

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2023.03.040>

УДК 621.762; 539.26

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

В.З. Туркевич², <https://orcid.org/0000-0002-1441-4269>

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

Д.А. Стратійчук², <https://orcid.org/0000-0003-4911-5629>

О.І. Наконечна¹, <https://orcid.org/0000-0003-4205-5133>

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

Л.П. Стасюк², <https://orcid.org/0000-0003-1966-0247>

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ

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

E-mail: kurylyuk_a2008@ukr.net

Вплив спікання в умовах високих температур і тиску та механохімічного синтезу на кристалічну структуру монокарбідів TiC, ZrC, HfC

Представлено академіком НАН України В.З. Туркевичем

Методом рентгенівської дифракції вивчено фазовий склад продуктів НРНТ спікання (7,7 ГПа, 1600—2450 °С) систем cBN—TiC—Al , cBN—ZrC—Al та cBN—HfC—Al (об'ємне співвідношення компонентів шихти 60 : 35 : 5). Встановлено, що твердофазні реакції в цих системах ініціюються за температур баротермічної обробки, вищих за 2000 °С, і спричиняють утворення боридів відповідного металу (MeB_2) та AlN . На основі рентгеноструктурних розрахунків кристалічної структури окремих фазових складових показано, що за високих температур НРНТ спікання бориди MeB_2 розчиняють невелику кількість алюмінію, а вихідні монокарбіди MeC перетворюються в карбіди MeC' , які в дійсності являють собою тверді розчини $\text{Me}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}$, що містять до ≈ 8 , ≈ 7 та ≈ 6 ат. % Al для TiC, ZrC та HfC відповідно. Механізм накопичення алюмінію в металевій підґратці твердих розчинів $\text{Me}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}$ здійснюється через попереднє утворення в структурах вихідних карбідів MeC вакансій, кількість яких корелює зі значенням ентальпії утворення цих карбідів.

Ключові слова: високий тиск, надтверді матеріали cBN, монокарбіди, рентгенівська дифрактометрія, кристалічна структура.

Ц и т у в а н н я: Білявина Н.М., Туркевич В.З., Курилюк А.М., Стратійчук Д.А., Наконечна О.І., Когутюк П.П., Стасюк Л.П. Вплив спікання в умовах високих температур і тиску та механохімічного синтезу на кристалічну структуру монокарбідів TiC, ZrC, HfC. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2023. № 3. С. 40—48. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2023.03.040>

© Видавець ВД «Академперіодика» НАН України, 2023. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

Керамічні матеріали інструментального призначення на основі кубічного нітриду бору (сBN), виготовлені методом НРНТ (high pressure, high temperature) спікання, широко використовуються в металообробній галузі для точіння загартованих та нержавних сталей, твердих сплавів, чавунів, суперсплавів на основі нікелю тощо [1, 2]. Якщо високу термічну та хімічну стабільність цих матеріалів забезпечує саме матриця із зерен сBN, то їх фізико-механічні властивості можуть бути додатково керовані шляхом додавання до цієї матриці певного матеріалу наповнювача (зв'язки), що містить тугоплавкі керамічні надтверді фази, вплив яких на експлуатаційні властивості ріжучих вставок може стати визначальним. Серед матеріалів, які добре зарекомендували себе для обробки металів, слід відзначити керамоматричні композити групи *BL* зі зв'язкою з карбідів титану (TiC) [3], цирконію (ZrC) [4] або гафнію (HfC) [5] з додаванням до цієї зв'язки також до 5 об. % алюмінію, що полегшує процес спікання і сприяє поглинанню залишкового кисню.

Показано, що в температурному інтервалі спікання 1600—2000 °C керамічні матеріали зазначених систем значною мірою ущільнюються, поступово формуючи монолітну безпористу структуру з високими експлуатаційними показниками, такими як твердість (ГПа), модуль Юнга (ГПа), тріщиностійкість (МПа·м^{1/2}): відповідно 43, 630, 6,5 для сBN—TiC—Al [6]; 31, 502, 6 для сBN—ZrC—Al [6]; 27, 570, 6,5 для сBN—HfC—Al [5].

