коректної моделі структури карбіду $Ti_3Cu_2C_x$, (табл. 5.12, рис. 5.22), яку можна розглядати як новий, описаний вперше структурний тип неорганічних сполук. Згідно з даним про розрахований склад цієї сполуки вона є дефектною як по титану, так і по міді, а також містить певну кількість вуглецю (4,2 ат.%), який занурюється в тетраедричні пори її металічної підґратки (рис. 5.22).

Таким чином, в результаті термічної обробки (1253 К) продуктів механохімічного синтезу шихти із 20–27 ат.% міді утворюються потрібні карбіди Ti_2CuC_x та $Ti_3Cu_2C_x$, кристалічна структура одного з яких визначена вперше та віднесена до нового, невідомого раніше структурного типу.

Дослідження мікротвердості компактованих зразків із 20,1 ат.% та 27,3 ат.% Cu вказує, що вони є неоднорідними за значеннями отриманих величин, які змінюються в межах (6,9–7,1) ГПа. Тобто, незалежно від фазового складу (вміст 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) і тим паче більше міді (0,37 ГПа). А значить, добавки незначної кількості ВНТ (до 1 об.%) в шихту Ti–Cu із вмістом 20–27 ат.% міді

Серед придатних до ідентифікування фаз-аналогів для фази $Ti_3Cu_2C_x$ було виявлено лише нітрид Ti_3CuN із невідомою кристалічною структурою, але близькими значеннями періодів його тетрагональної кристалічної ґратки. Прорахунок декількох запропонованих нами варіантів розміщення атомів за правильними системами точок просторової групи $P4/mbm$ (саме ця просторова група була запропонована для нітриду

суттєво впливають на механічні властивості композитів, компактованих із попередньо МХ оброблених порошків [153].

5.2.2. Синтез нанокompозиту YCu

Рівноважна діаграма стану подвійної системи Y-Cu (Рис. 5.23) містить низку подвійних сполук (YCu_6 , YCu_4 , Y_2Cu_7 , YCu_2 , YCu), серед яких певний промисловий інтерес представляє найбагатша на ітрій сполука YCu.

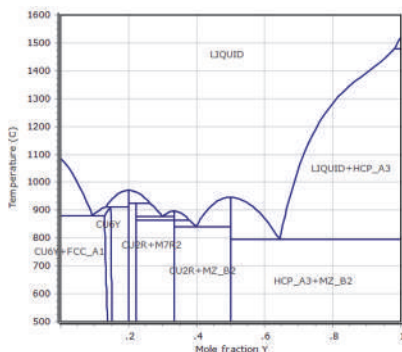


Рис. 5.23. Діаграма стану подвійної системи Y-Cu [135].

Дослідження фазових перетворень, що відбуваються при механохімічній обробці шихти, було проведено на еквіатомній порошковій суміші Y-Cu (1:1) у високоенергетичному планетарному млині в захисній атмосфері аргону.

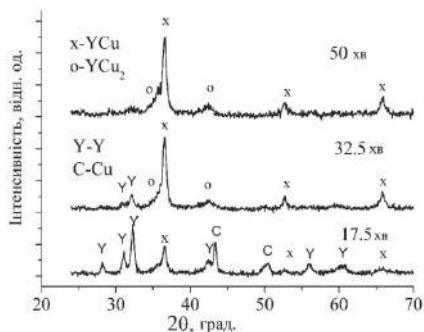


Рис. 5.24. Фрагменти дифрактограм проб відібраних після обробки

Дифрактограми проб, відібраних після 17,5; 32,5 та 50 хв обробки зазначеній еквіатомній суміші порошків Y-Cu (1:1), представлені на рис. 5.24.

З отриманих дифрактограм добре видно, що невелика кількість фази YCu разом із вихідними компонентами шихти (елементарні ітрій та мідь) існує в

еквіатомної суміші Y-Cu (1:1) у відібраних пробах вже після 10 хв планетарному млині; CuK α розмілювання шихти (табл. 5.13). випромінення [58].

З отриманих дифрактограм добре видно, що невелика кількість фази YCu разом із вихідними компонентами шихти (елементарні ітрій та мідь) існує в відібраних пробах вже після 10 хв розмілювання шихти (табл. 5.13). Причому при подальшій МХ обробці шихти вміст фази YCu поступово збільшується. Крім того, процес розмілювання супроводжується також утворенням інтерметаліда YCu₂, а на останніх стадіях МХ обробки (починаючи з 40 хв) фази YCu та YCu₂ стають головними фазовими складовими відібраних проб (табл. 5.13, рис. 5.24, 5.25).

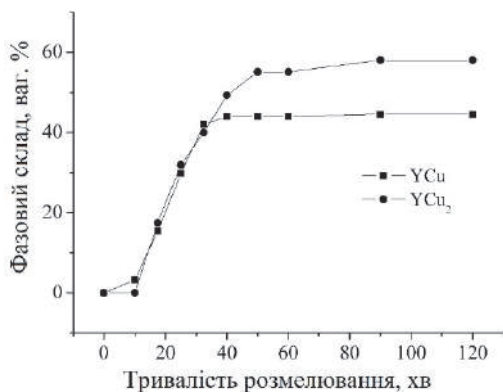


Рис. 5.25. Вміст фазових складових (ваг. %) у продуктах МХ синтезу еквіатомної суміші Y-Cu (1:1) в залежності від тривалості її розмілювання [58].

За результатами кількісного фазового аналізу встановлено, що вміст фаз YCu та YCu₂ в шихті збільшується одночасно, досягаючи після 50 хв її обробки свого максимального значення, а саме: 44(2) ваг. % YCu та 56(2) ваг.% YCu₂. Подальше розмілювання (до 120 хв) не веде як до зміни фазового складу досліджуваних зразків (табл. 5.13, рис. 5.25), так і до модифікування кристалічної структури сполуки YCu (табл. 5.14). Слід також зазначити, що період ґратки *a* фази YCu, яка утворюється в результаті МХ синтезу, близький до періоду ґратки сполуки YCu, отриманої методом дугової плавки. Докладніше, середні значення для продукту МХС YCu складає *a* = 0,34756(6) нм, тоді як для компактної сполуки YCu це значення дорівнює *a* = 0,34757(2) нм [158] або 0,3473(2) нм [159] (табл. 5.13).

Таблиця 5.13. Фазовий склад еквіатомної суміші Y-Cu (1:1) після її обробки в планетарному млині в атмосфері аргону, а також періоди гратки, розмір кристалітів та мікрореформація кристалічної гратки фази YCu.

Час обробки (хв)	Фазовий склад	Період гратки <i>a</i> фази YCu (нм)	Розмір кристалітів, <i>D</i> (нм)	Мікрореформація кристалічної гратки ϵ (%)
Порошкові зразки				
0	Y(51)+Cu(49) ¹⁾	—	—	—
10	Y(53)+Cu(41)+YCu(6)	0,3475(9)	—	—
17,5	Y(43)+Cu(25)+YCu(15)+ YCu ₂ (17)	0,3476(12)	—	—
25	YCu(31)+Y(29)+YCu ₂ (33)+Cu(7)	0,3476(2)	—	—
32,5	YCu(42)+YCu ₂ (40)+Y(18)	0,3475(3)	—	—
40	YCu(45)+YCu ₂ (49)+Y(3)	0,3476(3)	8(2)	0,37(2)
50	YCu(44)+YCu ₂ (56)	0,3476(3)	8(2)	0,30(2)
60	YCu(44)+YCu ₂ (56)	0,3475(4)	9(2)	0,49(2)
90	YCu(42)+YCu ₂ (58)	0,3476(5)	14(2)	0,80(2)
120	YCu(42)+YCu ₂ (58)	0,3476(5)	26(3)	1,11(2)
Компактовані зразки				
60	YCu(43)+YCu ₂ (53)+Y ₂ O ₃ (4)	0,3476(1)	5(1)	0,21(2)
120	YCu(39)+YCu ₂ (55)+Y ₂ O ₃ (6)	0,34755(4)	19(2)	0,44(2)

¹⁾ В дужках наведено вміст фази, ваг.-%

Таблиця 5.14. Кристалографічні дані фаз YCu та YCu₂, що існують в матеріалі, отриманому холодним пресуванням продуктів МХ обробки шихти Y-Cu (1:1) (час обробки в планетарному млині 120 хв).

Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
YCu (структура типу CsCl)					
Y	<i>1a</i>	1,00(1)	0	0	0
Cu	<i>1b</i>	1,00(1)	0,5	0,5	0,5
Просторова група <i>Pm3m</i> (но, 221)					
Період ґратки, <i>a</i> 0,3475(1)					
Незалежні відбиття 14					
Температурна поправка, нм ² $B = 0,77(9) \cdot 10^{-2}$					
Фактор розбіжності $R_I = 0,064$					
YCu ₂ (структура типу KHg ₂)					
Y	<i>4e</i>	1,00(1)	0,25	0	0,526(1)
Cu	<i>8f</i>	1,00(1)	0,083(1)	0	0,158(3)
Просторова група <i>Imma</i> (но, 74)					
Періоди ґратки <i>a, b, c</i> , нм 0,6874(6); 0,4258(5); 0,7255(9)					
Незалежні відбиття 26					
Температурна поправка, нм ² $B = 3,21(2) \cdot 10^{-2}$					
Фактор розбіжності $R_I = 0,058$					

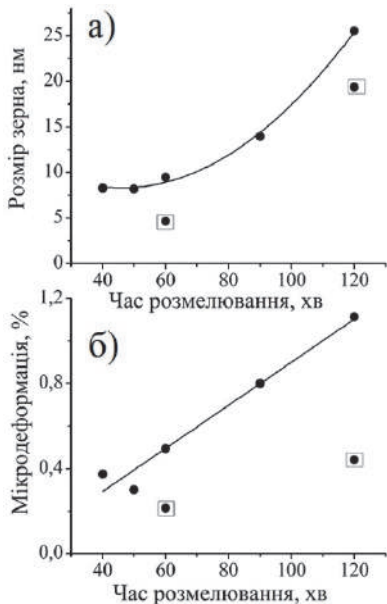


Рис. 5.26. Розмір кристалітів фази YCu (а) та мікродеформація її кристалічної ґратки (б) в залежності від тривалості розмелювання вихідної суміші $Y-Cu$ (1:1) (значення для консолідованого зразка наведені у рамці) [58, 155].

