

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2025.04.033>

УДК 621.762; 538.9; 539.26

Н.М. Білявина¹, <https://orcid.org/0000-0001-7371-3608>

А.М. Курилюк¹, <https://orcid.org/0000-0003-3886-8174>

П.П. Когутюк¹, <https://orcid.org/0000-0002-5405-0586>

С.П. Старик², <https://orcid.org/0000-0003-1991-3275>

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ, Україна

² Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, Київ, Україна

E-mail: alla.kuryliuk@knu.ua

Кінетика взаємодії титану марки ПТ-4 з нітридом ванадію за умов механохімічного синтезу

Представлена академіком НАН України В.З. Туркевичем

Методом рентгенівської дифракції досліджено тестові проби, відібрані через годину механохімічного оброблення у високоенергетичному планетарному млині еквімолярної суміші порошку титану марки ПТ-4 з порошком нітриду ванадію (VN). З'ясовано, що вихідний матеріал титану марки ПТ-4 являє собою суміш порошків гібриду титану (TiH_2 ; 60 мас. %) і α -Ti (40 мас. %), а вихідний порошок нітриду ванадію однофазний і містить нітрид складу $\text{VN}_{0,93}$. У результаті уточнення кристалічних структур фаз встановлено, що за час експерименту (8 год механохімічного оброблення) взаємодія між компонентами шихти відбувається у два етапи. На першому етапі синтезу частина атомів ванадію залишає кристалічну структуру VN, які в подальшому занурюються в тетраедричні пори ромбоєдрично деформованої структури TiH_2 . На цьому ж етапі, очевидно, починається процес руйнування структури α -Ti з формуванням у зоні реакції млина кластерів титану, які на другому етапі синтезу займають утворені вакансії структури VN. Наприкінці експерименту фінальний продукт механохімічного синтезу, крім α -Ti містить сполуку $\sim \text{TiV}_{0,33}\text{H}_{0,66}$ на основі TiH_2 і твердий розчин складу $\sim \text{V}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{N}_{0,93}$ на основі VN. Отриманий матеріал буде компактований для вивчення його властивостей і визначення подальших перспектив його використання для виготовлення медичного інструменту.

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

Вступ. Титан та його сплави, як відомо, широко застосовуються в більшості сфер машинобудування і промисловості для конструювання різноманітних приладів та обладнання, а також у медицині. Завдяки таким характеристикам, як низький модуль пружності, відмінна корозійна стійкість та підвищена біосумісність [1], саме титанові сплави (переважно

Ц и т у в а н н я: Білявина Н.М., Курилюк А.М., Когутюк П.П., Старик С.П. Кінетика взаємодії титану марки ПТ-4 з нітридом ванадію за умов механохімічного синтезу. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2025. № 4. С. 33—44. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2025.04.033>

© 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/>)

сплави так званого медичного титану марки Т6Al4V, Т6Al4V(ELI)) використовуються для виготовлення хірургічного інструменту, зовнішніх та внутрішніх протезів, імплантів тощо.

Ідеальною зміцнювальною добавкою до сплавів з титановою матрицею вважається карбід титану (TiC) [2]. Проте набір унікальних фізико-хімічних властивостей, таких як високі температура плавлення і твердість, хороша теплопровідність, висока хімічна стабільність [3] та навіть біосумісність [4, 5], притаманні також і нітриду ванадію (VN). Оскільки TiC може легко утворювати з титановою матрицею міцні міжфазні зв'язки [2], то в цьому сенсі певний інтерес становить також і з'ясування характеру взаємодії VN як з титановою матрицею в цілому, так і з основною зміцнювальною до неї добавкою, а саме з TiC.

Раніше з використанням як компонентів шихти різних за складом сумішей TiC-VN авторами методом механохімічного синтезу було отримано взаємні багатокомпонентні тверді розчини (Ti,V)C та (V,Ti)N [6, 7], механічні характеристики яких наразі досліджуються з метою з'ясування можливого застосування зазначених нових сполук для поліпшення експлуатаційних характеристик медичного титану.

Для дослідження характеру взаємодії титанової матриці з VN як компоненту шихти нами вибрано промисловий порошок титану марки ПТ-4, який за даними виробника, зокрема, застосовується і в медицині для виготовлення імплантів.

Мета. З огляду на викладене вище метою дослідження було детальне вивчення кінетики взаємодії титану марки ПТ-4 з VN за умов механічного синтезу у високоенергетичному планетарному млині еквімолярної суміші цих компонентів. Враховуючи результати наших попередніх досліджень [8], щоб запобігти можливому окисненню складових шихти, до її складу також було додано 1 об. % вуглецевих нанотрубок (ВНТ).

Матеріали і методи. Основними вихідними компонентами шихти слугували дисперсні (до 50 мкм) порошки титану марки ПТ-4 та VN, характеристики яких наведено в табл. 1.

Підготовлену еквімолярну суміш порошків титану марки ПТ-4 з VN (з добавкою 1 об. % ВНТ) поміщали у сталевий стакан для подальшого механохімічного оброблення у високоенергетичному планетарному млині. Для розмелювання шихти використовували сталеві кульки діаметром 10 мм. Співвідношення маси кульок до порошку становило 20 : 1. Оброблення шихти здійснювали за швидкості обертання 1400 об/хв у циклічному режимі: 20 хв оброблення і 10 хв охолодження, при цьому температура робочої зони млина під час експерименту не перевищувала 100 °С.

