

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.02.058>

УДК 539.261; 539.53; 661.8...41

**Н.М. Білявина**<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-7371-3608>

**Д.А. Стратійчук**<sup>2</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-4911-5629>

**О.І. Наконечна**<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-4205-5133>

**Т.Г. Авраменко**<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-9300-6740>

**А.М. Курилюк**<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-3886-8174>

**В.З. Туркевич**<sup>2</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-1441-4269>

<sup>1</sup> Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

<sup>2</sup> Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, Київ

E-mail: les@univ.kiev.ua

## Особливості кристалічної структури нітриду титану в композиті cBN–TiN–Al, спеченому при високих тиску і температурі

Представлено академіком НАН України В.З. Туркевичем

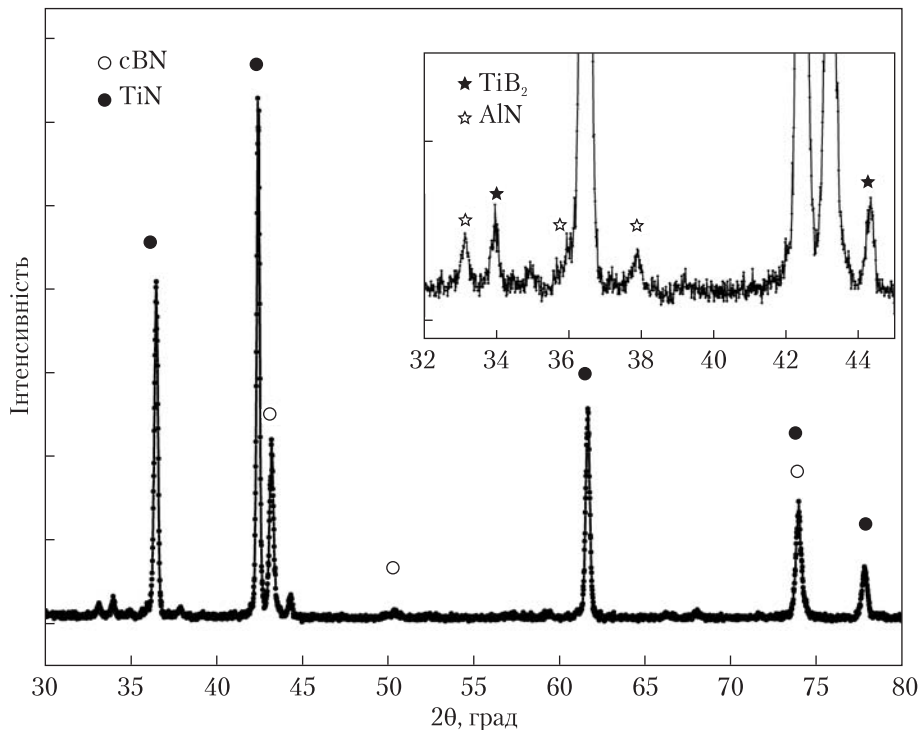
Методом рентгенівської дифракції детально досліджено кристалічну структуру TiN, який поряд з cBN і продуктами реакційної взаємодії компонентів шихти (TiB<sub>2</sub> та AlN) існує в композитах, отриманих НРНТ-спіканням (7,7 ГПа, 1750–2300 °С) шихти складу 60 об. % cBN, 35 об. % TiN та 5 об. % Al. На основі рентгеноструктурних розрахунків для кристалічної структури нітриду TiN запропоновано модель модифікованої структури типу NaCl, яка характеризується наявністю додаткових атомів азоту, що статистично розміщуються по вершинах октаєдрів, розташованих навколо наявних вакансій атомів азоту з основної ґратки типу NaCl. Показано, що в процесі НРНТ-спікання TiN виступає як джерело додаткового азотування поверхні композита, яке найефективніше діє в інтервалі температур 2000–2150 °С, в якому зафіксовано максимальну величину мікротвердості композита cBN–TiN–Al в 31–32 ГПа.