Дифракційні піки обох фаз (YCu та YCu_2), присутніх на дифрактограмах відібраних МХ проб, значно уширені (рис. 5.24). За цими відбиттями із застосуванням методу Вільямсона – Холла було визначено середні розміри кристалітів D , які для цих фаз в кінцевих продуктах синтезу складають біля 20 нм. Отже, механічне легування в планетарному млині еквіатомної порошкової суміші $Y-Cu$ (1:1) веде до синтезу двофазного нанокристалічного порошку ($YCu + YCu_2$) з розміром кристалітів меншим за 30 нм. Зменшення з часом МХ обробки середніх розмірів кристалітів фази YCu та накопичення в її кристалічній ґратці мікродеформацій ілюструє рис. 5.26.

З метою проведення досліджень фізичних властивостей синтезованого матеріалу дві порошкові суміші, оброблені в планетарному млині протягом 60 хв і 120 хв, консолідували методом холодного пресування при прикладеному навантаженні 6,4 ГПа. Дослідження отриманих таким чином компактів методом рентгенівської дифракції вказало, що разом із інтерметалічними фазами YCu та YCu_2 вони містять певну кількість кристалічного оксиду Y_2O_3 (табл. 5.13, рис. 5.27).

Загострення після холодного пресування розмеленої порошкової суміші дифракційних відбиттів консолідованого зразка (рис. 5.27) дозволило коректно уточнити кристалічні структури обох фаз YCu та YCu_2 . В результаті проведених структурних розрахунків було виявлено, що сполука YCu утворюється в повністю упорядкованій структурі типу $CsCl$, а кристалічна структура

інтерметаліда YCu_2 належить до типу KHg_2 (табл. 5.14). При цьому, отриманий період ґратки a фази YCu добре узгоджується зі значеннями, представленими у літературі [158, 159], тоді як періоди ґратки фази YCu_2 від літературних даних [160, 161] дещо відрізняються: $a=0,6800$ нм, $b=0,4305$ нм, $c=0,7315$ нм та $a=0,6891$ нм, $b=0,4308$ нм, $c=0,7308$ нм.

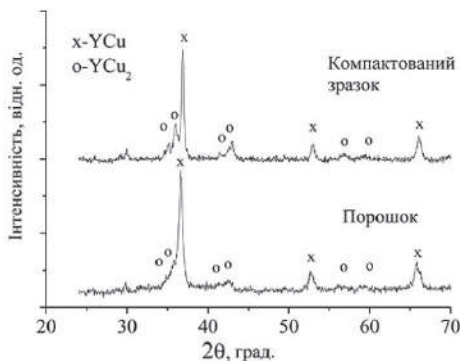


Рис. 5.27. Фрагменти дифрактограм порошкового кінцевого продукту МХ синтезу суміші $Y-Cu$ (1:1) (120 хв. обробки) та одержаного з неї компакту. Випромінювання $CuK\alpha$ [58].

Дослідження мікротвердості консолідованих зразків проводили на приладі «Мікрон–Гамма», на якому встановлений індентор Берковича. В одному досліді проводили 15 вимірювань залежностей навантаження на індентор P від глибини індентування h . Для визначення середніх значень твердості H і модуля Юнга E одержані експериментальні криві навантаження аналізували за методикою Олівера і Фара. Отримані при цьому середні значення H і E наведено в табл. 5.15.

Таблиця 5.15. Механічні характеристики консолідованих після МХ обробки композитів $Y-Cu$ (1:1) та літературні дані для окремих фаз

Фазовий склад	Розмір кристалітів, D (нм)	Мікродоформація ґратки, ϵ (%)	Мікротвердість, H (ГПа)	Модуль Юнга, E (ГПа)	Література
60 хв МХС $YCu(44)+YCu_2(54)+Y_2O_3(2)$	5(1)	0,21(2)	2,6(4)	–	Наші дані
120 хв МХС $YCu(39)+YCu_2(55)+Y_2O_3(6)$	19(2)	0,44(2)	3,3(4)	120,2	Наші дані
$YCu(42)+YCu_2(58)$	–	–	3,04(6)	–	[163]
YCu	–	–	2,13(21)	133,3; 92,7	[163– 164]
YCu	–	–	7,7	–	[165]

Слід підкреслити, що значення мікротвердості, отримані нами для композиційного матеріалу з використанням на першому технологічному етапі МХС, дещо вищі, ніж для звичайних інтерметалідів YCu , отриманих методом дугової плавки. Так, для однофазного зразка YCu , отриманого методом дугової плавки, H дорівнює 2,13(21) ГПа, проте для полікристалічного зразка, що містить 42 ваг.% YCu і 58 ваг.% YCu_2 ця величина сягає 3,04(6) ГПа (Таблиця 5.15). Крім того, отримане нами значення модуля Юнга E становить 120(5) ГПа і хоча літературних даних щодо модуля Юнга сполуки YCu не існує, але за теоретичними розрахунками ця величина складає біля 133 ГПа [163], до якої й наближається отримане нами значення E для синтезованого композита (табл. 5.15).

З метою встановлення причин зсуву фазового складу отриманого матеріалу від складу задіяної для його створення еквіатомної шихти в багату на мідь область концентрації було проведено електрон мікроскопічне дослідження як порошкових продуктів МХ синтезу, так і спресованих з неї композитів. Так, СЕМ зображення порошку, обробленого 120 хв у планетарному млині, показує, що кожна відокремлена частинка (діаметром 30 – 50 мкм, рис. 5.28, а) має дрібнозернисту структуру (розмір зерна приблизно 20 нм, табл. 5,14, рис. 5.28, б). При цьому, згідно з даними РСМА кожне окреме зерно містить не тільки рівну кількість (ат.%) Y та Cu , але й приблизно 25 ат.% кисню.

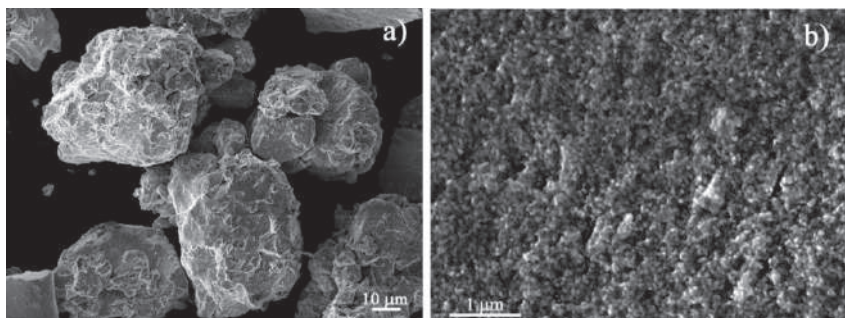


Рис. 5.28. СЕМ зображення еквіатомної суміші $Y-Cu$ (1:1) після 120 хв МХ обробки в планетарному млині: $\times 800$ (а). $\times 10000$ (б) [155].

Під час холодного пресування ці окремі, насичені киснем частинки консолідуються у щільний матеріал і з шаруватою

мікроструктурою (рис. 5.29 *a, б*), в якому широкі (2 – 3 мкм) шари з дрібнозернистою структурою та невисоким вмістом кисню (біля 20 ат.%) чергуються з вузькими шарами (1 – 1,5 мкм), що містять крупні зерна з підвищеним вмістом кисню (близько 32 ат.%). На рис. 5.29 ці шари умовно позначені як 1 і 2 (темні та світлі області, відповідно). Слід зазначити, що розмір кристалітів у кожному з зазначених шарів не перевищує 20 – 30 нм (вставка на рис. 5.29, *б*).

Таким чином, одержані нами результати електронно мікроскопічних досліджень у сукупності з даними рентгенівських досліджень вказують на те, що хоча кожне зерно досліджуваних зразків і містить приблизно рівну кількість Y та Cu, але присутність в реакційній зоні планетарного млина залишкового кисню (навіть після заповнення стаканів аргонем) веде до утворення оксиду Y_2O_3 , наявність якого збіднює шихту на ітрій і веде до утворення багатой на мідь сполуки YCu_2 .

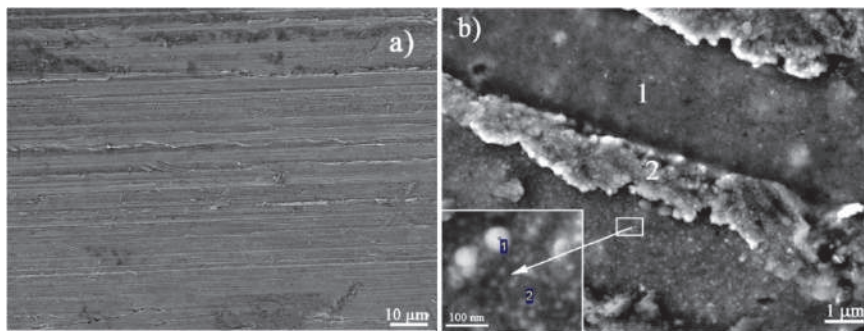


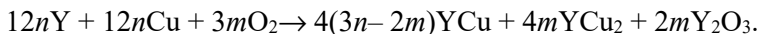
Рис. 5.29. СЕМ зображення компактованого зразка, одержаного з еквіатомної порошкової суміші Y–Cu (1:1) після її 120 хв обробки в планетарному млині: $\times 1000$ (*a*), $\times 10000$ (*б*). Вставка (*б*) показує різні згідно даних РСМА за вмістом ітрію області [155].

