

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.06.054>

УДК 621.762; 538.9; 539.26

**Н.М. Білявина**<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-7371-3608>

**В.З. Туркевич**<sup>2</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-1441-4269>

**А.М. Курилюк**<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-3886-8174>

**Д.А. Стратійчук**<sup>2</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-4911-5629>

**О.І. Наконечна**<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-4205-5133>

**Т.Г. Авраменко**<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-9300-6740>

**П.П. Когутюк**<sup>3</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-5405-0586>

<sup>1</sup> Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

<sup>2</sup> Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, Київ

<sup>3</sup> Інститут прикладної фізики НАН України, Суми

E-mail: [kurylyuk\\_a2008@ukr.net](mailto:kurylyuk_a2008@ukr.net)

## Твердофазна взаємодія TiC з ZrC або ZrN в умовах механохімічного синтезу та НРНТ спікання

Представлено академіком НАН України В.З. Туркевичем

Із застосуванням методу рентгенівської дифракції докладно досліджено кристалічну структуру карбіду титану (TiC), який поряд із супутніми фазами міститься в продуктах механохімічного синтезу шихти складу 80 мол. % TiC та 20 мол. % ZrC, а також у композитах, отриманих НРНТ спіканням (7,7 ГПа, 1750–2300 °C) шихти складу 60 об. % cBN, 25 об. % TiC, 10 об. % ZrN та 5 об. % Al. Встановлено, що в результаті твердофазної взаємодії TiC з ZrC або з ZrN (молярне співвідношення TiC до ZrC або ZrN приблизно 3:1) утворюються тверді розчини, що містять до 11 ат. % цирконію. Конкретніше, дефектний за атомами металу твердий розчин (Ti,Zr)<sub>1-δ</sub>C утворюється вже після тригодинної механохімічної обробки шихти у високоенергетичному планетарному млині, а насичений азотом твердий розчин (Ti,Zr)(C,N)<sub>1+δ</sub> утворюється в умовах НРНТ спікання за температури понад 1900 °C.

**Ключові слова:** механохімічний синтез, високий тиск, карбід титану, рентгенівська дифрактометрія, кристалічна структура.

Із аналізу інструментального матеріалознавства відомо, що високотверді абразивні фази, а саме карбіди та нітриди перехідних металів, широко використовують для армування наноконпозиційних матеріалів різноманітного функціонального призначення. Окреме місце серед цих наноконполімерів посідають PсBN-матеріали, що створені на основі полі-

Цитування: Білявина Н.М., Туркевич В.З., Курилюк А.М., Стратійчук Д.А., Наконечна О.І., Авраменко Т.Г., Когутюк П.П. Твердофазна взаємодія TiC з ZrC або ZrN в умовах механохімічного синтезу та НРНТ спікання. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2022. № 6. С. 54–63. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.06.054>

кристалічного нітриду бору (сBN) і призначені для виготовлення на їх основі різального інструменту, який застосовується для високошвидкісної обробки загартованих сталей та суперсплавів на основі нікелю. Якщо високу термічну та хімічну стабільність цих матеріалів забезпечує саме матриця із зерен сBN, то їх фізико-механічні властивості можуть бути додатково керовані шляхом додавання до цієї матриці певного матеріалу наповнювача, що містить тугоплавкі керамічні високотверді фази, вплив яких на експлуатаційні властивості ріжучих вставок є визначальним.

За прийнятою кваліфікацією PсBN-матеріали можна умовно поділити на дві групи: *BH* та *BL* залежно від вмісту в них матеріалу зв'язки (наповнювача) [1]. Так, PсBN-матеріали, що містять до 20 об. % металевої або керамічної фази, відносять до групи *BH* і через їх природно більш високу твердість, міцність, значні пружні модулі та тріщиностійкість зазвичай використовують для чорнової та переривчастої металообробки [2]. Керамічні матеріали PсBN із більшим об'ємом тугоплавких керамічних фаз (зазвичай 30–70 об. %) відносять до групи *BL* і через їх більш високу хімічну стійкість щодо компонентів сталей використовують для неперервної обробки сплавів з високими швидкостями різання, в тому числі в умовах високих температур [3].

Незважаючи на активну розробку на базі кубічного нітриду бору нових надтвердих композитів, широко застосовуваними компонентами-наповнювачами для PсBN-керамік групи *BL* і досі залишаються матеріали з *однофазною* зв'язкою зі сполук титану (TiC, TiN або Ti(C,N)) [4, 5]. Певний інтерес становлять також і матеріали з *однофазною* зв'язкою зі сполук цирконію (ZrC або ZrN) [6, 7]. Відмінні експлуатаційні характеристики були отримані для PсBN-керамік з *мультифазною зв'язкою* TiC–ZrN [8]. Так, під час обробки суперсплаву Inconel 718 розширені випробування тривалості життя інструменту з PсBN зі зв'язкою TiC–ZrN показали перевищення експлуатаційних властивостей інструменту, виготовленого з еталонного PсBN зі зв'язкою TiC, на 20 %, а у разі обробки загартованої інструментальної сталі Caldie це перевищення становило 80–90 % [8]. Згідно з результатами STEM-XEDS дослідження [8], за умов НРНТ спікання матеріалу в системі сBN–TiC–ZrN відбувається твердофазна взаємодія між TiC та ZrN з утворенням твердого розчину (Ti,Zr)(C,N). Проте особливості формування і кристалічна структура цього твердого розчину в роботі [8] не вивчалися.

