

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2025.01.003>

УДК 621.762; 538.9; 539.26

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

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

**В.В. Дібров**, <https://orcid.org/0009-0005-8346-9254>

**М.П. Семенко**, <https://orcid.org/0000-0001-5664-4647>

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ, Україна

E-mail: [alla.kuryliuk@knu.ua](mailto:alla.kuryliuk@knu.ua)

## Кінетика взаємодії карбіду титану з нітридом ванадію за умов механохімічного синтезу сумішей TiC—VN

Представлена академіком НАН України В.З. Туркевичем

Проведено детальне рентгенівське дослідження покровоко відібраних продуктів механохімічного оброблення в планетарному млині трьох сумішей системи TiC—VN зі співвідношенням компонентів (мол. %) 2 : 1, 1 : 1 та 1 : 2. У результаті уточнення кристалічних структур TiC та VN виявлено, що механохімічна активація цих сумішей насамперед зумовлює накопичення в них точкових дефектів. При цьому частина атомів титану або ванадію переміщується в тетраедричні пори структур, залишаючи металеві підґратки вакантними. Цей процес супроводжується тим, що частина атомів металу залишає структури TiC або VN з формуванням в зоні реакції млина окремих кластерів відповідного металу. Утворення окремих кластерів титану або ванадію в поєднанні з накопиченням структурних вакансій створює передумови для подальшого формування взаємних твердих розчинів заміщення, усереднений склад яких за даних режимів механохімічного синтезу становить (ат. %): 47 Ti, 6 V та 47 C для (Ti,V)C; 41 V, 7 Ti та 52 N для (V,Ti)N. Докладно розглянуто кінетику процесу формування зазначених твердих розчинів. Отримані фінальні нанокристалічні порошки (розмір кристалітів до 20 нм) механохімічно оброблених сумішей TiC—VN будуть апробовані як добавки для поліпшення функціональних властивостей сплавів медичного титану.

**Ключові слова:** механохімічний синтез, карбід, нітрид, кристалічна структура, рентгенівська дифрактометрія.

**Вступ.** Тугоплавким сполукам TiC та VN притаманний набір унікальних фізико-хімічних властивостей, таких як високі температура плавлення і твердість, хороша теплопровідність, висока хімічна стабільність тощо, завдяки чому їх широко використовують в багатьох промислових сферах. Зокрема, вони знайшли своє успішне застосування як індивіду-

Цитування: Білявина Н.М., Курилюк А.М., Дібров В.В., Семенко М.П. Кінетика взаємодії карбіду титану з нітридом ванадію за умов механохімічного синтезу сумішей TiC—VN. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2025. № 1. С. 3—12. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2025.01.003>

© Видавець ВД «Академперіодика» НАН України, 2025. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

альні добавки для покращення функціональних властивостей PсBN керамік на основі кубічного нітриду бору (сBN) [1–3], а також для поліпшення функціональних властивостей титанових сплавів медичного призначення [4, 5].

Проте істотне збільшення зносостійкості різального інструменту за умов високошвидкісного оброблення нікелевого суперсплаву типу Inconel 718 і нержавної сталі AISI 316L виявили PсBN матеріали з двофазним наповнювачем, в яких TiC комбінується з VN [6]. Докладне дослідження характеру взаємодії компонентів PсBN кераміки сBN—TiC—VN—Al складу (об. %) 60 : 17,5 : 17,5 : 5 за умов високого тиску (НРПТ спікання) показує, що однією з причин поліпшення експлуатаційних характеристик цього матеріалу може бути утворення в продуктах спікання багатокомпонентних твердих розчинів (Ti,V)(C,N) та (V,Ti)N на основі вихідних сполук TiC та VN [7].

