

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.04.033>

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>

<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: [alla.kuryliuk@knu.ua](mailto:alla.kuryliuk@knu.ua)

## Формування багатокомпонентних твердих розчинів у системі $cBN-TiC-VN-Al$ за умов спікання композитів під високим тиском

Представлено членом-кореспондентом НАН України С.О. Івахненком

Методом рентгеноструктурного аналізу детально досліджено кристалічну структуру карбіду титану (TiC) і нітриду ванадію (VN), які поряд із супутніми фазами містяться в композитах, отриманих НРНТ (high pressure, high temperature) спіканням (7,7 ГПа, 1750–2300 °С) сумішей  $cBN-TiC-VN-Al$  двох складів (об. %): 60 : 17,5 : 17,5 : 5 і 60 : 25 : 15 : 5. Встановлено, що в результаті твердофазної взаємодії між TiC та VN, а також між TiC та алюмінієм зв'язки у продуктах спікання утворюються багатокомпонентні тверді розчини —  $(Ti,V)(C,N)$  та  $(V,Ti)N$  за температур 1750–1900 °С і  $(Ti,V,Al)(C,N)$  та  $(V,Ti)(N,C)$  за температур 2000–2350 °С. Кристалічні структури цих розчинів належать до модифікованої структури типу NaCl, яка містить додаткову правильну систему точок для розміщення атомів азоту та вуглецю. Визначено їх елементний склад. На основі аналізу отриманих у роботі рентгеноструктурних даних та отриманих раніше даних XEDS досліджень встановлено, що утворення зазначених твердих розчинів відбувається за двома основними механізмами: по-перше, це дифузія вивільнених у результаті розпаду VN та  $cBN$  потоків атомів азоту, які через наявний у реакційній зоні градієнт температур прямують до поверхні композита; по-друге, це міжфазна взаємодія металів Ti та V через границі зерен фаз TiC та VN, що контактують, а також міжфазна взаємодія зерен фази TiC з рідким алюмінієм зв'язки. У перспективі виготовлена певним способом суміш дрібнокристалічних багатокомпонентних карбонітридів  $(Ti,V)(C,N)$  та  $(V,Ti)(N,C)$  може слугувати функціональною домішкою для покращення механічних властивостей виробів з медичного титану ТВ6.

**Ключові слова:** високий тиск, карбід титану, 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., Наконечна О.І. Формування багатокомпонентних твердих розчинів у системі  $cBN-TiC-VN-Al$  за умов спікання композитів під високим тиском. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2024. № 4. С. 33–47. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.04.033>

© 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/>)

**Вступ.** Кубічний нітрид бору (сBN), як відомо, є одним із найтвердіших матеріалів, який поєднує в собі хімічну та термічну стабільність разом із високими фізико-механічними характеристиками [1]. З цієї причини композитні матеріали на основі полікристалічного нітриду бору сBN (PcBN) [2, 3] знайшли широке застосування у створенні різальних інструментів, у тому числі і для високошвидкісного оброблення ( $v$  500 м/хв) загартованих сталей та сплавів на основі нікелю [4]. Якщо матриця із зерен сBN значною мірою забезпечує високу твердість і високотемпературну міцність кераміки, то експлуатаційні характеристики цих матеріалів можуть бути додатково керовані шляхом додавання до цієї матриці певного матеріалу наповнювача, що містить зазвичай тугоплавкі керамічні фази перехідних металів (близько 30—70 об. % наповнювача для PcBN матеріалів групи BL). Саме хімічна природа матеріалу-наповнювача та новоутворених фаз зрештою і визначає різальну здатність вже готового інструменту під час процесу металообробки [5]. Серед таких сBN-керамічних матеріалів, які добре зарекомендували себе під час фінішного оброблення загартованих високолегованих сталей, слід відмітити керамоматричні композити групи BL з *однофазною* зв'язкою з карбідів титану (TiC) [6—8], карбонітриду титану (TiCN) [9] та нітриду ванадію (VN) [10].

Значне поліпшення зносостійкості різального інструменту за високошвидкісного оброблення нікелевого суперсплаву типу Inconel 718 та нержавної сталі AISI 316L притаманно PcBN матеріалам з *двофазними* наповнювачами, в яких TiC комбінується з нітридами перехідних металів VN або ZrN [11]. Комплексне дослідження НРНТ (high pressure, high temperature) спечених у широкому інтервалі температур BL композитів систем сBN—TiC—VN—Al та сBN—TiC—ZrN—Al, виконане авторами роботи [11] методами *рентгенівського фазового* та STEM-XEDS аналізів, переконливо свідчить про утворення в них за високих температур твердих розчинів на основі карбіду титану — (Ti,V)(C,N) та (Ti,Zr)(C,N) відповідно. Проте кількісні характеристики щодо вмісту в TiC додаткових компонент у роботі [11] не наведено.

Як відомо, у результаті рентгенівського дослідження НРНТ спеченого композита методом *рентгенівського фазового аналізу* можна отримати лише дані про наявність у ньому відомих фаз і визначити параметри їх кристалічних ґраток, тоді як одержати достовірні відомості про можливу модифікацію кристалічної структури, яка відбувається з окремою фазовою складовою в процесі реакційної взаємодії, та встановити її склад дає змогу рентгенівське дослідження методом *структурного аналізу*. Саме такі структурні дослідження виконано нами для визначення змін кристалічної структури MeC та MeN, які відбуваються за підвищення температури НРНТ спікання BL композитів систем сBN—{TiC, ZrC, HfC}—Al [12], сBN—{VC, NbC, TaC}—Al [13], сBN—TiN—Al [14] та сBN—VN—Al [15] складу (об. %) 60 : 35 : 5.

За результатами розрахунків кристалічної структури TiN та VN, які містяться в продуктах НРНТ спікання, виявлено [14, 15], що в повному інтервалі досліджених температур під впливом баротермічного навантаження вони модифікуються за рахунок міграції додаткових атомів азоту із середини композита на його поверхню. Ці додаткові атоми азоту в структурах TiN та VN статистично розміщуються по вершинах октаєдрів, розташованих навколо наявних вакансій атомів азоту з основної ґратки типу NaCl [14,15]. Твердофазні реакції в системах сBN—{TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC}—Al ініціюються за температур баротермічного оброблення понад 2000 °С. Це призводить до утворення твердих розчинів

заміщення  $Me_{1-x}Al_xC$ , які містять до 8, 7, 7 та 6 ат. % Al для TiC, VC, ZrC та HfC відповідно [12, 13]. Алюміній у NbC та TaC практично не розчиняється, проте в їх структурах акумулюється азот, який вивільняється під час часткового розпаду cBN [12, 13]. Результати уточнення кристалічної структури також свідчать про те, що механізм накопичення алюмінію в металевій підґратці твердих розчинів  $Me_{1-x}Al_xC$  здійснюється через попереднє утворення вакансій у ґратках вихідних карбідів MeC [12, 13].