Фазові перетворення, яких під час механохімічного оброблення зазнають компоненти шихти, досліджували методом рентгенівської дифракції на тестових зразках, відібраних через кожну повну годину розмелювання вихідної суміші в планетарному млині. Рент-

Таблиця 1. Характеристики порошкових компонентів шихти

Компонента шихти	Марка	Вміст компонентів, %		
		Основа	Основні домішки	Незначні домішки
Ti	ПТ-4, ТУ 14-22-57-92	98,00 Ti	0,20 N; 0,35 H; 0,20 Ni; 0,90 Si; 0,15 Fe	C; Ca; Cl
VN	CAS ¹ № 24646-85-3	99,5 VN	0,14 Fe	Si

¹ CAS (Chemical Abstracts Service) — номер реєстрації хімічної речовини.

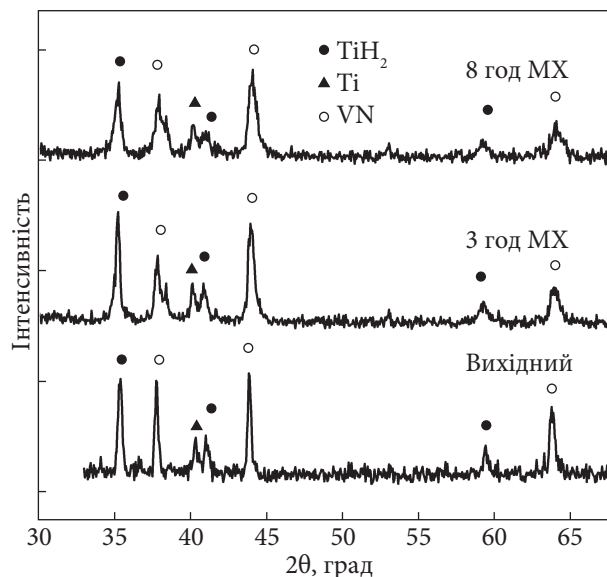


Рис. 1. Фрагменти дифрактограм суміші титану марки ПТ-4 з VN у вихідному стані і після певного часу її механохімічного (MX) оброблення

генівські дані отримували на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3М (Cu K_{α} -випромінювання) у дискретному режимі за таких параметрів сканування: діапазон зйомки $2\theta = (20 \div 100)^{\circ}$, крок сканування $0,05^{\circ}$, час експозиції в кожній точці 3 с. Для аналізу та інтерпретації отриманих 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 ідентифікованих фазових складових; тестування запропонованих структурних моделей та уточнення параметрів їх кристалічної структури (координати атомів, ступінь заповнення атомних позицій, температурні поправки тощо); визначення параметрів реальної структури фаз (мікродеформації ґратки, розмір кристалітів).

Мікроструктуру виготовлених компактів досліджували на сканувальному електронному мікроскопі (SEM) ZEISS EVO 50 XVP ("Carl Zeiss Microscopy GmbH", Німеччина) у матеріальному контрасті з використанням фазочутливого детектора Compact Zeiss BackScattered Detector (CZ BSD) для збору зворотно розсіяних електронів. Елементний вміст фазових складових зразків визначали на основі даних енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) з використанням аналізатора Ultim Max 100 ("Oxford Instruments plc", Велика Британія) яким укомплектований SEM.

Результати і їх обговорення. Результати рентгенівського дослідження вихідних порошків нітриду ванадію та титану марки ПТ-4 свідчать про те, що за фазовим складом порошок нітриду ванадію являє собою саме $VN_{0,93}$ з незначною кількістю вакансій у підґратці азоту (табл. 2), тоді як порошок титану — суміш TiH_2 і власне α -Ti. За даними кількісного фазового аналізу вміст TiH_2 у вихідному порошку становить 60 мас. % (64 об. %), а за результатами структурних розрахунків його структура повністю заповнена воднем (див. табл. 2). Дифрактограму вихідної еквімолярної суміші порошків титану марки ПТ-4 з VN наведено на рис. 1.

За даними [10, 11] додавання TiH_2 до сумішей, призначених для виготовлення сплаву Ti6Al4V , позитивно впливає на механічні властивості виготовленого матеріалу, які, зокрема, пов'язані з ущільненням його мікроструктури і збільшенням пластичності. Так, додавання порошку TiH_2 як пороутворювального та активного агента в процесі синтезу медичного титану Ti6Al4V зробило можливим отримати біосумісний матеріал із значенням модуля Юнга 5,8—9,5 ГПа, подібний до губчастої кістки людини, що полегшує проблему механічної невідповідності між кісткою і металічним титановим імплантатом [12]. Тому вивчення характеру взаємодії VN з обома складовими промислового титанового порошку VT-4, що містить TiH_2 та $\alpha\text{-Ti}$, має як науковий, так і практичний інтерес.