Надтверді композиційні PсBN-матеріали, отримані в системі сBN–TiC–ZrC методом НРНТ спікання, наскільки нам відомо, докладно досі не досліджувалися і тому характер взаємодії між зернами TiC та ZrC у баротермічних умовах не встановлено. Проте теоретичні розрахунки фазової діаграми системи TiC–ZrC показали можливість утворення твердого розчину  $Ti_{1-x}Zr_xC$  [9], а експериментально цей твердий розчин було отримано авторами [10] в консолідованих методом іскрового плазмового спікання (SPS) композитах TiC–ZrC. Більше того, для SPS консолідованих матеріалів з вмістом понад 80 мол. % TiC значення твердості за Вікерсом становило вище 26 ГПа.

Одним з ефективних методів синтезу багатокомпонентних сполук у нанорозмірному стані є метод механохімічного синтезу (MX), який здійснюється обробкою вихідної шихти у високоенергетичному планетарному млині за кімнатної температури. Із застосуванням MX методу було успішно синтезовано нові багатокомпонентні карбіди  $Ti_2CuC_x$  та  $Ti_3Cu_2C_x$  [11], а також нестабільний *BE* карбід (TiTaNbZrHf)C [12].

Враховуючи все вищевикладене, метою дослідження було вивчення можливості утворення твердих розчинів на основі карбіду титану (TiC) у продуктах МХ синтезу шихти TiC–ZrC та в керамічних продуктах НРНТ синтезу шихти фазового складу cBN–TiC–ZrN–(Al).

Як вихідні матеріали для приготування двох типів шихти, склад якої наведено в табл. 1, використовували комерційно доступні мікропорошки: cBN (Element Six LLC), TiC, ZrN, ZrC (Опухмет), пудра Al (ABCRC GmbH). Слід зазначити також, що згідно з нашими дослідженнями [13] для пригнічення під час МХ синтезу процесу окиснення ZrC до складу шихти 1 додатково було додано 3 об. % терморозширеного графіту ТЕГ. Додавання ж пудри Al до шихти 2 є технологічним прийомом, що значно полегшує НРНТ спікання високотвердих вихідних компонентів, а також частково перешкоджає окисненню карбідних та нітридних фаз.

Вивчення структурних змін, яких у процесі взаємодії зазнають сполуки TiC та ZrC, проводили на зразках, отриманих МХ обробкою шихти 1 (див. табл. 1), яку розміщували в сталевому стакані та піддавали циклічній обробці у високоенергетичному планетарному млині (10 хв обробки та 20 хв охолодження). Для синтезу були задіяні 29 сталевих кульок діаметром 15 мм. Відношення маси кульок до маси шихти становило 20 : 1. Під час експерименту температура в робочій реакційній зоні не перевищувала 100 °С, а швидкість обертання стакану становила 1480 об/хв. Після кожної повної години МХ обробки для подальшого рентгендифрактометричного дослідження відбирали тестові проби.

Керамічними зразками для дослідження характеру взаємодії між зернами TiC та ZrN слугували композити, отримані методом НРНТ спікання за температур 1750–2300 °С шихти 2 (див. табл. 1) в апараті високого тиску типу “тороїд” (тиск 7,7 ГПа), час спікання становив 60 с. Докладно методику підготовки шихти і отримання спечених зразків викладено в роботі [8].

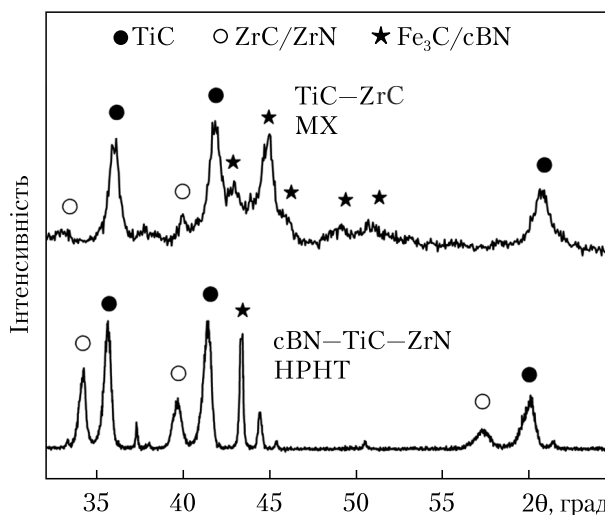
Рентгенівські дослідження проводили за дифрактограмами, отриманими в дискретному режимі на апаратах STOE STADI MP X-ray diffractometer (XRD) або Shimadzu XRD-6000 (випромінювання CuK<sub>α</sub>, кутовий інтервал зйомки 20–100 °, крок сканування 0,015 або 0,05 °, експозиція в кожній точці 3 с). Первинну обробку рентгенівських даних проводили методом повнопрофільного аналізу. Для якісного та кількісного фазового аналізу, уточнення параметрів кристалічних ґраток ідентифікованих фазових складових, моделювання кристалічних структур окремих фаз та уточнення запропонованих моделей (у тому числі коефіцієнти заповнення атомами відповідних правильних систем точок, координатних та теплових параметрів тощо), а також параметрів реальної структури фаз використовували оригінальний програмний пакет [14], який включає в себе повний комплекс процедур Рітвельда.

