



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **152240** (13) **U**
(51) МПК (2022.01)
C01B 32/00
C01B 32/90 (2017.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2021 06591	(72) Винахідник(и): Наконечна Олеся Іванівна (UA), Білявина Надія Миколаївна (UA), Курилюк Алла Миколаївна (UA), Авраменко Тетяна Григорівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 22.11.2021	
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 12.01.2023	
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 11.01.2023, Бюл.№ 2	(73) Володілець (володільці): КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА, вул. Володимирська, 60, м. Київ, 01033 (UA)

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ КАРБІДУ НІКЕЛЮ NiC_x ЗІ СТРУКТУРОЮ, ПОХІДНОЮ ВІД СТРУКТУРИ ТИПУ СФАЛЕРИТ ZnS

(57) Реферат:

Спосіб отримання матеріалу на основі нанорозмірного карбїду нікелю NiC_x зі структурою, похідною від структури типу сфалерит ZnS, включає обробку суміші вихідних компонентів - порошку нікелю та порошку вуглецю для отримання карбїду NiC_x. При цьому обробку суміші здійснюють шляхом механохімічної активації вихідних компонентів у високоенергетичному планетарному млині, при цьому як порошок вуглецю використовують порошок багатостінних вуглецевих нанотрубок, який характеризується 95 ваг. % чистоти, розмір частинок ~ 20 нм, порошок нікелю характеризується 99,9 ваг. % чистоти і розміром частинок ~ 80 мкм, а механохімічну активацію проводять при кімнатній температурі протягом щонайбільше 840 хв, але не менше ніж 600 хв.

UA 152240 U

Корисна модель належить до галузі порошкової металургії, зокрема до способів отримання матеріалу на основі нанорозмірного карбіду нікелю NiC_x , і може бути застосована для одержання твердих сплавів та карбідосталей.

5 Завдяки своїм механічним властивостям карбіди перехідних металів знайшли широке застосування і до теперішнього часу є затребуваними в техніці при виготовленні ріжучого інструменту, зносостійких поверхонь, в штампах, як шипи автомобільних шин тощо. При цьому спектр фізичних властивостей, що мають карбіди: тугоплавкість, висока твердість, пластичність при високих температурах, електро-, магнітні, теплопровідні та надпровідні параметри, представляють інтерес для матеріалознавців при створенні нових композиційних матеріалів, коли карбіди використовують як наповнювач.

10 Найбільш поширеними методами синтезу карбідів перехідних металів є пряма взаємодія порошкових сумішей металу і вуглецю при високій температурі у вакуумі (Ремпель А.А., Гусев А.И. Получение и оценка сильно нестехиометрических неупорядоченных и упорядоченных карбидов // Физика твердого тела, - 2000. - Т. 42. Вып. 7. -С. 1243-1249). Температурні режими такого твердофазного вакуумного синтезу карбідів, як стехіометричного $MC_{1,0}$ так і нестехіометричного складу MC_x (М - перехідний метал; С - вуглець) становлять 18-20 годин при температурах від 500 °С до 2020 °С. Відомий інший спосіб синтезу карбідів перехідних металів в атмосфері аргону протягом однієї години (Patent US-5082807-A Production of metal carbide articles / Gesing Adam J., Luce Edward S., Raghavan Narashima S., White Danny R., 21.01.1992) в інтервалі температур 1500-2200 °С. Однак, недоліком цих методів є висока енерговитратність та необхідність наявності дорогих жароміцних сплавів для утримання шихти під час спікання протягом тривалого часу при високих температурах. При цьому не забезпечується стабільність кристалічної структури синтезованих карбідів, що ускладнює дослідження фізико-хімічних властивостей синтезованого карбіду нікелю і обмежує області його практичного застосування.