**Ключові слова:** високий тиск, надтверді матеріали, нітрид титану, рентгенівська дифрактометрія, кристалічна структура.

Наноконпозиційні матеріали з керамічною матрицею, армованою диспергованими твердими наночастинками окремих карбідів, боридів, нітридів або оксидів, мають важливе значення для створення за їх участю різального інструменту. Відомо, що найбільш застосовуваним інструментом для високошвидкісної обробки різноманітних металічних сплавів і досі залишаються надтверді матеріали на основі кубічного нітриду бору (cBN) [1, 2].

Цитування: Білявина Н.М., Стратійчук Д.А., Наконечна О.І., Авраменко Т.Г., Курилюк А.М., Туркевич В.З. Особливості кристалічної структури нітриду титану в композиті cBN–TiN–Al, спеченому при високих тиску і температурі. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2022. № 2. С. 58–66.

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.02.058>

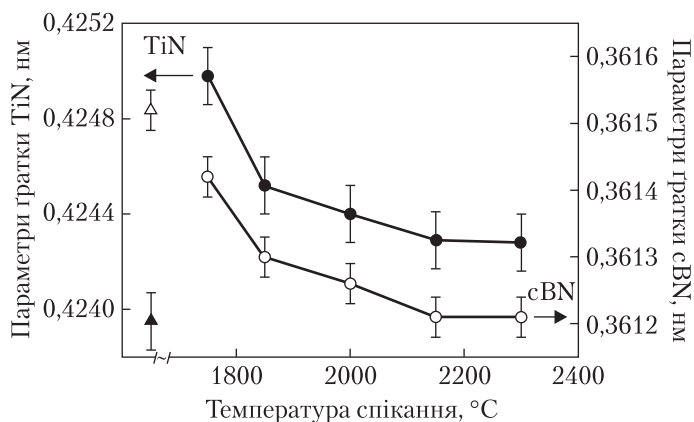


**Рис. 1.** Дифрактограма продукту НРНТ-синтезу при 7,7 ГПа та 2000 °С шихти складу 60 об. % cBN, 35 об. % TiN, 5 об. % Al

Окрім високої термічної та хімічної стабільності, що забезпечується саме зернами cBN, фізико-механічні властивості такого різального інструменту можуть бути додатково керовані шляхом введення до cBN матриці певної зв'язувальної фази, властивості якої у разі застосування різців є визначальними. Такою зв'язувальною фазою може бути і нітрид титану (TiN).

Раніше [3] під час дослідження серії композиційних матеріалів системи cBN–TiN–Al, спечених під тиском 5,8 ГПа та при температурах 1200 та 1400 °С, для матеріалу складу 75 об. % cBN, 13 об. % TiN та 12 об. % Al (матеріал типу ВН) було досягнуте найвище значення мікротвердості 30,7 ГПа, що, зокрема, обумовлено утворенням  $\text{TiB}_2$ , який, за даними [4–6], утворюється в цьому температурному інтервалі спікання (1000–1400 °С) в результаті реакції між TiN та BN.

Властивості композиційного матеріалу cBN–TiN–Al з меншою кількістю нітриду бору (матеріал типу ВЛ складу 60 об. % cBN, 35 об. % TiN, 5 об. % Al), спеченому при тиску 7,7 ГПа та температурі 1450–2450 °С, наведені в роботі [7]. Авторами цієї роботи було показано, що твердофазна реакція між компонентами шихти також веде до утворення  $\text{TiB}_2$  та AlN. У роботі [8] показано, що у разі підвищення температури спікання до 1700 °С новоутворені фази  $\text{TiB}_2$  та AlN дещо сприяють поліпшенню механічних властивостей композитів системи cBN–TiN–Al. Проте, за даними [7], при постійному вмісті додаткових фаз  $\text{TiB}_2$  та AlN у продуктах спікання, отриманих при 1450–2450 °С, тріщиностійкість зразків у ході термобаричної обробки практично не змінювалася, а формування їх мікроструктури відбувалося



**Рис. 2.** Залежність параметрів кристалічної ґратки фази TiN (чорні маркери) та cBN (світлі маркери) від температури спікання. Трикутниками позначені значення періодів ґраток цих фаз у шихті

без укрупнення зерен композита, тоді як мікротвердість матеріалу дещо варіювалася, досягаючи свого найвищого значення (30–32 ГПа) для зразків, виготовлених у температурному інтервалі 2000–2150 °C. Зважаючи на це, природно було б розглянути й інші фактори, які могли б вплинути на зміну величини мікротвердості продуктів спікання.