**Дослід 1. Механохімічна обробка суміші (мол. %) TiC(80)–ZrC(20)–ТЕГ(3) (шихта 1).** Результати рентгенівського фазового аналізу свідчать про те, що зі збільшенням часу МХ обробки фазовий склад дослідженої суміші поступово змінюється. Так, на дифракто-

Таблиця 1. Склад вихідної шихти

Дослід	Маркер зразка	Шихта	Склад шихти, об. %	Співвідношення TiC до ZrC/ZrN, мол. %
Шихта 1	TiC–ZrC	TiC–ZrC–(ТЕГ)	75; 25; +3	80 : 20
Шихта 2	cBN–TiC–ZrN	cBN–TiC–ZrN–(Al)	60; 25; 10; 5	76 : 24

**Рис. 1.** Дифрактограми МХ обробленої протягом 5 год суміші TiC–ZrC–(ТЕГ) та НРНТ спеченої за температури 2300 °С суміші cBN–TiC–ZrN–(Al) (CuK $\alpha$ -випромінювання)

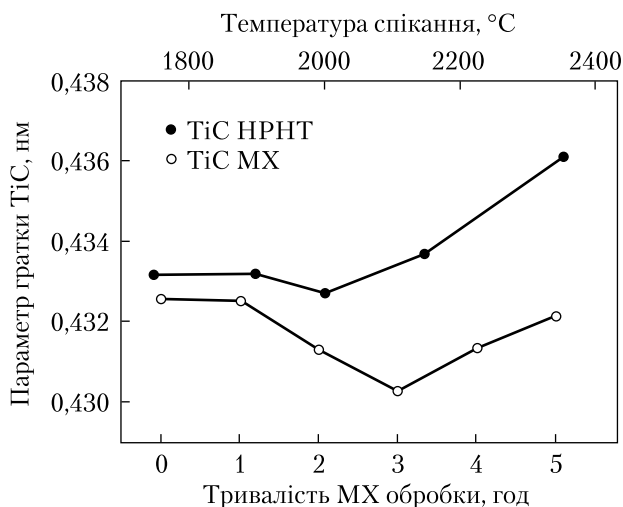


грамах тестових проб, відібраних після 2 год МХ обробки, крім фаз-компонентів шихти виявлено присутність абразивного намолу матеріалу реакційної зони (фази  $\alpha$ -Fe), а після 4 год МХ обробки – кубічної оксидної фази *c*-ZrO $_2$  (табл. 2). Особливий інтерес становить фазовий склад тестової проби, отриманої після 5 год МХ обробки. Так, за даними рентгенівського дослідження, разом із відміченими вище фазами TiC, ZrC та *c*-ZrO $_2$  ця проба містить значну кількість карбиду заліза Fe $_3$ C (рис. 1, табл. 2), який, вірогідно, утворюється внаслідок взаємодії матеріалу абразивного намолу  $\alpha$ -Fe (сталі) із залишками ТЕГ, що не прореагував.

**Таблиця 2.** Фазовий склад суміші TiC–ZrC–(ТЕГ), підданої МХ обробці в планетарному млині, і фазовий склад НРНТ спеченої під тиском 7,7 ГПа суміші cBN–TiC–ZrN–(Al)