**Мета** дослідження — визначення особливостей кристалічної структури TiC та VN, які містяться в НРНТ спечених композитах системи cBN—TiC—VN—Al з комбінованою зв'язкою TiC—VN, і порівняння отриманих при цьому результатів з даними, наведеними раніше для систем cBN—TiC—Al [12] та cBN—VN—Al [15] з однофазною зв'язкою.

**Матеріали і методи дослідження.** Об'єктами дослідження, як і в попередніх дослідженнях [10—15], слугували зразки композитів, отримані авторами статті в Інституті надтвердих матеріалів НАН України ім. В.М. Бакуля (Київ) методом НРНТ спікання в апараті типу тороїд (тиск 7,7 ГПа, температура 1600—2450 °С) попередньо механохімічно активованої шихти (табл. 1).

Дифрактограми синтезованих композитів отримували на рентгенівському дифрактометрі “STOE STADI MP” у мідному фільтрованому випромінюванні, кутовий інтервал зйомки 10—100°, крок сканування 0,015°. Первинне опрацювання рентгенівських даних здійснювали методом повнопрофільного аналізу. Для якісного та кількісного фазового аналізу, уточнення параметрів кристалічної ґратки фазових складових, для структурного аналізу з моделюванням кристалічної структури окремих фаз і уточненням запропонованих моделей (у тому числі коефіцієнтів заповнення атомами відповідних правильних систем точок, координатних і теплових параметрів структури) використовували оригінальний програмний пакет [16], який містить повний комплекс процедури Рітвельда.

**Фазовий склад НРНТ спечених сумішей cBN—TiC—VN—Al (17TiCVN та 25TiCVN).** Результати кількісного фазового аналізу, виконаного за дифрактограмами механохімічно активованих (MX) та НРНТ спечених сумішей cBN—TiC—VN—Al (рис. 1), сумісно із уточненими значеннями параметрів кристалічних ґраток фаз TiC та VN, що містяться в них, наведено в табл. 2. Як було відзначено раніше [11], за високих температур НРНТ спікання реакційна взаємодія компонентів шихти спричиняє утворення незначної кількості  $TiB_2$  (до 2 об. %), а параметри кристалічних ґраток TiC та VN змінюються в усьому температурному інтервалі спікання (табл. 2, рис. 2).

Таблиця 1. Склад і маркер продуктів НРНТ спікання

Шихта	Маркер	Система	Склад шихти (об. %)	Посилання <sup>1</sup>
1	17TiCVN	cBN—TiC—VN—Al	60 : 17,5 : 17,5 : 5	Ця стаття
2	25TiCVN	cBN—TiC—VN—Al	60 : 25 : 10 : 5	Ця стаття
3	35TiC	cBN—TiC—Al	60 : 35 : 5	[12]
4	35VN	cBN—VN—Al	60 : 35 : 5	[15]
5	35TiCN	cBN—TiCN—Al	60 : 35 : 5	Ця стаття

<sup>1</sup> Посилання на статтю, в якій подано рентгеноструктурні дані щодо характеру взаємодії компонентів шихти системи.

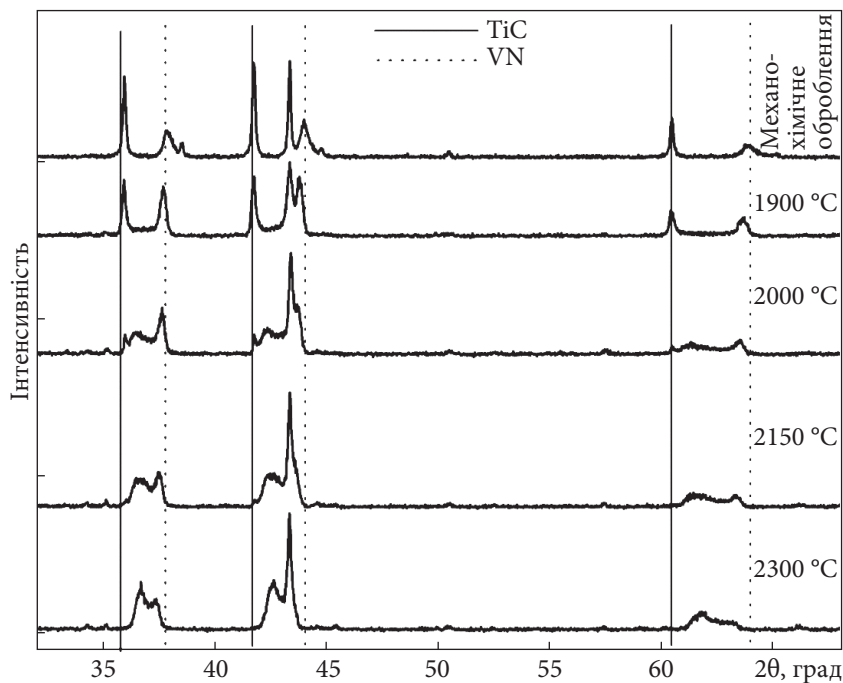


Рис. 1. Фрагменти дифрактограм НРНТ спечених продуктів суміші cBN—TiC—VN—Al. Шихта 1 (17TiCVN)