Зазначимо, що автори [166], які раніше проводили дослідження мікроструктури звичайного інтерметаліду YCu методом просвічуючої електронної мікроскопії, також виявили існування в ньому двох домішкових фаз, а саме, оксиду Y_2O_3 та інтерметаліду YCu_2 . Отже, появу оксиду Y_2O_3 на початковій стадії МХ обробки порошків Y та Cu можна вважати повністю очікуваною, враховуючи той факт, що реакція утворення цього оксиду з елементарного порошку ітрію є найбільш термодинамічно сприятливою, оскільки для

цієї фази вільна енергія утворення значно нижча, ніж для CuO та Cu₂O, а саме. –1816,7 кДж/моль для Y₂O₃; -149,0 кДж/моль для Cu₂O та –129,7 кДж/моль для CuO.

Наслідком одночасного утворення оксиду Y₂O₃ та фази YCu (вільна енергія утворення якої дорівнює –76 кДж/моль [167]) є дефіцит ітрію, що веде до формування багатї на Cu фази YCu₂ (–85 кДж/моль [168]) і, як наслідок, відхилення складу сполуки від стехіометрії YCu. Таким чином, з огляду на факт утворення фази YCu₂, оксид Y₂O₃ повинен існувати і в порошкових продуктах синтезу але, вірогідно, у формі дрібнозернистої аморфної фази, що робить його рентгеноаморфним. Більше того, враховуючи результати рентгенівської дифракції та майже рівний вміст Y та Cu у кожному нанозерні. можна припустити, що фази YCu, YCu₂ та Y₂O₃ у вихідній порошковій суміші когерентно пов'язані та утворюють під час МХС дрібнозернисту матрицю, яка або збагачена, або збіднена на оксид Y₂O₃ (рис. 5.29, б).

Таким чином, хімічне рівняння для процесу МХ обробки еквіатомної суміші Y-Cu (1:1) в планетарному млині може бути записане як:



Виходячи з цього рівняння, кількість додаткової фази YCu₂ у досліджуваних зразках визначається співвідношенням $m:n$ ($n = 1$, $m = 1$), а отже, при високому вмісті кисню в шихті або в стакані планетарного млина ($m:n \geq 3:2$) утворення фази YCu стає неможливим.

Таким чином показано, що вже через 10 хв обробки шихти у високоенергетичному планетарному млині в еквіатомній суміші Y–Cu (1:1) утворюється дрібнозерниста фаза YCu (≈ 8 нм) зі структурою типу CsCl. Подальша обробка шихти (до 50 хв) веде до утворення разом з фазою YCu інтерметаліду YCu₂, а також оксиду Y₂O₃, який, ймовірно, існує в аморфному стані. Механічне легування шихти викликає пластичну деформацію порошкової суміші (мікродеформація кристалічних ґраток YCu та YCu₂ поступово наростає, табл. 5.13), що веде до її холодного зварювання. Повторення цього процесу спричиняє поступове укрупнення зерен (до 25 нм) з подальшим утворенням частинок різного розміру. При холодному

пресуванні такої порошкової суміші має місце перерозподіл цих частинок, що веде до утворення композиційного матеріалу з шаруватою мікроструктурою (рис. 5.29). Крім цього, дрібні частинки Y_2O_3 , що утворюються при механічному легуванні еквіатомної суміші $Y-Cu$ (1:1) розподілені по всьому об'єму рівномірно та збільшують твердість компактованого матеріалу.

Можливе утворення оксидних фаз під час МХ обробки еквіатомної суміші $Y-Cu$ (1:1) в атмосфері аргону спонукало нас провести аналогічний МХ синтез безпосередньо на повітрі. Вивчення фазових перетворень, яке відбувається при цьому, показує, що поряд із зазначеними інтерметалідами YCu та YCu_2 в продуктах синтезу з'являються оксиди Y_2O_3 та $YCuO$, кількість яких стрімко зростає з часом обробки. Саме підвищена схильність ітрію до окиснення і перешкоджає отримати однофазний композит YCu .

Оскільки процес утворення оксидних фаз при МХ обробці шихти $Y-Cu$ (1:1), як було нами показано, є майже неминучим, то у високоенергетичному планетарному млині на повітрі було проведено одночасне механічне легування двох еквіатомних сумішей порошків міді та ітрію, одна з яких додатково містила 1 об. % ВНТ. Продукти синтезу сумішей YCu і YCu -ВНТ, відібрані через кожні 10 хв витримки, були досліджені сукупністю методів рентгенівської дифракції (якісний та кількісний фазовий аналіз, уточнення кристалічної структури окремих фаз). На підставі отриманих даних проаналізовано вплив кисню повітря і вуглецю (ВНТ) шихти на фазовий склад продуктів розмелювання та кристалічну структуру оксидів. Показано, що в процесі механічного легування окиснення продуктів синтезу супроводжується утворенням сумішей кисневмісних фаз, а саме, Y_2O_3 та $Y_{1-x}Cu_xO$ для шихти YCu , а також Y_2O_3 та $Y_{1-x}Cu_xO_{0.5}C_{0.5}$ для шихти YCu -ВНТ (Рис. 5.30). Встановлено, що оксид $Y_{1-x}Cu_xO$ і карбоксид $Y_{1-x}Cu_xO_{0.5}C_{0.5}$ (обидва кристалізуються в структурі типу $NaCl$) є твердими розчинами заміщення, вміст міді в яких зі збільшенням часу розмелювання збільшується до ≈ 25 ат.%. В цілому ж, фазові перетворення, що відбуваються при подрібненні вихідної шихти на повітрі, можна описати як:



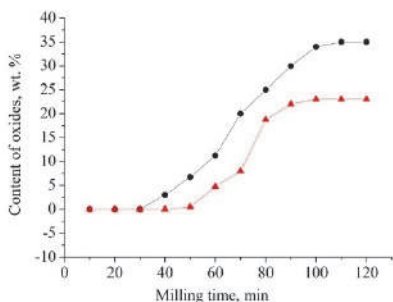
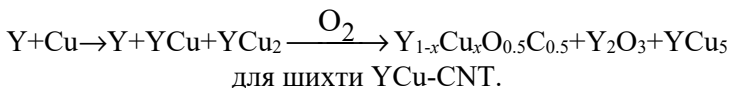


Рис. 5.30. Доля оксидовмісних фаз в продуктах МХ обробки суміші YCu (кружки) та суміші YCu-VHT (трикутники) [169].

Показано також, що фазові перетворення, пов'язані з утворенням оксидомісних фаз, при обробці шихти YCu відбуваються на 10 хв раніше, ніж аналогічні їм перетворення при обробці шихти YCu-VHT (Рис. 5.20), а це значить, що легуюча добавка вуглецю у вигляді VHT може бути інгібітором окислення продуктів механохімічного синтезу.

Таким чином, в ході комплексного дослідження продуктів, отриманих МХ обробкою еквіатомної суміші Y-Cu (1:1) в атмосфері аргону, на повітрі або в присутності VHT (до 1 об. %), нами показано [154-157, 169], що майже неминуче утворення оксиду Y₂O₃ в продуктах МХ синтезу веде до зсуву їх фазового складу в багату на мідь область концентрацій, в результаті чого з еквіатомної шихти Y-Cu (1:1) утворюється суміш інтерметалідів YCu + YCu₂. Показано також, що процес окиснення шихти можна дещо уповільнити додаванням до її складу 1 об. % VHT, за рахунок чого фазовий склад продукту МХ синтезу буде скорельовано. Проте, позитивом утворення в продукті синтезу оксиду Y₂O₃ є покращення механічних характеристик компактного матеріалу, отриманого з попередньо МХ обробленої шихти.

5.3. Наноконпозиційні покриття NiC

Відомо, що в покриттях NiC, одержаних методами лазерного розпилювання, поєднується висока твердість (до 14 ГПа) та високий коефіцієнт пропускання видимого світла (до 98%) [170 – 174]. Саме це дозволяє використовувати ці покриття в якості прозорих тонкоплівкових електродів в сонячних елементах або фотоелектричних датчиках. Зважаючи на певний інтерес до промислового використання плівок NiC, композит, компактований з отриманих нами продуктів МХ обробки різної за складом шихти Ni–ВНТ або шихти Ni–Графіт, був апробований в якості матеріалу для нанесення з нього тонких покриттів.

Так, порошковий матеріал, отриманий нами після обробки в планетарному млині шихти Ni–ВНТ протягом 750 хв (див. Розділ 4.3.3), був підданий холодному пресуванню під тиском 0,2 ГПа. Результати рентгенівського дослідження вказують, що при зазначеному способі компактування фазовий склад і кристалографічні параметри карбиду NiC практично не змінюються. Вимірювання, проведені на приладі ПМТ–3, показують, що твердість за Віккерсом отриманих компактних матеріалів є дещо вищою, ніж твердість спресованого аналогічним способом порошку нікелю, а саме, для зразка, отриманого з шихти Ni–ВНТ, твердість складає 0,93 ГПа, а для зразка, отриманого з вихідного порошку нікелю, твердість складає 0,64 ГПа.

Компактовані методом холодного пресування зразки NiC були використані для нанесення з них за електроннопроменевою технологією покриттів. Сплавлення і напилення проводилося на модернізованій під електронно променеве випаровування установці вакуумного напилення УВН74–ПЗ. Оскільки зразки матеріалів, що напилюються, мали малі розміри, то для виключення попадання в плівку матеріалу водоохолоджуваного тигля (мідь) зразки розташовувались на підставці із піролітично зміцненого особливо чистого графіту, який зазвичай використовується в установках вирощування монокристалів. Спікання проводилося у глибокому безмасляному вакуумі 10^{-3} Па паромасляного насосу DC–705 з залишковим тиском парів 10^{-12} Па. Для нанесення покриттів в установці використовується електронна гармата з поворотом

електронного променя на 180° . Переріз пучка електронів становив 2×5 мм, прискорююча напруга 6 кВ, струм пучка 200 мА. Для запобігання розтріскуванню і розкиданню зразка струм пучка плавно піднімали від 0 до 200 мА. Підкладка знаходилась на відстані 100 мм від тигля. В якості підкладок при цьому слугували пластини кремнію або плавленого скла. В результаті, за час наплення (тривалістю біля 10 хв) на витриманні при кімнатній температурі підкладки були нанесені тонкі покриття товщиною до 200 нм. Візуальне спостереження за процесом наплення свідчило, що нагрітий до 1773 К вихідний матеріал розплавлюється та зазвичай рівномірно осаджується на підкладку, утворюючи на ній однорідну плівку з високим ступенем адгезії.

