

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.03.047>

УДК 621.762; 538.9; 539.26

О.І. Наконечна<sup>1</sup>, Н.М. Білявина<sup>1</sup>, К.О. Іваненко<sup>1</sup>,  
А.М. Курилюк<sup>1</sup>, М.Г. Душейко<sup>2</sup>, В.А. Макара<sup>1</sup>

НТУ України “Київський політехнічний інститут”

E-mail:

## Особливості формування фаз $\text{NiC}_x$ ( $x < 0,33$ ) за умов механохімічного легування сумішей NI–ВНТ і NI–графіт

Представлено членом-кореспондентом НАН України В.А. Макарою

Методом механохімічного легування сумішей порошоків нікелю з багатошаровими вуглецевими нанотрубками або нікелю з графітом у високоенергетичному кульовому планетарному млині синтезовано нанорозмірний карбід  $\text{NiC}_x$  ( $x \leq 0,33$ ) з дефектною кубічною структурою типу сфалериту ( $a = 0,3550$  нм). У результаті комплексного рентгенівського дослідження продуктів синтезу із застосуванням фазового аналізу, з уточненням кристалічної структури фаз, з визначенням мікродеформації кристалічної ґратки та залишкової напруги виявлено особливості формування цього карбїду. Показано, що атомам вуглецю з аморфізованих ВНТ, вочевидь, притаманний дещо менший ефективний радіус, ніж атомам вуглецю з аморфізованого під час механохімічної обробки графіту. Визначено мікротвердість за Вікерсом НР-НТ компакттованих зразків  $\text{NiC}_x$  (6,9–7,2 ГПа). Цей компактний матеріал апробований для нанесення з нього покриттів за електронно-променевою технологією. Отримані тонкі (до 150 нм) покриття мають високу адгезійну здатність до застосованих підкладок з кремнію та плавленого скла, високу стійкість до їх стирання, характеризуються високою термічною стабільністю в інтервалі температур до 850 °С та можуть бути рекомендовані для використання як жароміцні захисні покриття.

**Ключові слова:** карбід  $\text{NiC}_x$ , кристалічна структура типу сфалериту  $\text{ZnS}$ , механохімічний синтез, рентгенівська порошкова дифрактометрія, тонка плівка, електронно-променева технологія.

В останні роки метод механохімічного синтезу (механічного легування), або обробки при кімнатній температурі вихідної шихти у високоенергетичному кульовому млині, успішно застосовувався нами для синтезу широкого класу подвійних карбїдів і композиційних матеріалів на їх основі [1, 2]. Використання багатошарових вуглецевих нанотрубок (ВНТ) як вуглецевої компоненти шихти дало нам змогу синтезувати наноструктуровані карбїди  $d$ -перехідних металів  $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{HfC}$ ,  $\text{VC}$ ,  $\text{NbC}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Co}_3\text{C}$  [1], які раніше

Цитування: Наконечна О.І., Білявина Н.М., Іваненко К.О., Курилюк А.М., Душейко М.Г., Макара В.А. Особливості формування фаз  $\text{NiC}_x$  ( $x < 0,33$ ) за умов механохімічного легування сумішей NI–ВНТ і NI–графіт. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2020. № 3. С. 47–54. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.03.047>

ISSN 1025-6415. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2020. № 3: 47–54

були одержані обробкою шихти, що містить графіт. Проте синтезований нами продукт механохімічної обробки шихти Ni–ВНТ (складу 3 : 1) істотно відрізнявся від того, який було одержано авторами роботи [3] шляхом механохімічної обробки шихти Ni–графіт того ж складу. А саме: у результаті обробки шихти Ni–ВНТ нами було синтезовано нанорозмірний карбід  $NiC_x$  з дефектною кристалічною структурою типу сфалериту [2], тоді як у результаті обробки шихти Ni–графіт домінуючою фазовою складовою отриманого продукту синтезу був відомий карбід  $Ni_3C$  [3]. Зазначені розбіжності у фазовому складі продуктів синтезу карбідів нікелю спонукали нас провести серію експериментів з одночасної обробки у високоенергетичному планетарному кульовому млині шихти Ni–ВНТ та шихти Ni–графіт (обидві складу 3 : 1).