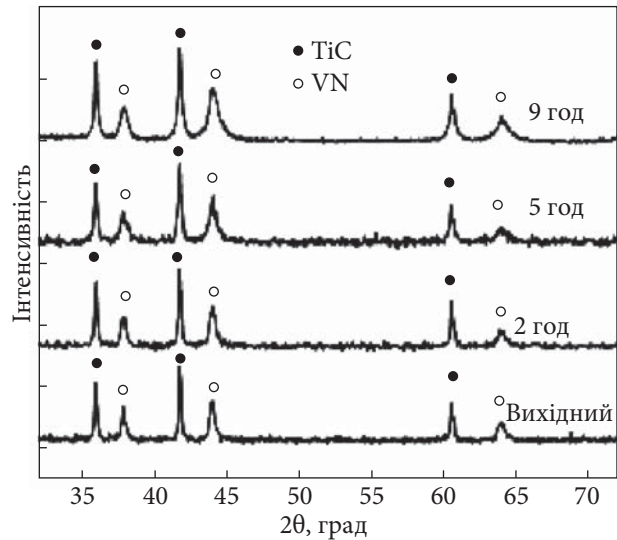
Механохімічне оброблення вихідних сумішей у планетарному млині є одним з ефективних методів синтезу, який також може забезпечити утворення твердих розчинів, до того ж у нанокристалічному стані. Так, наші дослідження взаємодії TiN та VN за умов механохімічного оброблення еквімолярної суміші TiN—VN виявило схильність до утворення взаємних твердих розчинів (Ti,V)N і (V,Ti)N, як це відбувається і під час НРПТ спікання цієї суміші [8].

**Мета.** Зважаючи на викладене вище, мета дослідження полягала в детальному вивченні кінетики процесу взаємодії TiC з VN під час механічного синтезу у високоенергетичному планетарному млині трьох сумішей TiC—VN з різним співвідношенням компонентів шихти.

**Матеріали і методи.** Суміші вихідних порошків TiC та VN із співвідношенням компонентів шихти (мол. %) 2 : 1, 1 : 1 та 1 : 2 (маса кожної підготовленої суміші становила 3 г), які позначатимемо 2TiC—1VN, 1TiC—1VN та 1TiC—2VN відповідно, поміщали у сталеві стакани для подальшого механохімічного оброблення у високоенергетичному планетарному кульовому млині. Шихту розмелювали з використанням сталевих кульок діаметром 10 мм. Співвідношення маси кульок до порошку становило 20 : 1. Оброблення шихти здійснювали за швидкості обертання 1400 об/хв у циклічному режимі: 10 хв оброблення і 20 хв охолодження. За такого режиму температура робочої зони млина під час експерименту не перевищувала 100 °С.

Фазові перетворення, які під час механохімічного оброблення зазнають TiC та VN, досліджували методом рентгенівської дифракції на тестових зразках, відібраних через кожні 60 хв розмелювання вихідних сумішей у планетарному млині. Рентгенівські дані отримували на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3М (CuK<sub>α</sub>-випромінювання) у дискретному режимі за таких параметрів сканування: діапазон знімання 2θ = (20÷100)°, крок сканування 0,05°, час експозиції в кожній точці 3 с. Для аналізу та інтерпретації дифрактограм використовували оригінальний програмний пакет [9], що містить повний комплекс стандартних процедур Рітвельда, у тому числі первинне опрацювання отриманих даних, якісний та кількісний фазовий аналіз з уточненням за методом найменших квадратів параметрів ґраток окремих фазових складових, тестування запропонованих структурних моделей і уточнення параметрів кристалічної структури фаз (включаючи координати атомів, ступінь заповнення атомних позицій, температурні поправки тощо).

**Результати і їх обговорення.** У результаті рентгенівського дослідження відібраних тестових зразків виявлено, що за фазовим складом механохімічно оброблені суміші міс-



**Рис. 1.** Фрагменти дифрактограм тестових зразків, відібраних від суміші 1TiC—1VN на різних стадіях її механохімічного оброблення

тять вихідні сполуки, молярне співвідношення між якими тією чи іншою мірою відповідає складу вихідної шихти. Це добре видно з рис. 1, який містить дифрактограми, отримані від тестових зразків суміші 1TiC—1VN на різних стадіях її механохімічного оброблення. Проте параметри ґраток TiC та VN із часом механохімічного оброблення істотно варіюють, причому характер цієї зміни не залежить від вмісту в суміші конкретної фази (табл. 1, рис. 2).