Механохімічно оброблена суміш TiC(80)–ZrC(20) (мол. %)			
Час обробки, год	Фазовий склад	Параметр ґратки, <i>a</i> , нм	
		TiC	ZrC
Шихта 1	TiC (68)*+ZrC (32)	0,43257(7)	0,4690(1)
1	TiC (69)+ZrC (31)	0,43252(8)	0,4679(2)
2	TiC (64)+ZrC (21) )+ $\alpha$ -Fe (15)	0,4313(1)	0,4678(1)
3	TiC (60)+ZrC (12)+ $\alpha$ -Fe (28)	0,4303(2)	0,4670(3)
4	TiC (48)+ZrC (6)+ $\alpha$ -Fe (35)+ZrO $_2$ (5)	0,4313(4)	0,4668(6)
5	TiC (46)+ZrC (3)+Fe $_3$ C (40)+ZrO $_2$ (11)	0,4322(2)	0,4655(2)
НРНТ спечена суміш cBN(60)–TiC(25)–ZrN(10)–Al (5) (об. %)			
Температура обробки, °С	Фазовий склад	Параметр ґратки, <i>a</i> , нм	
		TiC	ZrN
Шихта 2	TiC (28)+ZrN (16)+cBN (51)+Al (5)	0,43257(7)	0,45784(4)
1750	TiC (29)+ZrN (17)+cBN (51)+ZrO $_2$ (3)	0,43316(3)	0,4579(1)
1900	TiC(29)+ZrN(16)+cBN(51)+ZrO $_2$ (3)+Al $_2$ O $_3$ (1)	0,4332(1)	0,4583(1)
2000	TiC(29)+ZrN(16)+cBN(51)+ZrO $_2$ (3)+Al $_2$ O $_3$ (1)	0,4326(3)	0,4585(1)
2150	TiC(29)+ZrN(14)+cBN(51)+AlN(2)+TiB $_2$ (4)	0,4337(3)	0,4573(2)
2300	TiC(29)+ZrN(14)+cBN(51)+AlN(2)+TiB $_2$ (4)	0,4357(2)	0,4548(3)

\*У дужках вказано вміст фазової складової в мас. %



**Рис. 2.** Залежності параметра ґратки TiC у MX обробленій суміші TiC–ZrC–(TEG) та в НРНТ спеченої суміші cBN–TiC–ZrN–(Al)

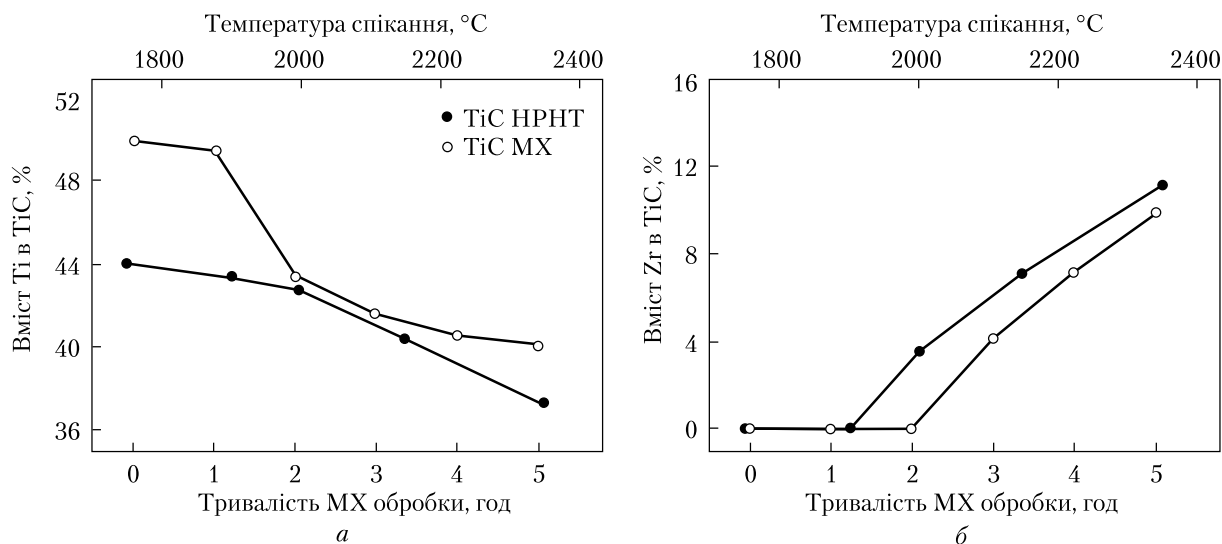
Параметр кристалічної ґратки карбиду TiC, який є основною фазовою складовою тестових проб, з часом MX обробки дещо змінюється (рис. 2). При цьому добре видно, що якщо перший етап MX обробки (до 3 год) супроводжується зменшенням параметра ґратки TiC, то подальша MX обробка шихти ініціює його збільшення, яке відбувається разом із зменшенням вмісту цирконієвмісних фаз (ZrC та c-ZrO<sub>2</sub>) (див. табл. 2).

**Дослід 2. НРНТ спечена при 7,7 ГПа суміш (об. %) cBN(60)–TiC(20)–ZrN(5)–Al(5) (шихта 2).** Результати рентгенівського фазового аналізу дифрактограм, отриманих від спечених за різних температур композитів, свідчать про те, що баротермічна обробка шихти спричиняє утворення в зразках додаткових фаз. Так, в композитах зафіксовано наявність продуктів реакційної взаємодії вихідних компонентів досліджуваної суміші cBN–TiC–ZrN–(Al), а саме дибориду титану TiB<sub>2</sub> та нітриду алюмінію AlN, а також продуктів їх окиснення: ZrO<sub>2</sub> та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (див. рис. 1, табл. 2).