Крім суто практичного застосування зазначені вище системи сBN—{TiC, ZrC, HfC}—Al становлять науковий інтерес в плані дослідження характеру твердофазної взаємодії компонентів шихти. Так, під час фазового аналізу композитів системи сBN—HfC—Al [5] за високих температур НРНТ спікання було зафіксовано розпад HfC з утворенням ізоструктурного йому карбиду HfC' зі значно меншим параметром кубічної ґратки. Слід відзначити, що монокарбіди TiC, ZrC та HfC зі значно меншими параметрами ґратки, ніж аналогічні звичайні карбіди, були отримані нами методом прямого механохімічного (MX) синтезу з порошків відповідних металів та вуглецевих нанотрубок [7, 8].

Зважаючи на вищевикладене, метою даної роботи стало дослідження особливостей кристалічних структур монокарбідів TiC, ZrC та HfC, які утворюються в композитах систем сBN—{TiC, ZrC, HfC}—Al за високих температур НРНТ спікання, а також вивчення процесів фазоутворення в цих системах.

Як матеріали для приготування вихідних сумішей, склад яких наведено в табл. 1, використовували комерційно доступні мікропорошки: сBN (Element Six LLC), TiC, ZrC, HfC (Onyxmet) та пудру Al (ABCR GmbH), яку додавали з метою полегшення процесу НРНТ спікання тугоплавких вихідних компонентів шихти 1—3.

Структурні зміни, які зазнають монокарбіди TiC, ZrC та HfC, вивчали на компактних зразках композитів, отриманих НРНТ спіканням шихти 1—3 за температури 1600—2450 °C (див. табл. 1). НРНТ спікання виготовлених сумішей здійснювали в апараті високого тиску

Таблиця 1. Склад вихідної шихти

Дослід	Шихта	Склад шихти	
		об. %	мас. %
Шихта 1	сBN—TiC—Al	60; 35; 5	54; 43; 3
Шихта 2	сBN—ZrC—Al	60; 35; 5	49; 49; 2
Шихта 3 [5]	сBN—HfC—Al	60; 35; 5	34; 63; 3

типу “тороїд” (тиск 7,7 ГПа, час спікання 60 с). МХ синтез TiC, ZrC та HfC проводили у високоенергетичному планетарному млині (10 хв обробки та 20 хв охолодження) в середовищі аргону, використовуючи шихту з окремих компонентів відповідного металу та вуглецю. Під час експерименту температура в робочій реакційній зоні не перевищувала 100 °С, а швидкість обертання стаканів становила 1480 об/хв.

Рентгенівські дослідження проводили за дифрактограмами, отриманими в дискретному режимі на апаратах STOE STADI MP та ДРОН-3М (випромінювання $\text{CuK}\alpha$, кутовий інтервал зйомки 20—100 °, крок сканування 0,015 або 0,05°, експозиція в кожній точці 3 с). Для первинного опрацювання рентгенівських даних застосовували метод повнопрофільного аналізу. Для якісного та кількісного фазового аналізу, уточнення параметрів кристалічних ґраток ідентифікованих фазових складових, кристалічних структур синтезованих монокарбідів (у тому числі коефіцієнтів заповнення атомами відповідних правильних систем точок, теплових параметрів структури тощо) і параметрів реальної структури фаз використовували оригінальний програмний пакет [9], який включає в себе повний комплекс процедур Рітвельда.