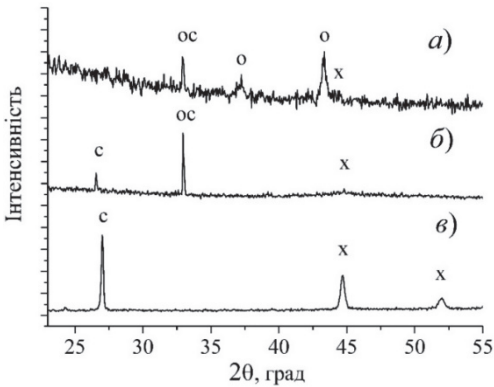


Рис. 5.31. Фрагменти дифрактограм одержаних покриттів NiC: (а) після відпалу при 1073 К; (б) в вихідному стані; (в) залишки матеріалу човника–випарювача. Відбиття Ni відмічені як “x”, піки графіту помічені як “C”, а піки оксидів NiCO_3 та NiO відмічені як “OC” та “O”, відповідно [87].

Проведене рентгенівське дослідження показує, що дифрактограми отриманих таким чином покриттів виявляють або їх рентгеноаморфність, або містять дуже слабкі дифракційні піки нікелю (рис. 5.31, б), параметр ґратки якого через брак відбиттів коректно визначити неможливо. Рентгенівські дані вказують також, що залишок матеріалу в човнику–випарювачі в основному містить карбід NiC_x з $a \approx 0,355$ нм та графіт (рис. 5.31, а). Слід зазначити також, що додаткове відбиття з $d \approx 0,2712$ нм ($2\theta \approx 33,0^\circ$), яке присутнє на дифрактограмах деяких з отриманих покриттів (рис. 5.31, б), вочевидь належить до оксикарбїду NiCO_3 , який утворюється на їх поверхні в процесі надїлення, але при додатковому відпалі покриттів вище 600°C розкладається на оксид нікелю NiO та CO_2 (температура розкладу NiCO_3 біля 400°C) (рис. 5.31, в). Після протирання поверхні покриттів

м'якою тканиною усі додаткові відбиття на їх дифрактограмах зникають.

Якщо не брати до уваги наявні поверхневі явища (утворення та розкладання оксикарбїду NiCO_3), то ступінчастий відпал на повітрі до 1173 К (з витримкою при кожній температурі 1 – 2 год) не веде до розтріскування або відлущення виготовлених тонких покриттів від підкладки, що свідчить про хорошу адгезію в зоні підкладка–покриття.

З метою вивчення механічних властивостей композиту NiC_x МХ оброблена протягом 350 хв суміш Ni-BHT (3:1) (див. 4.3.3) консолідували методом спікання при високому тиску та високій температурі (НР–НТ). Для створення тиску 8 ГПа і температури 1200 і 1500 °С використовували апарат високого тиску тороїдного типу (порошок досліджуваного зразка, загорнутий у графітову фольгу, обробляли в камері високого тиску протягом 40 с).

В результаті рентгенівського дослідження встановлено, що фаза NiC_x з дефектною структурою типу ZnS сфалерит ($a = 0,3543\text{--}0,3548$ нм) є єдиною фазовою складовою отриманих композитів. Визначено, що вміст вуглецю в НР–НТ ущільнених зразках коливається від 0,33 до 0,44. Це може бути спричинено зануренням до ґратки NiC_x додаткових атомів вуглецю з графітової оболонки комірки високого тиску, яка використовується в НР – НТ реакції.

Визначено середнє значення мікротвердості за Віккерсом для спечених таким чином зразків NiC_x , яке становить 6,9 - 7,2 ГПа та є значно вищим порівняно з мікротвердістю об'ємного металевого Ni (0,638 ГПа).

Таким чином, композиційний матеріал, отриманий нами з МХ синтезованого карбїду NiC_x , має хороші механічні властивості та був успішно апробований для нанесення з нього тонких покриттів, що мають хорошу адгезію до матеріалу підкладки [87, 175].

Заклучення

Одним з основних завдань фізичного матеріалознавства є розробка та створення нових матеріалів, що володіють комплексом унікальних фізико-хімічних характеристик. Важливе місце серед таких новітніх матеріалів посідають нанорозмірні сплави та сполуки, для отримання яких використовують різноманітні методи синтезу порошків та їх подальшої консолідації. Одним з таких методів, активний розвиток якого в останні часи успішно відбувається, є метод механохімічного синтезу, призначений для створення матеріалів нового покоління та надавший поштовх теоретичному та практичному розвитку нового наукового напрямку, що лежить на стику фізичного матеріалознавства, фізики та хімії твердого тіла, неорганічної хімії, механіки та технології обробки матеріалів. У зв'язку з актуальністю та практичною значимістю даного наукового напрямку, в цьому виданні зроблена спроба узагальнення отриманих авторами результатів дослідження нанорозмірних порошків карбідів та інтерметалідів, а також консолідованих з них наноконпозиційних матеріалів, отриманих з використанням методу механохімічного синтезу. В рамках цього розгляду ретельно проаналізовані умови утворення механохімічно синтезованих карбідів *d*-перехідних металів, особливості їх кристалічних структур та властивостей композиційних матеріалів на їх основі. Не претендуючи на абсолютну повноту представлення наявних за даним напрямком результатів, автори все ж сподіваються на те, що наведений у книзі системний аналіз особливостей процесу механохімічного синтезу окремого класу сполук – карбідів перехідних металів, виявиться корисним для широкого кола спеціалістів в галузі створення нових нанорозмірних матеріалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Carey Lea, M. Gold-colored allotropic silver / M. Carey Lea // *American Journal of Science*. – 1891. – Series 3, Vol. 41 (243). – P. 179-190.
2. Baláž, P. Metallochemistry in extractive metallurgy: The modern science with old routes / P. Baláž // *Acta Metalurgica Slovaca, Special Issue*. – 2001. – no. 4. – P. 23-28.
3. Болдырев, В. Об истории развития механохимии в Сибири / В. Болдырев // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2002. – Т. 10, № 1-2. – С. 3-12.
4. Валиев, Р.З. Объемные наноструктурные металлические материалы. Получение, структура и свойства / Р.З. Валиев, И.В. Александров – М.: Академкнига, 2007. – 401 с.
5. Gleiter, H. Nanocrystalline materials / H. Gleiter // *Progress in Mater. Sci.* – 1989. – Vol. 33. – P. 223-315.
6. Андриевский, Р.А. Порошковое материаловедение / Р.А. Андриевский. – М.: Металлургия, 1991. – 203 с.
7. Yavari, A.R. Mechanically driven alloying of immiscible elements / A.R. Yavari, P.J. Desre, T. Benameur // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – Vol. 68. – P. 2235-2239.
8. Fecht, H.J. Nanostructure formation by mechanical attrition / H.J. Fecht // *Nanostructured Materials*. – 1995. – Vol. 6. – P. 33-42.
9. Елсуков, Е.П. Деформационно-индуцированное растворение бориды Fe_2B в нанокристаллическом α -Fe / Е.П. Елсуков, И.В. Повстугар, А.Л. Ульянов, Г.А. Дорофеев // *ФММ*. – 2006. – Т. 101, № 2. – С. 193-199.
10. Дамаск, А. Точечные дефекты в металлах / А. Дамаск, Дж.М. Динс. – М.: Мир, 1966. – 292 с.
11. Шалаев, А.М. Радиационно-стимулированная диффузия в металлах / А.М. Шалаев. – М.: Атомиздат, 1972. – 146 с.
12. Лариков, Л.Н. Механизм влияния фазовых превращений на диффузию. Диффузия в металлах и сплавах / Л.Н. Лариков, В.М. Кальченко. – Тула: Тул. политехн. ин-т, 1968. – 128 с.
13. Герцрикен, С.Д. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе / С.Д. Герцрикен, Н.Я. Дехтяр. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1960. – 564 с.

14. Бокштейн, Б.С. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах / Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн, А.А. Жуховицкий. – М.: Металлургия, 1974. – 280 с.
15. Baluffi, R.W. On Strain-Enhanced Diffusion in Metals. I. Point Defect Models / R.W. Baluffi, A.J. Ruoff // J. Appl. Phys. – 1963. – Vol. 34, no. 6. – 1634-1642.
16. Ruoff, A.J. Strain-Enhanced Diffusion in Metals. II. Dislocation and Grain-Boundary Short-Circuiting Models / A.J. Ruoff, R.W. Baluffi // J. Appl. Phys. – 1963. – Vol. 34, no. 7. – 1848-1854.
17. Ломер, В.М. В кн.: Вакансии и точечные дефекты / Под ред. В.М. Розенберга. – М.: Металлургиздат, 1961. – С. 99.
18. Islamgaliev, R.K. Enhanced superplastic properties in bulk metastable nanostructured alloys / R.K. Islamgaliev, R.Z. Valiev, R.S. Mishra, A.K. Mukherjee // Materials Science and Engineering: A. – 2001. – Vols 304–306. – P. 206-210.
19. Valiev, R.Z. Producing bulk nanostructured metals and alloys by severe plastic deformation (SPD) / R.Z.Valiev // Nanostructured Metals and Alloys Processing, Microstructure, Mechanical Properties and Applications. – Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering. – 2011. – P. 3-39.
20. Valiev, R.Z. Superplasticity in nanostructured materials: New challenges / R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.P. Semenova // Materials Science and Engineering: A. – 2007. – Vol. 463, Issues 1–2. – P. 2-7.
21. Benjamin, J.S. Mechanical alloying / J.S. Benjamin // Sci. Amer. – 1976. – Vol. 234, no. 5. – P. 40-48.
22. Benjamin, J.S. Fundamentals of Mechanical Alloying / J.S. Benjamin // Mat. Sci. Forum. – 1992. – Vol. 88–90. – P. 1-18.
23. Kuyama, J. Nano-Meter Ordered Grain Structure Formation by Mechanical Alloying / J. Kuyama, K.N. Ishihara, P.H. Shingu // Mat. Sci. Forum. – 1992. – Vols. 88–90. – P. 521-528.
24. Болдырев, В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ / В.В. Болдырев. – Новосибирск: Наука, 1983. – 65 с.
25. Lyakhov N.S. In Proceedings of the Second Japan-Soviet Symposium on Mechanochemistry / Eds G. Jimbo, M. Senna, Y. Kuwahara. – Tokyo: Powder Technology Society, 1988. – P. 59.