Параметр ґратки TiC зі збільшенням температури НРНТ спікання істотно зростає, причому його величина перевищує аналогічні значення для TiC у продуктах MX синтезу (див. табл. 2, рис. 2).

**Уточнення кристалічної структури TiC, що наявний в досліджуваних зразках на початку MX синтезу або за низьких температур НРНТ спікання.** Для з'ясування причин, які зумовлюють зміну параметра кристалічної ґратки TiC у продуктах MX синтезу та продуктах НРНТ спікання (див. табл. 2, рис. 2), спочатку було проведено докладне уточнення кристалічної структури цієї фази в рамках моделі типу NaCl (просторова група *Fm3m* (No. 225)). У результаті розрахунків виявлено, що спосіб синтезу істотно впливає на кристалічну структуру TiC.

Уточнення кристалічної структури TiC у продуктах MX синтезу показало, що при практично повному заповненні атомами вуглецю позиції 4b заповнювана атомами титану позиція 4a стає в тому чи іншому ступені дефектною (фактор недостовірності  $R_B$  не перевищував 0,04). Водночас у продуктах НРНТ спікання в кристалічній структурі TiC позиція 4a заповнена атомами металу практично повністю, але існують особливості у формуванні її металоїдної підґратки. Так, аналогічно дослідженому нами раніше TiN у продуктах НРНТ спікання суміші cBN–TiN–(Al) [15] досліджуваний у даній роботі TiC дещо азотується з формуванням модифікованої структури типу NaCl, яка характеризується наявністю додаткових атомів азоту, що статистично розміщуються по вершинах октаєдрів, розташованих навколо наявних атомів вуглецю з основної ґратки типу NaCl. Саме наявність додаткових атомів азоту і зумовлює перевищення параметрів ґраток карбиду TiC у продуктах



**Рис. 3.** Залежності вмісту Ti (а) та Zr (б) у TiC в MX обробленій суміші TiC–ZrC–(TEG) і в НРНТ спеченої суміші cBN–TiC–ZrN–(Al)

НРНТ спікання над аналогічними значеннями як у виготовленій шихті, так і в продуктах MX синтезу, отриманих на початку процесу (див. рис. 2). Слід також відзначити, що за даними структурних розрахунків за високих температур НРНТ спікання атоми азоту також частково заміщують атоми вуглецю в позиції 4b.

З урахуванням отриманих результатів уточнення кристалічної структури було розраховано вміст у TiC титану (рис. 3, а). Виявлено, що збільшення тривалості MX обробки певною мірою супроводжується збільшенням дефектності кристалічної ґратки цього карбіду (див. рис. 3, а), в результаті чого склад TiC на початку MX синтезу (до 3 год) зсувається в бік збільшення вмісту в ньому вуглецю, а параметр кристалічної ґратки істотно зменшується (див. рис. 2). Вміст титану в TiC, сформованому в продуктах НРНТ спікання за температур до 1900 °C, зменшується опосередковано за рахунок наявності в його кристалічній ґратці додаткових атомів азоту (див. рис. 3, а), а параметр кристалічної ґратки TiC при цьому майже не змінюється (див. рис. 2).

**Утворення твердих розчинів на основі TiC.** Відмічені вище особливості кристалічної структури TiC вельми добре описують характер зміни параметрів ґратки в області до 3 год MX обробки або в області до 1900 °C температури за умов НРНТ спікання (див. рис. 2). Проте наявне за подальших режимів синтезу збільшення періодів ґратки TiC потребує окремого пояснення.

Згідно з викладеними в статті [8] результатами STEM-XEDS дослідження НРНТ спеченого матеріалу складу cBN(60)–TiC(17,5)–ZrN(17,5)–Al(5), за температур синтезу понад 1950 °C у ньому відбувається твердофазна взаємодія між TiC та ZrN з утворенням твердого розчину (Ti,Zr)(C,N), який містить близько 23 ат. % Zr. З урахуванням цього було проведено моделювання кристалічної структури фази на основі TiC, наявної в продуктах MX та НРНТ синтезів за обробки більш як 3 год та понад 1900 °C відповідно. Проведені структурні розрахунки показують, що за зазначених вище умов синтезу дійсно утворюються тверді розчини,



які містять до 11 ат. % Zr (табл. 3, рис. 2, б). Слід відзначити, що за високих температур спікання відбувається також і заміщення частини атомів вуглецю в позиції 4b на атоми азоту.

Вивчення параметрів реальної структури отриманих твердих розчинів на основі TiC у фінішних продуктах МХ та НРНТ синтезів показало, що обидві фази наявні в нанокристалічному стані (розмір кристалітів близько 11 нм), але продукти МХ синтезу на відміну від продуктів НРНТ синтезу накопичують значно більшу кількість дислокацій (табл. 4).