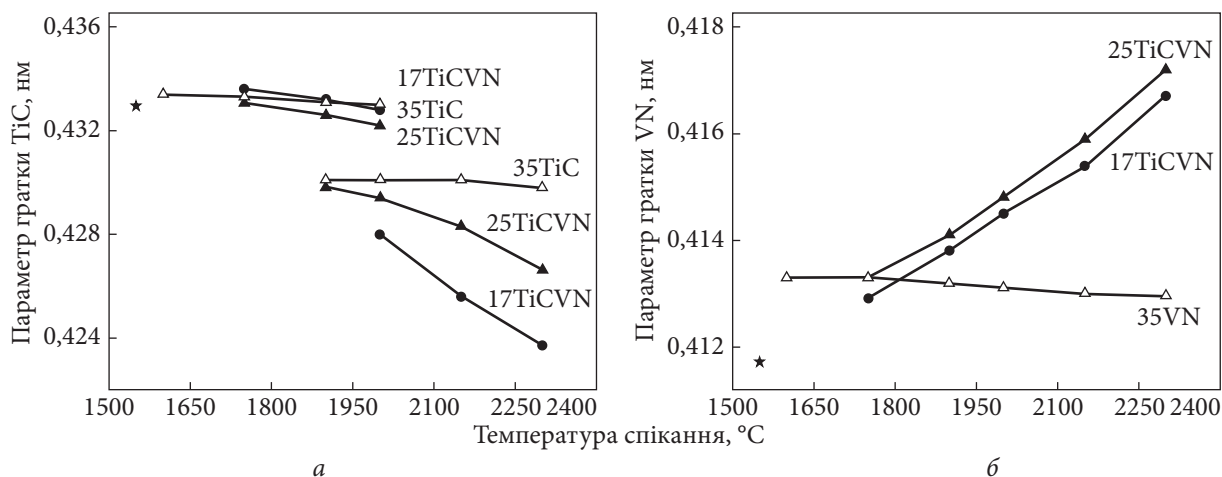


Рис. 2. Залежності параметрів кристалічних ґраток TiC (а) та VN (б), які містяться в НРНТ спечених продуктах (маркери шихти див. у табл. 1). Зірочкою позначено значення параметрів ґраток у механохімічно обробленій суміші 17TiCVN

**Розчинність титану в VN і ванадію в TiC.** Про утворення *взаємних твердих розчинів* у НРНТ спечених продуктах суміші cBN—TiC—VN—Al насамперед може свідчити наявний зсув дифракційних відбиттів фаз TiC та VN назустріч один одному (див. рис. 1). При цьому, коли більший за розміром атом титану (радіус атома титану становить 0,140 нм, атома ванадію — 0,135 нм) розчиняється в VN, параметр ґратки цього нітриду істотно зростає на відміну від навіть деякого зменшення параметра ґратки VN у спеченій суміші

cBN—VN—Al (див. рис. 2, б). Коли ж менший за розміром атом ванадію розчиняється в TiC, то параметр ґратки цього карбиду повинен би істотно зменшуватися, проте це зменшення відбувається стрибкоподібно і характер цієї зміни значно відрізняється від такого для параметра ґратки TiC у НРНТ спеченої суміші cBN—TiC—Al (див. рис. 2, а).

На жаль, методом структурного аналізу неможливо коректно визначити кількість ванадію, що розчиняється в TiC, або кількість титану в VN через абсолютну близькість величин атомних функцій розсіювання титану та ванадію. З цієї ж причини під час подальших структурних розрахунків з визначення у фазах вмісту алюмінію та азоту ми оперували деяким усередненим атомом Ti/V.

Однак певну оцінку величини розчинення титану в VN було виконано лінійною інтерполяцією монотонної залежності параметра ґратки цього нітриду (див. рис. 2, б) за законом Вегарда:  $a_{\text{VN/TiC}} = xa_{\text{VN}} + (1 - x)a_{\text{TiC}}$ , де  $x$  — частка титану, що розчиняється в VN;  $a_{\text{VN/TiC}}$  — значення параметра ґратки VN у НРНТ продуктах спікання;  $a_{\text{VN}} = 0,4117$  нм і  $a_{\text{TiC}} = 0,4329$  нм — значення параметрів ґратки VN та TiC у механохімічно обробленій суміші. Результат розрахованої в такий спосіб частки титану, що розчинюється в VN, подано в табл. 3. Аналогічні розрахунки для першої гілки температурної залежності параметра ґратки TiC (див. рис. 2, а) свідчать про те, що частка ванадію в цьому карбіді за температури 2000 °C досягає  $x \approx 0,03$ .

Отже, розчинність титану в VN за температури 2000 °C становить близько 7 ат. % і досягає  $\approx 12$  ат. % за температури 2300 °C, а розчинність ванадію в TiC значно менша і за температури 2000 °C становить лише 1,5 ат. %.

Таблиця 2. Фазовий склад сумішей cBN—TiC—VN—Al, НРНТ спечених під тиском 7,7 ГПа

Температура спікання, °C	Фазовий склад	Параметр ґратки, а, нм		
		TiC	TiC'	VN
Механохімічне оброблення	cBN (60) + TiC (19) + VN (17) + Al (4)	0,43295	—	0,41172
Шихта 1. cBN—TiC—VN—Al (17TiCVN)				
1750	cBN (64) + TiC (17) + VN (19)	0,4336	—	0,4129
1900	cBN (64) + TiC (17) + VN (19) + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4332	—	0,4138
2000	cBN (66) + TiC' (12) + TiC (5) + VN (17) + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4328	0,4280	0,4145
2150	cBN (64) + TiC' (21) + VN (15) + TiB <sub>2</sub>	—	0,4256	0,4154
2300	cBN (62) + TiC' (25) + VN (13) + TiB <sub>2</sub>	—	0,4237	0,4167
Шихта 2. cBN—TiC—VN—Al (25TiCVN)				
1750	cBN (62) + TiC (24) + VN (14)	0,43307	—	0,4133
1900	cBN (64) + TiC (19) + TiC' (5) + VN (12) + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4326	0,4298	0,4141
2000	cBN (64) + TiC (12) + TiC' (13) + VN (11) + TiB <sub>2</sub>	0,4322	0,4294	0,4148
2150	cBN (64) + TiC' (27) + VN (9) + TiB <sub>2</sub>	—	0,4283	0,4159
2300	cBN (62) + TiC' (32) + VN (6) + TiB <sub>2</sub>	—	0,4266	0,4172

Примітка. Символами TiC, TiC' та VN позначені змінні за складом тверді розчини на основі TiC та VN. У дужках вказано вміст фазової складової (об. %). Вміст Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та TiB<sub>2</sub> не перевищує 2 об. %.