Таблиця 2. Фазовий склад НРНТ спеченої під тиском 7,7 ГПа шихти 1—3

Температура НРНТ спікання, °С	Фазовий склад	Параметр ґратки, нм	
		MeC	MeC'
Шихта 1 — cBN—TiC—Al			
20 ¹	cBN (54) ² + TiC (43) + Al (3) + Cgr	0,43316(3)	—
1600	cBN (54) + TiC (43) + Al (3)	0,43338(5)	—
1900	cBN (54) + TiC (44) + TiB ₂ (1) + AlN (1)	0,43298(7)	—
2000	cBN (53) + TiC (44) + TiB ₂ (2) + AlN (1)	0,43310(5)	—
2150	cBN (52) + TiC (28) + TiC' (14) + TiB ₂ (4) + AlN (2)	0,43298(4)	0,43103(3)
2300	cBN (51) + TiC' (35) + TiC (6) + TiB ₂ (6) + AlN (2)	0,43267(9)	0,43017(5)
2450	cBN (51) + TiC' (40) + TiB ₂ (7) + AlN (2)	—	0,42978(9)
Шихта 2 — cBN—ZrC—Al			
20	cBN (49) + ZrC (49) + Al (2)	0,44697(2)	—
1750	cBN (49) + ZrC (49) + Al (2)	0,46916(6)	—
1900	cBN (50) + ZrC (50)	0,46923(3)	—
2000	cBN (44) + ZrC' (48) + ZrB ₂ (5) + AlN (3)	—	0,46675(5)
2150	cBN (44) + ZrC' (45) + ZrB ₂ (8) + AlN (3)	—	0,46604(3)
2300	cBN (44) + ZrC' (45) + ZrB ₂ (8)+ AlN (3) + ZrO ₂ ? ³	—	0,46525(3)
Шихта 3 — cBN—HfC—Al [5]			
20	cBN (34) + HfC (63) + Al (3) + Cgr	0,46368(8)	—
1600	cBN (34) + HfC (63) + Al (3)	0,46302(7)	—
1900	cBN (36) + HfC (63) + HfB ₂ (1)	0,46361(11)	—
2000	cBN (32) + HfC (44) + HfC' (16) + HfB ₂ (8)	0,46215(8)	0,4594(2)
2150	cBN (32) + HfC' (46) + HfC (12) + HfB ₂ (10)	0,46159(5)	0,4601(1)
2300	cBN (32) + HfC' (56) + HfB ₂ (12) + AlN ? ³	—	0,45973(4)
2450	cBN (32) + HfC'(56) + HfB ₂ (12) + AlN? + hBN	—	0,46021(2)

¹ Вихідна суміш. ² У дужках вказано вміст фазової складової, мас. %. ³ Фаза ідентифікована за наявністю лише одного відбиття.

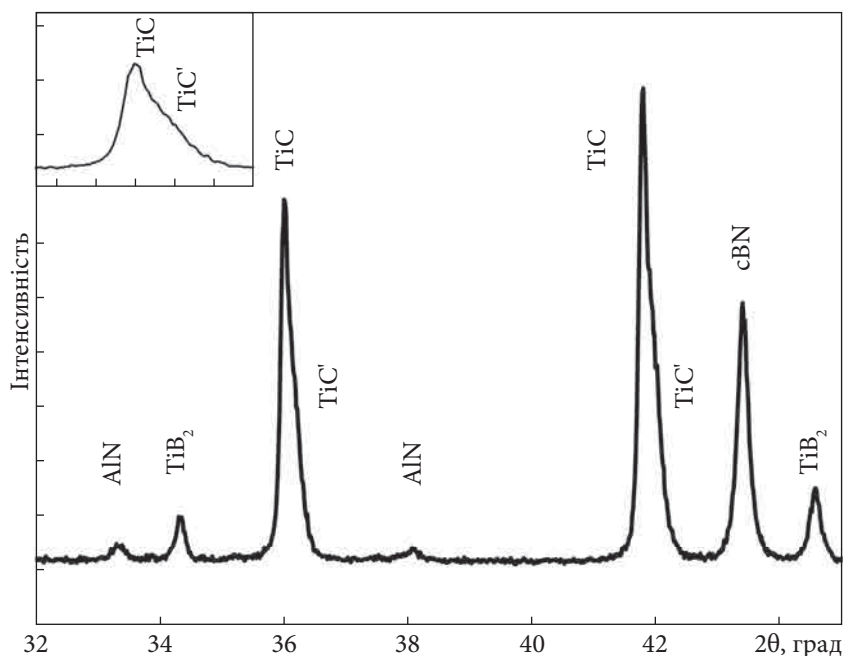


Рис. 1. Фрагмент дифрактограми, отриманої від НРНТ спеченого за температури 2150 °С композита системи cBN—TiC—Al (випромінювання CuK_α)

Результати рентгенівського фазового аналізу дифрактограм, отриманих від НРНТ спечених за температур 1600—2450 °С композитів систем cBN—TiC—Al, cBN—ZrC—Al та cBN—HfC—Al (табл. 2), свідчать про те, що баротермічна обробка шихти спричиняє утворення в зразках додаткових фаз. Так, у композитах, отриманих за температур, вищих за 1900 °С, крім вихідних компонентів шихти (cBN, MeC, Al) зафіксовано два продукти їх реакційної взаємодії, а саме, ізоструктурні дибориди MeB_2 (TiB_2 , ZrB_2 або HfB_2) та нітрид алюмінію AlN (див. табл. 2). Більше того, усі дифракційні відбиття карбідів MeC на дифрактограмах зразків, спечених за температур 1900—2300 °С, починають роздвоюватися, що може свідчити про утворення в цих композитах нової фази, яка є ізоструктурною вихідному карбїду (в зазначених системах ця фаза умовно позначена як MeC'). Якщо за результатами проведеного фазового аналізу монокарбїд MeC' у чистому вигляді наявний у фінальних продуктах НРНТ спікання, то за нижчих температур карбїди MeC та MeC' подекуди співіснують (див. табл. 2). Описані вище особливості фазових перетворень, що відбуваються з утворенням нових фаз, ілюструють фрагмент дифрактограми, отриманої від НРНТ спеченого за температури 2150 °С композита системи cBN—TiC—Al (рис. 1).

