

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.01.020>

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>

**Л.П. Стасюк**<sup>2</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-1966-0247>

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

**П.П. Когутюк**<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-5405-0586>

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

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

E-mail: kurylyuk\_a2008@ukr.net

## Структурні зміни нітриду ванадію в умовах термобаричного спікання керамоматричного композита в системі cBN—VN—Al

Методом рентгенівської дифрактометрії детально досліджено кристалічну структуру нітриду ванадію (VN), який поряд з кубічним нітридом бору (cBN) наявний у керамоматричних композитах, отриманих HPHT спіканням (тиск 7,7 ГПа, температура 1600—2450 °C) попередньо механохімічно активованої шихти складу cBN—VN—Al (60 : 35 : 5 об. %). На підставі рентгеноструктурних розрахунків встановлено, що дефектна кристалічна структура вихідного нітриду шихти VN типу NaCl під впливом баротермічного навантаження модифікується за рахунок міграції додаткових атомів азоту з середини композита на його поверхню. Ці додаткові атоми азоту в структурі VN статистично розміщуються по вершинах октаєдрів, розташованих навколо наявних вакансій атомів азоту з основної ґратки типу NaCl. Збагачення поверхні композита cBN—VN—Al азотом повинно позитивно впливати на деякі його поверхневі властивості, на кшталт мікротвердості та зносостійкості (як це виявлено раніше для композита cBN—TiN—Al) і забезпечувати високі експлуатаційні характеристики отриманого надтвердого керамоматричного матеріалу, призначеного для високошвидкісного (300—500 м/хв) оброблення легованих та нержавних сталей.

**Ключові слова:** високий тиск, надтверді матеріали, керамоматричні композити, кубічний нітрид бору, нітрид ванадію, рентгенівська дифрактометрія, кристалічна структура.

Ц и т у в а н н я: Білявина Н.М., Туркевич В.З., Курилюк А.М., Стратійчук Д.А., Стасюк Л.П., Наконечна О.І., Когутюк П.П. Структурні зміни нітриду ванадію в умовах HPHT спікання керамоматричного композита в системі cBN—VN—Al. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2024. № 1. С. 20—29. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.01.020>

© Видавець ВД «Академперіодика» НАН України, 2024. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

Тугоплавкі нітриди перехідних металів завдяки своїм фізичним та хімічним властивостям знайшли широке застосування в електрохімічних пристроях, устаткуванні реабілітації навколишнього середовища, датчиках газу, фотокаталізі тощо [1, 2]. Одним з важливих показників, що дає можливість використовувати ці нітриди у вогнетривкому середовищі з високим навантаженням, є відношення їх твердості до температури плавлення (в шкалі Кельвіна), яке, наприклад, для TiN та VN становить 2000/3220 К і 1500/2620 К відповідно [3]. Саме тому нанокompозитні матеріали з керамічною матрицею з кубічного нітриду бору (cBN), армованою диспергованими твердими наночастинками окремих нітридів, мають важливе значення для створення за їх участю різального інструменту, призначеного для високошвидкісного (500 м/хв) металооброблення, зокрема, високолегованих загартованих сталей та нікелевих суперсплавів [4, 5].