Таблиця 2. Кристалографічні дані для фаз VN та TiH_2 у вихідній суміші

Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
VN (структура типу NaCl)					
V	4a	1,00(1)	0	0	0
N	4b	0,935(1)	0,25	0,25	0,25
Просторова група			Fm3m (№ 225)		
Параметр ґратки, нм			a = 0,41251(8)		
Температурна поправка, нм ²			B = 0,32(2) · 10 ⁻²		
Сполука			VN _{0,93}		
Фактор недостовірності			R _B = 0,028		
TiH ₂ (структура типу CaF ₂)					
Ti	4a	1,00(1)	0	0	0
H	8c	1,00(2)	0,25	0,25	0,25
Просторова група			Fm3m (№ 225)		
Параметр ґратки, нм			a = 0,44124(8)		
Температурна поправка, нм ²			B = 0,71(9) · 10 ⁻²		
Сполука			TiH ₂		
Фактор недостовірності			R _B = 0,020		

Таблиця 3. Кристалографічні дані для фази TiH_2 після 2 год механохімічного оброблення (ромбоєдрично спотворений гідрид TiH_2)

Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
Ti	3a	1,00(1)	0	0	0
V	3a	0,302(2)	0	0	0,327(2)
H(1)	3a	0,698(2)	0	0	0,327(2)
H(2)	3a	1,00(2)	0	0	0,666(2)
Просторова група			$R\bar{3}m$ (№ 160)		
Параметр ґратки, нм			$a = 0,3118(2); c = 0,7652(3)$		
Температурна поправка, нм ²			$B = 1,91(2) \cdot 10^{-2}$		
Сполука			$\text{TiV}_{0,3}\text{H}_{1,7}$		
Фактор недостовірності			$R_B = 0,016$		

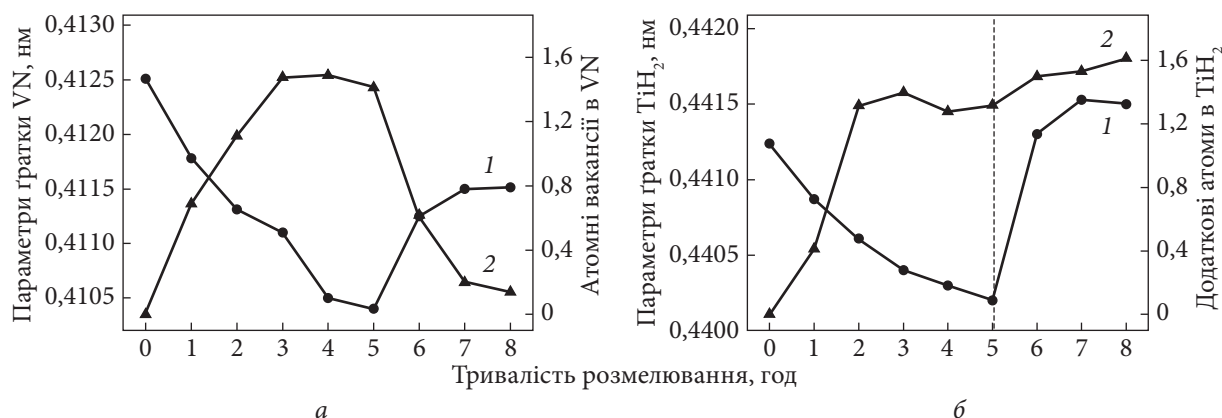


Рис. 2. Залежності параметрів ґратки (1) VN (а) та TiH₂ (б), а також кількості атомних вакансій у структурі VN та додаткових атомів металу в структурі TiH₂ (2) від тривалості механохімічного оброблення суміші титану марки ПТ-4 з VN

Результати рентгенівського дослідження кінетики взаємодії нітриду ванадію та титану марки ПТ-4 виявили, що фазовий склад зразків у процесі механохімічного оброблення у високоенергетичному планетарному млині практично не змінюється і відповідає вихідній суміші (див. рис. 1), проте основні фазові складові зразків VN та TiH₂ зазнають певних структурних змін. Насамперед це стосується варіацій зі збільшенням тривалості механохімічного оброблення параметрів кристалічних ґраток цих фаз (рис. 2).

Зазначені зміни параметрів кристалічних ґраток фаз VN та TiH₂ безпосередньо пов'язані з певними структурними перетвореннями. Так, у результаті розрахунків встановлено, що під дією ударного навантаження в ході механохімічного оброблення шихти в кристалічній структурі VN поступово змінюється ступінь q_1 заповнення атомами металу позиції 4a (повна кількість атомів на ґратку при цьому дорівнює $4q_1$), що, безперечно, свідчить про утворення в структурі атомних вакансій, кількість яких становить $4(1 - q_1)$ на елементарну комірку. Характер зміни повної кількості атомних вакансій на ґратку VN ілюструє рис. 2, а.

Складніших перетворень зазнає кристалічна структура TiH₂. Так, якщо на початку механохімічного синтезу ця фаза ще зберігає кубічну структуру типу CaF₂, то вже після двогодинного оброблення структура TiH₂ внутрішньо деформується і, згідно зі структурними розрахунками, описується вже в рамках ромбоєдричної моделі (табл. 3). Проте зовнішня деформація кристалічної ґратки при цьому практично відсутня (для всіх досліджених зразків $a_c/a_R = \sqrt{2}$, $c_c/c_R = \sqrt{3}$), завдяки чому параметри ґратки TiH₂ можна розраховувати також і в кубічній сингонії (див. рис. 2, б). Саме тому в подальшому параметри ґратки TiH₂ наводитимуться як кубічні.

