

Одержання, структура, властивості

УДК 621.762; 538.9; 539.26

**Н. М. Білявина¹, В. З. Туркевич², Д. А. Стратійчук²,
А. М. Курилюк^{1,*}, Я. М. Романенко²**

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
м. Київ, Україна

²Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля,

НАН України, м. Київ, Україна

**kurylyuk_a2008@ukr.net*

Механізми взаємодії між TiC та VN в умовах НРНТ спікання та під час механохімічного синтезу

Розглянуто особливості взаємодії карбіду титану TiC з нітридом ванадію VN в умовах НРНТ спікання для використання як зв'язки PсBN композиту системи cBN–TiC–VN–Al складу 60:17,5:17,5:5 % (за об'ємом), а також під час механохімічного синтезу еквімолярної шихти TiC–VN у високоенергетичному планетарному млині. Показано, що за різними механізмами обидва методи приводять до утворення обмежених твердих розчинів (Ti,V)(C,N) та (V,Ti)N, а саме, через утворення вакансій під час механохімічного синтезу та через дифузійні процеси у разі НРНТ спікання. З метою регулювання складу твердого розчину у зв'язці Me^IC–Me^{II}N запропоновано проводити спікання PсBN композитів у два етапи, з попередньою тривалою механохімічною обробкою цієї суміші аж до утворення взаємних розчинів.

Ключові слова: PсBN кераміка, спікання за високих тиску та температури, механохімічний синтез, кристалічна структура TiC та VN.

ВСТУП

Тугоплавким сполукам карбіду титану (TiC) і нітриду ванадію (VN), з температурою плавлення 3260 та 2320 °С відповідно, притаманні унікальні фізико-хімічні властивості, серед яких можна відмітити високу твердість та хімічну стабільність, значну теплопровідність, тощо, завдяки чому їх використовують у процесах створення пристроїв для таких областей, як електрохімія, відновлення навколишнього середовища, зондування газу, фотокаталіз і медицина [1–8]. Успішне застосування TiC і VN знайшли також як індивідуальні добавки для покращення функціональних властивостей надтвердої кераміки PсBN на основі кубічного нітриду бору cBN [9, 10], керамо-

матричних композитів групи BL, отриманих у системах cBN–карбід–Al [11], а також для покращення функціональних властивостей титанових сплавів, які використовують у медицині [12, 13].

Проте авторами даної роботи було показано, що експлуатаційні характеристики різального інструменту на основі PcBN кераміки можна суттєво покращити, якщо як зв'язку до вихідного мікропорошку cBN додавати двофазну еквімолярну суміш TiC–VN, а не індивідуальні сполуки TiC та VN [14]. Сукупним застосуванням методів рентгенівської дифрактометрії (XRD), електронної мікроскопії (SEM) та локального рентгеноспектрального аналізу (EDS) було одержано достовірні відомості про те, що під час спікання шихти cBN–TiC–VN–Al у співвідношенні 60:17,5:17,5:5 %¹ в умовах високого тиску та температури (7,7 ГПа, 1600–2300 °C (НРНТ спікання)) відбувається утворення взаємних твердих розчинів, а саме, твердих розчинів (Ti,V)(C,N) та (V,Ti)N за температур спікання 1750–1900 °C і твердих розчинів (Ti,V,Al)(C,N) та (V,Ti)(N,C) за температур спікання 2000–2350 °C [14, 15].

Можна було б очікувати, що порошкові тверді розчини між TiC та VN слугуватимуть ефективними добавками також і для покращення функціональних властивостей сплавів на основі титану. Саме тому авторами даної статті було проведено серію експериментів з механохімічної обробки (MX) різної за складом шихти TiC–VN та показано, що тенденція утворення взаємних твердих розчинів між цими сполуками притаманна також і даному методу синтезу [16, 17].

За допомогою рентгенівських досліджень продуктів НРНТ спікання суміші cBN–TiC–VN–Al, а також продуктів механохімічної обробки суміші TiC–VN (співвідношення TiC до VN в обох випадках складало 50:50 %), із застосуванням методу структурного аналізу було докладно вивчено особливості кристалічної структури TiC та VN, підданих впливу різних способів синтезу. Отримані результати дозволили виявити зміни, які відбуваються з TiC та VN у процесі їхньої реакційної взаємодії за підвищення температури НРНТ спікання [15] або зі збільшенням тривалості MX обробки [16, 17].

З огляду на те, що під впливом екстремальних факторів фазові складові матеріалу перш за все зазнають певних структурних змін, метою даної роботи було вивчення кінетики саме структурних перетворень, і на основі цього визначення та співставлення механізмів реакційної взаємодії між TiC та VN в умовах НРНТ спікання та MX синтезу.