Для зіставлення характеру зміни під час механохімічного оброблення параметрів ґраток TiC та VN було введено відносну величину їх спотворень  $a_p$ , яку розраховували за формулою:  $\varepsilon (\%) = 100(a_t - a_0)/a_0$ , де  $a_t$  — значення параметрів ґратки за певного часу ( $t$ ) механохімічного оброблення, а  $a_0$  — ці значення у вихідній суміші (див. табл. 1). З рис. 3, який ілюструє зміну цих величин для TiC та VN в еквімолярній суміші 1TiC—1VN, добре видно, що спотворення кристалічної ґратки в VN значно більші, ніж у TiC. Аналогічний характер змін притаманний величинам спотворень кристалічних ґраток TiC та VN у сумішах двох інших складів. Загалом умовно можна розглядати три окремі області механохімічного оброблення (I, II та III), у межах яких характер зміни параметрів ґраток є дещо індивідуальним (див. рис. 2, 3).

З метою з'ясування причин наявної зміни значень спотворення ґраток ( $\varepsilon$ ) (див. рис. 3) спочатку уточнювали кристалічні структури фаз TiC і VN у вихідній шихті та в механохімічно оброблених сумішах у рамках моделі структури типу NaCl. У результаті розрахунків встановлено, що лише кристалічні структури вихідних порошків TiC та VN, як і має бути, належать до цього типу (табл. 2). Для поліпшення збігу між експериментальними і розрахованими значеннями інтенсивностей відбиттів дифрактограм (для зменшення величини фактору розбіжності  $R_B$ ) для опису кристалічних структур механохімічно оброблених фаз TiC та VN було запропоновано та протестовано декілька варіантів пробних моделей. Результати аналізу найбільш придатних з цих моделей (див. табл. 2), свідчать про те, що в процесі механохімічного оброблення кристалічні структури VN та TiC зазнають певних перетворень. Подані в табл. 2 моделі кристалічних структур механохімічно оброблених фаз TiC та VN докладніше описані нами в роботі [10].

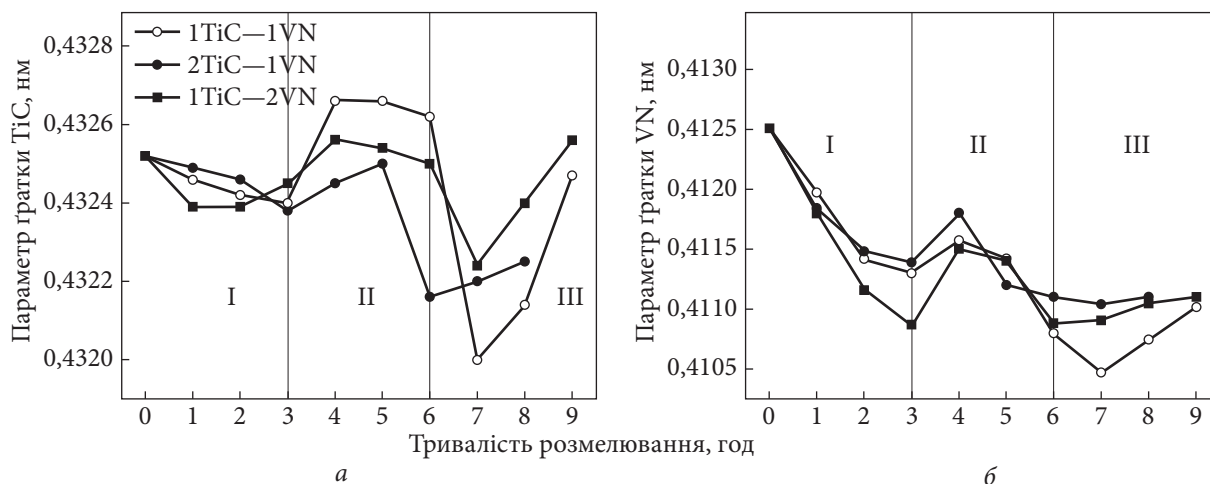


Рис. 2. Залежності параметрів ґраток TiC (а) та VN (б) від тривалості механохімічного оброблення сумішей TiC—VN у планетарному млині