Метою даного дослідження було з'ясування характеру змін, яких зазнає кристалічна структура TiN у процесі термобаричного спікання шихти cBN–TiN–Al складу 60 об. % cBN, 35 об. % TiN, 5 об. % Al.

Кристалічну структуру TiN досліджували методом рентгенівської дифракції за допомогою апарата STOE STADI MP X-ray diffractometer (XRD) у мідному монохроматизованому випромінюванні, кутовий інтервал зйомки 10–100°, крок сканування 0,015°. Об'єктами зйомки слугували зразки композитів, отримані авторами [7] способом НРНТ-спікання шихти складу 60 об. % cBN, 35 об. % TiN, 5 об. % Al в апараті типу тороїд під тиском 7,7 ГПа та в температурному інтервалі 1750–2300 °C.

Первинну обробку рентгенівських даних здійснювали методом повнопрофільного аналізу. Для якісного та кількісного фазового аналізу, для уточнення параметрів кристалічної ґратки фазових складових, для моделювання кристалічної структури окремих фаз і уточнення запропонованих моделей (у тому числі коефіцієнтів заповнення атомами відповідних правильних систем точок, координатних та теплових параметрів) використовували оригінальний програмний пакет [9], який включає в себе повний комплекс процедури Рітвельда.

Результати рентгенівського фазового аналізу свідчать про те, що вже при 1750 °C спікання баротермічна обробка шихти спричиняє утворення в зразках продуктів реакційної взаємодії компонентів шихти, а саме TiB<sub>2</sub> та AlN (рис. 1), вміст яких за даними кількісного фазового аналізу зі збільшенням температури спікання практично не змінюється (табл. 1). Значення параметрів гексагональних ґраток (*a*, *c*, нм) фаз TiB<sub>2</sub> та AlN повністю відповідають літературним даним і дорівнюють 0,3030(8), 0,3231(8) для TiB<sub>2</sub> та 0,3110(9), 0,4975(9) для AlN. Проте параметри кристалічних ґраток TiN та cBN, з одного боку, дещо зменшуються зі збільшенням температури спікання, а з іншого — при найменшій температурі спікання (1750 °C) відрізняються від значень, притаманних цим фазам у шихті (рис. 2, табл. 1).

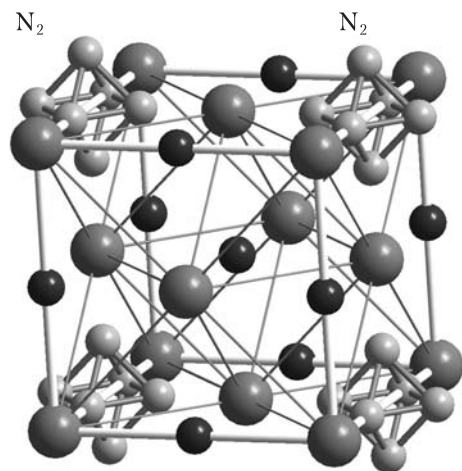
Таблиця 1. Фазовий склад продуктів НРНТ спікання під тиском 7,7 ГПа шихти складу 60 об. % cBN, 35 об. % TiN, 5 об. % Al