**Таблиця 3. Результат розрахунків кристалічної структури твердих розчинів на основі карбиду TiC (просторова група  $Fm\bar{3}m$  (No. 225))**

Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
МХ оброблена упродовж 5 год суміш TiC(80)–ZrC(20)–TEG(3) (мол. %)					
Ti	4a	0,780(3)	0	0	0
Zr	4a	0,180(3)	0	0	0
C	4b	1,000(1)	0,5	0,5	0,5
Параметр ґратки, a, нм			0,4322(2)		
Температурна поправка, нм <sup>2</sup>			$B = 1,86(4) \cdot 10^{-2}$		
Розрахований склад сполуки, ат. %			39,2 Ti + 10,1 Zr + 50,7 C		
Формула			$Ti_{0,77}Zr_{0,20}C_{1,00}$		
Фактор недостовірності			$R_B = 0,023$		
НРНТ спечена при 2300 °C суміш cBN(60)–TiC(20)–ZrN(5)–Al(5) (об. %)					
Ti	4a	0,770(2)	0	0	0
Zr	4a	0,230(3)	0	0	0
C	4b	0,934(1)	0,5	0,5	0,5
N(1)	4b	0,066(1)	0,5	0,5	0,5
N(2)	24e	0,011(3)	0,320	0	0
Параметр ґратки, a, нм			0,4357(2)		
Температурна поправка, нм <sup>2</sup>			$B = 1,22(6) \cdot 10^{-2}$		
Розрахований склад сполуки, ат. %			37,3 Ti + 11,1 Zr + 45,2 C + 6,4 N		
Формула			$Ti_{0,75}Zr_{0,22}C_{0,90}N_{0,12}$		
Фактор недостовірності			$R_B = 0,023$		

**Таблиця 4. Параметри реальної структури твердих розчинів цирконію в TiC, отриманих у результаті МХ обробки або НРНТ спікання**

Варіант	Параметр ґратки, нм	Вміст Zr, ат. %	Розмір кристалітів, нм	Мікро-деформація ґратки, %	Густина дислокацій, $\times 10^{12}$ , см <sup>-2</sup>
МХ обробка (5 год)	0,4322(2)	10,1(1)	12(2)	0,29(1)	2,94
НРНТ спікання (2300 °C)	0,4357(2)	11,1(1)	11(1)	0,35(3)	0,69

**Висновки.** Таким чином, у ході виконання дослідження встановлено, що в результаті твердофазної взаємодії TiC з ZrC або ZrN (молярне співвідношення TiC до ZrC або ZrN приблизно 3 : 1) утворюються тверді розчини, що містять до 11 ат. % цирконію. Конкретніше, твердий розчин  $Ti_{0,77}Zr_{0,20}C_{1,00}$  утворюється за 5-годинної МХ обробки у високоенергетичному планетарному млині шихти TiC–ZrC–(TEG), а твердий розчин  $Ti_{0,75}Zr_{0,22}C_{0,90}N_{0,12}$  – за температури 2350 °C в умовах НРНТ спікання шихти cBN–TiC–ZrN–(Al). Аналіз кристалічної структури досліджених твердих розчинів показує, що отримані авторами [8] високі значення твердості (32–38 ГПа) цих НРНТ спечених композитів (склад яких наведено в табл. 1), вірогідно, обумовлені додатковим азотуванням приповерхневого шару зразків з утворенням твердого розчину  $Ti_{1-x}Zr_xCN_y$  з модифікованою структурою типу NaCl.

*Дослідження підтримано грантом Міністерства освіти і науки України для перспективного розвитку наукового напрямку “Математичні науки та природничі науки” у Київському національному університеті імені Тараса Шевченка.*