Мета даного дослідження – синтез та визначення кристалічної структури карбідних фаз, що утворюються в системі Ni–C із використанням як вуглецевої компоненти графіту або ВНТ.

Дві суміші вихідних порошків із вмістом 75 ат. % Ni (чистота 99,9 мас. %, розмір частинок < 80 мкм) та 25 ат. % ВНТ (виробництво ТОВ “ТМ Спецмаш”, Київ, розмір частинок 10–20 нм) або 25 ат. % графіту спектральної чистоти (99,99 %, < 50 мкм) насипали у сталеві стакани для подальшої циклічної обробки у високоенергетичному кульовому планетарному млині (15 хв обробки і 30 хв охолодження) у середовищі аргону. Для механічної обробки шихти використовували 11 металевих куль діаметром 15 мм, масове співвідношення кульки–матеріал становило 40 : 1. Температура робочої області в зоні реакції не перевищувала 100 °С, швидкість обертання стаканів становила 1480 об./хв.

Для вивчення продуктів синтезу, які утворюються у результаті взаємодії нікелю з вуглецем у формі ВНТ або графіту в процесі механохімічної обробки шихти, застосовували метод рентгенівської дифракції за дифрактограмами, отриманими в дискретному режимі на апараті ДРОН-3М (випромінювання  $CuK_{\alpha}$ , кутовий інтервал зйомки 10–100°, крок сканування 0,05°, експозиція в кожній точці 3 с). Тестові зразки для дослідження відбирали після певного часу (15–60 хв) обробки вихідної шихти в планетарному млині. Первинну обробку рентгенівських даних проводили методом повнопрофільного аналізу, а для їх інтерпретації використовували оригінальний пакет програм [4], який включає у себе повний комплекс процедур Рітвельда, а саме: якісний та кількісний фазовий аналіз, уточнення параметрів ґраток фазових складових, кристалічної структури та реальної структури окремих фаз. Деформацію кристалічної ґратки розраховували методом апроксимації з використанням зразка компактного нікелю як еталону (модуль Юнга  $E = 202$  ГПа, коефіцієнт Пуассона  $\nu = 0,28$ ). Залишкову напругу розраховували за зміщенням вдбиттів (022), які істотно зсувалися від їх розрахункових для даного зразка положень. Більш докладно із зазначеними методиками рентгенівських досліджень можна ознайомитися на електронному ресурсі [www.x-ray.univ.kiev.ua](http://www.x-ray.univ.kiev.ua).

Мікротвердість за Вікерсом компактованих та відполірованих алмазною пастою зразків вивчали на приладі ПМТ-3 при кімнатній температурі. За одну вибірку на зразок наносили 50 поглиблень при навантаженні 150 г (час навантаження 15 с).

Нанесення покриттів проводили на модернізованій під електронно-променевою випаровування установці вакуумного напилення УВН74-ПЗ. Зразки вихідного матеріалу розташовували на підставці з особливо чистого графіту на відстані 100 мм від підкладки, що