**Вміст азоту в VN та TiC.** Раніше під час уточнення кристалічної структури VN або TiN, які містяться в НРНТ спечених композитах систем cBN—VN—Al [15] і cBN—TiN—Al [14] з однофазною зв'язкою, було встановлено, що їм притаманна модифікована кристалічна структура типу NaCl, в якій атоми азоту частково займають додаткову правильну систему точок. Конкретніше, атоми компонент цих нітридів розміщені за правильними

**Таблиця 3. Розрахований за законом Вегарда вміст титану в твердому розчині  $V_{1-x}Ti_xN$ , який утворюється в продуктах НРНТ спікання під тиском 7,7 ГПа сумішей cBN—TiC—VN—Al**

Температура спікання, °C	Шихта 1 (17TiCVN)		Шихта 2 (25TiCVN)	
	Параметр ґратки, нм	Частка титану, $x$	Параметр ґратки, нм	Частка титану, $x$
1750	0,4129	0,057	0,4133	0,075
1900	0,4138	0,099	0,4141	0,113
2000	0,4145	0,132	0,4148	0,146
2150	0,4154	0,174	0,4159	0,198
2300	0,4167	0,236	0,4172	0,259

**Таблиця 4. Характеристика кристалічної структури (V,Ti)(N,C) і VN, що містяться в продуктах НРНТ спікання під тиском 7,7 ГПа**

Температура спікання, °C	Параметр ґратки, нм	Кількість атомів азоту <sup>1</sup>			Вміст азоту <sup>1</sup> , ат. %	
		Позиція 4(b)	Позиція 24(e)	Загальна кількість атомів	Загальний	Надлишок
4 Ti/V в 4V/Ti в 4(a) 0 0 0; 4q <sub>1</sub> N1 в 4(b) 0,5 0,5 0,5; 24q <sub>2</sub> N2 в 24(e) 0,280 0 0						
Механохімічне оброблення	0,41172	2,94	0	2,94	43,1	0
Шихта 1. cBN—TiC—VN—Al (17TiCVN)						
1750	0,4129	2,59	3,00	5,59	58,3	8,3
1900	0,4138	2,56	2,60	5,16	56,3	6,3
2000	0,4145	2,19	1,79	3,98	49,8	0,1
2150	0,4154	3,30	0,72	4,02	50,1	0,1
2300	0,4167	3,33	0,68	4,01	50,0	0
Шихта 4. cBN—VN—Al (35VN) [15]						
1600	0,4133	3,71	1,84	5,55	58,11	10,11
1750	0,4133	3,68	1,35	5,03	55,70	7,70
1900	0,41319	3,66	1,1	4,76	54,34	6,34
2000	0,41311	3,66	0,7	4,36	52,15	4,15
2150	0,41301	3,68	0,64	4,32	51,92	3,92
2300	0,41296	3,68	0,37	4,05	50,31	2,31

<sup>1</sup> Структурні розрахунки дають сумарну кількість азоту і, можливо, додатково вуглецю, що мігрує, який сумісно із азотом займає позицію 24(e).

системами точок просторової групи  $Fm\bar{3}m$  таким чином:  $4V/Ti$  в  $4(a)$  0 0 0;  $q_1N1$  в  $4(b)$  0,5 0,5 0,5;  $q_2N2$  в  $24(e)$   $x$  0 0 з  $x \approx 0,30$ . При цьому було показано [14, 15], що атоми ванадію або титану повністю займають позицію  $4a$ , тоді як зайняті атомами азоту позиції  $4b$  та  $24e$  тією чи іншою мірою дефектні (відповідні коефіцієнти заповнення позицій  $q_1$  та  $q_2$ ). Крім цього, розчинності алюмінію в VN або TiN не виявлено.

Згідно з результатами структурних розрахунків, описана вище структурна модель притаманна також і кристалічній структурі VN, який міститься в НРНТ спечених продуктах сумішей cBN—TiC—VN—Al. Дані щодо вмісту азоту, отримані під час уточнення цієї моделі, наведено в табл. 4.

Відповідно до рентгеноструктурних розрахунків, кристалічна структура TiC, який міститься в досліджених композитах системи cBN—TiC—VN—Al, також належить до модифікованої структури типу NaCl з додатковою правильною системою точок  $24e$ , в якій, однак, розміщуються як додаткові атоми азоту, так і атоми вуглецю, які частково “перестрибують” туди з позиції  $4b$ , залишаючи в ній вакансії (табл. 5).

Отже, на підставі результатів рентгеноструктурного аналізу встановлено, що фази VN та TiC, які містяться в зовнішніх шарах досліджених продуктів НРНТ спікання сумішей cBN—TiC—VN—Al, накопичують надлишок азоту, величина якого залежить від температури спікання (див. табл. 4, 5). Також показано, що температурний характер зміни перена-

Таблиця 5. Характеристика кристалічної структури (T,V)(C,N) і TiCN, що містяться в продуктах НРНТ спікання під тиском 7,7 ГПа

Температура спікання, °С	Параметр ґратки, нм	Кількість атомів у позиціях				Склад карбиду			
		Ti, V у $4a$	Al у $4a$	C у $4b$	N+C у $24e$	Ti, V	Al	C	N+C <sup>1</sup>
$4q_0$ Ti/V/Al в $4(a)$ 0 0 0; $4q_1$ C в $4(b)$ 0,5 0,5 0,5; $24q_2$ C/N2 в $24(e)$ 0,280 0 0									
Механохімічне оброблення	0,4329	3,79	—	4,00	0	48,5	0	51,5	0
Шихта 2. cBN—TiC—VN—Al (25TiCVN)									
1750	0,4336	3,20	—	2,57	2,15	40,5	0	32,4	27,1
1900	0,4332	3,20	—	3,32	0	49,1	0	50,9	0
2000	0,428	2,87	0,33	2,67	0,75	42,1	6,2	40,4	11,3
2150	0,4256	2,83	0,37	2,14	1,63	39,4	6,5	30,7	23,4
2300	0,4237	2,72	0,48	2,27	3,5	29,4	6,3	25,3	39,0
Шихта 5. cBN—TiCN—Al (35TiCN)									
1600	0,42797	3,44	0,56	3,75	2,19	34,7	5,6	20,2	39,5
1900	0,42845	3,44	0,56	3,79	1,61	36,6	6,0	21,3	36,1
2000	0,42829	3,44	0,56	3,74	1,19	38,4	7,0	22,4	32,8
2150	0,42865	3,43	0,57	3,79	1,09	38,9	6,4	22,7	32,0
2300	0,42967	3,82	0,18	3,96	1,34	39,8	1,9	21,9	36,3
2450	0,42972	3,82	0,18	3,87	1,31	40,4	2,0	22,2	35,3

<sup>1</sup> Структурні розрахунки в позиції  $24(e)$  дають сумарну кількість вуглецю, який “перестрибує” з позиції  $4(b)$ , і азоту, що мігрує по композиту.

