

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

Механохімічний синтез карбіду кобальту з використанням вуглецевих нанотрубок

Науково-дослідна лабораторія «Фізика металів та кераміки» Київського національного університету імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, м. Київ, Україна, 01601, lesnak4@gmail.com

Метастабільний нанорозмірний карбід Co_3C зі структурою типу Fe_3C вперше синтезовано механохімічним сплавленням в високоенергетичному планетарному млині шихти, що містить порошки кобальту та багатошарових вуглецевих нанотрубок. Докладно досліджено кристалічну структуру цього карбіду і показано, що механохімічна обробка веде до її суттєвої внутрішньої деформації, яка проявляється як в збільшенні ступеню деформації октаедру CoO_6 , так і в скороченні деяких Co-Co міжатомних відстаней. Показано ефективність застосування вуглецевих нанотрубок замість графіту при механохімічному синтезі карбіду Co_3C .

Ключові слова: багатошарова вуглецева нанотрубка, кобальт, рентгенівська дифракція, механохімічний синтез

Стаття постуила до редакції 11.02.2019; прийнята до друку 15.03.2019.

Вступ

В наш час наноматеріали знаходять все більше застосування для модифікації структури металів і сплавів з метою одержання їх більш високих фізико-механічних характеристик, що дозволить знизити вагу виробів з них при збереженні необхідного комплексу властивостей. Зокрема, значна увага приділяється застосуванню ультрадисперсних порошків хімічних сполук (карбіди, нітриди, карбонітриди тощо) при одержанні нових матеріалів та сплавів, а також вуглецевих нанотрубок. Особливе місце серед таких сполук належить карбіду кобальту, який широко використовується в різноманітних галузях промисловості, сільському господарстві та медицині. Карбід кобальту застосовують в якості легуючої добавки в тугоплавких жароміцних сплавах для авіаційної техніки, електротехнічної та атомної промисловості, в ракетобудуванні.

Метастабільні карбіди Co_3C (структура типу Fe_3C) та Co_2C (CaCl_2) вперше були синтезовані авторами роботи [1] в тонких плівках, які утворюються на нагрітій до 550°C підкладці при випаровуванні кобальту в атмосфері газової суміші $\text{CO} + \text{H}_2$. Надалі ці карбіди отримували в основному шляхом карбідизації кобальту, яка має місце або при осадженні тонких плівок, або при прямому синтезі Фішера-Тропша в $\text{CO} + \text{H}_2$ газовому середовищі

[2-6].

Авторам роботи [7] вдалося синтезувати сполуку Co_3C обробкою в планетарному кульовому млині шихти, що містить суміш порошків кобальту та графіту. Відомо, що метод механохімічного синтезу, який здійснюється при кімнатній температурі, є одним з ефективних способів отримання матеріалу в нанорозмірному стані.

Метою даної роботи є синтез карбіду Co_3C в високоенергетичному планетарному кульовому млині з шихти кобальту та багатошарових вуглецевих нанотрубок (ВНТ).

I. Методика експериментального дослідження

З порошків кобальту (99,8 ваг. %, розмір часток < 80 мкм) та багатошарових вуглецевих нанотрубок було підготовлено шихту складу 75 ат. % Co та 25 ат. % ВНТ. Використані вуглецеві нанотрубки синтезовано методом каталітичного хімічного осадження парів та мали такі параметри: середній діаметр (10 - 20) нм, площа питомої поверхні (200 - 400) $\text{m}^2/\text{г}$, а їх поруватість 20 - 40 $\text{г}/\text{дм}^3$ [8].

Підготовлену порошкову суміш поміщали в стакани зі сталі і при кімнатній температурі піддавали обробці в високоенергетичному кульовому

млині у атмосфері аргону [9]. В процесі розмелювання використовували масове відношення кульок до порошку 20:1. Процес механохімічної обробки був циклічним, на кожні 15 хв розмелювання припадало 30 хв охолодження. При цьому, швидкість обертання стаканів сягала 1480 об/хв, прискорення становило близько 50g, а тиск на частинку речовини досягав 5 ГПа.