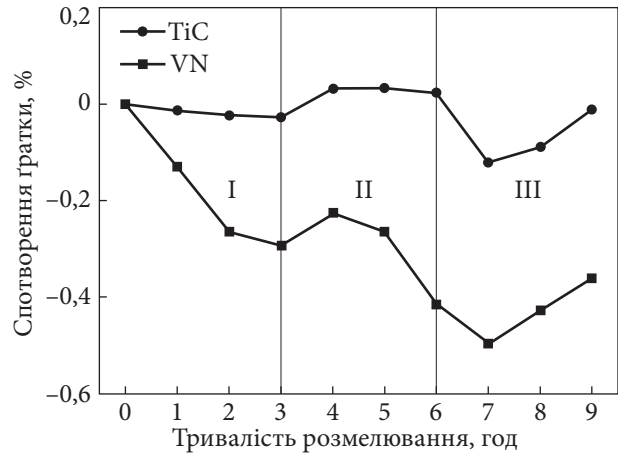
Насамперед у результаті розрахунків, виконаних у рамках запропонованих моделей (див. табл. 2), було показано, що в структурах механохімічно оброблених фаз TiC та VN атоми вуглецю або атоми азоту повністю заповнюють притаманну їм позицію. Проте позиції, які займають атоми ванадію або титану, в тому чи іншому ступені вакантні, оскільки величини їх заповнення атомами металів менші за одиницю, тобто  $q_1 < 1$  і  $q_2 < 1$ . При цьому частку вакансій в основній металічній підґратці (аналог позиції 4а у вихідній структурі типу NaCl) показує величина  $(1 - q_1)$ , а частку атомів металу, занурених у міжвузля структур TiC та VN, — величина  $q_2$ .

Використовуючи наведені в табл. 2 моделі кристалічних структур, для кожного TiC та VN, які містяться в механохімічно оброблених сумішах 1TiC—1VN, 2TiC—1VN та 1TiC—2VN, розраховували значення коефіцієнтів  $q_1$  та  $q_2$ , а отримані при цьому дані викорис-

Таблиця 1. Параметри ґраток фазових складових у механохімічно оброблених сумішах TiC—VN, нм<sup>1</sup>

Час оброблення, год	2TiC—1VN		1TiC—1VN		1TiC—2VN	
	TiC	VN	TiC	VN	TiC	VN
0	0,43252	0,41251	0,43252	0,41251	0,43252	0,41251
1	0,43249	0,41184	0,43246	0,41197	0,43239	0,4118
2	0,43246	0,41148	0,43242	0,41142	0,43239	0,41116
3	0,43238	0,41139	0,4324	0,4113	0,43245	0,41087
4	0,43245	0,4118	0,43266	0,41158	0,43256	0,4115
5	0,4325	0,4112	0,43266	0,41142	0,43254	0,4114
6	0,43216	0,4111	0,43262	0,4108	0,4325	0,41088
7	0,4322	0,41104	0,432	0,41047	0,43224	0,41091
8	0,43225	0,4111	0,43214	0,41075	0,4324	0,41105
9	—	—	0,43247	0,41102	0,43256	0,4111

<sup>1</sup> Похибка у визначенні параметра ґратки не перевищує 0,02 %.



**Рис. 3.** Залежності спотворень параметрів кристалічних ґраток TiC та VN під час механохімічного оброблення суміші 1TiC—1VN

товували для визначення частки заповнення атомами металу тетраедричних пор структур цих фаз, а також частки вакансій в основній металічній підґратці. Зазначені величини (ступінь заповнення атомами металу тетраедричних пор та процентний вміст вакансій в металічній підґратці) наведені на рис. 4 і 5 у вигляді відповідних графіків їх залежностей від часу розмелювання сумішей у планетарному млині (до уваги брали лише фази TiC та VN з їх вмістом у вихідних сумішах 67 або 50 мол. %).

Отримані результати рентгеноструктурних розрахунків дають змогу проаналізувати кінетику взаємодії TiC з VN, яка відбувається на певних етапах механохімічного синтезу різних за складом сумішей системи TiC—VN.