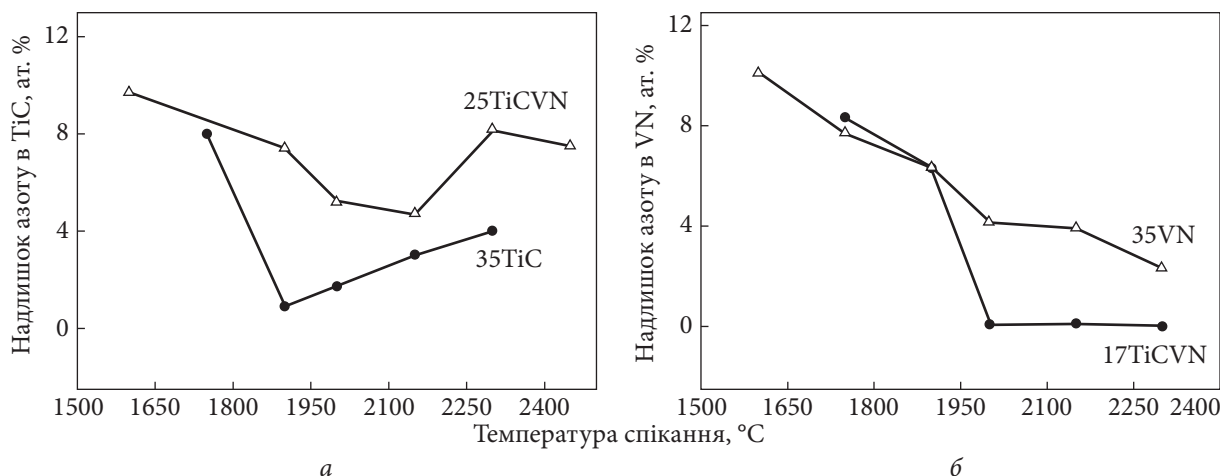


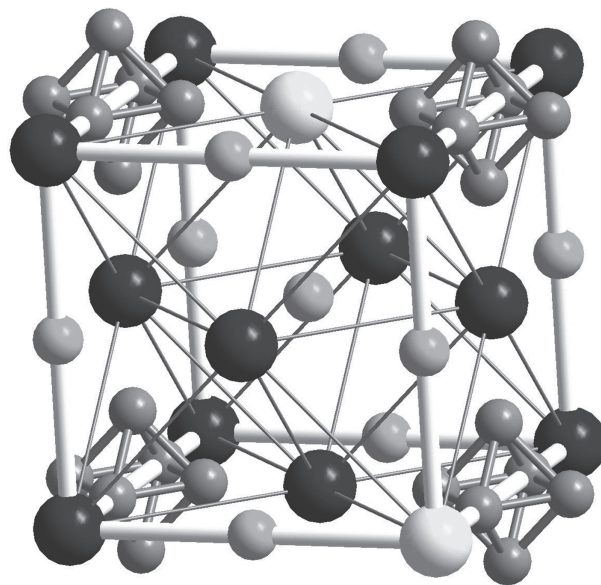
Рис. 3. Залежності надлишку азоту в TiC та TiCN (а) і VN (б), що містяться в НРНТ спечених продуктах (маркери шихти див. у табл. 1)

сичення азотом VN у продуктах НРНТ спікання систем cBN—TiC—VN—Al та cBN—VN—Al подібний (рис. 3, б), тоді як температурний характер зміни перенасичення азотом TiC у продуктах спікання cBN—TiC—VN—Al має спільні риси з аналогічною залежністю для TiCN системи cBN—TiCN—Al (див. рис. 3, а).

**Розчинність алюмінію в TiC.** Отримані нами раніше [15] і в цьому дослідженні структурні розрахунки свідчать про те, що VN не розчинює алюміній. Проте певна розчинність алюмінію з утворенням твердих розчинів (Me,Al)C за температур спікання понад 2000 °C притаманна монокарбідам MeC (де Me — перехідні метали IV та V груп) [12, 13]. Згідно з розрахунками цього дослідження, TiC (коректніше (Ti,V)(C,N)) за високих температур НРНТ спікання суміші cBN—TiC—VN—Al також утворює твердий розчин (Ti,V,Al)(C,N) з вмістом до 6 ат. % Al (див. табл. 5).

**Механізм утворення твердих розчинів (Ti,V)(C,N), (Ti,V,Al)(C,N) і (V,Ti)(N,C) за умов НРНТ спікання сумішей cBN—TiC—VN—Al.** Мікроструктуру спечених за температур 1750—2150 °C сумішей cBN—TiC—VN—Al (17TiCVN та 25TiCVN) докладно вивчено раніше методами SEM, XEDS та STEM [11]. Аналіз отриманих при цьому SEM та STEM зображень свідчить про наявність на мікроструктурі зразків окремих областей, що відображають взаємодію компонентів вихідної порошкової суміші, яка відбувається навіть за низьких температур, а також голчастих виділень TiB<sub>2</sub> та зон локалізації Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (див. табл. 2). На жаль, коректні дані про елементний склад окремих і зазвичай малих за розміром зерен методом XEDS отримати не вдалося, проте відзначено, що в зонах розташування зв'язки карти сигналів від титану, ванадію, вуглецю та азоту перекриваються, причому інтенсивність цих сигналів варіює як від зерна до зерна, так і в межах одного окремого зерна [11]. Так, згідно з результатами XEDS аналізу відокремленого, великого за розміром зерна фази TiC, інтенсивність сигналу від титану збільшується від границі зерна до його центра, тоді як інтенсивність сигналу від ванадію зменшується. Сигнали ж від вуглецю та азоту за інтенсивністю розподілені по досліджуваній області даного зерна більш-менш рівномірно [11]. Отже, наявне перекриття карт XEDS сигналів від титану, ванадію, вуглецю та





**Рис. 4.** Кристалічна структура твердих розчинів  $(\text{Ti},\text{V})(\text{C},\text{N})$ ,  $(\text{Ti},\text{V},\text{Al})(\text{C},\text{N})$  і  $(\text{V},\text{Ti})(\text{N},\text{C})$ : великі темні та світлі кульки — атоми металів Ti, V та Al; менші за розміром сірі кульки — атоми азоту або вуглецю в основній ґратці; сірі кульки по вершинах октаедра — переважно атоми мігрувального азоту

азоту переконливо свідчить про утворення твердого розчину  $(\text{Ti},\text{V})(\text{C},\text{N})$ , склад якого в [11], на жаль, визначено не було.