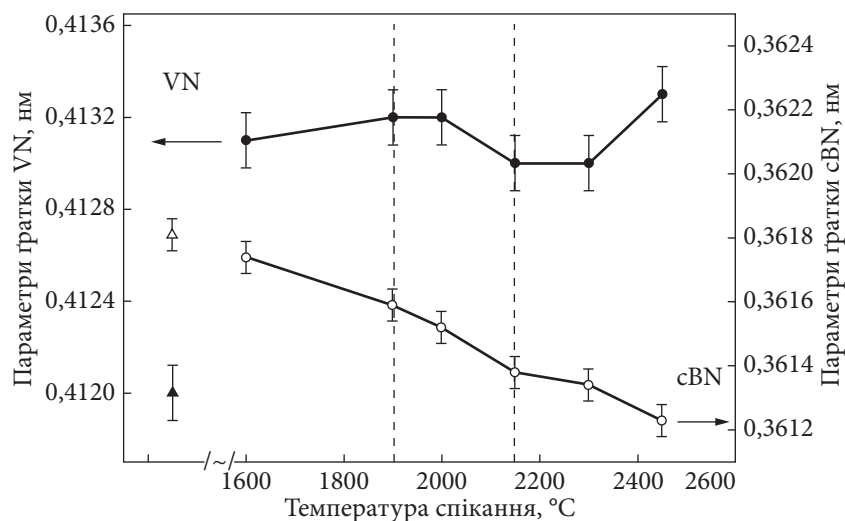
Вплив температури спікання на механічні властивості *BL* керамічних матеріалів системи cBN—VN—Al (60 об. % cBN), отриманих методом НРНТ (high pressure, high temperature) під тиском 7,7 ГПа в інтервалі температур 1600—2450 °С, докладно досліджено авторами роботи [6]. Показано, що баротермічне спікання за температур 1600—1850 °С зумовлює початок взаємодії між компонентами цієї суміші та істотну зміну пружних властивостей композитів, тоді як максимальне значення мікротвердості (близько 30 ГПа) і найвищий рівень зносостійкості інструменту за швидкісного оброблення нержавних загартованих сталей притаманно зразкам, спеченим за температур 2000—2150 °С [6].

Високі експлуатаційні характеристики встановлено для *BL* композитів, отриманих у системі cBN—TiC—VN—Al, зв'язувальна фаза в яких містить суміш VN та TiC. Застосування такої комбінованої зв'язки, як виявилось [7], значно покращує продуктивність поздовжнього фінішного точіння сплавів типу Inconel 718 та AISI 316L, а продуктивність високошвидкісного оброблення загартованої інструментальної сталі Caldie на 80—90 % вища, ніж у поширених комерційно доступних інструментів подібного типу [7].

Під час вивчення впливу сукупності фізико-хімічних властивостей НРНТ спечених керамічних матеріалів системи cBN—VN—Al на їх експлуатаційні характеристики (твердість, тріщиностійкість тощо) автори роботи [6] спиралися на результати дослідження їх фазового складу, густини та мікроструктури. Проте раніше під час дослідження НРНТ спечених композитів аналогічної системи cBN—TiN—Al [8] у результаті рентгеноструктурних розрахунків нами було показано, що під дією баротермічного навантаження кристалічна структура TiN модифікується, акумулюючи в собі додаткові атоми азоту, наявність яких дещо корелює з певними фізичними властивостями матеріалу. Зважаючи на це природно було б вивчити й особливості кристалічної структури VN, модифікація якої в сукупності з особливістю мікроструктури зразків могла б вплинути на деякі характеристики НРНТ спечених керамічних матеріалів системи cBN—VN—Al.

Мета дослідження полягала у з'ясуванні характеру змін, яких зазнає кристалічна структура VN у процесі термобаричного спікання шихти системи cBN—VN—Al.

Кристалічну структуру VN досліджували рентгенодифрактометричним методом з використанням апарата “STOE STADI MP” у мідному випромінюванні, кутовий інтервал зйомки 10—100°, крок сканування 0,015°. Об'єктами зйомки слугували зразки композитів, отримані авторами роботи [6] методом НРНТ спікання в апараті типу тороїд (тиск 7,7 ГПа, температура 1600—2450 °С) попередньо механохімічно активованої шихти складу (об. %): 60 cBN, 35 VN, 5 Al.



**Рис. 1.** Залежності параметрів кристалічної ґратки VN (чорні маркери) та cBN (білі маркери) від температури спікання. Трикутниками позначені значення періодів ґраток цих фаз у механохімічно активованій шихті

Первинне опрацювання рентгенівських даних здійснювали методом повнопрофільного аналізу. Для якісного та кількісного фазового аналізу, уточнення параметрів кристалічної ґратки фазових складових, моделювання кристалічної структури окремих фаз і уточнення запропонованих моделей (у тому числі коефіцієнтів заповнення атомами відповідних правильних систем точок, координатних та теплових параметрів структури) використовували оригінальний програмний пакет [9], який містить повний комплекс процедури Рітвельда.