Температура спікання, °C	Фазовий склад	Параметри ґратки, нм	
		TiN	cBN
Шихта	cBN(60) <sup>1</sup> +TiN(35)+Al(5)	0,42395(2)	0,3615(2)
1750	cBN(61)+TiN(34)+TiB <sub>2</sub> (3)+AlN(2)	0,42498(6)	0,36142(9)
1850	cBN(60)+TiN(35)+TiB <sub>2</sub> (3)+AlN(2)	0,42442(2)	0,3613(1)
2000	cBN(61)+TiN(35)+TiB <sub>2</sub> (2)+AlN(2)	0,42440(2)	0,36126(8)
2150	cBN(60)+TiN(36)+TiB <sub>2</sub> (2)+AlN(2)	0,42429(8)	0,36121(7)
2300	cBN(61)+TiN(34)+TiB <sub>2</sub> (3)+AlN(2)	0,42428(1)	0,36121(9)

<sup>1</sup> Вміст фаз наведено в об.%.

Таблиця 2. Параметри кристалічної структури фази TiN

Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
Фаза TiN у вихідній шихті (структура типу NaCl)					
Ti	4a	1,000(1)	0	0	0
N	4b	0,936(3)	0,5	0,5	0,5
Просторова група			<i>Fm3m</i> (No. 225)		
Параметр ґратки, <i>a</i> , нм			0,42395(2)		
Температурна поправка, нм <sup>2</sup>			$B = 1,19(7) \cdot 10^{-2}$		
Розрахований склад сполуки, ат. %			51,5 Ti + 48,5 N		
Фактор недостовірності			$R_B = 0,013$		
Фаза TiN у композиті, спеченому при 7,7 ГПа та 2000 °C (модифікована структура типу NaCl)					
Ti	4a	1,000(1)	0	0	0
N(1)	4b	0,607(3)	0,5	0,5	0,5
N(2)	24e	0,097(3)	0,320	0	0
Просторова група			<i>Fm3m</i> (No. 225)		
Параметр ґратки, <i>a</i> , нм			0,42440(9)		
Температурна поправка, нм <sup>2</sup>			$B = 0,80(1) \cdot 10^{-2}$		
Розрахований склад сполуки, ат. %			45,7 Ti + 54,3 N		
Фактор недостовірності			$R_B = 0,008$		



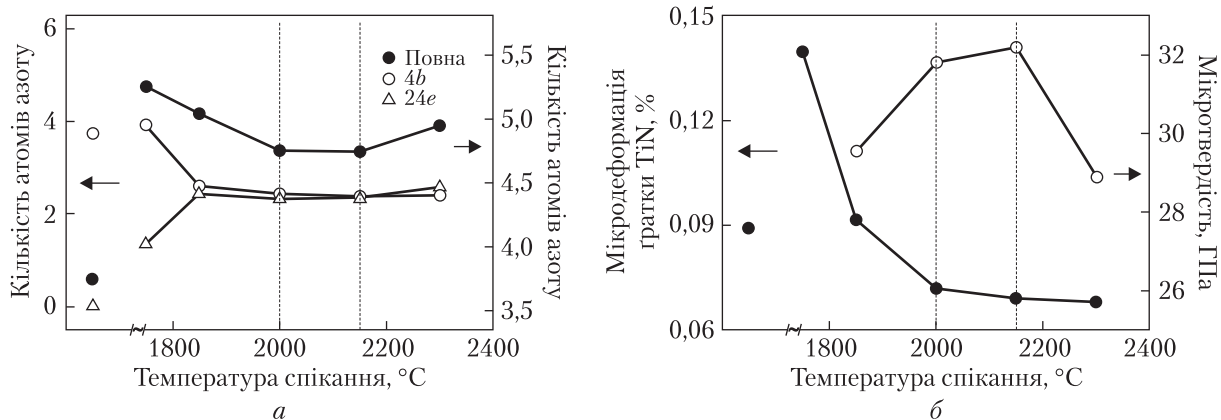
**Рис. 3.** Розміщення атомів титану та азоту в структурі TiN (великі кульки — атоми титану, малі чорні кульки — атоми азоту в позиції 4b, малі сірі кульки — атоми азоту в позиції 24e)

центром, зайнятим або не зайнятим атомами N(1) з позиції 4b (див. табл. 2). Характер можливого розміщення атомів N(2) навколо однієї з чотирьох можливих дефектних позицій 4b з координатою 0,5 0 проілюстровано на рис. 3.