З урахуванням наявності в композитах двох карбїдів MeC та MeC' були розраховані значення параметрів їх кубічних ґраток (див. табл. 2) і побудовані відповідні їм температурні залежності, на яких в області температур НРНТ спікання близько 2000 °С фіксується чіткий стрибок у бік істотного зменшення параметрів кристалічних ґраток (рис. 2).

Причини, які зумовлюють наявну зміну параметрів ґраток карбїдів MeC' у продуктах НРНТ спікання сумішей cBN—{TiC,ZrC,HfC}—Al (див. табл. 2, рис. 2), з'ясовано детальним уточненням кристалічної структури кожної з фаз (MeC та MeC') у межах моделі типу NaCl. Згідно з результатами розрахунків, температура НРНТ спікання істотно впливає на кристалічну структуру карбїдів MeC', тоді як карбїдам MeC притаманна лише наявність невеликої кількості вакансій у їх металевій підґратці.

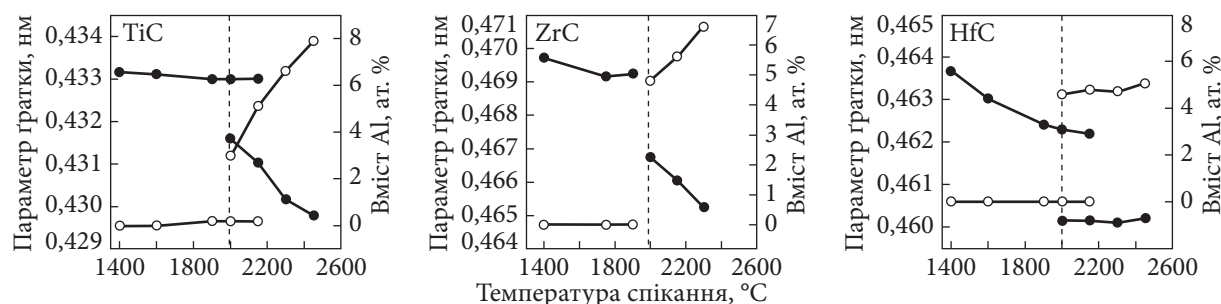


Рис. 2. Залежності параметрів ґраток карбідів TiC, ZrC та HfC (чорні кружечки) у продуктах їх НРНТ спікання з cBN та з Al, а також залежності розрахованого вмісту алюмінію в цих карбідах (білі кружечки)

Раніше [5] нами було висунуто правильне припущення, що стрибкоподібна зміна параметра ґратки в НРНТ спечених зразках cBN—HfC—Al (див. рис. 2) обумовлена розчиненням у ґратці HfC алюмінію. Саме тому цю гіпотезу прийнято за робочу і розрахунки з уточнення кристалічної структури карбідів MeC' виконано в межах такої моделі: просторова група $Fm\bar{3}m$ (No. 225), $4(G1Me+(1-G1)Al)$ в $4(a)$ 0 0 0; $4G2 C$ в $4(b)$ 0,5 0,5 0,5; $-4G3 Me$ в $4(a)$ 0 0 0, де $G1$ — коефіцієнт заповнення атомами металу правильної системи точок $4(a)$, $G3$ — частка в ній вакансій (за розрахунком $G1$ та $G3$ менші за 1), а $G2$ — коефіцієнт заповнення атомами вуглецю правильної системи точок $4(b)$ (за розрахунком $G2 = 1$). Уточненням коефіцієнтів заповнення атомами позицій ($G1$, $G2$ та $G3$), а також температурних поправок B виявлено хороший збіг між експериментальним і розрахованими значеннями інтенсивностей відбиттів (фактор розбіжності R_B не перевищував 0,04) (табл. 3). Дані про розрахований вміст алюмінію у фазах MeC' , наявних у досліджених композитах, наведе-