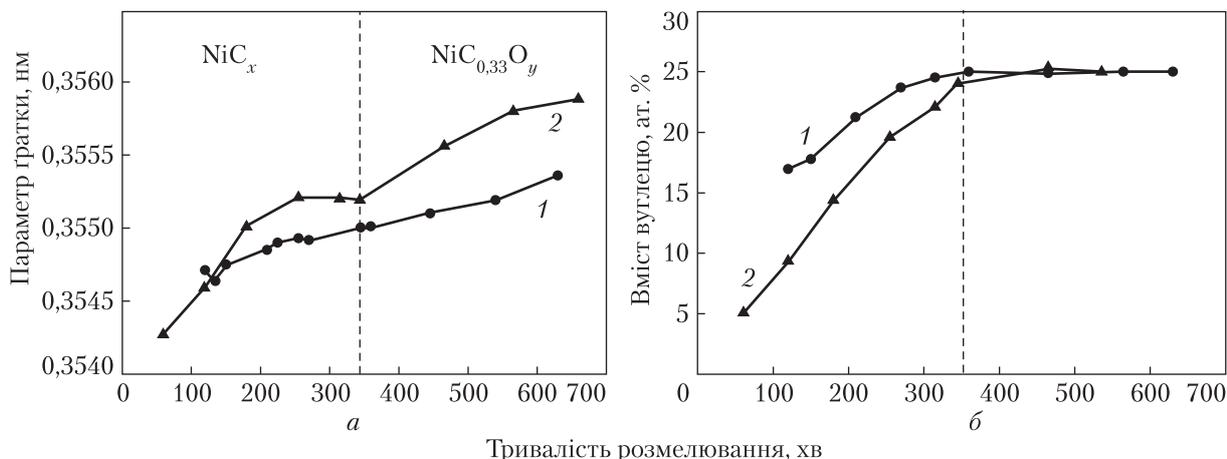


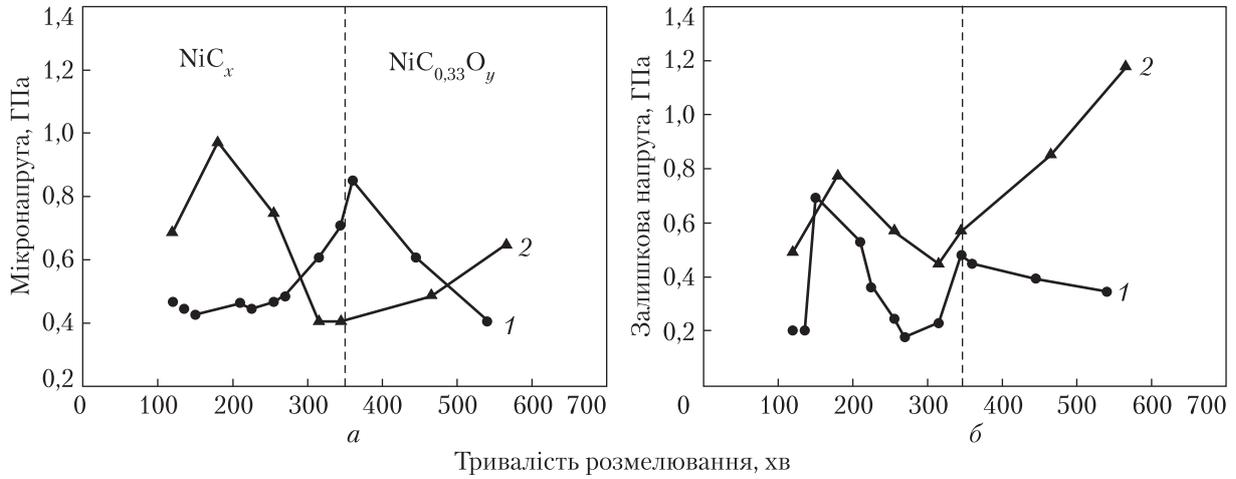
Рис. 1. Залежності об'єму кристалічної ґратки синтезованого карбиду  $\text{NiC}_x$  (а) і вмісту в ньому вуглецю (б) від тривалості розмелювання шихти  $\text{Ni}-\text{ВНТ}$  (1) та  $\text{Ni}-\text{графіт}$  (2) є планетарному кульовому млині

являла собою тонкі пластини або монокристалічного кремнію, або плавленого скла. Спінання проводили у вакуумі  $10^{-5}$  мм рт. ст. при прискорювальній напрузі 6 кВ та струмі вузького пучка електронів 200 мА.

Результати рентгенівського фазового аналізу свідчать про те, що тестові зразки, оброблені у млині протягом 60 хв (шихта з графітом) або 60–120 хв (ВНТ), двофазні і крім вихідного нікелю з параметром ґратки  $a = 0,3522(3)$  нм містить додаткову кубічну фазу  $\text{NiC}_x$  з суттєво більшим значенням параметра (об'єму) її ґратки. У разі подальшої обробки (понад 120 хв) ця додаткова фаза стає єдиною фазовою складовою досліджених тестових зразків, а розмір її ґратки поступово збільшується (рис. 1, а).