Дослідження фазових перетворень, що відбуваються під час механохімічної обробки вихідної суміші у кульовому млині, було проведено методом рентгенівської дифракції на автоматичному дифрактометрі ДРОН-4 (випромінювання $\text{CoK}\alpha$) в дискретному режимі: інтервал зйомки $2\theta^\circ = (30 - 130)^\circ$, крок сканування $0,05^\circ$, експозиція в точці 3 с. Для аналізу та інтерпретації отриманих рентгенівських даних було застосовано оригінальний програмний комплекс (підробці на електронному ресурсі www.x-ray.univ.kiev.ua), який включає в себе повний набір стандартних процедур Рітвельда.

II. Результати експериментального дослідження

Згідно результатів рентгенівського фазового аналізу проба, яка була відібрана після 60 хв витримки вихідної шихти у кульовому 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. Дифрактограми тестових зразків, які були відібрані після 120 хв обробки

вихідної шихти, окрім відбиттів гексагонального кобальту вже містять відбиття, що притаманні фазі Co_3C . Вміст цього карбїду в зразках поступово збільшується, і вже після 180 хв витримки шихти в кульовому млині карбїд Co_3C стає основною фазовою складовою тестових зразків. Так, на Рис. 1 зображено проіндексовану в ґратці Co_3C дифрактограму проби, відібраної після 220 хв обробки шихти, яка додатково містить лише невелику кількість сильно текстурованого в напрямку (002) гексагонального кобальту (на рис. 1 відбиття цієї додаткової фази помічені маркером "x").

Слід зазначити також, що всі відбиття, що присутні на отриманих дифрактограмах тестових зразків, сильно уширені (рис. 1). За величиною цього уширення з використанням графічного методу Вільямсона-Холла було оцінено середній розмір кристалїтів. В результаті чого встановлено, що карбїд Co_3C в кінцевих продуктах механохімічного синтезу шихти Со-ВНТ є нанорозмірною фазою, величина зерна якої складає біля 15 нм.

Уточнення кристалїчної структури карбїду Co_3C , яке враховує уточнення координатних, теплових параметрів структури та коефіцієнтів заповнення атомами відповідних правильних систем точок, проведено в рамках структурного типу Fe_3C . За вихідні координатні параметри атомів при цьому брали значення, наведені для карбїду Co_3C в роботі [1]. При цьому, зважаючи на те, що уточнення кристалїчної структури карбїду Co_3C проведено нами для зразка, що містить незначну кількість вихідного

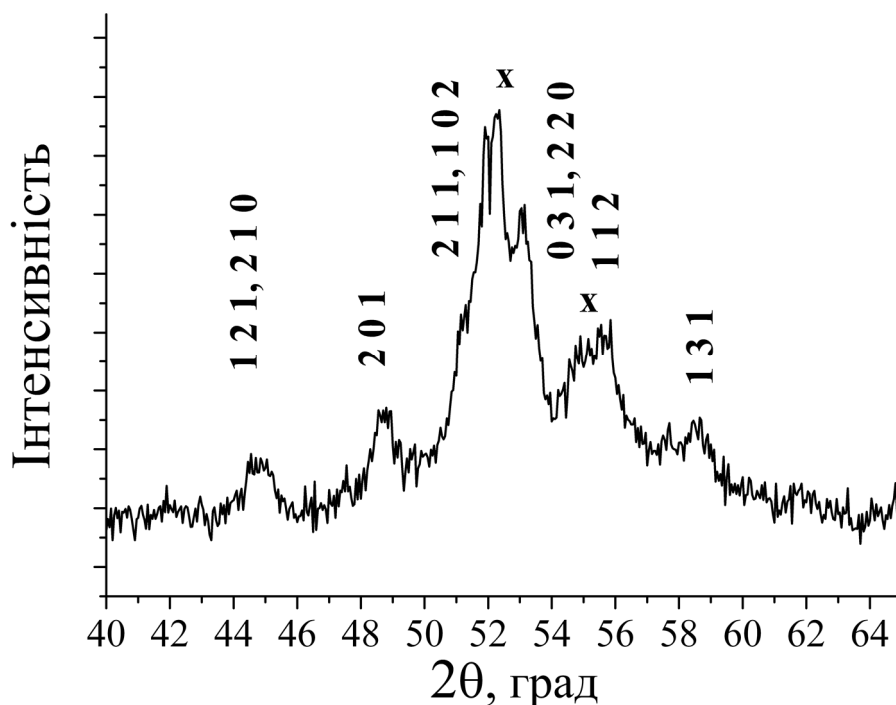


Рис. 1. Дифрактограма продукту синтезу шихти Со-ВНТ після 220 хв її обробки в кульовому млині (маркером "x" відмічено відбиття текстурованої фази hcp-Co).