1. Початок механохімічного оброблення (область I) характеризується переміщенням частини атомів титану або ванадію в тетраедричні пори їх ґраток (див. рис. 4), залишаючи їх металеві підґратки вакантними (див. рис. 5). У нітриді ванадію процес переміщення атомів у міжвузля супроводжується також і тим, що частина з цих атомів залишає структуру

**Таблиця 2.** Моделі кристалічних структур TiC та VN, у результаті розрахунку в рамках яких фактор розбіжності  $R_B$  не перевищує 0,015

Фаза	Вихідний порошок	Механохімічно оброблена суміш	
		Області I, II	Область III
TiC	$Fm\bar{3}m$ № 225 $a_c = a^1$ 4Ti в 4a 0 0 0 4C в 4b ½ ½ ½	$R\bar{3}m$ № 160 $a_R = \frac{1}{2}\sqrt{2}a^1, c_R = \sqrt{3}a^1$ 3 $q_1$ Ti(1) в 3a 0 0 0 3 $q_2$ Ti(2) в 3a 0 0 $\approx 0,360$ 3C в 3a 0 0 ½	$R\bar{3}m$ № 160 $a_R = \frac{1}{2}\sqrt{2}a^1, c_R = \sqrt{3}a^1$ 3 $q_1$ Ti(1)/V в 3a 0 0 0 3 $q_2$ Ti(2) в 3a 0 0 $\approx 0,360$ 3C в 3a 0 0 ½
VN	$Fm\bar{3}m$ № 225 $a_c = a^1$ 4V в 4a 0 0 0 4N в 4b ½ ½ ½	$Fm\bar{3}m$ № 225 $a_c = a^1$ 4 $q_1$ V(1) в 4a 0 0 0 8 $q_2$ V(2) в 8c ¼ ¼ ¼ 4N в 4b ½ ½ ½	$Fm\bar{3}m$ № 225 $a_c = a^1$ 4 $q_1$ V(1)/Ti в 4a 0 0 0 24 $q_2$ V(2) в 24e ¼ 0 0 4N в 4b ½ ½ ½

<sup>1</sup> Величини параметрів ґраток, які наведені в табл. 1.

з формуванням у зоні реакції окремих кластерів ванадію. Формування кластерів титану на цьому етапі не відбувається, оскільки, згідно зі структурними розрахунками, частка атомів титану в міжвузлях TiC строго відповідає відсотку вакансій, що утворилися, тоді як у VN частка вакансій значно більша за частку атомів ванадію в міжвузлях (табл. 3).

2. На другому етапі механохімічного оброблення (область II) також домінують описані вище процеси переміщення атомів металів у міжвузля і накопичення структурних вакансій, проте інтенсивність цих процесів дещо змінюється (див. рис. 4, 5), а TiC вже втрачає частину атомів титану з формуванням у реакційній зоні млина окремих кластерів. Щодо VN, то процес формування кластерів настільки інтенсивний, що сліди ванадію навіть були зафіксовані рентгенографічно.

3. На третьому етапі механохімічного синтезу (область III) процес переміщення атомів титану або ванадію в міжвузля, досягнувши свого насичення, практично припиняється (див. рис. 4), а частка структурних вакансій в TiC та VN стрімко зменшується (див. рис. 5) за рахунок їх заповнення наявними в зоні реакції млина атомами ванадію або титану відповідно. Тобто на третьому етапі починається утворення взаємних твердих розчинів. Згідно з рентгеноструктурними розрахунками, усереднений склад граничних твердих розчинів за цього процесу механохімічного синтезу становить, ат. %: 47 Ti, 6 V та 47 C для (Ti,V)C; 41 V, 7 Ti та 52 N для (V,Ti)N.

Описані вище процеси утворення—заповнення структурних вакансій і переміщення атомів у міжвузля, безумовно, впливають на величину параметрів ґраток фаз TiC та VN. Як свідчать результати аналізу рис. 3, накопичення на першому етапі вакансій зумовлює зменшення параметрів ґраток, тоді як їх заповнення на третьому етапі спричиняє поступове збільшення параметрів ґраток.

**Висновки.** Закономірності кінетики взаємодії TiC з VN, які встановлені виключно на основі результатів уточнення кристалічних структур цих фаз під час їх рентгеноструктурного дослідження, повністю відповідають наявним положенням теорії процесу меха-

Таблиця 3. Частка вакансій у металічних підґратках TiC та VN у механохімічно обробленій суміші 1TiC—1VN (величина  $q_1$ ) і частка атомів металу в їх міжвузлях (величина  $q_2$ )