Згідно із запропонованою нами моделлю (табл. 3), яку на рис. 3 подано у вигляді внутрішньо деформованої кубічної структури, в процесі механохімічного оброблення половина недеформованих тетраєдричних пор гідриду TiH₂ поступово втрачає водень, а інша половина тетраєдричних пор, витісняючи водень, частково заповнюється атомами металу (найімовірніше ванадію), завдяки чому ці пори дещо деформуються.

Раніше авторами роботи [13] під час першопринципних розрахунків пружних характеристик гідридів MeH₂ (Me = Sc, Y, Ti, Zr, Hf, лантаноїди) було виявлено, що за певних

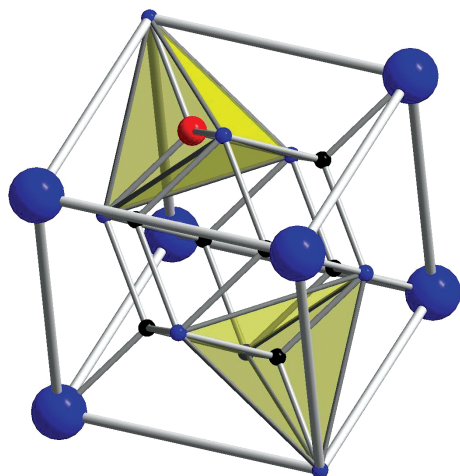


Рис. 3. Кристалічна структура внутрішньо деформованої фази TiH_2 . Дещо деформовані поліедри VTi_4 з атомом ванадію в центрі (атоми титану — сині кульки, атоми ванадію — червоні кульки) та недеформовані поліедри HTi_4 з атомом водню в центрі (атоми водню — малі чорні кульки)

умов як стиснення, так і розтяг кубічних структур TiH_2 та ZrH_2 вздовж осі (111) призводять до спотворень, що знижують внутрішню енергію. Саме тому такі ромбоєдрично спотворені структури стають стабільнішими, ніж кубічні гідриди та їх тетрагонально деформовані аналоги. Якщо в роботі [13] зовнішнім чинником ромбоєдричного спотворення є заміщення атомів водню більшими за розміром атомами гелію, то в нашому випадку на дегідратовані вузли ґратки TiH_2 у процесі ударного навантаження проникають іони ванадію, які залишили ґратку VN. Результати структурних розрахунків свідчать про те, що іони ванадію розміщуються в деформованих тетраедрах VTi_4 , в яких три відстані V—Ti становлять близько 0,180 нм, тоді як четверта відстань V—Ti досягає 0,250 нм. З огляду на те, що розмір іона V^{2+} дорівнює 0,072 нм, а атома титану становить 0,147 нм, наявність зв'язку V^{2+} —Ti здається цілком імовірною. Водночас тетраедри, які частково зайняті лише атомами водню, не деформуються.

Слід також зазначити, що ромбоєдрична деформація в умовах високих тисків (понад 18 ГПа) притаманна також і TiC [14] ($R\text{-}3m$, $a = 0,29442$ нм, $c = 0,73353$ нм). Тобто механічне навантаження, прикладене в умовах механохімічного синтезу або в умовах спікання за високого тиску, може спричинювати ромбоєдричне спотворення кубічних ґраток карбиду та гідриду титану.

З урахуванням розподілу атомів, притаманного кубічній структурі VN (див. табл. 2) та спотвореній структурі TiH_2 (див. табл. 3), для цих фаз, які існують у кожній з відібраних тестових проб, розраховано кількість атомних вакансій у ґратці VN, а також кількість додаткових атомів ванадію, занурених у тетраєдричні пори ґратки TiH_2 , і вміст наявного в ній водню H_2 (рис. 2, 4).

Отримані результати свідчать про те, що характер зміни параметра ґратки VN добре корелює з наявністю в ньому вакансій (див. рис. 2, а). Водночас характер зміни параметра ґратки TiH_2 , на наш погляд, обумовлений двома факторами. Так, на *першому етапі механохімічного оброблення (до 5 год)* зменшення параметра ґратки TiH_2 корелює з його дегідруванням, незважаючи на поступове збільшення кількості металевих атомів, занурених у його структуру (див. рис. 4). Проте з досягненням стану певної стабілізації структури, коли недеформовані тетраєдричні пори стають порожніми (ступінь заповнення позиції атомами Н(2) дорівнює нулеві, див. табл. 3, рис. 3), а кількість додаткових атомів металу в

Рис. 4. Залежність кількості атомів водню в структурі TiH_2 (1) і параметра ґратки TiH_2 (2) від тривалості механохімічного оброблення суміші титану марки ПТ-4 з VN