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. ISO 513:2004 Classification and application of hard cutting materials for metal removal with defined cutting edges – Designation of the main groups of application. Geneva: International Organization for Standardization, 2004.
2. McKie A., Winzer J., Sigalas I., Herrmann M., Weiler L., Rödel J., Can N. Mechanical properties of cBN-Al composite materials. *Ceram. Int.* 2011. **37**, № 1. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.07.034>
3. Bushlya V., Gutnichenko O., Zhou J., Avdovic P., Stahl J.-E. Effects of cutting speed when turning age hardened Inconel 718 with PCBN tools of binderless and low-CBN grades. *Mach. Sci. Technol.* 2013. **17**, № 4. P. 497–523. <https://doi.org/10.1080/10910344.2013.806105>
4. Klimczyk P., Benko E., Lawniczak-Jablonska K., Piskorska E., Heinonen M., Ormaniec A., Gorczyńska-Zawislan W., Urbanovich V.S. Cubic boron nitride – Ti/TiN composites: Hardness and phase equilibrium as function of temperature. *J. Alloys Compd.* 2004. **382**. № 1-2. P. 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.140>
5. Xie H., Deng F., Wang H., Liu J., Han S., Feng F. Study of the proportioning design method and mechanical properties of a cBN–TiN composite. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2020. **89**. 105209. <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2020.105209>
6. Slipchenko K.V., Stratiichuk D.A., Turkevich V.Z., Bilyavyna N.M., Bushlya V.M., Ståhl J.-E. Sintering of BN based composites with ZrC and Al under high temperatures and pressures. *J. Superhard Mater.* 2020. **42**, № 4. P. 229–234. <https://doi.org/10.3103/S1063457620040103>
7. Bezhenar M.P., Oleinik G.S., Bozhko S.A., Garbuz T.O., Konoval S.M. Structure of composites of the cBN–Al–ZrN system produced by high-pressure sintering. *J. Superhard Mater.* 2009. **31**, № 6. P. 357–362. <https://doi.org/10.3103/S106345760906001X>
8. Slipchenko K., Bushlya V., Stratiichuk D., Petrusha I., Can A., Turkevich V., Ståhl J.-E., Lenrick F. Multicomponent binders for PcBN performance enhancement in cutting tool applications. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2022. **42**, № 11. P. 4513–4527. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.04.022>
9. Adjaoud O., Steinle-Neumann G., Burton B.P., Van de Walle A. First-principles phase diagram calculations for the HfC–TiC, ZrC–TiC, and HfC–ZrC solid solutions. *Phys. Rev. B.* 2009. **80**, № 13. 134112. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.134112>
10. Li Y., Katsui H., Goto T. Spark plasma sintering of TiC–ZrC composites. *Ceram. Int.* 2015. **41**, № 5. P. 7103–7108. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.019>
11. Nakonechna O.I., Belyavina N.N., Dashevskiy M.M., Ivanenko K.O., Revo S.L. Novel  $Ti_2CuC_x$  and  $Ti_3Cu_2C_x$  carbides obtained by sintering of products of mechanochemical synthesis of Ti, Cu and carbon nanotubes. *Phys. Chem. Solid State.* 2018. **19**, № 2. P. 179–185. <https://doi.org/10.15330/pccs.19.2.179-185>
12. Kovalev D.Yu., Kochetov N.A., Chuev I.I. Fabrication of high-entropy carbide (TiZrHfTaNb) C by high-energy ball milling. *Ceram. Int.* 2021. **47**, № 23. P. 32626–32633. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.158>



13. Avramenko T.G., Kuryliuk A.M., Nakonechna O.I., Belyavina N.N. Effect of TEG on oxidation of TiC–ZrC equimolar blend at mechanical alloying. *Металофіз. новітні технол.* 2022. **44**, № 6. С. 713–724. <https://doi.org/10.15407/mfint.44.06.0713>
14. Dashevskiy M., Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N. Phase transformations in equiatomic Y–Cu powder mixture at mechanical milling. *Металлофіз. новітні технол.* 2017. **39**, № 4. Р. 541–552. <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>
15. Білявіна Н.М., Стратійчук Д.А., Наконечна О.І., Авраменко Т.Г., Курилюк А.М., Туркевич В.З. Особливості кристалічної структури нітриду титану в композиті cBN–TiN–Al, спеченому при високих тиску і температурі. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2022. № 2. Р. 58–66. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.02.058>