26. Pavlukhin, Y.T. On the consequences of mechanical activation of zinc and nickel ferrites / Y.T. Pavlukhin, Ya.Ya. Medikov, V.V. Boldyrev // *J. Solid State Chem.* – 1984. – Vol. 53, no. 2. – 155-160.
27. Pavlukhin, Yu.T. Mechanical activation of closed-packed inorganic crystals / Yu.T. Pavlukhin, Ya.Ya. Medikov, V.V. Boldyrev // *Rev. Solid State Sci.* – 1988. – Vol. 2, no. 3. – P. 603-621.
28. Ward, T.S. A study of mechanical alloying processes using reactive milling and discrete element modeling / T.S. Ward, W. Chen, M. Schoenitz, R.N. Dave, E.L. Dreizin // *Acta Materialia.* – 2005. – Vol. 53, Issue 10. – P. 2909-2918.
29. Venugopal, T. Synthesis of copper–alumina nanocomposite by reactive milling / T. Venugopal, K.P. Rao, B.S. Murty // *Materials Science and Engineering: A.* – 2005. – Vol. 393, Issues 1–2. – P. 382-386.
30. Heegn H., In *Proceedings of the First International Conference on Mechanochemistry* / Cambridge: Cambridge Interscience Publ.: 1993, – p. 11.
31. Schwarz, R.B. Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics / R.B. Schwarz, C.C. Koch // *Appl. Phys. Lett.* – 1986. – Vol. 49, no. 3. – 146-152.
32. Maurice, D.R. The physics of mechanical alloying: A first report / D.R. Maurice, T. Courtney // *Metall and Mat Trans A.* – 1990. – Vol. 21. – P. 289-303.
33. Nayak, S.S. Nanocomposites and an extremely hard nanocrystalline intermetallic of Al–Fe alloys prepared by mechanical alloying // S.S. Nayak, M. Wollgarten, J. Banhart, S.K. Pabi, B.S. Murty // *Materials Science and Engineering: A.* – 2010. – Vol. 527, Issue 9. – P. 2370-2378.
34. Buyanov, R.A. Mechanochemical activation as a tool of increasing catalytic activity / R.A. Buyanov, V.V. Molchanov, V.V. Boldyrev // *Catalysis Today.* – 2009. – Vol. 144, Issues 3–4. – P. 212-218.
35. Yunhong, C. Test research on the effects of mechanochemically activated iron tailings on the compressive strength of concrete / C. Yunhong, H. Fei, L. Wenchuan, L. Rui, L. Guanglu, W. Jingming // *Construction and Building Materials.* – 2016. – Vol. 118. – P. 164-170.

36. Ibragimov, R. Improving the early strength of concrete: Effect of mechanochemical activation of the cementitious suspension and using of various superplasticizers / R. Ibragimov, R. Fediuk // *Construction and Building Materials*. – 2019. – Vol. 226. – P. 839-848.
37. Sorescu, M. Evolution of phases during mechanochemical activation in magnetite-containing systems / M. Sorescu, L. Diamandescu, A. Grabias // *Materials Chemistry and Physics*. – 2004. – Vol. 83, Issues 2–3. – P. 354-360.
38. Goldberg, E.L. In *Proceedings of the Second World Congress on Particle Technology* / E.L. Goldberg, S.V. Pavlov // Ed. G. Jimbo. – Kyoto: Japan Technology Society, 1990. – P. 507.
39. Boldyrev, V.V. Interrelation between fine grinding and mechanical activation / V.V. Boldyrev, S.V. Pavlov, E.L. Goldberg. // *Intern. J. Miner. Proc.* – 1996. – Vol. 44–45. – P. 181-185.
40. Koch, C.C. Research on Metastable Structures Using High Energy Ball Milling at North Carolina State University (Overview) / C.C. Koch // *Materials Transactions, JIM*. – 1995. – Vol. 36, no. 2. – P. 85-95.
41. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling / C. Suryanarayana // *Progress in Materials Science*. – 2001. – Vol. 46, no. 1-2. –P. 1-184.
42. Suryanarayana, C. Mechanically alloyed nanocomposites / C. Suryanarayana, N. Al-Aqeeli // *Progress in Materials Science*. – 2012. – Vol. 58, no. 4. – P. 383-502.
43. Suryanarayana, C. Mechanochemical synthesis of nanocrystalline metal powders / C. Suryanarayana, E. Ivanov // *Advances in Powder Metallurgy Properties, Processing and Applications*. – Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering. – 2013, P. 42-68.
44. Suryanarayana, C. Chapter 4 Mechanical alloying / In: *Non-equilibrium Processing of Materials*. Ed. C. Suryanarayana. – Pergamon: Materials Series, 1999. – P. 49-85.
45. Suryanarayana, C. Chapter 12 Nanostructured materials / In: *Non-equilibrium Processing of Materials*. Ed. C. Suryanarayana. – Pergamon: Materials Series, 1999. – P. 49-85.– P. 313-344.
46. (Sam)Froes, F.H. Synthesis of intermetallics by mechanical alloying / F.H. (Sam)Froes, C. Suryanarayana, K. Russell, C.-G. Li

- // Materials Science and Engineering: A. – 1995. – Vols. 192–193, Part 2. – P. 612–623.
47. Григорьева, Т.Ф. Механохимический синтез интерметаллических соединений / Т.Ф. Григорьева, А.П. Барина, Н.З. Ляхов // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 1. – С. 52–64.
 48. Butyagin, P.Y. In Russian Scientific Review. Sect. B: Chemistry Reviews. – London: Harwood Academic Publ., 1998. – Pt. 2. – P. 89.
 49. Mechanical Alloying / [ed. P.H. Shingu]. – Switzerland: Trans Tech Publications, 1992. – 840 p.
 50. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // Nature. – 1991. – Vol. 354. – P. 56–58.
 51. Long, X. Study on the strengthening mechanisms of Cu/CNT nanocomposites / X. Long, Y. Bai, M. Algarni, Y. Choi, Q. Chen // Materials Science & Engineering A. – 2015. – Vol. 645. – P. 347–356.
 52. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Academia, 2005. – 254 с.
 53. Kukovecz Á. Long-time low-impact ball milling of multi-wall carbon nanotubes / Á. Kukovecz, T. Kanyó, Z. Kónya, I. Kiricsi // Carbon. – 2005. – Vol. 43, Issue 5. – P. 994–1000.
 54. Woodman, R.H. Evaluation of a dry ball-milling technique as a method for mixing boron carbide and carbon nanotube powders // R.H. Woodman, B.R. Klotz, R.J. Dowding // Ceramics International. – 2005. – Vol. 31, Issue 5. – P. 765–768.
 55. Ремпель, А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов / А.А. Ремпель // Успехи Химии. – 2007. – Т. 76, № 5. – С. 474 – 500.
 56. Rojas-Chapana, J.A. Multi-walled carbon nanotubes and metallic nanoparticles and their applications in biomedicine / J.A. Rojas-Chapana, M.J. Giersig // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2006. – Vol. 6. – P. 316–321.
 57. Smart, S.K. The biocompatibility of carbon nanotubes / S.K. Smart, A.I. Cassady, G.Q. Lu, D.J. Martin // Carbon. – 2006. – Vol. 44. – P. 1034–1047.
 58. Nakonechna, O.I. Effect of Carbon Nanotubes on Mechanochemical Synthesis of d-Metal Carbide Nanopowders and