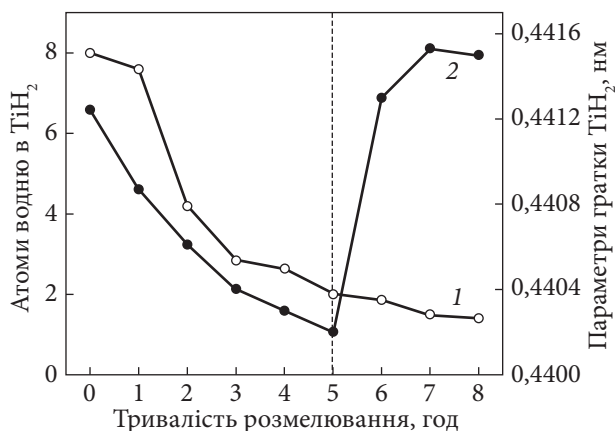
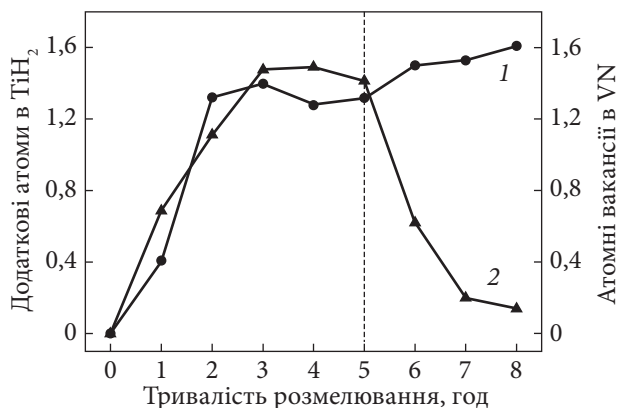


Рис. 5. Залежність вмісту додаткових атомів металу в TiH_2 (1) і вмісту атомних вакансій у VN (2) від тривалості механохімічного оброблення суміші титану марки ПТ-4 з VN



структурі практично не змінюється (див. рис. 2, б), параметр ґратки TiH_2 стрибкоподібно збільшується (див. рис. 4).

Щодо природи атомів металу, які розміщуються в деформованих тетраедричних порах TiH_2 , то можна стверджувати, що це саме атоми ванадію. Про це свідчать, по-перше, результати EDS аналізу і, по-друге, те, що на першому етапі механохімічного оброблення (до 5 год) простежується чітка кореляція між кількістю вакансій у структурі VN та додатковими атомами в структурі TiH_2 (рис. 5).

Проте на другому етапі після 5 год механохімічного оброблення суміші титану марки ПТ-4 з VN домінує процес, під час якого кількість вакансій у структурі нітриду ванадію поступово зменшується за стабільного вмісту додаткових атомів металу (ванадію) в структурі TiH_2 . Пояснення цьому, на наш погляд, дають результати кількісного фазового аналізу. Так, якщо у вихідному порошку титану марки ПТ-4 і в тестових пробах, відібраних до 5 год механохімічного оброблення, співвідношення між TiH_2 та $\alpha\text{-Ti}$ становило (мас. %) 60 : 40, то в подальшому вміст $\alpha\text{-Ti}$ у пробах поступово зменшувався аж до співвідношення 66 : 34 у зразку, обробленому протягом 8 год. Тобто можна припустити, що $\alpha\text{-Ti}$ поступово руйнується, а утворені при цьому кластери титану займають вакансії, наявні в нітриді ванадію, що підтверджується даними EDS аналізу.

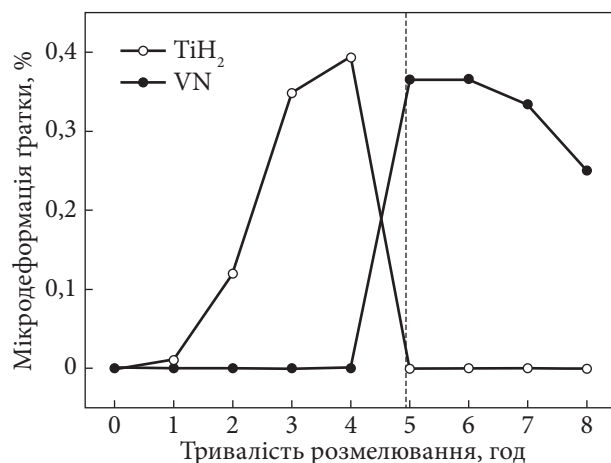


Рис. 6. Залежності мікродеформації кристалічних ґраток TiH_2 та VN ($\delta d/d$) у процесі механохімічного оброблення суміші титану марки ПТ-4 з VN

Описані вище процеси супроводжуються накопиченням мікродеформацій у структурах TiH_2 та VN, про що опосередковано свідчить уширення дифракційних піків (див. рис. 1). Розрахунки параметрів реальної структури цих фаз показують, що вже на першому етапі механохімічного оброблення зерна TiH_2 та VN диспергуються з ≈ 40 нм у шихті до розмірів кристалітів близько 20 та 10 нм відповідно, а отримані дані щодо розрахованих величин наявних мікродеформацій ґратки $\delta d/d$ (%) наведено на рис. 6.

Очевидно, що накопичення вакансій у нітриді ванадію (до 5 год механохімічного оброблення) відбувається без деформації структури, тоді як занурення атомів металу в TiH_2 спричиняє зазначені деформації. З іншого боку, після 5 год механохімічного оброблення фаза TiH_2 стає стабільною, а нітрид ванадію зазнає деформації внаслідок заповнення його вакансій атомами титану.

Загалом отримані нами результати рентгенівського дослідження тестових проб, відібраних через кожну годину механохімічного оброблення еквімолярної суміші титану марки ПТ-4 з VN у високоенергетичному планетарному млині дають інформацію щодо кінетики взаємодії наявних у шихті фаз. Ця взаємодія відбувається у два етапи, з перехідною межею на п'ятій годині синтезу. При цьому:

1. Вихідний матеріал титану марки ПТ-4 являє собою суміш порошків TiH_2 (60 мас. %) та $\alpha\text{-Ti}$ (40 мас. %). Вихідний порошок нітриду ванадію однофазний і містить нестехіометричну сполуку $\text{VN}_{0,93}$.