Використовуючи запропоновану модель модифікованої структури типу NaCl (див. табл. 2), для кожної фази TiN, яка існує в НРНТ-спечених у температурному інтервалі 1750–2300 °С зразках, уточнені коефіцієнти заповнення атомами титану та азоту відповідних правильних систем точок (фактор недостовірності  $R_B$  при цьому не перевищував 0,008). Згідно з результатами розрахунків, атоми титану в фазі TiN повністю займають позицію 4a, що відповідає чотирьом атомам титану на комірку, тоді як позиції 4b та 24e у тому

Розрахунок кристалічної структури фази TiN, яка існує в попередньо обробленій у планетарному млині шихті, проведено в моделі структурного типу NaCl (табл. 2). Показано, що кристалічна структура цього нітриду дефектна за азотом, як це зазвичай спостерігається для TiN.

У моделі структурного типу NaCl були також прораховані кристалічні структури фази TiN, яка існує в продуктах НРНТ-спікання. Проте отримані результати розрахунків вказували на те, що при повному заповненні атомами титану позиції 4a заповнення атомами азоту позиції 4b істотно перевищувало одиницю (більше чотирьох атомів азоту на елементарну комірку), що з точки зору структурного аналізу є неприйнятним. У результаті прорахунку декількох варіантів розміщення додаткових атомів азоту в структурі TiN одержано модель, в якій додаткові атоми азоту N(2) розміщуються в позиції 24e, формуючи октаедр з



**Рис. 4.** Залежність від температури спікання кількості атомів азоту в кристалічній структурі фази TiN (а), а також мікротвердості її кристалічної ґратки (чорні маркери) та твердості композита sBN–TiN–Al за даними роботи [7] (світлі маркери) (б)

Таблиця 3. Кількість атомів азоту в ґратці фази TiN, мікродеформація ґратки та мікротвердість композита cBN–TiN–Al

Температура спікання, °C	Кількість атомів азоту		Надлишок атомів азоту, %	Склад фази TiN, ат. %		Мікродеформація ґратки, %	Мікротвердість, ГПа <sup>1</sup>
	в позиції 4b	в позиції 24e		Ti	N		
Шихта	3,74(4)	0	—	51,5	48,5	0,089(9)	—
1750	3,91(2)	1,34(4)	27,2	44,0	56,0	0,140(9)	—
1850	2,60(3)	2,45(4)	26,1	44,2	55,8	0,092(5)	29,5
<b>2000</b>	2,43(3)	<b>2,33(5)</b>	<b>18,9</b>	<b>45,7</b>	<b>54,3</b>	<b>0,075(4)</b>	<b>31,4</b>
<b>2150</b>	2,39(4)	<b>2,35(4)</b>	<b>18,5</b>	<b>45,8</b>	<b>54,2</b>	<b>0,069(4)</b>	<b>32,2</b>
2300	2,39(4)	2,57(5)	23,9	44,7	55,3	0,068(4)	28,9

<sup>1</sup> За даними роботи [7].

чи іншому ступені дефектні. Розраховані значення кількості атомів азоту в кожній з цих позицій і сумарний вміст атомів азоту в комірі TiN наведені на рис. 4, а.

Аналіз міжатомних відстаней у структурах фаз TiN показує, що найменша відстань для атомів азоту N(1)–N(2) становить  $\approx 0,76$  нм, тоді як відстань N(2)–N(2) (довжина ребер октаедра, сформованого атомами N(2)) дорівнює  $\approx 1,086$  нм, причому ця величина дуже близька до довжини зв'язку між атомами азоту в двоатомній молекулі газу N<sub>2</sub> (1,09 нм).