МЕТОДИКА

Об'єктами дослідження в даній роботі слугували: компактні зразки композитів, отримані методом НРНТ спікання в апараті високого тиску типу “тороїд-30” за значень $p = 7,7$ ГПа однорідних сумішей мікропорошків cBN–TiC–VN–Al у співвідношенні 60:17,5:17,5:5 % у температурному діапазоні 1600–2300 °C [15] та суміші TiC–VN у співвідношенні 50:50 % за температури 2150 °C, а також порошкові зразки [16, 17], отримані методом механохімічного синтезу у високоенергетичному планетарному млині еквімолярної суміші TiC–VN (співвідношення маси сталевих кульок до порошку складало 20:1, швидкість обертання – 1400 об/хв, обробка в циклічному режимі – 10 хв обробки та 20 хв охолодження).

Структурні перетворення, які зазнають сполуки TiC та VN в умовах НРНТ спікання або під час MX синтезу, досліджено методом рентгенівської дифра-

¹ Тут і далі вміст матеріалів приведено в % (за об'ємом).

кції на спечених за певних температур компактів або порошкових тестових зразків, відібраних через кожні 60 хв розмелювання вихідної суміші у планетарному млині. Рентгенівські дані отримували на дифрактометрах STOE STADI MP або ДРОН-3М (CuK α -випромінювання) в дискретному режимі за наступних параметрів сканування: діапазон зйомки $2\theta = 20^{\circ}$ – 100° , крок сканування – $0,015^{\circ}$ або $0,05^{\circ}$ та час експозиції в кожній точці – 3 с. Для аналізу та інтерпретації отриманих дифрактограм використовували оригінальний програмний пакет [18], що містить повний комплекс стандартних процедур Рітвельда, що включає первинну обробку отриманих даних; проведення якісного та кількісного фазового аналізу з уточненням за методом найменших квадратів параметрів ґраток окремих фазових складових; тестування запропонованих структурних моделей та уточнення параметрів кристалічної структури фаз, зокрема координати атомів, ступінь заповнення атомних позицій, температурні поправки, тощо (більш детально див. сайт x-ray.univ.kiev.ua).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Дифрактограми, отримані від відібраних покровоково тестових зразків МХ обробленої суміші TiC–VN [16, 17], а також дифрактограма від НРНТ спеченої вихідної суміші TiC–VN не містять додаткових до TiC та VN відбиттів (рис. 1). Проте результати фазового аналізу зразків НРНТ спеченої суміші cBN–TiC–VN–Al, вказують, що за високої температури синтезу (вищих за 2150°C) реакційна взаємодія компонентів шихти веде до утворення незначної кількості бориду TiB $_2$ (до 2 %) [15]. Окремо слід зазначити, що на дифрактограмах НРНТ спечених компактів TiC–VN та cBN–TiC–VN–Al з правого боку дифракційних піків, притаманних TiC, можна спостерігати чітко виражені напливи (див. рис. 1).

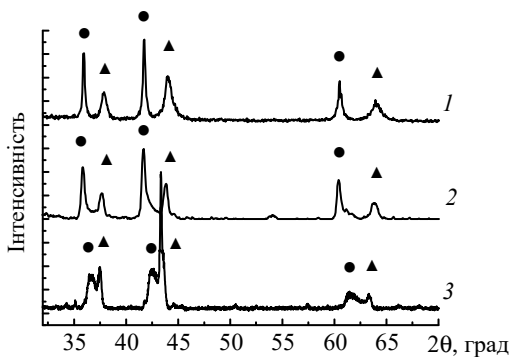


Рис. 1. Дифрактограми МХ обробленої на протязі 9 год суміші TiC–VN (1) та НРНТ спечених за температури 2150°C сумішей TiC–VN (2), cBN–TiC–VN–Al (3): дифракційні піки TiC (●) і VN (▲).

Результати проведених рентгенівських досліджень показують, що параметри кристалічних ґраток TiC та VN суттєво змінюються як зі збільшенням тривалості МХ обробки, так і зі збільшенням температури НРНТ спікання (рис. 2).

Добре видно (див. рис. 2), що параметри кристалічної ґратки як TiC, так і VN, після НРНТ спікання або МХ синтезу суттєво відрізняються від значень, притаманних їм у вихідній шихті ($a = 0,43252$ нм для TiC та $a = 0,41251$ нм для VN), що безперечно свідчить про певні структурні зміни. Для перевірки цього припущення було проведено розрахунки кристалічних структур фаз TiC та VN, які існують у кожному з досліджених зразків, у результаті чого

було показано, що лише кристалічні структури вихідних порошків TiC та VN, як і належить, відносяться до комплекної структури типу NaCl. Для коректного опису кристалічних структур TiC та VN, підданих МХ обробці або НРНТ спіканню, було запропоновано та досліджено декілька варіантів пробних моделей, результати апробації яких докладно викладено авторами раніше [15–17], а отримані узагальнені дані наведено в табл. 1 та на рис. 3 у вигляді структурних моделей, придатних для опису зазначених фаз.