2. На *першому етапі* механохімічного синтезу (до 5 год оброблення) у результаті прикладеного ударного навантаження частина атомів ванадію залишає кристалічну структуру VN з формуванням у зоні реакції млина окремих кластерів ванадію. Більшість з утворених кластерів ванадію (імовірно, у вигляді іонів) занурюються в тетраедричні пори структури TiH_2 , яка при цьому зазнає внутрішньої деформації. Цей процес супроводжується накопиченням вакансій у VN, а також збільшенням мікродеформацій у ґратці TiH_2 та його дегідруванням (див. рис. 4—6). На цьому ж етапі, очевидно, починається процес руйнування структури $\alpha\text{-Ti}$ з формуванням у зоні реакції кластерів титану.

3. Наприкінці першого етапу механохімічного оброблення описаний вище процес стає більш-менш збалансованим (кількість занурених у структуру TiH_2 атомів ванадію майже не змінюється (див. рис. 5)), і тому на *другому етапі* після 5 год механохімічного оброблен-

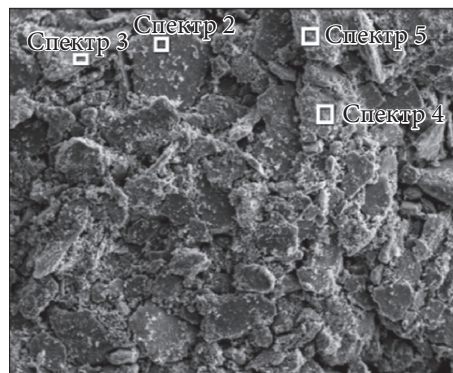


Рис. 7. SEM-зображення ($\times 550$) фінального продукту механохімічного синтезу (8 год оброблення) шихти титану марки ПТ-4 та VN

ня, на наш погляд, превалює процес занурення утворених кластерів титану до кристалічної ґратки VN, що зумовлює істотне зменшення частки вакансій і супроводжується мікродеформацією кристалічної ґратки VN (див. рис. 5, 6).

4. Слід відзначити, що за умов проведеного експерименту TiH_2 не має жодних ознак руйнування (за винятком певного дегідрування, див. рис. 4), а за його взаємодії з VN, згідно з результатами рентгенівського дослідження, утворюється сполука складу $\sim \text{TiV}_{0,33}\text{N}_{0,66}$ (або Ti_3VNH_2). У свою чергу, VN накопичує певну частку титану з утворенням твердого розчину $\sim \text{V}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{N}_{0,93}$, що містить близько 15 ат. % Ti. Ці дані цілком відповідають, по-перше, даним авторів роботи [15], які синтезували твердий розчин $\text{V}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{N}_{0,87}$ механохімічним методом у середовищі азоту з чистих металів (титану та ванадію) як вихідних компонентів шихти, і, по-друге, результатам, отриманим нами [16] під час механохімічного синтезу твердого розчину $\text{V}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{N}_{1,6}$ з VN та TiN (але за умов цього синтезу твердий розчин був істотно пересиченим азотом).

5. Утворення твердих розчинів на основі TiH_2 та VN підтверджено результатами вивчення фінального продукту механохімічного синтезу методом електронної мікроскопії (рис. 7). Для аналізу елементного складу наявних у досліджуваному порошку зерен було відібрано декілька контрольних ділянок, які на рис. 7 позначено білими квадратами.

Результати EDS аналізу свідчать про те, що наявні в зразку зерна з чіткими темними гранями відповідають твердому розчину на основі VN, склад якого повністю збігається з даними рентгенівського аналізу, а саме $\sim \text{V}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{N}_{0,93}$ згідно зі структурними розрахунками і $\text{V}_{0,68}\text{Ti}_{0,32}\text{N}$ за даними EDS. Співвідношення титану до ванадію в більш світлих зернах з шорсткими гранями дещо варіює поблизу складу $\text{Ti}_{0,75}\text{V}_{0,25}$, що є близьким до визначеного рентгенівським методом складу твердого розчину на основі гідриду титану — $\sim \text{TiV}_{0,33}\text{N}_{0,66}$ (безперечно, що визначити наявність у фазі водню методом EDS неможливо). Крім зазначених зерен з чітко вираженими гранями, досліджуваний порошок містить окремі дрібнокристалічні ділянки, співвідношення металів у яких близьке до $\text{Ti}_{0,5}\text{V}_{0,5}$. Отже, результати елементного аналізу підтверджують утворення твердих розчинів за механохімічного оброблення шихти титану марки ПТ-4 з VN.

Висновки. Показано, що вихідний матеріал титану марки ПТ-4 являє собою суміш порошків α -Ti з його гідридом TiH_2 , вміст якого становить 60 мас. % (64 об. %).