Таблиця 1

Кристалграфічні дані для карбіду Co_3C , синтезованого після 220 хв обробки шихти Co-BHT в планетарному кульовому млині (просторова група $Pnma$, No= 62)

Атом	Позиція	Суміш Co-BHT оброблена в млині 220 хв ¹⁾				Літературні дані [1]				
		Заповнення	x	y	z	Заповнення	x	y	z	
Co(1)	8d	1,00(1)	0,183(4)	0,097(2)	0,142(3)	1,00(1)	0,183	0,069	0,166	
Co(2)	4c	1,00(1)	0,005(4)	0,25	0,653(9)	1,00(1)	0,039	0,25	0,658	
C	4c	1,00(1)	0,376	0,25	0,443	1,00(1)	0,376	0,25	0,443	
Періоди ґратки, a, b, c, nm		0,4982(3), 0,6715(6), 0,4457(7)				0,5033, 0,6731, 0,4483				
Температурна поправка, nm ²		$B = 3,82(2) \cdot 10^{-2}$								
Фактор недостовірності		$R_I = 0,065$								
Міжатомні відстані і ступені деформації октаедра CCo_6										
	Атоми	Відстані (nm)	Деформація (%) CCo_6			Атоми	Відстані (nm)	Деформація (%) CCo_6		
	C -2 Co(1)	0,1881(8)	3,67			C -1 Co(2)	0,1952	1,55		
	-1 Co(2)	0,1916(9)				-1 Co(2)	0,1970			
	2 Co(1)	0,1946(8)				-2 Co(1)	0,1992			
	-1 Co(2)	0,2073				-2 Co(1)	0,2029			

¹⁾ Розрахунок зроблено для двофазної суміші, що містить Co_3C з добавкою hcp-Co (Рис. 1).

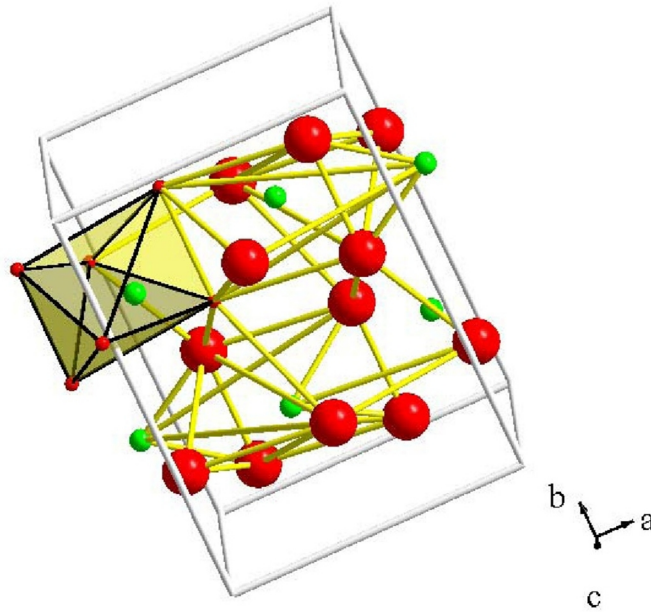


Рис. 2. Кристалічна структура синтезованого карбїду Co_3C та деформований октаедр CCo_6 (червоні кружки – атоми кобальту, зелені кружки – атоми вуглецю).

кобальту, а також те, що відбиття цієї фази значно уширені, координати атомів вуглецю приймали за даними роботи [1], а варіювали лише положення атомів металу.

В результаті проведених розрахунків отримано, що в карбїді Co_3C , синтезованому методом механохімічного сплавлення шихти Со-ВНТ, атоми кобальту суттєво зсунені з положень, притаманних карбїду Co_3C , отриманому іншим методом (таблиця 1). Звертає на себе увагу також і той факт, що його кристалічна ґратка майже на 2 % компактніша, а саме, $a = 0,4982(3)$ нм, $b = 0,6715(6)$ нм, $c = 0,4457(7)$ нм, $V = 0,1491(2)$ нм³ для карбїду Co_3C , синтезованому в даній роботі; $a = 0,5033$ нм, $b = 0,6731$ нм, $c = 0,4483$ нм, $V = 0,1519$ нм³ для карбїду Co_3C , синтезованому в роботі [1]. Слід зазначити, що автори роботи [7] не проводили уточнення періодів кристалічної ґратки карбїду Co_3C , синтезованого ними методом механохімічного синтезу шихти Со-графїт, 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 близькі до тих, що отримані нами для фази Co_3C , синтезованої з шихти Со-ВНТ.