25 Як найближчий аналог прийнято спосіб отримання карбіду нікелю NiC_x зі структурою NaCl (Патент на изобретение ВУ 11728 Способ получения карбида никеля NiC_x со структурой типа NaCl / Янушкевич К.И., опубл. 30.04.2009) з використанням шихти, що складається з нанорозмірних частинок нікелю, капсульованих сажею у співвідношенні 1:1. Пропонується метод спікання в контейнері апарата високого тиску протягом 15 с при 2200-2300 °С і тиску 4 ГПа, що дозволяє дещо спростити технологічний процес одержання карбіду нікелю за рахунок прискорення процесів взаємної дифузії нікелю та вуглецю під тиском при високій температурі та скоротити час синтезу. Ознаками, які збігаються з ознаками корисної моделі, що заявляється, є використання аналогічного співвідношення вихідних компонентів 1:1 для отримання кубічного карбіду нікелю. Однак цей метод вимагає спеціального обладнання - твердосплавних камер високого тиску, що використовуються при одержанні синтетичних алмазів, а також чіткого дотримання вузьких часових меж спікання, перевищення яких може призвести до алмазоутворення.

30 В основу корисної моделі поставлено задачу створення способу отримання матеріалу карбіду нікелю NiC_x зі структурою, похідною від структури типу сфалерит ZnS шляхом зміни алотропної форми вихідного вуглецю та шляхом використання вихідних компонентів з їх характеристиками, чим забезпечується отримання нового матеріалу на основі нанорозмірного карбіду нікелю NiC_x , який би характеризувався високими показниками твердості на рівні 40-50 % вище, ніж показники твердості матеріалу на основі нанокристалічного нікелю.

45 Для вирішення поставленої задачі пропонується спосіб отримання матеріалу на основі нанорозмірного карбіду нікелю NiC_x зі структурою, похідною від структури типу сфалерит ZnS , який включає обробку суміші вихідних компонентів - порошку нікелю та порошку вуглецю для отримання карбіду NiC_x , згідно з яким, відповідно до корисної моделі, обробку суміші здійснюють шляхом механохімічної активації вихідних компонентів у високоенергетичному планетарному млині, при цьому як порошок вуглецю використовують порошок багатостінних вуглецевих нанотрубок (далі - БВНТ), який характеризується 95 ваг. % чистоти, розмір частинок ~ 20 нм, порошок нікелю характеризується 99,9 ваг. % чистоти і розміром частинок ~ 80 мкм, а механохімічну активацію проводять при кімнатній температурі протягом щонайбільше 840 хв, але не менше ніж 600 хв.

50 Властивості вуглецевих нанотрубок роблять їх універсальним адитивом, здатним покращувати питомі властивості широкого спектра матеріалів. Саме тому використання порошку БВНТ чистотою 95 ваг. % з розміром частинок ~ 20 нм та порошку нікелю з чистотою 99,9 % дозволить отримати не лише новий наноматеріал, але й забезпечити максимально можливу чистоту кінцевого продукту.

60 Вихідні компоненти є придатними для їх обробки у високоенергетичному планетарному млині, адже для нанопорошків процес взаємодії компонентів відбувається більш ефективно в

порівнянні зі звичайними порошками у зв'язку з підвищеною поверхневою енергією системи, що складається з наночастинок. Більше того, механохімічна активація у високоенергетичному планетарному млині не потребує підвищених температур та тисків синтезу, так як лише за рахунок механічної обробки активується хімічна взаємодія твердих реагентів, що є абсолютною перевагою порівняно з найближчим аналогом.

Відповідно до способу, який заявляється, були виготовлені наступні зразки:

Приклад 1

Нанокристалічний Ni отримували шляхом механохімічної обробки в планетарному млині вихідної шихти порошку нікелю (99,9 ваг. % чистоти, розмір частинок ~ 80 мкм) протягом 360 хв. Зразки для вимірювання твердості одержували методом гарячого пресування при тиску 0,02 ГПа і температурі 1500 °С.

Приклад 2

Порошки нікелю 83 ваг. %, БВНТ 17 ваг. % змішували та розмелювали у відповідних співвідношеннях в середовищі аргону для подальшої механохімічної обробки в планетарному млині протягом 840 хв. Зразки для вимірювання твердості одержували методом гарячого пресування при тисках 0,02 ГПа та 7,7 ГПа і відповідних температурах 1500 °С та 1850 °С.

У таблиці наведені структурні та фізичні характеристики матеріалу: параметри кристалічної структури, температура Кюрі, парамагнітний момент, твердість після спікання.