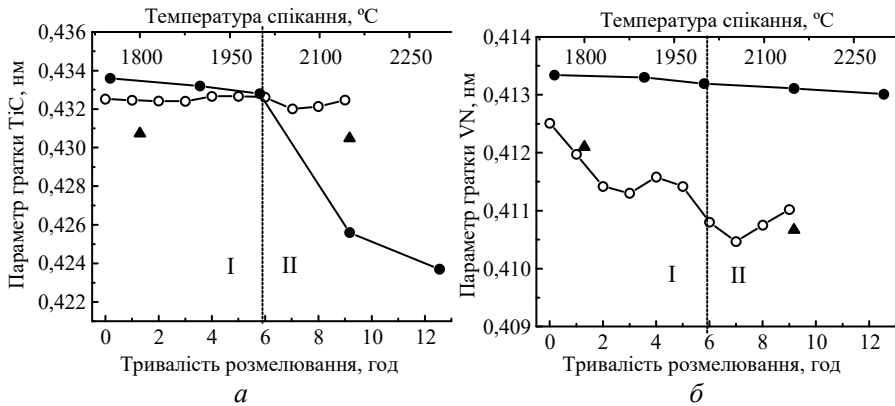


Рис. 2. Залежність параметрів кристалічної ґратки TiC (а) та VN (б) від тривалості МХ обробки суміші TiC–VN (●) та від температури НРНТ спікання зразків сBN–TiC–VN–Al (○) та TiC–VN (▲); межа областей I та II складає ~ 6 год для МХ обробки та ~ 2000 °C для НРНТ спікання.

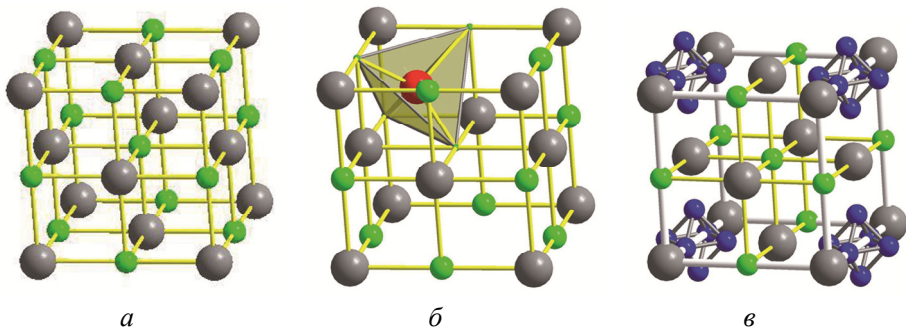


Рис. 3. Моделі кристалічних структур TiC та VN у вихідній суміші TiC–VN (а), після її МХ обробки (б) та у зразках після НРНТ спікання сумішей сBN–TiC–VN–Al і TiC–VN (в): атоми металу в основній позиції (Ti або V) – великі сірі кружки; основні атоми неметалу (C або N) – малі зелені кружки; атоми надлишку азоту – малі сині кружки; додатковий атом металу в міжвузлях – великий червоний кружок.

Проведені розрахунки показують, що кристалічні структури підданих МХ обробці TiC та VN фаз можна добре описати в рамках запропонованої авторами Моделі 2 (див. табл. 1, рис. 3), в якій атоми вуглецю або атоми азоту повністю заповнюють притаманну їм у структурі типу NaCl позицію $q_3 = 1$, а позиції, які займають атоми ванадію або титану в основній ґратці, у тому чи іншому ступені вакантні, оскільки ступені їхнього заповнення атомами металів менші за одиницю ($q_1 < 1$). До того ж, частина атомів титану, що покидають свою металеву підґратку, занурюються в деформовані тетраедричні пори підданого МХ впливу TiC, через що його структуру описують у ромбоєдричній ґратці (атом червоного кольору в Моделі 2, див. рис. 3). Долю вакансій в

основній металічній підґратці (аналог позиції $4a$ у вихідних структурах TiC та VN типу NaCl) показує величина $(1 - q_1)$, а величина q_2 показує долю атомів титану, занурених у тетраедричні пори структури TiC (тобто в її міжвузля).