Результати рентгенівського дослідження параметрів реальної структури нітриду TiN свідчать про те, що розмір кристалітів (блоків когерентного розсіювання) цієї фази в шихті становить близько 21 нм, а в спечених зразках він дещо збільшується (до 23–28 нм). Мікродеформація кристалічної ґратки зі зміною температури спікання істотно зменшується, досягаючи свого максимуму при температурі спікання 1750 °C (див. рис. 4, б).

Фаза TiN, як відомо, характеризується досить низьким значенням енергії дисоціації (1261 кДж/моль), що сприяє її розкладу в умовах наданого термічного або баротермічного впливу з виділенням по границях її зерен продукту реакції TiB<sub>2</sub> та ініціюванням у продукті, що спікається, дифузійних потоків з атомів азоту, які через наявний градієнт температур зазвичай прямують до поверхні композита. Процеси перебігу в TiN дифузії точкових міжвузлових дефектів (мігруючих атомів азоту) і вакансій ґратки змодельовали автори роботи [10], використовуючи методи класичної молекулярної динаміки (AIMD і CMD). У результаті цього моделювання було описано атомістичний процес, який контролює спонтанне утворення пар з міжвузлових атомів азоту N<sup>I</sup> та вакансій кристалічної ґратки N<sup>V</sup> (так званих пар Френкеля), які можуть утворюватися навіть у бездефектному TiN. Це означає, що атом N однієї ґратки залишає своє положення і зв'язується з атомом N сусідньої ґратки. За даними роботи [10], близько 50 % цих процесів призводить також до обміну двома атомами азоту. Іноді при цьому сам мігруючий міжвузловий атом азоту може сприяти утворенню пари Френкеля, вириваючи існуючий аніон ґратки з утворенням нової вакансії.

Зіставлення отриманих нами результатів дослідження кристалічної структури фази TiN та моделі авторів роботи [10], яка описує дифузійне переміщення атомів азоту, по-

казує, що саме статистичне розміщення атомів азоту по вершинах октаєдрів (атоми  $N^I$  в позиції  $24e$ ) навколо наявної вакансії в позиції  $4b$  ( $N^V$ ) (див. рис. 3) відповідає утворенню пар Френкеля  $N^I-N^V$ . Причому якщо навколо такої вакансії утворюється дві пари Френкеля, то сусідні міжвузлові атоми  $N^I-N^I$  формують зв'язок, що імітує двоатомну молекулу  $N_2$ .

Оскільки рентгенівське випромінювання фіксує дифракційну картину з певного шару досліджуваного зразка (у даному випадку глибина проникнення променів не перевищує 0,5 мм), то описані вище особливості кристалічної структури TiN відображають явища, які відбуваються на поверхні композитів. Саме тому найбільш чутливою до структурних змін величиною виявилася досліджена мікротвердість продуктів спікання, яка при постійному вмісті в них продуктів реакційної взаємодії  $TiB_2$  та AlN (див. табл. 1) має максимальні значення близько 32 ГПа при  $\approx 20$  % надлишку атомів азоту в ґратці (табл. 3), що може відповідати утворенню в кристалічній ґратці TiN стійкої пари з атомів азоту на кшталт молекули  $N_2$ .

Усі описані вище явища стосуються приповерхневих шарів композитів cBN–TiN–Al, тобто можна казати, що TiN в умовах НРНТ-спікання виступає як джерело додаткового азотування поверхні, яке найбільш ефективно діє в інтервалі температур 2000–2150 °С, в якому баланс між наявними в ґратці вакансіями та додатковими атомами азоту, привнесеними в ґратку нітриду за рахунок їх дифузії з внутрішніх областей зразка, є найбільш прийнятним. Таке збагачення поверхні композита cBN–TiN–Al азотом повинно позитивно впливати також і на його зносостійкість та корозійну стійкість. Слід також зазначити, що, за даними роботи [7], спечений при 2150 °С композит cBN–TiN–Al складу 60 : 35 : 5 об. %, має найкращі механічні властивості, а саме: найвищі значення мікротвердості в 32,3 ГПа, модуля Юнга в 600 ГПа, модуля зсуву в 272 ГПа та найменше значення тріщиностійкості в  $5,6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ .

*Дослідження підтримане грантом Міністерства освіти і науки України для перспективного розвитку наукового напрямку “Математичні науки та природничі науки” у Київському національному університеті ім. Тараса Шевченка.*

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Microstructure-property correlations for hard, superhard, and ultrahard materials: Kanyanta V. (Ed.). Springer, 2016. 239 p.
2. Huang Y., Chou Y.K., Liang S.Y. cBN tool wear in hard turning: A survey on research progresses. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2007. **35**, № 5–6. P. 443–453. <https://doi.org/10.1007/s00170-006-0737-6>
3. Rong X.Z., Tsurumi T., Fukunaga O., Yano T. High-pressure sintering of cBN-TiN-Al composite for cutting tool application. *Diam. Relat. Mater.* 2002. **11**, № 2. P. 280–286. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(01\)00692-6](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(01)00692-6)
4. Benko E., Stanislaw J.S., Królicka B., Wyczesany A., Barr T.L. cBN–TiN, cBN–TiC composites: chemical equilibria, microstructure and hardness mechanical investigations. *Diam. Relat. Mater.* 1999. **8**, № 10. P. 1838–1846. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00131-4)
5. Klimczyk P., Benko E., Lawniczak-Jablonska K., Piskorska E., Heinonen M., Ormaniec A., Gorczynska-Zawislana W., Urbanovich V.S. Cubic boron nitride–Ti/TiN composites: hardness and phase equilibrium as function of temperature. *J. Alloys Compd.* 2004. **382**. P. 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.140>

6. Xie H., Deng F., Wang H., Liu J., Han S., Feng F. Study of the proportioning design method and mechanical properties of a cBN–TiN composite. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2020. **89**. 105209. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105209>
7. Slipchenko K.V., Turkevich V.Z., Bushlya V.M., Ståhl J.-E. cBN based materials with TiN–Al binder phase: sintering, structure, properties. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения*: Сб. науч. тр. Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН України, 2019. Вып. 22. С. 254–260. <https://doi.org/10.33839/2223-3938-2019-22-1-254-260>
8. Yuan Y., Cheng X., Chang R., Li T., Zang J., Wang Y., Yu Y., Lu J., Xu X. Reactive sintering cBN–Ti–Al composites by spark plasma sintering. *Diam. Relat. Mater.* 2016. **69**. P. 138–143. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.08.009>
9. Dashevskiy M., Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N. Phase transformations in equiatomic Y–Cu powder mixture at mechanical milling. *Металлофиз. новейшие технол.* 2017. **39**, № 4. P. 541–552. <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>
10. Sangiovanni D.G., Alling B., Steneteg P., Hultman L., Abrikosov I.A. Nitrogen vacancy, self-interstitial diffusion, and Frenkel-pair formation/dissociation in B1 TiN studied by *ab initio* and classical molecular dynamics with optimized potentials. *Phys. Rev. B.* 2015. **91**, № 5. 054301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.054301>