Механохімічно оброблені у планетарному млині зразки матеріалу протестовані методами рентгенівської дифракції та скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) (рентгенівський апарат Shimadzu XRD-6000, електронний мікроскоп JEOL JAMP-9500F). Магнітні властивості синтезованого порошкового матеріалу на основі нанокристалічного карбїду нікелю NiC_x вивчені методом Фарадея, а його твердість після НР-НТ компактування досліджена на апараті ПМТ-3.

Корисна модель доповнюється графічними матеріалами, на яких:

фіг. 1 - СЕМ зображення фінального продукту синтезу шихти Ni-БВНТ з вмістом 50 ат. % Ni (збільшення x 2500 (а), x 5000 (б), x 10000 (в), x 20000 (г) (Приклад 2);

фіг. 2 - дифрактограми фінального продукту синтезу шихти Ni-БВНТ з вмістом 50 ат. % Ni: порошок синтезу (а); продукт синтезу, консолідований при 8 ГПа та 2200 °С (б) (Приклад 2);

фіг. 3 - кристалічна структура еквіатомного карбїду NiC та координаційні багатогранники атомів вуглецю (червоні кружечки - атоми нікелю, зелені - атоми вуглецю);

фіг. 4 - графіки температурних залежностей магнітної сприйнятливості (чорні кружечки - при первинному нагріванні продукту синтезу шихти Ni-БВНТ, порожні кружечки - при охолодженні продукту синтезу шихти Ni-БВНТ (Приклад 2), зірочки - аналогічні залежності для нанокристалічного порошку Ni (Приклад 1)).

Електронно-мікроскопічне дослідження фінального продукту механохімічної обробки в високоенергетичному планетарному млині шихти Ni: БВНТ (1:1) (Приклад 2) вказує на те, що він являє собою конгломерат різних за розміром частинок (фіг. 1а-г), елементний склад яких за даними локального рентгеноспектрального аналізу варіюється в межах 48-49 ат. % С та 52-51 ат. % Ni. Через недосконалість використаних БВНТ продукт синтезу містить домішки заліза та кремнію, вміст яких в кінцевому продукті не перевищує 4 ваг. %. Проведені електронно-мікроскопічні дослідження вказують на утворення карбїду NiC еквіатомного складу.

Дифрактограма фінального продукту синтезу (фіг. 2а) на кшталт дифрактограми вихідного нікелю добре індексується в гранецентрованій кубічній ґратці з періодом $a=0,3552(2)$ нм, а відсутність на ній додаткових відбиттів вказує на однофазність отриманого матеріалу. Рентгеноструктурні розрахунки, проведені для декількох моделей, що описують можливу локалізацію атомів вуглецю в наявних в ґратці нікелю пустотах та міжвузлях, показують, що кристалічна структура синтезованого монокарбїду NiC (Приклад 2) не належить до структурного типу NaCl, як це було задекларовано авторами "Патент на изобретение ВУ 11728". Для синтезованого карбїду NiC найкращій збіг між експериментальними та розрахованими значеннями інтенсивностей відбиттів (значення фактора розбіжності $R_w=0,008$) спостерігається для наступного розташування атомів за правильними системами точок просторової групи F-43m: 4 Ni в 4а 0 0 0 та 3,84 С в 16е 1/3 1/3 1/3. Розрахований при цьому склад еквіатомного карбїду NiC (51,0 ат. % Ni та 49,0 ат. % С) повністю відповідає даним локального рентгеноспектрального аналізу.

Відповідно до запропонованої та уточненої розрахунком моделі розміщення чотирьох атомів нікелю в структурі еквіатомного карбїду NiC повністю відтворює розміщення атомів нікелю в гранецентрованій кубічній ґратці вихідного нікелю, а чотири атоми вуглецю (кружечки болотного кольору на фіг. 3) статистично розміщуються в одному з чотирьох можливих положень навколо центру тетраедричної пори ґратки нікелю (кружечки зеленого кольору на фіг. 3). Атоми вуглецю

в структурі NiC мають координацію у вигляді витягнутих тетраедрів CNi₄, в яких три відстані C-3Ni дорівнюють 0,145 нм, а одна відстань C-Ni складає 0,205 нм.