Таблиця 1. Моделі кристалічних структур TiC та VN у вихідних сумішах, після MX обробки суміші TiC–VN, у продуктах НРНТ спікання сумішей cBN–TiC–VN–Al та TiC–VN

Фаза	Розрахунок кристалічних структур порошків TiC та VN		
	вихідний Модель 1	MX оброблений Модель 2	НРНТ спечений Модель 3
TiC	<i>Fm3m</i>	<i>R3m</i> ,	<i>Fm3m</i>
	a	$a_R - \frac{1}{2}\sqrt{2}a, c_R - \sqrt{3}a$	a
	4Ti в $4a\ 0\ 0\ 0$	q_1 Ti/V в $3a\ 0\ 0\ 0$	q_1 Ti/V в $4a\ 0\ 0\ 0$
	4C в $4b\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	q_2 Ti в $3a\ 0\ 0 \approx 0,36$	q_2 C в $4b\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$
		q_3 C в $3a\ 0\ 0\ \frac{1}{2}$	q_3 N в $24e \approx 0,3\ 0\ 0$
VN	<i>Fm3m</i>	<i>Fm3m</i>	<i>Fm3m</i>
	a	a	a
	4V в $4a\ 0\ 0\ 0$	q_1 V/Ti в $4a\ 0\ 0\ 0$	q_1 V/Ti в $4a\ 0\ 0\ 0$
	4N в $4b\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	q_2 V в $8c\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$	q_2 N в $4b\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$
		q_3 N в $4b\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	q_3 N в $24e \approx 0,3\ 0\ 0$

Примітка. a – параметр ґраток у разі розрахунку в кубічній структурі.

У процесі уточнення в рамках Моделі 3 кристалічної структури фаз TiC та VN, які існують в НРНТ спечених композитах систем cBN–TiC–VN–Al, було встановлено, що атоми титану або ванадію практично повністю займають позицію $4a$ ($q_1 = 1$), а позиції, зайняті атомами вуглецю або азоту тією чи іншою мірою дефектні ($q_2 < 1$). Водночас позиції, які зайняті атомами титану або ванадію в сполуках TiC та VN, що існують у зразках НРНТ спеченої суміші TiC–VN, вакантні (ступінь заповнення $q_1 < 1$).

Розраховані значення кількості атомів титану або/та ванадію, які існують у кристалічних структурах TiC та VN, підданих MX або НРНТ впливу, наведено на рис. 4 (для сполук у вихідних сумішах це значення дорівнює 4 атомам).

Слід також зазначити, що кристалічним структурам TiC та VN, існуючим в усіх спечених композитах, притаманна додаткова правильна систему точок, яка частково зайнята надлишковими атомами азоту (з $q_3 < 1$), Модель 3, див. табл. 1. Природно, що в кристалічних структурах фаз TiC та VN, які є в зразках, підданих механохімічній обробці, така позиція відсутня, і тому сумарний вміст атомів C + N у TiC (фактично лише атомів C) та атомів N у VN фактично дорівнює 4 атомам на ґратку. Кількість додаткових атомів азоту (перевищення значення 4 атомів) у TiC та у VN, підданих НРНТ впливу, ілюструє рис. 5.

В результаті рентгеноструктурного дослідження показано, що кристалічні структури TiC та VN в результаті впливу на них MX обробки або НРНТ спікання певним способом модифікуються, але структурні перетворення за такої умови проходять по різному. Докладно особливості кінетики структурних перетворень TiC та VN, які відбуваються з часом механохімічної обробки їхніх сумішей або з підвищенням температури НРНТ спікання cBN матеріалів із TiC–VN зв'язкою, описано авторами в [15–17]. Нижче стисло викладено основні риси цих перетворень.

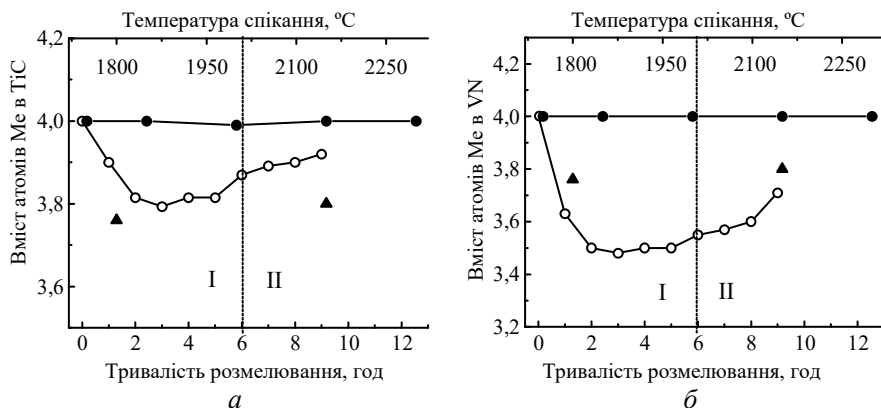


Рис. 4. Залежність вмісту атомів металу (титану або ванадію) в ґратках TiC (а) і VN (б) від тривалості МХ обробки суміші TiC-VN (○) та від температури НРНТ спікання зразків cBN-TiC-VN-Al (●) та TiC-VN (▲); межа областей I та II складає ~ 6 год для МХ обробки та ~ 2000 °C для НРНТ спікання.