Відомо, що атоми вуглецю в сполуках типу Fe_3C мають октаедричне оточення з атомів металу (рис. 2). Наявність літературних [1] і отриманих нами даних щодо розташування атомів в кристалічних структурах карбїду Co_3C (Таблиця 1) дають змогу визначити ступінь деформації октаедрів CCo_6 в залежності від способу синтезу цього карбїду. Розрахунки ступеню деформації октаедру (в %) виконані за формулою:

$$S, \% = \frac{100}{a} \left[\frac{\sum (a_i - d)^2}{5} \right]^{\frac{1}{2}},$$

де d_i – довжини зв'язків атомів С-Со в октаедрі, d – їх середнє значення (ці дані наведені в Таблиці 1).

В результаті проведених розрахунків показано,

що кристалічній структурі карбїду Co_3C , синтезованого методом механохімічної обробки шихти Со-ВНТ, притаманна суттєва внутрішня деформація. Так, якщо ступінь деформації октаедру CCo_6 в карбїді Co_3C , який утворюється в осаджених тонких плівках [1], складає 1,55 %, то в цій сполуці, отриманій в даній роботі, ступінь деформації вдвічі більша (3,67 %). На жаль, відсутність в роботі [7] даних про розташування атомів в кристалічній структурі карбїду Co_3C , отриманого механохімічною обробкою шихти Со-графїт, не дають змогу зробити висновок щодо впливу способу синтезу цього карбїду на його структуру.

В цілому, співставлення умов механохімічного синтезу карбїду Co_3C показує, що використання в якості вихідної суміші Со-ВНТ є ефективнішим. Так, якщо при обробці шихти Со-графїт карбїд Co_3C утворюється після 8 год (480 хв) обробки в кульовому млині [7], то використання вуглецевих нанотрубок в якості компоненти шихти зменшує цей час до 2 год (120 хв).

Виявлені особливості кристалічної структури нанорозмірного карбїду Co_3C , синтезованого в даній роботі з суміші Со-ВНТ, можуть вплинути на його магнітні властивості. Так, раніше [7, 10] дослідженням порошкових сумішей фаз $\text{Co}_3\text{C} + \text{Co}_2\text{C}$ було показано, що значення коерцитивної сили при кімнатній температурі для них складає 100–270 кА/м і залежить як від фазового складу, так і від дисперсності матеріалу. Якщо б варіюванням умов синтезу вдалось в консолідованому матеріалі досягнути стабільне значення коерцитивної сили на рівні 240 кА/м та вище, то отриманий механохімічним способом карбїд Co_3C міг би бути потенційним кандидатом в якості матеріалу для постійного магніту із характеристиками, які співвідносяться із характеристиками алніко та твердих феритів. Тому подальшу роботу планується проводити в напрямку дослідження магнітних

властивостей цього матеріалу.

Висновки

Методом механохімічної обробки в високоенергетичному планетарному кульовому млині суміші, що містить порошки кобальту та багат шарових вуглецевих нанотрубок (75 ат. % Со та 25 ат. % ВНТ), синтезовано нанорозмірний метастабільний карбід Co_3C . Перетворення компонентів шихти здійснювалося за реакцією $\text{hcp-Co} + \text{C} \rightarrow \text{Co}_3\text{C}$ (час протікання реакції 120 – 220 хв). Методом рентгенівської дифракції досліджено кристалічну структуру карбіду Co_3C : структура типу Fe_3C , $a = 0,4982(3)$ нм, $b = 0,6715(6)$ нм, $c = 0,4457(7)$ нм, просторова група $Pnma$, 8 Со(1) в 8(d) 0,183(4), 0,097(2), 0,142(3); 4 Со(2) в 4(c) 0,005(4), 0,25, 0,653(9); 4 С в 4(c) 0,376, 0,25, 0,443. Фактор розбіжності $R_B = 0,065$ для 48 присутніх на

дифрактограмі відбиттів. Показано, що кристалічна структура карбіду кобальту Co_3C , синтезованого механохімічною обробкою шихти Со-ВНТ, значно внутрішньо деформована (ступінь деформації октаедру CCo_6 складає 3,67 %) та містить скорочені міжатомні відстані Со-С (до 0,188 нм). Показано також, що використання при механохімічному синтезі вуглецевих нанотрубок в якості компоненту шихти замість графіту суттєво скорочує час отримання карбіду Co_3C .