- Nanocomposites / O.I. Nakonechna, M.M. Dashevskiy, O.I. Boshko, V.V. Zavodyannyi, N.N. Belyavina // *Usp. Fiz. Met.* – 2019. – Vol. 20, no. 1. – P. 5–51.
59. Matteazzi, P. Room-Temperature Mechanochemical Synthesis of Carbides by Grinding of Elemental Powders / P. Matteazzi, G. Le Caër // *Journal of the American Ceramic Society.* – 1991. – Vol. 74, no. 6. – P. 1382-1390.
 60. Teresiak, A. X-ray investigations of high energy ball milled transition metal carbides / A. Teresiak, H. Kubsch // *Nanostructured Materials.* – 1995. – Vol. 6, no. 5-8. – P. 671-674.
 61. Yuan, Q. Mechanism of synthesizing nanocrystalline TiC in different milling atmospheres / Q. Yuan, Y. Zheng, H. Yu // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* – 2009. – Vol. 27, no. 4. – P. 696-700.
 62. Jia, H. Formation of nanocrystalline TiC from titanium and different carbon sources by mechanical alloying / H. Jia, Z. Zhang, Z. Qi, G. Liu, X. Bian // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2009. – Vol. 472, no. 1-2. – P. 97-103.
 63. Ghosh, B. Microstructure characterization of nanocrystalline TiC synthesized by mechanical alloying / B. Ghosh, S.K. Pradhan // *Materials Chemistry and Physics.* – 2010. – Vol. 120, no. 2-3. – P. 537-545.
 64. Lu, C.J. Structural evolution of the Ti–Si–C system during mechanical alloying / C.J. Lu, Z.Q. Li // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2005. – Vol. 395, no. 1-2. – P. 88-92.
 65. Calos, N.J. The Mechanisms of Combustion and Continuous Reactions during Mechanical Alloying / N.J. Calos, J.S. Forrester, G.B. Schaffer // *J. Solid State Chem.* – 2001. – Vol. 158, no. 2. – P. 268-278.
 66. Takacs, L. Ball Milling-Induced Combustion in Powder Mixtures Containing Titanium, Zirconium, or Hafnium / L. Takacs // *J. Solid State Chem.* – 1996. – Vol. 125, no. 1. – P. 75-84.
 67. Lohse, B.H. Raman spectroscopy sheds new light on TiC formation during the controlled milling of titanium and carbon / B.H. Lohse, A. Calka, D. Wexler // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2008. – Vol. 434–435, no. 31. – P. 405-409.
 68. Wu, N.Q. Investigation of TiC formation during ball-milling of elemental titanium and carbon / N.Q. Wu, G.X. Wang, J.M. Wu,

- Z.Z. Li, M.Y. Yuan // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 1997. – Vol. 15, no. 5-6. – 289-293.
69. Zhu, X.K. Synthesis of nanocrystalline TiC powder by mechanical alloying / X.K. Zhu, K.Y. Zhao, B.C. Cheng, Q.S. Lin, X.Q. Zhang, T.L. Chen, Y.S. Su // *Mater. Sci. Eng. C.* – 2001. – Vol. 16, no. 1-2, – P. 103-105.
70. Sherif El-Eskandarany, M. Synthesis and characterizations of ball-milled nanocrystalline WC and nanocomposite WC–Co powders and subsequent consolidations / M. Sherif El-Eskandarany, A.A Mahday, H.A Ahmed, A. Hamer // *J. Alloys and Compounds.* – 2000. – Vol. 312, Issues 1–2. – P. 315-325.
71. Meng, H. Preparation of WC nanoparticles by twice ball milling / H. Meng, Z. Zhang, F. Zhao, T. Qiu // *Int. J. Refractory Metals and Hard Materials.* – 2013. – Vol. 41. – P. 191-197.
72. Wang, G.M. Synthesis and structural evolution of tungsten carbide prepared by ball milling / G.M. Wang, S.J. Campbell, A. Calka, W.A. Kaczmarek // *Journal of Materials Science.* – 1997. – Vol. 32, no 6. – P. 1461-1466.
73. Елсуков, Е.П. Механическое сплавление бинарных систем Fe–M (M = C, Si, Ge, Sn): кинетика, термодинамика и механизм атомного перемешивания / Е.П. Елсуков, Г.А, Дорофеев // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2002. – № 1-2. – С. 59-68.
74. Елсуков, Е.П. Особенности механического сплавления в системе Fe – В / Е.П. Елсуков, Г.А, Дорофеев, В.В. Болдырев // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2004. – № 1-2. – С. 155-184.
75. Yelsukov, E.P. Solid State Reactions in the Fe-Sn System under Mechanical Alloying and Grinding / E.P. Yelsukov, G.A. Dorofeev, V.A. Barinov, T.F. Grigorjiva, V.V. Boldyrev // *Mater. Sci. Forum.* – 1998. – Vol. 269-272. – P. 151-156.
76. Wang, L. Effect of additional nickel on crystallization degree evolution of expanded graphite during ball-milling and annealing / L. Wang, X. Yue, F. Zhang, R. Zhang // *J. Alloys and Compounds.* – 2010. – Vol. 497, Issues 1–2. –P. 344-348.
77. Portnoi, V.K. Formation of nickel carbide in the course of deformation treatment of Ni-C mixtures / V.K. Portnoi, A.V.

- Leonov, S.N. Mudretsova, S.A. Fedotov // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2010. – Vol. 109, no 2. – P. 153-161.
78. Nakonechna, O. Room-Temperature Synthesis of the TiC, ZrC, HfC, VC, NbC and TaC Powder Monocarbides / O. Nakonechna, N. Belyavina, M. Dashevskiy, Y. Titov // *French-Ukrainian Journal of Chemistry*. – 2019. – Vol. 7, Issue 1. – P. 113-120.
79. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 1 / Лякишев Н.П. – М.: Машиностроение, 1996. – 991 с.
80. Nakonechna, O. Synthesis of the WC and Mo₂C Carbides by Mechanical Alloying of Metal Powder and Carbon Nanotubes / O. Nakonechna, M. Dashevskiy, N. Belyavina // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* – 2018. – Vol. 40, no. 5. – P. 637–647.
81. Nakonechna, O. Room-temperature mechanochemical synthesis of WC and Mo₂C carbides / O. Nakonechna, M. Dashevskiy, N. Belyavina // 26 Int. Symp. Nanoscaled Amorphous Materials, ISMANAM 2018, July 8 – 10, Rome, Italy. – Book of Abstracts. – K53.
82. Boshko, O. Nanocrystalline Fe–C composites obtained by mechanical alloying of iron and carbon nanotubes / O. Boshko, O. Nakonechna, N. Belyavina, M. Dashevskiy, S. Revo // *Advanced Powder Technology*. – 2017. – Vol. 28, Issue 3. – P. 964-972.
83. Наконечна, О.І. Механохімічний синтез карбіду кобальту з використанням вуглецевих нанотрубок / О.І. Наконечна, М.М. Дашевський, А.М. Курилюк, Н.М. Білявина // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2019. – Т. 20, № 1. – С. 13 – 17.
84. Nagakura, S. Study of Metallic Carbides by Electron Diffraction Part IV. Cobalt Carbides / S. Nagakura // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1961. – Vol. 16, no. 6. – P. 1213-1219.
85. Harris, V.G. High coercivity cobalt carbide nanoparticles processed via polyol reaction: a new permanent magnet material / V.G. Harris, Y. Chen, A. Yang, S. Yoon, Z. Chen, A.L. Geiler, J. Gao, C.N. Chinnsamy, L.H. Lewis, C. Vittoria // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2010. – Vol. 43, no. 16. – P. 165003.
86. Наконечна, О.І. Механохімічний синтез карбіду NiC_x з дефектною структурою типу сфалериту / О.І. Наконечна, Н.М. Білявина, М.М. Дашевський, А.М. Курилюк, В.А. Макара // *Доповіді НАН України*. – 2019. – № 4. – С. 50-56.

87. Наконечна, О.І. Особливості формування фаз NiC_x (x ≈ 0,33) за умов механохімічного легування сумішей Ni- ВНТ і Ni-графіт / О.І. Наконечна, Н.М. Білявина, К.О. Іваненко, А.М. Курилюк, М.Г. Душейко, В.А. Макара // Доповіді НАН України. – 2020. – № 3. – С. 47–54.
88. Dashevskiy, M. Novel NiC_x carbide with ZnS-sphalerite type structure / M. Dashevskiy, O. Nakonechna, N. Belyavina // 26th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials ISMANAM-2019, July 8-12, 2019, Chennai, India. – Book of Abstracts. – CN-20, P. 32.
89. Наконечна, О.І. Магнітні властивості карбіду NiC_x з дефектною структурою типу сфалериту / О.І. Наконечна, Н.М. Білявина, Р.В. Остапенко, А.М. Курилюк, В.А. Макара // Доповіді НАН України. – 2019. – № 6. – С. 36-42.
90. L. Yue, R. Sabiryanov, E. M. Kirkpatrick, D.L. Leslie-Pelecky, Magnetic properties of disordered Ni₃C. Phys. Rev. B, 62(13) (2000) 8969. DOI:10.1103/PhysRevB.62.8969.
91. J.F. Loffler, W. Wagner, Random and exchange anisotropy in consolidated nanostructured Fe and Ni: Role of grain size and trace oxides on the magnetic properties, Phys. Rev. B, 57(5) (1998) 2916 2924.
92. Korolyk, A. Synthesis of WC by mechanical alloying of the elemental tungsten powder and carbon nanotubes / A. Korolyk, M. Dashevskiy, O. Nakonechna, N. Belyavina, K. Ivanenko. S. Revo, Yu. Solonin // International Young Scientist Conference “Scientific Problems of Optics and High Technology Material Science”. – 25 – 27 October, 2017, Kiev, Ukraine. – Proceedings. – P. 66.
93. Yue, L., Sabiryanov, R., Kirkpatrick, E. M., & Leslie-Pelecky, D. L. (2000). Magnetic properties of disordered Ni₃C. Physical Review B, 62(13), 8969. DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.8969>
94. Yang, J., Xiao, Z., Li, Z., Wen, Q., & Yang, F. (2014). First principles study on the structural, electronic and magnetic properties of Ni₄C. Computational Condensed Matter, 1, 51-57.
95. He, L., Zheng, W., Zhou, W., Du, H., Chen, C., & Guo, L. (2007). Size-dependent magnetic properties of nickel nanochains. Journal of Physics: Condensed Matter, 19(3), 036216.