Механохімічний синтез

Початок МХ обробки (на рис. 2, 4, 5 позначено як область I) характеризується вибиванням атомів ванадію зі структури VN з утворенням кластерів у реакційній зоні млина, куди також потрапляє частина вибитих зі структури TiC атомів титану, хоча певна частина атомів титану за такої умови переміщується в тетраедричні пори своєї ґратки. На думку авторів, у тетраедричні пори структури TiC можуть також занурюватися і наявні в реакційній зоні атоми ванадію. У результаті таких переміщень атомів обидві структури, як TiC так і VN, стають вакантними, але в різній мірі (Модель 2, див. табл. 1, рис. 4). Поступово кількість кластерів титану та ванадію, які утворюються у разі вибивання атомів металів зі своїх ґраток, та кількість вакансій, що утворилися, досягає балансу, в результаті чого стає можливим процес проникнення в структури TiC та VN атомів іншого металу. Доля структурних вакансій за таких умов зменшується (див. рис. 4, область II). Тобто, на другому етапі починає відбуватися утворення взаємних твердих розчинів. Визначені в результаті рентгеноструктурних розрахунків усереднені склади граничних твердих розчинів наведено в табл. 2. Слід зазначити, що як атоми вуглецю, так і атоми азоту згідно рентгеноструктурних даних участі в процесі МХ синтезу не беруть.

Описані вище процеси утворення-заповнення структурних вакансій та переміщення атомів у міжвузля безумовно впливають на параметри ґраток фаз TiC та VN (див. рис. 2). Добре видно, що суттєве накопичення на першому етапі вакансій викликає зменшення параметру ґратки нітриду VN, тоді як у разі їхнього заповнення на другому етапі параметр ґратки нітриду поступово збільшується (див. рис. 2, б).

Закономірності кінетики взаємодії TiC з VN, які встановлені та кількісно оцінені виключно на основі результатів уточнення кристалічних структур цих фаз під час їхнього рентгеноструктурного дослідження, повністю відповідають існуючим положенням теорії процесу механохімічного синтезу. А саме, вважають, що під час обробки твердих сумішей основою механохімічного синтезу є те, що під дією прикладеного ударного навантаження (механічних напруг) у матеріалі ініціюється процес утворення точкових дефектів, який приводить до часткового порушення кристалічної структури та створення

активних центрів для наступних хімічних реакцій. Саме такі процеси і відбуваються в TiC та VN під час МХ обробки суміші TiC–VN у високоенергетичному планетарному млині, яка приводить до утворення взаємних твердих розчинів.

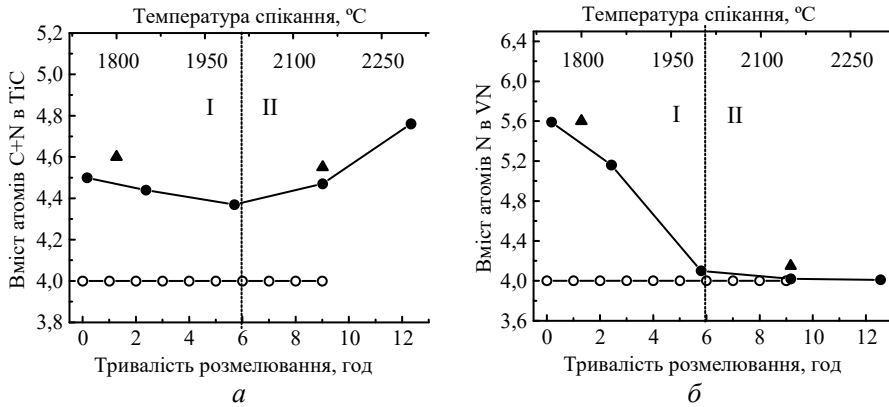


Рис. 5. Залежність вмісту атомів неметалу (вуглецю та азоту) у гратках TiC (а) і VN (б) від тривалості МХ обробки суміші TiC–VN (○) та від температури НРНТ спікання зразків cBN–TiC–VN–Al (●) та TiC–VN (▲); межа областей I та II складає ~ 6 год для МХ обробки та ~ 2000 °C для НРНТ спікання.

НРНТ спікання

Рентгенівські дослідження вказують на суттєве зменшення параметру кристалічної ґратки TiC за високої температури НРНТ спікання (див. рис. 2, а). Із залученням методів SEM, XEDS та STEM [14] показано, що за цих температур (область II) у TiC відбувається часткове заміщення атомів металу атомами алюмінію [15, 16], який в продукті спікання може бути в рідкому стані.

Механізм взаємодії рідкого алюмінію з TiC за нормального тиску в нерівноважних умовах докладно висвітлено в [19], де розглянуто роль міжфазного перехідного шару між цими фазами та показано, що TiC замість того, щоб за температури зародження основних центрів кристалізації (720 °C) безпосередньо реагувати з алюмінієвим розплавом, фактично вивільнює в цей розплав атоми Ti, що сприяє формуванню міжфазного перехідного шару, що містить Ti та Al. Природно, що за рахунок дифузійних процесів атоми алюмінію з розплаву будуть проникати до дефектної ґратки TiC, що водночас сприяє формуванню твердого розчину заміщення, який за високої температури може бути стабілізованим.