Час оброблення, год	Область	TiC		VN	
		$q_1$	$q_2$	$q_1$	$q_2$
0		0	0	0	0
1	I	0,08	0,08	0,09	0
2		0,11	0,11	0,12	0,03
3		0,15	0,15	0,13	0,04
4	II	0,18	0,18	0,13	0,05
5		0,25	0,22	0,13	0,06
6		0,26	0,23	0,12	0,07
7	III	0,24	0,23	0,11	0,08
8		0,17	0,22	0,10	0,09
9		0,08	0,21	0,07	0,08

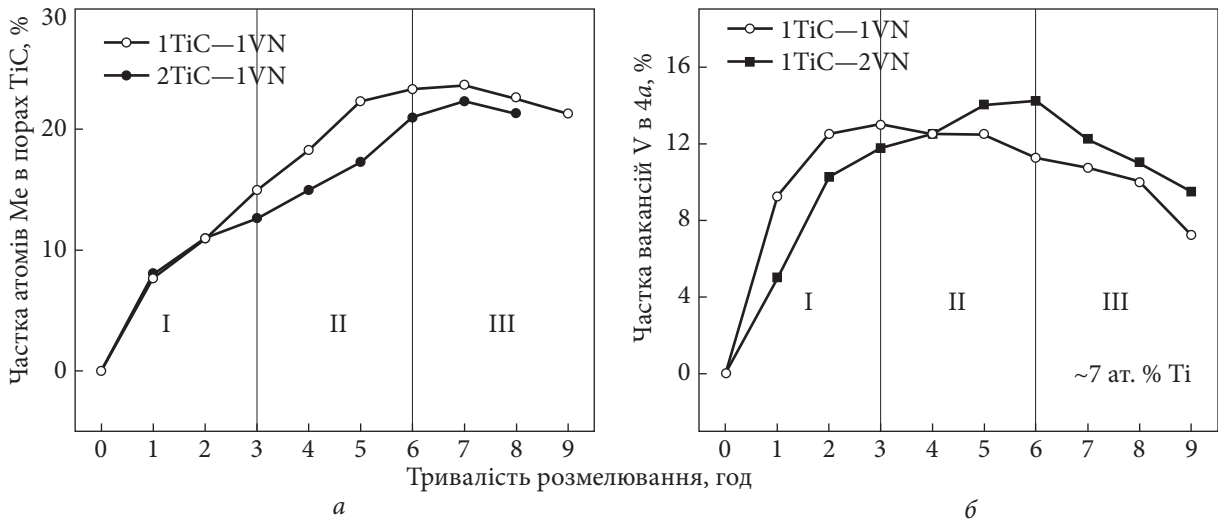


Рис. 4. Залежності частки атомів металу, занурених у тетраедричні пори структур TiC (а) та VN (б), від тривалості механохімічного оброблення сумішей TiC—VN у планетарному млині