Таблиця 3. Розрахункові дані кристалічної структури карбідів з кристалічною структурою типу NaCl

Вихідна суміш	Фінальна обробка	Параметр ґратки, нм	Розрахований склад сполуки MeC'/MeC , ат. %	Формула	Фактор розбіжності
Карбід MeC' у продуктах НРНТ спікання					
cBN—TiC—Al ¹	2450 °C	0,42978(9)	41,0 Ti + 7,6 Al + 51,4 C	Ti _{0,80} Al _{0,15} C	0,037
cBN—ZrC—Al ¹	2300 °C	0,46525(3)	42,8 Zr + 6,6 Al + 51,2 C	Zr _{0,84} Al _{0,13} C	0,028
cBN—HfC—Al ¹	2450 °C	0,46021(2)	44,4 Hf + 5,1 Al + 50,5 C	Hf _{0,88} Al _{0,10} C	0,002
Карбід MeC у спечених продуктах МХ синтезу [7, 8]					
Ti—C ²	6 год, 700 °C	0,4301(1)	48,3 Ti + 51,7 C	Ti _{0,97} C	0,032
Zr—C ²	5 год, 700 °C	0,4655(1)	49,6 Zr + 50,4 C	Zr _{0,99} C	0,037
Hf—C ²	6 год, 700 °C	0,4588(1)	50,0 Hf + 50,0 C	HfC	0,013
Карбіди MeC , отримані традиційним способом					
TiC	—	0,4327	51,3 Ti + 48,7 C	TiC _{0,95}	—
ZrC	—	0,4693	51,3 Zr + 48,7 C	ZrC _{0,95}	—
HfC	—	0,4619	50,0 Hf + 50,0 C	HfC _{0,95}	—

¹ Склад шихти (об. %) 65 cBN + 30 MeC + 5 Al. ² Склад шихти (ат. %) 50 Me + 50 C.

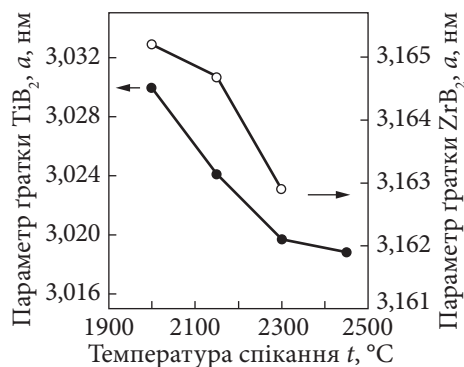


Рис. 3. Температурні залежності параметра ґратки a боридів TiB_2 та ZrB_2

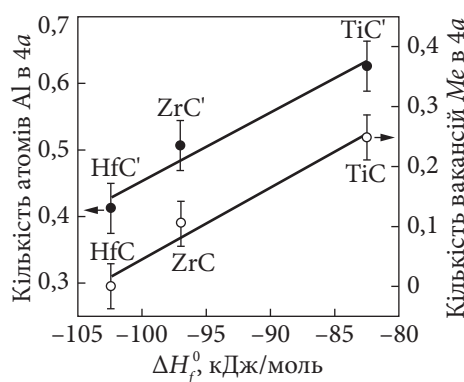


Рис. 4. Залежність кількості вакансій у металевій підґратці карбідів MeC , синтезованих МХ методом в [7, 8] (білі кружечки) та залежність кількості атомів алюмінію в металевій підґратці карбідів MeC' (чорні кружечки) від ентальпії утворення звичайних карбідів MeC

у процесі НРНТ спікання шихти cBN—TiC—Al докладно йшлося в роботі [10]. Вочевидь, незначна розчинність алюмінію притаманна також і ZrB_2 (рис. 4). Проте, зважаючи на малу кількість цього бориду в зразках, коректно виконати відповідні структурні розрахунки, на жаль, неможливо.

Механізм взаємодії алюмінію з TiC за нормального тиску докладно висвітлено в роботі [11], де розглянуто роль міжфазного перехідного шару між цими фазами. Показано, що карбід TiC замість того, щоб за температури зародження центрів кристалізації (720°C) безпосередньо реагувати з алюмінієвим розплавом, фактично вивільняє в цей розплав атоми Ti , сприяючи формуванню міжфазного перехідного шару, що містить титан та алюміній. При цьому після вивільнення атомів Ti співвідношення складу вуглецю до титану в TiC за рахунок утворення в металевій підґратці вакансій збільшується, зсуваючи склад карбиду в бік зменшення вмісту титану [11]. Природно, що за рахунок дифузійних процесів атоми алюмінію з розплаву будуть проникати до дефектної ґратки TiC , формуючи твердий розчин заміщення.