Про важливу роль алюмінію під час формування НРНТ спечених композитів системи cBN–TiC–VN–Al опосередковано свідчать результати рентгенівського дослідження спечених композитів системи TiC–VN, для яких параметр ґратки TiC від температури спікання не залежить (див. рис. 2, а).

Проведені SEM, XEDS та STEM дослідження продуктів НРНТ синтезу композитів системи cBN–TiC–VN–Al [14] свідчать про наявність у мікροструктурі зразків (область I) окремих областей, що відображають взаємодію компонентів вихідної суміші, яка відбувається навіть за низьких температур спікання. Водночас показано, що в процесі баротермічного навантаження фази TiC та VN накопичують надлишок азоту, розташування якого в кристалічних структурах цих фаз ілюструють рис. 3, в та табл. 1. Слід зазначити, що аналогічне накопичення азоту притаманне також і композитам, отриманим

методом НРНТ спікання суміші TiC–VN. Проте за даними рентгеноструктурних розрахунків кількість надлишку азоту для композитів обох складів залежить від температури спікання (див. рис. 5). Отже, у процесі НРНТ обробки міграція атомів азоту викликає перетворення кристалічних структур TiC та VN.

З використанням методів класичної молекулярної динаміки (AIMD і CMD), у [20] змодельовали процеси протікання дифузії точкових міжвузельних дефектів (мігруючих атомів азоту) та вакансій ґратки на прикладі нітриду TiN. У результаті цього моделювання було описано атомістичний процес, який контролює спонтанне утворення пар з міжвузельних атомів азоту N^I та вакансій кристалічної ґратки N^V (так званих пар Френкеля), які можуть утворюватися навіть у бездефектному TiN. Саме такими парами, на наш погляд, і є пари атомів азоту, які в структурах TiC та VN розміщуються по вершинах октаєдрів, розташованих навколо вакансій вуглецю в TiC або азоту в VN (див. табл. 1 та рис. 3, в, Модель 3).

Утворення твердих розчинів

Проведені експериментальні дослідження вказують, що тривала механохімічна обробка еквімолярної суміші TiC–VN викликає утворення обмежених твердих розчинів (Ti,V)C та (V,Ti)N. Утворення взаємних твердих розчинів притаманно також і продуктам НРНТ спікання. Водночас, спікання суміші TiC–VN веде до утворення твердих розчинів (Ti,V)(C,N) та (V,Ti)N, а взаємодія компонентів шихти cBN–TiC–VN–Al приводить до формування багатокомпонентних твердих розчинів (Ti,V)(C,N) та (V,Ti)N в області I (1750–1900 °C), а також (Ti,V,Al)(C,N) та (V,Ti)(N,C) в області II (2000–2300 °C). Значення усереднених складів цих твердих розчинів, які були отримані з врахуванням даних SEM, XEDS, STEM та методу рентгеноструктурного аналізу наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Склади твердих розчинів, які утворюються під час механохімічного синтезу або НРНТ спікання сумішей TiC–VN та cBN–TiC–VN–Al

Метод синтезу	Шихта	Температура синтезу, °C	Твердий розчин									Література
			(Ti,V)(C,N)*					(V,Ti)(N)				
			Ti	V	C	N	Al	V	Ti	N		
МХ	TiC–VN	20	47	6	47	–	–	41	7	52	16	
НРНТ	TiC–VN	2150	43	3	48	6	–	40	8	52	–	
	cBN–TiC–	1800	43	2	49	6	–	41	2	57	13, 14	
	VN–Al	2150	34	3	54	3	6	42	8	50		

*Під час НРНТ спікання шихти cBN–TiC–VN–Al за високої температури утворюється твердий розчин (Ti,V,Al)(C,N).

Отже, застосування як методу механохімічного синтезу, так і методу НРНТ спікання, приводить до утворення різних за складом взаємних твердих розчинів, але це проходить за зовсім різними механізмами. В умовах механохімічного синтезу за рахунок ударного навантаження, прикладеного за кімнатної температури до окремих часток порошку, відбувається активне вибивання атомів металів з кристалічних ґраток TiC та VN, яке веде до формування атомних кластерів у зоні реакції та до накопичення структурних вакансій, що в сукупності створює передумови для подальшого утворення розчинів [21].

Утворення твердих розчинів під час НРНТ спікання проходить за високих температур в умовах баротермічного навантаження, завдяки чому цей процес супроводжується такими основними факторами, а саме: дифузією потоків атомів азоту (вивільнених у результаті розпаду нітридів VN та cBN), які через наявний у реакційній зоні градієнт температур прямують до поверхні композиту; міжфазною взаємодією металів Ti та V через границі контактуючих зерен фаз TiC та VN, а також міжфазною взаємодією зерен фази TiC з рідким Al зв'язки.