Вивчено кінетику взаємодії компонентів вихідної суміші титану ПТ-4 з нітридом ванадію (фаз TiH_2 та α -Ti з VN) у ході її механохімічного оброблення у високоенергетичному

планетарному млині. Встановлено, що цей процес здійснюється у два етапи. На першому етапі відбувається поступове вибивання атомів ванадію з VN з подальшим їх зануренням у тетраедричні пори структури TiH_2 . Наприкінці першого етапу цей процес стабілізується, а на другому етапі домінує процес заповнення створених на першому етапі вакансій структури VN атомами титану, що утворюються внаслідок часткового розпаду α -Ti. Дегідрування фази TiH_2 в основному проходить на першому етапі синтезу.

Із застосуванням методів рентгенівської дифрактометрії та елементного аналізу виявлено, що внаслідок взаємодії компонентів шихти за умов її механохімічного оброблення синтезуються багатокомпонентні сполуки $\text{TiV}_{0,33}\text{H}_{0,66}$ та $\text{V}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{N}_{0,93}$ на основі TiH_2 та VN відповідно.

Отриманий нанокристалічний (розмір кристалітів до 20 нм) фінальний продукт механохімічного синтезу титану марки ПТ-4 з VN буде піддано спіканню для з'ясування стабільності твердого розчину $\text{V}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{N}_{0,93}$ і сполуки $\text{TiV}_{0,33}\text{H}_{0,66}$, а також для вивчення властивостей виготовленого компакта та подальших перспектив його використання для виготовлення медичного інструменту.

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”, грант 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. Long M., Rack H.J. Titanium alloys in total joint replacement — a materials science perspective. *Biomaterials*. 1998. **19**, № 18. P. 1621—1639. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(97\)00146-4](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(97)00146-4)
2. Gonçalves V.R.M., Corrêa D.R.N., de Sousa T.S.P., Pintão C.A.F., Grandini C.R., Afonso C.R.M., Lisboa-Filho P.N. Promising composites for wear resistant load-bearing implant applications: Low elastic moduli of β Ti-Nb alloy reinforced with TiC particles and/or TiB whiskers. *J. Mater. Res. Technol.* 2024. **30**. P. 879—889. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.03.135>
3. Wang S., Yu X., Zhang J., Wang L., Leinenweber K., He D., Zhao Y. Synthesis, hardness, and electronic properties of stoichiometric VN and CrN. *Cryst. Growth Des.* 2016. **16**, № 1. P. 351—358. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01312>
4. Yang C., Yu H., Gao Y., Guo W., Li Z., Chen Y., Pan Q., Ren M., Han X., Guo C. Surface-engineered vanadium nitride nanosheets for an imaging-guided photothermal/photodynamic platform of cancer treatment. *Nanoscale*. 2019. **11**, № 4. P. 1968—1977. <https://doi.org/10.1039/C8NR08269C>
5. Bautista-Ruiz J., Elhadad A., Aperador W. Fabrication of silver-doped titanium vanadium nitride (TiVN) coatings for biomedical applications. *Mater. Chem. Phys.* 2024. **326**. 129856. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129856>
6. 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>
7. Білявіна 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>
8. Avramenko T.G., Kuryliuk A.M., Nakonechna O.I., Belyavina N.N. Effect of TEG on oxidation of TiC—ZrC equimolar blend at mechanical alloying. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2022. **44**, № 6. P. 713—724. <https://doi.org/10.15407/mfint.44.06.0713>
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. Wang H.T., Lefler M., Fang Z.Z., Lei T., Fang S.M., Zhang J.M., Zhao Q. Titanium and titanium alloy via sintering of TiH_2 . *Key Eng. Mater.* 2010. **436**. P. 157–163. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.436.157>
11. Kuang F., Pan Y., Sun J., Liu Y., Lei C., Lu X. Investigating phase transformation, densification and diffusion mechanism of TiH_2 powder to achieve a high ductile $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ alloy. *J. Mater. Process. Technol.* 2024. **329**. 118459. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2024.118459>
12. Gu Y.W., Yong M.S., Tay B.Y., Lim C.S. Synthesis and bioactivity of porous Ti alloy prepared by foaming with TiH_2 . *Mater. Sci. Eng. C* 2009. **29**, № 5. P. 1515–1520. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.11.003>
13. Schultz P.A., Snow C.S. Mechanical properties of metal dihydrides. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2016. **24**, № 3. 035005. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/24/3/035005>
14. Dubrovinskaja N.A., Dubrovinsky L.S., Saxena S.K., Ahuja R., Johansson B. High-pressure study of titanium carbide. *J. Alloys Compd.* 1999. **289**, № 1–2. P. 24–27. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00159-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00159-0)
15. Roldán M.A., Alcalá M.D., Real C. Characterisation of ternary $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{N}_y$ nitride prepared by mechanosynthesis. *Ceram. Int.* 2012. **38**, № 1. P. 687–693. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.07.057>
16. 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**, № 1. 16. <https://doi.org/10.3390/IOCN2023-14518>