Відомо, що за умов механохімічної обробки шихти руйнування окремих конгломератів і поступова аморфізація вуглецю притаманні як ВНТ [5], так і графіту [6]. Тому природно було припустити, що атоми аморфізованого вуглецю за рахунок їх дифузії по розвинутих границях зерен нікелю проникають у середину ґратки металу з утворенням фази зачурення  $\text{NiC}_x$ . Структурні розрахунки, які були виконані для кожного тестового зразка систем  $\text{Ni}-\text{ВНТ}$  та  $\text{Ni}-\text{графіт}$ , підданих обробці в млині протягом 120–360 хв, підтвердили отримані нами раніше дані про утворення за цих умов карбиду  $\text{NiC}_x$  з дефектною структурою типу  $\text{ZnS}$  сфалерит [2]. Тобто показано, що кращою для опису структури фази  $\text{NiC}_x$ , синтезованої в результаті обробки як шихти з ВНТ, так і шихти з графітом, є модель у рамках просторової групи  $F-43m$ , в якій атоми нікелю цілком займають положення  $4(a) 0 0 0$ , а атоми вуглецю статистично розміщені за правильною системою точок  $4(c) 0,25 0,25 0,25$ . За результатами уточнення коефіцієнта заповнення атомами вуглецю позиції  $4(c)$  встановлено, що синхронно зі збільшенням періоду (об'єму) ґратки фази  $\text{NiC}_x$  (див. рис. 1, а) вміст у ній вуглецю зі збільшенням тривалості обробки вихідної шихти поступово зростає (див. рис. 1, б), досягаючи на 360-ту хв свого максимального значення в 25 ат. %, що й відповідає стехіометрії вихідної суміші.

Проте, незважаючи на вичерпання наявного в шихті вуглецю, значення періодів (об'єму) кристалічної ґратки синтезованої фази збільшуються навіть після 360 хв обробки. Кубічна

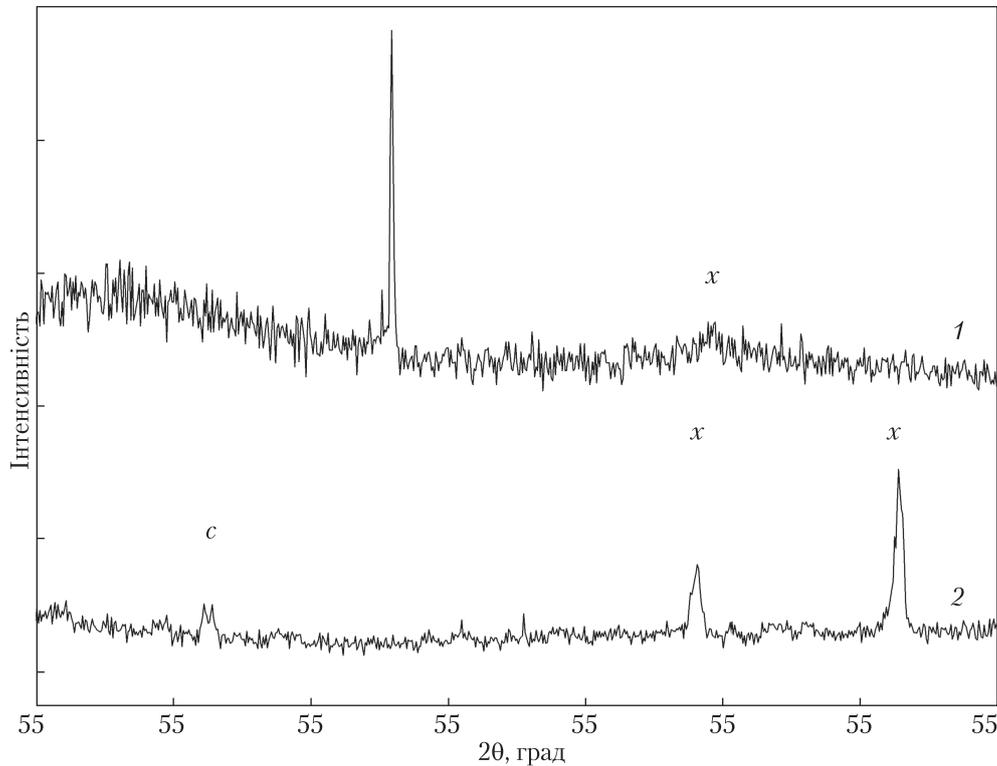


**Рис. 2.** Залежності мікронапруги кристалічної ґратки (а) і залишкової напруги (б) карбїду  $\text{NiC}_x$  та карбооксиду  $\text{NiC}_{0,33}\text{O}_y$  від тривалості розмелювання шихти  $\text{Ni-BHT}$  (1) та  $\text{Ni-графіт}$  (2) у планетарному кульовому млині