Відмічені вище розбіжності механізмів формування обмежених твердих розчинів між TiC та VN під час механохімічного синтезу або НРНТ спікання обумовлені як середовищем протікання реакції (порошкова суміш під час ударного навантаження в процесі МХ обробки, компактування порошкової суміші під впливом баротермічного навантаження під час НРНТ спіканні), так і швидкістю протікання цієї реакції (тривала МХ обробка (до 9 год) та короткочасне НРНТ спікання (40 с)).

На наш погляд, поєднання під час обробки TiC–VN суміші обох методів синтезу (механохімічний синтез з наступним НРНТ спіканням) повинно привести до повної взаємної розчинності TiC та VN фаз з утворенням у виготовленому композиті лише одного твердого розчину (Ti,V)(C,N), склад якого відповідає складу задіяної шихти. Окремо слід зазначити, за такої умови йдеться про метод тривалого механохімічного синтезу, а не про короткочасну механохімічну обробку, яка здійснюється для диспергування та перемішування призначеної для НРНТ спікання суміші.

Запропонований двоетапний метод може бути апробованим для виготовлення PcBN композиту із багатокомпонентною однофазною зв'язкою. Водночас, на першому етапі відбуватиметься механохімічний синтез запланованих сумішей монокарбідів та мононітридів, а на другому – спікання активованої таким способом суміші TiC–VN в її складі із cBN та Al.

Описані вище для TiC та VN механізми характеру взаємодії цих фаз між собою, а також кожної з них з нітридом бору та алюмінієм, вочевидь, з певними нюансами реалізуються і під час взаємодії інших монокарбідів та мононітридів IVb та Vb груп Періодичної системи. Тому формування інших композицій багатокомпонентних зв'язок типу $(Me^I, Me^{II})(C, N)$ здається цілком реалістичним, але під час вибору фаз-компонентів придатних для цього вихідних сумішей $Me^I C - Me^{II} N$ доречно враховувати схильність окремих монокарбідів та мононітридів піддаватися впливу як МХ синтезу, так і НРНТ спіканню [22, 23].

ВИСНОВКИ

Розглянуто механізми утворення різних за складом обмежених твердих розчинів в умовах механохімічного синтезу еквімолярної суміші TiC–VN або її НРНТ спікання в умовах високих тисків та температур.

Показано, що домінуючим фактором активації утворення твердих розчинів (Ti,V)C та (V,Ti)N під час механохімічного синтезу є активне вибивання атомів металів з кристалічних ґраток TiC та VN з накопиченням у них структурних вакансій та формування кластерів у зоні реакції, а домінуючим фактором активації утворення твердих розчинів (Ti,V)(C,N) та (Ti,V,Al)(C,N) у процесі НРНТ спікання є дифузія потоків атомів азоту та міжфазна взаємодія титану та ванадію через границі контактуючих зерен TiC та VN.

Запропоновано механізм утворення необмежених твердих розчинів (Ti,V)(C,N) у зв'язці, призначеної для створення PcBN кераміки системи cBN–TiC–VN–Al, ініційований за рахунок реалізації двоетапного режиму,

який включає тривалий механохімічний синтез суміші TiC–VN з наступним її HPHT спіканням разом з cBN та Al.

ФІНАНСУВАННЯ

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) та за договором № 5.9/25-П(2) на виконання наукового проекту програмно-цільової та конкурсної тематики НАН України “Розроблення надтвердих композиційних матеріалів на основі кубічного нітриду бору з активуючими добавками високоентропійних сплавів для використання при обробці жароміцних сплавів та суперсплавів на основі нікелю”.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

N. M. Belyavina¹, V. Z. Turkevich², D. A. Stratiichuk²,
A. M. Kuryliuk¹, Ya. M. Romanenko²

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

²Bakul Institute for Superhard Materials of NAS of Ukraine,
Kyiv, Ukraine

Mechanisms of interaction between TiC and VN under HPHT
sintering and at mechanical alloying

The peculiarities of the interaction between TiC carbide and VN nitride under HPHT sintering as well as during their mechanical alloying in a high-energy planetary mill are considered. The equimolar TiC–VN mixture was used both during its mechanical alloying and during HPHT sintering as a binder for the synthesis of PcBN composite of the cBN–TiC–VN–Al system (of 60:17.5:17.5:5 vol % composition). It is shown that use of both syntheses methods lead to the formation of confined solid solutions (Ti,V)(C,N) and (V,Ti)N, however, this occurs through different mechanisms: namely, through the formation of vacancies during the mechanical alloying and through diffusion processes during HPHT sintering. Taking this into account, it is proposed to synthesize PcBN composites with different Me^IC–Me^{II}N binders, carrying out a preliminary mechanochemical treatment of this mixture up to solid solutions formation.