Результати рентгенівського фазового аналізу свідчать про те, що як механохімічна активація, так і НРНТ спікання попередньо механохімічно обробленої шихти не спричиняють реакційної взаємодії компонентів шихти в зразках продуктів (табл. 1), а наявність у композитах незначної кількості  $Al_2O_3$  цілком обумовлена окисненням алюмінію, аморфізованого внаслідок механохімічного оброблення вихідної суміші. Проте параметри кристалічних ґраток VN та cBN зі збільшенням температури НРНТ спікання дещо змінюються (рис. 1, табл. 1).

**Таблиця 1. Фазовий склад продуктів НРНТ спікання під тиском 7,7 ГПа механохімічно активованої шихти складу 60 об. % cBN, 35 об. % VN, 5 об. % Al**

Температура спікання, °C	Фазовий склад <sup>1</sup>	Параметри ґратки, нм	
		VN	cBN
Вихідна шихта	cBN(60) + VN(35) + Al(5)	0,41325(1)	0,36150(5)
Механохімічно активована шихта	cBN(64) + VN(36)	0,4119(1)	0,36181(2)
1600	cBN(64) + VN(36)	0,41325(9)	0,36174(9)
1900	cBN(63) + VN(37)	0,41329(6)	0,36159(1)
2000	cBN(63) + VN(36) + $Al_2O_3$ (1)	0,41319(5)	0,36152(8)
2150	cBN(63) + VN(36) + $Al_2O_3$ (1)	0,41302(4)	0,36136(7)
2300	cBN(63) + VN(36) + $Al_2O_3$ (1)	0,41299(4)	0,36134(9)
2450	cBN(63) + VN(36) + $Al_2O_3$ (1)	0,41330(4)	0,36123(9)

<sup>1</sup> У дужках вказано вміст фазової складової, об. %.

З'ясування факторів, які впливають на таку зміну параметрів ґраток, проведено на основі результатів розрахунків кристалічної структури VN як у вихідній або в механохімічно активованій шихті, так і в кожному з НРНТ спечених зразків.

Встановлено, що кристалічна структура VN як у вихідній, так і в механохімічно активованій шихті добре описується в рамках моделі структурного типу NaCl, але на відміну від цього нітриду еквіатомного складу у вихідному порошок після механохімічної активації суміші cBN—VN—Al VN він втрачає певну кількість атомів азоту (структура стає дефектною) (табл. 2).

Проте уточнення в моделі структурного типу NaCl кристалічної структури VN у продуктах НРНТ спікання виявило істотне перевищення заповнення атомами азоту позиції 4b (більш як чотири атоми азоту на елементарну комірку), що з точки зору структурного аналізу є неприйнятним. Саме тому для розміщення додаткових атомів азоту за основу було вибрано модель, запропоновану нами раніше для структури TiN у НРНТ спечених зразках системи cBN—TiN—Al [8]. Використовуючи зазначену модель модифікованої структури типу NaCl (див. табл. 2), для кожної фази VN, наявної в НРНТ спечених за температур 1600—2450 °C зразках системи cBN—VN—Al, було уточнено коефіцієнти заповнення атомами ванадію та азоту відповідних правильних систем точок (фактор недостовірності ( $R_B$ ) при цьому не перевищував 0,015). Згідно з результатами розрахунків, у фазі VN атоми ва-

Таблиця 2. Розрахункові параметри кристалічної структури фази VN у механохімічно активованій шихті і композиті, спеченому під тиском 7,7 ГПа і за температури 2150 °C

Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
Механохімічно активована шихта (структура типу NaCl)					
V	4a	1,000(1)	0	0	0
N	4b	0,935(4)	0,5	0,5	0,5
Просторова група			Fm3m (No. 225)		
Параметр ґратки, a, нм			0,4116(2)		
Температурна поправка, B, нм <sup>2</sup>			1,21(3) · 10 <sup>-2</sup>		
Розрахований склад сполуки, ат. %			51,7 V + 48,3 N		
Фактор недостовірності, $R_B$			0,018		
Композит (модифікована структура типу NaCl)					
V	4a	1,000(1)	0	0	0
N(1)	4b	0,905(4)	0,5	0,5	0,5
N(2)	24e	0,029(4)	0,313	0	0
Просторова група			Fm3m (No. 225)		
Параметр ґратки, a, нм			0,41302(4)		
Температурна поправка, B, нм <sup>2</sup>			0,75(2) · 10 <sup>-2</sup>		
Розрахований склад сполуки, ат. %			48,1 V + 51,9 N		
Фактор недостовірності, $R_B$			0,008		