Надійшло до редакції 14.06.2022

## REFERENCES

1. ISO 513:2004 Classification and application of hard cutting materials for metal removal with defined cutting edges – Designation of the main groups of application. Geneva: International Organization for Standardization, 2004.
2. McKie, A., Winzer, J., Sigalas, I., Herrmann, M., Weiler, L., Rödel, J. & Can, N. (2011). Mechanical properties of cBN–Al composite materials. *Ceram. Int.*, 37, No. 1, pp. 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.07.034>
3. Bushlya, V., Gutnichenko, O., Zhou, J., Avdovic, P. & Stahl, J.-E. (2013). Effects of cutting speed when turning age hardened *Inconel 718* with PCBN tools of binderless and low-CBN grades. *Mach. Sci. Technol.*, 17, No. 4, pp. 497-523. <https://doi.org/10.1080/10910344.2013.806105>
4. Klimczyk, P., Benko, E., Lawniczak-Jablonska, K., Piskorska, E., Heinonen, M., Ormaniec, A., Gorczyńska–Zawislan, W. & Urbanovich, V. S. (2004). Cubic boron nitride – Ti/TiN composites: Hardness and phase equilibrium as function of temperature. *J. Alloys Compd.*, 382, No. 1-2, pp. 195-205. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.140>
5. Xie, H., Deng, F., Wang, H., Liu, J., Han, S. & Feng, F. (2020). Study of the proportioning design method and mechanical properties of a cBN–TiN composite. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 89, 105209. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2020.105209>
6. Slipchenko, K. V., Stratiichuk, D. A., Turkevich, V. Z., Bilyavyna, N. M., Bushlya, V. M. & Ståhl, J.-E. (2020). Sintering of BN based composites with ZrC and Al under high temperatures and pressures. *J. Superhard Mater.*, 42, No. 4, pp. 229-234. <https://doi.org/10.3103/S1063457620040103>
7. Bezhenar, M. P., Oleinik, G. S., Bozhko, S. A., Garbuz, T. O. & Konoval, S. M. (2009). Structure of composites of the cBN–Al–ZrN system produced by high-pressure sintering. *J. Superhard Mater.*, 31, No. 6, pp. 357-362. <https://doi.org/10.3103/S106345760906001X>
8. Slipchenko, K., Bushlya, V., Stratiichuk, D., Petruscha, I., Can, A., Turkevich, V., Ståhl J.-E. & Lenrick, F. (2022). Multicomponent binders for PcBN performance enhancement in cutting tool applications. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 42, No. 11, pp. 4513-4527. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.04.022>
9. Adjaoud, O., Steinle-Neumann, G., Burton, B. P. & Van de Walle, A. (2009). First-principles phase diagram calculations for the HfC–TiC, ZrC–TiC, and HfC–ZrC solid solutions. *Phys. Rev. B.*, 80, No. 13, 134112. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.134112>
10. Li, Y., Katsui, H. & Goto, T. (2015). Spark plasma sintering of TiC–ZrC composites. *Ceram. Int.*, 41, No. 5, pp. 7103-7108. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.019>
11. Nakonechna, O. I., Belyavina, N. N., Dashevskiy, M. M., Ivanenko, K. O. & Revo, S. L. (2018). Novel  $Ti_2CuC_x$  and  $Ti_3Cu_2C_x$  carbides obtained by sintering of products of mechanochemical synthesis of Ti, Cu and carbon nanotubes. *Phys. Chem. Solid State.*, 19, No. 2, pp. 179-185. <https://doi.org/10.15330/pcss.19.2.179-185>
12. Kovalev, D. Yu., Kochetov, N. A. & Chuev, I. I. (2021). Fabrication of high-entropy carbide (TiZrHfTaNb) C by high-energy ball milling. *Ceram. Int.*, 47, No. 23, pp. 32626-32633. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.158>
13. Avramenko, T. G., Kuryliuk, A. M., Nakonechna, O. I. & Belyavina, N. N. (2022). Effect of TEG on oxidation of TiC–ZrC equimolar blend at mechanical alloying. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 6, pp. 713-724. <https://doi.org/10.15407/mfint.44.06.0713>

14. Dashevskiy, M., Boshko, O., Nakonechna, O. & Belyavina, N. (2017). Phase transformations in equiatomic Y-Cu powder mixture at mechanical milling. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 39, No. 4, pp. 541-552. <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>
15. Belyavina, N. N., Stratiichuk, D. A., Nakonechna, O. I., Avramenko, T. G., Kuryliuk, A. M. & Turkevich, V. Z. (2022). Tin crystal structure features in cBN–TiN–Al composite sintered at high pressures and temperatures. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 2, pp. 58-66. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.02.058>

Received 14.06.2022

N.N. Belyavina<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-7371-3608>

V.Z. Turkevich<sup>2</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-1441-4269>

A.M. Kuryliuk<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-3886-8174>

D.A. Stratiichuk<sup>2</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-4911-5629>

O.I. Nakonechna<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-4205-5133>

T.G. Avramenko<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-9300-6740>

P.P. Kogutyuk<sup>3</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-5405-0586>

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

<sup>2</sup> V. Bakul Institute for Superhard Materials of the NAS of Ukraine, Kyiv

<sup>3</sup> Institute of Applied Physics of the NAS of Ukraine, Sumy

E-mail: kurylyuk\_a2008@ukr.net

#### SOLID PHASE INTERACTION OF TiC WITH ZrC OR ZrN UNDER MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS AND HPHT POWDER

Using the X-ray diffraction method, the crystal structure of titanium carbide (TiC) was studied in detail in products mechanochemical synthesized 80 vol. % TiC and 20 mol. % ZrC charge and composites obtained by HPHT sintering (7.7 GPa, 1750–2300 °C) of 60 vol. % cBN, 25 vol. % TiC, 10 vol. % ZrC and 5 vol. % Al. It was found that solid-phase interaction of TiC with ZrC or ZrN (molar ratio of TiC to ZrC or ZrN about 3 : 1) solid solutions containing up to 11 at. % zirconium were formed. Specifically, metal atoms defective solid solution (Ti, Zr)<sub>1-δ</sub>C was formed after 3 hours charge mechanochemical treatment in a high-energy planetary mill, and nitrogen-saturated solid solution (Ti, Zr) (C, N)<sub>1+δ</sub> was formed under HPHT sintering conditions above 1900 °C.

**Keywords:** mechanochemical synthesis, high pressures, titanium carbide, X-ray diffractometry, crystal structure.