Надійшла до редакції 13.06.2025

REFERENCES

1. Long, M. & Rack, H. J. (1998). Titanium alloys in total joint replacement — a materials science perspective. *Biomaterials*, 19, No. 18, pp. 1621-1639. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(97\)00146-4](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(97)00146-4)
2. Gonçalves, V. R. M., Corrêa, D. R. N., de Sousa, T. S. P., Pintão, C. A. F., Grandini, C. R., Afonso, C. R. M. & Lisboa-Filho, P. N. (2024). Promising composites for wear resistant load-bearing implant applications: Low elastic moduli of β Ti–Nb alloy reinforced with TiC particles and/or TiB whiskers. *J. Mater. Res. Technol.*, 30, pp. 879-889. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.03.135>
3. Wang, S., Yu, X., Zhang, J., Wang, L., Leinenweber, K., He, D. & Zhao, Y. (2016). Synthesis, hardness, and electronic properties of stoichiometric VN and CrN. *Cryst. Growth Des.*, 16, No. 1, pp. 351-358. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01312>
4. Yang, C., Yu, H., Gao, Y., Guo, W., Li, Z., Chen, Y., Pan, Q., Ren, M., Han, X. & Guo, C. (2019). Surface-engineered vanadium nitride nanosheets for an imaging-guided photothermal/photodynamic platform of cancer treatment. *Nanoscale*, 11, No. 4, pp. 1968-1977. <http://dx.doi.org/10.1039/C8NR08269C>
5. Bautista-Ruiz, J., Elhadad, A. & Aperador, W. (2024). Fabrication of silver-doped titanium vanadium nitride (TiVN) coatings for biomedical applications. *Mater. Chem. Phys.*, 326, 129856. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129856>
6. 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>
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. Avramenko, T. G., Kuryliuk, A. M., Nakonechna, O. I. & Belyavina, N. N. (2022). Effect of TEG on oxidation of TiC–ZrC equimolar blend at mechanical alloying. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 6, pp. 713-https://doi.org/10.15407/mfint.44.06.0713
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. Wang, H. T., Lefler, M., Fang, Z. Z., Lei, T., Fang, S. M., Zhang, J. M. & Zhao, Q. (2010). Titanium and titanium alloy via sintering of TiH_2 . *Key Eng. Mater.*, 436, pp. 157-163. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.436.157>
11. Kuang, F., Pan, Y., Sun, J., Liu, Y., Lei, C. & Lu, X. (2024). Investigating phase transformation, densification and diffusion mechanism of TiH_2 powder to achieve a high ductile $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ alloy. *J. Mater. Process. Technol.*, 329, 118459. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2024.118459>

12. Gu, Y. W., Yong, M. S., Tay, B. Y. & Lim, C. S. (2009). Synthesis and bioactivity of porous Ti alloy prepared by foaming with TiH_2 . *Mater. Sci. Eng. C.*, 29, No. 5, pp. 1515-1520. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.11.003>
13. Schultz, P. A. & Snow, C. S. (2016). Mechanical properties of metal dihydrides. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 24, No. 3, 035005. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/24/3/035005>
14. Dubrovinskaia, N. A., Dubrovinsky, L. S., Saxena, S. K., Ahuja, R. & Johansson, B. (1999). High-pressure study of titanium carbide. *J. Alloys Compd.*, 289, No. 1-2, pp. 24-27. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00159-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00159-0)
15. Roldán, M. A., Alcalá, M. D. & Real, C. (2012). Characterisation of ternary $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{N}_y$ nitride prepared by mechanosynthesis. *Ceram. Int.*, 38, No. 1, pp. 687-693. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.07.057>
16. Nakonechna, O., Belyavina, N., 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, No. 1, 16. <https://doi.org/10.3390/IOCN2023-14518>

Received 13.06.2025

N.M. Belyavina¹, <https://orcid.org/0000-0001-7371-3608>

A.M. Kuryliuk¹, <https://orcid.org/0000-0003-3886-8174>

P.P. Kogutyuk¹, <https://orcid.org/0000-0002-5405-0586>

S.P. Starik², <https://orcid.org/0000-0003-1991-3275>

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

² V. Bakul Institute for Superhard Materials of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

E-mail: alla.kuryliuk@knu.ua

KINETICS OF INTERACTION BETWEEN TITANIUM PT-4 AND VANADIUM NITRIDE UNDER MECHANOCHEMICAL ALLOYING CONDITIONS

X-ray analysis of samples taken one hour after mechanochemical processing in a high-energy planetary mill of an equimolar mixture of PT-4 titanium powder and vanadium nitride (VN) powder was carried out. It was found that the starting material of PT-4 titanium is a mixture of titanium hydride (TiH_2) powders (60 wt. %) and α -Ti (40 wt. %), and the starting vanadium nitride powder is single-phase and contains nitride of composition $\text{VN}_{0.93}$. As a result of refining the crystal structures of the phases, it was shown that during the experiment (8 hours of mechanochemical treatment), the interaction between the charge components occurs in two stages. Namely, in the first stage of doping, some of the vanadium atoms leave the crystal structure of VN, which subsequently immerse into the tetrahedral pores of the rhombohedral deformed structure of TiH_2 . At the same stage, the process of destruction of the α -Ti structure apparently begins with the formation of titanium clusters in the reaction zone of the mill, which at the second stage of alloying occupy the formed vacancies of the VN structure. At the end of the experiment, the final product of mechanochemical alloying, in addition to α -Ti, contains the compound $\sim \text{TiV}_{0.33}\text{H}_{0.66}$ based on the TiH_2 and a solid solution of the composition $\sim \text{V}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{N}_{0.93}$ based on the VN. The material obtained will be compacted to study its properties and determine further prospects for its use in the manufacture of medical instruments.

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