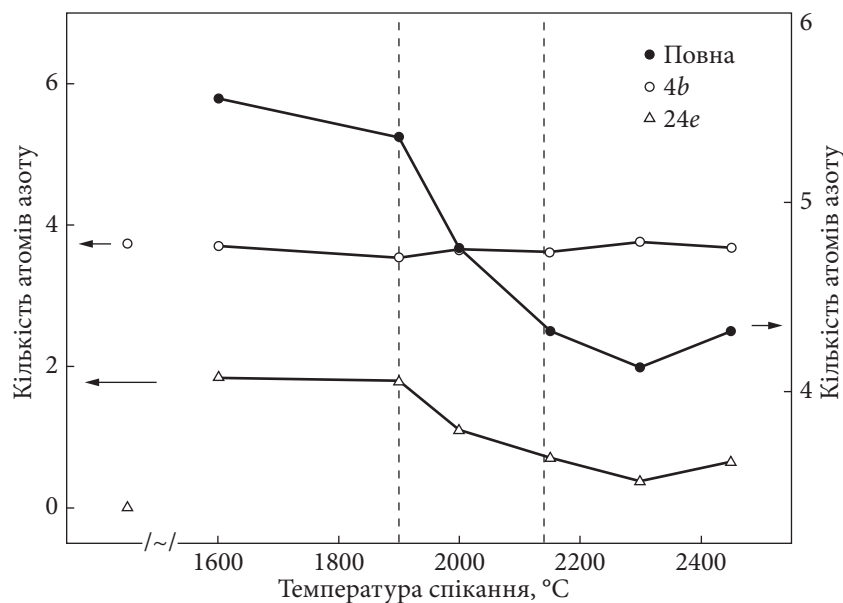


Рис. 2. Залежність від температури НРНТ спікання кількості атомів азоту в кристалічній структурі фази VN

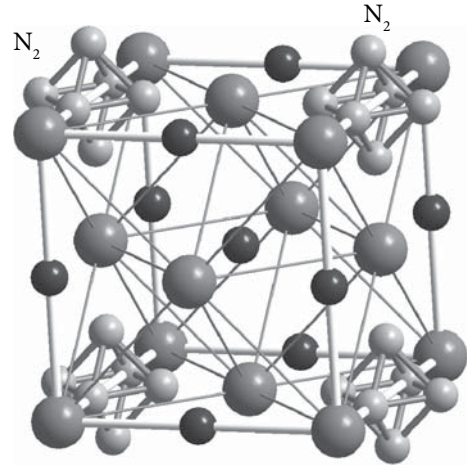
надію повністю займають позицію 4a (чотири атоми ванадію на комірку), тоді як зайняті атомами азоту позиції 4b та 24e тією чи іншою мірою дефектні. Розраховані значення кількості атомів азоту в кожній з цих позицій і сумарний вміст атомів азоту в комірці VN наведені на рис. 2 та в табл. 3.

Отже, в результаті прикладеного баротермічного навантаження структура VN накопичує додаткові атоми азоту N(2), які розміщуються в позиції 24e, формуючи октаедр з центром, зайнятим або, імовірно, не зайнятим атомами N(1) з позиції 4b (див. табл. 3). Характер можливого розміщення атомів N(2) навколо однієї з чотирьох можливих дефектних позицій 4b з координатою 0 0,5 0 ілюструє рис. 3.