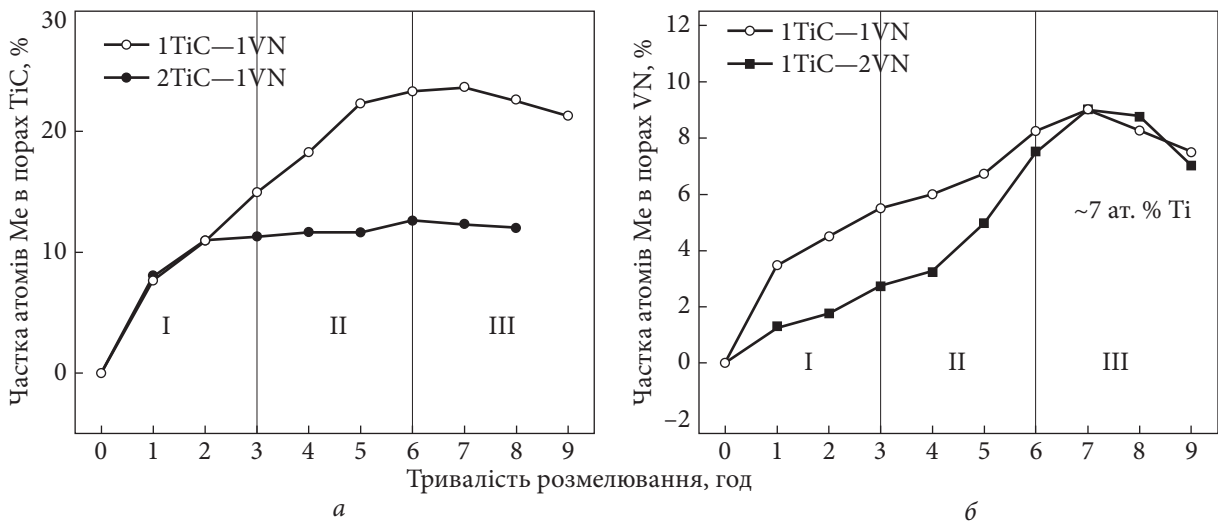


Рис. 5. Залежності частки вакансій у металічній підґратці структур TiC (а) та VN (б) від тривалості механохімічного оброблення сумішей TiC—VN у планетарному млині

нохімічного синтезу. А саме: вважається, що основою механохімічного синтезу під час оброблення твердих сумішей є те, що під дією прикладених механічних напруг у матеріалі ініціюється процес утворення точкових дефектів, який призводить до часткового порушення кристалічної структури і створення активних центрів для подальших хімічних реакцій. Саме такі процеси і відбуваються в карбіді титану та нітриді ванадію під час механохімічного оброблення у високоенергетичному планетарному млині різних за складом сумішей TiC—VN.

Ступінь механохімічного впливу на TiC та VN цілком пояснюється термодинамічними характеристиками і фізичними властивостями цих фаз. А саме: збільшення величин

енергії дисоціації (1197 кДж/мол для VN і 1388 кДж/мол для TiC), температури плавлення (2050 °C для VN і 3260 °C для TiC) та модуля пружності (210 ГПа для VN і 494 ГПа для TiC) у ряду фаз VN → TiC пояснює те, що VN є найбільш схильним до формування окремих кластерів ванадію в реакційній зоні планетарного млина, тоді як у TiC переважає процес переміщення атомів титану в міжвузля його кристалічної ґратки.

Отримані фінальні нанокристалічні (розмір кристалітів до 20 нм) порошки трьох механохімічно оброблених сумішей TiC—VN, що містять синтезовані взаємні тверді розчини з усередненим для них складом  $\sim \text{Ti}_{0,94}\text{V}_{0,12}\text{C}_{0,94}$  та  $\sim \text{V}_{0,82}\text{Ti}_{0,14}\text{N}_{1,04}$ , будуть апробовані як добавки для поліпшення функціональних властивостей сплавів медичного титану.

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”).

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Benko E., Stanisław 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)
2. 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>
3. Сліпченко К. В., Петруша І.А., Туркевич В.З., Стратійчук Д.А., Сліпченко В.М., Білявіна Н.М., Туркевич Д.В., Бушла В.М., Штоль Я.-Е. Вплив температури спікання на фазовий склад та механічні властивості композитів на основі cBN з добавками сполук ванадію. *Металлофіз. новітні технол.* 2019. **41**, № 12. С. 1599—1610. <https://doi.org/10.15407/mfint.41.12.1599>
4. Man H.C., Zhang S., Cheng F.T., Yue T.M. Microstructure and formation mechanism of *in situ* synthesized TiC/Ti surface MMC on Ti—6Al—4V by laser cladding. *Scr. Mater.* 2001. **44**, № 12. P. 2801—2807. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)00977-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)00977-0)
5. Wei W.-H., Shao Z.-N., Shen J., Duan X.-M. Microstructure and mechanical properties of *in situ* formed TiC-reinforced Ti—6Al—4V matrix composites. *Mater. Sci. Technol.* 2018. **34**, № 2. P. 191—198. <https://doi.org/10.1080/02670836.2017.1366737>
6. Slipchenko K., Bushlya V., Stratiichuk D., Petruscha I., Can A., Turkevich V., 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>
7. Білявіна Н.М., Туркевич В.З., Курилюк А.М., Стратійчук Д.А., Наконечна О.І. Формування багатоконпонентних 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>
8. Belyavina N., Nakonechna O., Kuryliuk A., Kogutyuk P., Stratiichuk D., Turkevich V. Formation of nanoscale (Ti,V)N solid solutions from equimolar TiN/VN blend at mechanical alloying or HPHT sintering. *Mater. Proc.* 2023. **14**. 16. <https://doi.org/10.3390/IOCN2023-14518>
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. Bilyavina N. M., Kuryliuk V.V., Dibrov V.V., Kuryliuk A.M. Mechanical alloying of equimolar TiC—VN and TiN—VN blends. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2025. **47**, № 1. P. 25—38. <https://doi.org/10.15407/mfint.47.01.0025>