Наконежна О.І. - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, докторант фізичного факультету;

Дашевський М.М. – провідний інженер;

Курілюк А.М. - кандидат фізико-математичних наук, Провідний інженер, науковий співробітник

Білявіна Н.М. - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник.

- [1] S. Nagakura, Journal of the Physical Society of Japan 16 (6), 1213 (1961). (doi: 10.1143/JPSJ.16.1213).
- [2] B.X. Liu, J. Wang, Z.Z. Fang, Journal of Applied Physics 69 (10), 7342 (1991). (doi: 10.1063/1.347590).
- [3] M. Zamanpour, S.P. Bennett, L. Majidi, Y. Chen, V.G. Harris, Journal of Alloys and Compounds 625, 138 (2015) (doi: 10.1016/j.jallcom.2014.11.083).
- [4] Z. Chen, L. Liu, Q. Chen, Materials Letters 164, 554 (2016). (doi: 10.1016/j.matlet.2015.11.063).
- [5] L. Zhong, F. Yu, Y. An, et al. Nature 538 (84-87), 7623 (2016). (doi: 10.1038/nature19786).
- [6] J.C. Mohandas, M.K. Gnanamani, G. Jacobs, et. al., ACS Catalysis, 1 (11), 1581 (2011). (doi: 10.1021/cs200236q).
- [7] Yu.I. Sementsov, N.A. Gavrilyuk, G.P. Prikhod'ko, et.al., NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology, 757 (2007).
- [8] O. Boshko, O. Nakonechna, N. Belyavina, M. Dashevskiy, S. Revo, Adv. Powder Technol., 28(3), 964 (2017). (doi: 10.1016/j.apt.2016.12.026).
- [9] Z. Turgut, M.S. Lucas, S. Leontsev, S.L. Semiatin, J. Horwath, Journal of Alloys and Compounds 676, 187 (2016). (doi: 10.1016/j.jallcom.2016.03.095).
- [10] V.G. Harris, Y. Chen, A. Yang, et.al., Journal of Physics D: Applied Physics, 43(16), 165003 (2010). (doi: 10.1088/0022-3727/43/16/165003).

O.I. Nakonechna, M.M. Dashevskiy, A.M. Kurylyuk, N.N. Belyavina

Mechanochemical synthesis of Co_3C carbide with carbon nanotubes

Department of Physics, Taras Shevchenko National university of Kyiv, 64/13 Volodymyrska Str., 01601, Kyiv, Ukraine, e-mail: les@univ.kiev.ua

Nanoscaled (about 15 nm of size) metastable carbide Co_3C was synthesized in a high-energy planetary ball mill by mechanical alloying of a mixture of powder cobalt (75 at. %) and multiwalled carbon nanotubes (CNT, 25 at. %). Phase transformation takes place at reaction milling according to the reaction $\text{hcp-Co} + \text{CNT} \rightarrow \text{Co}_3\text{C}$ (reaction time is 120 - 220 min). The crystal structure of the Co_3C carbide formed in the milling products was studied by X-ray diffraction method. It has revealed that the Co_3C phase crystallizes in a Fe_3C -type structure with $a = 0.4982(3)$ nm, $b = 0.6715(6)$ nm, $c = 0.4457(7)$ nm, $Pnma$ space group. The reliability factor R_B is equal to 0.065 for 48 reflections presented at diffraction pattern. It is found that the crystal structure of the Co_3C carbide obtained by reaction milling of the Co-CNT charge is significantly internally deformed (distortion degree of the CCo_6 octahedron is 3.67 %) and contains the reduced interatomic Co-C distances (up to 0.188 nm). It was shown that the use of carbon nanotubes instead of graphite substantially reduces the duration of the Co_3C carbide synthesis.

Key words: multiwalled carbon nanotube; cobalt; X-ray diffraction; mechanochemical synthesis.