Надійшло до редакції 02.11.2021

## REFERENCES

1. Kanyanta, V. (Ed.). (2016). *Microstructure-property correlations for hard, superhard, and ultrahard materials*. Springer.
2. Huang, Y., Chou, Y. K. & Liang, S. Y. (2007). cBN tool wear in hard turning: A survey on research progresses. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 35, No. 5-6, pp. 443-453. <https://doi.org/10.1007/s00170-006-0737-6>
3. Rong, X. Z., Tsurumi, T., Fukunaga, O. & Yano, T. (2002). High-pressure sintering of cBN–TiN–Al composite for cutting tool application. *Diam. Relat. Mater.*, 11, No. 2, pp. 280-286. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(01\)00692-6](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(01)00692-6)
4. Benko, E., Stanisław, J. S., Królicka, B., Wyczesany, A. & Barr, T. L. (1999). cBN–TiN, cBN–TiC composites: chemical equilibria, microstructure and hardness mechanical investigations. *Diam. Relat. Mater.*, 8, No. 10, pp. 1838-1846. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00131-4)
5. Klimczyk, P., Benko, E., Lawniczak-Jablonska, K., Piskorska, E., Heinonen, M., Ormaniec, A., Gorczyńska-Zawislan, W. & Urbanovich, V. S. (2004). Cubic boron nitride–Ti/TiN composites: hardness and phase equilibrium as function of temperature. *J. Alloys Compd.*, 382, pp. 195-205. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.140>
6. Xie, H., Deng, F., Wang, H., Liu, J., Han, S. & Feng, F. (2020). Study of the proportioning design method and mechanical properties of a cBN–TiN composite. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 89, 105209. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105209>
7. Slipchenko, K. V., Turkevich, V. Z., Bushlya, V. M. & Ståhl, J.-E. (2019). cBN based materials with TiN–Al binder phase: sintering, structure, properties. *Rock cutting and metalworking tools – technique and technology of its manufacture and application: Collection of scientific papers, Iss. 22* (pp. 254-260). Kyiv: V. Bakul Institute for Superhard Materials of the NAS of Ukraine. <https://doi.org/10.33839/2223-3938-2019-22-1-254-260>
8. Yuan, Y., Cheng, X., Chang, R., Li, T., Zang, J., Wang Y., Yu, Y., Lu, J. & Xu, X. (2016). Reactive sintering cBN–Ti–Al composites by spark plasma sintering. *Diam. Relat. Mater.*, 69, pp. 138-143. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.08.009>
9. Dashevskiy, M., Boshko, O., Nakonechna, O. & Belyavina, N. (2017). Phase transformations in equiatomic Y–Cu powder mixture at mechanical milling. *Металлофиз. Невейшие Технол.*, 39, No 4, pp. 541-552. <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>
10. Sangiovanni, D. G., Alling, B., Steneteg, P., Hultman, L. & Abrikosov, I. A. (2015). Nitrogen vacancy, self-interstitial diffusion, and Frenkel-pair formation/dissociation in B1 TiN studied by *ab initio* and classical molecular dynamics with optimized potentials. *Phys. Rev. B*, 91, No. 5, 054301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.054301>

Received 02.11.2021



N.N. Belyavina<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-7371-3608>

D.A. Stratiichuk<sup>2</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-4911-5629>

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

T.G. Avramenko<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-9300-6740>

A.M. Kuryliuk<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-3886-8174>

V.Z. Turkevich<sup>2</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-1441-4269>

<sup>1</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv

<sup>2</sup> V. Bakul Institute for Superhard Materials of the NAS of Ukraine, Kyiv

E-mail: les@univ.kiev.ua

#### TiN CRYSTAL STRUCTURE FEATURES IN cBN–TiN–Al COMPOSITE SINTERED AT HIGH PRESSURES AND TEMPERATURES

The crystal structure of titanium nitride TiN, which along with cBN and reaction products of the charge components (TiB<sub>2</sub> and AlN) exists in composites obtained by HPHT sintering (7.7 GPa, 1750-2300 °C; charge content: 60 vol. % of cBN, 35 vol. % of TiN, and 5 vol. % of Al) was studied in detail by the X-ray diffraction method. A model of a modified NaCl type structure is proposed for the crystal structure of TiN nitride based on the X-ray diffraction calculations. This model is characterized by the presence of additional nitrogen atoms statistically placed on the vertices of octahedra located around the available vacancies of nitrogen atoms from the main lattice of NaCl type. It is shown that, at the HPHT sintering, TiN nitride acts as a source of additional nitriding of the composite surface, which most effectively acts in the temperature interval 2000-2150 °C, in which the maximum value of microhardness of cBN–TiN–Al composite of 31-32 GPa is obtained.

**Keywords:** high pressure, superhard materials, titanium nitride, X-ray diffraction, crystal structure.