Надійшла до редакції 04.09.2024



REFERENCES

1. Benko, E., Stanisław, J. S., Królicka, B., Wyczesany, 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)
2. 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>
3. 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>
4. Man, H. C., Zhang, S., Cheng, F. T. & Yue, T. M. (2001). Microstructure and formation mechanism of *in situ* synthesized TiC/Ti surface MMC on Ti—6Al—4V by laser cladding. *Scr. Mater.*, 44, No. 12, pp. 2801-2807. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)00977-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)00977-0)
5. Wei, W.-H., Shao, Z.-N., Shen, J. & Duan, X.-M. (2018). Microstructure and mechanical properties of *in situ* formed TiC-reinforced Ti—6Al—4V matrix composites. *Mater. Sci. Technol.*, 34 No. 2, pp. 191-198. <https://doi.org/10.1080/02670836.2017.1366737>
6. Slipchenko, K., Bushlya, V., Stratiichuk, D., Petrusha, I., Can A., Turkevich, V. & 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>
7. Belyavina, N. M., Turkevich, V. Z., Kuryliuk, A. M., Stratiichuk, D.A. & Nakonechna, O. I. (2024). Formation of multicomponent solid solutions in cBN—TiC—VN—Al system at high pressure composite sintering. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 4, pp. 33-47 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.04.033>
8. Belyavina, N., Nakonechna, O., Kuryliuk, A., Kogutyuk, P., Stratiichuk, D. & Turkevich, V. (2023). Formation of nanoscale (Ti,V)N solid solutions from equimolar TiN/VN blend at mechanical alloying or HPHT sintering. *Mater. Proc.* 14, 16. <https://doi.org/10.3390/IOCN2023-14518>
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. Bilyavina, N. M., Kuryliuk, V. V., Dibrov, V. V. & Kuryliuk, A. M. (2025). Mechanical alloying of equimolar TiC—VN and TiN—VN blends. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 47, No. 1, pp. 25-38. <https://doi.org/10.15407/mfint.47.01.0025>

Received 04.09.2024

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

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

V.V. Dibrov, <https://orcid.org/0009-0005-8346-9254>

M.P. Semen'ko, <https://orcid.org/0000-0001-5664-4647>

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

E-mail: [alla.kuryliuk@knu.ua](mailto:alla.kuryliuk@knu.ua)

#### KINETICS OF THE INTERACTION OF TITANIUM CARBIDE WITH VANADIUM NITRIDE IN CONDITIONS OF MECHANOCHEMICAL ALLOYING OF TiC—VN BLENDS

A detailed X-ray diffraction study of stepwise selected products of mechanochemical treatment in a planetary mill consisting of three mixtures of the TiC—VN system with a ratio of components (mol %) of 2 : 1, 1 : 1 and 1 : 2 has been carried out. It was shown that the mechanochemical activation of these mixtures primarily leads to the accumulation of point defects in them, resulting in the pulverization of crystal structures of titanium carbide TiC and vanadium nitride VN. At the same time, a part of titanium or vanadium atoms moves into the tetrahedral pores of the structures, leaving the metal sublattices vacant. This process is accompanied by the fact that some of the metal atoms leave the TiC or VN structures with the formation of separate clusters of the corresponding metal in the reaction zone of the mill. The formation of separate titanium or vanadium clusters in combination with the accumulation of structural vacancies creates prerequisites for the further formation of mutual solid substitution solutions, the average compositions of which under the given modes of mechanochemical synthesis are (at. %): 47 Ti, 6 V and 47 C for (Ti,V)C; 41 V, 7 Ti and 52 N for (V,Ti)N. The kinetics of the formation process of these solid solutions has been investigated in detail. The final nanocrystalline powders (crystallite size up to 20 nm) of mechanochemically processed TiC—VN mixtures obtained in the work will be tested as additives to improve the functional properties of medical titanium alloys.

**Keywords:** *mechanical alloying, carbide, nitride, crystal structure, X-ray diffraction.*