Температурна залежність магнітної сприйнятливості χ(T) (фіг. 4, чорні кружечки), отримана при первинному нагріванні порошкового продукту механосинтезу, немонотонна і характеризується наявністю чітко вираженого зламу при 620 К. В той час як залежність χ(T) (фіг. 4, порожні кружечки), отримана при охолодженні цього зразка, монотонна та подібна до тої, що притаманна залежності χ(T) для нанокристалічного нікелю (розмір зерна до 10 нм), який у вигляді окремих кластерів капсульований в немагнітне середовище (фіг. 4, зірочки). В цілому, магнітна поведінка наночастинок матеріалу NiC (Приклад 2), основні характеристики якої наведені в Таблиці, може бути описана в рамках моделі суперпарамагнетизму. Так, значення температури Кюрі та парамагнітного моменту отриманого матеріалу на основі нанорозмірного карбїду нікелю NiC становлять 710(5) К та 2,98(2) μВ і значно перевищують відповідні показники цих параметрів для нанокристалічного нікелю -630(3) К і 1,73(2) μВ (Таблиця).

За даними рентгенівського дослідження кристалічна структура спеченого в НР-НТ умовах матеріалу NiC відповідає кристалічній структурі синтезованого порошку (фіг. 16, фіг. 3). Результати вимірювання твердості отриманих матеріалів наведені в Таблиці. Так, твердість виготовлених шліфів нанокристалічного карбїду нікелю, отриманого при тиску 0.02 ГПа та температурі 1500 °С становить 1,42(2) ГПа, в той час як твердість нанокристалічного нікелю (Приклад 1) - 0,99(3) ГПа (Таблиця)

Таким чином, спосіб, що заявляється, забезпечує отримання матеріалу на основі нанокристалічного карбїду нікелю NiC_x зі структурою, похідною від структури типу сфалерит ZnS шляхом використання нової алотропної форми вихідного вуглецю, а саме шляхом використання порошку БВНТ з 95 ваг. % чистоти та розміром частинок ~ 20 нм, та використання порошку нікелю з 99,9 ваг. % чистоти і розміром частинок ~ 80 мкм, в сукупності зі здійсненням механохімічної активації вихідних компонентів у високоенергетичному планетарному млині при кімнатній температурі протягом щонайбільше 840 хв, але не менше ніж 600 хв, і забезпечується отримання нового матеріалу на основі нанорозмірного карбїду нікелю NiC_x, який характеризується високими показниками твердості на рівні 40-50 % вище, ніж показники твердості матеріалу на основі нанокристалічного нікелю.

Таблиця

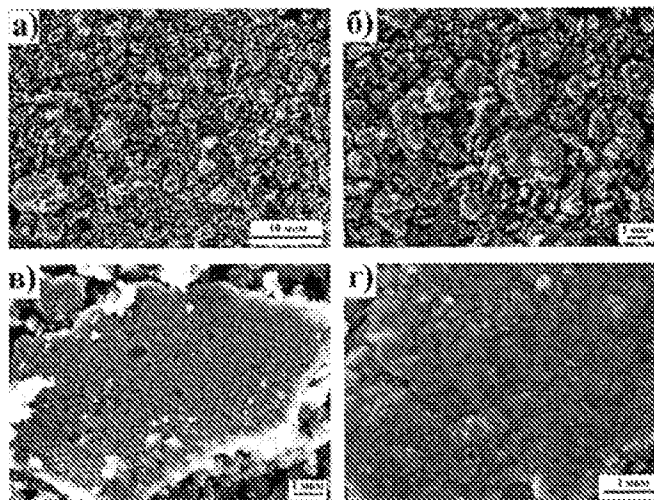
Структурні, магнітні та механічні характеристики продуктів механосинтезу

Характеристика матеріалу	Матеріал NiC (відповідно до Прикладу 2)	Нанокристалічний Ni (відповідно до Прикладу 1)
Розмір кристалітів	20-30 нм	30-40 нм
Кристалічна структура:		
Період кристалічної ґратки	a = 0,3552(2) нм	a = 0,3522(1) нм
Просторова група	F-43m	F-43m 4 Ni в
Розподіл атомів	4 Ni в 4a 0 0 0 3,84 C в 16e 1/3 1/3 1/3	4a 0 0 0
Склад сполуки, ат. %	51,0 Ni+49,0 C	100,0 Ni
Магнітні характеристики суперпарамагнетика:		
Температура Кюрі	710(5)К	630(3) К
Парамагнітний момент μ _{Ni}	2,98(2) μВ	1,73(2) μВ
Твердість після спікання		
НР 0,02 ГПа, 1500 °С	1,42(2) ГПа	0,99(3) Гпа
НР7,7 ГПа, 1850 °С	6,05(8) ГПа	-