ні на рис. 2, а дані про повний склад цих карбідів у НРНТ оброблених за найвищої температури спікання композитах — у табл. 3. Розрахунком також виявлено, що алюміній практично не розчинюється в карбідах MeC , проте їх металева підґратка накопичує незначну кількість вакансій.

У табл. 3 також наведено дані про параметри ґраток і склад карбідів MeC , отриманих методом МХ синтезу з суміші Me—C , а також карбідів, отриманих традиційними способами, до яких можна віднести: прямий синтез із елементів, відновлення оксидів металів вуглецем з одночасною карбідизацією, плазмохімічний метод, метод СВС, осадження з газової фази, електроліз розплавлених середовищ. Видно, що якщо склад звичайних карбідів MeC зсунутий у бік більшого вмісту металу, то склад карбідів, отриманих методом МХ синтезу або сформованих у результаті НРНТ обробки, дефектний меншою чи більшою мірою за атомами металу. Природно, що до зменшення періодів ґраток цих карбідів може призводити як наявність у них вакансій, так і заміщення атомів металу алюмінієм.

Відмічена вище тенденція зменшення параметрів ґраток карбідів простежується також і для боридних фаз MeB_2 . А саме зі збільшенням температури НРНТ спікання параметри a гексагональних фаз TiB_2 та ZrB_2 зменшуються (рис. 3), що може вказувати на розчинність у них алюмінію (при цьому зміни параметрів c усіх трьох боридів, а також параметра a бориду HfB_2 незначні). Слід зазначити, що про умови утворення твердого розчину алюмінію в бориді TiB_2

Таким чином, процес утворення вакансій відіграє вирішальну роль у взаємодії алюмінію з карбідами MeC , а також, вірогідно, і з боридами MeB_2 . У роботах [7, 8] нами було показано, що кількість вакансій у MeC , синтезованих МХ методом з окремих компонентів, монотонно зростає в ряду $HfC \rightarrow ZrC \rightarrow TiC \rightarrow TaC \rightarrow NbC \rightarrow VC$ (див. рис. 4). Отримані ж у цьому дослідженні результати показують, що накопичення алюмінію в металевій підґратці MeC' , яке здійснюється через попереднє утворення вакансій, також корелює зі значенням ентальпії утворення цих карбідів (див. рис. 4).

Враховуючи отримані дані стосовно вмісту алюмінію в карбідах MeC' (див. табл. 3), граничний склад цих твердих розчинів можна умовно відобразити як Ti_6AlC_7 , Zr_7AlC_8 та Hf_8AlC_9 . Зважаючи на це, твердофазні реакції за температури понад $2000^\circ C$ НРНТ спікання можна зобразити як:



де $n = 6, 7$ та 8 для Ti , Zr та Hf відповідно.

Розраховане за цим рівнянням вагове співвідношення між продуктами твердофазної взаємодії під тиском $7,7$ ГПа компонентів шихти $cBN - \{TiC, ZrC, HfC\} - Al$ (фази $Me_{n-1}AlC_n$, MeB_2 , AlN) добре корелює зі співвідношенням фаз-продуктів реакції (MeC' , MeB_2 , AlN), визначеним за методом кількісного фазового аналізу (див. табл. 2). Зафіксована температура утворення твердих розчинів ($\approx 2000^\circ C$), на наш погляд, обумовлена двома важливими факторами, а саме: початком хімічної взаємодії cBN з вихідними карбідами титану, цирконію або гафнію ($\approx 2200^\circ C$ при 8 ГПа), а також з наявним у зоні реакції рідким алюмінієм (температура плавлення близько $1200^\circ C$ за тиску 8 ГПа [12]).