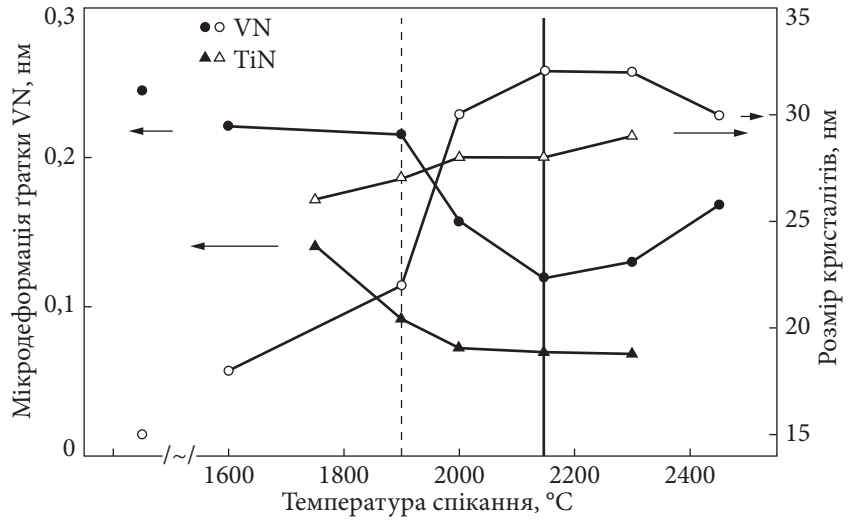
Таблиця 3. Кількість атомів азоту в ґратці фази VN, мікродеформація її ґратки та мікротвердість композита cBN—VN—Al

Температура спікання, °C	Кількість атомів азоту		Надлишок атомів азоту, %	Склад фази VN, ат. %		Мікродеформація ґратки, %	Мікротвердість, ГПа <sup>1</sup>
	в позиції 4b	в позиції 24e		V	N		
Механохімічно активована шихта	3,74(4)	0	—	51,7	48,3	0,265(9)	—
1600	3,71(4)	1,84(4)	16,2	41,9	58,1	0,221(8)	27,1
1900	3,54(4)	1,81(6)	22,6	42,8	57,2	0,215(9)	27,6
2000	3,66(3)	1,10(4)	8,7	45,7	54,3	0,157(9)	28,2
2150	3,62(2)	0,72(3)	3,8	48,1	51,9	0,118(7)	30,8
2300	3,76(2)	0,37(3)	1,6	49,2	50,8	0,130(6)	31,0
2450	3,68(2)	0,64(3)	3,8	48,1	51,9	0,168(8)	31,0

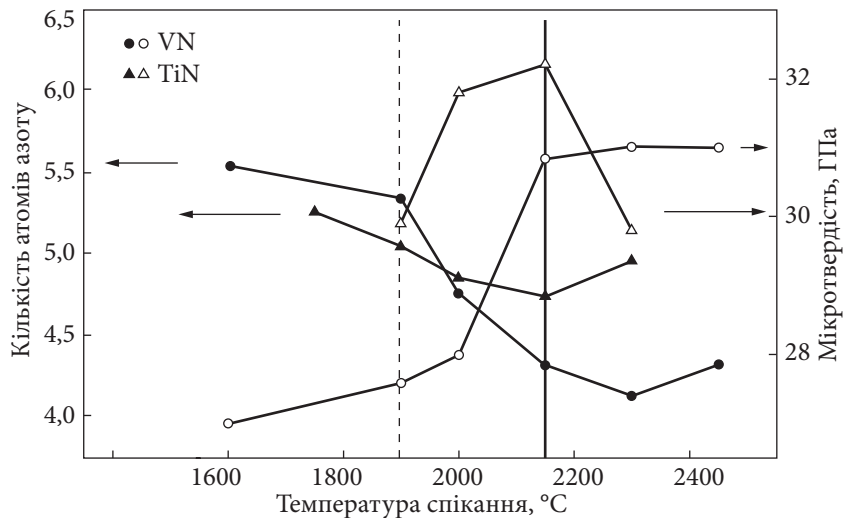
<sup>1</sup> За даними роботи [6].