У цьому дослідженні для визначення елементного складу фаз TiC та VN було також застосовано XRD метод *рентгеноструктурного аналізу*. Слід відзначити, що принциповою відмінністю методів XEDS та XRD є те, що в разі XEDS аналізу реєструється сигнал від окремої, малої за розміром, поверхні зразка ( $\varnothing$  до 100 нм), тоді як у разі XRD структурного аналізу оброблюється сигнал (дифракційна картина), отриманий від поверхні зразка  $\varnothing$  до 15 мм. Тобто XEDS метод дає інформацію про склад *локальної* ділянки поверхні, а XRD структурний метод — *інтегральні* дані про склад окремої фазової складової. Обидва методи доповнюють один одного і в сукупності можуть дати достовірну інформацію про склад досліджуваних фаз. Також відзначимо, що в ході описаного вище XRD рентгеноструктурного дослідження встановлено, що кристалічна структура фаз VN та TiC, що містяться в НРНТ спечених композитах cBN—TiC—VN—Al, належить до моделі нової, модифікованої структури типу NaCl, вперше запропонованої нами в [14] (рис. 4).

Відомо, що енергія дисоціації та температура плавлення VN (1197 кДж/моль, 2050 °С) нижчі за відповідні величини для TiC (1388 кДж/моль, 3260 °С). Тому природно допустити, що розпад VN почнеться вже за малих температур спікання, за яких умови баротермічного навантаження ініціюють дифузійні потоки з атомів азоту, які є продуктом розпаду VN і частково cBN. Через наявний у реакційній зоні градієнт температур зазначені потоки зазвичай прямують до поверхні композита, внаслідок чого і відбувається перенасичення ним поверхні зразків (див. табл. 4, рис. 3, б).

Процеси перебігу дифузії точкових міжвузельних дефектів (мігрувальних атомів азоту та вакансій ґратки в TiN автори роботи [17] змоделивали, застосовуючи методи класичної молекулярної динаміки (AIMD і CMD). У результаті цього моделювання було описано атомістичний процес, який контролює спонтанне утворення пар з міжвузлових атомів  $\text{N}^{\text{I}}$  та вакансій кристалічної ґратки  $\text{N}^{\text{V}}$  (так званих пар Френкеля), які можуть утворюватися на-

віть у бездефектному TiN. Це означає, що атом азоту однієї ґратки залишає своє звичайне положення і зв'язується з атомом азоту сусідньої ґратки. За даними роботи [17] близько 50 % цих процесів призводить також до обміну двома атомами азоту. Іноді при цьому сам мігрувальний міжвузловий атом азоту може сприяти утворенню пари Френкеля, “вириваючи” наявний аніон ґратки з утворенням нової вакансії.

Зіставлення отриманих нами результатів дослідження кристалічної структури фази VN (див. табл. 4) і моделей авторів [17, 18], які описують дифузійне переміщення атомів азоту, свідчить про те, що саме статистичне розміщення атомів азоту по вершинах октаедрів (атоми  $N^I$  в позиції 24e) навколо наявної вакансії в позиції 4b ( $N^V$ ) (див. рис. 4) відповідає утворенню пар Френкеля  $N^I-N^V$ . Причому якщо навколо такої вакансії утворюється дві пари Френкеля, то сусідні міжвузлові атоми  $N^I-N^I$  утворюють зв'язок, що імітує двохатомну молекулу  $N_2$ . Цілком можливо також, що за високих температур спікання до потоку атомів азоту, що дифундують, долучаються атоми вуглецю, які вивільняються під час розкладу TiC.

За високих температур НРНТ спікання в TiC відбувається часткове заміщення атомів металу атомами алюмінію (див. табл. 5), що може бути обумовлено наявністю в продукті спікання рідкого алюмінію. Механізм взаємодії рідкого алюмінію з TiC за нормального тиску в деяких нерівноважних умовах докладно висвітлено в роботі [19], де розглянуто роль міжфазного перехідного шару між цими фазами. Показано, що TiC замість того, щоб за температури зародження основних центрів кристалізації (720 °C) безпосередньо реагувати з алюмінієвим розплавом, фактично вивільняє в цей розплав атоми титану, що сприяє формуванню міжфазного перехідного шару, який містить титан та алюміній. При цьому після вивільнення атомів титану співвідношення вуглецю до титану в TiC за рахунок утворення в металевій підґратці вакансій збільшується, зсуваючи склад карбиду в бік зменшення вмісту титану [19], що і спостерігається у фазі TiC дослідженої суміші (див. табл. 5). Природно, що внаслідок дифузійних процесів атоми алюмінію будуть проникати з розплаву до дефектної ґратки TiC, формуючи при цьому твердий розчин заміщення, який за високих температур може бути стабілізованим.

Отже, взаємодія компонентів шихти, яка відбувається за певних режимів НРНТ спікання сумішей cBN—TiC—VN—Al, зумовлює формування твердих розчинів (Ti,V)(C,N), (Ti,V,Al)(C,N) та (V,Ti)(N,C) за двома основними механізмами: перший — це дифузія вивільнених атомів азоту і, можливо, атомів вуглецю по всьому об'єму композита, другий — міжфазна взаємодія зерен фаз TiC, VN та Al, що контактують. На користь цього висновку свідчать описані вище дані XEDS [11] про рівномірний розподіл по окремому зерну сигналів азоту та вуглецю і градацію сигналів титану та ванадію від границі зерна до його центра.

Таблиця 6. Усереднений склад твердих розчинів, що утворюються за НРНТ спікання під тиском 7,7 ГПа сумішей cBN—TiC—VN—Al, ат. %

Температура спікання, °C	(Ti,V)(C,N)			(Ti,V,Al)(C,N)				(V,Ti)(N,C)		
	Ti+V	C	N	Ti+V	Al	C	N	V	Ti	N
1750—1900	44	50	6	—	—	—	—	41	2	57
2000—2300	—	—	—	37	6	54	3	42	8	50

За результатами рентгеноструктурного дослідження можна оцінити усереднений склад твердих розчинів, що утворилися (табл. 6).

Слід зазначити, що високі експлуатаційні властивості різального інструменту, створеного на основі матеріалу системи cBN—TiC—VN—Al (а саме: підвищення на 80 % продуктивності механічного оброблення ним загартованої інструментальної сталі Caldie [9]), безперечно, обумовлені наявністю в композиті багатокомпонентних фаз, які утворюються в результаті взаємодії фаз зв'язки TiC та VN. Оскільки на сьогодні основним матеріалом для виготовлення виробів протезування є сплав медичного титану ТВ6 складу (мас. %) 89,5 Ti, 6 Al, 4,5 V, природно припустити, що легування цього сплаву близькою за елементним складом сумішшю багатокомпонентних карбонітридів (Ti,V)(C,N) та (V,Ti)(N,C) також може істотно поліпшити його механічні властивості. Отримати ж зазначені фази цілком можливо механохімічним обробленням у планетарному млині певної за складом суміші TiC та VN.