Keywords: PcBN ceramics, sintering at high pressure and temperature, mechanochemical alloying, crystal structure of TiC and VN.

1. Pierson H.O. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications. William Andrew, 1996.
2. Mazumder B., Hector A. L. Synthesis and applications of nanocrystalline nitride materials. *J. Mater. Chem.* 2009. Vol. 19, no. 27. P. 4673–4686.
3. Toth L. Transition Metal Carbides and Nitrides. Elsevier, 2014.
4. Rasaki S.A., Zhang B., Anbalgam K., Thomas T., Yang M. Synthesis and application of nano-structured metal nitrides and carbides: A review. *Prog. Solid State Chem.* 2018. Vol. 50. P. 1–15.
5. Mhadhbi M., Driss M. Titanium carbide: synthesis, properties and applications. *J. Brill. Eng.* 2021. Vol. 2. P. 1–11.
6. Patsalas P., Kalfagiannis N., Kassavetis S., Abadias G., Bellas D.V., Lekka C., Lidorikis E.J.S. Conductive nitrides: Growth principles, optical and electronic properties, and their perspectives in photonics and plasmonics. *Mater. Sci. Eng. R: Rep.* 2018. Vol. 123. P. 1–55.

7. Idrees M., Mukhtar A., Abbas S. M., Zhang Q., Li X. Transition metal nitride electrodes as future energy storage devices: A review. *Mater. Today Commun.* 2021. Vol. 27, art. 102363.
8. Mahadik S., Surendran S., Kim J. Y., Janani G., Lee D. K., Kim T. H., Kim J. K., Sim U. Syntheses and electronic structure engineering of transition metal nitrides for supercapacitor applications. *J. Mater. Chem. A.* 2022. Vol. 10, no. 28. P. 14655–14673.
9. Aramian A., Sadeghian Z., Narimani M., Razavi N., Berto F. A review on the microstructure and properties of TiC and Ti(C,N) based cermets. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2023. Vol. 15, art. 106320.
10. Slipchenko K.V., Turkevich V.Z., Bushlya V.M., Ståhl J.-E. cBN based materials with TiN–Al binder phase: sintering, structure, properties. *Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications.* 2019. Vol. 22. P. 254–260.
11. Stratiichuk, D.A., Devin, L.M., Richev, S.V., Turkevich V.Z. Dynamic tensile strength limit of BL-group ceramic matrix composites synthesized in the cBN–carbide–Al system. *J. Superhard Mater.* 2024. Vol. 46, no. 1. P. 74–75.
12. 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. Vol. 44, no. 12. P. 2801–2807.
13. 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. Vol. 34, no. 2. P. 191–198.
14. 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. Vol. 42, no. 11. P. 4513–4527.
15. 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.
16. 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. Vol. 47, no. 1. P. 25–38.
17. Білявіна Н.М., Курилюк А.М., Дібров В.В., Семенко М.П. Кінетика взаємодії карбїду титану з нітридом ванадію за умов механохімічного синтезу сумішей TiC–VN. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2025. № 1. С. 3–12.
18. Dashevskiy M., Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N. Phase transformations in equiatomic Y–Cu powder mixture at mechanical milling. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2017. Vol. 39, no. 4. P. 541–552.
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_x. *Act. Mat.* 2022. Vol. 233, art. 117977.
20. Sangiovanni D.G., Alling B., Steneteg P., Hultman L., Abrikosov I.A. Nitrogen vacancy, self-interstitial diffusion, and Frenkel-pair formation/dissociation in B 1 TiN studied by ab initio and classical molecular dynamics with optimized potentials. *Phys.Rev. B.* 2015. Vol. 91, no. 5, art. 054301.
21. Belyavina N.M., Kuryliuk A.M., Zavodyannyi V.V., Semenکو M.P. Features of the electronic structure of TiC and VN phases of the mechanically alloyed equimolar TiC–VN blend. *J. Nano- Electron. Phys.* 2025. Vol. 17, no. 1, art. 01001.
22. Nakonechna O.I., Dashevskiy M.M., Boshko O.I., Zavodyannyi V.V., Belyavina N.N. Effect of carbon nanotubes on mechanochemical synthesis of d-metal carbide nanopowders and nanocomposites. *Prog. Phys. Met.* 2019. Vol. 20, no. P. 5–51.
23. Bilyavyna N.M., Turkevych V.Z., Stratiichuk D.A., Kuryliuk A.M., Nakonechna O.I. On the formation of solid solutions at thermobaric sintering of PcBN composites of cBN–MeN–Al and cBN–MeC–Al systems. *Prog. Phys. Met.* 2024. Vol. 25, no. 4. P. 661–707.

Надійшла до редакції 29.04.25

Після доопрацювання 19.05.25

Прийнята до опублікування 20.05.25