кристалічна ґратка при цьому дещо деформується вздовж її тілесної діагоналі, а кристалічна структура краще описується в моделі ромбоєдричної просторової групи  $R3m$  ( $a_H \approx a/\sqrt{2}$ ,  $c_H \approx a\sqrt{3}$ ):  $3\text{Ni}$  в  $3(a) 0 0 0$ , а атоми занурення частково займають положення  $3(a) 0 0 z$  із  $z \approx 0,333$ . Оскільки ступінь заповнення другої позиції (розраховане значення відповідає 25–35 ат. %) дещо перевищує стехіометрію шихти, природно допустити, що дефектна ґратка насиченого вуглецем карбїду  $\text{NiC}_x$  поступово доповнюється більшим за розміром киснем. Тому в продуктах синтезу, тривалість обробки яких у млині становила більше ніж 360 хв, насправді існує карбооксид нікелю  $\text{NiC}_{0,33}\text{O}_y$ .

Рентгенодифрактометричне дослідження методом апроксимації параметрів реальної структури показує, що карбїд  $\text{NiC}_x$  і карбооксид  $\text{NiC}_{0,33}\text{O}_y$  формуються у дрібнокристалічному стані із розміром кристалїтів  $\approx 12$  нм, причому зі збільшенням тривалості розмелювання ця величина варіює незначно. Проте як величини мікрореформації кристалічної ґратки цих фаз, так і величини залишкових напруг дещо змінюються (рис. 2), набуваючи екстремальних значень саме в області практичного завершення насичення ґратки нікелю атомами вуглецю. Тому результати визначення параметрів реальної структури синтезованих фаз опосередковано свідчать про певний фазовий перехід, який відбувається в продуктах синтезу після 360 хв витримки в млині шихти обох складів.

Враховуючи, що синтез карбїду  $\text{NiC}_x$  із використанням шихти обох складів здійснювали за однакових умов, можна було б проаналізувати особливості його формування у випадку занурення в ґратку нікелю як атомів вуглецю з аморфізованих ВНТ, так і атомів вуглецю з аморфізованого графіту. Згідно з результатами рентгенівських досліджень, ВНТ насичують ґратку  $\text{NiC}_x$  вуглецем швидше ніж графіт, при цьому зазвичай, відмічається менше значення періоду кубічної ґратки (див. рис. 1). Більше того, у разі занурення в ґратку нікелю атомів вуглецю з аморфізованих ВНТ деформація ґратки карбїду  $\text{NiC}_x$  збільшується поступово, тоді як деформація ґратки карбїду, що утворюється в результаті занурення в ґратку нікелю атомів вуглецю з аморфізованого графіту, на початкових стадіях обробки зростає



**Рис. 3.** Фрагменти дифрактограм покриття, отриманого при електро-променевому нанесенні компактованого зразка  $\text{NiC}_x$  на підкладку з монокристалного кремнію (1), та залишку матеріалу в човнику випарювача (2). Випромінювання  $\text{CuK}_\alpha$

дуже сильно (див. рис. 2). Сукупність зазначених вище особливостей утворення карбиду  $\text{NiC}_x$  з використанням  $\text{ВНТ}$  або графіту можна, на наш погляд, пояснити частковою іонізацією атомів вуглецю, яка виникає під час обробки  $\text{ВНТ}$  у кульовому млині і призводить до зменшення його ефективного радіусу.