96. He, X., Zhong, W., Au, C. T., & Du, Y. (2013). Size dependence of the magnetic properties of Ni nanoparticles prepared by thermal decomposition method. *Nanoscale Research Letters*, 8(1), 446.
97. Li, Y.B. Transformation of carbon nanotubes to nanoparticles by ball milling process / Y.B. Li, B.Q. Wei, J. Liang, Q. Yu, D.H. Wu // *Carbon*. – 1999. – Vol. 37, no. 3. – P. 493-497.
98. Rajabi, A. Chemical composition, microstructure and sintering temperature modifications on mechanical properties of TiC-based cermet / A. Rajabi, M.J. Ghazali, A.R. Daud – A review // *Materials & Design*. – 2015. – Vol. 67. – P. 95-106.
99. Akinribide, O.J. Sintering of binderless TiN and TiCN-based cermet for toughness applications: Processing techniques and mechanical properties: A review / O.J. Akinribide, B.A. Obadele, S.O. Akinwamide et al. // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45, Issue 17, Part A. – P. 21077-21090.
100. Aramian, A. A review of additive manufacturing of cermets / A. Aramian, S. M. J. Razavi, Z. Sadeghian, F. Berto // *Additive Manufacturing*. – 2020. – Vol. 33. – P. 101130.
101. Трофимов, Н.Н. Прочность и надежность композитов / Н. Н. Трофимов, М. З. Канович. – М. : Наука, 2014. – 421 с.
102. Глезер, А.М. Аморфно-нанокристаллические сплавы / А. М. Глезер, Н. А. Шурыгина. – М. : Физматлит, 2013. – 450 с.
103. D.B. Miracle, Metal matrix composites—from science to technological significance, *Composites Sci. Technol.* 65.15 (2005) 2526-2540.
104. E. Pagounis, V.K. Lindroos, Processing and properties of particulate reinforced steel matrix composites. *Mater. Sci. Eng. A* 246.1(1998) 221-234.
105. A. Farid, S. Guo, X. Yang, Y. Lian, Stainless steel binder for the development of novel TiC-reinforced steel cermets, *J. Univ. Sci. Technol.*, B 13 (2006) 546–550.
106. C. Jin, C.C. Onuoha, Z.N. Farhat, G.J. Kipouros, K.P. Plucknett, Reciprocating wear behaviors of TiC-stainless steel cermets. *Tribology International*, 105 (2017) 250-263.
107. M. Sheikhzadeh, S. Sanjabi, Structural characterization of stainless steel/TiCnanocomposites produced by high-energy ball-milling method at different milling times, *Materials & Design*. 39 (2012) 366-372.

108. Wang Jing, Yisan Wang, In-situ production of Fe–TiC composite. *Materials Letters*, 61(22) (2007) 4393-4395.
109. M. Razavi, M.S. Yaghmaee, M.R. Rahimipour, S.S. Razavi-Tousi, The effect of production method on properties of Fe–TiC composite. *International Journal of Mineral Processing*, 94.3 (2010) 97-100.
110. M.R. Rahimipour, M. Sobhani, Evaluation of centrifugal casting process parameters for in situ fabricated functionally gradient Fe–TiC composite, *Metallurgical and Materials Transactions, B* 44.5 (2013) 1120-1123.
111. I.W.M. Brown, W.R. Owers, Fabrication, microstructure and properties of Fe–TiC ceramic–metal composites. *Current Applied Physics*, 4(2) (2004) 171-174.
112. A. Saidi, A. Chrysanthou, J.V. Wood, J.L.F. Kellie, Characteristics of the combustion synthesis of TiC and Fe–TiC composites. *Journal of Mater. Sci.*, 29(19) (1994) 4993-4998.
113. A. Saidi, A. Chrysanthou, J.V. Wood, J.L.F. Kellie, Preparation of Fe–TiC composites by the thermal-explosion mode of combustion synthesis. *Ceramics Int.*, 23(2) (1997) 185-189.
114. K. Das, T.K. Bandyopadhyay, S. Das, A review on the various synthesis routes of TiC reinforced ferrous based composites, *Journal of Materials Science*, 37(18) (2002) 3881-3892.
115. Y. Chen, Ball milling assisted low temperature formation of iron–TiC composite, *Scripta Materialia*, 36(9) (1997) 989-993.
116. R.B. Schwarz, C.C. Koch, Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics, *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986) 146–148.
117. J. Eckert, L. Schultz, K. Urban, Formation of quasicrystals by mechanical alloying, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1988) 117–119.
118. E. Hellstern, H.I. Fecht, Y. Fu, W.L. Johnson, Structural and thermodynamic properties of heavily mechanically deformed Ru and AlRu, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 305–310.
119. K. Sumiyama, T. Yoshitake, Y. Nakamura, Magnetic properties of metastable bcc and fcc Fe–Cu alloys produced by vapour quenching, *J. Phys. Soc. Jpn.* 53 (1984) 3160–3165.
120. J. Eckert, J.C. Holzer, W.L. Johnson, Thermal stability and grain growth behavior of mechanically alloyed nanocrystalline Fe–Cu alloys, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 131–141.

121. C.L. Chien, S.H. Liou, D. Kofalt, W. Yu, T. Egami, T.R. McGuire, Magnetic properties of $\text{Fe}_x\text{Cu}_{100-x}$ solid solutions, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 3247–3251.
122. W. Klement Jr., *Solid Solutions in Copper–Iron Alloys*, California Institute of Technology, Pasadena, 1963.
123. F. Kajzar, G. Parette, Magnetic moment distribution in bcc Fe–Cu alloys, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 1966–1968.
124. G. Longworth, R. Jain, Mossbauer effect study of iron-implanted copper alloys (I): as a function of dose, *J. Phys. F* 8 (1978) 351–362.
125. K. Uenishi, K.F. Kobayashi, S. Nasu, H. Hatano, K.N. Ishihara, P.-H. Shingu, Mechanical alloying in the Fe–Cu system, *Z. Metallkde.* 83 (1992) 132–135.
126. A.R. Yavari, P.J. Desre, Ordering and Disordering, in: A.R. Yavari (Ed.), *Alloys*, Elsevier, London, 1992, pp. 414–420.
127. B. Majumdar, M. ManivelRaja, A. Narayanasamy, K. Chattopadhyay, Structural and magnetic investigations on the metastable phases of the mechanically alloyed Fe–Cu system, *J. Alloys Compd.* 248 (1997) 192–200.
128. P. Crespo, M.J. Barro, I. Navarro, M. Vaquez, A. Hemando, Magnetic properties of $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$ solid solutions, *J. Magn. Magn. Mater.* 140–144 (1995) 85–86.
129. M. Barzegar Vishlaghi, A. Ataie, Investigation on solid solubility and physical properties of Cu–Fe/CNT nano-composite prepared via mechanical alloying route, *Powder Technol.* 268 (2014) 102–109.
130. Raghavan V., C-Fe-Ti (carbon-iron-titanium) / V. Raghavan // *Journal of phase equilibria.* – 2003. – Vol. 24, no. 1. – 62-66.
131. Jam, A.R. Effect of mechanical alloying on the synthesis of Fe-TiC nanocomposite / A.R. Jam, M. Razavi, L. Nikzad // *Science and Engineering of Composite Materials.* – 2017. – Vol. 24. – P. 739-745.
132. Jin, C. Reciprocating wear behaviour of TiC-stainless steel cermets / C. Jin, C.C. Onuoha, Z.N. Farhat, G.J. Kipouros, K.P. Plucknett // *Tribology International.* – 2017. – Vol. 105. – P. 250-263.
133. Sheikhzadeh, M. Structural characterization of stainless steel/TiC nanocomposites produced by high-energy ball-milling method at

- different milling times / M. Sheikhzadeh, S. Sanjabi // *Materials & Design*. – 2012. – Vol. 39. – P. 366-372.
134. Nakonechna, O. Effect of the carbon nanotubes on mechanochemical synthesis of the Fe-TiC nanocomposite / O. Nakonechna, M. Dashevskiy, N. Belyavina, L. Kapitanchuk, D. Stratiichuk, V. Makara // *Funct. Mater.* – 2019. – Vol. 26, no. 2. – P. 358-365.
135. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 2 / Лякишев Н.П. – М.: Машиностроение, 1997. – 1023 с.
136. Boshko, O. Effect of the carbon nanotubes on structure and magnetic properties of the Fe–Cu (4:1) composites / O. Boshko, O. Nakonechna, M. Dashevskiy, K. Ivanenko, N. Belyavina, S. Revo // *Advanced Powder Technology*. – 2016. – Vol. 27, Issue 4. – P. 1101-1108.
137. Dashevskiy, M. On the Advanced Mechanical Properties of Fe–Cu and Y–Cu Nanocomposites Obtained by Mechanical Alloying / M. Dashevskiy, N. Belyavina, O. Nakonechna, M. Melnichenko, S. Revo // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* – 2018. – Vol. 40, no. 10. – P. 1375—1385.
138. Dashevskiy, M. On the advanced mechanical properties of Fe-Cu and Y-Cu nanocomposites obtained by mechanical alloying M. Dashevskiy, M. Melnichenko, N. Belyavina, O. Nakonechna K. Ivanenko. S. Revo // *V Int. Conf. “Nanotechnology & Nanomaterials” NANO–2017, Aug. 23 – 26, 2017, Chernivtsi, Ukraine.* – Proceedings. – Chernivtsi: 2017. – P. 262.
139. Boshko, O. Influence Of The Milling Conditions On Magnetic Properties Of The Fe-Cu-Multiwall Carbon Nanotubes Nanocomposites // O. Boshko, O. Nakonechna, E. Ivanenko, S. Revo // *International Young Scientist Conference “Scientific Problems of Optics and High Technology Material Science”.* – 24-26 October, 2014, Kiev, Ukraine. – Proceedings. – P. 75.
140. M. Takahashi, M. Kikuchi, Y. Takada, O. Okuno, *Dental materials journal* 21(3), 270 (2002).
141. M. Kikuchi, Y. Takada, S. Kiyosue, M. Yoda, M. Woldu, Zh. Cai, O. Okuno, T. Okabe, *Dental materials* 19(3), 174 (2003).
142. M. Kikuchi, M. Takahashi, O. Okuno, *Dental Materials* 22(7), 641 (2006).