**Рис. 3.** Розміщення атомів ванадію та азоту в структурі VN (великі кульки — атоми ванадію, малі чорні кульки — атоми азоту в позиції 4b, малі сірі кульки — атоми азоту в позиції 24e)



**Рис. 4.** Залежності від температури НРНТ спікання мікродеформації кристалічної ґратки VN (чорні маркери) та розміру кристалітів цієї фази (білі маркери), а також аналогічні характеристики для TiN за даними роботи [8]



**Рис. 5.** Залежність від температури НРНТ спікання кількості атомів азоту в кристалічній структурі фаз VN та TiN (чорні маркери), а також твердості композитів cBN—VN—Al і cBN—TiN—Al за даними робіт [6, 8] (білі маркери)



Згідно з результатами аналізу міжатомних відстаней у структурах фаз VN, найменша відстань для атомів азоту N(1)—N(2) становить  $\approx 0,77$  нм, тоді як відстань N(2)—N(2) (довжина ребер октаедра, сформованого атомами N(2)) становить  $\approx 1,093$  нм, причому ця величина дуже близька до довжини зв'язку між атомами азоту в двоатомній молекулі газу N<sub>2</sub> (1,09 нм).

Раніше, базуючись на теоретичній моделі [10] про спонтанне утворення в TiN пар з міжвузлових атомів N<sup>I</sup> та вакансій кристалічної ґратки N<sup>V</sup> (так званих пар Френкеля), у роботі [8] нами було докладно описано механізм формування за рахунок дифузійних процесів кристалічної структури цього нітриду зі статистичним розміщенням атомів азоту по вершинах октаедрів (атоми N<sup>I</sup> в позиції 24e) навколо наявної вакансії в позиції 4b (N<sup>V</sup>) (див. рис. 3), що повністю відповідає утворенню пар Френкеля N<sup>I</sup>—N<sup>V</sup>.

Враховуючи дані про високу дифузійну здатність розповсюдження азоту в нітриді VN [11] і дані про утворення в ньому азотних пар N<sub>2</sub> [12], можна стверджувати, що саме запропонована нами модель модифікованої кристалічної структури типу NaCl коректно описує структурні перетворення в VN та TiN, підданих баротермічному впливу в результаті НРНТ спікання.

Як свідчать результати рентгенівського дослідження параметрів реальної структури VN, розмір кристалітів (блоків когерентного розсіювання) цієї фази в шихті становить близько 13 нм, а в НРНТ спечених композитах з підвищенням температури він збільшується до 33 нм. Мікροдеформація кристалічної ґратки зі зміною температури спікання істотно зменшується, досягаючи свого мінімуму за температури 2150 °С (рис. 4). Слід зазначити, що аналогічний характер зміни параметрів реальної структури притаманний також TiN в НРНТ спечених композитах системи cBN—TiN—Al [8] (див. рис. 4).

Відомо, що рентгенівське випромінювання фіксує дифракційну картину з певної глибини досліджуваного зразка (в даному випадку глибина проникнення променів не перевищує 0,5 мм), а отже, описані вище особливості кристалічної структури VN та TiN відображають явища, які відбуваються саме на поверхні досліджених зразків. Раніше про формування такого, збагаченого азотом шару на поверхні окремих нітридів перехідних металів повідомляли автори роботи [12]. Імовірно, такий самий збагачений азотом шар утворюється і на поверхні НРНТ спечених композитів систем cBN—VN—Al та cBN—TiN—Al. Можна припустити, що VN або TiN сумісно із cBN в умовах НРНТ спікання є джерелом додаткового азотування поверхні зразків. Таке збагачення азотом поверхні композитів cBN—VN—Al та cBN—TiN—Al повинно позитивно впливати на деякі його поверхневі властивості, на кшталт мікротвердості, зносостійкості та корозійної стійкості. Так, у роботі [13] показано, що середня мікротвердість на поверхні композита системи cBN—TiN дещо вища, ніж у середині, а саме: для зразка з найкращими властивостями ці величини становлять 33,23 і 32,24 ГПа відповідно.

Раніше було показано, що сукупність таких властивостей, як фазовий склад і мікроструктура композитів систем cBN—VN—Al та cBN—TiN—Al, НРНТ спечених за температур 2000—2150 °С, забезпечують їх найкращі макрохарактеристики (густину, твердість, тріщиностійкість, міцність тощо) [6—8]. Проте свій позитивний внесок на поверхневі характеристики композитів (мікротвердість, зносостійкість тощо), вірогідно, привносить також і міграція атомів азоту на поверхню зразків, що за температур 2000—2150 °С не спричиняє істотних мікροдеформацій кристалічної ґратки VN та TiN (рис. 4, 5).