Раніше на підставі результатів  $\text{ТЕМ}$  дослідження характеру взаємодії компонентів у системі  $\text{Fe}$ – $\text{ВНТ}$  [7] нами було показано, що на першому етапі механохімічної обробки цієї шихти аморфізовані  $\text{ВНТ}$  частково обгортають порошинки металу, утворюючи на їх поверхні оболонку з продуктів синтезу. Тобто можна припустити, що і на початковій стадії механічного легування, як шихти  $\text{Ni}$ – $\text{ВНТ}$ , так і шихти  $\text{Ni}$ – $\text{графіт}$ , занурення аморфізованого вуглецю в ґратку нікелю та формування шару продуктів синтезу починається саме з поверхні окремих порошинок металу, в результаті чого поверхневий натяг оболонки (величини залишкових напруг) стає великим. За рахунок дифузійних процесів під час подальшої обробки шихти в планетарному млині відбувається розвинення такої оболонки в середину частинки металу, що супроводжується поступовим зменшенням величини залишкових напруг (див. рис. 2, б). Проте на початку процесу окиснення карбиду  $\text{NiC}_x$  ( $\approx 360$  хв оборобки), яке здійснюється з утворенням поверхневого шару карбооксиду  $\text{NiC}_{0,33}\text{O}_y$ , величина залишкових напруг стрибкоподібно збільшується (див. рис. 2, б).

З метою вивчення механічних властивостей карбиду  $\text{NiC}_x$  матеріал, отриманий після 360 хв обробки шихти  $\text{Ni}$ – $\text{ВНТ}$  у кульовому млині, був спечений в умовах високого тиску

(НР–НТ метод, тиск 8 ГПа, температура спікання 1200 та 1500 °С). Показано, що отримані при цьому компактні зразки містять карбід  $\text{NiC}_x$  з  $a = 0,3543 \div 0,3548$  нм та структурою типу ZnS-сфалерит, причому частка атомів вуглецю  $x$  для компактованих НР–НТ методом зразків варіює від 0,33 до 0,44, що може бути пов'язано із зануренням додаткових атомів вуглецю з НР–НТ реакційного середовища, що містить графіт. Індентування поверхні компактованих зразків  $\text{NiC}_x$  показало істотне збільшення значення їх мікротвердості (6,9–7,2 ГПа) щодо мікротвердості компактного металічного нікелю (0,638 ГПа).

НР–НТ компактовані зразки  $\text{NiC}_x$  були використані для нанесення з них покриттів за електронно-променевою технологією. Як підкладки при цьому використовували пластини кремнію або плавленого скла. За час напилення 10 хв на підкладки, витримані при кімнатній температурі, були нанесені тонкі покриття завтовшки 50–150 нм. Візуальне спостереження за процесом напилення показало, що розплавлений вихідний матеріал зазвичай рівномірно осаджується на підкладку, утворюючи однорідну плівку з високим ступенем адгезії.

Результати рентгенівського дослідження свідчать про те, що отримані покриття залежно від їх товщини є або повністю рентгеноаморфними, або містять дуже слабкі відбиття Ni (рис. 3, 1), період ґратки якого ( $a \approx 0,353$  нм) наближений до періоду ґратки чистого нікелю. Рентгенівські дані вказують також на те, що залишок матеріалу в човнику-випарювачі в основному містить карбід  $\text{NiC}_x$  з  $a \approx 0,3540$  нм з домішкою графіту (див. рис. 3, 2). Слід зазначити, що відбиття з  $d \approx 0,2712$  нм ( $2\theta \approx 33,0^\circ$ ), яке спостерігається на дифрактограмах деяких отриманих покриттів (див. рис. 3, а), вочевидь, належить до оксикарбиду  $\text{NiCO}_3$ , який утворюється, найімовірніше на їх поверхні і розкладається під час додаткового відпалу покриттів при температурі вище 600 °С (температура розкладу  $\text{NiCO}_3 \sim 400$  °С).