Висновки. У результаті дослідження встановлено характер твердофазної взаємодії, яка відбувається за умов НРНТ спікання ($7,7$ ГПа, $1600 - 2450^\circ C$) між компонентами шихти $cBN - \{TiC, ZrC, HfC\} - Al$ (об'ємне співвідношення компонентів $60 : 35 : 5$). Твердофазні реакції між компонентами шихти ініціюються за температур баротермічної обробки, вищих за $2000^\circ C$, спричиняють утворення боридів відповідного металу (MeB_2) та AlN . Показано, що бориди MeB_2 розчиняють невелику кількість алюмінію, а вихідні карбіди MeC трансформуються в MeC' , які в дійсності являють собою тверді розчини $Me_{1-x}Al_xC$, що містять до $8, 7$ та 6 ат. % Al для TiC , ZrC та HfC відповідно. Механізм накопичення алюмінію в металевій підґратці твердих розчинів $Me_{1-x}Al_xC$ здійснюється через попереднє утворення в ґратках вихідних карбідів MeC вакансій, кількість яких корелює зі значенням ентальпії утворення цих карбідів.

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

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Li Y., Li S., Lv R., Qin J., Zhang J., Wang J., Wang F., Kou Z. & He D. Study of high-pressure sintering behaviour of cBN composites starting with cBN—Al mixtures. *J. Mater. Res.* 2008. **23**, No. 9. P. 2366—2372. <https://doi.org/10.1557/jmr.2008.0316>
2. Handbook of ceramic hard materials: Riedel R. (Ed.). Weinheim: Wiley, 2000. 527 p.
3. 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**, No. 6. P. 7205—7210. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.02.066>
4. Slipchenko K.V., Stratiichuk D.A., Turkevich V.Z., Bilyavyna N.M., Bushlya V.M., Ståhl J.-E. Sintering of BN based composites with ZrC and Al under high temperatures and pressures. *J. Superhard Mater.* 2020. **42**, No. 4. P. 229—234. <https://doi.org/10.3103/S1063457620040103>
5. Стратійчук Д.А., Туркевич В.З., Сліпченко К.В., Бушля В.М. Створення керамоматричних композитів групи ВІ на основі cBN та жароміцних карбідів гафнію або молибдену. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2020. № 9. С. 38—46. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.09.038>
6. Стратійчук Д.А., Туркевич В.З., Сліпченко К.В., Мельничук Ю.О., Туркевич Д.В. Спікання, фізико-технічні характеристики та ДТА-ТГ аналіз карбидовмісних композитів, отриманих в системах cBN—MeC_x—(Al) де Me — Ti, Zr, V, Cr, Ta. *Інструм. матеріалознавство.* 2020. **23**, № 1. С. 194—203. <https://doi.org/10.33839/2708-731X-23-1-194-203>
7. Nakonechna O.I., Belyavina N.N., Dashevskiy M.M., Titov Y.A. Room-temperature synthesis of the TiC, ZrC, HfC, VC, NbC and TaC powder monocarbides. *Fr.-Ukr. J. Chem.* 2019. **7**, № 1. P. 113—120. <https://doi.org/10.17721/fujcV7I1P113-120>
8. 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. *Progr. Phys. Met.* 2019. **20**, № 1. P. 5—51. <https://doi.org/10.15407/ufm.20.01.005>
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. Беженар М.П., Божко С.А., Гарбуз Т.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я. Дибориди титану/алюмінію в композитах, отриманих реакційним спіканням при високому тиску в системі cBN—TiC—Al. *Сверхтвердые материалы.* 2008. **30**, № 5. С. 40—50.
11. 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. *Acta Mater.* 2022. **233**. 117977. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117977>
12. Hännström A., Lazor P. High pressure melting and equation of state of aluminium. *J. Alloys Compd.* 2000. **305**, № 1-2. P. 209—215. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00736-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00736-2)

Надійшло до редакції 23.02.2023

REFERENCES

1. Li, Y., Li, S., Lv, R., Qin, J., Zhang, J., Wang, J., Wang, F., Kou, Z. & He, D. (2008). Study of high-pressure sintering behaviour of cBN composites starting with cBN—Al mixtures. *J. Mater. Res.*, 23, No. 9, pp. 2366-2372. <https://doi.org/10.1557/jmr.2008.0316>
2. Riedel, R. (Ed.). (2000). Handbook of ceramic hard materials. Weinheim: Wiley.
3. 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>
4. Slipchenko, K. V., Stratiichuk, D. A., Turkevich, V. Z., Bilyavyna, N. M., Bushlya, V. M. & Ståhl, J.-E. (2020). Sintering of BN based composites with ZrC and Al under high temperatures and pressures. *J. Superhard Mater.*, 42, No. 4, pp. 229-234. <https://doi.org/10.3103/S1063457620040103>
5. Stratiichuk, D. A., Turkevich, V. Z., Slipchenko, K. V. & Bushlya, V. M. (2020). The creation of ceramic-matrix composites of the BL group based on cBN and high-temperature hafnium or molybdenum carbides. *Dopov. Nac. akad. nauk. Ukr.*, No. 9, pp. 38-46 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.09.038>