На підставі результатів дослідження доходимо висновку, що сукупність об'ємних і поверхневих характеристик композитів систем cBN—VN—Al та cBN—TiN—Al, спечених методом НРНТ за температури 2150 °С, забезпечують цим матеріалам хороші експлуатаційні характеристики для створення на їх основі різального інструменту, призначеного для високошвидкісного оброблення різноманітних металічних сплавів.

Дослідження виконано за підтримки гранту Міністерства освіти і науки України для перспективного розвитку наукового напрямку “Математичні науки та природничі науки” в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Benesovsky F., Kieffer R., Ettmayer P. Nitrides. *Encyclopedia of chemical technology*. Vol. 15. 3th ed. New York: John Wiley & Sons, 1981. P. 871.
2. Rasaki S.A., Zhang B., Anbalgam K., Thomas T., Yang M. Synthesis and application of nano-structured metal nitrides and carbides: A review. *Prog. Solid State Chem.* 2018. **50**. P. 1—15. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2018.05.001>
3. Schwarz K. Band structure and chemical bonding in transition metal carbides and nitrides. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 1987. **13**, № 3. P. 211—257. <https://doi.org/10.1080/10408438708242178>
4. Huang Y., Chou Y.K., Liang S.Y. CBN tool wear in hard turning: A survey on research progresses. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2007. **35**, № 5-6. P. 443—453. <https://doi.org/10.1007/s00170-006-0737-6>
5. Peçanha L.A., Jr, Oliveira M.P., Skury A.L.D., Monteiro S.N., Reis R.H.M., da Silva L.C., Filho F.C.G. Processing, characteristics and properties of cubic boron nitride — an updated review. *Mater. Sci. Forum.* 2020. **1012**. P. 202—206. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1012.202>
6. Сліпченко К.В., Петруша І.А., Туркевич В.З., Стратійчук Д.А., Сліпченко В.М., Білявіна Н.М., Туркевич Д.В., Бушля В.М., Штоль Я.-Е. Вплив температури спікання на фазовий склад та механічні властивості композитів на основі cBN з добавками сполук ванадію. *Металофіз. новітні технол.* 2019. **41**, № 12. С. 1599—1610. <https://doi.org/10.15407/mfint.41.12.1599>
7. Slipchenko K., Bushlya V., Stratiichuk D., Petruscha I., Can A., Turkevich V., Stähl 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>
8. 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. С. 58—66. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.02.058>
9. 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>
10. Sangiovanni D.G., Alling B., Steneteg P., Hultman L., Abrikosov I.A. Nitrogen vacancy, self-interstitial diffusion, and Frenkel-pair formation/dissociation in B1 TiN studied by *ab initio* and classical molecular dynamics with optimized potentials. *Phys. Rev. B.* 2015. **91**. 054301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.054301>
11. Lengauer W., Eder A. Nitrides: transition metal solid-state chemistry. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. Vol. 6. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2005. 2nd ed. P. 3515—3531. <https://doi.org/10.1002/0470862106.ia156>
12. Lengauer W. Thermochemistry of the formation of nitrogen-rich surface layers on transition metal nitrides: A study of the VN<sub>1-x</sub>—N<sub>2</sub> couple. *J. Phys. Chem. Solids.* 1991. **52**, № 2. P. 393—399. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(91\)90089-1](https://doi.org/10.1016/0022-3697(91)90089-1)
13. 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.ijrmhm.2020.105209>