Таким чином, отримані покриття мають високу адгезійну здатність до застосованих підкладок, високу стійкість до їх стирання і характеризуються високою термічною стабільністю в інтервалі температур до 850 °С. Саме тому вони можуть бути рекомендовані для використання як жароміцні захисні покриття.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Nakonechna O.I., Dashevskiy M.M., Boshko O.I., Zavodyanny V.V., Belyavina N.N. Effect of the carbon nanotubes on mechanochemical synthesis of  $d$ -metal carbide nanopowders and nanocomposites. *Prog. Phys. Met.* 2019. **20**, № 1. P. 1–52. <https://doi.org/10.15407/ufm.20.01.005>
2. Наконечна, О.І., Білявіна, Н.М., Дашевський, М.М., Курилюк, А.М., Макара, В.А. Механохімічний синтез карбиду  $\text{NiC}_x$  з дефектною структурою типу сфалериту. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2019. № 4. С. 50–56. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.04.050>
3. Portnoi V.K., Leonov A.V., Mudretsova S.N., Fedotov S.A. Formation of nickel carbide in the course of deformation treatment of Ni-C mixtures. *Phys. Metals Metallogr.* 2010. **109**, № 2. P. 153–161. <https://doi.org/10.1134/S0031918X10020079>
4. Dashevskiy M., Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N. Phase transformations in equiatomic Y–Cu powder mixture at mechanical milling. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2017. **39**, № 4. P. 541–552. <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>
5. Li Y.B., Wei B.Q., Liang J., Yu Q., Wu D.H. Transformation of carbon nanotubes to nanoparticles by ball milling process. *Carbon.* 1999. **37**. P. 493–497. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00218-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00218-8)
6. Tang J., Zhao W., Li L., Falster A.U., Simmons W.B., Zhou W.L., Ikuhara Y., Zhang H. Amorphization of graphite induced by mechanical milling and subsequent crystallization of the amorphous carbon upon heat treating. *J. Mater. Res.* 1996. **11**, № 3. P. 733–738. <https://doi.org/10.1557/JMR.1996.0088>

7. Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N., Dashevskiy M., Revo S. Nanocrystalline Fe–C composites obtained by mechanical alloying of iron and carbon nanotubes. *Adv. Powder Technol.* 2017. **28**, № 3. P. 964–972. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2016.12.026>

Надійшло до редакції 03.12.2019

## REFERENCES

1. Nakonechna, O. I., Dashevskiy, M. M., Boshko, O. I., Zavodyanny, V. V. & Belyavina, N. N. (2019). Effect of carbon nanotubes on mechanochemical synthesis of *d*-metal carbide nanopowders and nanocomposites. *Prog. Phys. Met.*, 20. No. 1, pp. 1-52. <https://doi.org/10.15407/ufm.20.01.005>
2. Nakonechna, O. I., Belyavina, N. N., Dashevskiy, M. M., Kuryliuk, A. M. & Makara, V. A. (2019). Mechanochemical synthesis of  $NiC_x$  carbide with the sphalerite-type defect structure. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 4, pp. 50-56 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.04.050>
3. Portnoi, V. K., Leonov, A. V., Mudretsova, S. N. & Fedotov, S. A. (2010). Formation of nickel carbide in the course of deformation treatment of Ni–C mixtures. *Phys. Metals Metallogr.*, 109, No. 2, pp. 153-161. <https://doi.org/10.1134/S0031918X10020079>
4. Dashevskiy, M., Boshko, O., Nakonechna, O. & Belyavina, N. (2017). Phase transformations at mechanical milling of the equiatomic Y–Cu powder mixture. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 39, No. 4, pp. 541-552. <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>
5. Li, Y. B., Wei, B. Q., Liang, J., Yu, Q. & Wu, D. H. (1999). Transformation of carbon nanotubes to nanoparticles by ball milling process. *Carbon*, 37, pp. 493-497. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00218-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00218-8)
6. Tang, J., Zhao, W., Li, L., Falster, A. U., Simmons, W. B., Zhou, W. L., Ikuhara, Y. & Zhang, H. (1996). Amorphization of graphite induced by mechanical milling and subsequent crystallization of the amorphous carbon upon heat treating. *J. Mater. Res.*, 11, No. 3, pp. 733-738. <https://doi.org/10.1557/JMR.1996.0088>
7. Boshko, O., Nakonechna, O., Belyavina, N., Dashevskiy, M. & Revo, S. (2017). Nanocrystalline Fe–C composites obtained by mechanical alloying of iron and carbon nanotubes. *Adv. Powder Technol.*, 28, No. 3, pp. 964-972. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2016.12.026>