6. Stratiichuk, D. A., Turkevich, V. Z., Slipchenko, K. V., Melniichuk, Yu. O. & Turkevich, D. V. (2020). Sintering, physical and technical characteristics as well as DTA-TG analysis of carbide-containing composites obtained in cBN—MeC_x—(Al) systems, where Me — Ti, Zr, V, Cr, Ta. Tooling Materials Science, 23, No.1, pp. 194-203 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.33839/2708-731X-23-1-194-203>
7. Nakonechna, O. I., Belyavina, N. N., Dashevskiy, M. M. & Titov, Y. A. (2019). Room-temperature synthesis of the TiC, ZrC, HfC, VC, NbC and TaC powder monocarbides. Fr.-Ukr. J. Chem., 7, No. 1, pp. 113-120. <https://doi.org/10.17721/fujcV7I1P113-120>
8. Nakonechna, O. I., Dashevskiy, M. M., Boshko, O. I., Zavodyannyi, V. V. & Belyavina, N. N. (2019). Effect of carbon nanotubes on mechanochemical synthesis of *d*-metal carbide nanopowders and nanocomposites. Progr. Phys. Met., 20, No. 1, pp. 5-51. <https://doi.org/10.15407/ufm.20.01.005>
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. Bezhenar, M. P., Bozhko, S. A., Garbuz, T. O., Bilyavina, N. M. & Markiv, V. Ya. (2008). Titanium/aluminum diborides in composites produced in the cBN—TiC—Al system by reaction sintering under high pressures. J. Superhard Mater., 30, pp. 317-325. <https://doi.org/10.3103/S1063457608050067>
11. Yang, H., Qian, Z., Chen, H., Zhao, X., Han, G., Du, W., Nie, X., Zhao, K., Liu, G., Sun, Q., Gao, T., Zhou, J., Nie, J. & Liu, X. (2022). A new insight into heterogeneous nucleation mechanism of Al by non-stoichiometric TiC_x. Acta Mater., 233, 117977. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117977>
12. Hännström, A. & Lazor, P. (2000). High pressure melting and equation of state of aluminium. J. Alloys Compd., 305, No. 1-2, pp. 209-215. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00736-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00736-2)

Received 23.02.2023

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

V.Z. Turkevich², <https://orcid.org/0000-0002-1441-4269>

A.M. Kurylyuk¹, <https://orcid.org/0000-0003-3886-8174>

D.A. Stratiichuk², <https://orcid.org/0000-0003-4911-5629>

O.I. Nakonechna¹, <https://orcid.org/0000-0003-4205-5133>

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

L.P. Stasuk², <https://orcid.org/0000-0003-1966-0247>

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

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

E-mail: kurylyuk_a2008@ukr.net

EFFECT OF SINTERING UNDER HIGH TEMPERATURES AND PRESSURE AND MECHANICAL ALLOYING ON THE CRYSTAL STRUCTURE OF THE TiC, ZrC, HfC MONOCARBIDES

The phase composition of the HPHT sintering products (7.7 GPa, 1600-2450 °C) of the cBN—TiC—Al, cBN—ZrC—Al, and cBN—HfC—Al systems (with a volume ratio of charge components of 60 : 35 : 5) was studied using the X-ray diffraction method. It was observed that solid-state reactions in these systems initiate at barothermal treatment temperatures above 2000 °C, leading to the formation of MeB₂ borides (Me = Ti, Zr, or Hf) and AlN nitride. The crystal structure peculiarities of the individual phases formed in the HPHT sintering products were investigated. It was found that MeB₂ borides incorporate a small amount of aluminum, while the initial MeC carbides transform into Me_{1-x}Al_xC solid solutions, with TiC, ZrC, and HfC containing ≈ 8, 7 and 6 % atomic percent of Al, respectively. The accumulation of aluminum atoms in the Me_{1-x}Al_xC solid solutions occurs through the preliminary formation of Me vacancies, the quantity of which correlates with the enthalpy of formation of the initial MeC carbides.

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