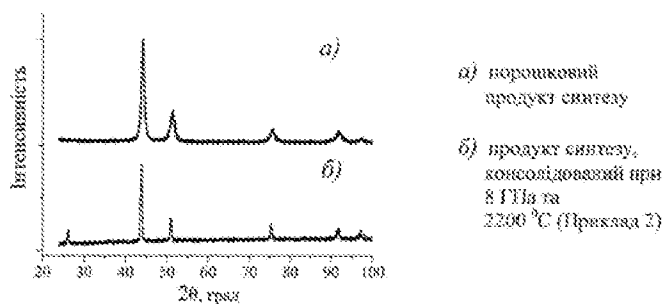
ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб отримання матеріалу на основі нанорозмірного карбїду нікелю NiC_x зі структурою, похідною від структури типу сфалерит ZnS, що включає обробку суміші вихідних компонентів - порошку нікелю та порошку вуглецю для отримання карбїду NiC_x, який **відрізняється** тим, що обробку суміші здійснюють шляхом механохімічної активації вихідних компонентів у високоенергетичному планетарному млині, при цьому як порошок вуглецю використовують порошок багатостінних вуглецевих нанотрубок, який характеризується 95 ваг. % чистоти, розмір

частинок ~ 20 нм, порошок нікелю характеризується 99,9 ваг. % чистоти і розміром частинок ~ 80 мкм, а механохімічну активацію проводять при кімнатній температурі протягом щонайбільше 840 хв, але не менше ніж 600 хв.



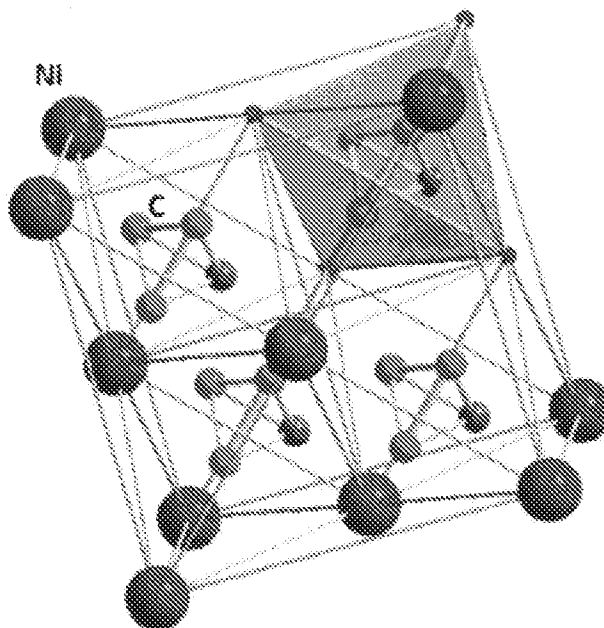
Фиг. 1



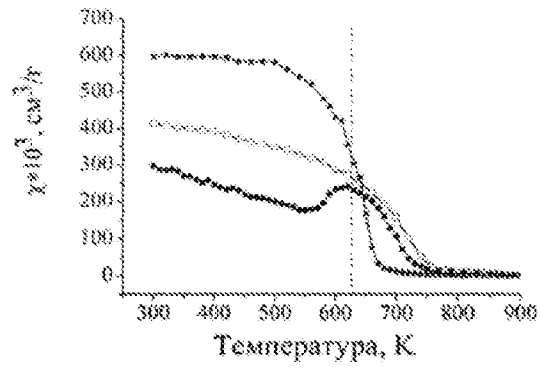
а) порошок
продукт синтезу

б) продукт синтезу,
консолідований при
8 ГПа та
2200 °С (Приклад 2)

Фиг. 2



Фиг. 3



чорні кружечки - при повільному нагріванні продукту синтезу шксти Ni-BVNT,
 порожні кружечки -- при охолодженні продукту синтезу шксти Ni-BVNT (Приклад 2),
 зірочки -- аналогічні залежності для нанокристалічного порошку Ni (Приклад 1).

Фіг. 4