Received 03.12.2019

О.И. Наконечная<sup>1</sup>, Н.Н. Белявина<sup>1</sup>, К.А. Иваненко<sup>1</sup>,  
А.М. Курилюк<sup>1</sup>, М.Г. Душейко<sup>2</sup>, В.А. Макара<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

<sup>2</sup> Национальный технический университет Украины

“Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского”

E-mail: les@univ.kiev.ua

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗ $NiC_x$ ( $x < 0,33$ ) ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОМ ЛЕГИРОВАНИИ СМЕСЕЙ $Ni$ –УНТ И $Ni$ –ГРАФИТ

Методом механохимического легирования смесей порошков никеля с многослойными углеродными нанотрубками (УНТ) или никеля с графитом в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице синтезирован наноразмерный карбид  $NiC_x$  ( $x < 0,33$ ) с дефектной кубической структурой типа сфалерита ( $a = 0,3550$  нм). В результате комплексного рентгеновского исследования продуктов синтеза с применением фазового анализа, с уточнением кристаллической структуры фаз, с определением микродеформации кристаллической решетки и остаточного напряжения выявлены особенности формирования этого карбида. Показано, что атомам углерода с аморфизированных УНТ, очевидно, присущий меньший эффективный радиус, чем атомам углерода с аморфизированного при механохимической обработке графита. Определена микротвердость по Виккерсу НР-НТ компактированных образцов  $NiC_{0,33}$  (6,9–7,2 ГПа). Этот компактный материал апробирован для нанесения из него покрытий электронно-лучевой технологией. Полученные тонкие покрытия (до 150 нм) имеют высокую адгезионную способность к примененным подложкам из кремния и плавленого стекла, высокую стойкость к их истиранию, характеризуются высокой

термической стабильностью в интервале температур до 850 °С и могут быть рекомендованы для использования в качестве жаропрочных защитных покрытий.

**Ключевые слова:** карбид  $\text{NiC}_x$ , кристаллическая структура типа сфалерита  $\text{ZnS}$ , механохимический синтез, рентгеновская порошковая дифрактометрия, тонкая пленка, электронно-лучевая технология.

O.I. Nakonechna<sup>1</sup>, N.N. Belyavina<sup>1</sup>, K.O. Ivanenko<sup>1</sup>,  
A.M. Kuryliuk<sup>1</sup>, M.G. Dusheiko<sup>2</sup>, V.A. Makara<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv

<sup>2</sup>NTU of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

E-mail: les@univ.kiev.ua

#### THE FEATURES OF $\text{NiC}_x$ ( $x < 0.33$ ) PHASE FORMATION AT THE MECHANOCHEMICAL ALLOYING OF Ni–CNT AND Ni–GRAPHITE MIXTURES

Nanoscaled  $\text{NiC}_x$  carbide ( $x < 0.33$ ) with a defective cubic structure of the sphalerite type ( $a = 0.3550$ ) was synthesized in a high-energy ball planetary mill by the mechanical alloying of two different charges: a nickel powder and multiwalled carbon nanotubes (CNT) or a mixture of nickel and graphite powders. The features of the formation of this carbide were revealed on the basis of a complex X-ray study of synthesis products with the use of phase analysis, refinement of the crystalline structure of the phases, the determination of the microdeformation of the crystal lattice, and residual stresses. As a result, it has been shown that carbon atoms from amorphized CNT, apparently, have a somewhat smaller effective radius than the carbon atoms from amorphous graphite. The Vickers microhardness of HP-HT compacted  $\text{NiC}_{0.33}$  (6.9–7.2 GPa) samples was determined. This compact material has been tested as a potential material used in the coating deposition by electron beam technology. Thin films obtained (up to 150 nm) possess a high adhesion to silicon substrate as well as to a substrate made of fused glass, and high abrasion resistance. These coatings are characterized by a high thermal stability in the temperature range up to 850 °C and could be recommended for applications as heat resistant protective coatings.

**Keywords:**  $\text{NiC}_x$  carbide, crystal structure of  $\text{ZnS}$  sphalerite-type, mechanical alloying, X-rays powder diffraction, thin film, electron beam technology.