Надійшло до редакції 28.03.2023



## REFERENCES

1. Benesovsky, F., Kieffer, R. & Ettmayer, P. (1981). Nitrides. In Encyclopedia of chemical technology (Vol. 15). 3th ed. (p. 871). New York: John Wiley & Sons.
2. Rasaki, S. A., Zhang, B., Anbalgam, K., Thomas, T. & Yang, M. (2018). Synthesis and application of nano-structured metal nitrides and carbides: A review. Prog. Solid State Chem., 50, pp. 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.prosolidstchem.2018.05.001>
3. Schwarz, K. (1987). Band structure and chemical bonding in transition metal carbides and nitrides. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., 13, No. 3, pp. 211-257. <https://doi.org/10.1080/10408438708242178>
4. Huang, Y., Chou, Y. K., & Liang, S. Y. (2007). CBN tool wear in hard turning: A survey on research progresses. Int. J. Adv. Manuf. Technol., 35, No. 5-6, pp. 443-453. <https://doi.org/10.1007/s00170-006-0737-6>
5. Peçanha, L. A., Jr, Oliveira, M. P., Skury, A. L. D., Monteiro, S. N., Reis, R. H. M., da Silva, L. C. & Filho, F. C. G. (2020). Processing, characteristics and properties of cubic boron nitride — an updated review. Mater. Sci. Forum., 1012, pp. 202-206. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1012.202>
6. Slipchenko, K. V., Petrusha, I. A., Turkevich, V. Z., Stratiichuk, D. A., Slipchenko, V. M., Bilyavina, N. M., Turkevich, D. V., Bushlya, V. M. & Stahl, J. E. (2019). The influence of sintering temperature on phase composition and mechanical properties of cBN-based composites with addition of vanadium compounds. Metallofiz. Noveishie Tekhnol., 41, No. 12, pp. 1599-1610 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/mfint.41.12.1599>
7. Slipchenko, K., Bushlya, V., Stratiichuk, D., Petrusha, 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>
8. 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 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.02.058>
9. 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>
10. Sangiovanni, D. G., Alling, B., Steneteg, P., Hultman, L. & Abrikosov, I. A. (2015). Nitrogen vacancy, self-interstitial diffusion, and Frenkel-pair formation/dissociation in B1 TiN studied by *ab initio* and classical molecular dynamics with optimized potentials. Phys. Rev. B, 91, 054301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.054301>
11. Lengauer, W. & Eder, A. (2005). Nitrides: transition metal solid-state chemistry. In Encyclopedia of inorganic chemistry (Vol. 6). 2nd ed. (pp. 3515-3531). Chichester: John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/0470862106.ia156>
12. Lengauer, W. (1991). Thermochemistry of the formation of nitrogen-rich surface layers on transition metal nitrides: A study of the VN<sub>1-x</sub>-N<sub>2</sub> couple. J. Phys. Chem. Solids, 52, No. 2, pp. 393-399. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(91\)90089-1](https://doi.org/10.1016/0022-3697(91)90089-1)
13. 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>

Received 28.03.2023

N.M. 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>

L.P. Stasuk<sup>2</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-1966-0247>

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

P.P. Kogutyuk<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-5405-0586>

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

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

E-mail: kurylyuk\_a2008@ukr.net

#### STRUCTURAL CHANGES OF VANADIUM NITRIDE UNDER THE CONDITIONS OF THERMOBARIC SINTERING IN THE cBN-VN-AL CERAMIC COMPOSITE

A comprehensive examination of the crystal structure of the VN nitride, coexisting with cubic boron nitride (cBN) in composites produced by high-pressure, high-temperature (HPHT) sintering ( $p = 7.7$  GPa,  $T = 1600 - 2450$  °C) of cBN-VN-Al blend (60 : 35 : 5 vol. %), was conducted using X-ray diffraction method. As a result of calculations, it is shown that the barothermal load induces alterations in the defective crystal structure of the initial VN nitride, which belongs to the NaCl-type structure. Specifically, modification occurs through the migration of additional nitrogen atoms from within the composite to its surfaces. In the VN structure, these extra nitrogen atoms statistically occupy the vertices of octahedrons situated around the vacancies present in the nitrogen sublattice. The enrichment of the cBN-VN-Al composite's surface with nitrogen is expected to positively impact certain surface properties, including microhardness and wear resistance, thereby ensuring high-performance characteristics of the superhard ceramic material designed for high-speed (300-500 m/min) processing of alloyed and stainless steels.

**Keywords:** high pressures, cBN superhard materials, VN nitride, X-ray diffraction method, crystal structure.