143. M. Kikuchi, M. Takahashi, T. Okabe, O. Okuno, Dental materials journal 22(2), 191 (2003).
144. J. Liu, X. Zhang, H. Wang, F. Li, M. Li, K. Yang, E. Zhang, Biomedical Materials 9(2), 025013 (2014).
145. C. Politis, W. L. Johnson, Journal of applied physics 60(3), 1147 (1986).
146. Lazar, P. Ab initio study of the mechanical properties of NiAl microalloyed by X = Cr, Mo, Ti, Ga / P. Lazar, R. Podloucky // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73, no. 10. –P. 104114–104115.
147. Gumbsch, P. Atomistic aspects of the deformation of NiAl P / Gumbsch, R. Schroll // Intermetallics. – 1999. – Vol. 7, no. 3–4. – P. 447–454.
148. Stoloff, N.S. Emerging applications of intermetallics / N.S. Stoloff, C.T. Liu, S.C. Deevi // Intermetallics. – 2000. – Vol. 8. – P. 1313–1320.
149. Liu, C.T. Recent advances in B2 iron aluminide alloys: deformation, fracture and alloy design / C.T. Liu, E.P. George, P.J. Maziasz, J.H. Schneibe // Mater. Sci. Eng. A. – 1998. – Vol. 258. – P. 84–98.
150. Miracle, D.B. In Intermetallic Compounds. Practice 2 / D.B. Miracle, R. Darolia // J.A. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.). – Wiley, 1994. – P. 53.
151. Gschneidner, K. Jr. A family of ductile intermetallic compounds / K. Gschneidner, A. Russell, A. Pecharsky, J. Morris, Zh. Zhang, T. Lograsso, D. Hsu, C.H.C. Lo, Y. Ye, A. Slager, D. Kesse // Nature Materials. – 2003. – Vol. 2. – P. 587–591.
152. Russell, A.M. Mechanical properties of single crystal YCu and (Tb_{0.88}Dy_{0.12})Zn B2 intermetallic compounds / A.M. Russell, Z. Zhang, K.A. Gschneidner Jr., T.A. Lograsso, A.O. Pecharsky, A.J. Slager, D.C. Kesse // Intermetallics. – 2005. – Vol. 13, no. 6. – P. 565–571.
153. Рево, С.Л. Нові карбіди Ti₂CuC_x та Ti₃Cu₂C_x, отримані спіканням продуктів механохімічного синтезу шихти Ti-Cu з добавками вуглецевих нанотрубок / С.Л. Рево, О.І. Наконечна, Н.М. Білявина, М.М. Дашевський, К.О. Іваненко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2018. – Т. 19, № 2. – С. 179 – 185.
154. Dashevskiy, M. Phase Transformations in Equiatomic Y-Cu Powder Mixture at Mechanical Milling / M. Dashevskiy, O.

- Boshko, O. Nakonechna, N. Belyavina // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* – 2017. – Vol. 39, no. 4. – P. 541–552.
155. Dashevskiy, M. On the features of mechanochemical synthesis of Y-Cu equiatomic powder mixture / M. Dashevskiy, N. Belyavina, O. Boshko, L. Kapitanchuk, O. Nakonechna, S. Revo // *Advanced Powder Technology.* – 2018. – Vol. 29, Issue 5. – P. 1106-1111.
156. Бошко, О.І. Отримання сполуки YCu в планетарному млині методом механо-хімічної активації / Бошко О.І., Білявіна Н.М., Дашевський М.М., Наконечна О.І., Рево С.Л. // IV міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану». – 7-10 жовтня 2015 р, Київ, Україна. – 36. Праць. – С. 12.
157. Nakonechna, O. Mechanical milling of the equiatomic Y-Cu powder mixture / O. Nakonechna, M. Dashevskiy, O. Boshko, N. Belyavina, S. Revo // 25 Int. Symp. Nanoscaled Amorphous Materials ISMANAM 2017, July 6 – 9, San Sebastian, Spain. Book of Abstract. – E45.
158. Moriarty, J.L. X-ray examination of some rare-earth-containing binary alloy systems / J.L. Moriarty, J.E. Humphreys, R.O Gordon, N.C. Baenziger // *Acta Crystallographica.* – 1966. – Vol. 21, no. 5. – P. 840 – 841.
159. von Meerwall, E.D. NMR in CsCl-ordered non-magnetic LaAg and YCu / E.D. von Meerwall, D.S. Schreiber, J.A. Kaeck // *Solid State Commun.* – 1975. – Vol. 16, no. 10-11. – P. 1219–1221.
160. Torm, A.R. Lanthanide-copper intermetallic compounds having the CeCu₂ and AlB₂ structure / A.R. Torm, K.E. Benson // *Acta Crystallographica.* – 1963. – Vol. 16, no. 7. – P. 701–702.
161. Kejriwal, P.K. The crystal structure of YCu₂ / P.K. Kejriwal, E. Ryba // *Acta Crystallographica.* – 1963. – Vol. 16, no. 8. – P. 853–856.
162. Sekkal, A. Structural and thermoelastic properties of the B₂-YX(X=Cu, Mg and Rh) intermetallic compounds / Sekkal, A. Benzair, H. Aourag, H.I. Faraoun, G. Merad // *Physica B.* – 2010. – Vol. 405. – P. 2831–2835.
163. Morris, J.R. Ab initio calculation of bulk and defect properties of ductile rare-earth intermetallic compounds / J.R. Morris, Y. Ye, Y-B. Lee // *Acta Mater.* – 2004. – Vol. 52. – P. 4849–4857.

164. Chouhan, S.S. Ab-initio study of electronic and elastic properties of B2-type ductile YM (M=Cu, Zn and Ag) intermetallics / S.S. Chouhan, P. Soni, G. Pagare, S.P. Sanyal, M. Rajagopalan // *Physica B*. – 2011. – Vol. 406. – P. 339–344.
165. Cao, G.H. Transmission electron microscopy study of the microstructure of a YCu ductile intermetallic compound, the influence of the start metal purity / G.H. Cao, A.M. Russell, K.A. Gschneidner, Jr // *Scripta Materialia*. – 2011. – Vol. 64, no. 9. – P. 821–823.
166. Miedema, A.R. On the heat of formation of solid alloys. II / A.R. Miedema // *J. Less Common Metals*. – 1976. – Vol. 46, no. 1. – P. 67–83.
167. Saidi, F. Structural and mechanical properties of Laves phases YCu₂ and YZn₂: First principles calculation analyzed with data mining approach / F. Saidi, M.K. Benabadji, H.I. Faraoun, H. Aourag // *Computational Materials Science*. – 2014. – Vol. 89. – P. 176–181.
168. Ujvari, T. Composition, structure and mechanical property analysis of DC sputtered C-Ni and CN_x-Ni nano-composite layers / T. Ujvari, A. Toth, G. J. Kovacs, G.Safran, O. Geszti, G. Radnoczi, I. Bertoti // *Surface and Interface Analysis*. – 2004. – Vol. 36, no. 8. – P. 760-764.
169. O. Nakonechna, M. Dashevskiy, A. Kurylyuk, N. Belyavina, V. Makara, Вплив вуглецевих нанотрубок на окиснення продуктів механохімічного синтезу порошків Y–Cu Effect of carbon nanotubes on mechanical alloying in air of the equiatomic Y-Cu mixture, *Металофізика, новейшіє технології*, т. 42(5), с. 695-703 (2020), / *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*
170. Ujvari, T. Composition, structure and mechanical property analysis of DC sputtered C-Ni and CN_x-Ni nano-composite layers / T. Ujvari, A. Toth, G. J. Kovacs, G.Safran, O. Geszti, G. Radnoczi, I. Bertoti // *Surface and Interface Analysis*. – 2004. – Vol. 36, no. 8. – P. 760-764.
171. Li, H. Synthesis of single-crystalline NiC_x nanorods by pulsed laser deposition accompanied by N₂ annealing / H. Li, L. Guan, Y. Zhao, Z. Xu, J. Sun, J. Wu, N. Xu // *Materials Letters*. – 2015. – Vol. 145. – P. 291-295.

172. Radnóczy, G. Structure and Properties of Carbon Based Nanocomposite Films / G. Radnóczy, G. J. Kovács, G. Sáfrán, K. Sedláčková, O. Geszti, T. Ujvári, I. Bertóti // In: Senkov O.N., Miracle D.B., Firstov S.A. (Eds.). *Metallic Materials with High Structural Efficiency*. – NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. – Vol 146. – Dordrecht: Springer, 2004. – P. 101.
173. Hong, Z.C. Effects of annealing temperature on characteristics of amorphous nickel carbon thin film alloys deposited on n-type silicon substrates by reactive sputtering / Z.C. Hong, S.T. Shiue // *Thin Solid Films*. – 2016. – Vol. 618 (A). – P. 21-27.
174. Braic, M. Investigation of multilayered TiSiC/NiC protective coatings / M. Braic, M. Balaceanu, A. C. Parau, M. Dinu, A. Vladescu // *Vacuum*. – 2015. – Vol. 120. – P. 60-66.
175. М.Г. Душейко, Н.М. Білявина, О.І. Наконечна, А.М. Курилюк, О.М. Осіпов, Апробація електронно-променевого нанесення покриттів з монокарбиду NiC, *Металофізика, новейшіє технології*. / *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2020, т. 42, № 12, сс. 1659-1665.

Підписано до друку 28.08.2021.
Формат 60x84/16. Папір офсетний.
Друк цифровий.
Друк. арк. 10.75. Умов. друк. арк. 10. Обл.-вид. арк. 8,24.
Наклад 100 прим. Зам. № 1755/1.

Віддруковано ФОП Корзун Д.Ю. з оригіналів замовника.
Свідоцтво про державну реєстрацію фізичної особи-підприємця
серія В02 № 818191 від 31.07.2002 р.
21034, м. Вінниця, вул. Немирівське шосе, 62а.
Тел.: 0 (800) 33-00-90, (096) 97-30-934, (093) 89-13-852, (098) 46-98-043.
e-mail: info@tvoru.com.ua
<http://www.tvoru.com.ua>