**Висновки.** Методом рентгеноструктурного аналізу вивчено характер твердофазної взаємодії компонент сумішей cBN—TiC—VN—Al двох складів (об. %) 60 : 17,5 : 17,5 : 5 та 60 : 25 : 15 : 5, підданих НРНТ спіканню під тиском 7,7 ГПа в інтервалі температур 1750—2300 °С. Показано, що на основі TiC та VN під дією баротермічного навантаження в цих продуктах спікання утворюються багатокомпонентні тверді розчини (Ti,V)(C,N), (Ti,V,Al)(C,N) і (V,Ti)(N,C), за результатами уточнення кристалічної структури яких доходимо таких висновків.

1. Кристалічна структура кожного із зазначених твердих розчинів належить до модифікованої структури типу NaCl, яка містить додаткову правильну систему точок для розміщення атомів азоту та вуглецю, що мігрують по продукту спікання.

2. За температур спікання 1750—1900 °С тверді розчини мають такий усереднений склад (ат. %): 43 Ti, 1 V, 50 C, 6 N для (Ti,V)(C,N) і 41 V, 2 Ti, 57 N для (V,Ti)(N). За температур спікання 2000—2300 °С усереднений склад такий (ат. %): 37 Ti+V, 6 Al, 54 C, 3 N для (Ti,V,Al)(C,N) і 42 V, 8 Ti, 50 N(C) для (V,Ti)(N,C).

3. Утворення зазначених твердих розчинів відбувається за двома основними механізмами: перший — дифузія вивільнених у результаті розпаду VN та cBN потоків атомів азоту, які через наявний у реакційній зоні градієнт температур прямують до поверхні композита; другий — міжфазна взаємодія металів титану та ванадію через границі зерен фаз TiC та VN, що контактують, а також міжфазна взаємодія зерен фази TiC з рідким алюмінієм зв'язки. На користь цього висновку свідчать дані XEDS [11] про рівномірний розподіл по окремому зерну сигналів азоту та вуглецю і градацію сигналів титану та ванадію від границі зерна до його центра.

4. Виготовлена певним способом суміш дрібнокристалічних багатокомпонентних карбонітридів (Ti,V)(C,N) та (V,Ti)(N,C) може слугувати функціональною домішкою для покращення механічних властивостей виробів з медичного титану ТВ6.

*Роботу виконано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (тема № 24БФ051-01 “Синтез біосумісних металокерамічних композитів для підвищення зносостійкості медичних інструментів та імплантів на основі титану”; за договором № РН 14-2023 від 24.05.2023 на виконання НТР “Розробка нових надтвердих композиційних матеріалів на основі кубічного нітриду бору для робочих елементів різального інструменту нового покоління”).*

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Dub S.N., Petrusha I.A. Mechanical properties of polycrystalline cBN obtained from pyrolytic gBN by direct transformation technique. *High Pressure Res.* 2006. **26**, № 2. P. 71–77. <https://doi.org/10.1080/08957950600764239>
2. Sumiya H., Uesaka S., Satoh S. Mechanical properties of high purity polycrystalline cBN synthesized by direct conversion sintering method. *J. Mater. Sci.* 2000. **35**. P. 1181–1186. <https://doi.org/10.1023/A:1004780218732>
3. 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>
4. Poulachon G., Bandyopadhyay B.P., Jawahir I.S., Pheulpin S., Seguin E. Wear behavior of CBN tools while turning various hardened steels. *Wear.* 2004. **256**. P. 302–310. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00414-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00414-9)
5. Gutnichenko O., Bushlya V., Zhou J., Ståhl J.-E. Tool wear and machining dynamics when turning high chromium white cast iron with pcBN tools. *Wear.* 2017. **390–391**. P. 253–269. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.08.005>
6. Benko E., Stanislaw J.S., Królicka B., Wyczesany A., Barr T.L. CBN–TiN, cBN–TiC composites: chemical equilibria, microstructure and hardness mechanical investigations. *Diam. Relat. Mater.* 1999. **8**, № 10. P. 1838–1846. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00131-4)
7. Chiou S.-Y., Ou S.-F., Jang Y.-G., Ou K.-L. Research on CBN/TiC composites Part1: Effects of the cBN content and sintering process on the hardness and transverse rupture strength. *Ceram. Int.* 2013. **39**, № 6. P. 7205–7210. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.02.066>
8. Стратійчук Д.А., Туркевич В.З., Сліпченко К.В., Мельнічук Ю.О., Туркевич Д.В. Спінання, фізико-технічні характеристики та ДТА-ТГ аналіз карбидовмісних композитів, отриманих в системах cBN–MeC<sub>x</sub>–(Al), де Me – Ti, Zr, V, Cr, Ta. *Інструментальне матеріалознавство*. 2020. **23**, № 1. P. 194–203.
9. Peng Y., Hezhuo M., Peng Z. Development of TiCN-based cermets: Mechanical properties and wear mechanism. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. **39**. P. 78–89. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.07.001>
10. 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>
11. 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>
12. Білявіна Н.М., Туркевич В.З., Курилюк А.М., Стратійчук Д.А., Наконечна О.І., Когутюк П.П., Стасюк Л.П. Вплив спікання в умовах високих температур і тиску та механохімічного синтезу на кристалічну структуру монокарбідів TiC, ZrC, HfC. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2023. № 3. С. 40–48. <https://doi.org/10.15407/dopovid2023.03.040>
13. Belyavina N.M., Stratiichuk D.A., Kuryliuk A.M., Turkevich V.Z., Nakonechna O.I., Kogutyuk P.P., Stasuk L.P. Effect of HPHT sintering on crystal structure of NbC and TaC carbides in PcBN composites of cBN–NbC–Al and cBN–TaC–Al systems. *J. Nano- Electron. Phys.* 2023. **15**, № 3. P. 03030-1–03030-4. [https://doi.org/10.21272/jnep.15\(3\).03030](https://doi.org/10.21272/jnep.15(3).03030)
14. 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/dopovid2022.02.058>
15. Білявіна 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 термобаричного спікання керамоматричного композита в системі cBN–VN–Al. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2024. № 1. С. 20–29. <https://doi.org/10.15407/dopovid2024.01.020>

16. 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>
17. 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**, № 5. 054301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.054301>
18. 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)
19. Yang H., Qian Z., Chen H., Zhao X., Han G., Du W., Nie X., Zhao K., Liu G., Sun Q., Gao T., Zhou J., Nie J., Liu X. A new insight into heterogeneous nucleation mechanism of Al by non-stoichiometric TiC<sub>x</sub>. *Acta Mater.* 2022. **233**. 117977. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117977>

Надійшло до редакції 06.03.2024

## REFERENCES

1. Dub, S. N. & Petrusha, I. A. (2006). Mechanical properties of polycrystalline cBN obtained from pyrolytic gBN by direct transformation technique. *High Pressure Res.*, 26, No. 2. pp. 71-77. <https://doi.org/10.1080/08957950600764239>
2. Sumiya, H., Uesaka, S. & Satoh, S. (2000). Mechanical properties of high purity polycrystalline cBN synthesized by direct conversion sintering method. *J. Mater. Sci.*, 35, pp. 1181-1186. <https://doi.org/10.1023/A:1004780218732>
3. 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>
4. Poulachon, G., Bandyopadhyay, B. P., Jawahir, I. S., Pheulpin, S. & Seguin, E. (2004). Wear behavior of CBN tools while turning various hardened steels. *Wear*, 256, pp. 302-310. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00414-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00414-9)
5. Gutnichenko, O., Bushlya, V., Zhou, J. & Ståhl, J.-E. (2017). Tool wear and machining dynamics when turning high chromium white cast iron with pcBN tools. *Wear*, 390-391, pp. 253-269. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.08.005>
6. Benko, E., Stanisław, J. S., Królicka, B., Wyczęsany, A. & Barr, T. L. (1999). cBN—TiN, cBN—TiC composites: chemical equilibria, microstructure and hardness mechanical investigations. *Diam. Relat. Mater.*, 8, No. 10, pp. 1838-1846. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00131-4)
7. Chiou, S.-Y., Ou, S.-F., Jang, Y.-G. & Ou, K.-L. (2013). Research on CBN/TiC composites Part1: Effects of the cBN content and sintering process on the hardness and transverse rupture strength. *Ceram. Int.*, 39, No. 6, pp. 7205-7210. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.02.066>
8. Stratiichuk, D. A., Turkevich, V. Z., Slipchenko, K. V., Melniichuk, Yu. O. & Turkevich, D. V. (2020). Sintering, physical and technical characteristics as well as DTA-TG analysis of carbide-containing composites obtained in cBN—MeC<sub>x</sub>—(Al) systems, where Me — Ti, Zr, V, Cr, Ta. *Instrumentalne materialoznavstvo*, 23, No. 1, pp. 194-203 (in Ukrainian).
9. Peng, Y., Hezhuo, M. & Peng, Z. (2013). Development of TiCN-based cermets: Mechanical properties and wear mechanism. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 39, pp. 78-89. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.07.001>
10. 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>
11. 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>

12. Belyavina, N. M., Turkevich, V. Z., Kuryliuk, A. M., Stratiichuk, D. A., Nakonechna, O. I., Kogutyuk, P. P. & Stasuk, L. P. (2023). Effect of sintering under high temperatures and pressure and mechanical alloying on the crystal structure of the TiC, ZrC, HfC monocarbides. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 3, pp. 40-48 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2023.03.040>
13. Belyavina, N. M., Stratiichuk, D. A., Kuryliuk, A. M., Turkevich, V. Z., Nakonechna, O. I., Kogutyuk, P. P. & Stasuk, L. P. (2023). Effect of HPHT sintering on crystal structure of NbC and TaC carbides in PcBN composites of cBN—NbC—Al and cBN—TaC—Al systems. *J. Nano- Electron. Phys.*, 15, No. 3, pp. 03030-1-03030-4. [https://doi.org/10.21272/jnep.15\(3\).03030](https://doi.org/10.21272/jnep.15(3).03030)
14. 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>
15. Belyavina, N. M., Turkevich, V. Z., Kuryliuk, A. M., Stratiichuk, D. A., Stasuk, L. P., Nakonechna, O. I. & Kogutyuk, P. P. (2024). Structural changes of vanadium nitride under the conditions of thermobaric sintering in the cBN—VN—Al ceramic composite. *Dopov. Nac. akad. nauk. Ukr.*, No. 1, pp. 20-29 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.01.020>
16. 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>
17. 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, No. 5, 054301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.054301>
18. 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)
19. Yang, H., Qian, Z., Chen, H., Zhao, X., Han, G., Du, W., Nie, X., Zhao, K., Liu, G., Sun, Q., Gao, T., Zhou, J., Nie, J. & Liu, X. (2022). A new insight into heterogeneous nucleation mechanism of Al by non-stoichiometric TiC<sub>x</sub>. *Acta Mater.*, 233, 117977. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117977>

Received 06.03.2024

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>

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

<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: alla.kuryliuk@knu.ua

#### FORMATION OF MULTICOMPONENT SOLID SOLUTIONS IN cBN—TiC—VN—Al SYSTEM AT HIGH PRESSURE COMPOSITE SINTERING

The structure of titanium carbide TiC and vanadium nitride VN, which together with associated phases exist in composites made from cBN-TiC-VN-Al charge of two compositions (vol. %): 60 : 17.5 : 17.5 : 5 and 60 : 25 : 15 : 5 by high pressure — high temperature sintering (HPHT) sintering (7.7 GPa, 1750—2300 °C) has been studied by X-ray diffraction methods. It was found that multicomponent solid solutions of the type (Ti,V,Al)(C,N) and (V,Ti)(N,C) are formed during sintering at 2000—2350 °C as a result of solid-phase interaction between TiC and VN, as well as between TiC and Al. It is shown that the crystal structures of these solutions belong to the modified NaCl type, which contains an additional regular system of points to accommodate nitrogen and carbon atoms. The elemental content of these crystal structures is also determined. Analyzing the X-ray diffraction data obtained in this work and earlier XEDS results, it is shown that the formation of these solid solutions occurs by two main mechanisms. First, it is the diffusion flux of nitrogen atoms released as a result of decomposition of VN and cBN. These fluxes are directed upward toward the composite surface due to the temperature gradient in the reaction zone. Secondly, it is the interfacial interaction of Ti and V metals through the interfaces of contacting grains of TiC and VN phases, as well as the interfacial interaction of TiC grains with liquid Al binder. In perspective, the mixture of fine crystalline multicomponent carbonitrides (Ti,V)(C,N) and (V,Ti)(N,C), fabricated in a certain way, can serve as a functional alloying element to improve the mechanical properties of medical titanium TV6.

**Keywords:** high pressure, titanium carbide, vanadium nitride, X-rays diffraction, crystal structure.